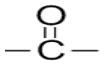
-7-

المركبات الكربونيلية

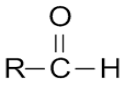
الالدهيدات والكيتونات

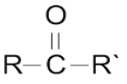
توجد هذه المركبات بشكل كبير وواسع في الطبيعة. إذ إنَّ معظم المركبات الحيوية والمستحضرات الصيدلانية تحتوي في جزيئاتها على مجموعة كربونيلية.

تتميز الالدهيدات والكيتونات باحتوائها على الزمرة الوظيفية 

ومعظمها مركبات متوسطة بالتفاعلات الحيوية كما تعد أيضاً مركبات متوسطة في اصطناع الكثير من المواد الصيدلانية والعديد من المواد الصناعية .

تصنف المركبات الكربونيلية إلى مجموعات على أساس الخواص الكيميائية لكل مجموعة:

المجموعة الاولى : الالدهيدات 

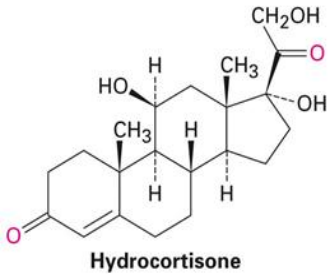
المجموعة الثانية: الكيتونات 

المجموعة الثالثة : الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها هي:

الاسترات كلوريدات الحموض بلا ماء الحموض الاميدات

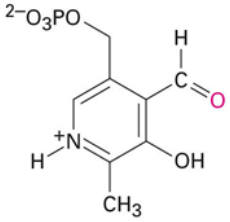
العديد من المركبات التي تحتاجها الكائنات الحية هي عبارة عن الدهيدات وكيتونات فعلى سبيل المثال:

- الهيدروكورتيزون (مضاد التهاب ستيروئيدي) : هو مركب ستيروئيدي يفرز من قشر الكظر ويملك 21 ذرة كربون ، مهمته تنظيم استقلاب الدسم والبروتينات والكربوهيدرات .



Hydrocortisone

- البيردوكسال فسفات من أهم الأمثلة عن الالدهيدات عبارة عن كو أنزيم يتداخل في عدد كبير من التفاعلات الاستقلابية بجسم الانسان ويتم تصنيفه ابتداء من B_6.



Pyridoxal phosphate (PLP)

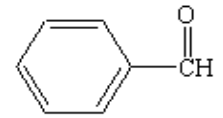
1-7 الألدهيدات

في جميع الألدهيدات تكون إحدى الزمر المرتبطة بكربون الزمرة الكربونيلية هي (H).

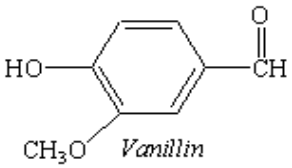
إن الألدهيدات تحمل على ذرة الكربون الألدهيدية ذرة هيدروجين واحدة عدا الفورم ألدهيد (ألدهيد النمل) الذي يحمل ذرتي هيدروجين وتختزل إلى CHO وتعرف باسم جذر الفورميل

1-1-7 تصنيف الألدهيدات :

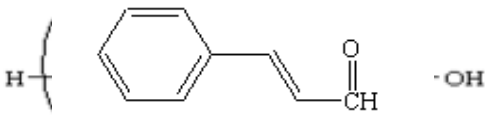
- ألدهيدات مفتوحة: RCHO
- ألدهيدات عطرية : ArCHO



Benzaldehyde



Vanillin



Cinnamaldehyde

2-1-7 تسمية الالدهيدات

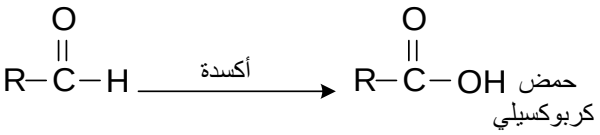
أولاً: التسمية الشائعة :

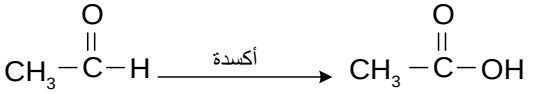
نمط التسمية الشائع: يشار إلى الألدهيدات – والحدود الأولى منها خاصة – في هذا النمط من التسمية بالاسم الشائع للحمض الذي تعطيه عند أكسدتها بعد وسمه بكلمة ألدهيد:

الفورم ألدهيد: ألدهيد النمل	H-CHO
الأسيت ألدهيد: ألدهيد الخل	CH_3-CHO
الإيزوبوتير ألدهيد: ألدهيد الزبدة	$(CH_3)_2$CH-CHO

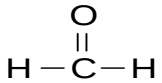
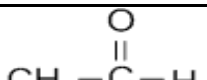
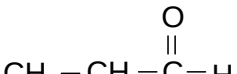
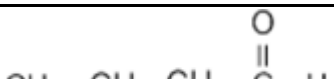
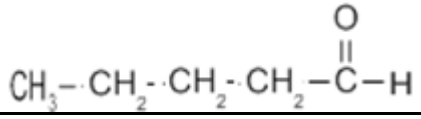
ويشار إلى مواضع الفروع الجانبية أو المتبادلات بحروف يونانية على اعتبار الكربون – α هو الكربون المجاور للزمرة الألدهيدية:

β- هيدروكسي البوتير ألدهيد CH_3^{γ}-$CHOH^{\beta}$-CH_2^{α}-CHO

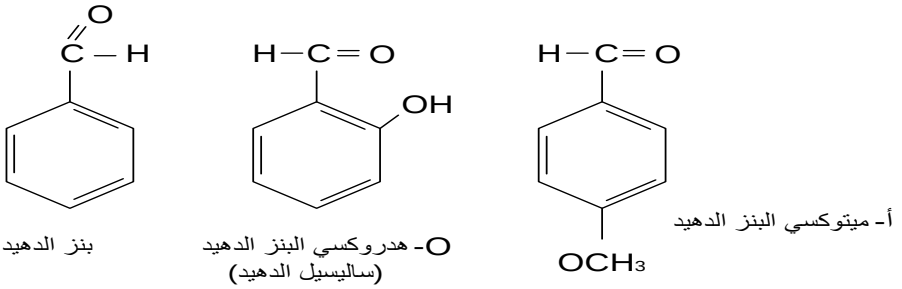




ألدهيد الخل أو الأسيت ألدهيد — حمض الخل - الأستيك اسيد

التسمية حسب جنيف	التسمية الشائعة		
الفحم الهدرجيني+آل	المركب	الحمض الكربوكسيلي	ألدهيد + جذر أسيلي
الميتانال		حمض النمل – الفورميك أسيد	ألدهيد النمل أو الفورم ألدهيد
إيتانال		حمض الخل – الأستيك أسيد	ألدهيد الخل أو الأسيت ألدهيد
بروبانال		حمض البروبيون	البروبيون ألدهيد
بوتانال		حمض الزبدة – بوتيريك أسيد	ألدهيد الزبدة أو بوتر ألدهيد
بنتانال		حمض الفاليريك	فالير ألدهيد

تسمى الألدهيدات العطرية كمشتقات للبنز ألدهيد

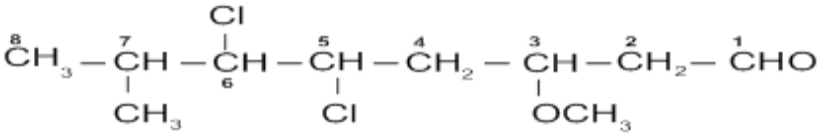


ثانياً :التسمية حسب IUPAC :

- تسمى باسم الفحم الفحم الهيدروجيني المشتق منه بزيادة آل

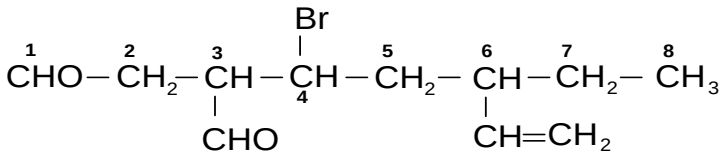
علما بأن الزمرة الألدهيدية تشكل دائماً طرف السلسلة (أي CHO توافق الرقم 1 ويمكن حذف هذا الرقم إذا كانت الزمرة الألدهيدية هي الزمرة الوظيفية الوحيدة).

- تراعى في حال وجود متبادلات قواعد الـ IUPAC المتبعة في تسمية الألكانات والأغوال وغيرها...



6,5 ثنائي كلور - 3 ميتوكسي - 7 - ميتيل الأوكتانال

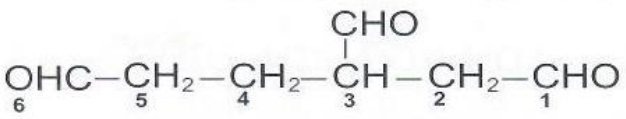
❖ قد توجد أحياناً الزمرة الألدهيدية كمتبادل في وسط السلسلة، وعندها تسمى (فورميل) كما في المثال التالي:



4 بروم - 3 فورميل - 6 ڤينيل الأوكتانال

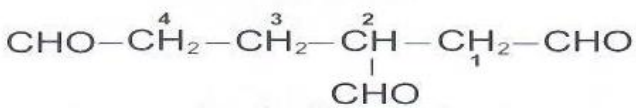
أما إذا كانت الزمرة الالدهيدية الثانية تدخل في طول السلسلة الكربونيلية الرئيسية فتسمى (دي آل)

مثال :



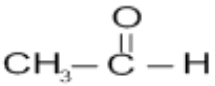
3- فورميل هساندیآل (1،6)

كما يمكن تسمية المركبات متعددة الألدهيد المفتوح والذي يحتوي على أكثر من زمرتين ألدهيديتين مثبتتين على سلسلة غير متفرعة بإضافة عبارة ثلاثي الكربالدهيد أو رباعي الكرالدهيد إلى أطول سلسلة تحتوي العدد الأعظمي من الزمرة الألدهيدية . مع الأخذ بعين الاعتبار أن لا يحتوي اسم وترقيم السلسلة الرئيسية على الزمر الالدهيدية.



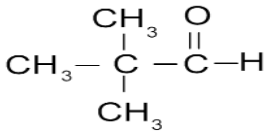
4،2،1 البوتان ثلاثي الكربالدهيد

ثالثاً: التسمية حسب نمط نواتج تبادل مع الأسيت الألدهيد :



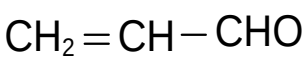
نتبع فيه نفس القواعد التي نتبعها مع جميع المركبات في هذا النمط من التسمية، مع اعتبار الأسيت الألدهيد النواة في التسمية ونضعها في نهاية الاسم مسبوقة بأسماء الجذور المرتبطة.

- **أمثلة على التسمية:**

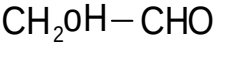


2,2 ثنائي ميتيل البروبانال (حسب جنيف)

ثلاثي ميتيل الأسيت ألدهيد (حسب نواتج التبادل)

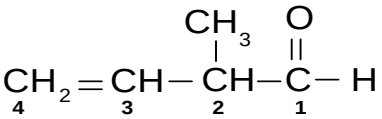


بروبن 2 ال (حسب جنيف) أو أكرولين (شائعة) ، ميتيلين الأسيت ألدهيد (شائعة) .

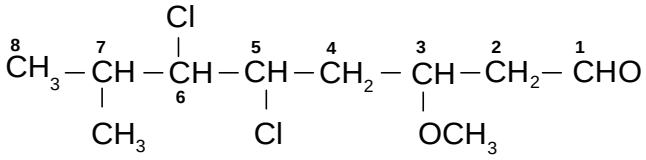


هدروكسي إيتانال أو هدروكسي الأسيت ألدهيد

2 ميتيل البوتن . 3 آل (حسب جنيف)



ميتيل ڤينيل الأسيت ألدهيد (حسب نواتج التبادل)

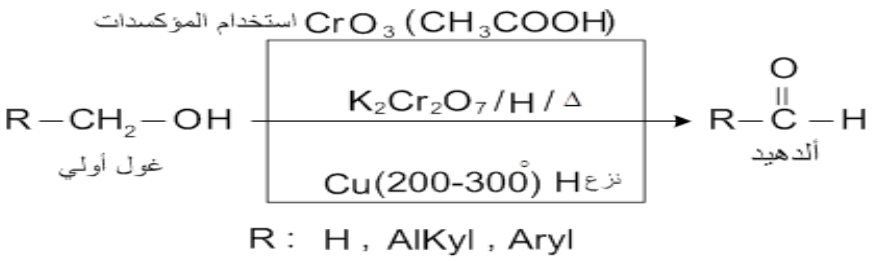


6,5 ثنائي كلور - 3 ميتوكسي - 7 - ميتيل الأوكتانال

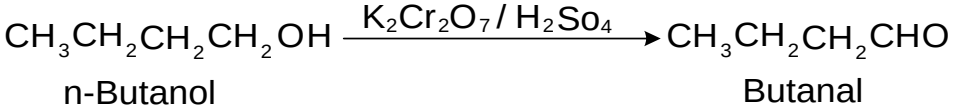
7-1-3- تحضير الألدهيدات

1. أكسدة الأغوال الأولية
2. التحلل الأوزوني للألكنات
3. إرجاع روزنمند
4. أكسدة التولوين
5. تفاعل ريمر- تايمان: Riemer- Tiemann
6. طريقة غاترمان كوش: (ألدهيد عطرية)
7. طريقة استيفان إرجاع النتريلات كلور القصديري ZnCl4
8. اصطناع أوكسو (الكربلة)
9. حلمهة ناتج ضم كواشف غرينيار إلى حمض سيان الهيدروجين

1- أكسدة الاغوال

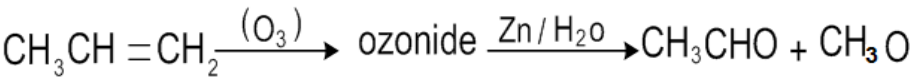


R : H , AlKyl , Aryl



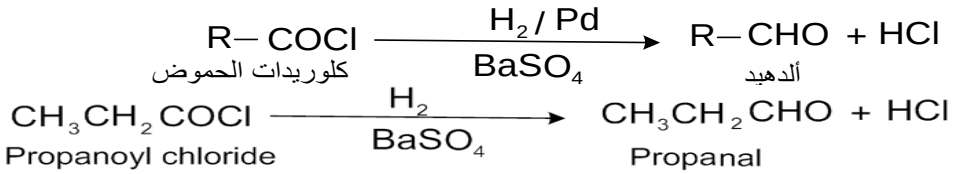
2- التحلل الأوزوني للألكنات:

تؤدي أكسدة الألكنات بالأوزون إلى تشكل الألدهيد أو الكيتون بوجود وسيط مناسب



3- إرجاع روزنمند:

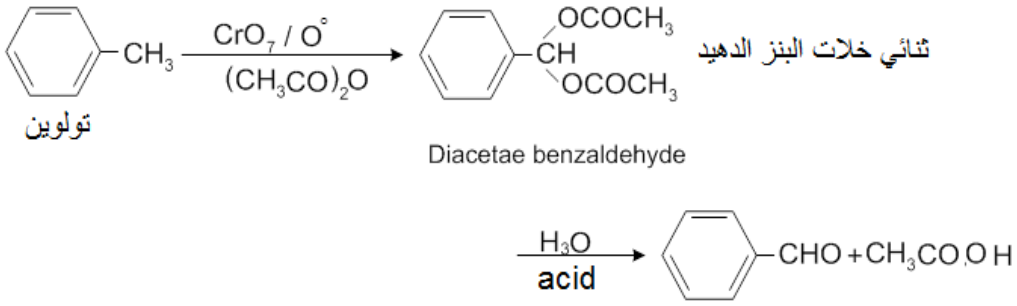
من الطرق المستخدمة على نطاق واسع في المختبرات العضوية لتحضير الألدهيدات هي إرجاع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية باستخدام الهيدروجين، بوجود وسيط قد يكون الكبريت أو كبريتات الباريوم لمنع الألدهيد الناتج من متابعة عملية الإرجاع، وبالتالي تحوله إلى الغول الموافق، وتُدعى هذه الطريقة بإرجاع روزنمود (Rosenmund Reduction).



4- أكسدة التولوين:

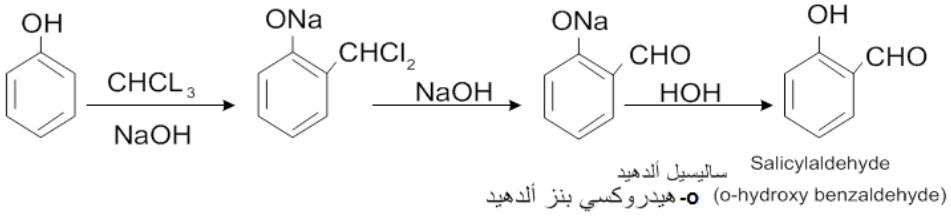
إن أفضل طريقة مخبريه لتحضير البنز ألدهيد هي أكسدة التولوين

يتكون ثنائي خلات البنز ألدهيد الثابت ، ومن ثم يحلل مائياً في وسط حمضي لينتج بشكل نهائي البنز ألدهيد



5- تفاعل ريمر- تايمان: Riemer- Tiemann

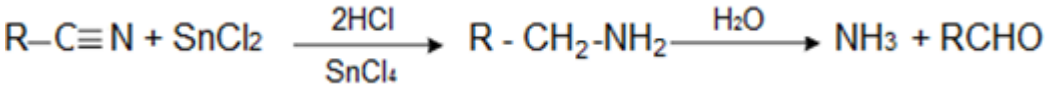
يستخدم هذا التفاعل لتحضير أورتو – هيدروكسي البنز ألدهيد



6- طريقة غاترمان كوش: (ألدهيد عطرية)

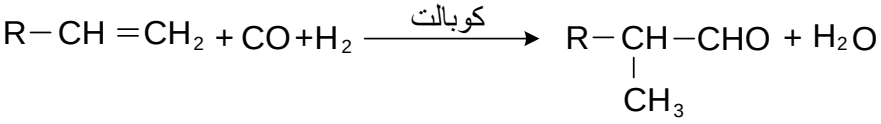
7- طريقة أستيفان

إرجاع النتريلات بكلور القصديري SnCl2 يتم ذلك بوسط حمضي ويمكن إرجاعه AL Li H_4 بكمية قليلة

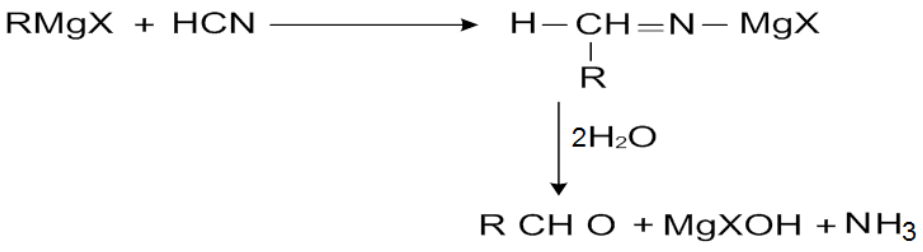


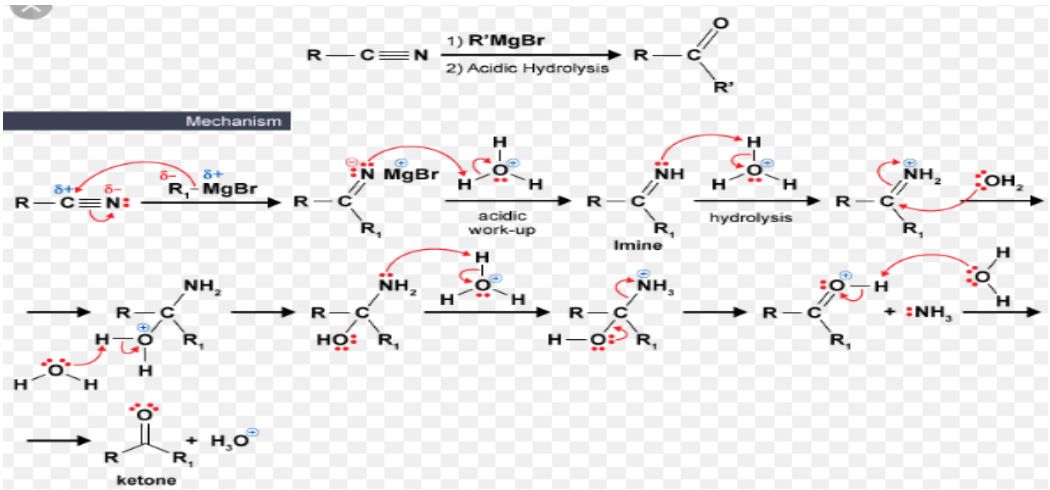
8- اصطناع أوكسو (الكربلة)

يتم بين الالكن و CO و H_2 بتوسط الكوبالت



9- حلمهة ناتج ضم كواشف غرينيار إلى حمض سيان الهيدروجين:

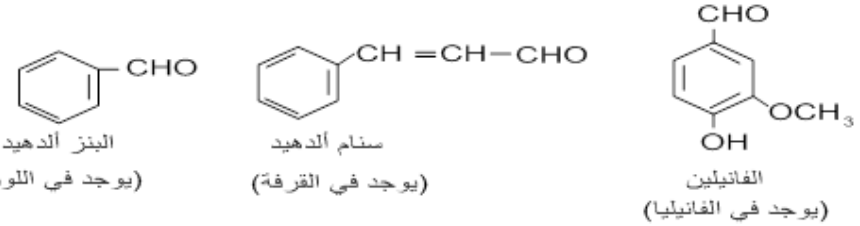




7-1- 4 الخواص الفيزيائية للألدهيدات:

تتمتع مجموعة الكربونيل بالصفة القطبية، ولذا فإن درجات غليان الألدهيدات والكيتونات أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة في الوزن الجزيئي، ولكن عدم قدرة الألدهيدات على إنشاء روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها، يجعلها تملك درجات غليان أدنى من درجات غليان الأغوال المقابلة.

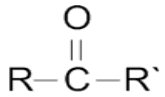
وإنَّ كثيراً من المواد الطبيعية تحتوي على الزمرة الكربونيلية كالعطور والكافور وبعض الفيتامينات والهرمونات الجنسية، مما تعطيها الطعم والنكهة المميزتين وتكسبها الرائحة الممتعة (الزكية).



البنز ألدهيد (يوجد في اللوز) — سنام ألدهيد (يوجد في القرفة) — الفانيلين (يوجد في الفانيليا)

7-3 الكـيتونـــات

هي مركبات كربونيلية تأخذ الصيغة العامة :



وتصنف إلى:

1 - كيتونات بسيطة أو متناظرة.

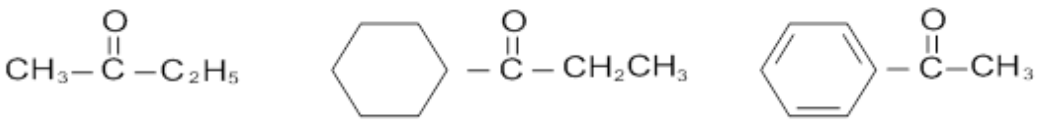
2 - كيتونات مختلطة أو غير متناظرة.

7-3-1 تسمية الكيتونات:

أولاً التسمية الشائعة : يُسمَّى أبسط كيتون CH_3COCH_3 بالاسم الشائع أسيتون

ويشتق هذا الاسم من حمض الخلِّ Acetic acid الذي يعد المصدر الرئيسي له.

في التسمية الشائعة تُسمَّى المركبات الكيتونية البسيطة بذكر أسماء الجذور الألكيلية أو الأريلية المرتبطة بالزمرة الكيتونية مضافاً إليها كلمة كيتون Ketone .



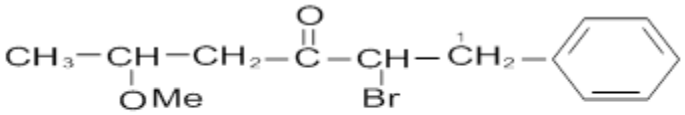
ميتيل إيتيل كيتون
Methyl ethyl ketone

إيتيل حلقي هكسيل كيتون
Ethyl cyclo hexyl ketone

فينيل ميتيل كيتون
Phenyl methyl ketone
(أسيتو فينون)

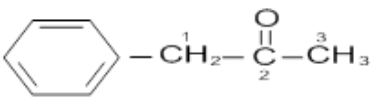
- **ثانياً : التسمية حسب IUPAC :**

تسمى الكيتونات الأكثر تعقيداً وفق IUPAC حيث يشتق اسم الكيتون من اسم الألكان الذي يحتوي العدد نفسه من ذرات الكربون بعد إضافة اللاحقة (أون- one) إلى نهاية الاسم. وترقم السلسلة بحيث يكون رقم الزمرة الكربونيلية أصغر ما يمكن, ويوضع في نهاية الاسم أو قبله للدلالة على موضع الزمرة الكيتونية مع مراعاة قواعد الـ IUPAC الأخرى.



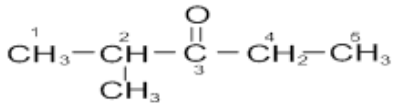
2 - Bromo -5- methoxy -1- phenyl hexanone-3

2- برومو -5ميتوكسي -1 فينيل الهكسانون-3



1-Phenyl propanone

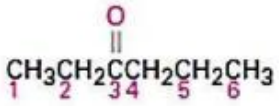
1- فيتيل البروبانون-2



2 Methyl pentanone-3

2- Methyl pentane-3-one

2- ميتيل بنتانون-3

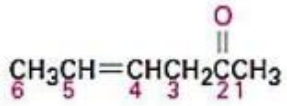


3-Hexanone

(New: Hexan-3-one)

٣- هكسانون

جديد: هكسان-٣-أون

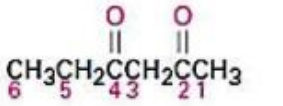


4-Hexen-2-one

(New: Hex-4-en-2-one)

٤- هكسن -٢- أون

جديد: هكس-٤-إن-٢-أون

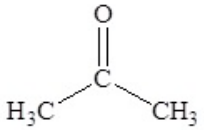


2,4-Hexanedione

(New: Hexane-2,4-dione)

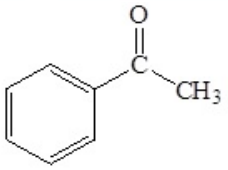
٢، ٤- هكسان ديون

جديد: هكسان-٢، ٤- ديون



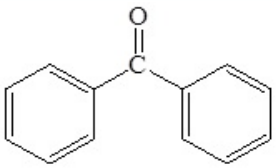
Propanone

(Acetone)



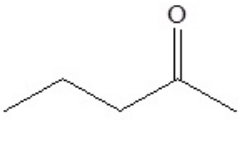
Acetophenone

(Methyl phenyl ketone)



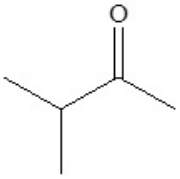
Benzophenone

(Diphenyl ketone)



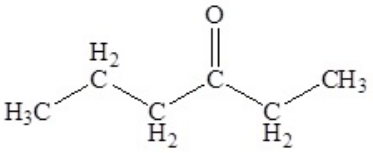
2-Pentanone

(Methyl propyl ketone)



3-Methyl-2-butanone

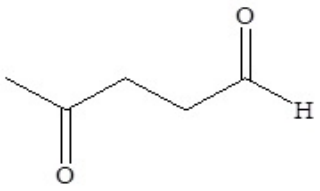
(Methyl isopropyl ketone)



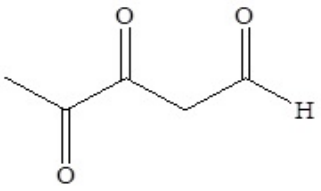
3-Hexanone

(Ethyl propy ketone)

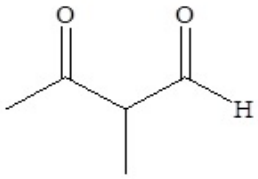
في حال وجود مركب يحوي وظيفية ألدهيدية وأخرى كيتونية المركب ألدهيد ويرمزللكيتون بكلمة oxo مع تعيين مكانه



4-Oxopentanal



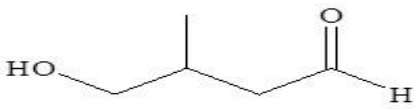
3,4-Dioxopentanal



2-Methyl-3-oxo-butanal

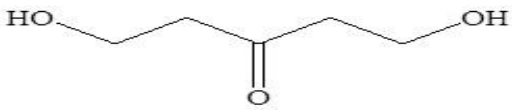
في حال وجود مركب يحوي وظيفية ألدهيدية وأخرى غولية المركب ألدهيد ويرمزللغول بكلمة هيدروكسي مع تعيين مكانه

4-Hydroxybutanal



4-hydroxy-3-methylbutanal

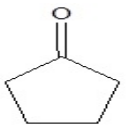
4-Hydroxy-2-butanone



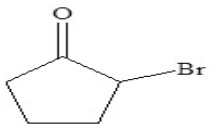
1,5-Dihydroxy-3-Pentanone

Naming Cyclic Ketones and Diketones

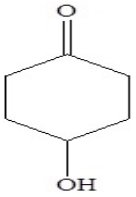
In cyclic ketones the carbonyl group is assigned location position #1, and this number is not included in the name, unless more than one carbonyl group is present. The rest of the ring is numbered to give substituents the lowest possible location numbers.



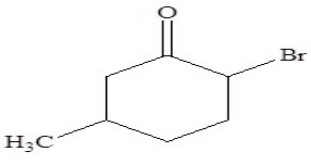
Cyclopentanone



2-Bromocyclopentanone

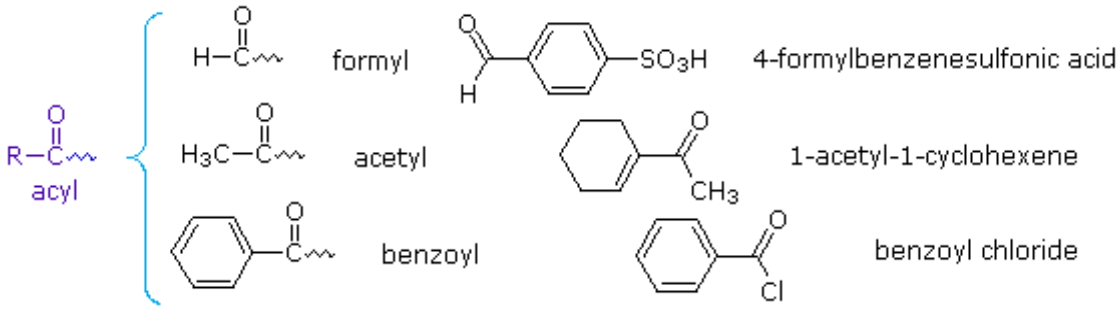


4-Hydroxycyclohexanone



2-bromo-5-methylcyclohexanone

Simple substituents incorporating a carbonyl group are often encountered .The generic name for such groups is **acyl** .Three examples of acyl groups having specific names are shown below.



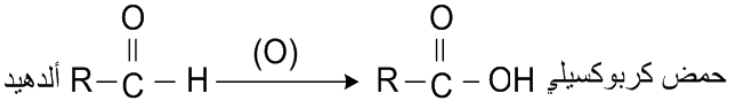
الخواص الكيميائية للالدهيدات والكيتونات :

أهم التفاعلات التي تخص الألدهيدات والكيتونات:

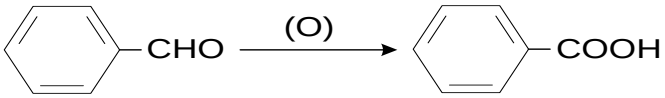
1. تفاعلات الأكسدة: تخص ذرة الهيدروجين الألدهيدية إذن تطبق فقط على الألدهيدات.
2. إرجاع الزمرة الكربونيلية.
3. تفاعلات الضم.
4. تفاعلات الهلجنة.
5. التفاعل مع بيبسولفيت الصوديوم.
6. تفاعلات خاصة بالألدهيدات العطرية.
7. تفاعل الهيدروجينيات الموجودة على ذرة الكربون.

أولاً : أكسدة الألدهيدات والكيتونات

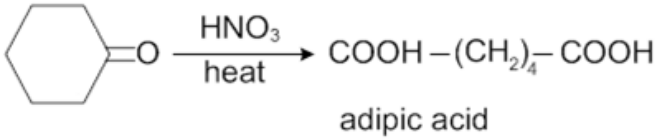
تختلف سهولة أكسدة الوظيفتين الألدهيدية والكيتونية اختلافاً شديداً.
فتتأكسد الألدهيدات معطية حمضاً كربوكسيلياً:



ان هذه الأكسدة سهلة جداً، و الألدهيدات مرجعات قوية تتأكسد بحضور المؤكسدات التقليدية ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3,.....). ويبلغ من سهولة تأكسدها أن الهواء قادر على ذلك، وهذا ما نشاهده حين نترك زجاجة بنزألدهيد مفتوحة إذ تتكون على فوهتها بلورات حمض البنزونيك:



لكن تأكسد الكيتونات صعب لما يتطلبه من كسر رابطة كربون- كربون ويستثني من ذلك حلقي الهكسانون الذي يتأكسد بسهولة إلى حمض الأديبيك (Adipic acid) بوساطة حمض الآزوت:



لهذا التفاعل أهمية تجارية لأن حمض الأديبيك يستخدم كمادة أولية للحصول على النايلون Nylon.

يعتبر هذا الاختلاف في النشاط الكيميائي بين الألدهيدات والكيتونات الأساس في التفاعلات المميزة الآتية التي تستخدم في التفريق بين المجموعتين.

اختبارات التمييز بين الألدهيدات والكيتونات

1-اختبار تولانز

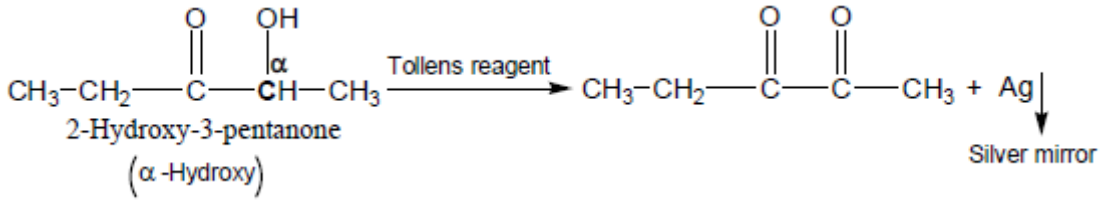
تمثل شاردة الفضة النشادرية [Ag(NH3)2] (كاشف تولنز Reagent Tollens) كاشفاً لطيفاً يؤكسد الألدهيدات دون الكيتونات.

$$R-COH + 2[Ag(NH_3)]^+ + 2\bar{O}H \longrightarrow RCOONH_4 + 2Ag(S) + 2NH_3 + H_2O$$

$$RCOR + [Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow \text{NO Reaction}$$

لا تعطي الكيتونات نتيجة إيجابية مع اختبار تولنز ماعدا كيتونات α-Hydroxy

- تتلخص المشاهدة في ظهور الفضة على هيئة مرآة لمّاعة على الجدار الداخلي لأنبوب التفاعل عند تدفئته لفترة قصيرة، خصوصاً إذا كان الأنبوب المستخدم نظيفاً.



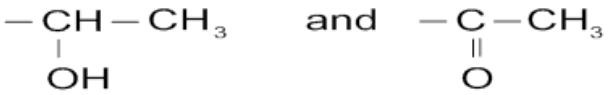
- يستعمل هذا التفاعل لصنع المرايا حيث يستخدم الفورم ألدهيد لترسيب الفضة على سطح الزجاج.
- يتم التفاعل خلال دقائق معدودة وبدرجة حرارة عالية.

2- اختبار فهلينغ

يسلك سائل فهلنغ عملياً سلوك محلول أوكسيد النحاس CuO، فهو محلول أزرق غامق يزول لونه بحضور المرجع، والعامل المؤكسد في محلول فهلنغ هو أيون النحاس (II) الموجود كمعقد مع أيون الطرطرات..
وتتلخص المشاهدة في ظهور راسب أحمر- أجري (أوكسيد النحاسي Cu_2O) في المحلول الأزرق الغامق.
(الكيتونات تعطي اختباراً سلبياً مع هذا التفاعل).

1- اختيار اليودوفورم Iodoform test

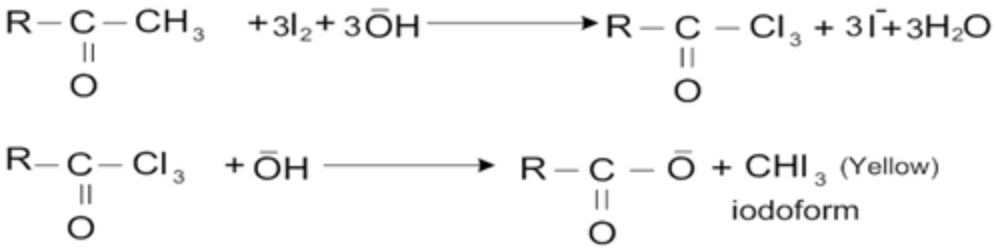
يعرف تفاعل **الكيتونات الألكيلية** مع اليود في وجود قلوي $(I_2 / NaOH)$ باسم تفاعل اليودوفورم The Iodoform Reaction، أو اختبار ليبين (Liebin test)، وكثيراً ما يستخدم هذا التفاعل في تحديد البنية، لأنه يتيح لنا التعرف على المجموعتين الآتيتين.



$(I_2 / NaOH)$ المركبات التي تحتوي أي من هاتين المجموعتين تتفاعل مع لتعطي راسباً أصفراً من اليودوفورم (CHI_3).

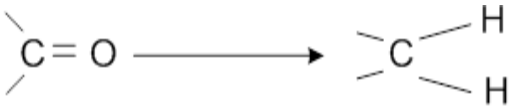
مثال على ذلك: المركبات التي تحتوي على مجموعة ($-CHOH-CH_3$) تعطي اختبار يودوفورم موجباً، لأنها تؤكسد أولاً إلى كيتونات ميتيلية:

ثم تتفاعل الكيتونات الميتيلية مع اليود، وأيون الهيدروكسيد لتكون اليودوفورم:



قد تكون المجموعة R هي مجموعة أريل أو ألكيل أو ذرة هيدروجين، *لذلك فإن كحول الإيتيل، والأسيت ألدهيد يعطيان اختبار يودوفورم موجباً.*

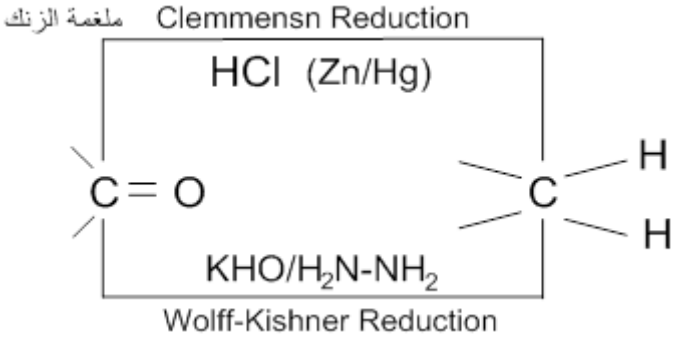
ثانياً : تفاعلات الارجاع



A- الإرجاع إلى الهيدروكربونات: (الألكانات)

يوجد طرق عدة لإنجاز التحول

ونختصر منها الطريقتين الموضحتين في التفاعل الآتي:

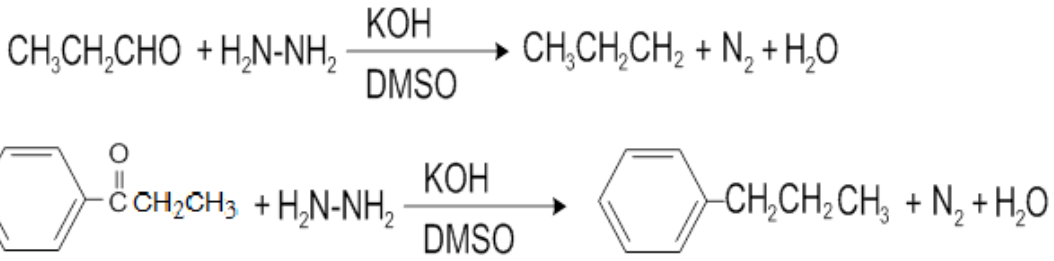


1- ترجع ملغمة الزنك (Zn amalgam) في حمض HCl، مجموعة الكربونيل في الألدهيد والكيتون إلى مجموعة ميتيلين (CH2-)، وهذا ما يدعى بإرجاع كليمنسون.

2- إرجاع وولف – كيشنر (Wolff- Kishner Reduction) لتحويل الألدهيدات والكيتونات إلى ألكان

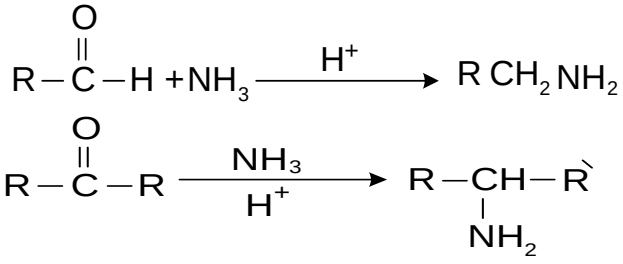
أ- بمعالجة الكيتون والألدهيد بالهيدرازين (H_2N-NH_2) بوجود دي ميتيل السلفوكسيد فيتكون الهيدرازون كمركب وسطي غير ثابت

ب- يتفكك الهيدرازون بتأثير (KOH) إلى الهيدروكربون الموافق وينطلق غاز الهيدروجين وغاز النتروجين كناتج نهائي:



B-الإرجاع إلى الأمينات:

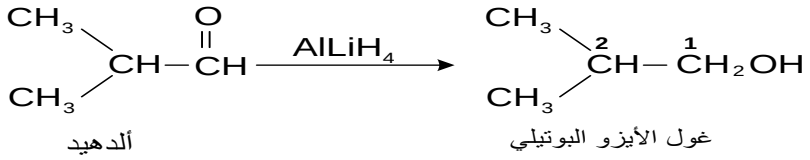
إن إرجاع الزمرة الكربونيلية يحصل للألدهيدات أو الكيتونات

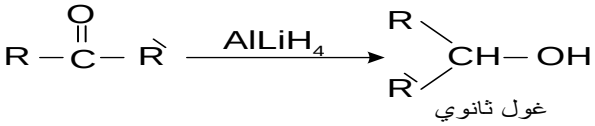


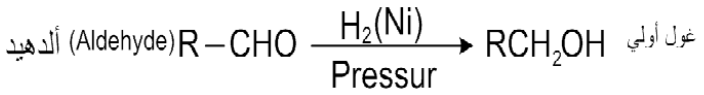
ثالثاً : تفاعلات الضم

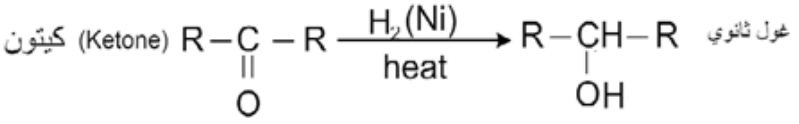
1) ضم الهيدرجين:

عند ضم الهيدريدات المعدنية مثل رباعي هيدريد الليثيوم والألمنيوم $AlLiH_4$ إلى الألدهيدات أو الكيتونات فإن الألدهيدات ترجع إلى الأغوال الأولية بينما الكيتونات ترجع إلى الأغوال الثانوية





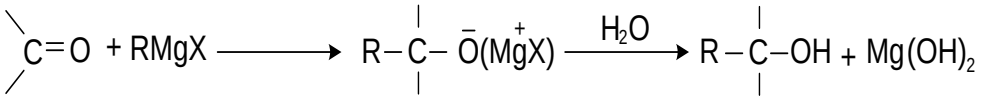




ملاحظة هامة : يستخدم تفاعل وولف كيشنر لتحويل زمرة الكربونيل C=O إلى CH2 أما ضم الهيدروجين بـ LiAlH4 الارجاع فيؤدي لتحويل C=O إلى H-C-OH .

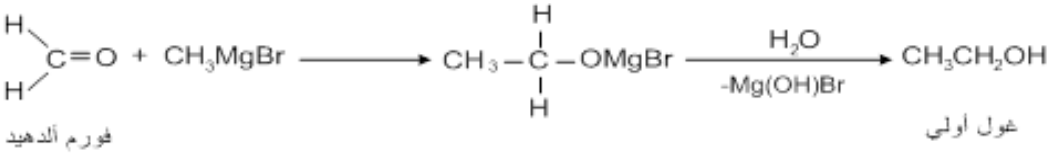
2) ضم كواشف غرينيار

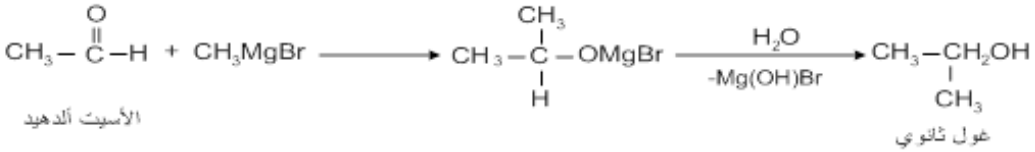
يتألف هذا التفاعل من مرحلتين: 1- ضم الكاشف 2- الحلمهة

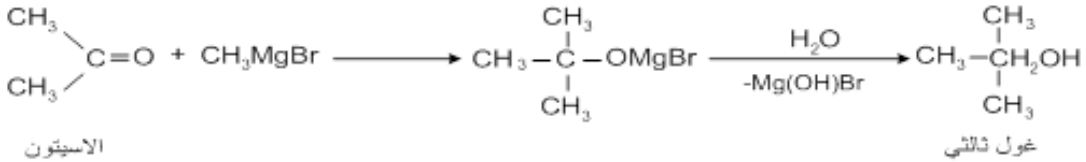


- تعطي الألدهيدات أغوال ثانوية

- عدا الفورم ألدهيد الذي يعطي بتفاعله مع كواشف غرينيار غولاً أولياً
- امّاالكيتونات فتعطي أغوالاً ثالثية.

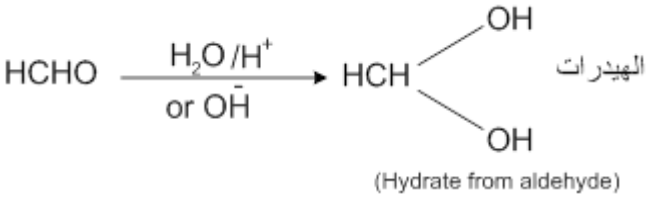






3) ضم الماء (الإماهة)

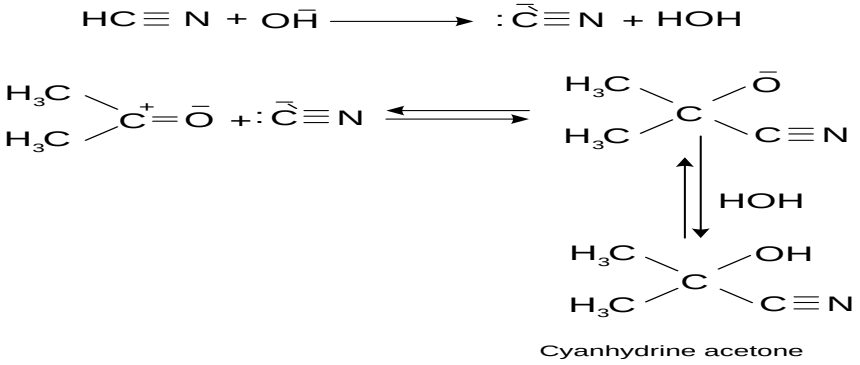
تتم إماهة الأسيت ألدهيد مثلاً ببطء عند PH=7 وتكون سريعة عند PH<7 ليتشكل ما يسمى بالهيدرات (Hydrides) وهي مركبات تحتوي زمرتي هيدروكسيل على ذرة كربون واحدة، لكنها ليست ثابتة، ويصعب جداً عزلها من وسط التفاعل:



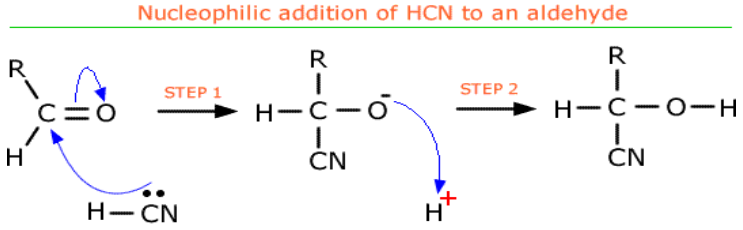
يطلق على محلول الفورم ألدهيد المائي وبنسبة 37.4 -40 % بالفورمول أو الفورمالين Formalin.

4) ضم حمض سيانيد الهيدرجين لتشكيل السيانهيدرين:

ينضم حمض سيانيد الهيدروجين (HCN) إلى الألدهيدات والكيتونات معطياً مركبات تدعى السيانهيدرينات (Cyanhydrines)، ويحفز التفاعل بقلوي:



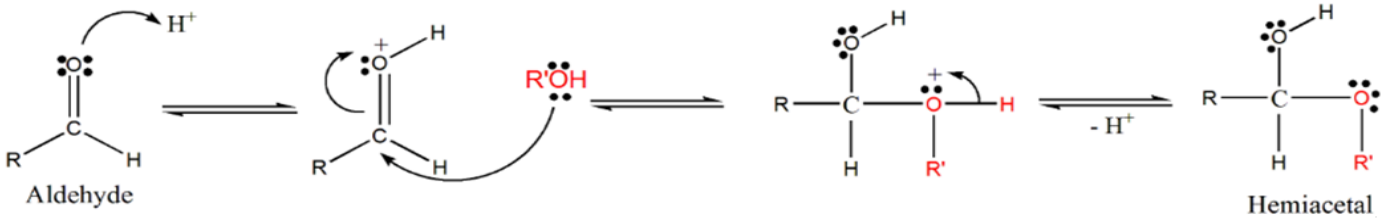
يوجد مركب سيانهيدرين البنز ألدهيد في غدد بعض الحيوانات حيث تفكك بعض الأنزيمات هذا المركب معطيةً مكوناته التي تعمل كطارد فعال ضد مهاجمي هذه الحيوانات.

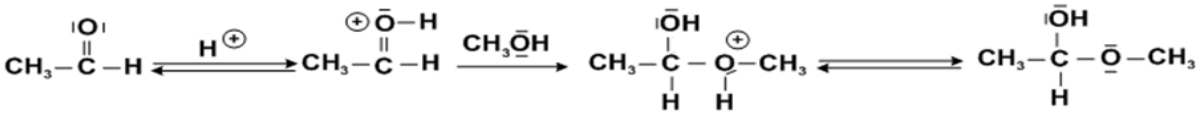


ـ ضم الأغوال وتشكيل هيمي أسيتال والأسيتال:

هيمي أسيتال أو نصف أسيتال أو شبه أسيتال تسمى بالانكليزية (Hemiacetals)
وهي مركبات كيميائية تحتوي على مجموعة ألكوكسيد، أو مجموعة أرولوكسيد (OR-) مجموعة هيدروكسيل (OH-) كمجموعات وظيفية التي ترتبط بنفس ذرة الكربون.

تنضم بعض الكواشف النكلوفيلية الضعيفة إلى المجموعة الكربونيلية مثل الأغوال والماء وفي هذه الحالات لا بد من وجود وسيط حمضي لتسريع التفاعل.

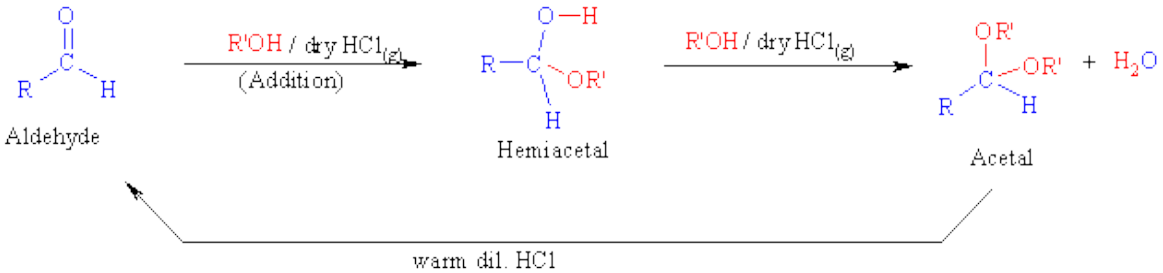




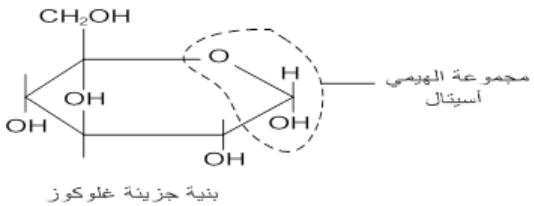
2ـ ميتوكسي الايتانول
(هيمي أستتال)

إذا انضم غول إلى ألدهيد فالناتج يدعى هيمي أسيتال (Hemiacetal) يتم التفاعل على مرحلتين والمثال التالي يوضح ذلك:

تتحول الهيمي أسيتالات بوجود جزئيات غول أخرى وبوجود الحموض القوية أو بلاماءات الحموض إلى الأسيتالات (الأسيتال هو مركب مكون من ذرتي أكسجين ذات ارتباط أحادي، مرتبطتين مع نفس ذرة كربون)

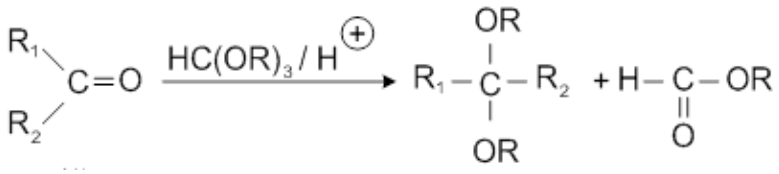


معظم الهيمي أستيالات مركبات غير ثابتة ولا يمكن عزلها. لكن هذه المركبات تشكل جزءاً كاملاً من بنية جزيئات السكر البسيطة مثل الغلوكوز والفركتوز.



أما الكيتونات فإنها غالباً لا تشكل هيمي كيتالات في الشروط السابقة المطبقة على الألدهيدات وإذا ما تشكل

الكيتال يكون بمردود قليل جداً. كذلك غالباً ما تحضر الكيتالات بتأثير أورتو أستيرات حمض النمل على الكيتونات.



إن الأستيلات والكيتالات مركباتها غير ثابتة في الوسط الحمضي تتفكك لتعطي ألدهيدات أو كيتونات وأغوال موافقة.

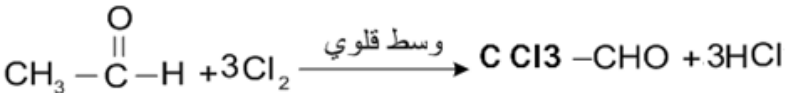
إلا أنها ثابتة في المحاليل القلوية وتستخدم لحماية زمرة الكربونية.

رابعاً: تفاعل الهلجنة:

تقوم الألدهيدات والكيتونات بهذه التفاعلات باستبدال الهيدروجين بالموقع ألفا :

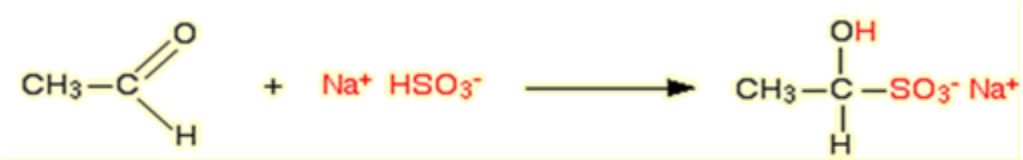
1 -استبدال الهالوجين بذرة هيدروجين واحدة:

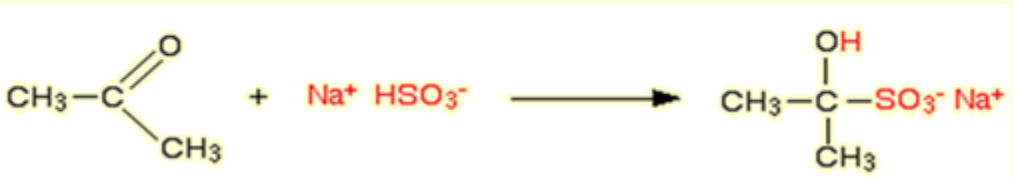
2- استبدال بأكثر من هيدروجين:



خامساً تفاعل مع بيسلفيت الصوديوم :

يتم هذا التفاعل بشكل رديء مع الكيتونات باستثناء الكيتونات البسيطة وذلك بسبب الإعاقة الفراغية، أما الألدهيدات فتتفاعل بسهولة .





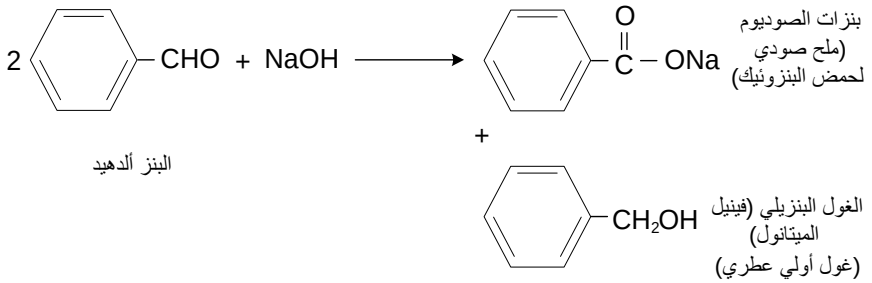
سادساً: تفاعلات خاصة بالألدهيدات العطرية

1) تفاعل كاينزارو 2) التكاثف البنزوئيني

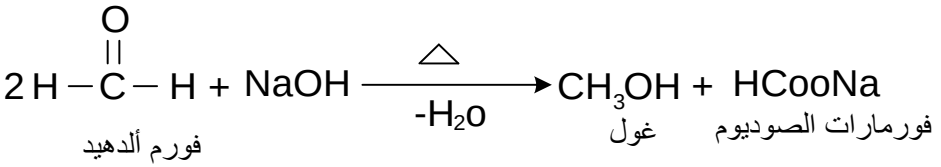
1) تفاعل كاينزارو

- **يتم بين الألدهيدات التي لا تحتوي على الهيدروجينات في الكربون α** وهذا التفاعل يتم بين ألدهيد وهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم وعادة نواتج التفاعل هي:**ملح الحمض الكربوكسيلي+ غول**

أو بمعنى آخر إحدى الجزيئات الألدهيدية الداخلة في التفاعل تتأكسد إلى ملح الحمض والأخرى ترجع لإعطاء الغول.

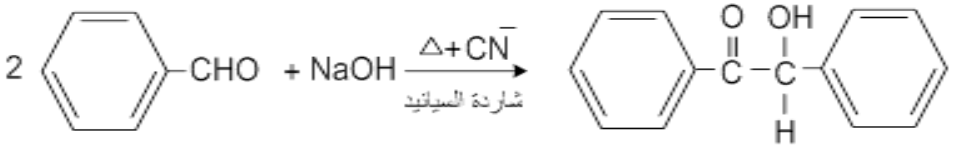


ملاحظة:يمكن أن يتم تفاعل كانيزارو مع الفورم ألدهيد



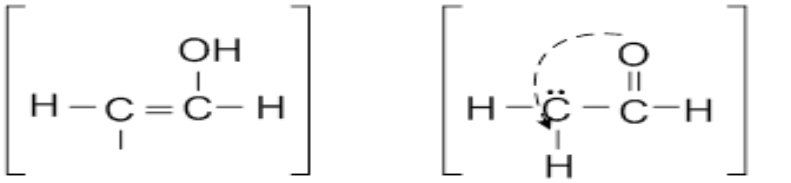
2) التكاثف البنزوئيني

يتم بين جزيئتي ألدهيد عطري لا يحوي هيدروجين على الكربون α وبتوسط شاردة السيانيد. والمركبات الناتجة تسمى بالشكل الشائع البنزوئينات أو α هيدروكسي الكيتون



سابعاً: تفاعلات الهيدروجينات الموجودة على الكربون α (تفاعلات الزمر الميتيلية CH3 أو الميتيلينية CH2 أو الميتينيةCH):

- كما ذكرنا الكربون α هو الكربون التالي لكربون الزمرة الوظيفية (لا يطبق على الفورم ألدهيد) وتحدثنا عن إمكانية انزياح شاردة الهيدروجين المرتبطة بالكربون α وارتباطه بذرة أكسجين الزمرة الكربونيلية معطياً الشكل الأينولي للمركب وذلك وفق المعادلة المتوازنة التالية:



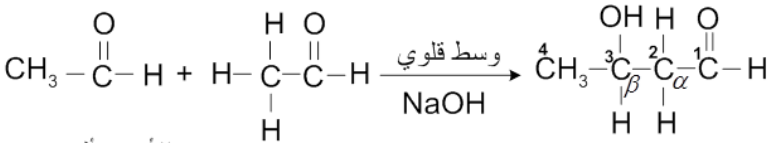
الشكل الكربونيلي - الكيتوني الشكل الاينولي

جميع الالدهيدات الحاويةعلى هيدروجينات في الكربون α ذات فعالية مميزة يمكن بسهولة وتحت شروط بسيطة أن تقوم بتفاعلات النترجة والهلجنة بالإضافة لتفاعلات الضم الألدولي و التكاثف الألدولي

حيث تبرز أهمية هذه التفاعلات بتركيب كثير من المركبات المهمة للعضوية الحية (الشحوم-الحموض الأمينية-الهرمونات الستيروئيدية)

1- الضم الألدولي (تفاعل الألدلة):

يتم بين جزيئتين ألدهيد تحويان هيدروجين على الكربون α وبوسط قلوي والناتج مركب ألدهيدي وغولي (أي يحوي على زمرة غولية وزمرة ألدهيدية) ويكون *الناتج له صفات الألدهيدات والأغوال.*



الأسيت ألدهيد
(ألدهيد الخل - إيتانال)

β- هيدروكسي البوتانال
3 هيدروكسي البوتانال

2- التكاثف الألدولي بوساطة قلوية أو حامضية:

يتم بين ألدهيدين حاويين على هيدروجين في الموقع α. مثل هذا التفاعل يوجد فيه فقدان جزيئة ماء بإحدى مراحل التفاعل.

يتم التفاعل الألدولي على مرحلتين:

1- ضم ألدولي (ويحتاج إلى وسط قلوي)

2- حذف جزيئة ماء H_2O وتكاثف وتشكيل مركب ذو رابطة مضاعفة

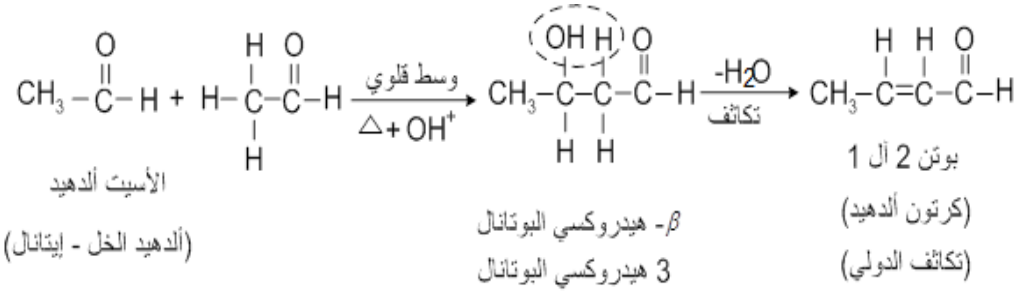
يتم نزع الماء :

أ--- بوسط قلوي مع التسخين

ب--- بوسط حمضي بحرارة الغرفة

ج--- الناتج كروتون ألدهيد

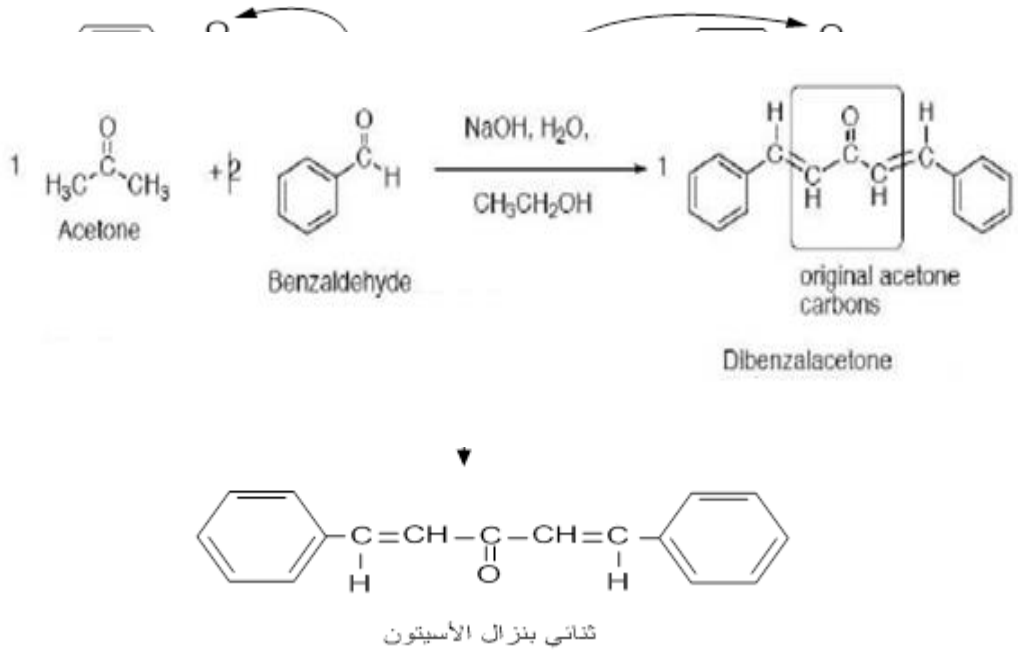
د--- تختلف آلية التفاعل حسب الوسط.



التكاثف الألدولي المتصالب:

يحدث مثل هذا التكاثف بين الألدهيد لا يحوي هيدروجين في الكربون (بنز ألدهيد) مع ألدهيد يحوي هذه الهيدروجينات (الأسيت ألدهيد)

من تطبيقات هذه التفاعلات أيضاً تفاعلات تتم بين جزيئتين من البنز ألدهيد مع الأسيتون:

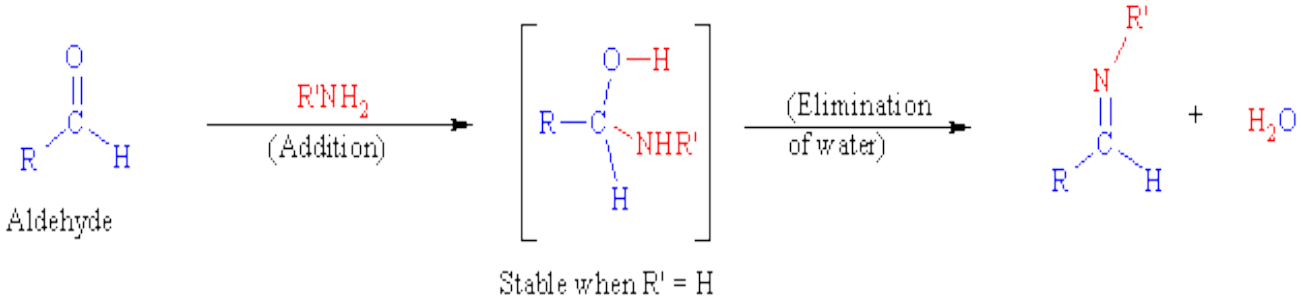


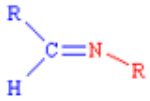
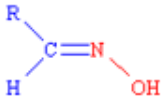
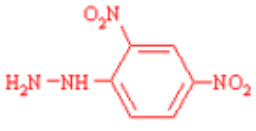
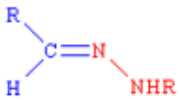
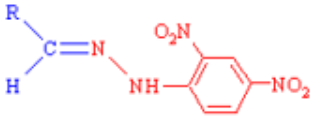
ثنائي بنزال الأسيتون

Condensation reactions.

Reactions with derivatives of ammonia, with elimination of water

As has already been seen, ammonia will react additively with aldehydes under the right conditions to produce a water-soluble crystalline solid. However, when an ammonia derivative such as an amine (R-NH_2), hydrazine (H_2N-NH_2), hydroxylamine (H_2N-OH) or derivatives of these that still carry an $NH_2$are added to an aldehyde, the nucleophilic nitrogen attacks the electron deficient carbon to open up the double bond (as seen above). The adduct then reacts further eliminating H_2O reforming a double bond – this time with N.



Amine derivative: $Y–NH_2$	Structure of product	Generic name of product
Alkyl amine $R–NH_2$ (Aryl amine)		Imine (Schiff's base)
Hydroxylamine $H_2N–OH$		Oxime
Hydrazine $H_2N–NH_2$ Hydrazine derivatives $H_2N–NHR$  2,4-DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazine –Also found as Brady's reagent as a solution in methanol + dil. H_2SO_4)	 	Hydrazones (Note : The hydrazone obtained from 2,4-DNPH is a brilliantly coloured precipitate ranging in colour from yellow to orange to red, depending on the substituent, R. This precipitate is only given when aldehydes or ketones are added to 2,4-DNPH and this reagent is hence used specifically to test for these compounds)

بعض المركبات الألدهيدية والكيتونية :

1- الفورم ألدهيد (HCHO) :

يحضر مخبرياً بأكسدة الميتانول بوجود وسيط من التحاس أو الفضة وبتسخين شديد

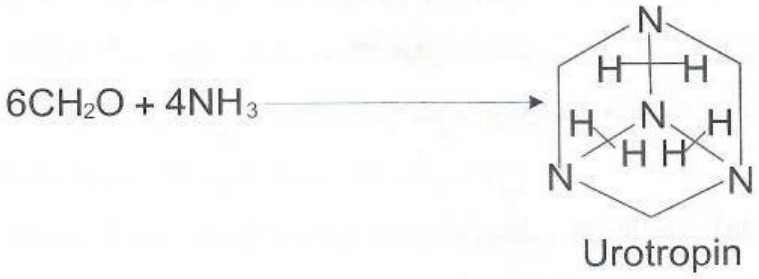
$$CH_3OH \xrightarrow[(500\text{-}600)\ C^{o}]{Ag\ ,\ Cu\ /O_2} HCHO + H_2O$$

الفورم ألدهيد لا يمكن حفظه نقياً لذلك يحفظ على شكل محلول مائي يدعى الفورمالين (40%) وزناً فورم ألدهيد.

يعتبر الفورم ألدهيد مادة سامة وذات فعالية قوية ضد البكتيريا . فهو يستخدم من زمن طويل في التحنيط لمنع الأجسام من التعفن ويمنح الجسم صلابة متميزة.

كما يمكن استعمال الفورم ألدهيد كمطهر لغرف المرضى وغرف العمليات ، ومستودعات الأدوية والأدوات الجراحية في المستشفيات .

كما يتفاعل الفورم ألدهيد مع الأمونيا معطيا مركب حلقي هو هكساميتيلين تترامين (أوروتروبين) الذي يستخدم كمادة حالة لحمض البول، وبالتالي فإن استطباباته هو تعقيم المجاري البولية.



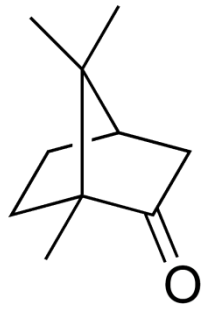
Urotropin

2- الأسيت ألدهيد (CH_3CHO):

لا يعد الأسيت ألدهيد مادة غريبة عن الجسم / فهو يتكون في الكائنات الحية كمركبات وسطية في تفاعلات الأكسدة الإنزيمية للإيتانول .

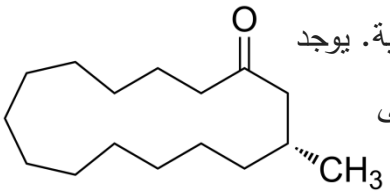
ويسبب التسمم بالأسيت ألدهيد أعراضاً مختلفة كالصداع ، وارتفاع درجة الحرارة ، وتسرع القلب وهبوط في الضغط الدموي ، وشعور بالغثيان ثم التقيؤ، ليس له استعمالات دوائية إلا أنه يدخل في الصناعات الدوائية حيث يتبلمر الأسيت ألدهيد بوجود حمض الكبريت ويعطي الباراألدهيد (paraldehyde) في درجة حرارة الغرفة ($20C^{o}$) في صناعة الحبوب المنومة والمسكنة.

3- الكافور $C_{10}H_{16}O$:



الكافور مركب كيتوني يسمى حسب IUPAC بـ
1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one
حلقي يستخدم كمقوي للقلب ومهدىء للأوجاع المرافقة للرضوض العظمية . كما يستخدم بشكل مرهم كمرخٍ أو مسكن خفيف في حالات الروماتيزم .
كما يستخدم كطارد للحشرات ولوقاية الصوف من فراش الملابس.

4- المسكون (3- ميتيل حلقي البنتاديكانون)



مركب كيتوني يضم ست عشرة ذرة كربون ويتمتع برائحة زكية. يوجد في غدد بعض أنواع الغزال (غزال المسك) حيث تفرزه الأنثى لجذب الذكور ويستخدم في صناعة العطورات.