Aldehydes and Ketones

الالديهايدات والكيتونات :

تشترك هذه المركبات بالصيغة العامة $C_nH_{2n}O$ وتتميز عن غيرها من المركبات العضوية باحتواء بنيتها على مجموعة الكاربونيل (Carbonyl group) $> C = O$

تمثل الالديهايدات (aldehydes) عموما بالصيغة $R-CHO$ او $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

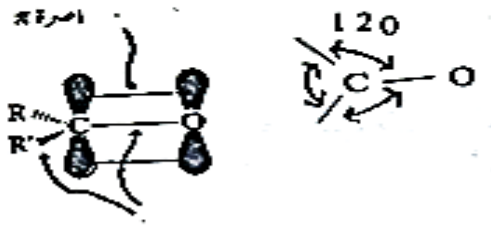
حيث ان المجموعة الوظيفية (Functional group) هنا هي الفورميل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ (Formyl) ويكون موقعها اعتياديا في طرف الجزيئة . اما R يمكن ان تكون ذرة هيدروجين او مجموعة الكيل (alkyl group) وعندها ينتج لدينا الديهايد اليفاتي (Aliphatic aldehyde) او مجموعة أريل وعندها ينتج لدينا الديهايد اروماتي (Aromatic aldehyde) .

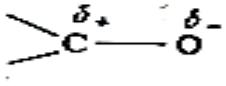
وتمثل الكيتونات عموما بالصيغة $RCOR'$ او $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$ حيث ان المجموعة الوظيفية هنا هي الأوكسو (OXO — , $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) او تسمى احياناً الكيتو (Keto —) وتكون محاطة بمجموعتين R . R' .

قد يمكن ان تكون $R=R$ متماثلتين وعندئذ يكون لدينا كيتون متناظر (Symmetrical) اوغير متماثلتين $R \neq R'$ وعندها يكون لدينا كيتون غير متناظر (Unsymmetrical) . ويمكن ان تكون كلتا المجموعتين اليفاتيتن ينتج لدينا كيتون اليفاتي او اروماتيتن فينتج لدينا كيتون اروماتي او ان تكون واحدة اليفاتية والاخرى اروماتية فينتج لدينا كيتون مختلط : (Mixed ketone) .

تركيب مجموعة الكاربونيل Structure of carbonyl group

تتميز هذه المركبات بوجود مجموعة الكاربونيل التي ترتبط فيها ذرة الكاربون بثلاث ذرات اخرى بواسطة ثلاث اواصر سيكما أي انها تستعمل مداراتها الذرية من نوع SP^2 المهجنة في مستوى واحد وتكون الزاوية 120° . اما الآصرة π الموجودة بين ذرة الكربون والاوكسجين فانها تتكون من تداخل مدار (P) المتبقي لذرة الكربون مع مدار (P) لذرة الاوكسجين . اما المداران المتبقيان على الاوكسجين P و S فيحتويان على زوجين من الالكترونات غير المشاركة . بما ان ذرة الاوكسجين وذرة الكربون يختلفان في السالبية الكهربائية فتعتبر مجموعة الكاربونيل في الالدهيدات والكيتونات مجموعة قطبية . حيث أن ذرة الاوكسجين تقوم بسحب الكترونات الآصرة المزدوجة وتكتسب شحنة جزيئية سالبة بينما تكتسب ذرة الكربون شحنة جزيئية موجبة .





يمكن تمثيل مجموعة الكاربونيل كما يأتي :

١ – التسمية : Nomenclature

هناك طريقتين لتسمية مركبات الكاربونيل . اذ يمكن ان تسمى باتباع النظام الشائع (Common Trivial System) اذ يمكن تسمية بعض هذه المركبات . اوباستخدام الطريقة النظامية (Systemauc, IUPACSystem) حيث يمكن من خلالها تسمية جميع مركبات الكاربونيل .

أ – تسمية الالديهايدات :

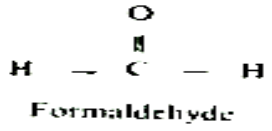
اولا – النظام الشائع :

تشتق التسميات هنا من اسماء الحوامض الكاربوكسلية (Carboxylic acid) التي تكوّنها الالديهايدات المعنية عند اكسدتها برفع المقطع النهائي اللاحق — ic (Suffix) ووضع كلمة الالديهايد (aldehyde) بدلاً عنه :

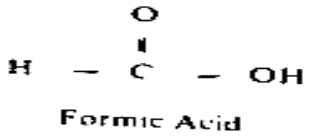
Carboxylic acid — ic — acid + aldehyde ⟶ Carboxaldehyde

وفي حالة وجود مجاميع معوضة (Substituents) في بنية الالديهايد تستخدم الحروف الاغريقية عندئذ β . α .. لتعيين مواقعها مبتدئين بالحرف – α لذرة الكاربون المجاورة تماماً لمجموعة الفورميل CHO– .

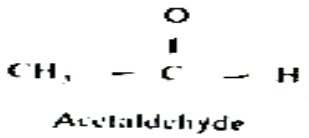
امثلة :



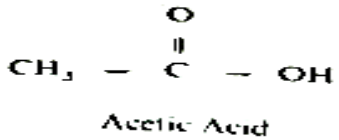
Formaldehyde



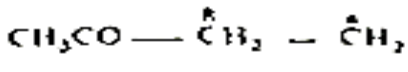
Formic Acid



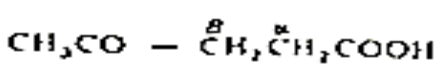
Acetaldehyde



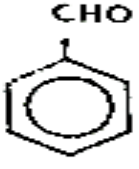
Acetic Acid



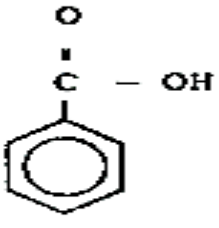
β — Acetylpropionaldehyde



β — Acetylpropionic Acid



Benzaldehyde



Benzoic acid

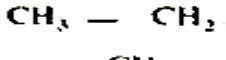
ثانياً الطريقه النظامية :

أ–تختار هنا اطول سلسلة كاربونية مستمرة (Contineous Open Chain) تضم مجموعة الفورميل وترقم بحيث تعطى مجموعة الفورميل الرقم –١–،كما وترقم بقية السلسلة لتعيين مواقع المجاميع المعوضة

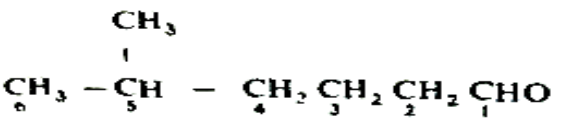
(ان وجدت) ويشتق اسم المركب بالاخير اعتماداً على عدد ذرات الكاربون المرقمة من اسم الالكان (alkane) ألأم برفع الحرف e- ا ووضع النهاية aL - بدلاً عنه :

AILKANE — e + aL ⟶ ALKANAL

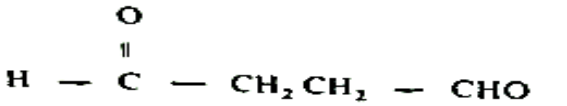
وفي حالة وجود اكثر من مجموعة واحدة في المركب تستخدم البدايات (Preffix) di- (ثنائي) ، tri - (ثلاثي) لتحديد اعدادها :



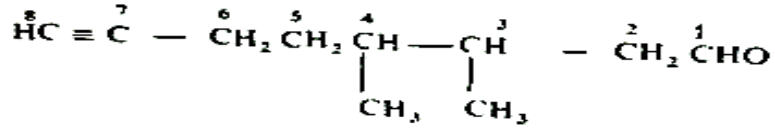
Propanal



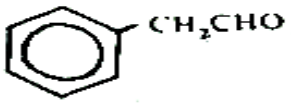
5 — Mehylhexanal



Butandial

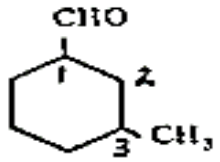


3 . 4 — Dimethyl — 7 —— Octynal

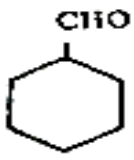


Phenylethanal

ب — اذا لم تكن المجموعة الهيدروكاربونية — R سلسلة مفتوحة (Open chain) وانما حلقية (Cyclic) اليفاتية او اروماتية فحينئذ تسمى المجموعة الحلقية اصولياً ويدمج بالاسم كلمة كاربالدهايد (Carbaldehyde) اوكاربوكسالدهايد (Carboxaldehyde) كمقطع لاحق (Suffix) يشير الى وجود المجموعة CHO — .

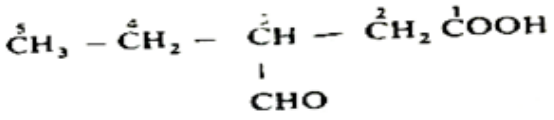


3 — Methylcyclopentane Carboxaldehyde



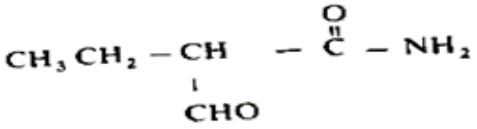
Cyclohexane carbaldehyde

جـ — عند وجود مجموعة وظيفية مهمة (Primary functional group) اخرى في السلسلة مثل الكاربوكسيليك (Carboxylic) ، الاميد (amide) ، فيستخدم التعبير فورميل (Formyl) او ميثانويل (Methanoyl) وتأتي مجموعة الالدهايد ثانية في الاهمية عند الترقيم :



3– Formylpentanoic sacid

3 – Methanoyl pentanoic acid

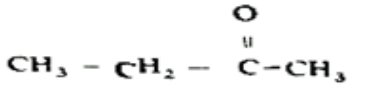


2 — Formylbutanamide

ب : تسمية الكيترنات :

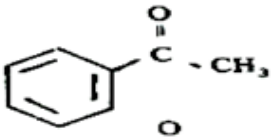
اولا — النظام الشائع :

يتكون الاسم هنا من ثلاثة مقاطع منفصلة حيث تسمى المجاميع R المرتبطة بمجموعة الكاربونيل اولا (وحسب الترتيب الهجائي للحروف اي الاثيل قبل المثيل مثلا Ethyl before Methyl لان E هي قبل M) ويتبع الاسم بكلمة كيتون . وفي حالة وجود مجاميع فرعية معوضة فتستخدم حينئذٍ الحروف الاغريقية كما في حالة الالديهايدات :

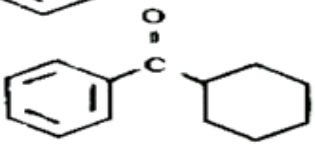


Ethyl Methyl Ketone

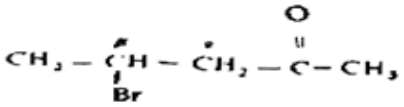
Ethyl isopropyl Ketone



Methyl Phenyl ketone



Cyclohexyl phenyl ketone



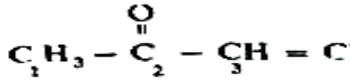
β – Bromopropyl Methyl Ketone

ثانياً — الطريقة النظامية :

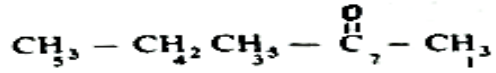
ا – نختار اطول سلسلة كاربونية مستمرة تحوي مجموعة الكاربونيل وترقم بحيث يعطي أقل رقم ممكن للمجموعة الكيتونية (Ketonic group) ثم يشتق الاسم بالاستناد الى عدد الذرات المرقمة من اسم الالكان الام بحذف الحرف e – ووضع النهاية one — بدلاً عنه :

alkane – e + one = alkanone

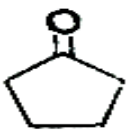
في حالة وجود اكثر من مجموعة كيتونية في المركب نستعمل المقاطع النهائية dione — دايون (ثنائي الكيتون) ، trione ترايون (ثلاثي الكيتون) اعتماداً على عدد المجاميع الكيتونية ، اثنين ، ثلاثة .. الخ .



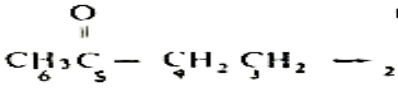
3 – Buten — 2 — one



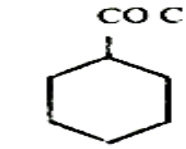
pentan – 2 – one



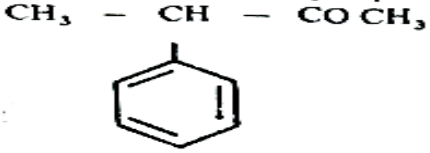
Cyclopentanone



2,5 – Hexandione

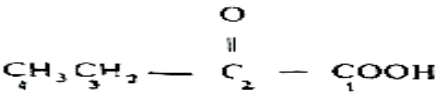


1 – Cyclohexylpropan –1– one

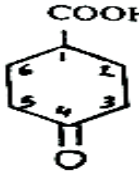


3 – Phenyl – 2 – butanone

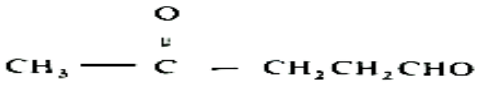
ب – في حالة وجود مجموعة وظيفية اولية في الاهمية مثل الكاربوكسيليك COOH — في المركب الكيتوني فيستخدم المقطع oxo للمجموعة الكيتونية :



2 – Oxobut a noic acid



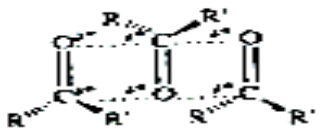
4 – Oxocyclohexane carboxylicacid



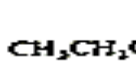
4 – Oxopentanal

الخواص الفيزياوية للالدهيدات والكيتونات :
Physical Properties of Aldehydes and Ketones

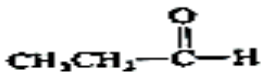
يتناول الجدول بعض الخواص الفيزياوية للالدهيدات والكيتونات بصورة عامة ، تكون درجات الغليان الالدهيدات والكيتونات أعلى من الايثرات لكن من الكحولات التي لها نفس عدد ذرات الكربون كذلك تغلي بدرجة اعلى من الكانات والالكينات التي لها نفس الوزن الجزيئي تقريباً . بسبب استقطاب مجموعة الكاربونيل التي تؤدي الى تجاذب كهرومغناطيسي بين الجزيئات في السائل .



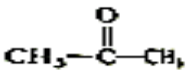
يكون هذا النوع من التداخل هو اضعف من الرابط الهيدروجيني لهذا تكون درجات الغليان اقل من الكحولات لان الكحولات تمتلك الرابط الهيدروجيني . مثل ، قارن درجات الغليان بين المركبات الآتية .



١ – بروبانول
٩٧ م°



بروبانال
٤٩ م°



بيتون
درجة الغليان ٥٦ م°

تكون معظم مركبات الكاربونيل (الالدهيدات والكيتونات) سوائل في درجة حرارة الغرفة .

الصفات الفيزيائية لبعض الالدهيدات والكيتونات المنتخبة

الاسم الشائع Common Name	اسم الايوباك IUPAC Name	التركيب Structure	mp. °C	bp. °C	الكثافة Density at 20°, g/cc
Formaldehyde	Methanal	CH_2O	−92	−21	0.815
Acetaldehyde	Ethanal	CH_3CHO	−123	21	0.781
Propionaldehyde	Propanal	CH_3CH_2CHO	−81	49	0.807
n-Butyraldehyde	Butanal	$CH_3(CH_2)_2CHO$	−97	75	0.817
Isobutyraldehyde	2-Methylpropanal	$(CH_3)_2CHCHO$	−66	61	0.79
n-Valeraldehyde	Pentanal	$CH_3(CH_2)_3CHO$	−91	103	0.819
Isovaleraldehyde	3-Methylbutanal	$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	−51	93	0.803
Caproaldehyde	Hexanal	$CH_3(CH_2)_4CHO$		129	0.834
n-Heptaldehyde	Heptanal	$CH_3(CH_2)_5CHO$	−45	155	0.850
Acrolein	Propenal	$CH_2=CH-CHO$	−88	53	0.841
Crotonaldehyde	2-Butenal	$CH_3-CH=CH-CHO$	−77	104	0.859
	Benzaldehyde	C_6H_5CHO	−56	179	1.046
	o-Tolualdehyde	o-$CH_3-C_6H_4-CHO$		196	1.039
	m-Tolualdehyde	m-$CH_3-C_6H_4-CHO$		199	1.019
	p-Tolualdehyde	p-$CH_3-C_6H_4-CHO$		205	1.019
Salicylaldehyde	o-Hydroxybenzaldehyde	o-$HO-C_6H_4-CHO$	2	196	1.146
	p-Hydroxybenzaldehyde	p-$HO-C_6H_4-CHO$	116		1.129
Acetone	Propanone	CH_3COCH_3	−95	56	0.792
Methyl ethyl ketone	Butanone	$CH_3COCH_2CH_3$	−86	80	0.805
Methyl n-propyl ketone	2-Pentanone	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	−78	102	
Diethyl ketone	3-Pentanone	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	−41	101	0.814
	2-Hexanone	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	−57	127	0.830
	3-Hexanone	$CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$		124	0.818
Di-n-propyl ketone	4-Heptanone	$(CH_3CH_2CH_2)_2CO$	−34	144	0.821
Chloroacetone	Chloropropanone	$ClCH_2COCH_3$	−45	119	1.162
			−59	1 1	0.863
Methyl vinyl ketone	1-Buten-3-one	$CH_2=CHCOCH_3$			0.863
	Cyclohexanone			157	0.948
Methyl phenyl ketone	Acetophenone	$C_6H_5COCH_3$	21	202	1.024
Ethyl phenyl ketone	Propiophenone	$C_6H_5COCH_2CH_3$	21	218	
Diphenyl ketone	Benzophenone	$C_6H_5COC_6H_5$	48	305	1.083

طرق تحضير الالديهايدات والكيتونات :

أ- تفاعلات الاكسدة المؤدية الى تكوين مجموعة كاربونيل.

Oxidation Reactions

ب- تكوين مجموعة كاربونيل عبر تفاعلات الهيدرة.

Hydrolytic Reactions

جـ- تحضير الالديهايدات والكيتونات من الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها :

from Carboxylic Acids and Derivatives

د- تفاعلات الاسيلة والفورمية.

Acylation and Formylation reactions

هـ- تحضير مركبات الكاربونيل عبر المركبات العضوية المعدنية

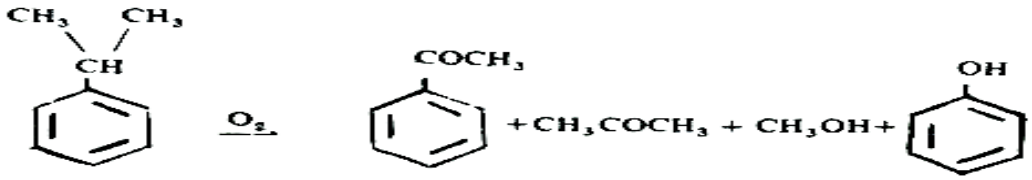
Through organometallic Compounds

أ- تفاعلات الاكسدة :

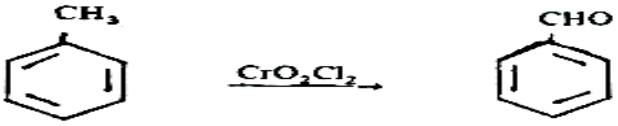
يمكن تحضير الالديهايدات والكيتونات عند اكسدة الكثير من المركبات العضوية مثل الهيدروكاربونات والكحولات . ويمكن استخدام العديد من العوامل المؤكسدة لهذا الغرض مثل ثاني كرومات البوتاسيوم ، البرمنكنات، ثاني اوكسيد السلينيوم، الاوزون، البيروكسيدات الاوكسجين الجزيئي (طريقة صناعية مهمة) ...

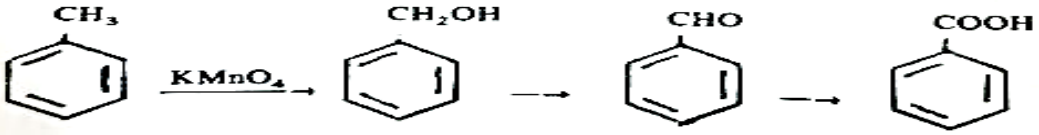
– اكسدة الالكانات (والالكانات الحلقية) بالاوكسجين الجزيئي :

وتستعمل الطريقة هذه صناعياً لتحضير العديد من الالديهات الكيتونات في الطور الغازي (Gas Phase Reactions) اوفي الطور السائل (Liquid Phase Reactions) بوجود اوغياب عامل مساعد . ان التفاعل يحصل من خلال تكوين جذور حُرّة (Free radicals) ويؤدي عموماً الى تكوين مزيج من مركبات الكاربونيل وتعتمد نسب مكوناته على الظروف العملية المستخدمة مثل الضغط .درجة الحرارة .زمن التفاعل ... الخ .ان مسار التفاعل هذا يشمل العديد من التعقيدات التحضيرية مثل انتقال ذرات هيدروجين اومجاميع الكيل، تفكك او اكسدة جذور بيروكسي الكيل ... ولذلك سوف نتناوله بالتفصيل .



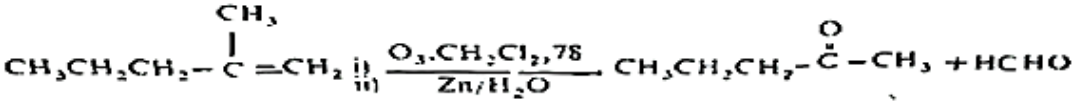
ويمكن استخدام عوامل مؤكسدة معينة مثل حامض الكروميك او مركباته مثل كلوريد الكروميل (CrO_2Cl_2) ، او البرمنكنات لاكسدة السلسلة الأليفاتية المتصلة بالمركب الاروماتي لتكوين مركبات كاربونيل متفرقة :



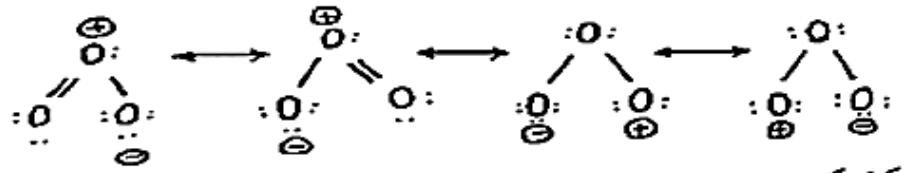


– اكسدة الالكينات بالاوزون : Ozonolysis of Alkenes

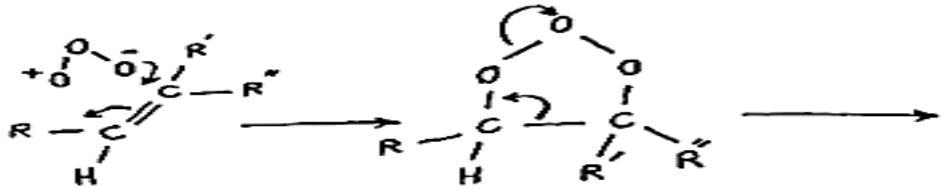
عند معاملة الالكينات مع الاوزون فأنه يعمل على انشقاق الرابطة المضاعفة في المركب الغير مشبع مؤدياً الى تكوين بيروكسيد حلقي يعرف بالأوزونويد (Ozonoide) ان الاخير غير مستقر ويتفكك مكوناً مجاميع كاربونيل في موقع الرابطة المضاعفة الاصلي ويعتمد ناتج التفكك على الشروط المستخدمة ، فبوجود الخارصين او الهيدروجين / البلاديوم او ثلاثي فنيل فوسفين (Ph_3P) يحصل تفكك اختزالي ويتكون الديهايد اوكيتون اعتماداً على عدد مجاميع الالكيل المعوضة في الرابطة المضاعفة.اما عند استخدام (H_2O_2) بيروكسيد الهيدروجين فيحصل تفكك تأكسدي وينتج حامض كاربوكسيلي.

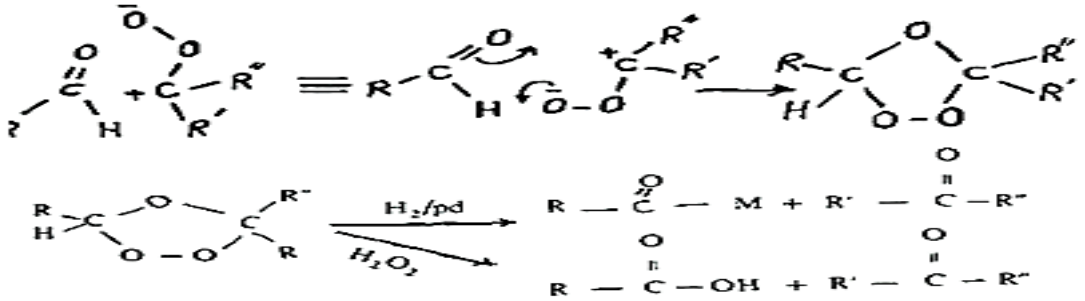


ان الطابع الالكتروفيلي للاوزون ناتج من حقيقة ان لكلٍ من ذرات الاوكسجين الثلاثة ألفة الكترونية (Electron affinity) كبيرة للألكترونات كما يتضح من الصيغ الرنينية التالية :



ميكانيكية تكوين الاوزونويد ومسار التفاعل يشملان خطوات عديدة تبدأ باضافة سس (Cis-addition) للاوزون الى الرابطة المضاعفة :





اكسدة الكحولات :

Oxidation of alcohols

تتأكسد الكحولات الاولية والثانوية باستخدام عوامل مؤكسدة مختلفة مثل ثاني كرومات البوتاسيوم ، برمنكنات البوتاسيوم ..وتعتمد نواتج الاكسدة على الشروط العملية المستخدمة مثل قوة العامل المؤكسد ،درجة الحرارة ،زمن التفاعل ،ونوع الكحول المستخدم وفيما يلي سنتناول عمليات الاكسدة مع الكحولات المتفرقة :

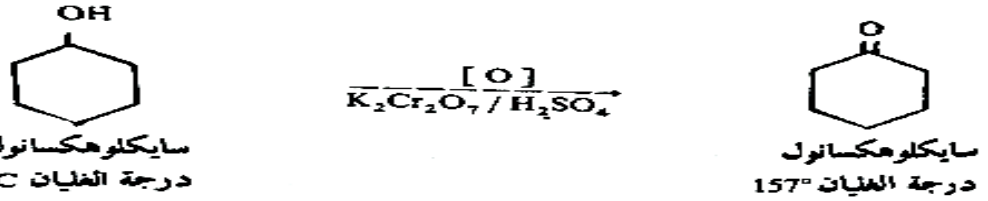
الكحولات الاولية :

تتأكسد الكحولات الاولية الى الديهايدات عند استخدام محلول حامض مخفف لحامض الكبريتيك وثاني كرومات البوتاسيوم بدرجة ٥٠ م° :

$$R-CH_2-OH \xrightarrow[K_2CrO_7 / H_2SO_4]{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

الكحولات الثانوية :

ان اكسدة الكحولات الثانوية تحت نفس الشروط المذكورة اعلاه تؤدي الى تكوين كيتونات ، والاخيرة لاتتأكسد بسهولة مقارنةًبالالديهايداتوهذه الميزة تشترك بها الكيتونات مع الكحولات الثالثية والتي هي صعبة التأكسد كذلك :



سايكلوهكسانول
درجة الغليان 161°C

سايكلوهكسانول
درجة الغليان 157°

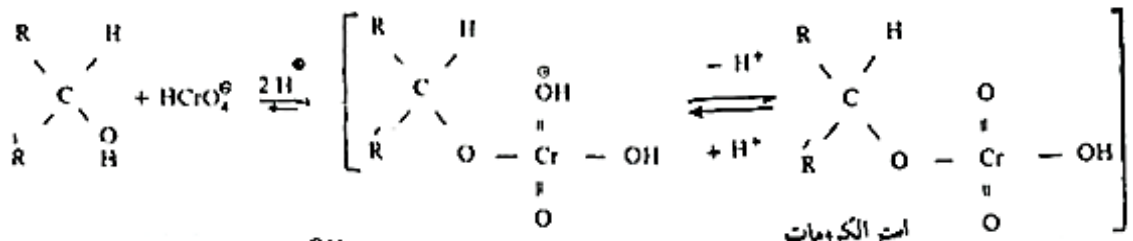
يمكن اكسدة الكيتونات تحت ظروف قوية (ستدرس مستقبلاً) حيث يشمل التفاعل انشقاق السلسلة الهيدروكاربونية وتكوّن مركبات متجزئة .

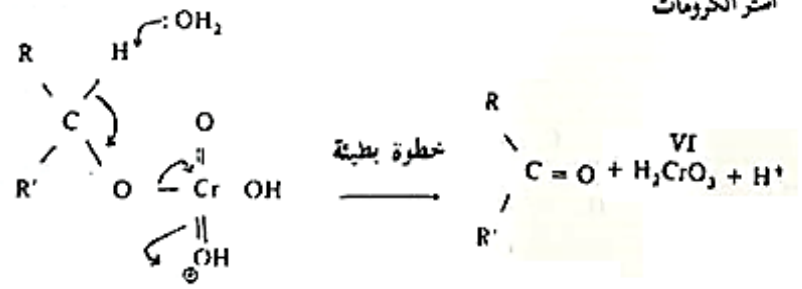
ان ميكانيكية اكسدة الكحولات الاولية والثانوية في الوسط الحامضي لثاني كرومات البوتاسيوم (حامض الكروميك) تتم عبر الخطوات التالية :

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4$$

$$H_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2\,\overset{VI}{H_2CrO_4} \equiv HO-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{\|}{Cr}}}}-OH$$

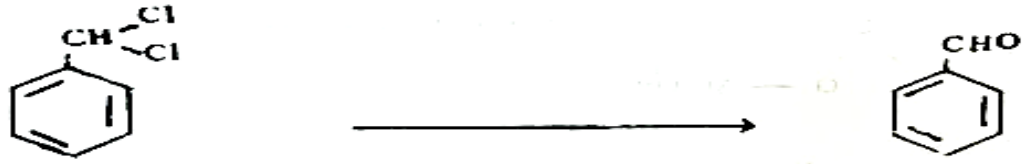
$$H_2CrO_4 \longrightarrow H^+ + HCrO_4^{\ominus}$$





ب–تكوين مجموعة الكاربونيل عند التحلل المائي للمركبات :

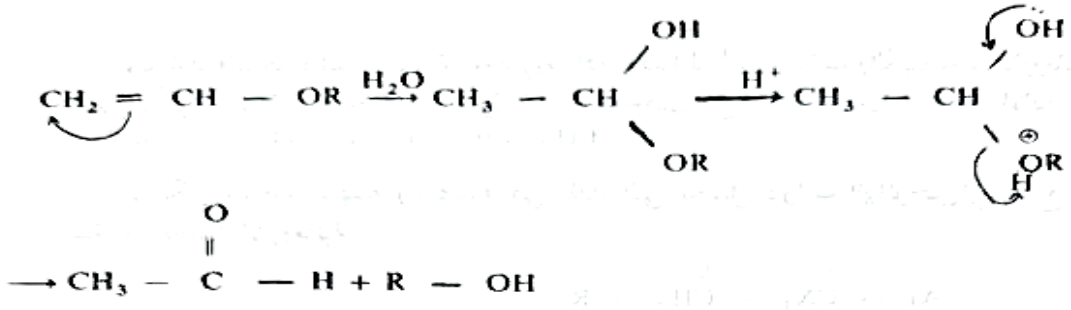
تتعدد انواع وميكانيكيات التفاعلات التي تتكون خلالها مجموعة الكاربونيل نتيجة للتحلل المائي للمركب ، ويمكن فرزها الى نوعين رئيسين ، يشمل الاول منها تعويض ذرتين اومجموعتين مثل ذرة هالوجين اومجموعة الكوكسيل مرتبطة بنفس ذرة الكاربون المشبعة بمجاميع هيدروكسيلية (Geminal) Substituents :



اما الثاني منها ففيه يحصل الهجوم على مكان غير مشبع (لوجود اصرة مضاعفة) ويصحب التفاعل انفصام الارتباط الغير مشبع مثلما يحصل للإيمينات ومشتقاتها عند تحللها مائياً : (Hydrolysis of imines)

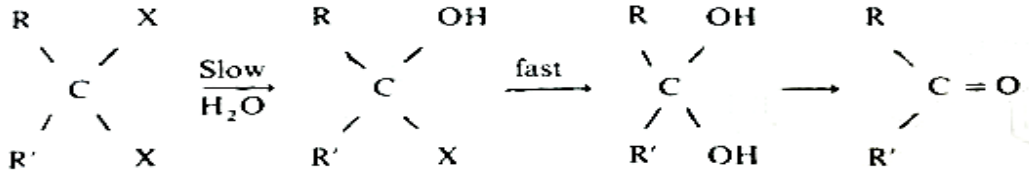
$$R_2C{=}NH + H_2O \longrightarrow R_2CO + NH_3$$

وتحويل الارتباط الغير مشبع الى أصرة احادية مثلما يحصل عند التحلل المائي للاولفينات التي ترتبط بمجموعة منشطة (Activating groups) كايثرات الفاينيل(Vinyl ethers) :

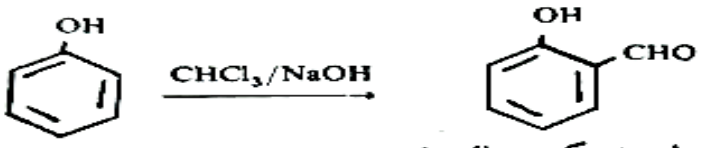


تفاعلات التعويض في المركبات المشبعة :

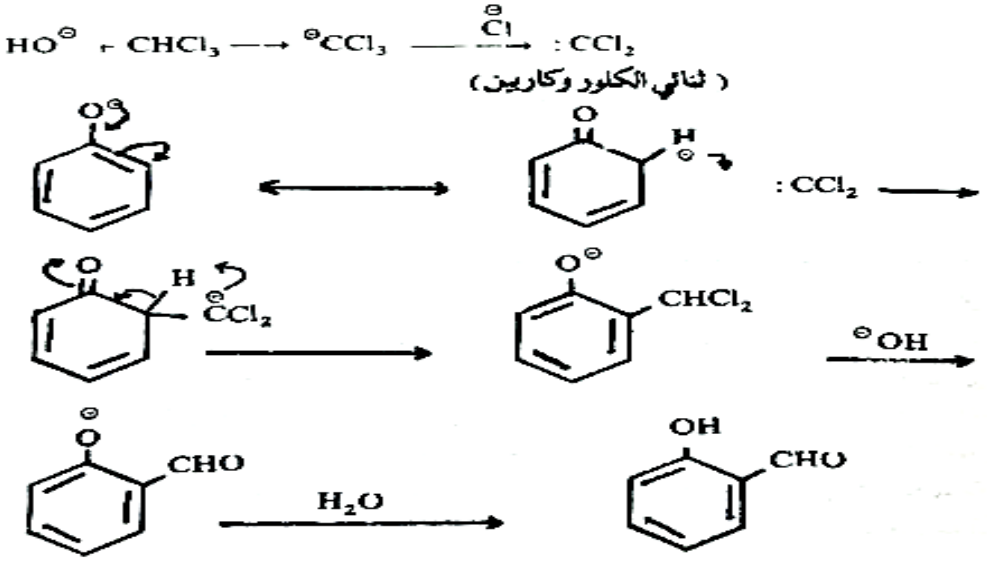
ان التحلل المائي لثنائي الهاليدات (α,α– dihalides) يؤدي الى تكوين مجموعة كاربونيل عبر المسار التالي :



طريقة عملية مقاربة الى الذكرة هذه هومايعرف بتفاعل رايمر– تايمان (Reimer-Tiemann) لتحضير بعض الالديهايدات الاروماتية والذي فيه تتفاعل الفينولات مع الكلوروفورم في وسط قاعدي مركز كما في المسار المقترح التالي :

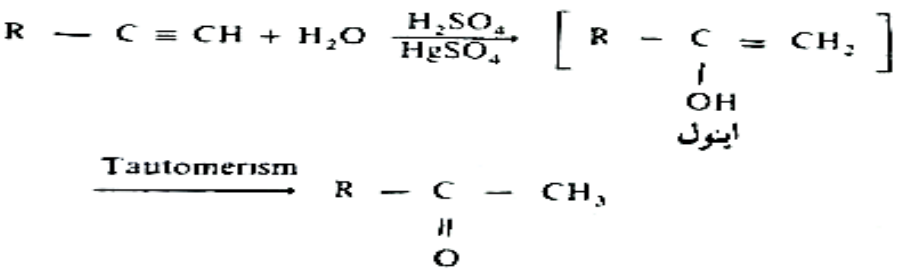


كمية قليلة جداً من الايزومر بارا اورثو هيدروكسي بنزالديهايد (Salicylaldehyde)

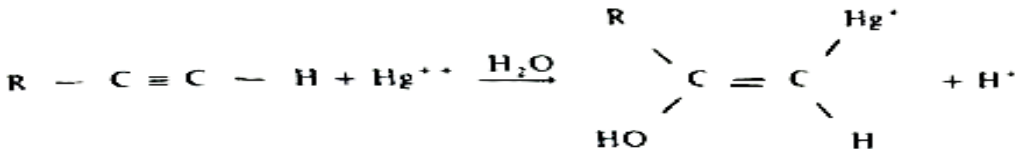


تميؤ الاستلينات : (Hydration of acetylenes)

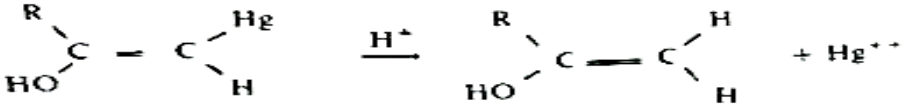
بتكون الاسيتالديهايد عند اضافة الماء الى الاسيتلين في محيط حامضي وبوجود ايون الزئبقيك (Hg^{++}) وهو الالديهايد الوحيد الذي يمكن تحضيره بهذه الطريقة اذ ان بقيـــة الاستلينات تكوّن كيتونات عند اضافة الماء اليها :

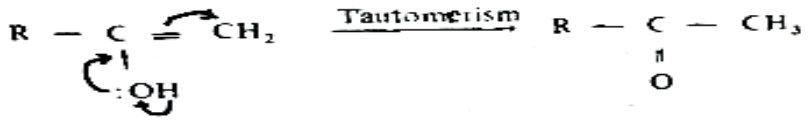


ان التفاعل يحفز بوجود املاح الزئبقيك مثل $HgSO_4$ والتي تكون مركبات عضوية معدنية معقدة مع الاستيلينات ولذلك فان وجود Hg^{++} ضروري عند اضافة الماء الى الاستيلينات حيث يعتقد بانه ربما الالكتروفيل الفعال في هذا التفاعل بدلاً من البروتون $H^{\oplus}$. ان ميكانيكية الاضافة المقترحة هي كما يلي :



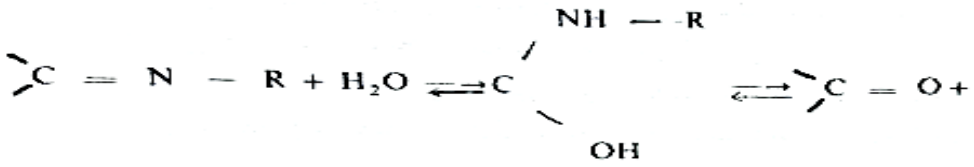
وبوجود الوسط الحامضي تنكسر آصرة الكاربون – زئبق وتتكون آصرة كاربون – هيدروجين :





الانشقاق بالماء لرابطة الكاربون – نيتروجين المضاعفة :

وتشمل هذه جملة من التفاعلات ذات الاهمية التحضيرية والتي خلالها تستبدل ذرة النيتروجين المرتبطة بالكاربون باصرة مضاعفة بذرة اوكسجين وحسب المسار العام التالي :



ان المجموعة R يمكن ان تكون واحدة من الذرات او المجاليع التالية :

R = H	(١) ايمين
= alkyl.aryl	(٢) قواعد شف
= —OH	(٣) اوكزيم
= — $NHCONH_2$	(٤) سيمي كاربازون
= — NH_2	(٥) هيدرازين

جـ – تكوين الالديهايدات والكيتونات من الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها :

Formation of Aldehydes and Ketones from Carboxylic Acids and their Derivatives :

ان الالديهايدات والكيتونات عموماً هي اكثر ثباتاً عند التسخين من الحوامض ، او املاحها او انهيدريداتها، وعليه فان التحلل الحراري Pyrolysis للمركبات الاخيرة يمثل خطوة مفيدة لتحضير مركبات الكاربونيل .

من الحوامض الكاربوكسيلية :

عند تسخين الحوامض الكاربوكسيلية بدرجات حرارة عالية تفقد جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون من الحامض الكيتوني - β (β- keto acid) المتكون اولاً ، حيث ان العملية تتم عبر خطوات متعددة :

$$\begin{matrix} R-CH_2COOH \\ R-CH_2COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} \begin{matrix} R-CH_2CO \\ R-CH_2CO \end{matrix}\!\!>\!O \quad \text{rearrangement}$$

anhydride

$$R-CH_2-CO^{\beta} \\ \quad | \\ R-CH^{\alpha}-COOH \\ \beta-\text{keto acid} \xrightarrow{-CO_2} \begin{matrix} R-CH_2 \\ R-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C=O$$

Ketone

تفاعل روز ينمند : Rosenmund Reaction

اختزال كلوريدات الحوامض العضوية: Reductions of Acid Chlorides

يمكن بهذه الطريقة تحضير الالديهايدات (الاليفاتية والاروماتية) فقط وذلك باختزال كلوريد الحامض RCOCl بالهيدروجين و البلاديوم المكسي على كبريتات الباريوم $H_2/Pd.BaSO_4$ وبوجود كمية قليلة من الكبريت S (الكبريت، $BaSO_4$ تستعمل كمسممات للعامل المساعد Pd لتقليل او ايقاف فعاليته) لمنع استمرار عملية اختزال الالديهايد المتكون الى كحول :

$$Ar-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[S.Toluene,125^{\circ}]{H_2/Pd.BaSO_4} Ar-CH_2CHO + HCl$$

ان التفاعل يتم بوجود مذيب عضوي وبدرجات حرارة مرتفعة نسبياً . ويمكن استخدام مزيج من الكبريت والكوينولين Quinoline كمنظم لعملية الاختزال .

ان الاختزال هو عملية تعويض نيوكليوفيلي يعمل فيه ايون الهيدريد $H^{\ominus}$ كنيوكيلوفيل .

د- تكوين الالديهايدات والكيتونات عبر عمليات الاسيلة او الفورملة

هناك العديد من التفاعلات التي تؤدي الى تكوين أصرة كاربون - كاربون جديدة ومن اهمها ادخال مجاميع كاربونيل بصورة مباشرة الى الجزيئة العضوية عبر عمليات اسيلة (Acylation ، ادخال مجموعة اسيل $RCO-$) لتكوين كيتونات او فورملة

$$\overset{O}{\overset{\|}{HC}}-$$

(Formylation ، ادخال مجموعة فورميل $HC-$) لتكوين الديهايدات . ان هاتين العمليتين تحصلان تحت شروط عملية متماثلة ويمكن ان تتم مع مركبات عضوية اليفاتية فعالة (الالكينات) اوباهمية اعظم بكثير مع المركبات الاروماتية .

$$R-H + R'-\overset{Y}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{Catalyst} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + HY$$

مثال

$$R-CH=CH_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{ZnCl_2} R-CH=CH-COCH_3 + CH_3COOH$$

$$Ar-H + (CH_3CO)_2O \longrightarrow Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3COOH$$

ان عامل الاسيلة او الفورميلة له البنية العامة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y$ وفعاليته (كالكتروفيل) تتأثر وإلى حدٍ كبير بكلٍ من y و R لقد لوحظ الترتيب التالي لمجاميع y عديدة :

$$RCO - NR_2 < RCO - OR' < RCO - OCOR' < RCO - X$$

$$(X = F\,Cl\,Br\,I) < RCO - OSO_3H < RCO - OClO_3$$

$$\approx RCO^{\oplus}\,BF_4^{\ominus}$$

كما وان الفعالية تتأثر بالتاثيرين الفراغي والالكتروني للمجموعة R . فمثلاً وجود مجاميع معوضة دافعة للالكترونات ستحفز تأين المجموعة المغادرة $y^{\ominus}$ وكذلك تزيد من استقرار الايون الموجب المتكون او معقده المستقطب (Polarised complex) بينما تؤدي المجاميع الساحبة الى تقليل سرعة تأين $y^{\ominus}$ بزيادة الشحنة الموجبة على ذرة كاربون الكاربونيل . وكنتيجة لذلك تكون الصورة بالنسبة لهذا الجانب أكثر تعقيداً ولايمكن وضع تعميمات كالمبينة في اعلاه بالنسبة الى y .

تفاعلات الاسيلة بطريقة فريدل – كرافتس :

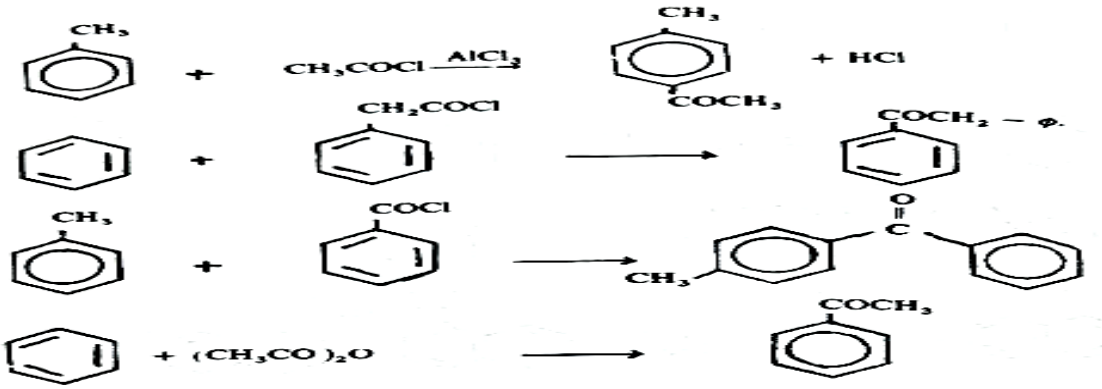
Friedel-Crafts acylation reactions

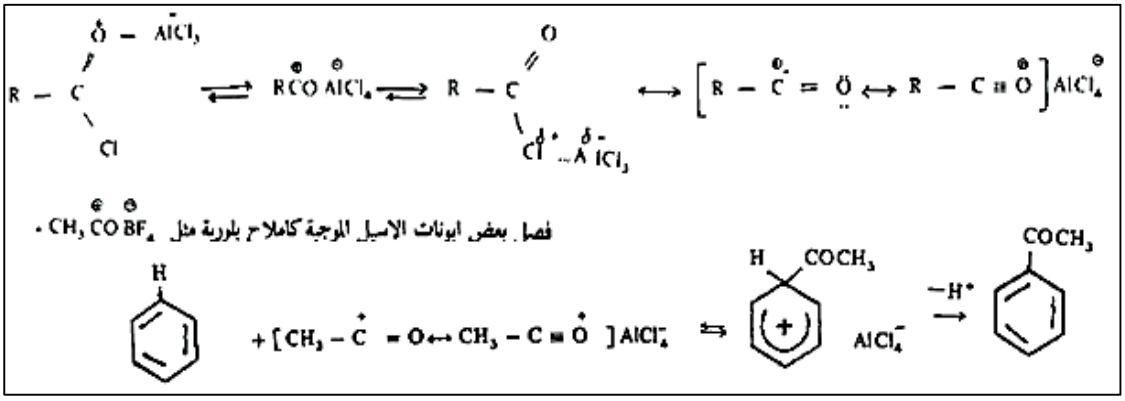
ان هذه تعتبر واحدة من أهم طرق تكوين آصرة كاربون – كاربون بين مادة اسيلية Acylating agent وحلقة اروماتية . ان التفاعل يشمل تعويض ذرة هيدروجين في الحلقة الاروماتية $Ar - H$ بمجموعة اسيل $RCO -$ بوجود عامل مساعد حوامض لويس $AlCl_3$ ، $ZnCl_2$ ، BF_3 او احياناً حوامض برونستد H_2SO_4 خصوصاً للتفاعلات الضمنية Intramolecular

وتستخدم عموماً هاليدات RCOX او انهايدريدات $(RCO)_2O$ الحوامض الكاربوكسيلية في مذيب عضوي لابروتوني (Aprotic solvent) عموما مثل النيتروبنزين ، النيتروميثان ، كلوروفورم ، كلوريد المثلين ، كلوروبنزين ، ثاني كبريتيد الكاربون . ويمكن تمثيل التفاعل بالصورة التالية :

$$R - COX + Ar - H \xrightarrow{MX_3} ArCOR + {}_3MX_3 + HCl$$

امثلة على ذلك :

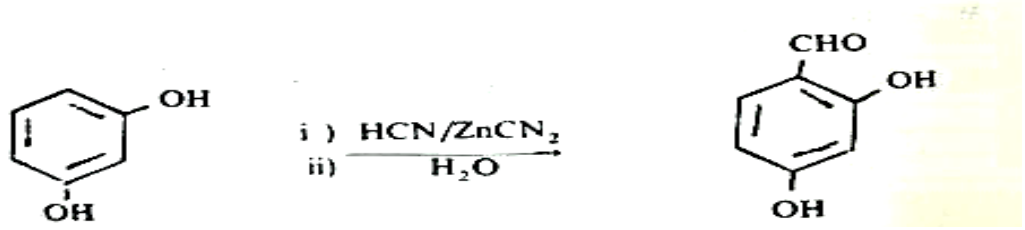




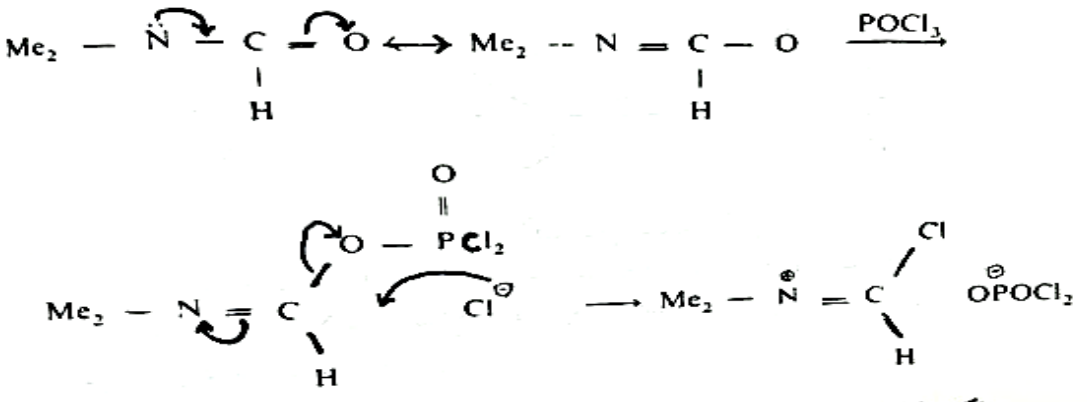
ان برتنة $H-C\equiv N$ تؤدي الى تكوين الكتروفيل مشابه ولكن بسبب كونه سام جداً يستعاض عنه باستخدام كلوريد الهيدروجين وسيانيد الخارصين . ان التفاعل هذا يعرف باسم Gattermann ولاعطاء نتائج جيدة يجب استخدام جزئيات اروماتية منشطة جداً (على غرار تفاعل Hoesch).

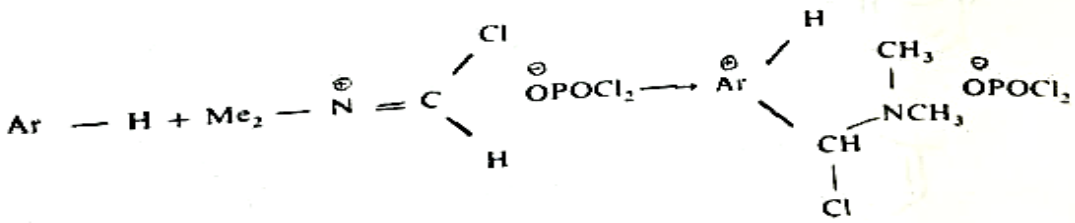
$$H-C\equiv N \xrightarrow{ZnCl_2/HCl} HC^{\oplus}=NH$$

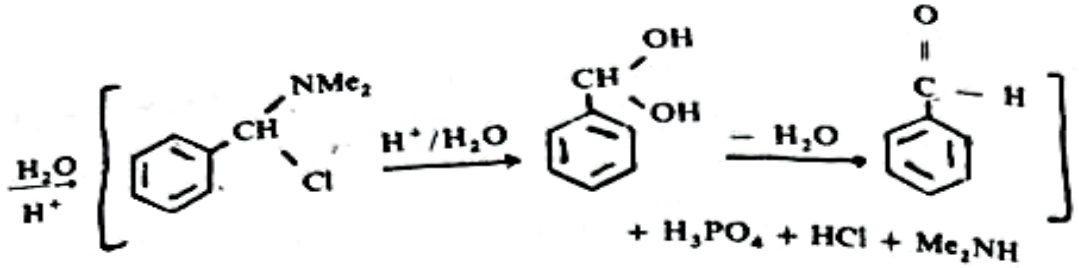
$$Ar-H + HC^{\oplus}=NH \longrightarrow Ar-CH=\overset{\oplus}{N}H_2 \xrightarrow{H_2O} Ar-CHO$$



طريقة جيدة لتحضير الالديهايدات الاروماتية للجزيئات المعتدلة الفعالية تتم باستخدام مشتق فورميل فعال يحضر بتفاعل اوكسي ثلاثي كلوريد الفسفور $POCl_3$ الالكتروفيلي مع ثاني مثيل الفورمأميد $Me_2N.CHO$ وحسب المسار التالي :







٥- تحضير مركبات الكاربونيل باستخدام المركبات العضوية المعدنية :

ان تفاعلات اضافة المواد العضوية المعدنية الى بعض الاواصر المضاعفة والمستقطبة مثل $-C \equiv N$ $>C = O$ اكتشفت منذ اكثر من قرن حيث وجد بان الكثير من المشتقات العضوية المعدنية للالمنيوم ، الكادميوم ، النحاس ، الرصاص ، المغنيسيوم ، الزئبق الصوديوم ، الليثيوم ، الخارصين تكوّن مركبات اضافة يمكن تحويلها وبسهولة الى مركبات كاربونيل . وبالرغم من تنوع وكثرة مايمكن استخدامه من معادن فان ماهو مفيد جداً وذات تطبيقات تحضيرية واسعة عند تحضير الالديهايدات والكيتونات يمكن تحديدها بما يلي :

١- مركبات الكادميوم العضوية .
٢- مركبات المغنيسيوم العضوية .
٣- مركبات الليثيوم العضوية .
٤- كاربونيلات المعادن .

ان المركبات هذه تختلف فيما بينها في فعالياتها ولكنها تشترك في ان الخطوة الاولى للتفاعل تشمل اضافة نيوكليوفيلية للمركب المعدني الى اصرة غير مشبعة في المركب العضوي .

تحضر الكيتونات من اضافة هاليدات الكيل (اريل) مغنيسيوم (كاشف كرينارد) RMgX الى سيانيد الكيل $R - C \equiv N$ ، حيث ان الخطوة الاولى في التفاعل هي تكوّن ملح الايمين الكيتوني (Ketimine salt) الذي يتحلل مائياً وبسهولة في محيط حامضي مكوناً كيتون :

$$R - C \equiv N + ArMgX \longrightarrow R - \underset{\displaystyle Ar}{\overset{\displaystyle |}{C}} = NMgX \xrightarrow{H_2O}$$

$$R - \underset{\displaystyle Ar}{\overset{\displaystyle |}{C}} = NH \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} R - \underset{\displaystyle Ar}{\overset{\displaystyle |}{C}} = O + NH_3$$

ولايمكن تحضير الالديهايدات بالطريقة اعلاه ذاتها (اذ ان الناتج هو الكان في حالة استخدام $H - C \equiv N$ مثلاً) ولكن بالامكان تحضيرها باستخدام كاشف كرينارد مع اورثوفورمات الاثيل التي تتحلل مائياً في المحيط الحامضي مكونةً الديهايد :

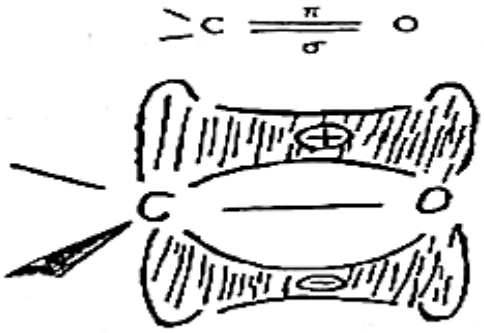
$$RMgX + CH(OEt)_3 \longrightarrow R - CH(OEt)_2 + C_2H_5OMgX$$

$$\xrightarrow{diL.H_3^+} R - CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow[H^+]{-H_2O} R - \overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}} - H$$

وتحضر الكيتونات أيضاً عند اضافة مول واحد من RMgX الى مجموعة الكاربونيل في كلوريدات الحوامض أو الاسترات :

$$R - \overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}} - X \xrightarrow{R'MgX} R - \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle OMgX}{\overset{\displaystyle |}{C}}} - Cl \xrightarrow{-MgXCl} R - \overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}} - R'$$

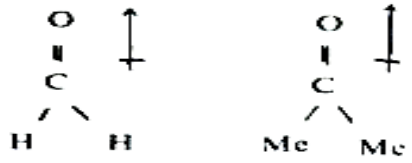
ان الرابطة المضاعفة بين الكاربون والاوكسجين في مجموعة الكاربونيل تتشكل من اصرتين احداهما (σ – bond) تنشأ من التداخل المباشر بين الالكترون في واحد من اوربتالات ذرة الكاربون الـ S_{p^2} التهجين والكترون الاوربتال P في ذرة الاوكسجين. وثانيهما هي (π – bond) وهذه تنشأ من تداخل متوازٍ بين الكترون الاوربتال P في الكاربون والكترون اخر من الاوربتال P للاوكسجين :



البنية ونسبة الفعالية :

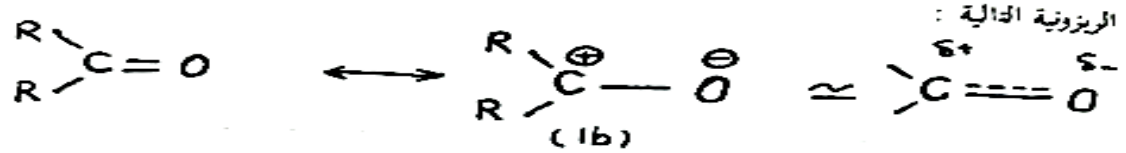
ان الرابطة المضاعفة بين ذرتي الكاربون في الالكين هي عديمة القطبية تماماً بسبب المشاركة المتوازنة تماماً في الالكترونات الاربعة المكونة للرابطة ، الا ان مركبات الكاربونيل تظهر عزم ثنائي القطب (μ – (dipole moment) بسبب كون ذرة الاوكسجين ذات

ذات سالبية كهربائية اعلى من ذرة الكاربون :

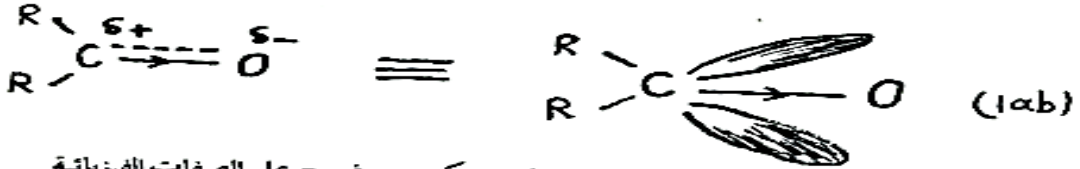


μ = 2.3D μ = 2.8D

ولذلك فان الاوكسجين تأخذ نصيباً أوفراً من الالكترونات الاربعة المكونة للرابطة المضاعفة لافقط من خلال تأثير الحث عبر الاصرة σ $>C-O$ ، بل ايضا من خلال تاثير استقطاب الكترونات الاصرة π الاكثر سهولة . وعليه يمكن ان تمثل مجموعة الكاربونيل بالاشكال الرنينية التالية :



(Ib)



(Iαb)

اسهام هيئات رنينية resonance forms كهذه ينعكس وبوضوح على الصفات الفيزيائية للمركبات مثل درجات الغليان ، قابليات الذوبان في الماء وكذلك على التفاعلات مع المواد المستقطبة مثل RMgX H X .. الخ .

ان الآصرة ($>C=C<$) المضاعفة على غرار اصرة $>C=C<$ تمر بتفاعلات اضافة مشابهة الى حد ما بالرغم من انها تتم في سرع وظروف مختلفة في الحالتين . فبينما الهجوم القطبي على الاخيرة يحفز اعتياديا بالالكتروفيلات ، فان الهجوم على الكاربونيل وبسبب طبيعتها الثنائية القطبية يمكن ان يحفز اما بهجوم الكتروفيلي لـ $E^{\oplus}$ ، او E على الاوكسجين . او بهجوم نيوكليوفيلي لـ $Y^{\ominus}$ ، Y على الكاربون (تفاعلات اضافة محفزة بجذور حرة (Free radicals) هي نادرة جدا) .

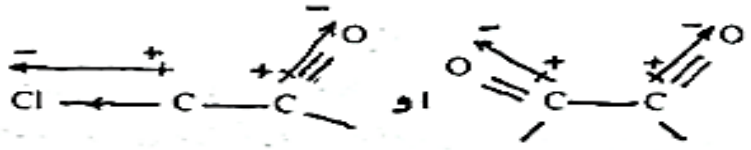
وتحدد فعالية مجموعة الكاربونيل:

أ- تأثير الرزوناس (Resonance effect) :

ويبرز التأثير هذا عند وجود الكترونات P او π مجاورة لمجموعة الكاربونيل وبالتالي يقلل من فعاليتها.

ب- تأثير الحث (Inductive effect) :

ويحصل التأثير هذا عند وجود معوضات قطبية على ذرات الكاربون المجاورة لمجموعة الكاربونيل وبالتالي تزيد من فعاليتها بسبب التنافر الغير محبذ بين الاطراف المشحونة بشحنات متماثلة ان هذا التنافر يُزال بعد الاضافة .



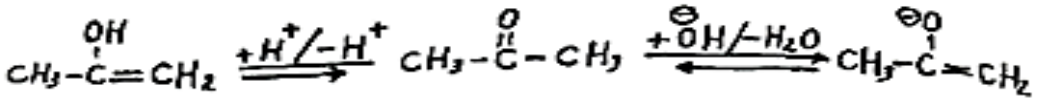
ج- التأثيرات الفراغية (Steric effects) :

ان المجاميع الكبيرة الحجم والمجاورة الى مجموعة الكاربونيل تزيد الشد الفراغي في مركب الاضافة الناتج وبمقدار اكثر مما هو عليه في مركب الكاربونيل الاصلي وبذلك تقلل من فعالية المجموعة.

تفاعلات الالديهايدات والكيتونات

اولا: تفاعلات مجاميع المحيطة بمجموعة الكاربونيل

ورغم ان هذه التفاعلات تؤدي الى تكوين نواتج مختلفة اعتماداً على نوع الكاشف والظروف المستخدمة الا انها تشترك بميزة واحدة في انها تحصل من خلال تكوين اينول (enol) أو انيون اينولات (enolate) مركب الكاربونيل الأصلي :

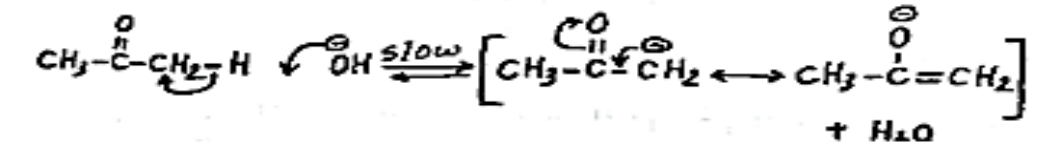


ايون الاينولات — مركب الكاربونيل — اينول

ان تحويل مركب الكاربونيل الى الاينول يحتاج الى شرطين هما تحفيز التفاعل بالحامض (أو بالقاعدة) وكذلك وجود α- هيدروجين:

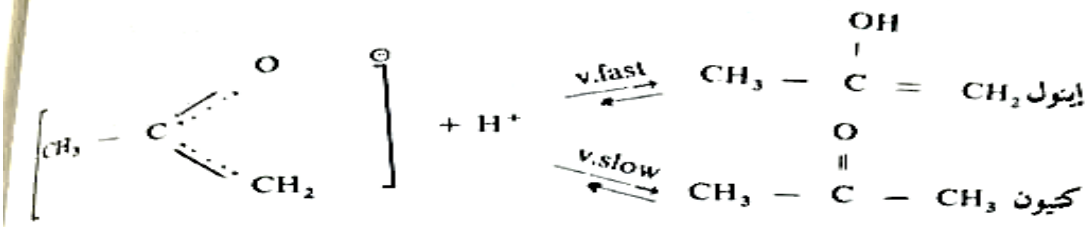
تكوين الاينول في المحيط القاعدي : - (Enolisation)

عند وجود كمية محفزة من أيون الهيدروكسيد مع مركب الكاربونيل فان الخطوة الأولى للتفاعل تكون ازالة بروتون الموقع من - α وتكوين انيون الاينولات :

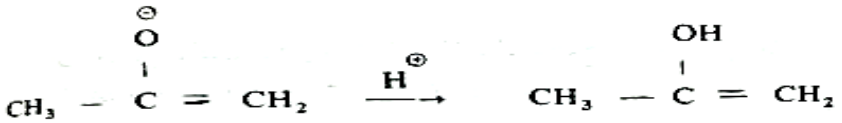


ان مايحفز ازالة بروتون ذا حامضية قليلة ($pk_a = 20$) من ذرة الكاربون - α هو تكوين كاربأنيون مستقر نسبياً عبر الانتشار اللاموضعي (delocalisation)لشحنة السالبة على

مجموعة الكاربونيل ، وبسبب كون هذه الشحنة موزعة على الاوكسجين والكاربون فان ايون الأينولات الناتج يمكنه ان يضيف بروتون الى الاوكسجين مكوناً إينول اوالى الكاربون مكوناً المركب الاصلي . تجدر الاشارة هنا ان الاضافة الى الاوكسجين هي 10^{10} مرات اسرع مما على الكاربون :



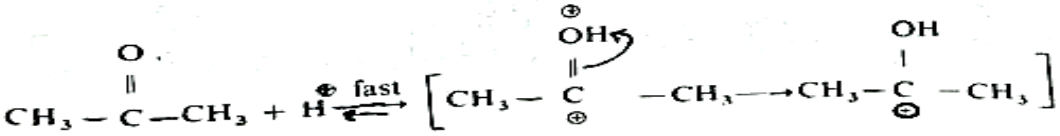
وان ايون الاينولات يبقى على حالته في المحيط القاعدي الا اذا اضيفت كمية من حامض كافية لتحويله الى الاينول :

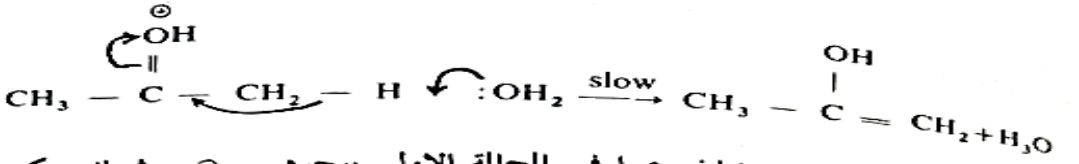


enolate enol

تكوين الاينول في المحيط الحامضي :

عند اضافة الحوامض الى مركبات الكاربونيل يتكون اولاً ايون الاوكزونيوم ثم يعقب ذلك ازالة α – بروتون بواسطة الماء اونيوكليوفيل غيره في المحلول :

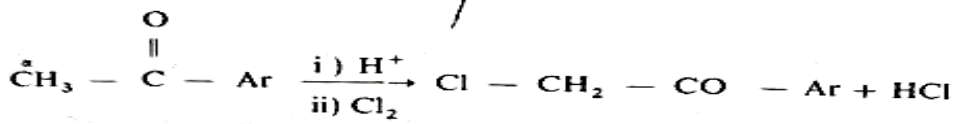


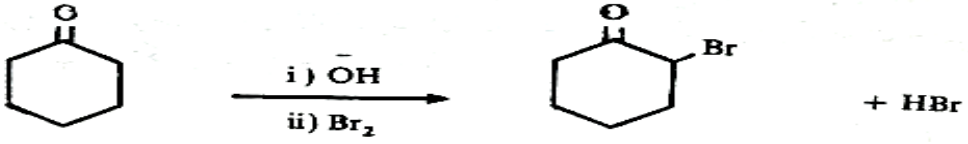


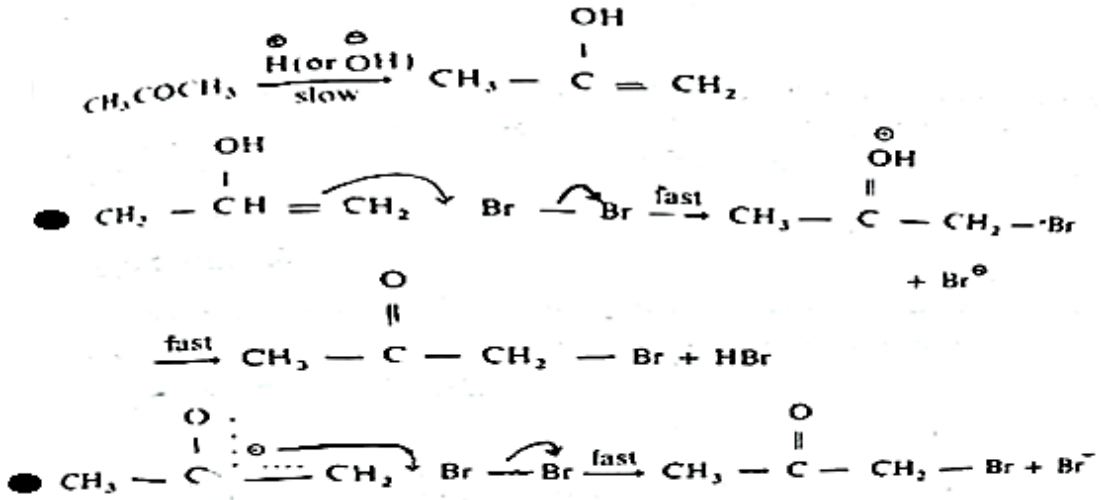
ان تكوين الاينول هنا يختلف عما في الحالة الاولى بوجود $OH^{\ominus}$ حيث انه يتكون مباشرة وليس لاحقاً لتكوين انيون الاينولات . ونلاحظ هنا بان تكون ايون الاوكزونيوم يؤدي الى زيادة قدرة السحب الالكتروني لذرة الاوكسجين الموجبة وبالتالي يساعد الى حد كبير على ازالة البروتون α .

تفاعلات الهلجنة :

ان هلجنة الالديهايدات والكيتونات يمكن أن تتم باستخدام الهاليدات (X_2 ، SO_2Cl ، N – بروموأميدات ... الخ وتحصل دائماً من خلال تعويض ذرات الهيدروجين في الموقع – نسبةً الى مجموعة الكاربونيل :

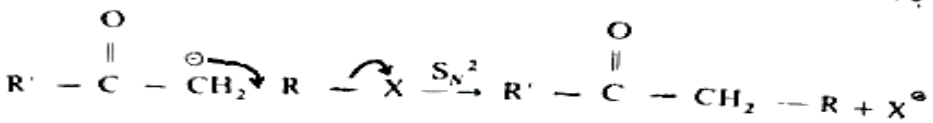






تفاعلات الالكلة :

ان ميزات ايون الاينولات التحضيرية تستند اساساً الى صفاته النيوكليوفيلية والقاعدية. حيث بامكانه المساهمة بتفاعل من نوع S_N^2 مع هاليدات الكيل معينة :

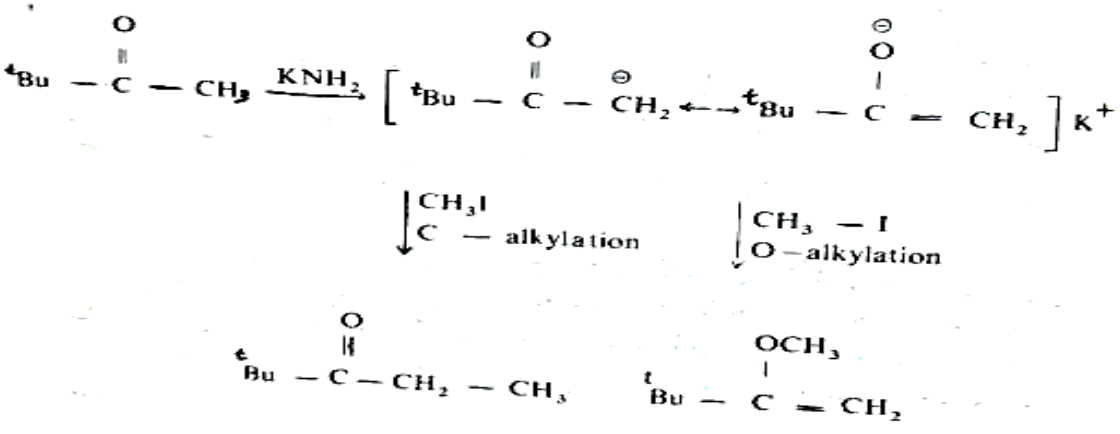


إلا ان هناك جُملة من التعقيدات التي تقلل من اهمية هذا التفاعل تخليقياً والتي يجب الانتباه اليها نتيجة لحصول العديد من التفاعلات الجانبية مثل :

١ – حصول اضافة الدول (ستدرس لاحقا) .

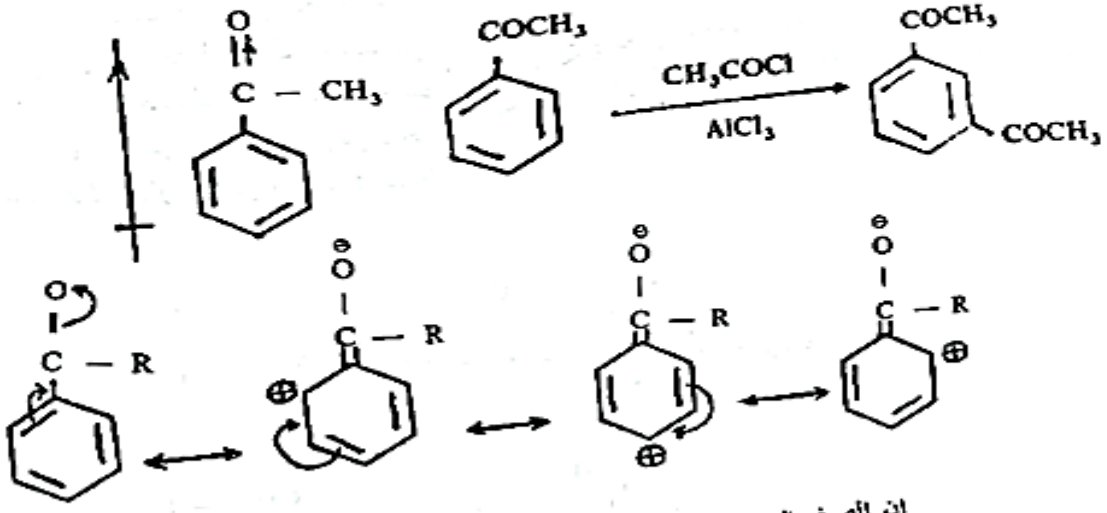
٢ – انتزاع E 2 (سيدرس لاحقا) .

٣ – الكلة الاوكسجين (بصورة غير متعاكسة) .



تفاعلات المجاميع الاروماتية Ar :

ان تفاعلات التعويض الالكتروفيلي في حلقة الالديهايدات والكيتونات تحصل ولكن بصعوبة اكثر مقارنةً بالجزيئة الاروماتية الغيرمعوضة Ar–H ،الامر الذي يدل على ان مجموعة الكاربونيل تقلل من فعالية الحلقة الاروماتية (نيوكليوفيليتها) من خلال سحبها للالكترونات عبر التأليرين الحثي (I —) والميزوميري(M –) الساحبين وبذلك تكون مجموعة غيرمنشطة (deactivating group) عموماً للحلقة الاروماتية المرتبطة بها تجاه الهجوم الالكتروفيلي وخصوصاً للمواقع اورثو وبارا كما يتضح من الهيئات الرنينية التالية :



ان الصيغ الرنينية هذه تبين وبوضوح صعوبة التعويض الالكتروفيلي في المواقع اورثو وبارا خصوصاً ، الامر الذي يجعل الموقع مينا يبدو وكانه اكثر فعالية (نيوكليوفيلية) نسبياً ، وبالتالي تصبح مجموعة الكاربونيل وكأنها توجه التعويض الالكتروفيلي في الموقع مينا . علماً بان الموقع مينا هو اقل فعالية من نفس الموقع في الجزيئة الاروماتية الغيرمعوضة ، امثلة:

ثانياً: تفاعلات مجموعة الكاربونيل : Reactions of carbonyl group

١ – تفاعلات الاضافة البسيطة :

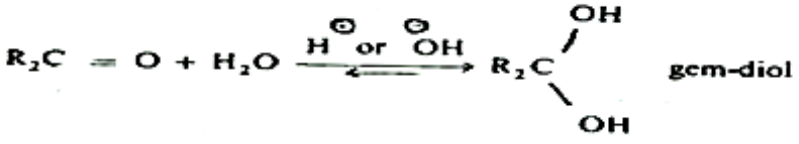
ان تفاعلات الاضافة الى مجموعة الكاربونيل هي عديدة ومختلفة فمنها ماهو سريع وغير متعاكس مثل اضافة مركبات كرينارد ، مركبات الليثيوم العضوية ...ومنها ماهو متعاكس مثل اضافة الماء ، الكحولات ، سيانيد الهيدروجين ، البيكبريتيت ...ويحتاج الى عوامل مساعدة حامضية او قاعدية . ان الاضافات هذه تؤدي الى تكوين اواصر جديدة مع ذرة كاربون الكاربونيل مثل :

C — H , C — S , C — Halogen , C — N , C — O , C — C

وفيما يلي سنحاول دراسة هذه التفاعلات .

التميؤ : Hydration (اضافة الماء)

تمر العديد من مركبات الكاربونيل بتفاعلات تميؤ متعاكسة في المحاليل المائية :



اضافة سيانيد الهيدروجين (تكوين السيانوهيدرين) :

ان التفاعل هذا هو اول التفاعلات التي عرفت ميكانيكيتها بصورة واضحة في الكيمياء العضوية وفيه يضيف سيانيد الهيدروجين الى العديد من الالديهايدات والكيتونات في محيط قاعدي مكونا هيدروكسي نيتريلات (Hydroxynitriles) تعرف بالسيانو هيدرينات (Cyanohydrons) ان HCN هو حامض ضعيف وليس نيوكليوفيلي كفاية لكي يضيف بنفسه الى مجموعة الكاربونيل (لعدم وجود زوج الكتروني على الكاربون) ولذلك فان التفاعل يحتاج الى تسريع بالقاعدة لتحويل HCN الى $CN^{\ominus}$ الاكثر نيوكليوفيلية :

$$HO^{\ominus} + HCN \rightleftharpoons H_2O + {}^{\ominus}CN$$

(base)

$$R_2C{=}O \xrightarrow[\text{slow}]{CN^{\ominus}} R_2C(O^{\ominus})CN \xrightarrow[\text{fast}]{HCl} R_2C(OH)CN + {}^{\ominus}CN$$

سيانوهيدرين

ان اضافة $CN^{\ominus}$ هي خطوة متعاكسة ويميل التوازن لصالح المادة الاولية (إلا في حالة الالديهايدات والكيتونات البسيطة او الحلقية) حيث يتضح تأثير تركيب مركب الكاربونيل.

ان الترتيب التالي يبيّن تأثير العوامل الالكترونية والفراغية لتكوين السيانوهيدرين:

$$\underset{H}{\overset{H}{}}C{=}O \gg \underset{H}{\overset{R}{}}C{=}O > \underset{H}{\overset{O_2N}{}}C{=}O > \underset{H}{}C{=}O > \underset{H}{\overset{OCH_3}{}}C{=}O$$

ان السيانوهيدرينات مهمة تحضيريا اذ يمكن تحويلها الى سيانيدات اولفينية (Cyanoalkanes) او حوامض هيدروكسي (Hydroxyacid)

$$CH_3-C(OH)(CN)-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}C(CH_3)-C{\equiv}N$$

acetone cyanohydrin

2 – methylpropenenitrile

$$CH_3-C(OH)(CN)-CH_3 \xrightarrow{H_2O/H^{\oplus}} CH_3-C(OH)(COOH)-CH_3$$

(2 – hydroxy – 2 – methyl(propane nitrile)

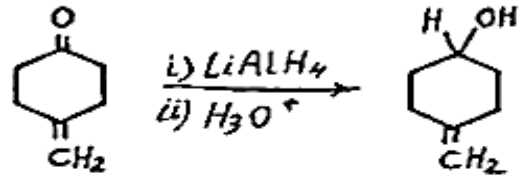
2 – hydroxy – 2 – methylpropanoic acid

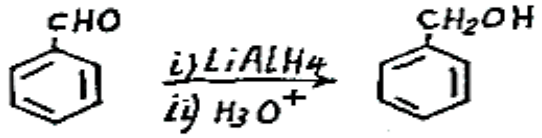
ان الهاليدات (ايونات الحوامض القوية) تضيف بسهولة الى مجموعة الكاربونيل إلا ان النواتج هي غير مستقرة ويميل التوازن بشدة لصالح المادة الاصلية مما يمنع فصل مركبات الاضافة :

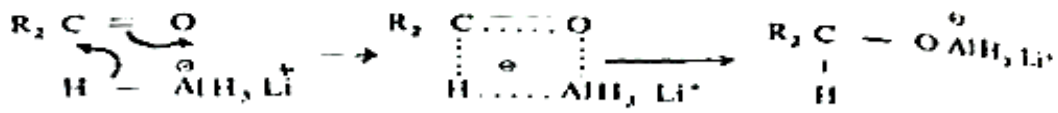
$$CH_3-C(H){=}O + HCl \rightleftharpoons CH_3-C(Cl)(H)-OH$$

ان عملية هدرجة مجاميع الكاربونيل يمكن ان تتم بوجود

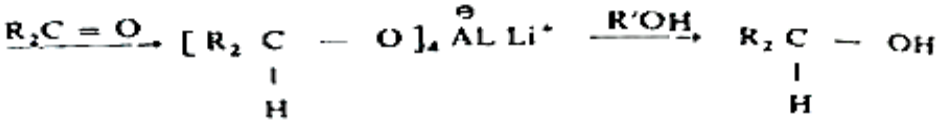
المركب العضوي المعدني (اوكسيد المعدن AL-Li) يتحول الى كحول عند اضافة مذيب بروتوني ,كحول R'OH) في نهاية التفاعل .





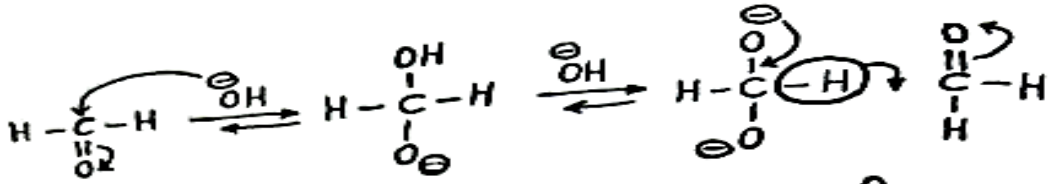


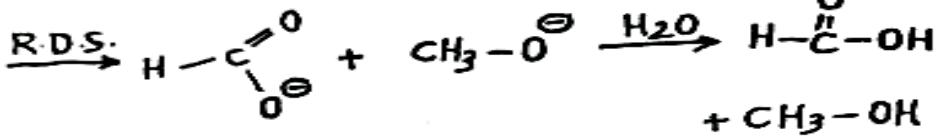
T.S



تكاثف كانزارو : **Canizzaro condensation**

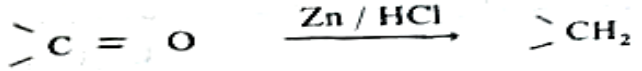
تتفاعل الالدهيدات التي لاتحتوي على ذرة هيدروجين ـ الفا بوجود قاعدة قوية (تفاعل اكسدة ـ اختزال) لتنتج جزيئة واحدة من الكحول الاولي وجزيئة من ملح حامض كاربوكسيلي المقابل

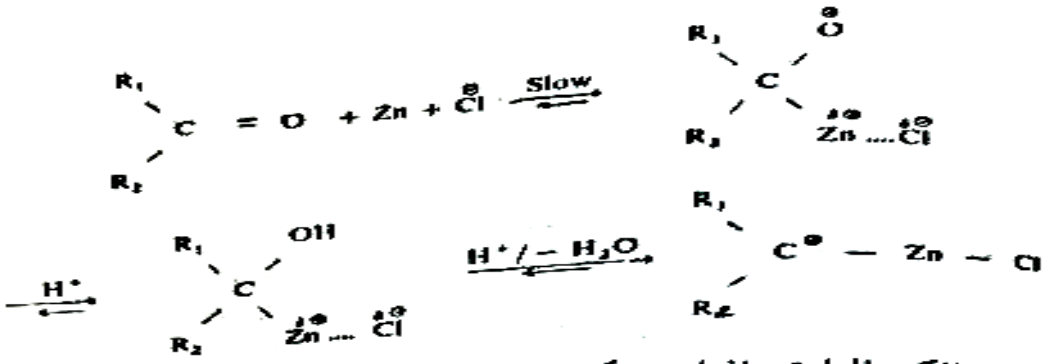




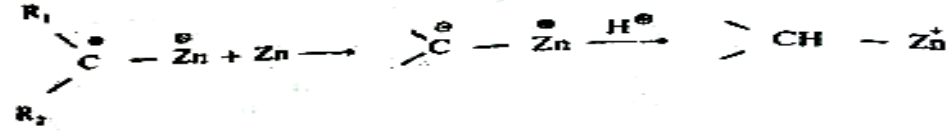
اختزال كليمنسن (Clemensen reduction):

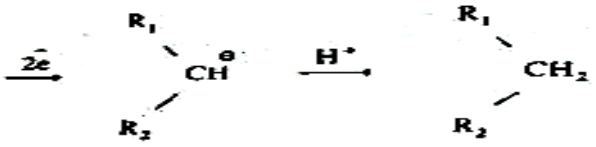
يمكن للالكترونات المتحررة عند اذابة المعادن في محيط حامضي او متعادل او قاعدي ان تختزل مجموعة الكاربونيل الى العديد من النواتج ويؤدي اختزال كليمنسن الذي يتم في محيط حامضي باستخدام الخارصين الممغنم وحامض الهيدروكلوريك الى اختزال مجموعة الكاربونيل في الكيتونات الى مجموعة مثلين :





ان المركب المتناسق يتفاعل مع مكافىء اخر من الكواشف ويمر بخطوات عديدة تشمل اضافة الكترونات وبروتونات لتكوين مجموعة المثلين :



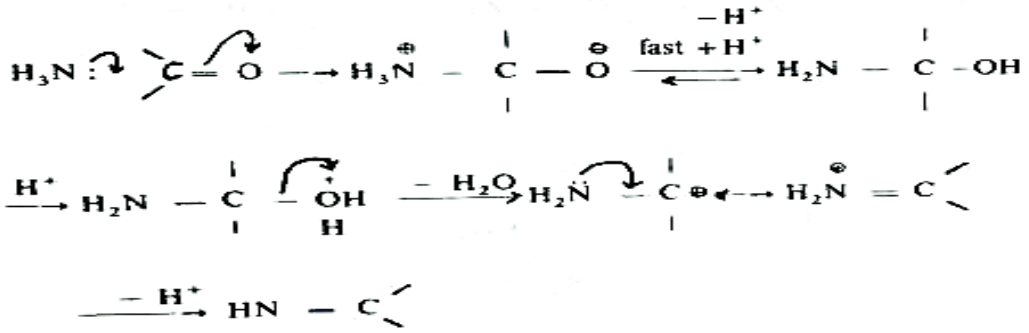


تفاعلات الاضافة – الانتزاع (التكاثف) :

Addition– Elimination Reactions (Condensations)

هناك العديد من الاضافات النيوكليوفيلية الى مجموعة كاربونيل الالديهايدات والكيتونات والتي يكون فيها النيوكليوفيل حاوياً على بروتون حامض بحيث يصبح ممكنا بعد ذلك ان يفقد هذا البروتون حيث يتكون وكخطوة اولى مجموعة هيدروكسيل التي يمكن تحت ظروف ملائمة ان تُفقد كجزيئة ماء وبالتالي فان حصيلة التفاعل الكاملة هو عملية تكاثف (Condensation) .

ومن اكثر الامثلة شيوعا لهذا النوع من التفاعلات هي بالتأكيد تفاعلات الامونيا (NH_3) ومشتقاتها مثل هيدروكسيل الامين (NH_2OH) ، الهيدرازين ($NH_2 - NH_2$) ، الهيدرازينات المعوضة ($R' - NH - NH_2$) . السيمي كاربازايد ($NH_2 - NHCONH_2$) . الامينات الاولية ($R - NH_2$) والثانوية (R_2NH) والتي تستخدم ومنذ فترة طويلة تحضيريا لتحويل مركبات الكاربونيل السائلة الى مشتقات صلبة حيث تسهل عملية تنقيتها وتشخيصها .



ان مركب الاضافة $H_2N-\underset{|}{C}(OH)-$ الوسطي شأنه مثل الدايولات اذ انه صعب الفصل وغيرمستقر بحيث يفقد جزيئة ماء بسرعة مكوناً ايمينات $R_2C = NR'$. ان ميكانيكية التكاثف هذا اي تحويل مجموعة الكاربونيل $>C=O$ الى مجموعة ايمنو متماثلة لمشتقات الامونيا حيث يمكن التعبير عن النواتج واسمائها بما يلي :

$$R_2C = O + R' - NH_2 \longrightarrow R_2C = N - R'$$

أمين اولي P-amine — ايمين imine (قاعدة شيف)

$$R_2C = O + HO - NH_2 \longrightarrow R_2C = N - OH$$

hydroxylamine هيدروكسيل امين — اوكزيم oxime

$$R_2C = O + NH_2 - NH_2 \longrightarrow R_2C = N - NH_2$$

hydrazine هيدرازين — هيدرازون hydrazone

$$R_2C - O + NH_2 - NH - R' \longrightarrow R_2C = N - NHR'$$

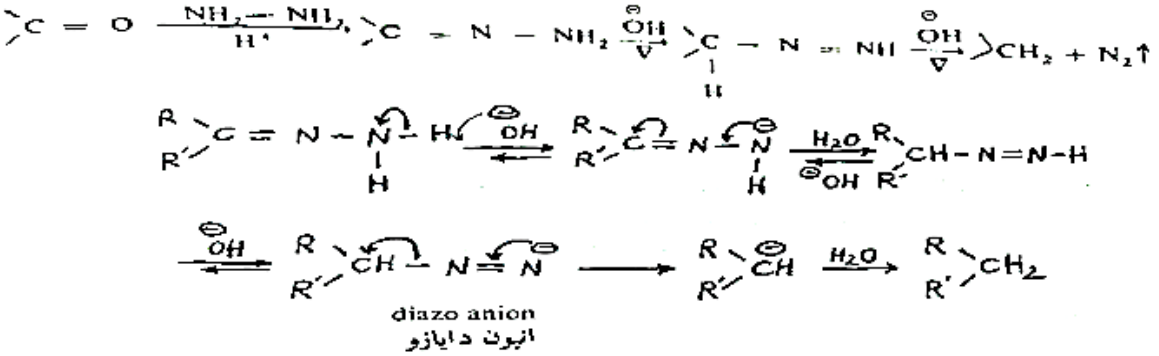
substituted hydrazines — هيدرازون hydrazones

$$R_2C = O + NH_2 - NH - CONH_2 \longrightarrow R_2C = N - NH - CONH_2$$

semicarbazide سيمي كاربازايد — semicarbazone سيمي كاربازون

اختزال وولف كشنر: (Wolff–Kishner reduction)

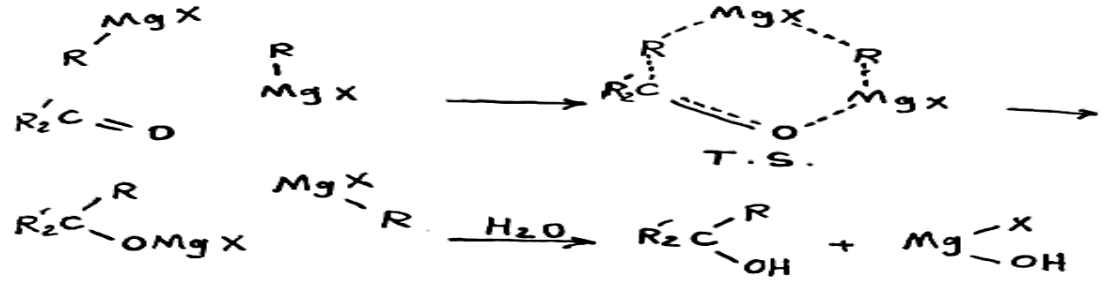
يمثل التفاعل هذا بديل لاختزال مجموعة الكاربونيل بطريقة كليمنسن اذ يمكن خلاله اختزال الهيدرازون او السيمي كاربازون (يمكن ان تحضر نواتج التكاثف هذه قبل الاختزال او خلاله مباشرة) في محيط قاعدي قوي مثل ايثوكسيد الصوديوم وبوجود مذيب عضوي ذا درجة غليان عالية مثل كلايكول الاثلين :



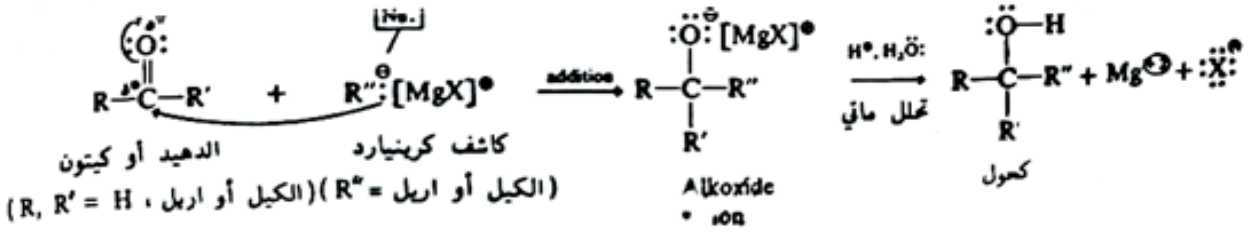
diazo anion
انيون دايازو

كاربأنيونات المركبات العضوية المعدنية :

من اكثر المركبات هذه شيوعاً واستخداماً هي مركبات الليثيوم العضوية ($R^{\delta-}Li^{\delta+}$) وهاليدات المغنيسيوم العضوية (كواشف كرينارد $R^{\delta-}Mgx^{\delta+}$) والتي تعتبر مصادر لذرات كاربون سالبة الاستقطاب (نيوكليوفيلية) رغم انها حقيقة غير متأينة بصورة تامة ، فهي مثلا نادراً ماتهاجم ذرات كاربون مشبعة ولاتهاجم اواصر كاربون –كاربون مضاعفة رغم انها تهاجم وبصورة لامتعاكسة مجاميع الكاربونيل بسهولة . ان كاشف كرينارد يعمل كنيوكليوفيل قوي عند مهاجمة مجموعة كاربونيل . حيث وجد مساهمة اثنين من جزيئات $R^{\delta-}Mgx^{\delta+}$ عموما في تفاعل الاضافة ربما عبر حالة انتقالية حلقية :



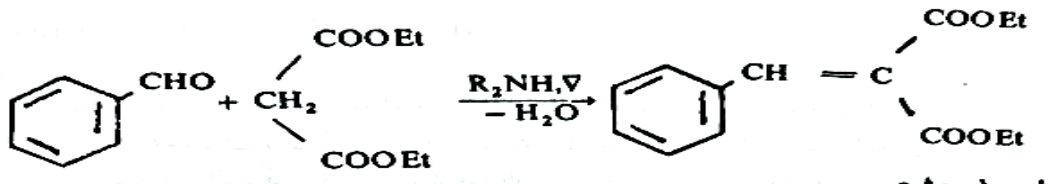
تنتج الكحولات من اضافة كاشف كرينيارد الى الالدهيد أو الكيتون والتي يسلك كاشف كرينيارد ككاشف باحث عن النواة ليتفاعل مع مركبات الكاربونيل كما في المعادلة الآتية يعتبر التفاعل جيداً في تحضير الكحولات حيث تعطي الالدهيدات الكحولات الثانوية والكيتونات تعطي الكحولات الثالثية



الدهيد أو كيتون
(R, R′ = H ، الكيل أو اريل)
كاشف كرينيارد
(R″ = الكيل أو اريل)
Alkoxide
كحول
تحلل مائي

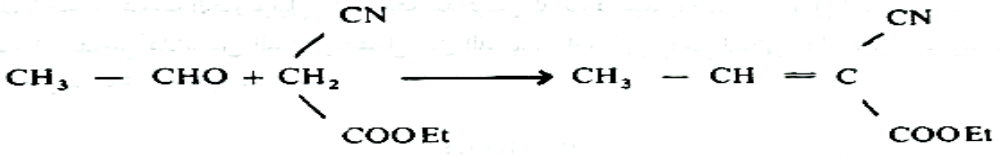
تكاثف نويفناجيل: Knoevenagel Condensation

في هذا التفاعل تتكاثف مجموعة كاربونيل الديهايد (أو كيتون) مع مجموعة مثلين ($X-CH_2-Y$) فعالة بمعنى مجاورة لمجاميع قوية ساحبة للالكترونات ($X,Y = -COOR$) التي تزيد من حامضية الهيدروجينات واستقرار الكاربأنيون المتكون :



استر غير مشبع

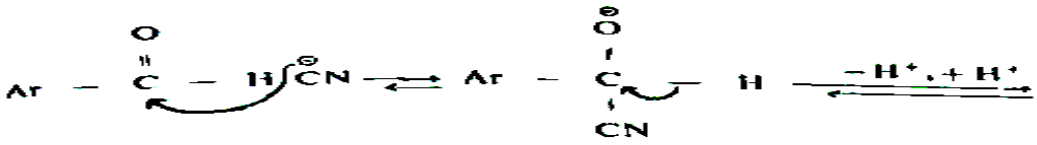
اثيل مالونات

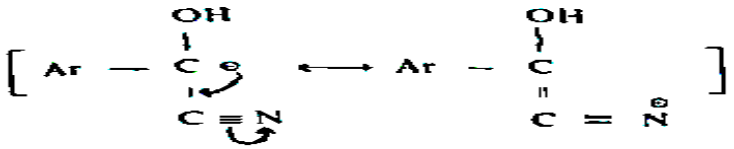


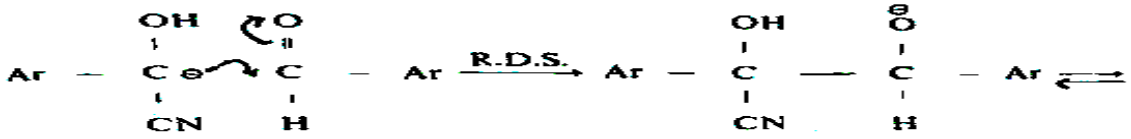
اثيل سيانواسيتات

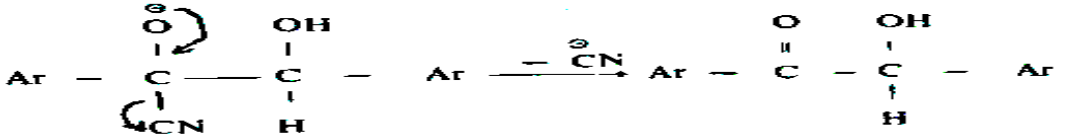
تكاثف بنزوين: Benzoin Condensation

في هذا التفاعل تشارك جزيئتين فقط من الديهايد اروماتي (الالديهايدات الاليفاتية يحصل لها تفاعلات جانبية منافسة – الدول –) وبحفز انتقائياً بوجود ايون السيانيد $\overset{\ominus}{C}N$ المتخصص جدا اذ ينفرد عن غيره من العوامل المساعدة بصفاته المتميزة الضرورية لحصول التفاعل لافقط بسبب كونه نيوكليوفيل جيد ومجموعة مغادرة جيدة بل ايضا بسبب قدرته على سحب الالكترونات وبهذا يساعد وبصورة ملحوظة على زيادة حامضية هيدروجين مجموعة الفورميل وبالتالي سهولة فقدانها وكذلك على استقرار الكاربأنيون الوسطي المتكون عبر لاموضعية شحنته السالبة :









بنزوين

(Benzoin)

الكشف والتميز عن الالديهايدات والكيتونات

ويستفاد من خاصية فرق الاستجابة للاكسدة هذه مختبرياً للتمييز بين الالديهايدات والكيتونات عند استخدام عوامل مؤكسدة ضعيفة مثل كاشف تولن (Tollen's reagent) $\frac{Ag(NH_3)_2^+\bar{O}H}{AgNO_3/NH_4OH}$ حيث يختزل ايون الفضة المتعقد مع الامونيا الى فضة معدنية تظهر على شكل مرآةفضية على جدار انبوبة الاختبار خلال دقائق قليلة وبدرجة حرارة الغرفة .

$$AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow AgOH\downarrow \xrightarrow{NH_4OH} Ag(NH_3)_2^{+}\,\overset{\ominus}{O}H$$

ان هيدروكسيد الفضة لايذوب بعد تكونه ولكنه يكون تركيب معقد لايون الفضة في الوسط القاعدي

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3\overset{\ominus}{O}H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{O} + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

مرآة فضية

اختبار مماثل آخر هو كاشف فهلنك (Fehling reagent) والذي يحضر عند مزج محلول كبريتات النحاس مع محلول اخر يحوي هيدروكسيد الصوديوم وتارترات الصوديوم البوتاسيوم Sodium potassium tartarate حيث يتكون مركب معقد لتارترات النحاس والذي يمكن اعتباره كمحلول اوكسيد لنحاسيك . ان الاخير يؤكسد الالديهايدات فقط الى الحوامض الكاربوكسيلية ويُختزل خلال العملية أيون النحاسيك الى النحاسوز حيث يترسب كراسب احمر من اوكسيد النحاسوز Cu_2O.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2CuO \longrightarrow RCOOH + Cu_2O\downarrow$$

راسب احمر

$$Cu^{++} + e^- \longrightarrow Cu^+$$