

الباب السادس :

الألدهيدات والكي-tonات

التسمية

الوجود والصفات والاستعمالات

مستويات التأكسد للمجموعة الوظيفية المحتوية على أكسجين

تحضير الألدهيدات والكي-tonات

(أ) أكسدة الكحولات

(ب) التحلل المائي لثنائي الهاليدات

(ج) التحضير بأول أكسيد الكربون

(د) طرق خاصة

مجموعة الكربونيل

تفاعلات الألدهيدات والكي-tonات

(أ) الأكسدة

(ب) تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية

(ج) الأستال والكي-tonال

(د) مشتقات النتروجين للألدهيدات والكي-tonات

(هـ) سيانوهيدريونات

(و) إضافة مركبات جرينيارد

(ز) مركبات إضافة بيكبريتيت

(ح) الاختزال

تأثير مجموعة الكربونيل على ذرات الهيدروجين المتصلة بكاربون ألفا

تكاثف الدول

تفاعل الهالوفورم

بوليمرات من الالدهيدات

الأسئلة

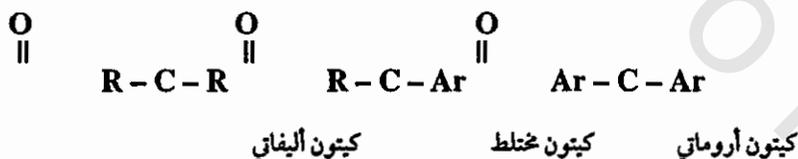
الباب السادس :

الألدهيدات والكي-tonات

الالدهيدات والكي-tonات تحتوي على مجموعة الكربونيل $C=O$ فإذا كان أحد المجموعتين المتصلة بذرة الكربونيل هي ذرة هيدروجين فإن المركب يكون الدهيد . ومجموعة الالدهيد هي $C-H$ وتختصر أحياناً إلى CHO وتكون المجموعة الأخرى إما ذرة هيدروجين ثانية أو مجموعة الكيل أو مجموعة أريل



والمركبات التي تتصل فيها مجموعتان عضويتان بذرة كربون الكربونيل سواء ألكيل أو أريل فإنها تعرف بالكي-tonات . وليس من الضروري أن تكون المجموعتان متماثلتين .



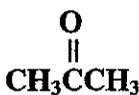
التسمية :

تعرف الالدهيدات البسيطة بأسماء شائعة تتعلق بأسماء الأحماض المتكونة منها بالأكسدة . فمثلاً ، الفورمالدهيد عند أكسدته يعطي حمض الفورميك HCO_2H ، والاسيتالدهيد يعطي

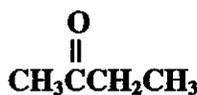
حمض الاستيك أي الخليك ويين الجدول التالي الصيغ، الأسماء ودرجات غليان الالدهيدات البسيطة .

درجة الغليان	الصيغة	الاسم
°21-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	فورمالدهيد (ميثانال)
°20.2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \end{array}$	أستالدهيد (اثنانال)
°48.8	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - \text{H} \end{array}$	بروبيونالدهيد (بروبانال)
°75.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{C} - \text{H} \end{array}$	بوتيرالدهيد (بيوتانال)
°61	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	أيزوبيوتيرالدهيد (2-مثيل بروبانال)
°179.5	 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{H} \end{array}$	بنزالدهيد

وتستعمل أيضاً الأسماء الشائعة في حالات خاصة من الكيتونات وهذه الأسماء مشتقة من مجموعة الالكيل أو الأريل المتصلة بالكربونيل . وفي حالات خاصة تستعمل أسماء تنتهي بحروف -ون (-one)



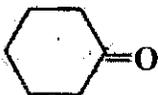
أستون



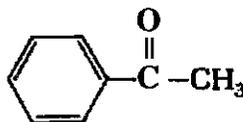
مثيل اثيل كيتون



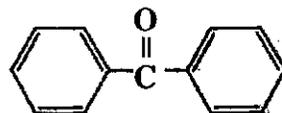
ثنائي اثيل كيتون



هكسانون حلقي

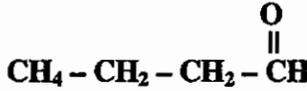


أستوفينون (مثيل فينيل كيتون)

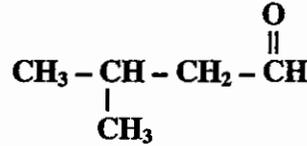


بنزوفينون (ثنائي فينيل كيتون)

وفي التسمية حسب نظام يوباك I.U.P.A.C. فإن النهاية المميزة للألدهيدات هي (ال) وهي مشتقة من المقطع الأول لكلمة الدهيد ، وللكيٲونوات هي (ون) وهي مشتقة من المقطع الأخير لكلمة كيٲون . والأمثلة التالية توضح هذه الطريقة للتسمية :



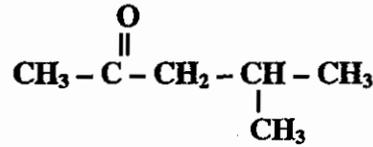
بيوتانال



3- مٲيل بيوتانال



2- بيوتانون

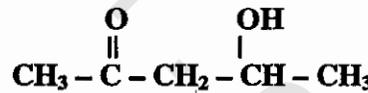


4- مٲيل 2- بيوتانون

وحيث أن مجموعة الألدهيد تكون دائماً في نهاية السلسلة الكربونية فليس من الضروري الإشارة إلى موضعها ببادئة رقمية . وعند وجود أكثر من مجموعة وظيفية يكون من الضروري ذكر نهايات متعددة كالأمثلة التالية :



3- بيوتينال



بتانول - 2- ون

الوجود والصفات والاستعمالات :

الألدهيدات الأليفاتية البسيطة سوائل عديمة اللون ما عدا الفورمالدهيد فهو غاز . والأعضاء الدنيا من الالدهيدات ذات رائحة نفاذة ، وبزيادة الوزن الجزيئي تزداد الرائحة العطرية لا سيما في سلسلة الألدهيدات الأروماتية حيث يستعمل كثير منها لطعمه أو رائحته .

ولبعض الكيٲونوات رائحة طيبة وتستعمل بكثرة في مزج الروائح العطرية . والأسيتون وهو أبسط الكيٲونوات يستعمل بصفة خاصة كمذيب نظراً لأن معظم المواد العضوية تذوب

فيه وهو تام الامتزاج بالماء . وهو مذيب لمواد الطلاء على نطاق واسع من طلاء الأظافر إلى طلاء الميناء الخارجي .

ومن المواد الطبيعية الشائعة التي تحتوي على مركبات كربونيلية هامة نجد اللوز (بنزالدهيد) والقرفة (السينامالدهيد) وبذور القانيللا (فانيلين) ، والهرمونات الجنسية (تستوستيرون ، بروجستيرون) .

وفيتامين ك المضاد للتزيف والكافور (من شجرة الكافور) وزيت الستروليدلا (سترونيلا) ومثبت الروائح العطرية المشتق من المسك (المسكون وهو كيتون حلقي يتكون من 15 ذرة كربون) وغير ذلك مركبات عديدة .

مستويات التأكسد للمجموعة الوظيفية المحتوية على أكسجين :

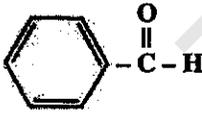
تكون ذرة الكربون في أعلى مستوى اختزال عندما تكون مرتبطة كلية بذرات هيدروجين أو بذرات كربون أخرى مشبعة كما هو الحال في الألكانات . وعندما تستبدل روابط الكربون-هيدوجين C-H أو الكربون-كربون C-C بروابط كربون-أكسجين C-O فإن ذرة الكربون تبلغ مستويات أكسدة أعلى وهو أقصى حد لمستوى الأكسدة في ذرة الكربون .

وفي حالة ثاني أكسيد الكربون فإن الروابط الأربعة لذرة الكربون تكون متصلة بذرات أكسجين ولهذا السبب فإن ثاني أكسيد الكربون هو الناتج النهائي لتأكسد كل المواد العضوية عن طريق الاحتراق .

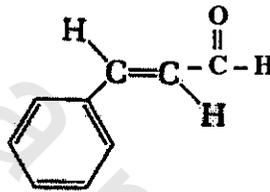
وكثير من المجموعات الوظيفية أو الفعالة المختلفة المحتوية على أكسجين توجد في مستويات تأكسد متوسطة بين مستوى تأكسد الألكانات وثاني أكسيد الكربون والمركبات ذات مستوى التأكسد المتساوي يمكن تحويل كل منها إلى الآخر بدون استعمال عوامل مؤكسدة أو مختزلة بافتراض إمكانية إيجاد الكاشف وظروف التفاعل الملائمة .

والكحولات والأثيرات تقدمان المثل الجيد على ذلك كما أن المركبات ذات مستويات التأكسد المختلفة يمكن تحويل كل منها إلى الآخر أيضاً بافتراض إيجاد العامل المؤكسد أو المختزل الملائم . يمكن التنبؤ بأن الأحماض العضوية يمكن تحضيرها بأكسدة الألكانات أو الكحولات أو الألدهيدات وإن الألدهيدات يمكن تحضيرها بأكسدة الكحولات أو اختزال الأحماض أو مشتقاتها وإن الالدهيدات والكيوتونات يمكن اختزالها إلى الكحولات أو الألكانات .

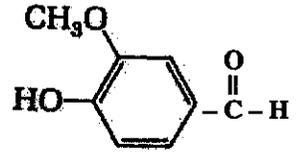
وفيما يلي بعض المركبات الكربونيلية الموجودة طبيعياً :



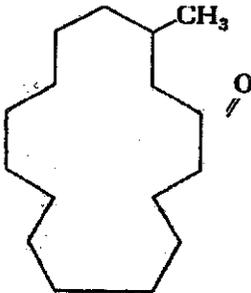
بنزالدهيد
(زيت اللوز)



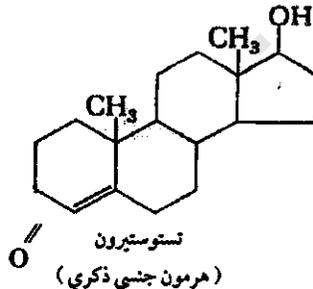
سينا مالدهيد
(الفرقة سينامون)



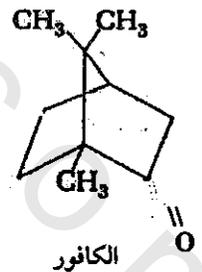
فانيلين
(حب الفانيليا)



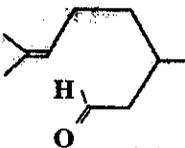
مسكون (كيتون حلقوي)
(المسك)



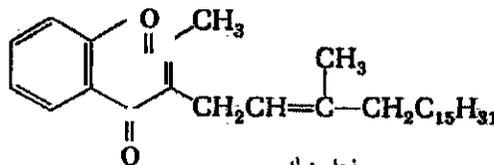
ستوسترون
(هرمون جنسي ذكري)



الكافور



سترونيلال



فيتامين ك

والمجموعات الفعالة أو الوظيفية التي لا تحتوي على أكسجين يمكن تقسيمها أيضاً تبعاً لمستوى التأكسد . فمثلاً هاليدات الالكيل يمكن تحويلها بسهولة إلى كحولات بواسطة تفاعلات التحلل المائي التي لا تتضمن مواد مؤكسدة أو مختزلة .

لذلك فإن ذرة الكربون المتضمنة رابطة كربون - هالوجين $C-X$ هي عند نفس مستوى التأكسد لذرة كربون المتضمنة رابطة كربون - أكسجين $C-O$. وعلى نفس المنوال فإن كربون ثنائي الهالوجين $CX_2 >$ هي عند نفس مستوى التأكسد للألدهيدات والكيونات .

تحضير الالدهيدات والكيونات :

إن انتشار الألدهيدات والكيونات في المنتجات الطبيعية قد حفزت المهتمين بالكيمياء العضوية لاستحداث طرق لتحضيرها . وفيما يلي بعض طرق التحضير الهامة وسوف توصف طرق أخرى عند الكلام عن تفاعلات المجموعات الفعالة الأخرى .

(أ) أكسدة الكحولات :

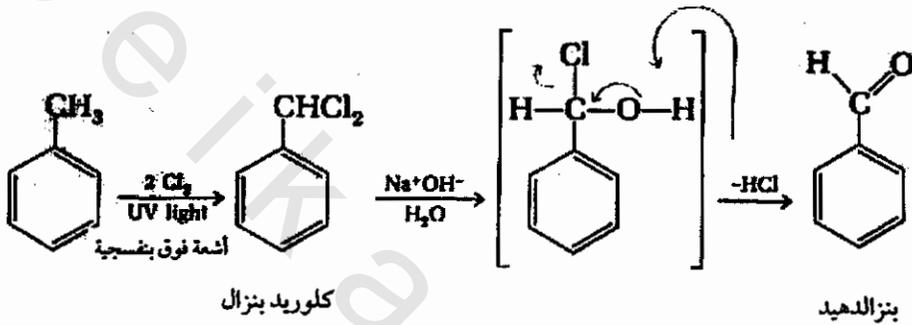
يمكن تحضير الألدهيدات بأكسدة الكحولات الأولية أما الكيونات فتحضر بأكسدة الكحولات الثانوية . ويمكن إجراء التفاعل في وجود عوامل حفازة أي يحدث التأكسد الحفزي وذلك بإمرار بخار الكحول على شبكة نحاس أو مسحوق نحاس عند درجة 300° وعند إجراء التفاعل بهذا الشكل يسمى انتزاع الهيدروجين .

وأكسدة الكحولات في المعمل تُجرى عادة باستعمال حمض الكروميك H_2CrO_4 كعامل مؤكسد ويحضر من ثاني كرومات الصوديوم $Na_2Cr_2O_7$ أو أكسيد الكروم CrO_3 مع حمض الكبريتيك أو الاسيتيك . والتفاعل يتضمن تكوين إستر الكرومات ، وهي غير ثابتة حرارياً وتعاني تفاعل انتزاع حيث ينجزل الكروم السداسي إلى كروم رباعي التكافؤ عندما تنكسر

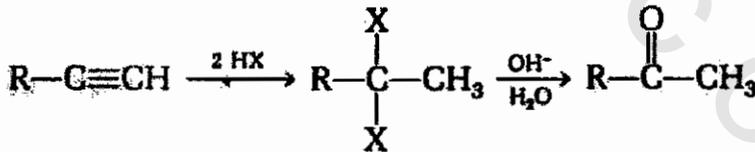
رابطة $Cr-O$

(ب) التحلل المائي لثنائي الهاليدات :

المركبات التي تحتوي على ذرتين من الهالوجين على نفس ذرة الكربون تكون سهلة التحلل بالقواعد إلى الدهيدات والكيتونات فمثلاً البنزالدهيد يحضر تجارياً من الطولوين بواسطة كلورة السلسلة الجانبية ثم التحلل المائي .

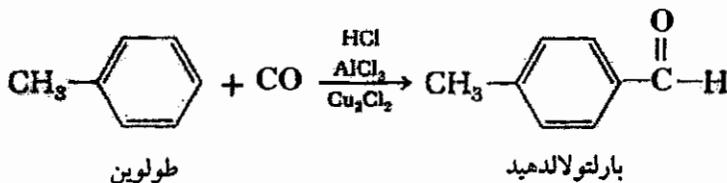


فبعد استبدال ذرة الهالوجين الأولى بمجموعة هيدروكسيل يتم انتزاع هاليد الهيدروجين من المركب الوسيط بمساعدة القاعدة وينتج مركب الكربونيل . وإذا لم تكن ذرة الكربون ثنائية الهالوجين في نهاية السلسلة الكربونية فإن الناتج يكون كيتون وليس ألددهيد ولذا يمكن إيجاد طريقة عامة لتخليق الكيتونات من الالكينات .

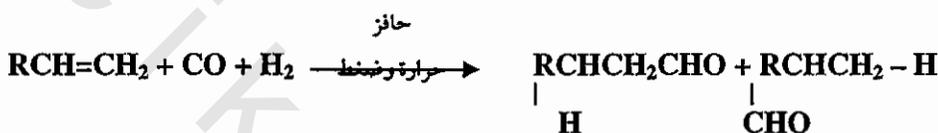


(ج) التحضير بأول أكسيد الكربون :

يمكن تحضير الألددهيدات بتفاعل جاترمان-كوخ والذي يتطلب إمرار مخلوط من أول أكسيد الكربون وكلوريد الهيدروجين في هيدروكربون حلقي يحتوي على معلق من كلوريد الألومنيوم وكلوريد النحاسوز كعوامل محفزة .



وفي عملية أكسو والتي يعامل الكين بأول أكسيد الكربون وهيدروجين في وجود عامل محفز مثل ثنائي كوبالت رباعي كربونيل $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ وهذا التفاعل يكافئ إضافة فورمالدهيد (HCHO) إلى الرابطة المزدوجة .



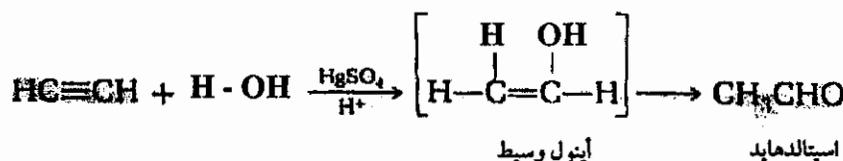
(د) طرق خاصة :

من أهم الألدهيدات والكيثونات على مستوى الإنتاج الصناعي هو الفورمالدهيد والاستيالددهيد والأسيتون . والفورمالدهيد : غاز شديد الذوبان في الماء وينتج عند إمرار مخلوط من الهواء وبخار الميثانول على شبكة من النحاس أو الفضة عند درجة 250 - 300° .



ويمكن إذابة الناتج الغازي في الماء لتحضير الفورمالين 40% محلول مائي . ويستعمل الفورمالدهيد في صناعة المرايا وكمطهر وكحافظ للعينات البيولوجية وفي تصنيع اللدائن المختلفة والبلاستيك والغراء المخلتق .

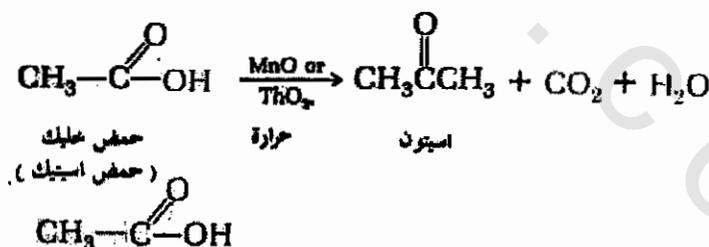
أما الاستيالددهيد : يمكن تحضيره بأكسدة مائلة للايثانول والطريقة الأفضل لتصنيع الاستيالددهيد هي هيدرة الاستيلين ويستخدم حمض الكبريتيك المخفف وكبريتات الزئبق كعامل محفز لإضافة جزئ الماء إلى الرابطة الثلاثية .



والاستيتالدهيد مادة كيميائية رخيصة نظراً لسهولة الحصول عليها من الاستيلين الذي يحضر من خامات متوفرة مثل حجر الجير والكوك والماء أو من الميثان . وهناك عديد من المركبات الهامة تصنع من الاستيتالدهيد منها حمض أسيتيك ، DDT وبيوتادين .

والأستيتون : مذيب هام يستعمل في صناعة المفرعات والطلاءات والبلاستيك والأدوية والمطهرات وكمزيل للأصباغ . وتوجد مصادر تجارية متعددة لهذا المركب . حيث يحضر بتحفيز انتزاع الهيدروجين من كحول ايزوبروبيل يتوفر مباشرة من هيدرة بروبيلين .

وكميات كبيرة منه تصنع بعملية تخمر اكتشفت أثناء الحرب العالمية الأولى . والسكر المشتق من نشا الذرة أو المولاس عند تخميره بواسطة بكتريا يعطي 30% أستيتون ، 60% كحول بيوتيل عادي ، 10% كحول أئيلي كما أن الأستيتون منتج ثانوي في صناعة الفينول من هيدروبيروكسيد كيومين . وفي النهاية ينتج الأستيتون من حمض الخليك باستخدام الاكاسيد المعدنية كحوافز .

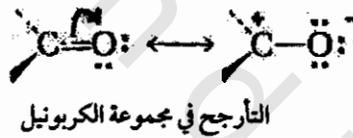


مجموعة الكربونيل :

التركيب الالكتروني لرابطة كربون-أكسجين المزدوجة تشبه رابطة كربون-كربون المزدوجة في أنها مكونة من مكونات سيجما وباي ذرة كربون الكربونيل ثلاثية الأبعاد كونها متصلة بأكسجين وذرتين اخرتين ولذلك فإن مداراتها من نوع sp^2 .

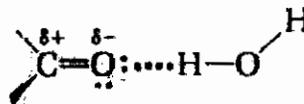
فالرابطة سيجها تنشأ من تطابق مدار sp^2 لذرة الكربون مع مدار p لذرة الأكسجين . وهي متماثلة حول المحور الموصل بين نواتي الكربون والأكسجين أما الرابطة باي فتنشأ من تطابق مدار p المتبقي وهو غير مهجن لذرة الكربون مع مدار p الآخر لذرة الأوكسجين وكتيجة لرابطة باي فإن الأكسجين وذرة الكربون والذرتين الأخرتين المتصلتين بها تقع في مستوى واحد والكترونات الرابطة باي أعلى وأسفل هذا المستوى . وعلى كل حال توجد نقطة اختلاف هامة بين الرابطة المزدوجة كربون-أكسجين وكربون-كربون .

فالرابطة المزدوجة كربون-أكسجين تتضمن ذرتين تختلفان كثيراً في السالية الكهربائية وعليه فإن الكترونات الارتباط لا يساهمان بالتساوي ولكن يتزاحان تجاه الأكسجين الأكثر سالية . ومجموعة الكربونيل يمكن وصفها بأنها هجين متأرجح لتركيبين متطرفين أحدهم تساهمي والآخر ذو قطبين مع إزاحة زوج الكترونات كلية نحو الأكسجين .

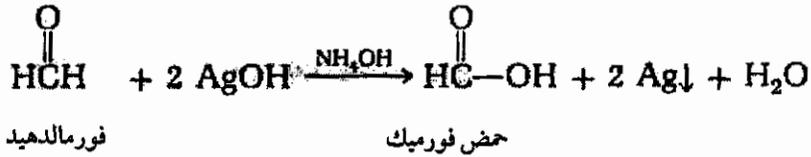


وطول الرابطة $C=O$ هو 1.24° فقط بينما في حالة الرابطة $C-O$ والتي في الأثيرات والكحولات ، فهي تبلغ حوالي 1.43° . وبسبب مجموعة الكربونيل القطبية فإن الألدهيدات والكيثونات لها درجة غليان أعلى من الهيدروكربونات المتساوية معها في الوزن الجزيئي .

ورابطة الهيدروجين في الألدهيدات والكيثونات النقية ليست هامة ولهذا السبب فإنها تغلي عند درجات أقل من الكحولات المتساوية معها في عدد ذرات الكربون وعلى كل حال فإن الأعضاء الأولى من السلسلة يحتمل أن تكون قد اكتسبت خاصية ذوبانها في الماء بتأثير رابطة الهيدروجين بين أكسجين الكربونيل وجزيئات الماء .



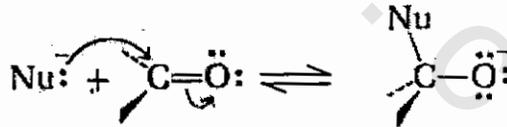
أو بصورة أقل دقة ولكنها أكثر سهولة في التذكر كما هو موضح في حالة الفورمالدهيد .



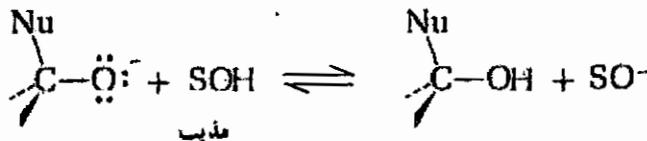
فإذا كان الإناء الذي يُجرى فيه الاختبار نظيفاً تماماً فإن الفضة تترسب على هيئة مرآة على سطح الزجاج . ويستعمل هذا التفاعل في عمل المرايا ، والألدهيد المستخدم غالباً هو الفورمالدهيد . والكيونات لا تتفاعل مع كاشف طولن .

(ب) تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية :

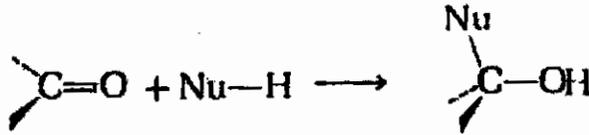
كربون الكربونيل لها قابلية الاستجابة للكواشف التي تمدها بزواج الكترونات أي نيوكليوفيل ، وذلك بسبب سحب الأكسجين للالكترونات ويقترّب النيوكليوفيل من كربون الكربونيل باتجاه عمودي على مستوى الكربونيل وتُزاح الكترونات باي إلى الأكسجين . وبذلك فإن كربون الكربونيل ذات الأبعاد الثلاثة أصلاً تصبح هرمياً رباعياً وإذا كان النيوكليوفيل أنيون فإن الناتج سوف يكون أنيون كما يلي :



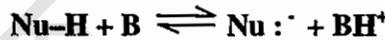
وإذا كان النيوكليوفيل جزيئياً متعادلاً فإن الناتج سوف يكون أيون ذا قطبين . وفي كلتا الحالتين فإن الناتج يحمل شحنة سالبة على الأكسجين ، ثم تستلم ذرة الأكسجين بروتون من المذيب الذي غالباً ما يحتوي على مجموعة هيدروكسيل (هيدروكسيليك) (كحول أو ماء أو حمض) .



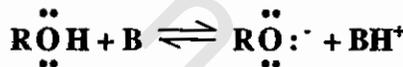
والنتيجة النهائية هي إضافة NuH إلى الرابطة C = O .



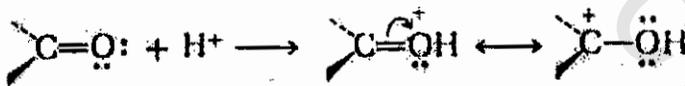
ولو أن هذه التفاعلات عكسية إلا أن التحولات اللاحقة للنتائج الأول للإضافة غالباً ما تؤدي إلى إتمام العملية . ويمكن تحفيز إضافة النيوكليوفيل إلى مجموعة الكربونيل بواسطة القواعد أو الأحماض . فالقواعد يمكنها تحويل النيوكليوفيل الضعيف إلى قوي وذلك بانتزاع بروتون .



وكمثال على ذلك تحويل كحول وهو نيوكليوفيل ضعيف إلى أيون ألكوكسيد وهو نيوكليوفيل قوي .



ونجد أن الأحماض تصلح أيضاً لتحفيز إضافة نيوكليوفيل ضعيف إلى مركبات الكربونيل وذلك عن طريق تزويد ذرة أكسجين الكربونيل بروتون مما يزيد افتقار كربون الكربونيل إلى الإلكترونات ويجعلها تحمل شحنة موجبة (أيون كربونيوم) .

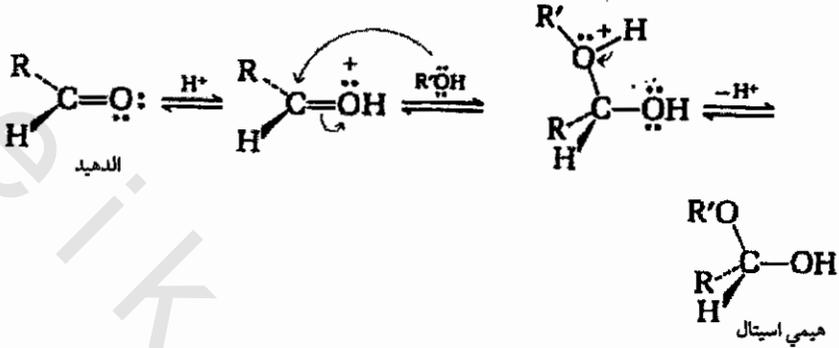


ويتوقف اختبار الحمض أو القاعدة كعامل حافز على نشاط النيوكليوفيل المعني ومركب الكربونيل . والكيثونات عموماً أقل نشاطاً من الألدهيدات في تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية وهذا يرجع إلى :

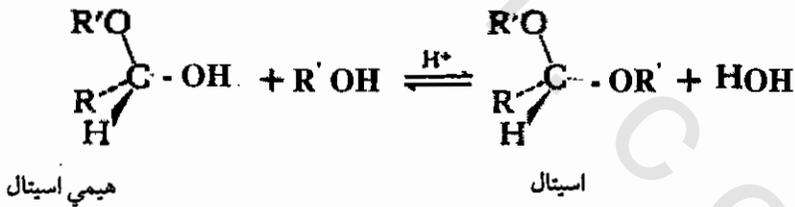
- (أ) مجموعتين R حول كربون الكربونيل أضخم من مجموعة R واحدة وذرة H .
- (ب) مجموعات R مانحة للإلكترونات بالمقارنة مع الهيدروجين وهذا يميل نحو معادلة الشحنة الجزئية على الكربون لدرجة أكثر في الكيثونات منها في الألدهيدات .

(ج) الأسييتال والكييتال :

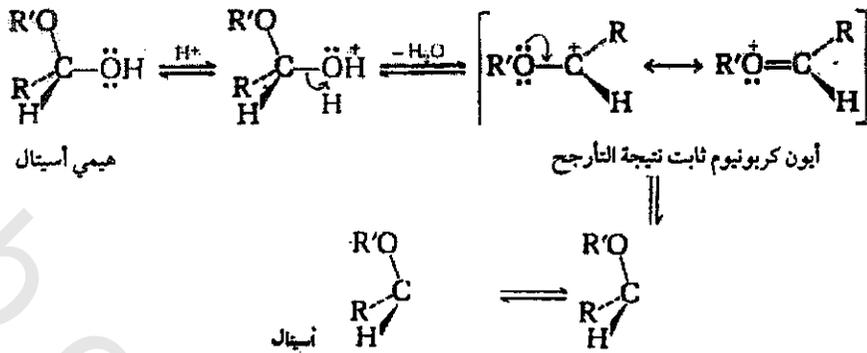
في وجود حمض كعامل محفز ، فإن زوج الالكترونات غي المشتركة على ذرة الأكسجين في الكحولات يمكن أن يعتبر نيوكليوفيل كافياً للتفاعل مع معظم الألدهيدات .



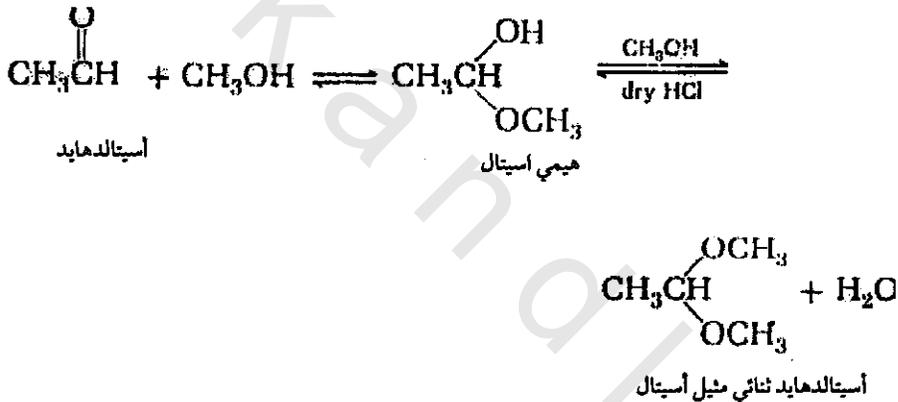
النتج هو هيمي أسييتال الذي يحتوي على المجموعات الفعالة لكل من الكحولات والأثيرات عند مجموعة الكربونيل الأصلية وهذه الإضافة انعكاسية . وفي وجود زيادة من الكحول يستمر التفاعل مع تكوين ماء وأسييتال .



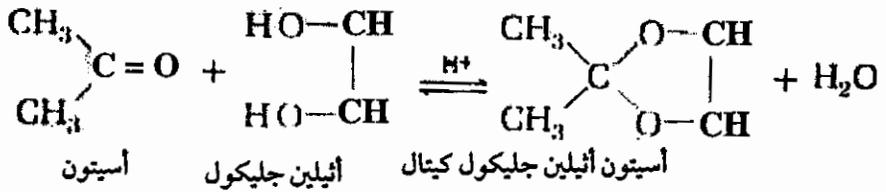
ويتضمن التفاعل إضافة بروتون إلى مجموعة هيدروكسيل هيمي أسييتال يتبعها فقدان ماء مكوناً أيون كربونيوم ثابت نتيجة للتأرجح ويتفاعل هذا الايون مع الكحول حيث يستعمل كمذيب غالباً ليعطي الناتج النهائي .



وتبين المعادلة التالية مثال محدد باستعمال أسيتالدهيد وميثانول :

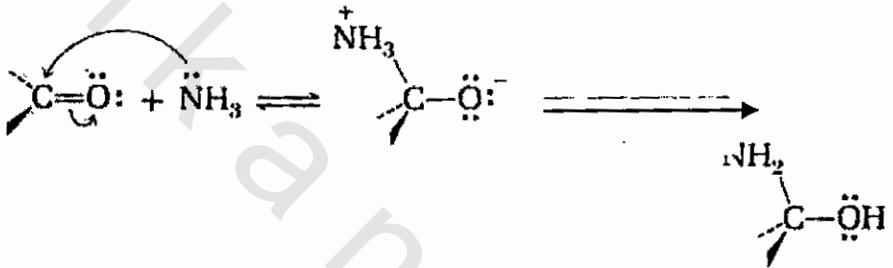


ويتضمن تركيب الأسيتال اثنين من الروابط الأثيرية على ذرة كربون واحدة . والأسيتالات كالأثيرات ثابتة تجاه القلوبات ولكن بما أن كل الخطوات في المعادلتين السابقتين انعكاسية فإن الأسيتالات سهلة الانشطار بالأحماض إلى مكوناتها من الألدريد والكحول . ومجموعات هيمي أسيتال وأسيتال تلعب دوراً هاماً في تركيب الكربوهيدرات . وتتفاعل الكيتونات مع الكحولات بطريقة مماثلة لتكوين كيتالات وإذا استعمل كحول جليكول فإن الناتج سوف يحتوي على تركيب حلقي كما يلي :

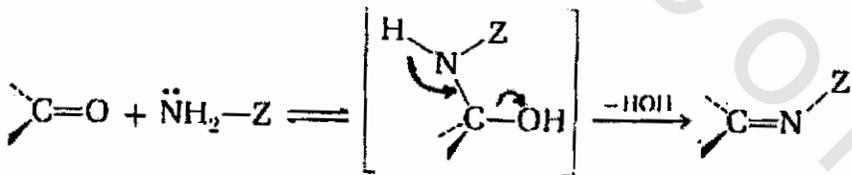


(د) مشتقات النتروجين للألديدات والكيوتونات

إن وجود زوج من الالكترونات غير المشتركة على النتروجين يمكن النشادر ومشتقاتها من العمل كنيوكليوفيل تجاه كربونيل المركب .



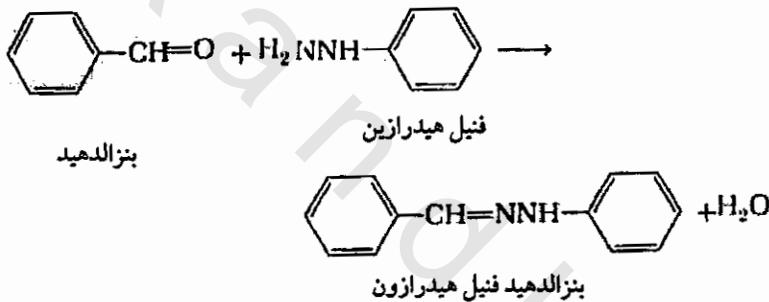
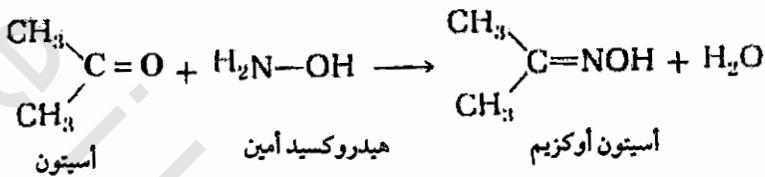
والتفاعل عكسي ونواتجه من النشادر نفسها غير ذات أهمية . ولكن التفاعل هام في بعض حالات مشتقات النشادر التي تكون فيها إحدى ذرات الهيدروجين قد استبدلت بمجموعات أخرى مختلفة . وفي هذه الحالات فإن الإضافة الأولية للنيوكليوفيل على مجموعة الكربونيل يتبعها انتزاع جزئ من الماء .



والاوكزيبات والهيدرازونات ومشتقاتها مثل فليل هيدرازون ، 4.2-ثنائي نيتروفينيل هيدرازون هي مركبات صلبة متبلورة ذات درجات انصهار مميزة يستفاد منها في تعريف المركب الكربونيل المعين .

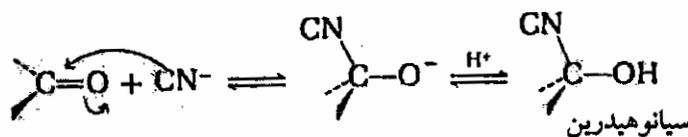
كما أن فينيل هيدرازين كاشف هام في التعرف على تركيب السكريات . والإيمينات حيث أحياناً تسمى قواعد شف وهي هامة في كثير من التفاعلات البيولوجية لاسيما في عمليات الهدم الغذائي للاحماض الأمينية والمركبات الكربونيلية الناتجة من البروتينات والكربوهيدرات على التوالي .

والمعادلتان التاليتان مثالان نمطيان لتكوين مشتقات النتروجين لمركبات الكربونيل .



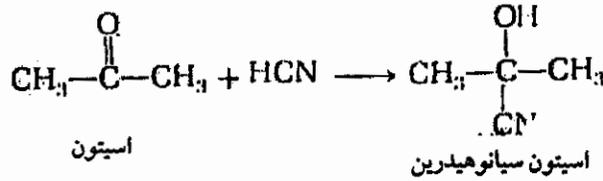
(ه) سيمانوهدرينات :

إضافة سيانيد الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل يؤدي إلى مجموعة من المركبات تسمى سيمانوهدرينات وهذه المركبات تحتوي على مجموعة سيانيد ومجموعة هيدروكسيل متصلة بنفس ذرة الكربون .



ويجري التفاعل غالباً بخلط مركب الكربونيل مع محلول مائي من سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم ثم إضافة حمض معدني ببطء . وخطوات هذا التفاعل إنعكاسية والإتزان يجذب

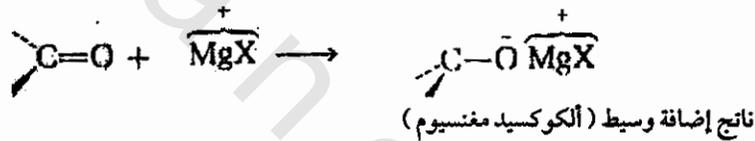
النواتج التي تكون فيها المجموعات المتصلة بكاربون صغيرة إلى حد ما ، كما هو الحال في الألدهيدات والمثيل كيتونات .



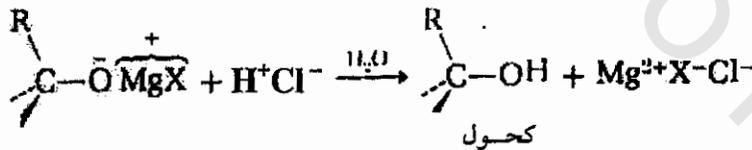
ومركبات السيانوهيدرين مفيدة كوسيط في تخليق انواع من المنتجات الطبيعية مثل الأحماض الهيدروكسيلية والأحماض الأمينية والسكريات .

(و) إضافة مركبات جرينيارد :

تتفاعل مركبات جرينيارد عادة مع مركبات الكربونيل بواسطة الإضافة النيوكليوفيلية .

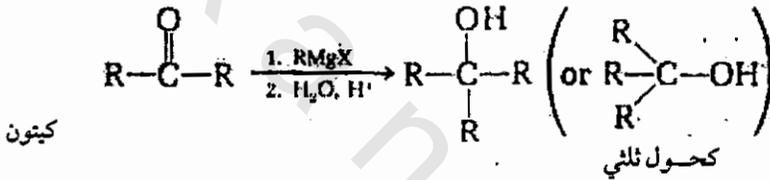
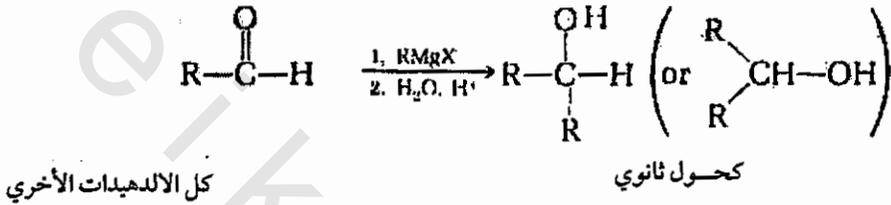
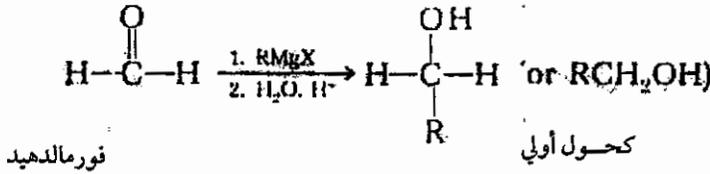


ويجري التفاعل بإضافة محلول أثيري للألدهيد أو الكيتون ببطء إلى مركب جرينيارد . وغالباً ما يكون التفاعل طارداً للحرارة ويتم عند درجة حرارة الغرفة . وبعد الانتهاء من إضافة مركب الكربونيل يتم التحلل المائي لمركب الإضافة الوسيط وهو الكوكسيد مغنسيوم غالباً في وجود حمض للحصول على الكحول .

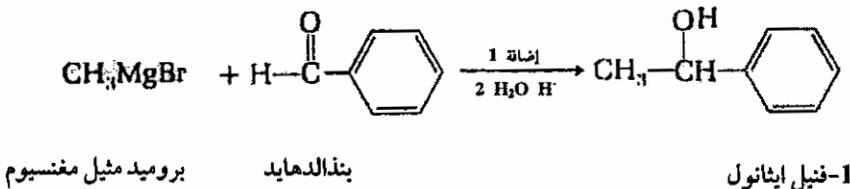
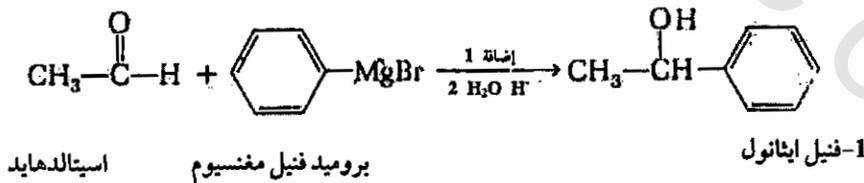


وهذا التفاعل متعدد الجوانب ويمكن باختبار كاشف جرينيارد والألدهيد أو الكيتون المناسب تخليق أي كحول . ويعتمد نوع الكحول الناتج على اختيار مركب الكربونيل فالفورمالدهيد حيث تتصل مجموعة الكربونيل بذرتي هيدروجين يعطي كحولات أولية

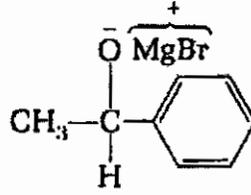
والألدهيدات الأخرى تعطي كحولات ثانوية بينما تعطي الكيتونات كحولات ثلثية .



وعندما تكون مجموعات R غير متطابقة فإنه يمكن تخليق كحول معين بأكثر من طريقة باختبار المخاليط المناسبة من مركب الكربونيل وكاشف جرينيارد - فمثلاً: 1- فينيل إيثانول يمكن تحضيره من الاسيتالدهيد وبروميده فينيل مغنسيوم أو من بنزالدهيد وبروميده ميثيل مغنسيوم .



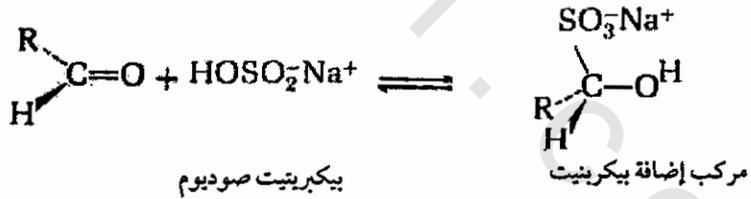
ومركب الإضافة الوسيط المتكون في الخطوة الأولى يكون متماثلاً في كلا الحالتين



وبالتحلل المائي ، في الخطوة الثانية من تسلسل التفاعل ، يعطي الكحول المرغوب . والاختيار بين المواد المتفاعلة يبني على أساس مدى توفرها وكلفتها أو ربما يكون على أساس كيميائي . فمثلاً بما ان التفاعل يتضمن مهاجمة نيوكليوفيلية على كربون الكربونيل فإنه يمكن الاسراع في الحصول على الناتج باختيار مركب الكربونيل الذي له اصغر مجموعات .

(ز) مركبات ناتجة عن إضافة بيكبريتيت (Bisulfite) :

تتفاعل الالدهيدات وبعض الكيتونات غير المعاقة فراغياً بوجود مجموعات كبيرة متصلة بذرة كربون الكربونيل مع محلول مائي مشبع من بيكبريتيت الصوديوم لتعطي نواتج إضافة متبلورة بيضاء . ووجود زيادة من البيكبريتيت تزيح الاتزان إلى اليمين .



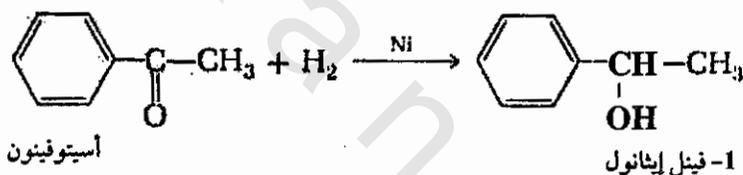
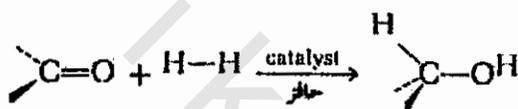
ويمكن إعادة تحويل مركبات الإضافة بسهولة إلى مركبات كربونيل بمعاملتها بحمض أو قاعدة . لذا فإن مركبات إضافة البيكبريتيت تستعمل لفصل الألدهيدات من مخاليط المركبات الأخرى ويستعمل مركب الفورمالدهيد الصلب كطريقة لنقل أو تخزين الألدهيد الغازي .

وهناك اختبار كيميائي للألدهيدات يبني على أساس إضافة البيكبريتيت . وفوكسين هو صبغة تعطي مادة عديمة اللون اذا عوملت بثاني أكسيد الكبريت . وعند معاملة هذا

الكاشف بالدهيد يتكون مركب جديد ملون ويتغير المحلول من عديم اللون إلى اللون الوردي وهذا ما يعرف باختبار شيف للألدهيدات .

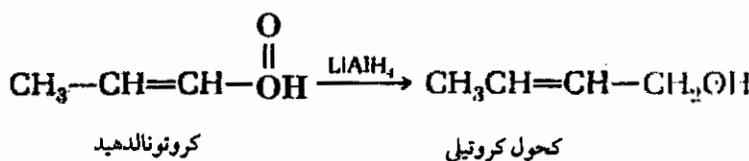
(ح) الاختزال :

ويمكن اختزال الألدهيدات والكيونات إلى الكحولات المقابلة اما بالدرجة المحفزة تحت ضغط أو بكواشف كيميائية مختزلة . والدرجة تتطلب عاملاً محفزاً مثل النيكل أو كروميت النحاس ويمكن تصورها على انها إضافة هيدروجين إلى مجموعة الكربونيل .

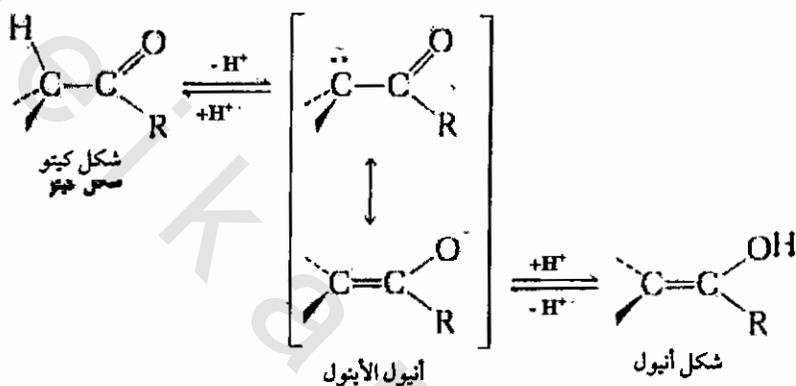


وحديثاً استعملت هيدريدات العناصر كمواد مختزلة في الكيمياء العضوية على نطاق واسع واكثر هذه المواد شيوعاً هو هيدريد ليثيوم المنيوم (LiAlH_4) وهيدريد بورن صوديوم (NaBH_4) . والاختزال يتم مهاجمة نيوكليوفيلية للهيدريد على ذرة كربون الكربونيل .

وحيث أن الرابطة المزدوجة كربون - كربون لا تهاجم بسهولة بالنيوكليوفيلات ، فإن هذه الكواشف يمكن ان تختزل الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين إلى الكحول المقابل بدون التأثير على الرابطة المزدوجة كربون - كربون .



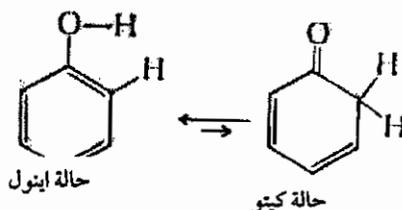
وأنيونات الاينولات تتركز غالبية شحنتها السالبة على الأكسجين لذلك فهي هجين متأرجح حيث تحمل كربون ألفا نسبة صغيرة من الشحنة . وعند تحميص محلول من أنيون الاينولات فإن الأيون يمكن أن يستقبل بروتون اما على كربون ألفا معطياً مركب الكربونيل الأصلي أو على الأكسجين معطياً أنيول .



ومركبات الكربونيل المحتوية على ذرة هيدروجين ألفا تكون في حالة اتزان مع الاينول المقابل من خلال انيون الاينولات . ويشار إلى شكل الكربونيل بشكل كيتو . وتعرف هذه الظاهرة بكيتو- اينول توتوميرزم . وهي مختلفة عن التآرجح لأن اشكال كيتو- اينول تختلف في وضع ذرة الهيدروجين وأيضاً في توزيع الالكترونات .

وبسبب رابطة O-H فإن الاينولات عموماً تكون اكثر حمضية من اشكال كيتو المناظرة . التفاعلات التي تؤدي حتماً إلى اينول نجد انها تعطي ناتج كربونيل . ومعظم الألدهينات والكيتونات توجد بصفة عالية في شكل كيتو كما مثلاً في الأسيتون العادي يوجد فقط 0.0003% اينول .

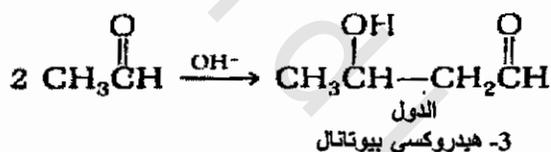
وعلى العموم فهناك بعض الاينولات الثابتة معروفة واكثرها شهرة هي الفينولات وهنا فإن تركيب كيتو يُحل استقرار الحلقة الأروماتية الناتج عن التآرجح .



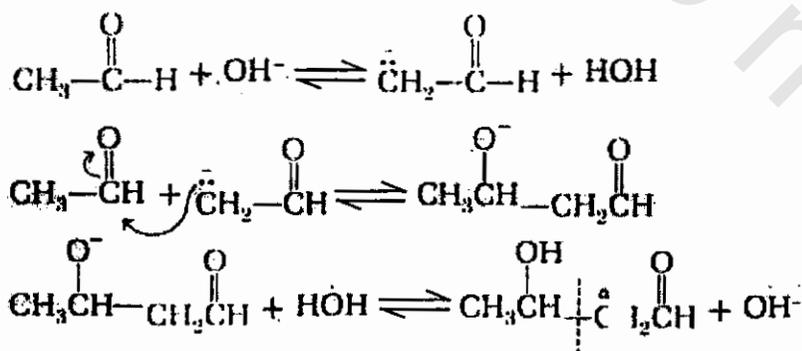
وتخضع الألدهيدات والكي-tonات المحتوية على ذرة هيدروجين ألفا لتفاعلات هامة كثيرة من خلال ما تحتويه من انيونات الاينولات وفي العادة تبدأ هذه التفاعلات في وجود قاعدة .

تكاثف الدول :

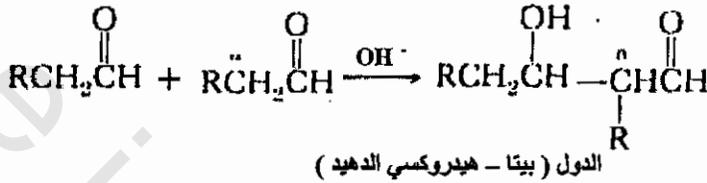
يمكن لأنيونات الاينولات أن تعمل كنيوكليوفيلات في تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة كربون-أكسجين . وهذا التفاعل مفيد في التخليق لأن تكوين رابطة كربون-كربون جديدة تسمح ببناء جزيئات كبيرة من أخرى صغيرة فمثلاً عند معاملة الأستالدهيد بقاعدة نحصل على ناتج الدول به اربع ذرات كربون .



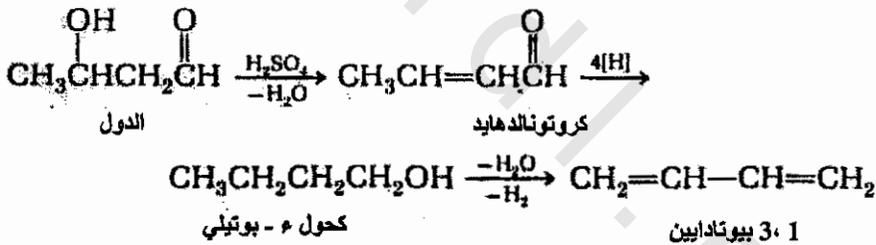
وتتضمن خطوات ميكانيكية التفاعل تكوين أنيون الاينولات بواسطة حافز قاعدي وهجوم نيوكليوفيلي لهذا الأنيون على مجموعة الكربونيل لجزئ الدهيد آخر ثم تثبيت الألكوكسيد الناتج باستخلاص بروتون من المذيب كما يلي :



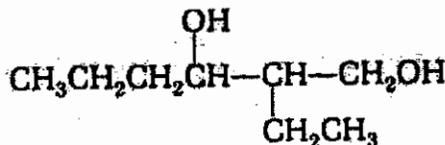
والخط المتقطع في الصيغة النهائية يوضح ان ذرة الكربون ألفا لاحدى جزيئات الألدheid أصبحت مرتبطة بذرة الكربون التي كانت أصلاً ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل لجزئ الدهيد آخر . والناتج هو بيتا - هيدروكسي الدهيد . وعند استعمال الدهيد عالٍ فإن التفرغ ينتج على كربون ألفا للألدول الناتج :



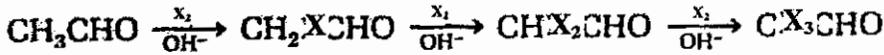
والألدولات مفيدة في التخليق . وهي أسهل بكثير في انتزاع الماء من اغلب الكحولات وذلك لان الرابطة المزدوجة في الألدheid غير المشبع الناتج تكون متبادلة مع مجموعة الكربونيل ويمكن تحويلاً لآستيتالدهيد على نطاق تجاري إلى كروتونالدهيد ، 1- بيوتانول إلى بيوتاديين عن طريق تكاثف الدول .



ويمكن اختزال الألدولات إلى 1 ، 3- دايل . طارد البعوض أي 2- أثيل هكسان 3،1- دايل يخلق من ٤- بيوتير الدهيد عن طريق الألدول -R = CH₃CH₂ بالاختزال المحفز باستعمال الهيدروجين والنيكل .



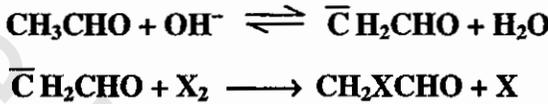
2- أثيل هكسان - 1، 3- دايل (6-12)



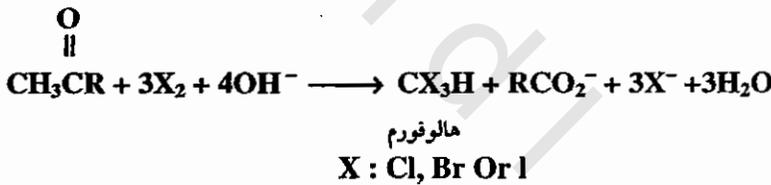
استبدالهايد

ثلاثي هالو استبدالدهيد

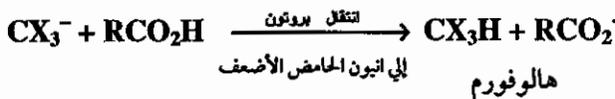
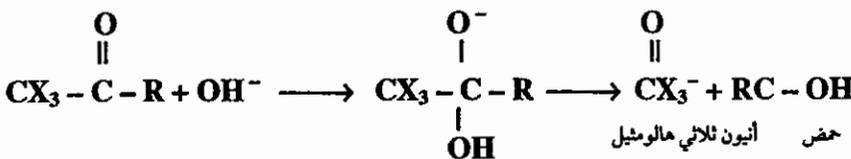
حيث يتكون كل استبدال من خطوتين وهما تكوين أنيون الاينولات يتبعه تفاعل هذا الأنيون مع جزئ الهالوجين .



والرابطة بين كربون الكربونيل وكربون - ألفا ثلاثية الهالوجين تضعف بالتأثير الانتقالي المعاكس لكل من الهالوجينات وذرة الأكسجين المتصلة بذرات الكربون هذه ولهذا فهي تنشط بسهولة بتأثير قاعدة قوية ويكون الهالوفورم وهو ثلاثي هالوميثان ، أحد النواتج ، والنتائج العضوي الاخر هو أنيون حمض عضوي ونلخص تفاعل الهالوفورم كما يلي :



والخطوات الأولى في التفاعل هي استبدال ذرات ألفا هيدروجين الثلاث في مجموعة المثيل بذرات هالوجين . اما الخطوة الاخيرة فهي انشطار رابطة كربون - كربون عند الخط المتقطع تبعاً للميكانيكية التالية :



وتفاعل الهالوفورم يستخدم عادة كإختبار الأيودوفورم للمجموعة $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{R}$. وفي هذا الاختبار يعامل مركب الكرويونيل المراد اختباره بيود وقاعدة . وإذا كان المركب هو مثل كيتون ينفصل الأيودوفورم Cl_3H على هيئة راسب اصفر متبلور .

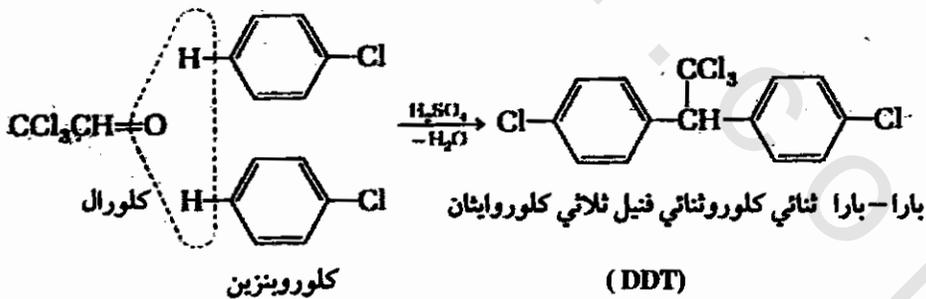
ويمكن التعرف عليه بسهولة برائحته الطيبة ودرجة انصهاره 119° وحيث إن المحاليل القلوية للهالوجينات هي عوامل مؤكسدة جيدة فإن الكحولات ذات التركيب $\text{R} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ تعطي أيضاً نتائج موجبة حيث أنها تتأكسد أولاً إلى مثل كيتون ثم يستمر التفاعل بالطريقة العادية .

وبالطرق التي تتجنب استعمال قاعدة فإنه يمكن تكوين مركبات كربونيل ثلاثي ألفا-هالوجين . أهم هذه المركبات من الناحية التجارية هو الكلورال وهو ثلاثي كلورواستيلالدهيد، ويتيح صناعياً من كحول أثيلي وكلور .



كلورال

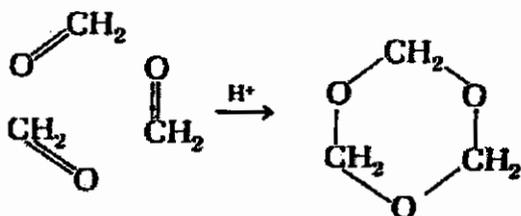
والكلورال يعطي هيدرات $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})$ وهي تستخدم في الطب كمنوم . كما يستعمل غالبته كأحد المواد الخام في تخليق DDT .



بوليمرات من الالدهيدات :

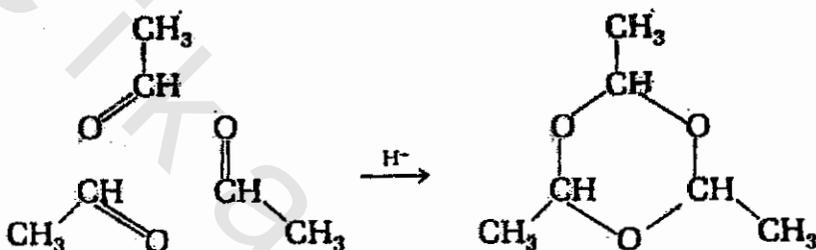
تكون الأفراد الأولى من الالدهيدات في وجود حمض مخفف ترايماً حلقياً لا يحمل أي صفات الدهيدية الا انه يمكن نحلله بالحرارة أو الأحماض ليعطي الالدهيد المقابل . وكما هو

الحال في مركبات إضافة اليكبريتيت فإن هذه البوليمرات تستعمل كوسيلة مريحة لخنز أو نقل الالدهيدات .



فورمالدهيد

ثلاثي أوكسان (تريوكسان)



اسيتالدهيد

بارالدهيد

والفورمالدهيد يكون أيضاً بوليمراً مستقيماً ذا وزن جزيئي قليل يسمى بولي أوكسي مثيلين أوبارا فورمالدهيد وذلك بالتبخير البطيء لمحلول الالدهيد في الماء .



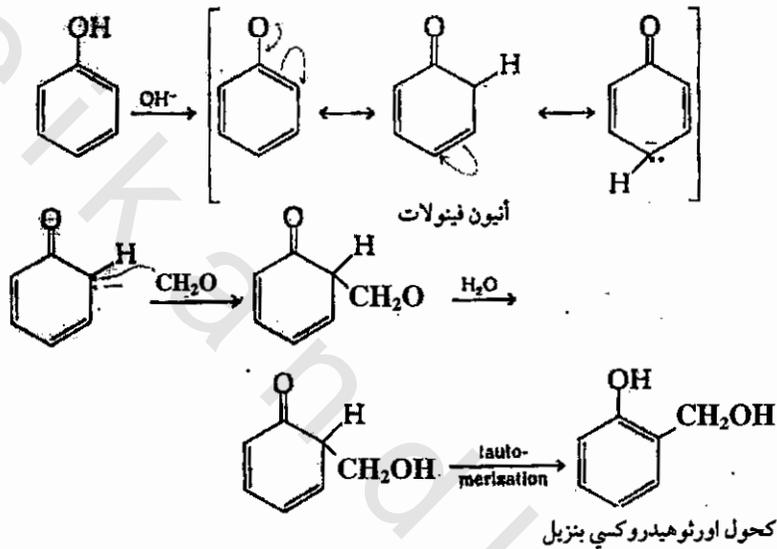
بارافورمالدهيد

والانتزاع الكامل للماء يسمح باستمرار البلمرة معطية بوليمراً ذا وزن جزيئي عالٍ . وهذا المركب يتحلل بالتسخين إلى الفورمالدهيد ونلاحظ انه بالرغم من ان ذرات الكربون الداخلية لها تركيب الاسيتال فإن ذرات الكربون الطرفية لها تركيب هيمي اسيتال .

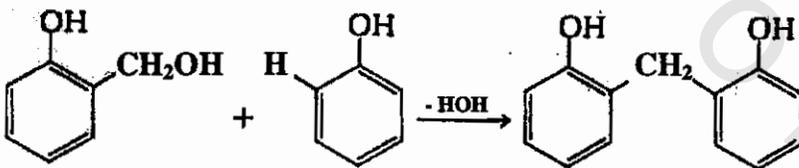
وإذا كانت ذرات الكربون الطرفية في صورة استرات لوقايتها فإن البوليمر الناتج يكون ثابتاً ويمكن تشكيله في صور ذات استخدامات مفيدة . وهذا المنتج يسوق تحت الاسم التجاري ديلرين .



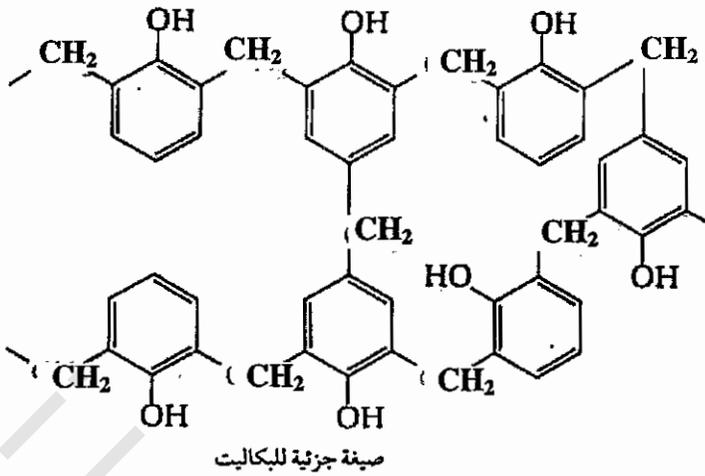
ويتفاعل الفورمالدهيد مع الفينولات في وجود قاعدة كعامل محفز معطياً مجموعة هامة من البوليمرات تسمى بكاليت والمرحلة الأولى للتفاعل هي إضافة نيوكيلوفيلية لأنيون اينولات الفينول إلى الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين في الفورمالدهيد .



والنتيجة الأولى هو كحول أورثو لو بارا هيدروكسي بنزيل الذي يتفاعل مع الفينول بانتزاع عناصر الماء لتكوين قنطرة ميثيلين CH_2 - بين حلقتين أروماتيتين .



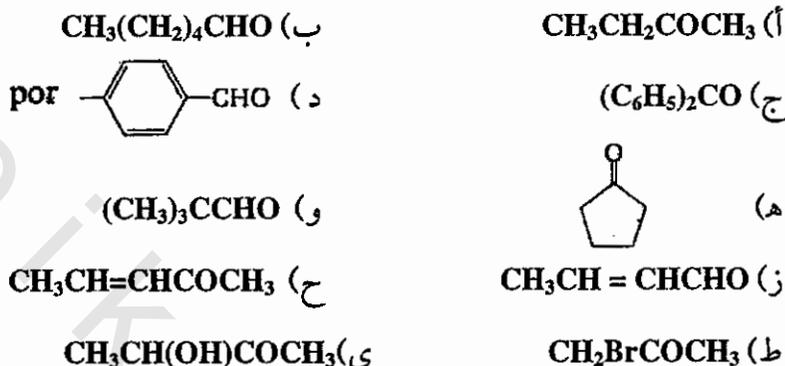
ويستمر مثل هذا التكاثف وفي وضع أورثو وبارا بالنسبة لمجموعات هيدروكسيل الفينولية لبناء بوليمرات ذات سلسلة طويلة وروابط متقاطعة كما هو موضح بالمعادلة الجزئية للباليت أي مجموعة الميثيلين مشتقة من الفورمالدهيد وباقي البوليمر من الفينول .



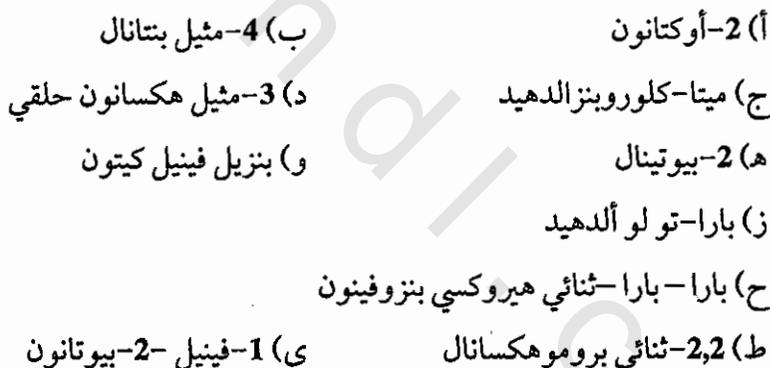
ويمكن الحصول على درجات مختلفة من البلمرة والارتباط المتقاطع بضبط ظروف التفاعل وإضافة فينولات مستبدلة . ولدائن فينول - فورمالدهيد لها استعمال تجاري في الطلاء الوقائي والخشب المقوي والمنتجات المشكّلة .

الأسئلة

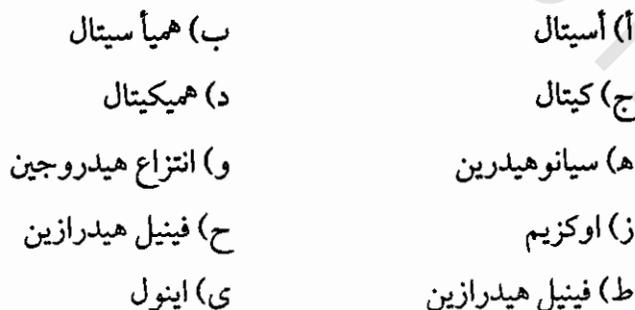
1- اكتب أسماء كل من المركبات التالية :



2- اكتب صيغاً تركيبية مما يأتي :



3- اكتب تعريفاً أو مثالاً للمصطلحات الآتية :



4- اكتب معادلة التفاعل ، إن وجد ، لبنزالدهيد مع كل مما يأتي واكتب اسم الناتج العضوي :

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| (أ) كاشف تولن | (ب) هيدروكسيلا مين |
| (ج) هيدروجين ، نيكل | (د) بروميد اثيل مغنسيوم ثم H_3O^+ |
| (هـ) فينيل هيدرازين | (و) بيكبريتيت صوديوم |
| (ز) ايون سيانيد ، ايون هيدروجين | (ح) ميثانول ، غاز HCl جاف |
| (ط) اثيلين جليكول ، ايون هيدروجين | (ي) هيدريد ليثيوم الومنيوم . |

5- اكتب معادلات لتحضير مركبات الكربونيل التالية :

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| (أ) 2-بنتانول من كحول | (ب) بتانال من كحول |
| (ج) هكسانون حلقي من فينول | (د) اسيتون من يروباين |
| (هـ) بارا-كلوربنزالدهيد من طولوين | (و) أوكتانال من 1-هبتين |

6- ما هو الاختبار الكيميائي البسيط الذي يمكن ان يميز بين المركبات في الازواج التالية :

- | | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| (أ) 2-بنتانول و 3-بنتانول | (ب) هكسانال و 3-هكسانون |
| (ج) كحول بنزيل وبنزالدهيد | (د) بنتانول حلقي و 2-بنتينون حلقي |
| (هـ) ميثانول وإيثانول | |

7- اكتب معادلات تفاعل كل مما يأتي مع بروميد ميثيل مغنسيوم يتبعه تحلل بمحلول حمض

من الماء :

- | | |
|----------------|------------------|
| (أ) اسيتالدهيد | (ب) فورمالدهيد |
| (ج) اسيتوفينون | (د) هكسانون حلقي |

8- مستعملاً كاشف جرينيارد وألدهيد أوكيتون مناسب بين كيف يمكن تحضير كل مما يأتي :

أ) 1-بتانول

ب) 3-بتانول

ج) 2-مثيل -2-بيوتانول

د) 1-سيكلوبنتيل سيكلوبنتانول

هـ) 1-فينيل -1-بروبانول

و) 3-بيوتين -2-اول

9- بين بالمعادلات أنه عند تحضير كحول من كاشف جرينيارد وألدهيد أوكيتون يكون النصوص التالية الحقيقية :

أ) 1-بيوتانول يمكن عمله من نوع واحد فقط من اتحاد الكواشف .

ب) 2-بتانول يمكن عمله من نوعين مختلفين من اتحاد الكواشف

ج) 3-مثيل -3-هكسانول يمكن عمله من ثلاثة أنواع

10- اكتب مثال خاص للآتي :

أ) كحول ثانوي يمكن عمله بنوع واحد فقط من اتحاد كاشف جرينيارد وألدهيد

ب) كحول ثلثي يمكن عمله بنوع واحد فقط من اتحاد كاشف جرينيارد وكيون

11- اكتب معادلات لكل من التفاعلات التالية :

أ) برويونالدهيد ، أيون هيدروكسيل ، حرارة

ب) اثيل فيتيل كيتون ، بروم ، قاعدة

ج) بتانول حلقي ، جزئين من البروم ، قاعدة

د) 3-بتينون حلقي ، هيدريد ليشيوم الومنيوم

هـ) فينيل -بروبيل كيتون ، مملغم زنك ، حمض هيدروكلوريك

12- عمل هكسانون حلقي بميثوكسيد صوديوم في وجود زيادة كبيرة من ديوتروميثانول (CH_3OD) كمذيب . وزاد الوزن الجزيئي للهكسانون الحلقي المسترجع اربع وحدات كتلة ذرية عن الهكسانون الحلقي العادي. ما هو تركيب الهكسانون الحلقي المسترجع . اشرح بالمعادلات كيف تكون .

13- يتفاعل بروميد الألكيل مع مغنسيوم في أثير حتى يتكون كاشف جرينيارد الذي يتفاعل مع الماء معطياً بيوتان ومع اسيتالدهيد ليعطي بعد التحلل المائي 3-مethyl-2-بتانول اكتب الصيغة لبروميد الألكيل والمعادلات لكل التفاعلات المذكورة .

14- يتفاعل مركب (أ) مع بروميد ميثيل مغنسيوم ليعطي بعد التحلل المائي مركب (ب) وعند تأكسد مركب (ب) بحمض كروميك يعطي مركب (ج) صيغته C_5H_{10} الذي يعطي ناتج متبلر مع 4,2-ثنائي نيتروفينيل هيدرازين ويعطي اختبار أيودوفورم موجب اكتب صيغ المركبات أ - ج والمعادلات للتفاعلات المذكورة .

15- باستخدام تكثف الدول كخطوة اولى متبوعاً بأية تفاعلات أخرى ضرورية بين المعادلات كيف يمكن تحضير المركبات التالية :

(أ) 2-أثيل-2-هكسينال

(ب) 2-مethyl-3,1-بتانديول

(ج) 3-فينيل-1-بروبانول

(د) 4-مethyl-4-بتانول-2-أون

(هـ) 2-مethyl-3-فينيل بروبينال