

الباب الثامن

الألدیهيدات والکیتونات

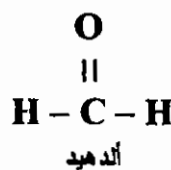
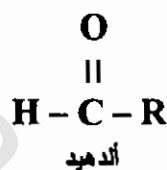
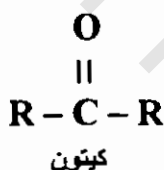
obeikandi.com

## الباب الثامن

### " الأليدهيدات والكيونات "

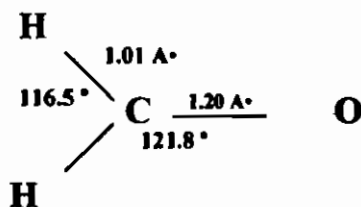
### " ALDEHYDES & KETONES "

الأليدهيدات والكيونات مركبات تحتوي علي مجموعة كاربونيل ( C = O ) فعندما تكون مجموعة الكاربونيل مرتبطة بمجموعتي الكيل يسمي المركب بكيون أما إذا ارتبطت بنرتي هيدروجين أو بذرة هيدروجين واحدة وبمجموعة ألكيل فإن المركب يسمي بالأليهايد .



### تركيب جزيئة مركبات الكربونيل :-

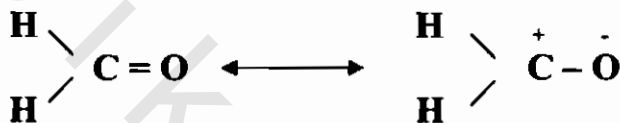
يمكن التعرف علي تركيب مركبات الكربونيل وذلك عبر دراسة المدارات الجزيئية لمركب الفورمالديهايد - أبسط مركب ينتمي الي هذا النوع من المركبات - ويوضح الشكل القياسات العملية لأطوال الروابط وقيم زوايا الروابط .



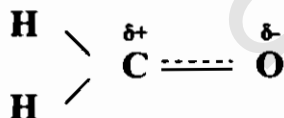
إن ذرة الكربون مهجنة  $sp^2$  وترتبط برابطتين سيجما (  $\sigma$  ) مع نرتي هيدروجين وبرابطة سيجما واحدة مع ذرة أكسجين . وشكل الجزيئة الفراغي يكون مسطح (مستوي) وزوايا الروابط ( H - C - H ) و ( H - C - O ) تكون قريبة الي

120 درجة . ويتداخل مدار  $P_z$  الباقي لذرة الكربون مع مدار  $P_2$  للأكسجين حيث تتكون رابطة باي ( $\pi$ ) . ان للأكسجين - إضافة لرابطة  $\pi$  و  $\sigma$  زوجين من الالكترونات غير المشتركة تحتلان المدارين الآخرين للأكسجين . كما أن للأوكسجين سالبة كهربائية أعلى مما للكربون لذلك يجذب الكتروني الرابطة نحوها بقوة . ونتيجة لذلك فإن الرابطة ( $O - C$ ) تكون مستقطبة نحو الأكسجين ( $O^{\delta-} - C^{\delta+}$ ) . ان هذا التأثير يكون أقوى علي الكترونات الرابطة  $\pi$  ، حيث تتركز الكثافة الالكترونية حول الأوكسجين .

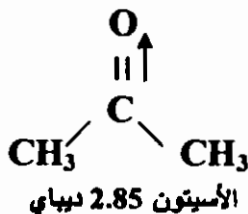
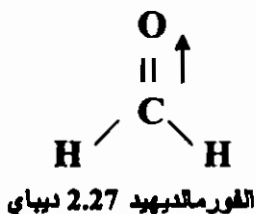
ويمكن توضيح هذا التأثير أيضاً بتراكيب الرزونانس لجزيئة الفورمالديهايد .



التي تهب الي الهجين الرزوناتي ( التركيب الفعلي ) للفورمالديهايد ويمكن تمثيل هذا التركيب الفعلي بخط منقطع يمثل الشحنة الجزئية علي الكربون والأكسجين وخط متصل يمثل صفة رابطة جزئية لرابطة الكربون الأوكسجين ( $C-O$ ) .

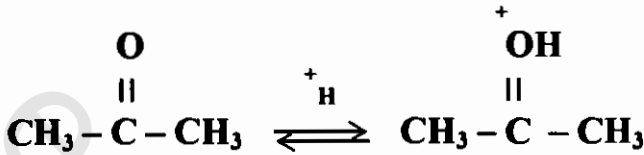


ان أحدي الظواهر الفيزيائية لأستقطاب الرابطة هو عزم ثنائي القطب العالي لمركبات الكربونيل . ان عزم ثنائي القطب للفورمالديهد والأسيتون مثلاً هو 2.27 ديباي و 2.85 ديباي علي التوالي .



وتؤثر قطبية الرابطة هذه علي الخواص الكيميائية .

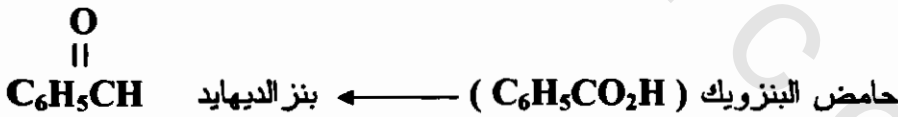
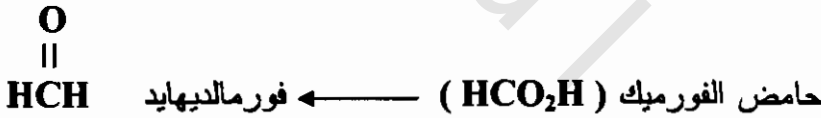
وسوف نجد أن ذرة الكربون الموجبة تتفاعل مع القواعد بسهولة وإن معظم تفاعلات مجموعة الكربونيل تعكس الإستقرار النسبي لأيون الكربونيوم . ويسلك زوجا الإلكترونات غير المشتركة علي أكسجين مجموعة الكربونيل كقاعدة وككاشف باحث عن النواة . فالأسيتون مثلاً يسلك في المحاليل الحامضية كقاعدة لويس ، حيث يضيف إليه بروتون الحامض الي درجة ما :-



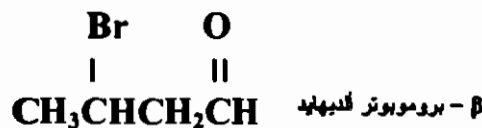
تسمية الألدیهيدات والكيتونات :-

أن الأسماء الشائعة للألدیهيدات مشتقة من أسماء الأحماض الكربوكسيلية المقابلة . وذلك بإستبدال المقطع ( يك ) من اسم الحامض المقابل .

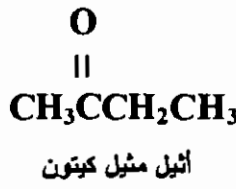
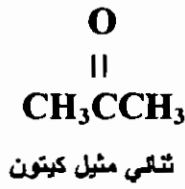
مثال علي ذلك :-



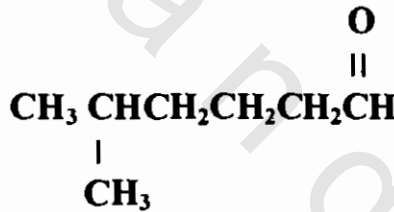
أما المجاميع المعوضة علي سلسلة الكربون فتعين مواقعها بالأحرف اللاتينية  $\alpha$  ,  $\beta$  ,  $\gamma$  ..... الخ ابتداءً من ذرة الاتي تلي مجموعة الكربونيل :



والأسماء الشائعة للكيتونات مشتقة من أسمى الجذرين المرتبطين بمجموعة الكربونيل  
ثم إضافة كلمة كيتون :

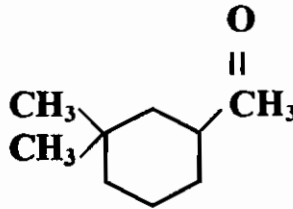


ولثلاثي مثيل كيتون اسم شائع آخر هو الأسيتون  
عند اتباع نظام ( IUPAC ) في تسمية الألد依يدات نختار أطول سلسلة كربون  
ويضاف المقطع ( ال ) ( al ) الي مؤخرة اسم الألكان المقابل وتطبق القواعد الأخرى  
في تسمية المركبات العضوية بنفس الطريقة السابقة :



5- مثيل هكسانل

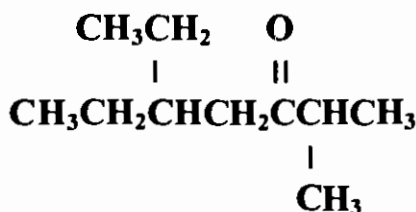
وعند وجود مجموعة الألد依يدات مرتبطة بحلقة أليفاتية تسمى المجموعة كاربوالد依يدات



3.3 ثلاثي مثيل سايكلو هكسان كاربوالد依يدات

وأسماء ( IUPAC ) للكيتونات مشتقة أيضاً من الألكانات المتناظرة حيث يضاف الي  
مؤخرة الأسم : ون ( One ) . وهنا أيضاً تتبع قواعد تسمية المركبات العضوية

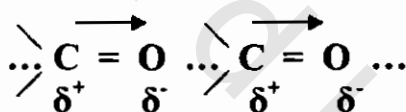
الموضوعة من قبل ( IUPAC ) حيث نختار أطول سلسلة كربون مستمرة تحتوي على مجموعة الكربونيل ( الكيتون ) ومن ثم نرقم السلسلة من الطرف الذي يعطي ذرة كربون مجموعة الكربون أقل رقم .



2- مثل - 5 أثيل - 3 - ميثانول

### الخواص الفيزيائية :

لقد وجدنا عند دراستنا لتركيب مجموعة الكربونيل أنها تكون مستقطبة لذلك فإن الأديهيدات والكيتونات مركبات قطبية تغلي في درجات حرارة أعلى من الألكانات التي لها أوزان جزيئية مقاربة لها بسبب التجاذب القطبي بين الجزيئات .



وتظهر الفروق في درجات الغليان بشكل واضح مع الجزيئات الصغيرة مثل الفورمالديهايد ( الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانها - 21 ) الذي يغلي ب 68° أعلى من الأيثان ( الوزن الجزيئي 30 ودرجة غليانه - 89 ) .

إلا أن هذه الفروق تقل كلما إزداد طول سلسلة الكربون ( الجزء غير القطبي من الجزيئة ) . فنلاحظ أن درجة غليان 2 - بديكانون ( الوزن الجزيئي 184 ) هو 247° م ودرجة غليان تراي ديكان ( الوزن الجزيئي 184 ) هو 235° ( الفرق هما 12 درجة فقط ) .

وليس لمركبات الكربونيل القدرة على تكوين أوامر هيدروجينية قوية بين جزيئاتها . لذلك فإن درجات غليانها تكون أقل من الكحولات . وللمقارنة تأخذ السلسلة

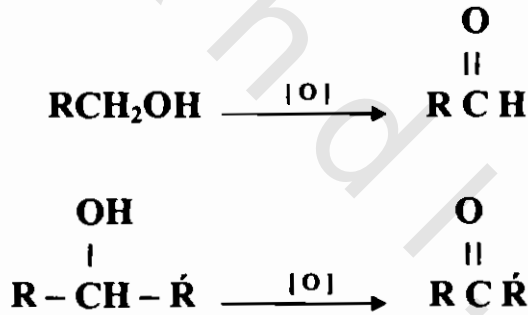
التالية من المركبات التي لها أوزان الجزيئية متقاربة ( أوزانها الجزيئية بين 58 و 60 ) .

	$\text{O}$ 	$\text{O}$ 	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$	$\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
بروبانول	أسيتون	بيروبيوالديهيد	البيوتان
97.2	56.1	49	درجة الغليان 0.5

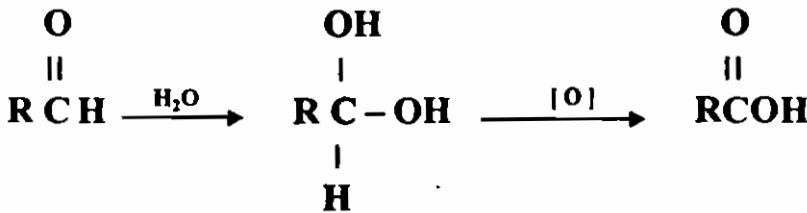
### تحضير الألدیهيدات والكيتونات :-

#### أ- أكسدة الكحولات :-

يمكن تحضير الألدیهيدات أو الكيتونات بواسطة أكسدة الكحولات . . ان أكسدة الكحول الأولي تؤدي الي الألدیهيد أما أكسدة الكحول الثانوي فينتج كيتوناً .



ويكون الألدیهيد الناتج في المحيط المائي هيدرات مع الماء مما يزين من سرعة أكسدة الألدیهيد الي الحامض الكربوكسيلي المقابل .





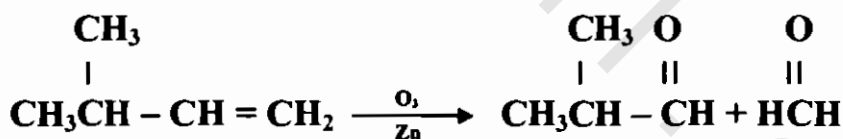
ولتجنب استمرار أكسدة الكحولات الأولية فإن من الضروري إجراء الأكسدة في مذيب لا هيدروكسيلي ( أي لا يحتوي علي مجموعة هيدروكسيل ) . وبهذه الطريقة يمكن إجراء تفاعل الأكسدة بصورة إنتقالية الي الألدیهيدات .

ومن جملة المذيبات اللاهيدروكسيلية المستعملة الكلورفورم (  $\text{CHCl}_3$  ) أو ثنائي كلوريد الميثان (  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ) . أما المواد المؤكسدة فتستعمل تلك التي تكون سهلة الذوبان في المذيبات المذكورة مثل ثالث أكسيد الكروم مع جزيئيتين من البريدین (  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CrO}_3$  ) .



ب- أكسدة الألكينات بواسطة الأوزون ( الأوزنة ) :-

يمكن تحضير الألدیهيدات والکیتونات بواسطة الإنشقاق التأكسدي لرابطة مزدوجة بواسطة الأوزون



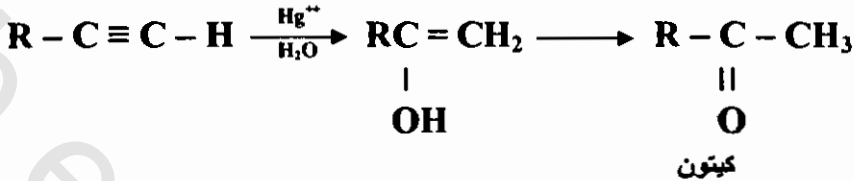
3- ميثيل-1-بيوتين

درجات الغليان لبعض الألدیهيدات والكيتونات

درجة الغليان	التركيب البنائي	اسم المركب
		<u>الألدیهيدات :</u>
21-	HCHO	فورمالديهيد
21	CH <sub>3</sub> CHO	أسيتالديهيد
49	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	بروبونالديهيد
76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	بنتالديهيد
103	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHO	هكسانال
153	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	هيبنتال
171	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CHO	أوكتال
192	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CHO	نونال
209	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CHO	ديكانال
		<u>الكيتونات :</u>
56	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	أيتون
80	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2- بيوتانول
86	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2- بنتانول
128	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	2- هكسانول
125	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3- هكسانول
173	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	2- أوكتانول
210	CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	2- دكانول

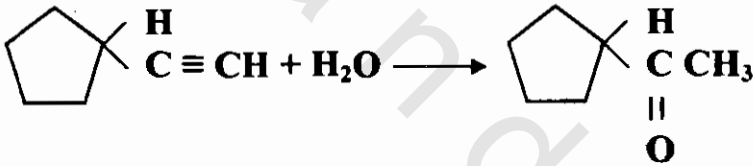
ج- إضافة الماء الي الألكينات :

عند إضافة الماء الي الرابطة الثلاثية يتكون مركب أولي غير مستقر يسمى الأينول ويتحول حالة تكونه الي الأليهايد أو الكيتون المقابل الأكثر إستقراراً . ان هذه التفاعلات غالباً ما تحفز بواسطة أيون الزئبقيك وحامض الكبريتيك .

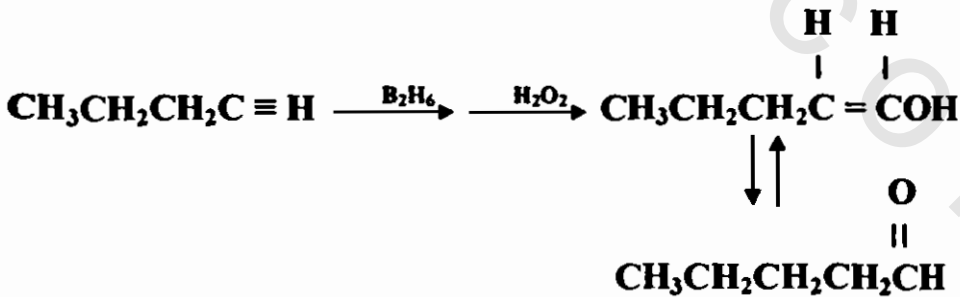


أو أليهايد إذا كانت  $\text{H} = \text{R}$

مثال :-



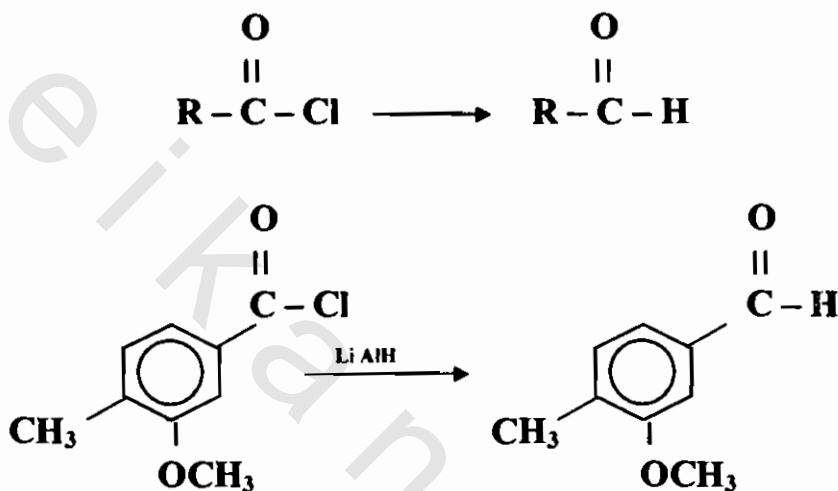
والإضافة غير المباشرة للماء يؤدي الي تكوين الأليهيديات .



د- من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية :-

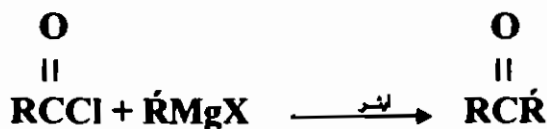
يختزل هاليدات الأسيل الي الأليدهيدات بواسطة هيدريد ثلاثي بيوتوكسي الليثيوم الأرمونيوم (  $\text{LiAlH}_4 \cdot 3 \text{OC}(\text{CH}_3)_3$  ) في درجات حرارة منخفضة ( -78 م ) .

مثال :

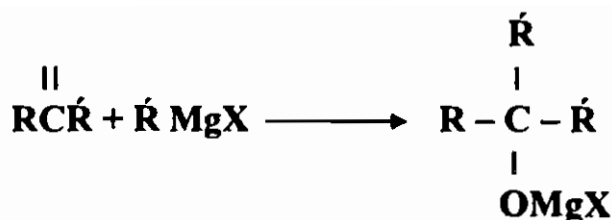


وتوجد عدة طرق لتحضير الكيتونات معتمدة علي استعمال مشتقات الأحماض الكربوكسيلية : تتفاعل هاليدات الاسيل مع كواشف جرينيارد .

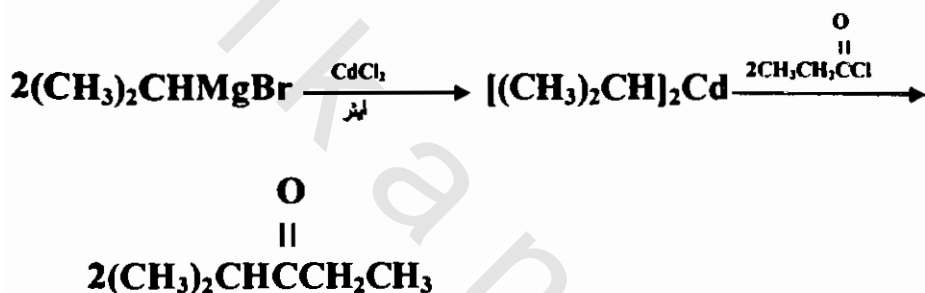
مثلاً :



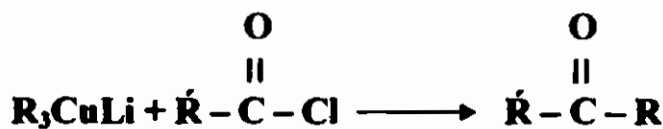
وهذا التفاعل جيد لتحضير الكيتونات . الا ان وجود زيادة من كاشف الجرينيارد قد يؤدي الي تفاعله مع الكيتون الناتج وتكوين الكحول الثالثي .



وللسيطرة علي ناتج التفاعل تستعمل مركبات عضوية فلزية تكون أبطئ تفاعلاً مع الكيتون الناتج مثل الكادميوم العضوي (  $\text{R}_2\text{CdCl}$  ) ويحضر المركب بإضافة كلوريد الكادميوم الي محلول الأيثر لكاشف جرينيارد . وعند معاملته مع هاليد الحامض يتكون الكيتون .



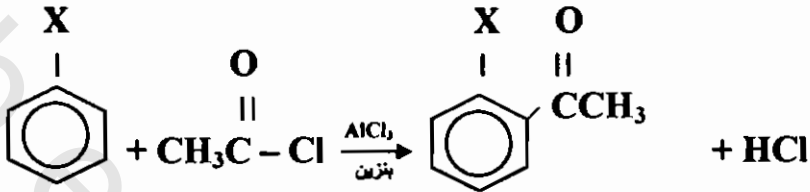
ويتم التفاعل فقط مع الكادميوم العضوي المحتوي علي مجموعة الكيل أولية أو فليل . ولا تتفاعل هذه المركبات عند احتوائها علي مجاميع الكيل ثانوية وثالثية . ومن المركبات العضوية الفلزية الأخرى المستعملة لتحضير الكيتونات ، ثنائي الكيل نحاسات الليثيوم ( **Lithium dialkyl Cuprate** ) .



تتالي الكيل نحاسات ليثيوم

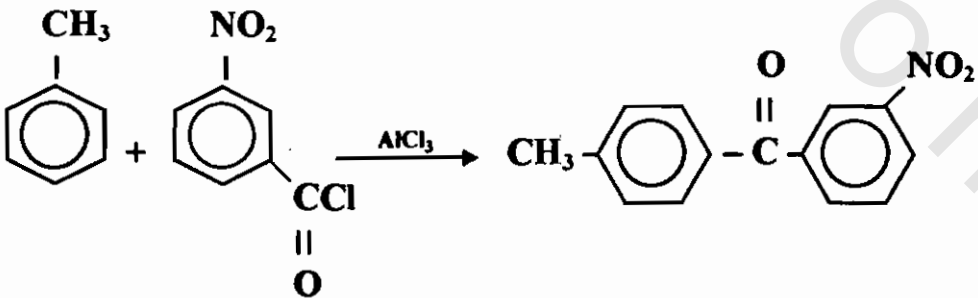
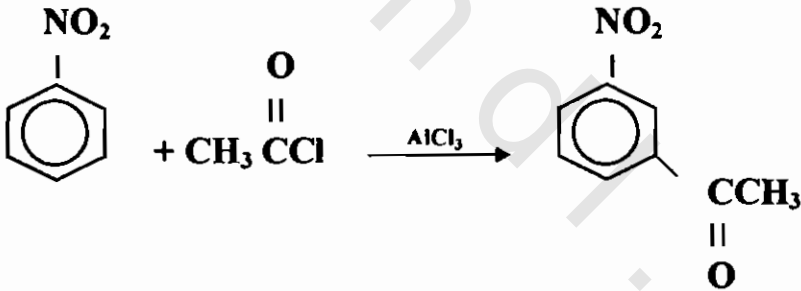
تفاعلات خاصة بتحضير الكيتونات :

1- تفاعل فريدل - كرافتس ( الأسيلة ) :-



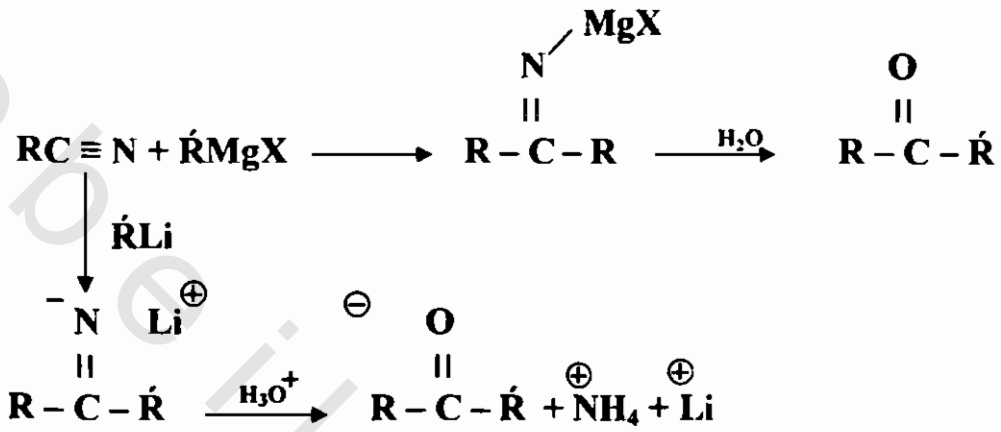
( ويعتمد موقع دخول مجموعة الأسيل في الحلقة علي توجيه المجموعة X )

مثال :-

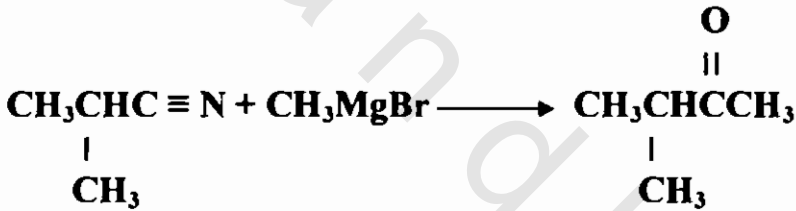


2- تفاعل النائترات ( Nitriles ) مع كاشف جرينارد أو مع مركبات الليثيوم

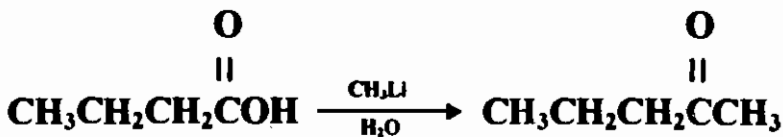
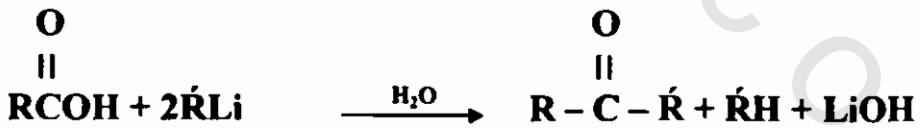
العضوية (RLi) :-



مثال :-

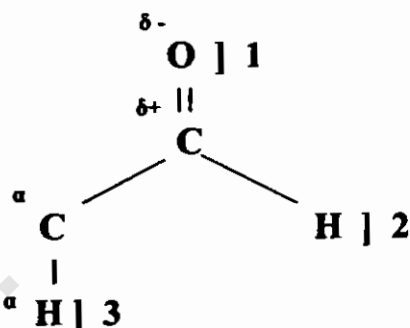


3- تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع مركبات الليثيوم العضوية :



## التفاعلات الخاصة بمجموعة الكربونيل :

يمكن تصنيف تفاعلات الألد依يدات والكيٲونات الي ثلاثة أنواع :-



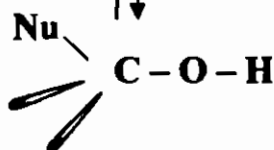
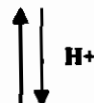
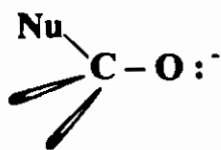
أولاً : - ( أ ) تهاجم القواعد أو الكواشف الباعثة عن النواة ذرة كربون مجموعة الكربونيل الحاملة لشحنة موجبة جزئية .

( ب ) تهاجم الكواشف الباعثة عن الالكترونات أكسجين مجموعة الكربونيل القاعدية .

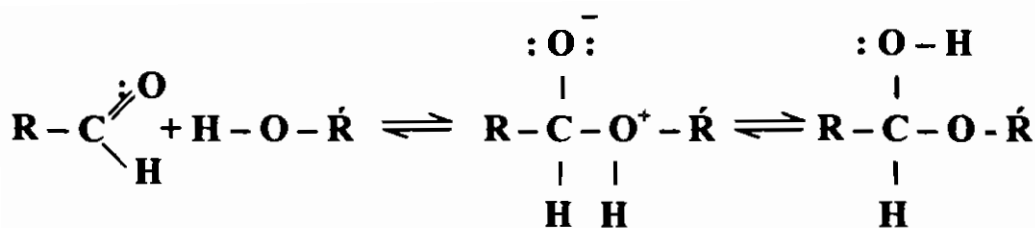
ثانياً : يدخل هيدروجين مجموعة الألد依يد بعض التفاعلات ( لا يشتمل الكيٲونات لعدم احتوائها علي مثل هذا الهيدروجين ) .

ثالثاً : الهيدروجين -  $\alpha$  علي الكربون -  $\alpha$  المجاور لمجموعة الكربونيل يكون فعالاً ويدخل في تكوين أبنولات وأيونات الأبنولات .

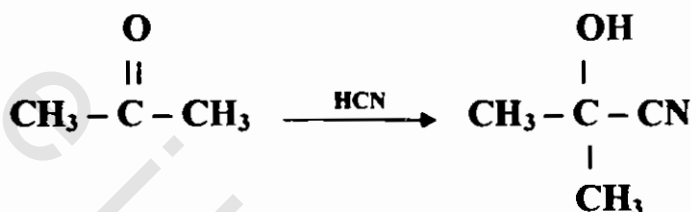
Nu :





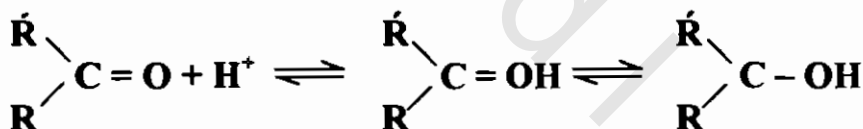


هيمي اسيتال



سيانو هيدرين

قد تحدث تفاعلات الإضافة الباعثة عن النواة بميكانيكية ثانية تعتمد علي التحفيز الحامضي .

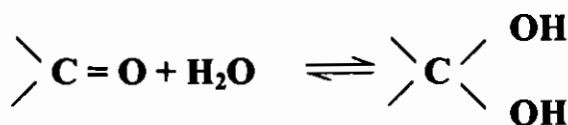


وبالطبع فإن مثل هذه الميكانيكية نتوقع أن تحدث في محيط حامضي قوي . فالخطوة الأولى من التفاعل تتم بمهاجمة زوج الكترولونات الأوكسجين غير المشتركة للبروتون وبذلك تزداد سعة البحث عن الألكترولونات لذرة الكربون الكاربونيل بسبب اكتسابها شحنة كما يتضح في التراكيب الواهبة للهجين الرزوناتي .

ونلاحظ أن هذه التفاعلات تكون المركبات المتفاعلة والناجئة في حالة توازن . ويعتمد إتجاه التفاعل علي تراكيز هذه المواد . ان ناتج تفاعل الإضافة الباحث عن النواة هذه يمكن أن يكون ثابتاً . وقد لا يكون المركب الناتج مستقراً ويتحول بعد فقد جزيئة ماء الي ناتج أكثر استقراراً .

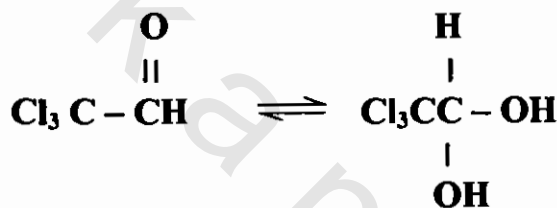
## أ- إضافة الماء ( الهيدرات ) :-

إن إضافة الماء الي الألد依يدات أو الكيتونات ينتج مركبات توأمية الهيدروكسيل ( Geminal diols ) ولا يعتبر هذا التفاعل مهماً من ناحية التحضير لأن الهيدرات الناتجة غير مستقرة وتتحول مرة أخرى الي مركب الكربونيل .



ثنائي الهيدروكسيل التوأم

ويمكن الحصول علي بعض الهيدريدات المستقرة مثل :

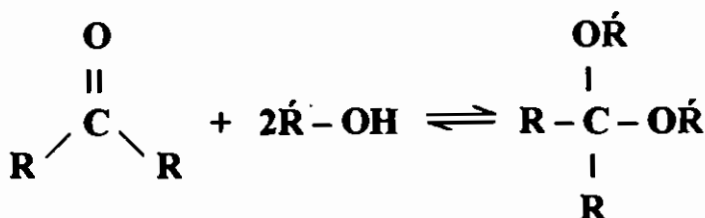
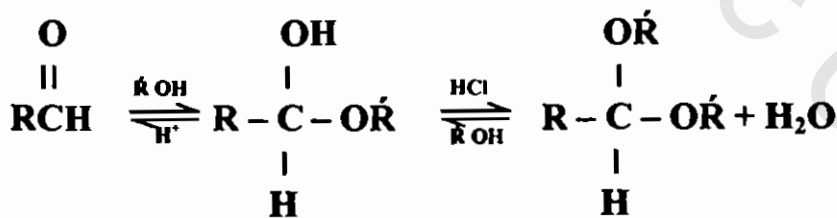


ثلاثي كلور واسبينالد بهيد  
( الكلورال )

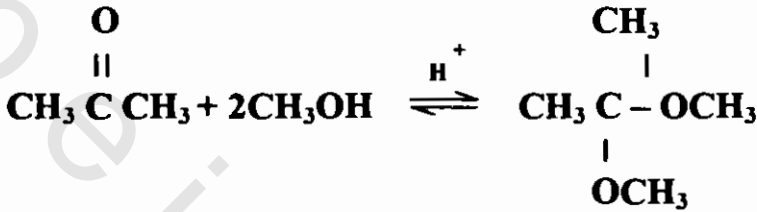
كلورال هيدرات

## ب- إضافة الكحولات : الأسترات والكيتالات :-

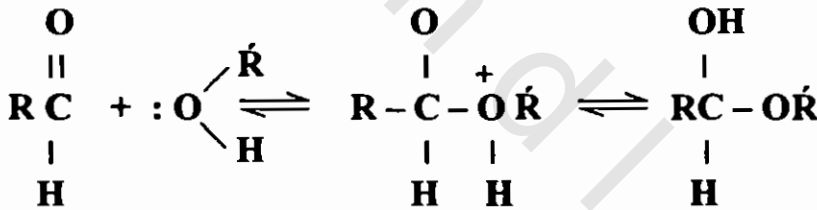
تضاف الكحولات الي مجموعة كربونيل الألد依يدات والكيتونات بوجود الأحماض وتنتج الأسترات أو الكيتالات



يعامل مركب الكربونيل مع زيادة من الكحول الجاف وقليل من الحامض المحفز ( غالباً ما يستعمل كلوريد الهيدروجين ) . ويزال الماء المتكون لمنع التفاعل العكسي بالتقطير . ان الكيتالات تكون عادة صعبة التكوين من الكيتونات بهذه الطريقة ولا توجد أمثلة عديدة في هذا الصدد . وتفاعل الأسييتون مع الكحولات واحد من الأمثلة النادرة للتفاعلات من هذا النوع .

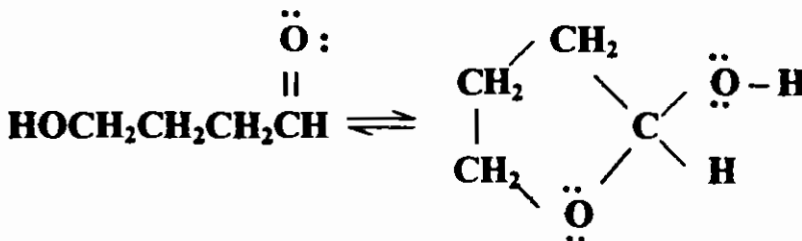


ويحدث التفاعل من خلال الإضافة الباحت عن النواة للكحول وتكون مركب يسمى ب الهيمي اسيتال Hemi acetal أو الهيمي كيتال ( Hemi ketal ) .



( غير مستقر ولا يمكن فصله )

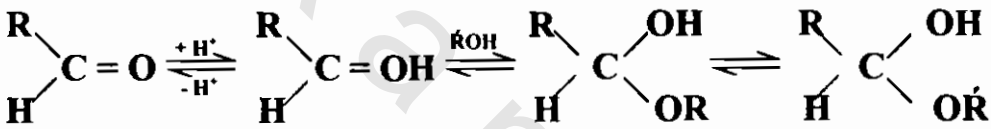
ان الهيمي اسيتالات ذات السلسلة المفتوحة ( لا حلقية ) غير مستقرة ولكن أسيتالات الحلقية أكثر استقراراً .



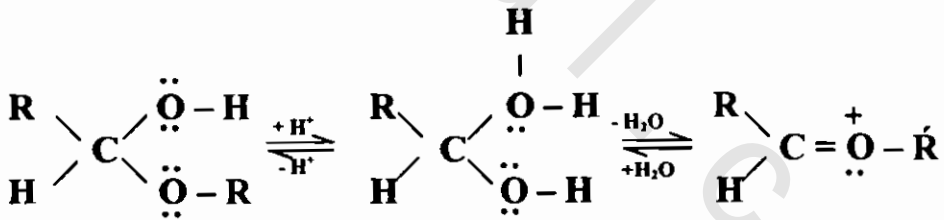
ونلاحظ هنا ان مجموعتي الكربونيل والهيدروكسيل هما في نفس المركب وهو حلقة خماسية مستقرة ( بدون هذا الترتيب لا تتكون مركبات همي أسيتال حلقية ) لذلك نجد ان معظم السكريات المختزلة موجودة بصورة رئيسية بشكل همي أسيتال حلقي أصلاً .

فإذا امرر في محلول الديهايد في كحول غاز كلوريد الهيدروجين فإن الهمي أسيتال المتكون أولاً يتفاعل مع جزيئة أخرى من الكحول ويتكون الأسيثال . وكما يلاحظ من معادلة تكوين الأسيثال . ان الأسيثال يحتوي علي مجموعتي ( OR<sup>-</sup> ) مرتبطين بذرة الكربون المركزية ( CH ) .

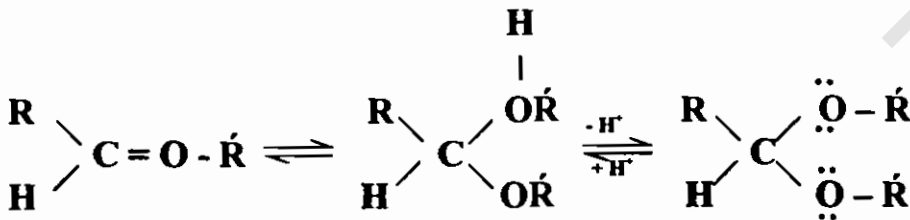
وتتضمن ميكانيكية تكوين الأسيثال - بالإضافة الي خطوات تكوين الهمي أسيتال - لفظ جزيئة ماء يحفره بالحامض ومن ثم إضافة الجزيئة الثانية للكحول .



( تكوين همي أسيتال بالتحفيز الحامض )

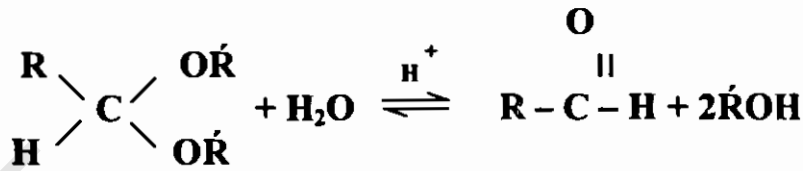


( الإزالة المحفزة لجزيئة ماء )



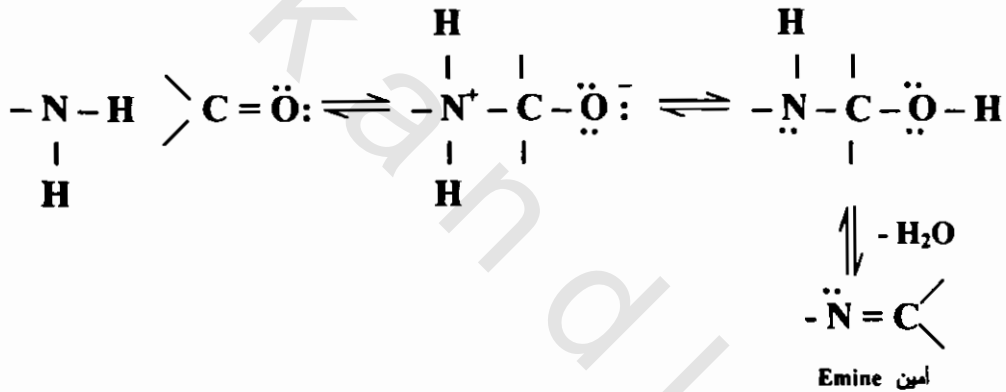
أسيثال

وبما أن هذه التفاعلات عكسية فإن الأسيثال يمكن أن يتحلل في الوسط المائي بوجود المحفز الي الألدهايد والكحول .

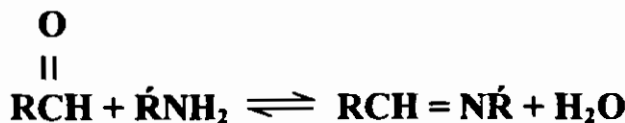


### ج- إضافة مشتقات الأمونيا :-

تتفاعل الألددهيدات والكيثونات مع الأمونيا ومشتقاته وحسب الخطوات الموضحة أدناه .



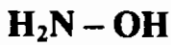
وتتفاعل الألددهيدات مع الأمينات المعوضة بطريقة مماثلة مكونة أمينات معوضة - أو ما يسمى بقواعد شيف ( Schiff bases )



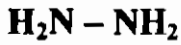
ونطلق علي مثل هذه التفاعلات حيث تتحد جزيئات مركبين لتكوين مادة جديدة واحدة - بعد فقد جزيئة ماء - بتفاعلات التكثف ( Condensation reactions ) ومن مشتقات الأمونيا :



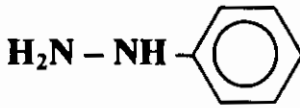
الصيغة العامة



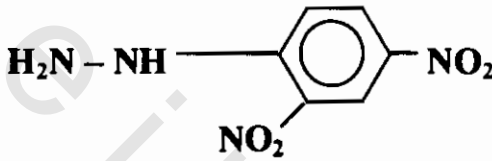
هيدروكسيل أمين



هيدرازين

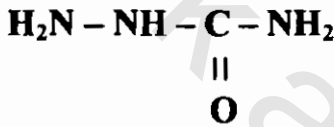


فينيل هيدرازين



4.2 - ثنائي نيترو فينيل

هيدرازين

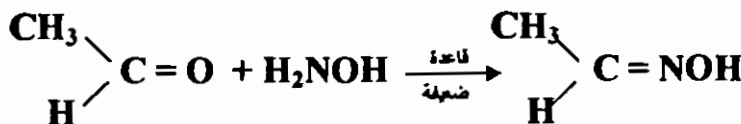
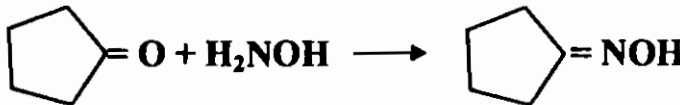


سيمي كاربازايد

### تفاعلات التكتيف :

ان نواتج تفاعل هذه المشتقات السابقة مع الألد依يدات والكيٲونوات مركبات ثابتة ومتبلورة .

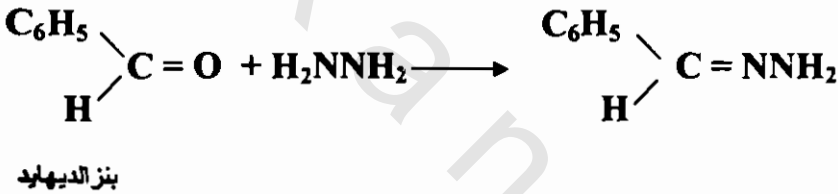
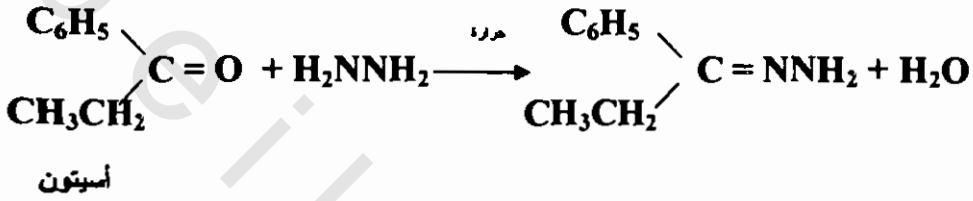
١- تفاعلات مركبات الكاربونيل مع هيدروكسيل أمين (مشتق الأوكزيم) Oxime :-



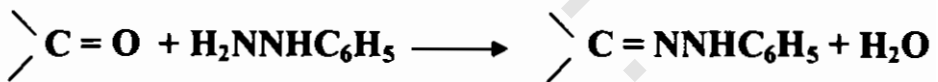
2- مع الهيدرازين ( مشتق الهيدرازون ) :



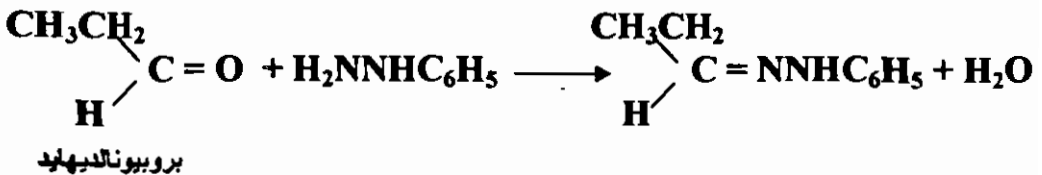
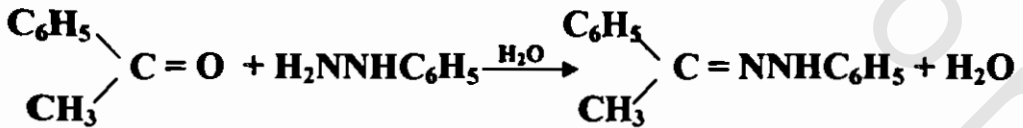
هيدرازون Hydrazone



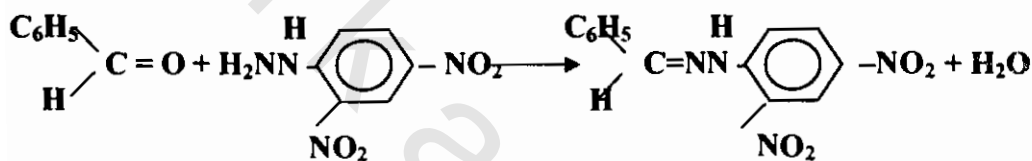
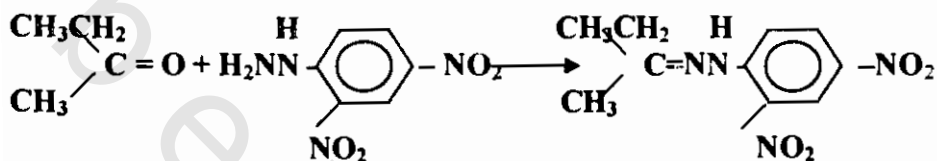
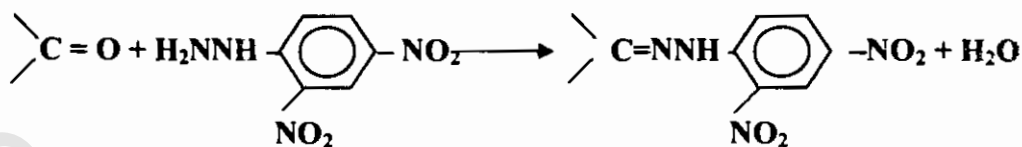
3- مع فينيل هيدرازين ( مشتق فينيل هيدرازين ) :



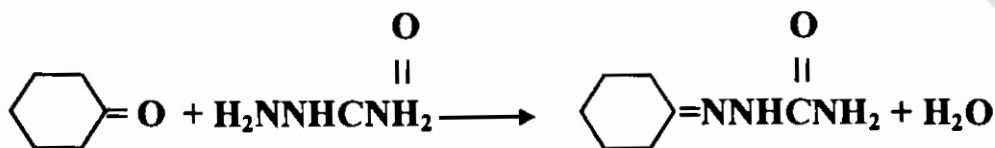
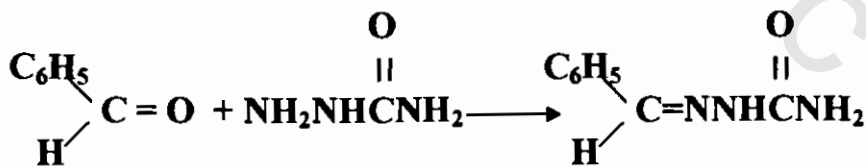
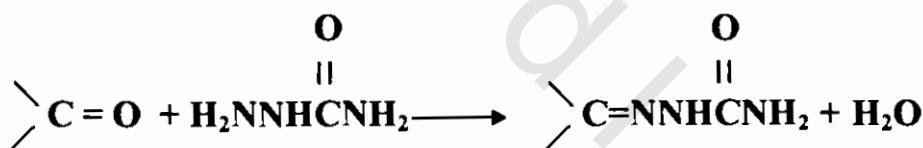
فينيل هيدرازون



4- مع 4.2 - ثنائي نيترو فنييل هيدرازين :



5- مع سيمي كربازايد ( مشتق سيمي كربازون )



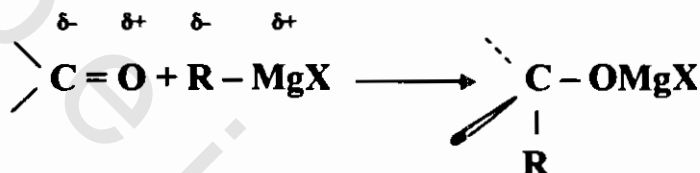
سايكلوهكسان

سيمي كربوازون سايكلوهكسان

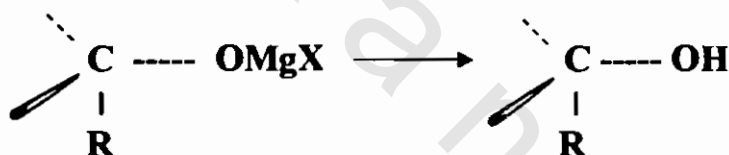


د - إضافة كاشف جرينيارد والكواشف الفلزية العضوية الأخرى :

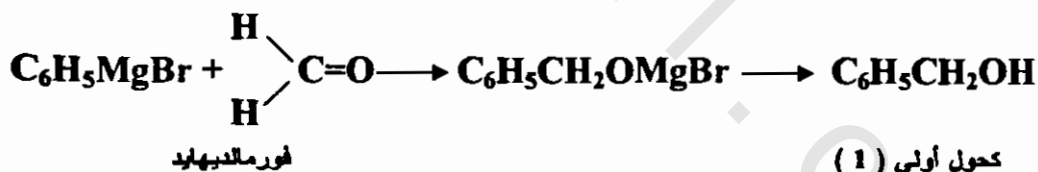
ان فلز المغنسيوم يكون رابطة مع كربون الهاليد ( C - Mg ) وأن هذه الرابطة مستقطبة بإتجاه الكربون (  $C^{\delta-} - Mg^{\delta+}$  ) وبذلك نجد أن كواشف جرينيارد - كذلك جميع المركبات الفلزية العضوية - تتفاعل بسرعة مع مجاميع الكربونيل حيث يضاف الجزء السالب من الكاشف ( الكربونيل ) الي الطرف الموجب من مجموعة الكربونيل ( كربون الكاربونيل ) .



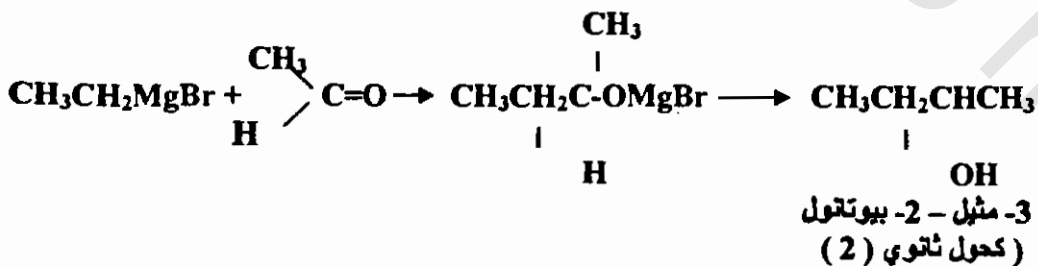
وبإضافة مصدر للبروتون ( الماء ، الكحول ، الأمونيا ، أو حامض ) يتحرر الكحول .



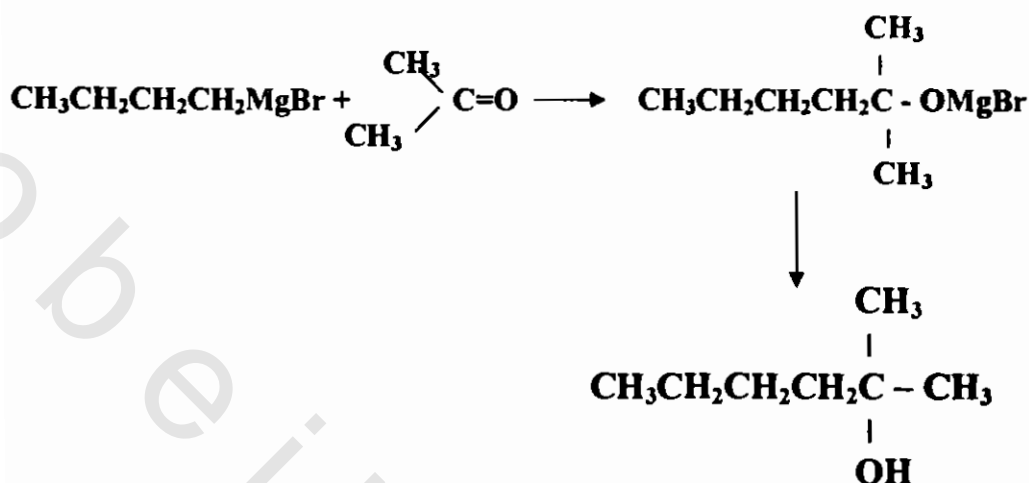
1- تفاعل الألددهيدات مع الكاشف :



ومن الألددهيدات نحصل علي كحولات ثانوية .

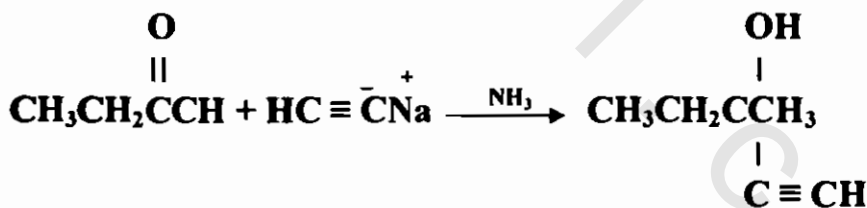


أما مع الكيتونات فإننا نحصل علي كحولات ثالئية .



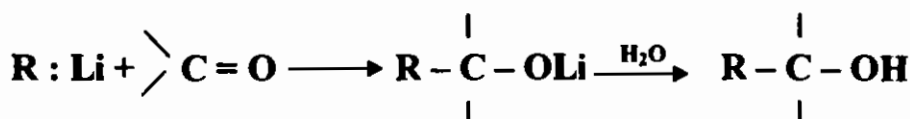
## 2- تفاعلات إضافة أيونات الأسيتاليد ( Acetylide ion ) :-

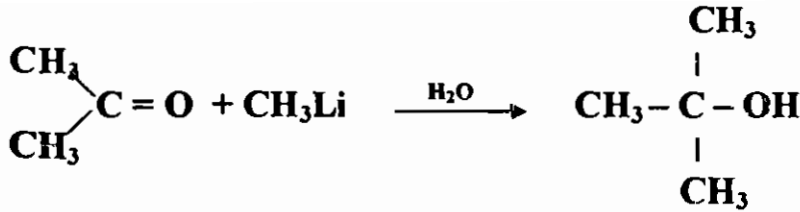
لقد بينا أن أيونات الأسيتاليد يسلك ككواشف قاعدية ( الباحثة عن النواة ) في تفاعلات التعويض  $\text{SN}_2$  وتتفاعل مع الألددهيدات والكيتونات حيث تضاف الي مجموعة الكربونيل .



## 3- تفاعلات إضافة الليثيوم :-

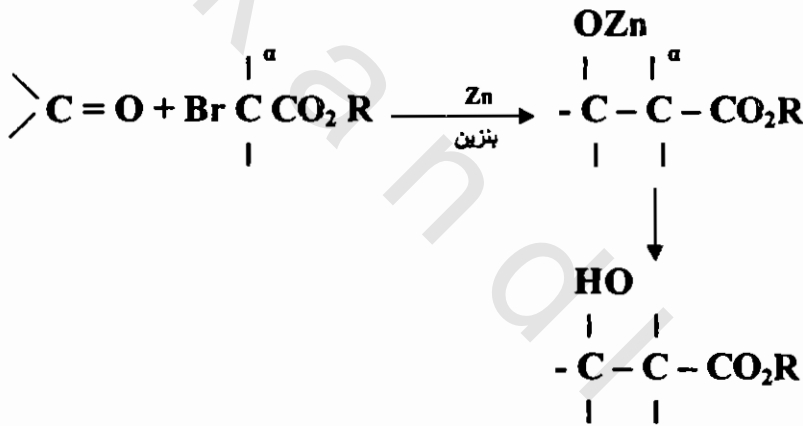
تشبه هذه التفاعلات تفاعلات كاشف كرينيا رد مع الألددهيدات والكيتونات



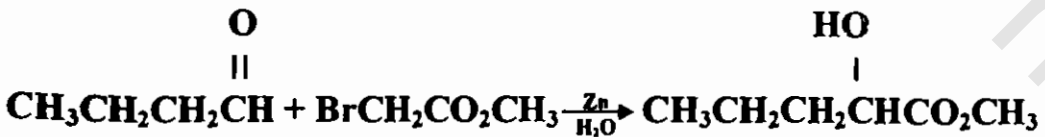


#### 4- تفاعل ريفورماسكي :-

تتضمن هذه التفاعلات المشابهة في الأساس لتفاعلات كاشف جرينيارد إضافة كواشف الزنك العضوية ويكون أسترات بتيهايدروكسي . ويتضمن التفاعل معاملة الألدبيدات والكيتونات مع أسترات ألفا برومو بوجود فلز الزنك .

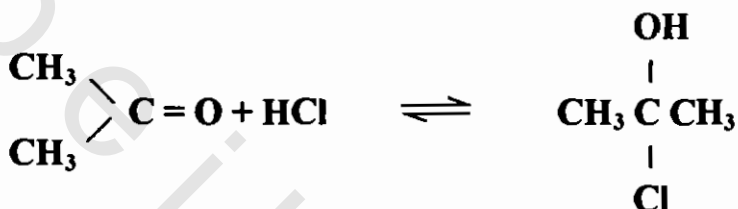


ان فعالية كاشف الزنك العضوي هي أقل من فعالية كاشف كرينيارد لذلك فإنه لا يضاف الي مجموعة الأستر .

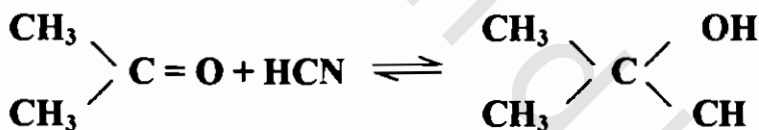


## هـ- إضافة سيانيد الهيدروجين ( HCN ) :-

تضاف معظم الحوامض الي مجموعة الكربونيل الا أن المركبات الناتجة ليست ثابتة فمثلاً أن حالة الإتزان مع حامض الهيدروكلوريك يميل الي الجانب الأيسر ولا يمكن فصل ناتج الإضافة هذا .

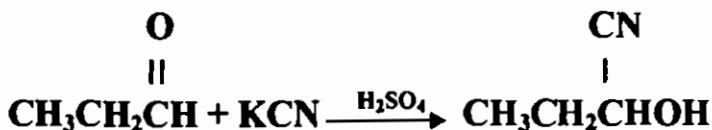


أما مع HCN فيمكن أن يضاف الي مركبات الكربونيل ويكون الناتج مركباً مستقرأ ويعرف بسيانوهيدرين ( Cyanohydrin )



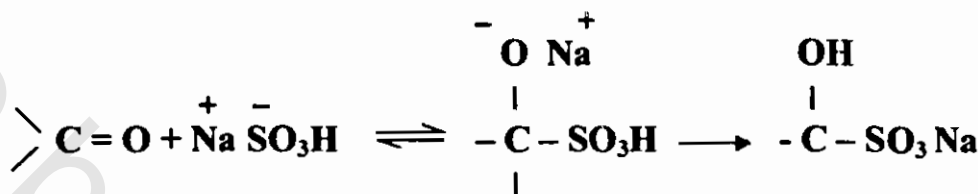
سيانوهيدرين الأستون

ولسمية HCN العالية فإن إستعمال الحامض مباشرة نادراً جداً . والطريقة الأكثر إتباعاً هو تحضير HCN أنيا في محلول التفاعل وذلك بإضافة حامض الكبريتيك الي مزيج من مركب الكربونيل وسيانيد البوتاسيوم أو الصوديوم .



و- إضافة بيروكبريتيت الصوديوم (NaHSO<sub>3</sub>): -:

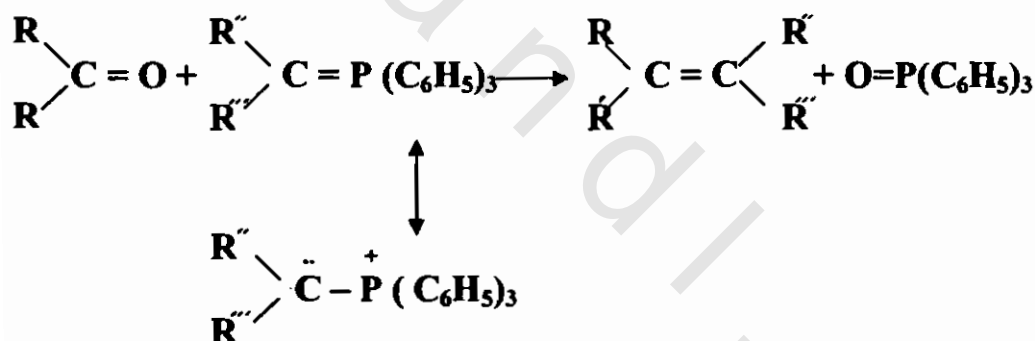
يضاف بيروكبريتيت الصوديوم الي مجموعة الكربونيل بطريقة مشابهة لإضافة HCN .



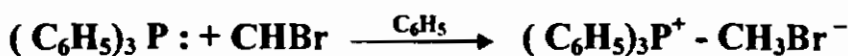
ناتج إضافة البيروكبريتيت غالباً ما تكون بلورية .

ز- تفاعل إضافة الفوسفوران = أيليدات (YLIDES) : تفاعل فيتك :-:

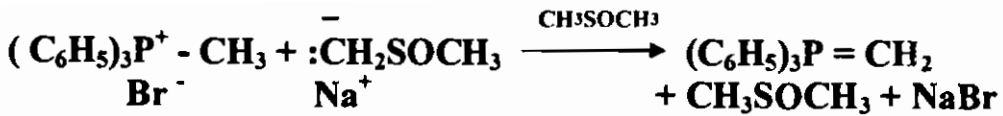
تتفاعل الأليدهيدات والكيتونات مع أيليدات الفوسفور معطية الكينات .



ويسمى هذا التفاعل بتفاعل فيتك . ويعتبر من التفاعلات المهمة في تحضير الألكينات . وتحضر الأيليدات بسهولة من ثالث فينيل فوسفين وهاليدات الألكيل حيث يتكون ملح الفوسفونيوم أولاً :-:

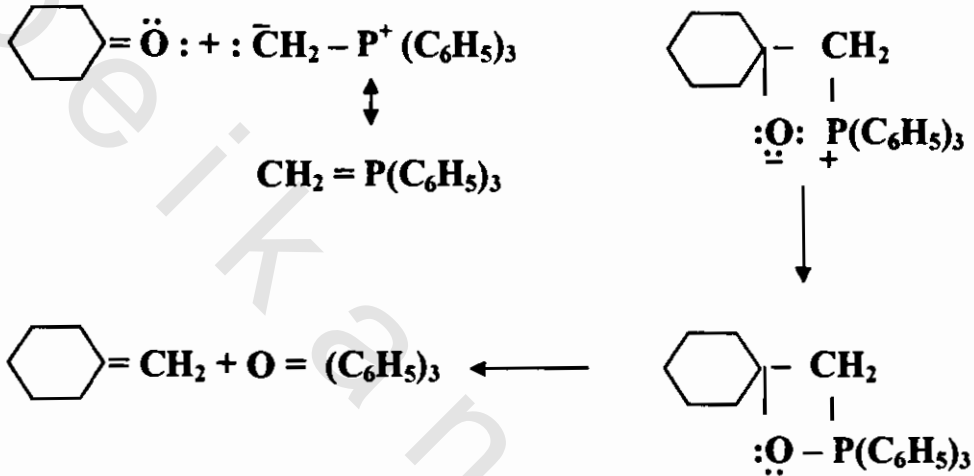


ويمكن أن يزال أحد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكربون الألكيل بواسطة قاعدة قوية مثل بيوتيل الليثيوم ويكون الأيلد أو ما ما يسمى بالفوسفوران .

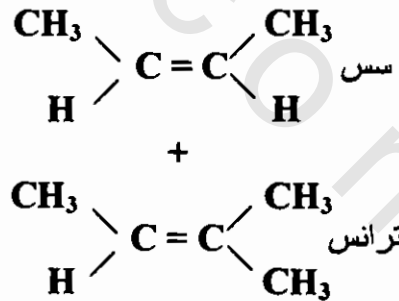


فوسفوران = أيلد

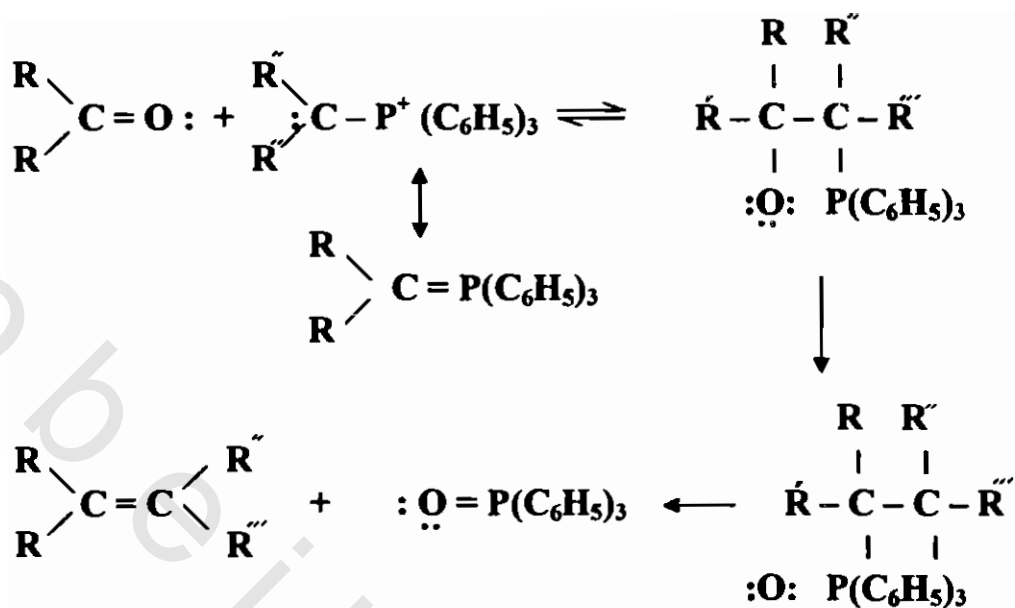
أدناه مثال علي تفاعل فيتك :



ان الألكين الناتج غالباً ما يكون مزيجاً من الأيزومرين - سس وترانس - ويعتمد ذلك بالطبع فيما إذا كان ترتيب المجاميع في مركب الكاربونيل أو الفوسفوران يسمح بتكوين أيزومرات هندسية .

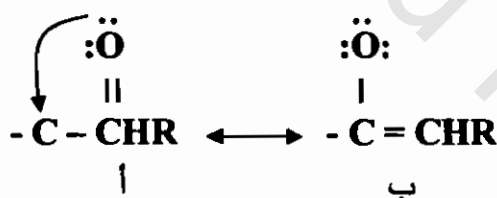


وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :

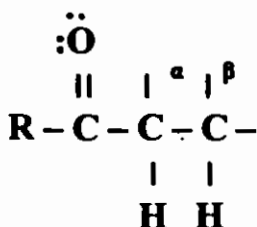


أيون الأينولات ( Enolateion ) : فاعلية الكربون - α :-

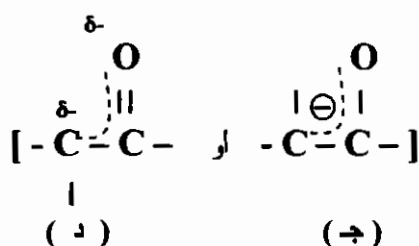
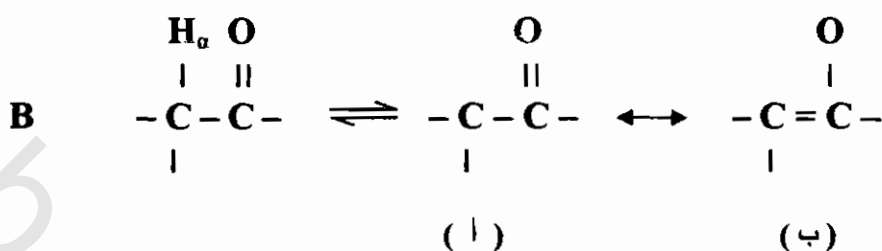
عند شرحنا لتفاعلات إضافة الماء الي الألكاينات تطرقنا الي نظام أسميناه بـ شكلي الأينول - الكيتو . وقد شرحنا أيضاً سبب عدم إستقرارية الشكل الأينولي وتحوله السريع الي الشكل الأكثر استقراراً ( ثابتاً ) السكيتوني :



ان الأوكسجين هو أكثر سالبيه كهربائية من الكربون لذلك تراح الكثافة الالكترونية نحو الأوكسجين . ويتضح من الشكل الكيتوني أن لذرات الهيدروجين - α المرتبطة بذرة الكربون ألفا خاصية حامضية غير عادية



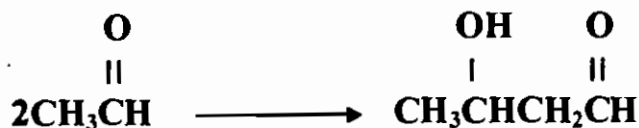
وترجع حامضية ذرات الهيدروجين ألفا الي الإستقرار الرزوناتي للكربانيون الناتج من استخلاص البروتون ألفا من قِبَل القاعدة .



ونلاحظ ان الشحنة السالبة في أحد التركيبين الواهين تقع علي الكربون - الفا ( أ ) وفي التركيب الثاني علي ذرة الأكسجين ( ب ) . والأخير أكثر هبة الي الهجين من التركيب الأول . حيث أن الأيون السالب الفعلي ( الهجين المشتق لا يمثله أي من التركيبين المذكورين ( أ و ب ) . ويمكن تمثيله بتركيب يحمل فيه كل من الكربون والأكسجين جزء من الشحنة السالبة كما مبين في ( ج ) و ( د ) .

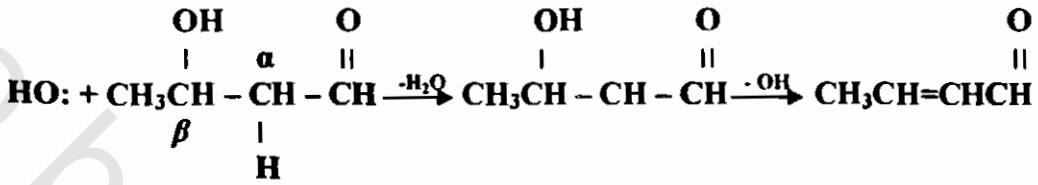
### تفاعلات الإضافة الذاتية : تكاثف الدول : ( Aldol Condensation )

عند معاملة اسيتالدهايد مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ، تتكاثف جزيئيتين منه ويتكون 3- هيدروكسي بيوتتال بمنتوج 50 % ويسمي هذا التفاعل بتكاثف الدول وذلك لإحتواء الناتج المتكون عهلي مجموعة ألددهايد ومجموعة هيدروكسيل .



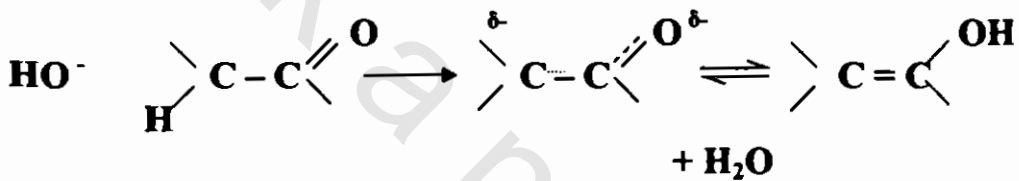


ان هذا التفاعل عام للألدهيدات التي تحتوي علي ذرة هيدروجين ألفا . وعند تسخين الناتج لفترة من الزمن يلفظ مجموعة الهيدروكسيل - بيتا (  $\beta$  ) مع ذرة هيدروجين ألفا في الغالب بشكل جزيئة ماء . ونحصل علي ألدهيد ألفا - بيتا غير مشبع .

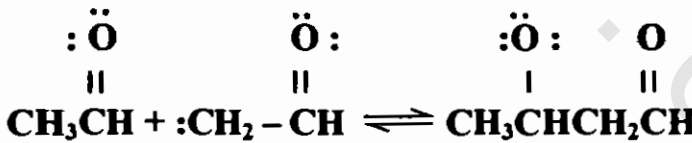


ويمكن وصف الميكانيكية المقترحة لتكاثف الدول بالخطوات التالية :

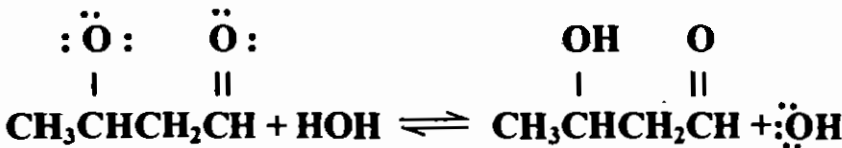
1- تسحب القاعدة البروتون من ذرة الكربون ألفا من جزيئة الأدهيد ويتكون كربونيل أو أيون أبنولات .



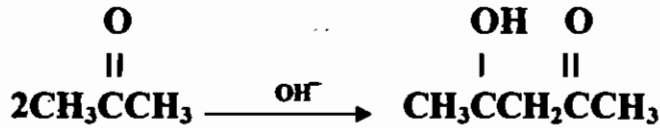
2- يسلك أيون الأبنولات ككاشف باحث عن النواة فيهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل لجزيئة أسيتالدهيد أخرى معطياً الكوكسيد .



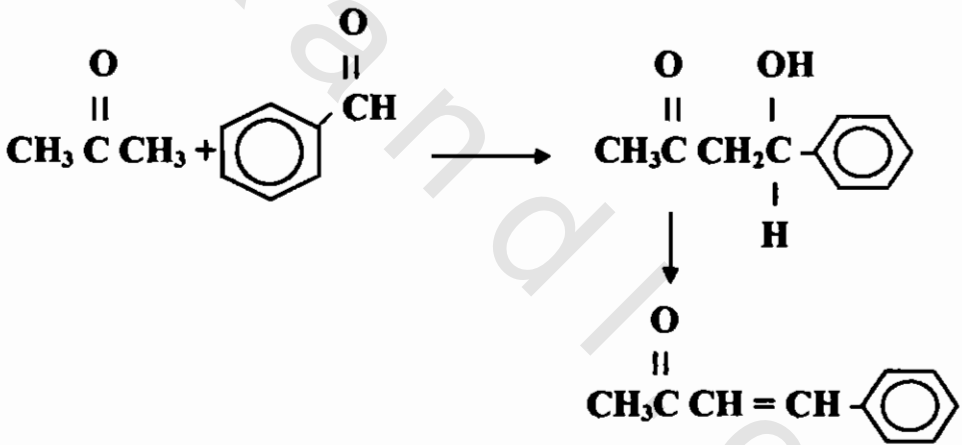
3- يتقبل أيون الألكوكسيد الناتج بروتوناً من المحيط المائي ويتكون الألدول .



ويتضح من هذه الخطوات أن هذا التفاعل لا يختلف في الحقيقة عن تفاعلات الإضافة  
الباحثة عن النواة الي مجموعة الكربونيل وبنفس الطريقة يتفاعل كيتونات في الوسط  
القاعدي كما في تكافئ الأسيتون الا ان هذه التفاعلات تكون أبطئ .



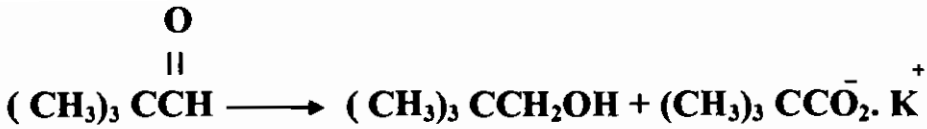
وبما أن التكايف الذاتي للكيتونات يكون بطيئاً فمن الممكن أن تتم تكايف الألكول بين  
الديهيد لا يحتوي علي هيدروجين  $\alpha$ - مثل بنزالديهيد  $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$  وكيتون مثل  
الأسيتون ونحصل علي تفاعل تكايف مختلط يلفظ جزئياً ماء في الحال ليعطي كيتوناً  
ألفا - بيتا غير مشبع .



### تفاعل كانيزارو : ( Cannizzaro )

تخضع الألدهيدات التي لا تحتوي علي هيدروجين  $\alpha$ - لتفاعل كانيزارو تحت  
تأثير محلول قاعدي مركز ويكون الناتج كحولاً مع الملح حامض كربوكسيلي .



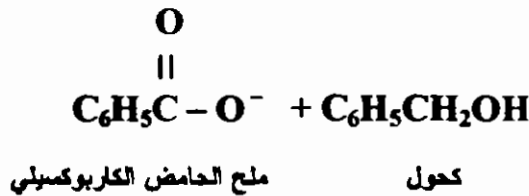
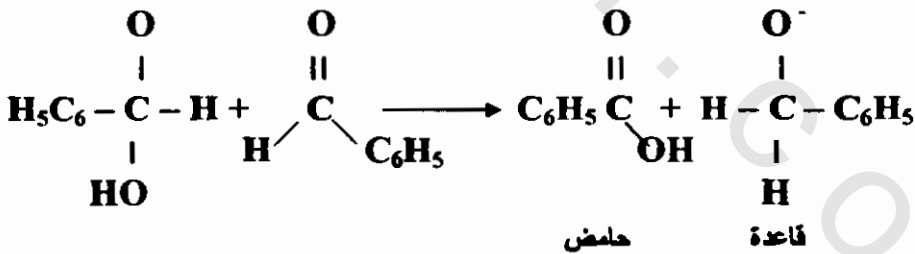


ويظهر من التفاعل ان احدي جزيئات الألددهايد قد تحولت الي كحول والجزيئة الأخرى الي حامض كربوكسيلي . ويمكن اعتبار ميكانيكية تفاعل كانيزارو تفاعل أكسدة - اختزال ، حيث تسلك جزيئة الديهيد واحدة كمادة مؤكسدة وأخرى كمادة مختزلة في نفس الوقت كما مبينة في الخطوات التالية .

1- يثار التفاعل بمهاجمة أيون الهيدروكسيل لمجموعة كربونيل جزيئة الألددهايد

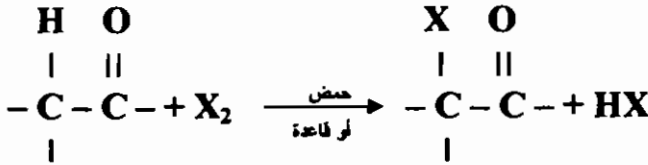


2- ان أيون الهيدريد المزاح من الجزيئة يهاجم مجموعة كربونيل جزيئة الديهيد الأخرى .



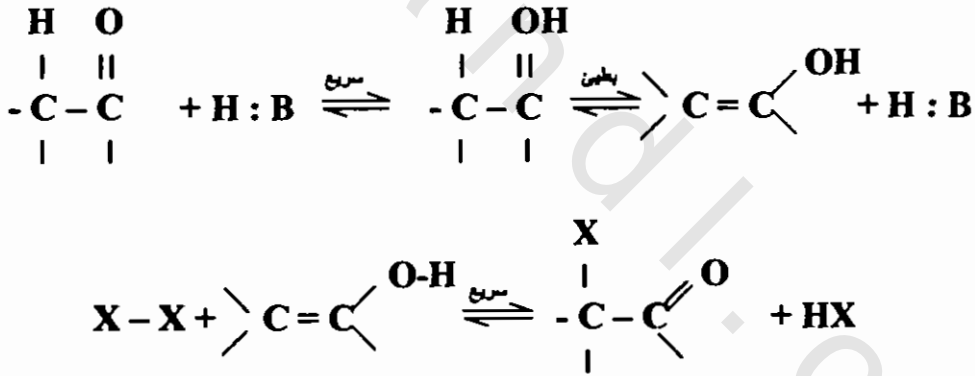
## هلجنة الألددهيدات و الكيتونات :

يمكن هلجنة الكيتونات والألددهيدات بواسطة التحفيز القاعدي أو الحامضي ويحدث التفاعل مع الكلور والبروم أو اليود حيث يحل الهالوجين محل ذرة الهيدروجين  $\alpha$  .

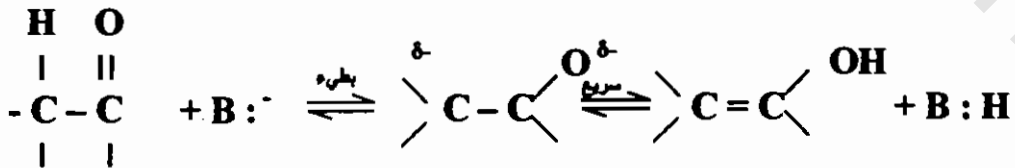


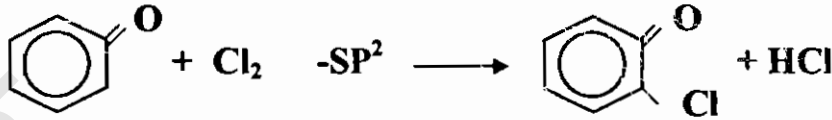
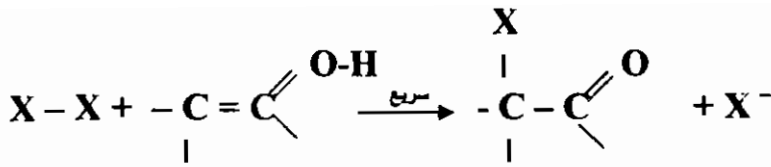
ويمكن تفسير كيفية حدوث تفاعل التعويض هذا بقابلية الألددهيدات والكيتونات علي تكوين الأيونات .

### أ- بواسطة التحفيز الحامضي :



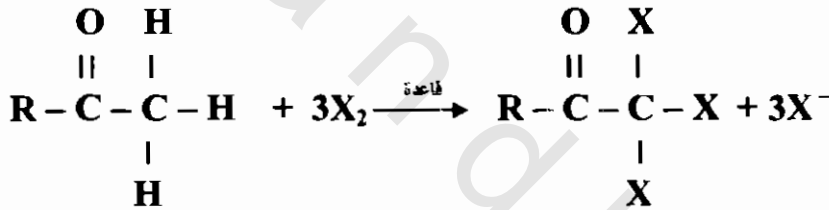
### ب- بواسطة التحفيز القاعدي :





### تفاعل الهالوفورم :-

وتخضع كيتونات المثل  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  للهلجنة المحفزة بالقواعد وتنتج كيتونات ثلاثية الهالوجين ( لأن إدخال ذرة هالوجين علي كربون المثل يجعل ذرات الهيدروجين الباقية أكثر حامضية وأسهل تعويضاً بالهالوجين ) .



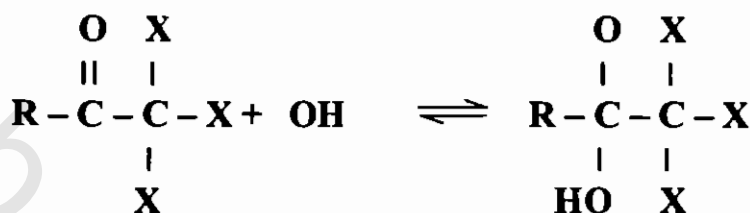
ولا يمكن فصل هذا الناتج وذلك للإستقطاب العالي للرابطة بين ذرة الكربون المحتوي علي ذرات الهالوجين وذرة الكربونيل . اذ يصبح مركزاً بالشحنة الموجبة مما يجعل هذا المركب حساساً للقواعد ويتفاعل بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح كربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين ( الهالوفورم ) .

بمجرد تكونه مع أيون الهيدروكسيد مكوناً ملح حامض كربوكسيلي والميثان الثلاثي الهالوجين ( الهالوفورم ) .

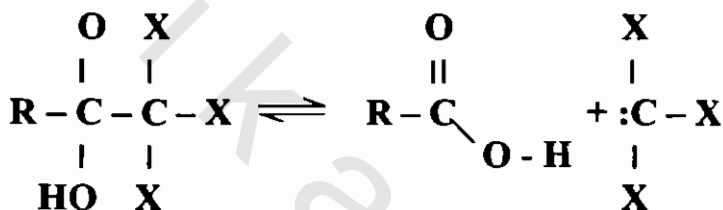


ويسمى هذا التفاعل بصورة مجتمعة تفاعل هالوفورم ( haloform reaction ) ويتم التحولات حسب الميكانيكية التالية .

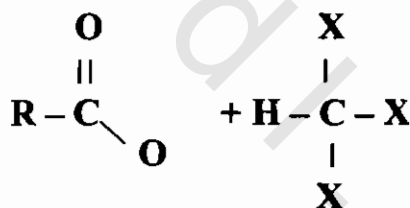
أولاً :-



ثانياً :-



ثالثاً : تعادل القاعدة مع الحامض

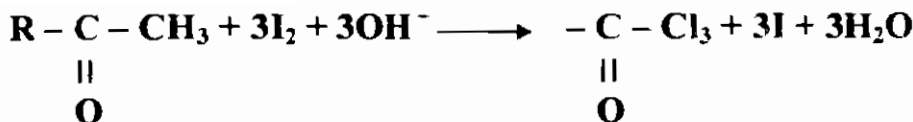


ومن بين مركبات الهالوفورم يستعمل ثالث يوديد الميثان ( يودوفورم ) - مادة صفراء بلورية - في الكشف الوصفي عن الميثيل كيتون أو الميثيل كاربينول  $\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$  ان سبب تفاعل مركبات الميثيل كاربينول بنفس الطريقة لأن اليود في محلول هيدروكسيدي يكون عاملاً مؤكسداً قوياً يقوم بأكسدة الكحول أولاً الي كيتون .



هايبيويديت

( مادة مؤكسدة )

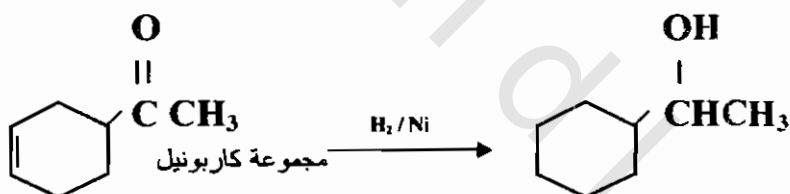


إن محاليل الهايوبوهيلاينات مثل  $\text{NaOCl}$  أو  $\text{Ca(OCl)}_2$  ائذي يستعمل في قصر الملابس هي محاليل مؤكسدة قوية .

### تفاعلات الإختزال :-

#### أ- الهدرجة المحفزة :-

يمكن إختزال الأئديهيدات والكيتونات بوجود عامل مساعد - فلز بواسطة غاز الهيدروجين . وهذا النوع من التفاعل سهل تطبيقه وغالباً ما تحصل الإضافة بدون أي صعوبات الا أن المشكلة الوحيدة في تطبيق هذه التفاعلات هي استعمال عوامل محفزة باهظة الثمن وإحتمال إختزال جميع المجاميع الفعالة غير المشبعة في المركب أيضاً ( مثل  $\text{C}=\text{C}$  و  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  و  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  ... الخ ) .

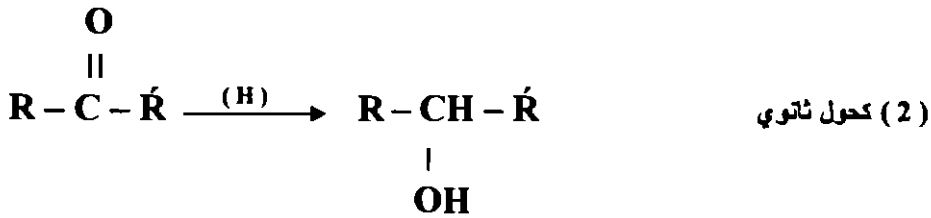


تم إختزال المجموعتين الفعالتين

#### ب- الإختزال بواسطة هيدريدات الفلزات :-

تختزل الأئديهيدات والكنونات الي الكحولات الأولية أو الثانوية المقابلة بواسطة هيدريدات الفلزات .

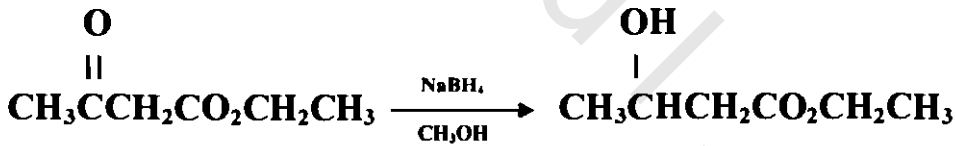




ومن الهيدرات المستعملة بصورة واسعة ، هيدريد الليثيوم الألمونيوم (  $\text{LiAlH}_4$  ) وهو كاشف مختزل قوي وله أيضاً القدرة علي اختزال مجاميع فعالة أخرى ( خاصة المجاميع الفعالة غير المشبعة المحتوية علي الأكسجين أو النتروجين

$$-\text{NO}_2, -\text{C}\equiv\text{N}, \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{NH}_2$$

أما يوروهيدريد الصوديوم (  $\text{NaBH}_4$  ) فهو كاشف أكثر انتقالية في اختزال المجاميع الفعالة من (  $\text{LiAlH}_4$  ) وذلك بسبب فعاليته المنخفضة . ومن المجاميع الفعالة غير المشبعة فإن يوروهيدريد الصوديوم يختزل الألديدات والكيونات فقط . ويمكن استعماله في اختزال مجموعة كربونيل الألدهايد أو الكيتون بصورة انتقالية دون التأثير علي المجاميع الأخرى الموجودة في الجزيئة .

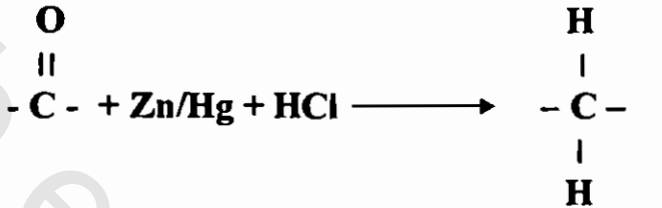
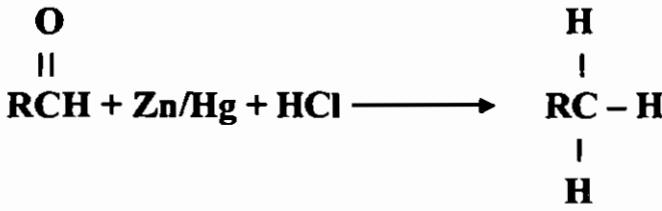


لم تتأثر مجموعة الكربوكسيل بالكاشف

### ج- اختزال كلمنسن ( Clemmenson Reductisn ) :-

يعتبر تفاعل اختزال كلمنسن طريقة مفيدة في تحويل مجموعة الكربونيل (  $\text{C}=\text{O}$  ) الي مجموعة مثيلين (  $\text{CH}_2$  ) بواسطة الزنك المملغم وحامض الهيدروكلوريك المركز .





مجموعة كربونيل

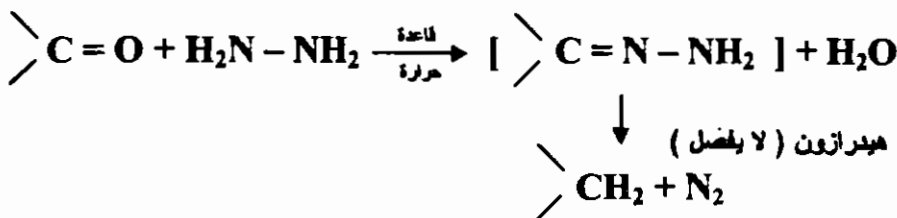
مجموعة ميثيلين

ويتم التفاعل بتسخين الألد依هيدات أو الكيتون مع الزنك المملغم والحمض المركز في درجات الغليان حيث يختزل مركب الكربونيل على سطح الزنك .



#### د- اختزال وولف - كشنر ( Wolf - Kishner raction ) :-

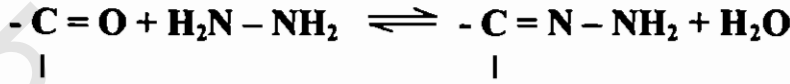
عند تسخين الهيدرازون لمركب الكربونيل في درجات حرارة عالية مع قاعدة فإن الهيدرازون يفقد جزيئة نتروجين ويتحول الي الهيدروكربون . وتجري هذه التفاعلات غالباً بتسخين الكيتون أو الألد依هيد مع الهيدرازين المائي وهيدروكسيد الصوديوم في مذيب درجة غليانه عالية مثل ثنائي ايثيلين جلايكول (درجة غليانه 245 م ) .



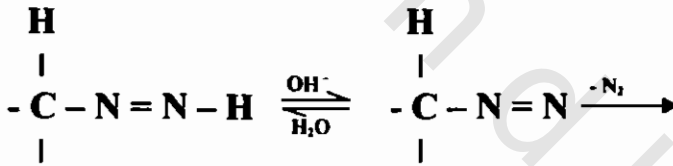
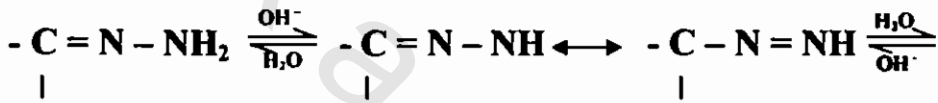
ويتم تفاعل كما موضح في خطوات الميكانيكية التالية :

بعد تفاعل مركب الكربونيل مع الهيدرازين وتكون الهيدرازون .

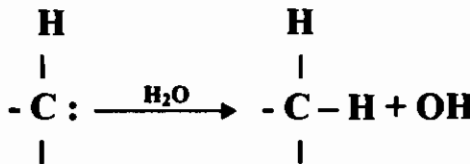
- 1- يكون الهيدرازون بوجود القاعدة في حالة توازن مع شبه ( أيزومر ) أزو .  
( Azo - يحتوي هذا المركب علي رابطة -N=N- مزدوجة )



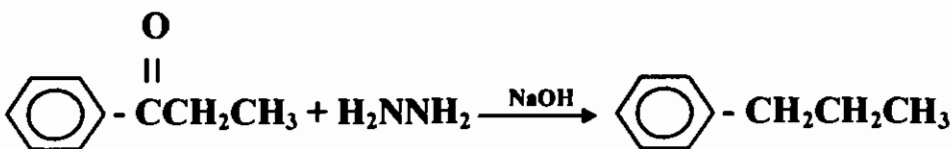
- 2- وبوجود القاعدة يتحول الأيزومر أزو الي أيون سالب ( أنايون ) ثم يفقد جزيئة نتروجين ويتكون أيون الكيل سالب الكاربانيون المقابل



- 3- ان الكاربانيون المتكون يكون غير مستقر ويكتسب بروتوناً بسرعة من المذيب .



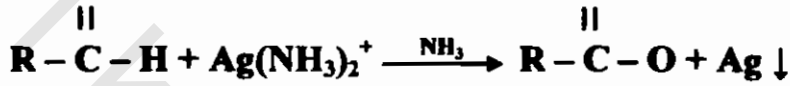
مثال :-



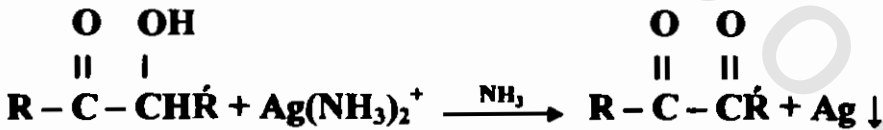
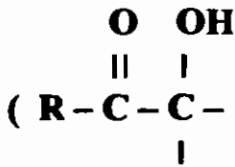
## التفاعلات الخاصة بالألدهيدات :-

### تفاعلات الأكسدة :

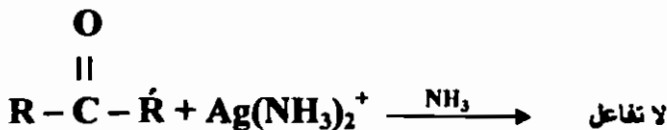
هناك تفاعلات خاصة بالألدهيدات تتعلق بوجود ذرة الهيدروجين المرتبطة بمجموعة الكربونيل . وتعتبر الألدهيدات مواد مختزلة قوية لذلك فإنها تتأكسد بسهولة . فالألدهيدات تختزل محلول فهلنج ( Fehling ) ( محلول قاعدي يحتوي علي معقد طرطرات النحاس ) الي أكسيد النحاسوز الأحمر . وتختزل كاشف طولوين ( Tollen ) [ محلول نترات الفضة النوشادرية ] الي فلز الفضة .



ويلاحظ من المعادلة أن الفضة قد اختزلت من حالة  $\text{Ag}^+$  في مركب  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  الي فلز الفضة . وترسب الفضة علي جدار أنبوبة الاختبار بشكل مرآة . وكاشف طولوين لا يستجيب للكيتونات لذلك يستعمل هذا التفاعل للتمييز بين الألدهيدات والكيتونات ( عدا كيتونات  $\alpha$  - هيدروكسيل



ويعطي اختبار موجب لأن الكحول يتأكسد الي كيتون بواسطة كاشف طولوين )



وتتأكسد الألدیهيدات بسهولة السی أحماض كربوكسيلية بواحدة من العوامل

المؤكسدة التالية :

- 1- ثنائي كرومات الصوديوم .
- 2- برمنجنات البوتاسيوم .
- 3- أكسيد الفضة (  $\text{Ag}_2\text{O}$  ) .
- 4- ثالث أكسيد الكروم .

## الأسئلة

1- اعط الأسماء النظامية لأشباه الألدبيدات والكيثونات التي صيغتها الجزيئية  $C_8H_{10}O$  . ما عدد أشباه الألدبيدات والكيثونات المتوقعة لمركب يحتوي على حلقة بنزين وصيغته الجزيئية هي  $C_8H_8O$  ؟

2- لأي من المركبين من الأزواج التالية من المركبات درجة غليان أعلى ؟ علل إجابتك .

أ - بروبانال و 1- بروبانول

ب - 2- بنتانول و 2- بروبانول

ج - بنتان و بنتانال

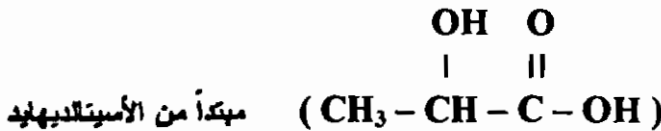
د - أسيتوفينون  $C_6H_5-C(=O)-CH_3$  و فينيل إيثانول ( $C_6H_5CH_2CH_2OH$ )

هـ - بنز ألدهيد وكحول البنزيلي .

3- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مستعيناً بطرق تمت مناقشتها



4- أ - وضح بمعادلات كيف يمكنك تحضير حامض اللاكتيك



ب - أي من الأشباه الفراغية لحامض اللاكتيك تتوقع أن تحصل من هذا التفاعل ؟





