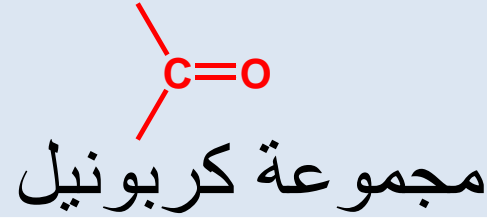


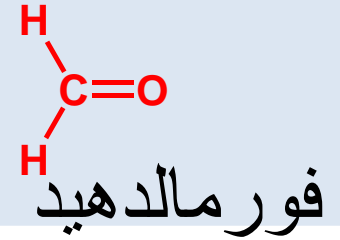
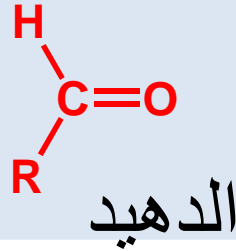
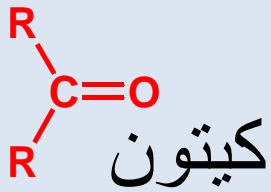
الألهيات و الكيتونات

# الدهيدات و الكيتونات



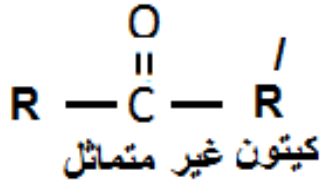
كيتون

الدهيد

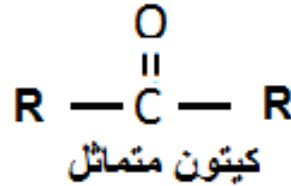


# الالدهيدات و الكيتونات

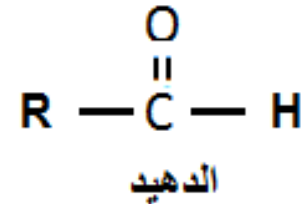
- يتميز التركيب لها بوجود مجموعة الكربونيل  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$
- نجد أن مجموعة الكربونيل تكون طرفية في الالدهيدات ,  
ووسطية في الكيتونات , ونجد ان هذه المركبات قد تكون  
اليفاتية او اروماتية 0



RCOR'



RCOR



RCHO

# تسمية الالدهيدات والكيٲونات

## 1- التسمية الشائعة:

### أ. الالدهيدات :

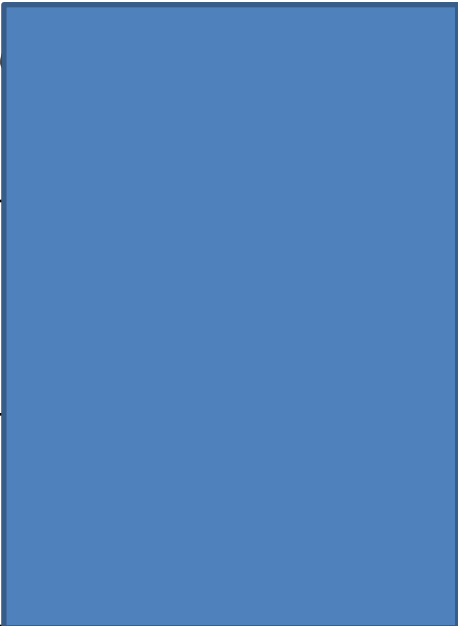
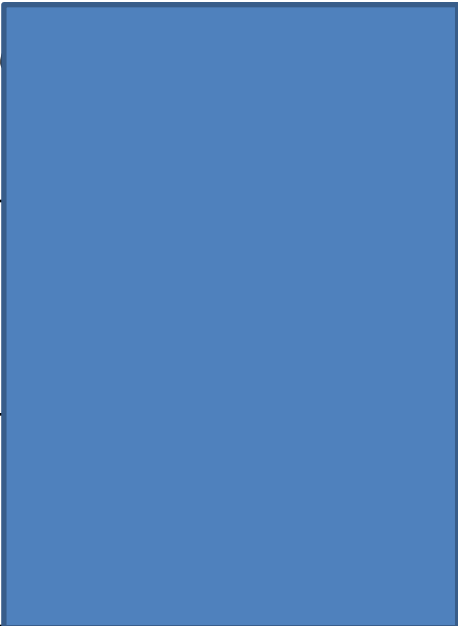
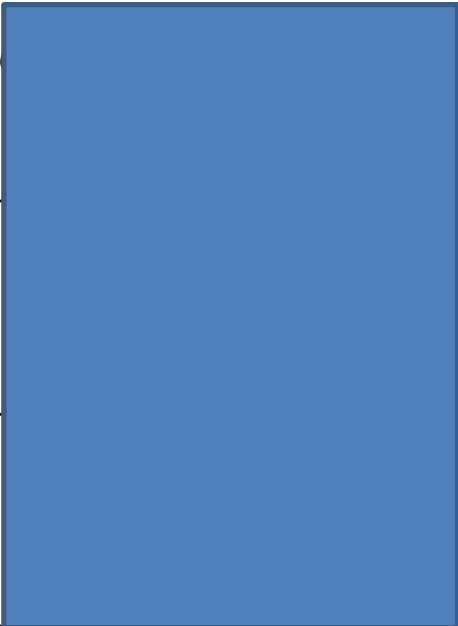
يذكر اسم الحمض محذوفا منه المقطع ”**يك**” و استبداله ب كلمة ”**الدهيد**“

الحمض	الألدهيد
$\text{HCO}_2\text{H}$	$\text{HCHO}$
حمض فورميك	فورمالدهيد
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$
حمض اسيتيك	اسيتالدهيد
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CHCHO}$
حمض بروبيونيك	بروبيونالدهيد

## ب الكيتونات:

• يذكر اسم مجموعات الألكيل المتصلة بمجموعة الكربونيل مرتبة أبجدياً + كلمة كيتون

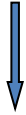
في حالة تماثل مجموعات الألكيل يستخدم المقطع **ثنائي** في أول الاسم مع ذكر اسم مجموعة الألكيل مرة واحدة

الاسم	الكيتون
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

## 2- التسمية الايوباك

### أ. الألهيدات

اسم الالكان المقابل لأطول سلسلة  
تحتوي علي مجموعة CHO + ان



تأخذ مجموعة ال  
CHO رقم 1 ولا يكتب

اسم المجموعة البديلة

رقم المجموعة البديلة



تكرر علي حسب عدد المجموعات  
البديلة



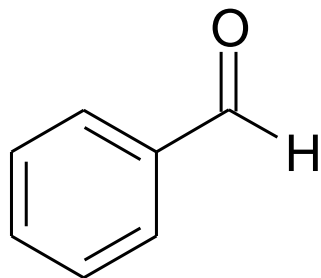
ترتب أبجديا



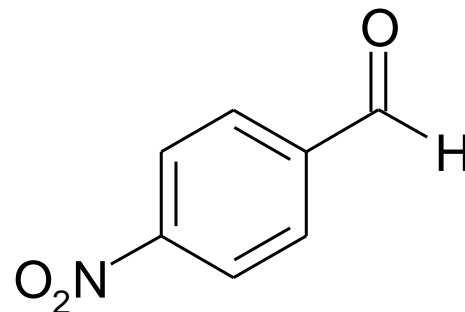
# أمثلة:

الاسم	الالدهيد
ميثانال	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
بروبانال	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO} \end{array}$
2-كلوروبروبانال	$\begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHO} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
3-هيدروكسي بيوتانال	$\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO} \\   \\ \text{HO} \end{array}$

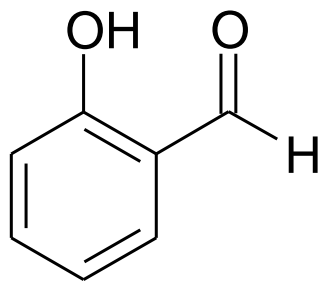
الألدهيدات الأروماتية دائما تكون مشتقة من أبسط الدهيد اروماتي  
وهو البنزالدهيد



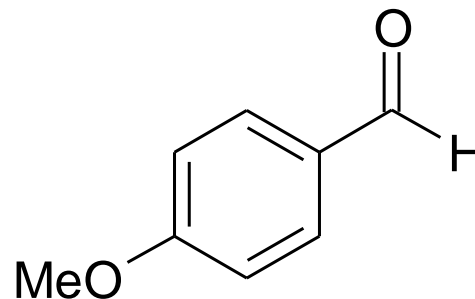
Benzaldehyde



p-Nitrobenzaldehyde

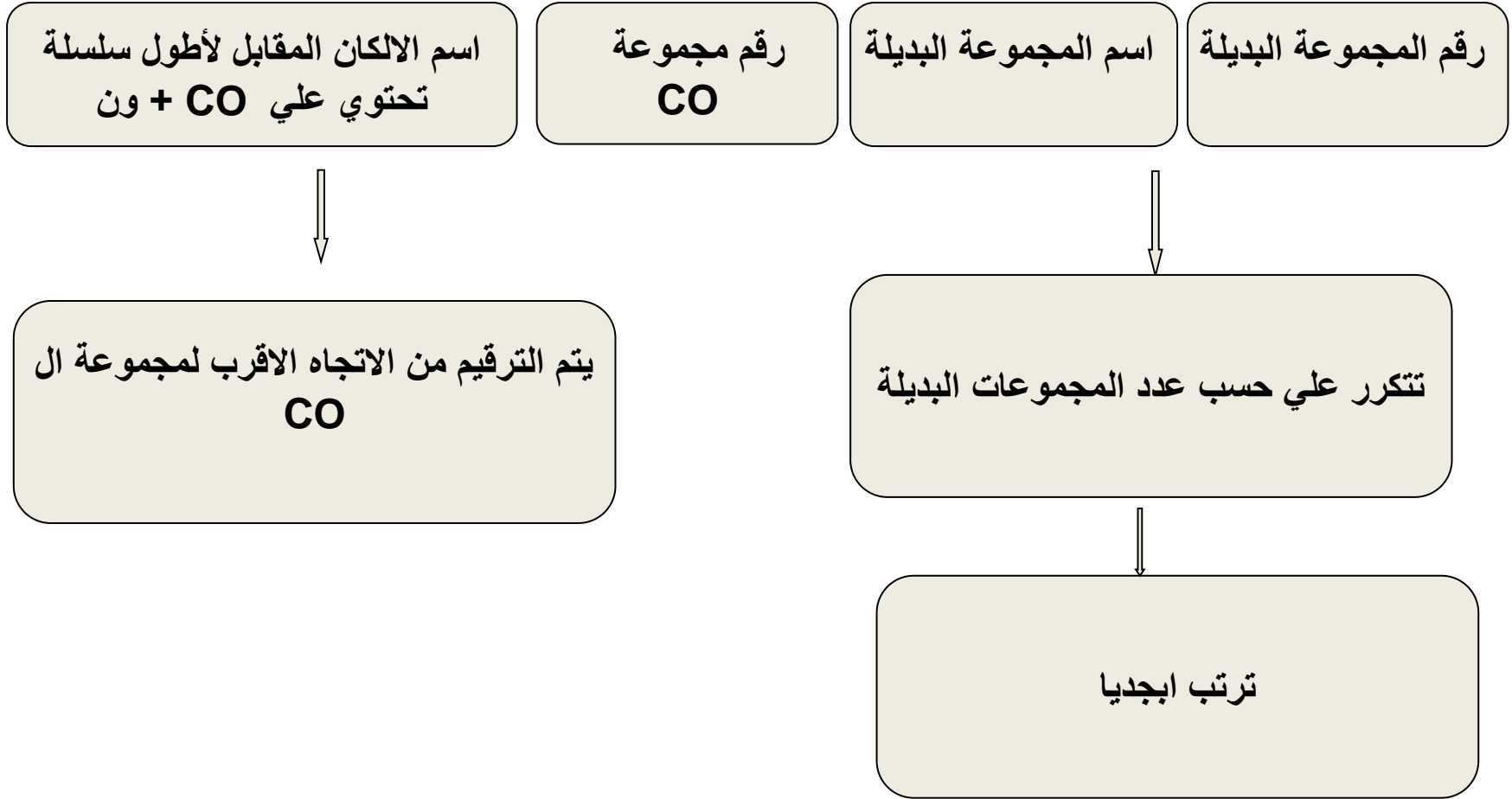


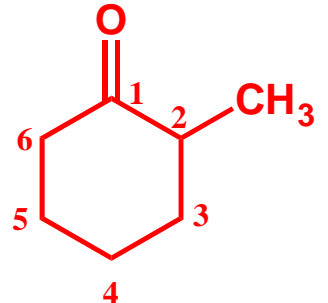
o-Hydroxybenzaldehyde  
(Salicylaldehyde)



p-Methoxybenzaldehyde  
(Anisaldehyde)

## ب الكيتونات:



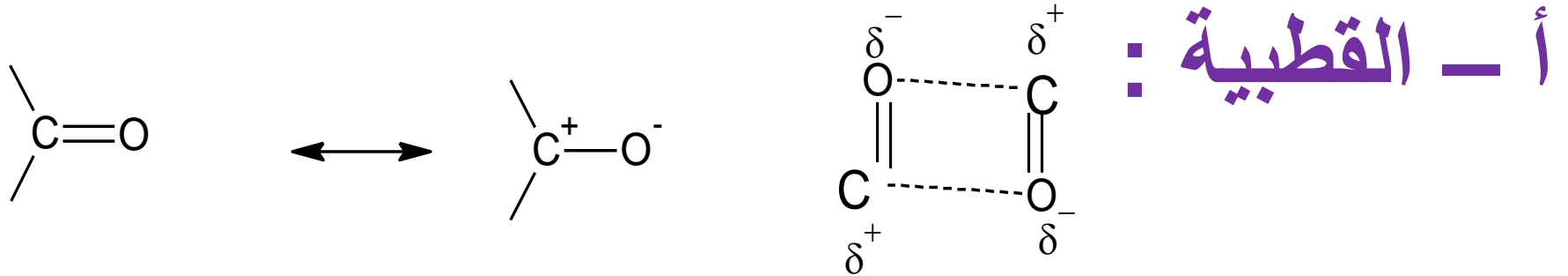
الاسم	الكيتون
3-ميثيل-2-بيوتانون	$  \begin{array}{ccccccc}  & & \text{H}_3\text{C} & & \text{O} & & \\  & &   & &    & & \\  4 & & \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\  & & & & & & 2 & & 1  \end{array}  $
3-كلورو-2-بنتانون	$  \begin{array}{ccccccc}  & & & & \text{Cl} & & \text{O} & & \\  & & & &   & &    & & \\  5 & & 4 & & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\  & & & & & & 3 & & 2 & & 1  \end{array}  $
2-ميثيل سيكلوهكسانون	

• - أكتب صيغ المركبات التالية

• أ- 4- ميثيل-3- هكسانون.

• ب- 5- هيدروكسي-3-ميثيل-2-بنتانول

# اولاً - الخواص الفيزيائية :



\* جزيئات الالدهيدات والكيتونات قطبية (علل)؟ لوجود  
رابطة قطبية وهي الرابطة المزدوجة بين C و O لوجود  
فارق في السالبية بين C و O

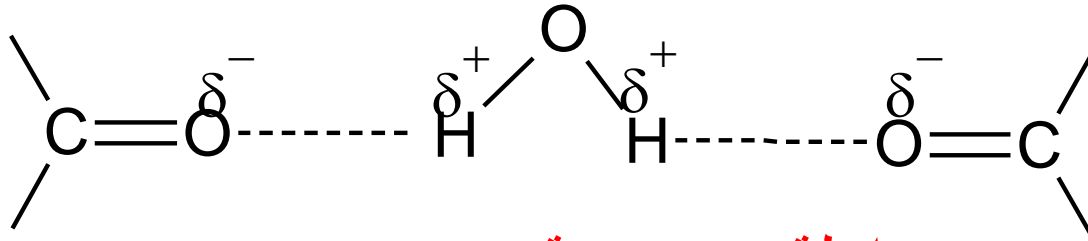
س/ ايهما اعلى قطبية الكحولات ام الالدهيدات والكيتونات

س/ ايهما اعلى قطبية الايثرات ام الالدهيدات والكيتونات

## \* 2- الروابط الهيدروجينية :

الالدهيدات والكيتونات لا تحتوي على روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ( علل ) لعدم وجود هيدروجين حمضي مرتبط بالاكسجين .

\*\*\* يمكن للالدهيدات والكيتونات أن تكون روابط هيدروجينية مع الماء



رابطة هيدروجينية

# الخواص الفيزيائية:

## الذوبان:

- تذوب في المذيبات القطبية كالماء بسبب قطبية جزيئاتها وإمكانية تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئات الألكهيدات والكيتونات وجزيئات الماء.

**علل تذوب الالدهيدات والكيتونات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة في الماء؟**, يرجع ذلك للروابط هيدروجينية التي تنشأ بين ذرة هيدروجين الماء وذرة الأكسجين مجموعة الكربونيل



## درجة الغليان:

- مرتفعة نسبياً بسبب قطبية الجزيئات وتزداد درجات غليانها بزيادة الوزن الجزيئي.
- أعلى من الهيدروكربونات والإيثرات لكنها أقل من الكحولات لأن قطبيتها أقل من الكحولات ولا توجد روابط هيدروجينية بين جزيئاتها.

الكحولات < الأدهيدات والكيونات < الأيثرات < الألكانات

غير قطبية

أقل قطبية

قطبية

الرابطة الهيدروجينية

**علل درجة الغليان الأدهيدات والكيونات أقل من درجة غليان الكحولات؟, يرجع**  
**ذلك لعدم قدرة الأدهيدات والكيونات على تكوين روابط هيدروجينية قوية بين**  
**جزيئاتها**

## 3- درجة الغليان و

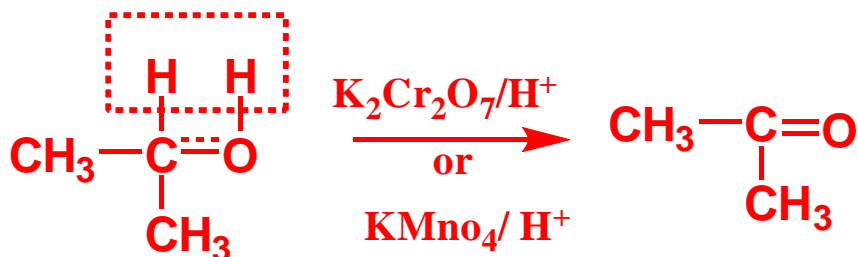
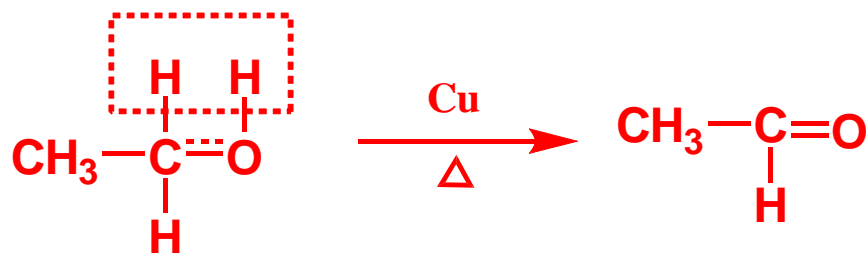
### الذائبية :

• درجة غليانها وذائبيتها أعلى من الإيثرات (علل)  
وذلك بسبب أن قطبيتها أعلى .

درجة غليانها وذائبيتها في الماء أقل من الكحولات (علل)  
لأن قطبية الكحولات أعلى منها .

# تحضير الالدهيدات والكيونات:

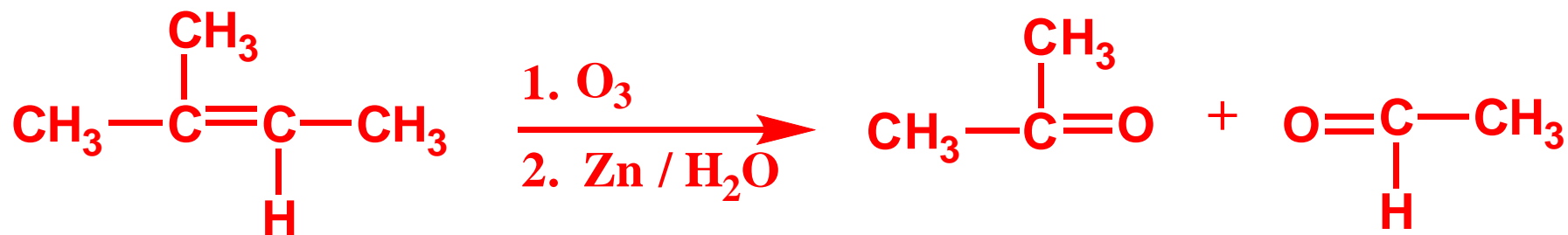
## 1- أكسدة الكحولات:



- يتم انتزاع الهيدروجين من الكحول الأولي
- بوجود عوامل مساعدة ويتكون الألدريد المطابق.
- تتم الأكسدة بواسطة عوامل مؤكسدة كيميائية مثل **حمض الكروميك**.
- وبما أن الألدريد سهلة الأكسدة في حد ذاتها فلا بد من التحكم في ظروف الأكسدة حتى تتوقف عند مرحلة تكوين الألدريد.
- تستخدم هذه الطريقة لتحضير الالدهيدات الأليفاتية والاروماتية.

## 2- التحلل الأوزوني للألكينات:

عن طريق التحلل الأوزوني للألكينات حيث ينتج الأدهيد والكتون حسب الألكين المستخدم



### 3- إضافة الماء الي الألكاينات:

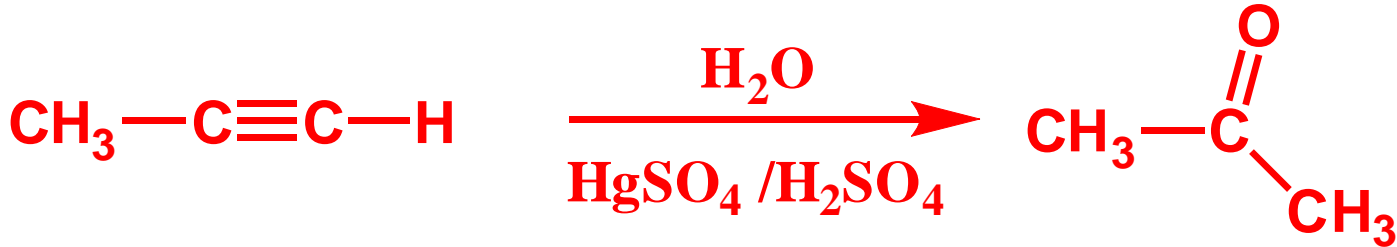
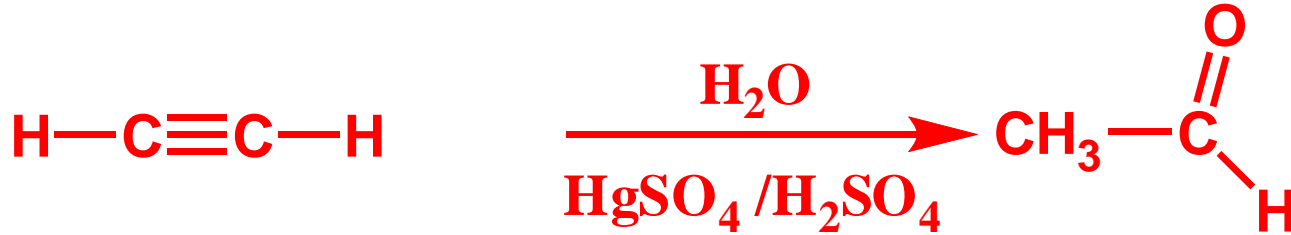
إضافة الماء للألكاينات (الأسيتيلينات) في وجود حمض الكبريت المخفف وعوامل الحفز

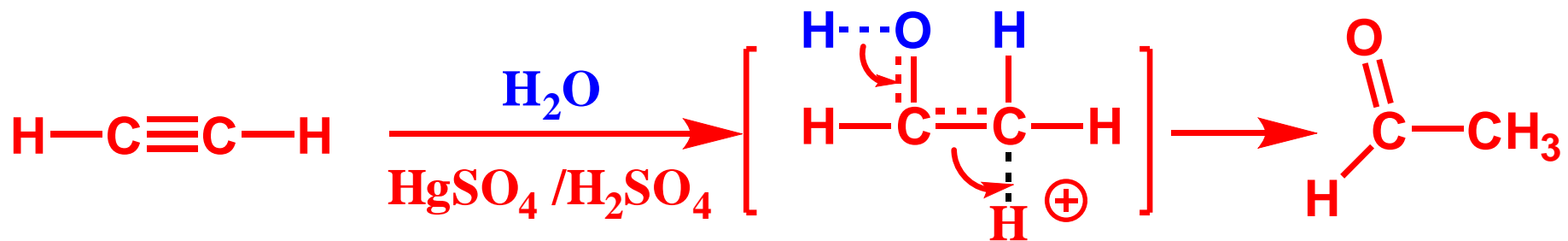
- لتحضير الأسيتالدهيد تتم إضافة الماء للأسيتيلين

- أما مشتقات الأسيتيلين فتعطي كيتونات.

ملاحظة:

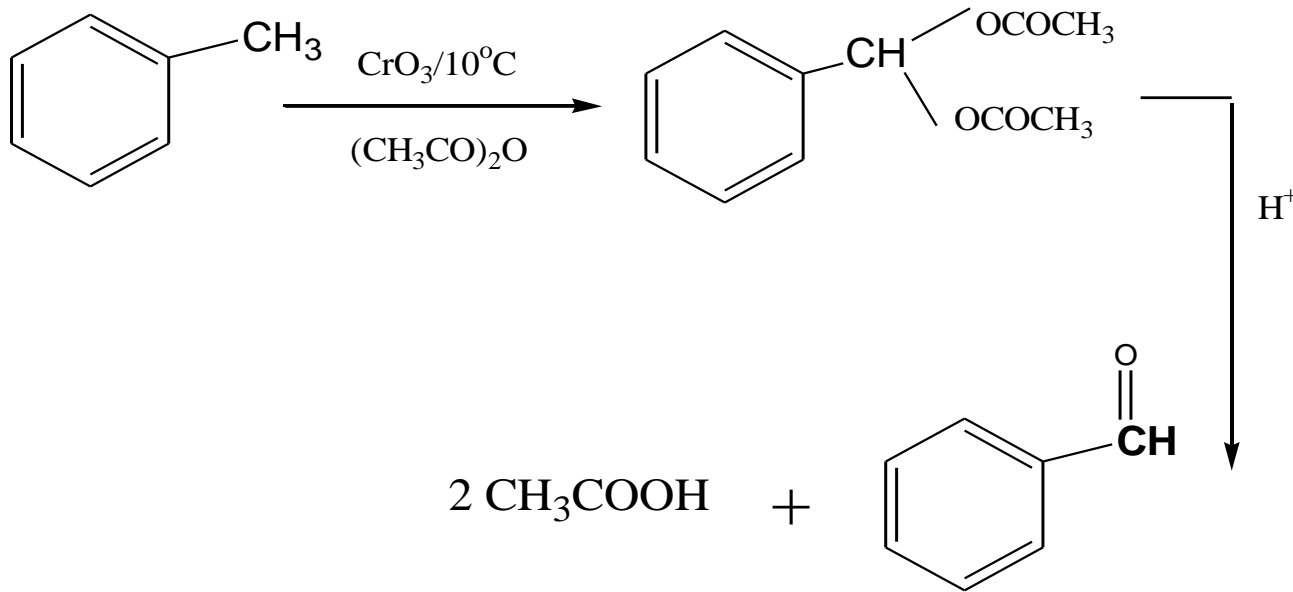
من العوامل المؤكسدة برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$ ، بيكرومات البوتاسيوم  $K_2Cr_2O_7$ ، النحاس المسخن  $Cu$  و  $300^\circ C$  ويرمز لها جميعاً بالرمز (O).





## 4- أكسدة مركبات الطولوين (ميثيل البنزين)

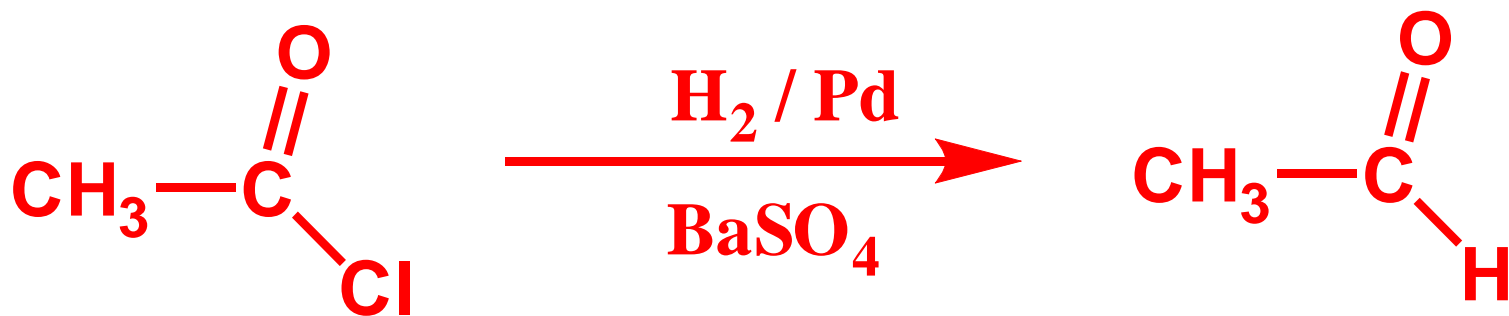
- يتأكسد الطولوين بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز وحمض الكبريتيك الى بنزالدهيد.
- يتم التأكسد تحت ظروف معينة لكي لا يتأكسد الألدheid الناتج الى الحمض المقابل.
- **أفضل طريقة لتحضير البنزالدهيد هي:** الأكسدة بواسطة ثالث أكسيد الكروم وانهيدريد حمض الخليك



## 5- من هاليدات الأحماض (اختزال كلوريدات الأحماض الكربوكسيلية)

### الألدهيدات:

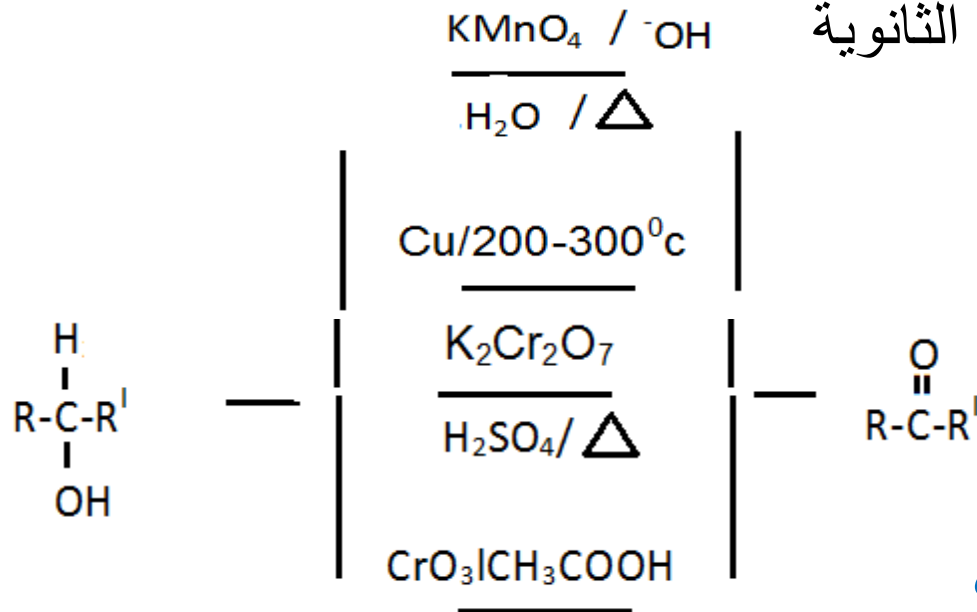
أختزال كلوريدات الأحماض الكربوكسيلية بالهيدروجين في وجود  
عوامل مساعده وتعرف هذه الطريقة باسم **روزن موند**



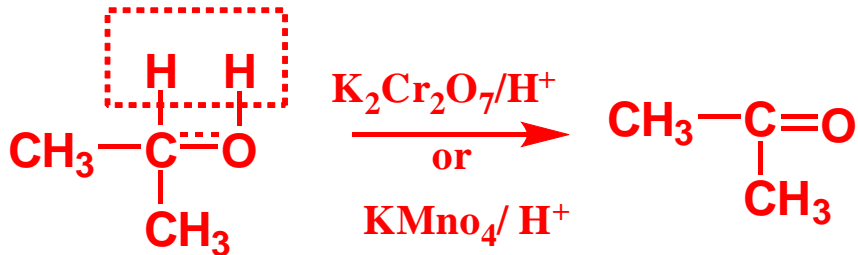


# \* الكيتونات

• 1/ أكسدة الكحولات الثانوية



يمكن تحضير الكيتونات بواسطة أكسدة الكحولات الثانوية في وجود عامل مؤكسد قوي مثل بيكرومات أو برمنجات البوتاسيوم في وسط حمضي.

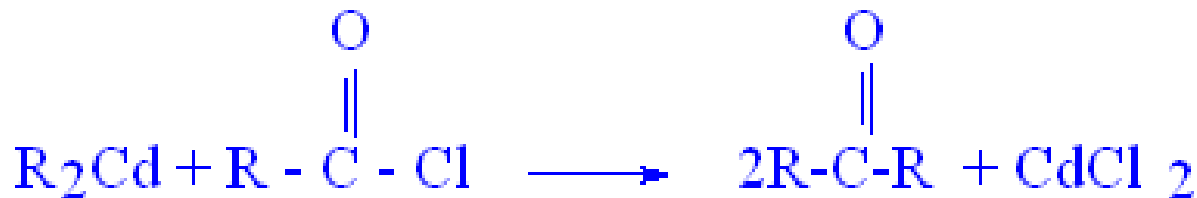


## 2- من هاليدات الأحماض (اختزال كلوريدات الأحماض الكربوكسيلية)

### الكيتونات:

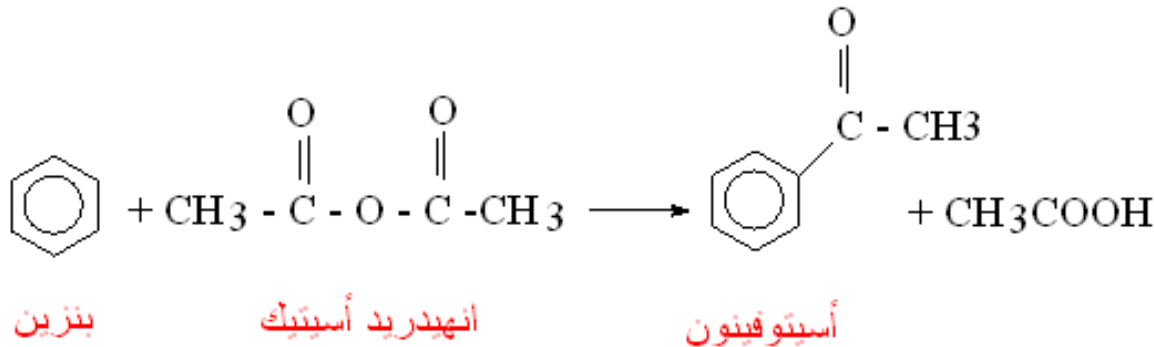
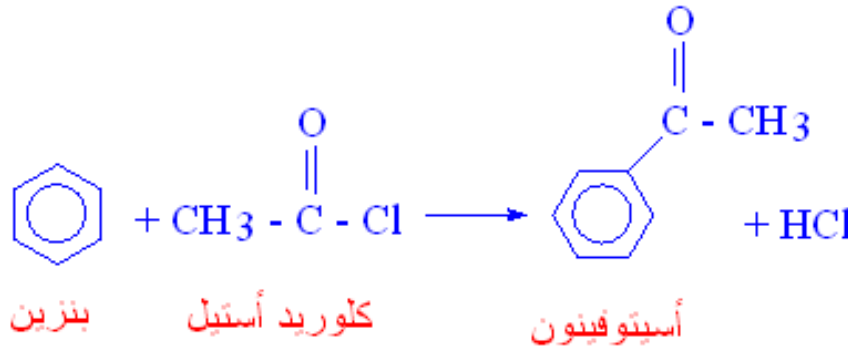
يمكن الحصول على الكيتونات الأليفاتية أو الأروماتية.

تكون الكيتونات عن طريق تفاعل كلوريدات الحموض الكربوكسيلية مع **ثنائي ميثيل الكاديوم**. الحامض ويمكن تحضير مركبات الكاديوم العضوية عن طريق تفاعل مركب جرينارد مع كلوريد الكاديوم الجاف.



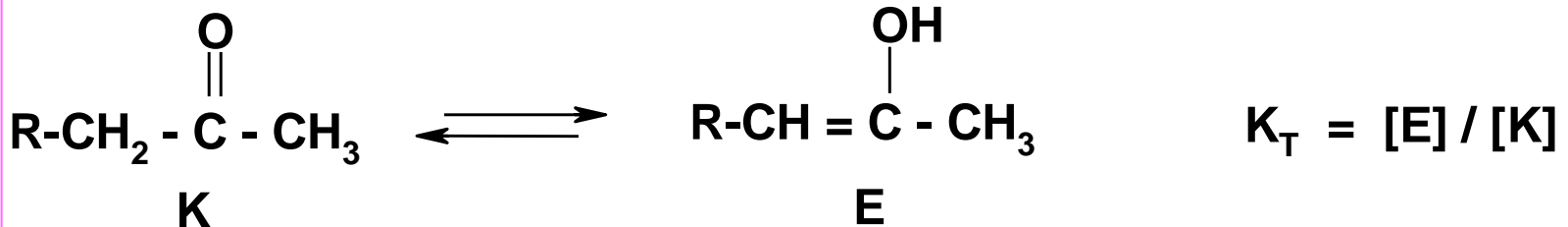
### 3- بواسطة تفاعل فريدل - كرافت: By Friedel Craft's Reaction

وهي من أفضل الطرق المستخدمة في تحضير الكيتونات العطرية. يتفاعل البنزين مع كلوريد الاسيتيل أو انهيدريد أسيتيك في وجود **كلوريد الألومنيوم** ليعطي ميثيل فييل كيتون (أسيتوفينون)



# التشكل التوتوميري (Tautomeris)

- يكتسب هذا النوع من التشكل المركبات التي بها مجموعة ميثيلين (-CH<sub>2</sub>-) حامضية في الوضع ألفا (α) بالنسبة لمجموعة كربونيل . و دلت الدراسات على أن كل من هذه المركبات يوجد في صيغتين الأولى تسمى صيغة ( كيتو K ) و الثانية تسمى صيغة ( إينول E ) في حالة أتران و تعرف النسبة بين تركيز صيغة (إينول ) و صيغة (كيتو) باسم ثابت الأتران التوتوميري.



## \* ثانياً / الخواص الكيميائية :

• تفاعلات الألدهيدات والكيٲونوات تتشابه إلى حد كبير

( **عأل** )

لوجود مجموعة الكاربونيل فيهما .

# Reaction sites and reactions of aldehydes and ketones

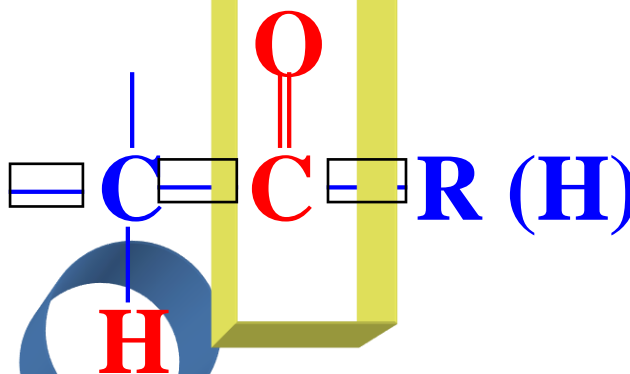
Oxidation

And reduction

ثانياً: الأكسدة والاحتزال

Nucleophilic addition

أولاً: الإضافة النيكلوفيلية



Reaction of

$\alpha$ -hydrogen

ثالثاً: تفاعلات الفا-

هيدروجين

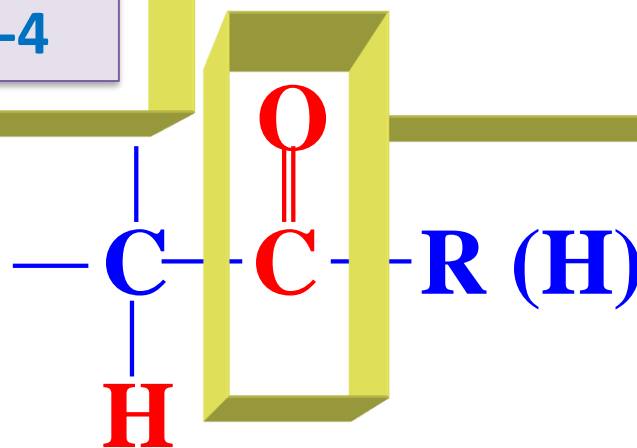
1- إضافة كبريتت الصوديوم الهيدروجينية

2- إضافة كاشف جرينارد

4- إضافة مركبات النيتروجين القاعدية

**Nucleophilic addition** أولاً :

الإضافة النيكلوفيلية



5- إضافة الكحولات (تكوين الأستيال )

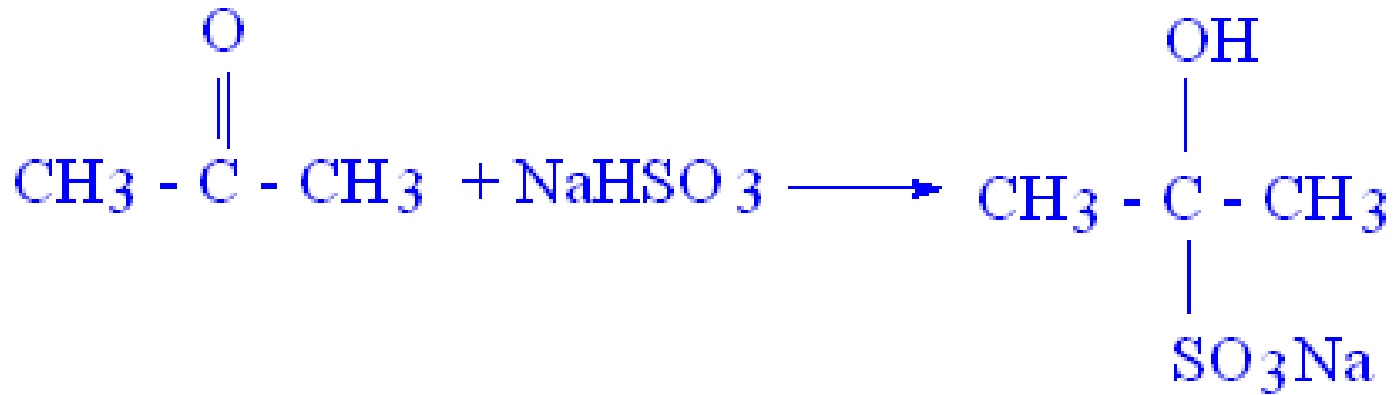
3- إضافة سيانيد الهيدروجين

# الخواص الكيميائية:

## أولا تفاعلات الإضافة:

### 1- إضافة كبريتت الصوديوم الهيدروجينية:

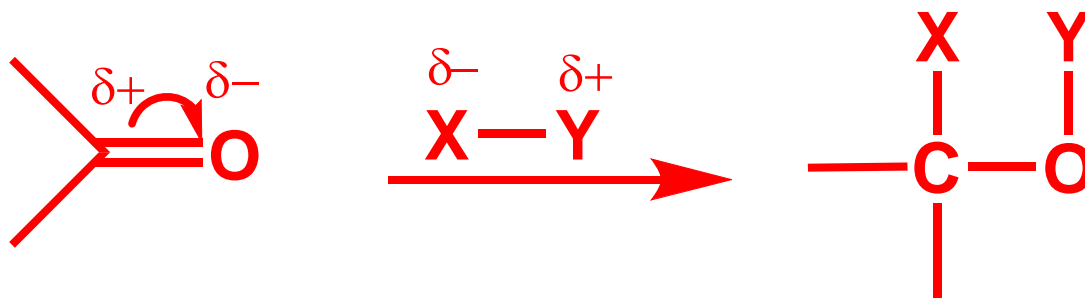
تتفاعل كيتونات الميثيل فقط مع محلول كبريتت الصوديوم الهيدروجينية  $\text{NaHSO}_3$  لتتكون أملاح صلبة. تنشأ مواد متبلورة صلبة من هذه الإضافة , وهو يستخدم لتنقية الالدهيدات والكيتونات من الشوائب , فعند إضافة الحمض يتكون المركب الكربونيلي مرة أخرى





## إضافة كواشف جرينيارد وسيانيد الهيدروجين (XY)

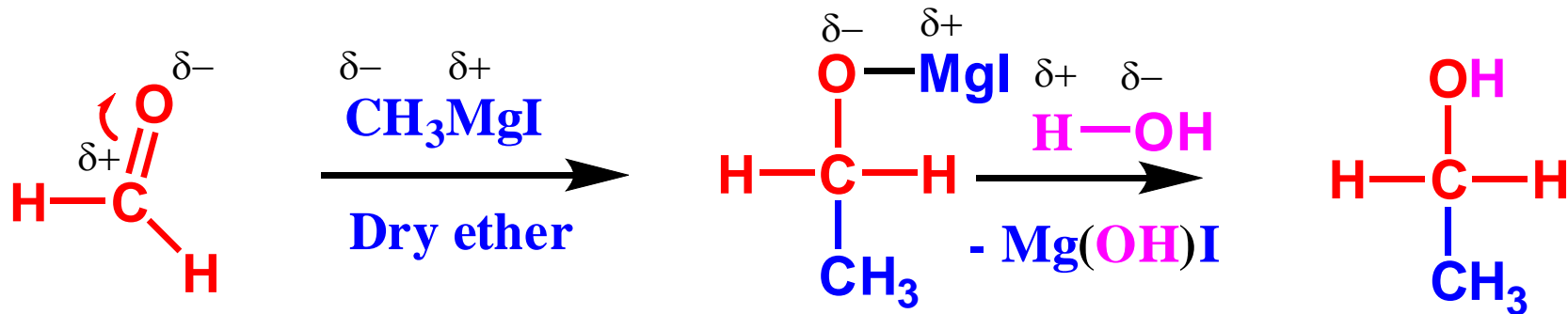
المواد  $X^{-\delta}$   $Y^{+\delta}$  تضاف بحيث تضاف ال  $Y$  علي الاكسجين و ال  $X$  علي الكربون مثل اضافة كواشف جرينيارد وسيانيد الهيدروجين



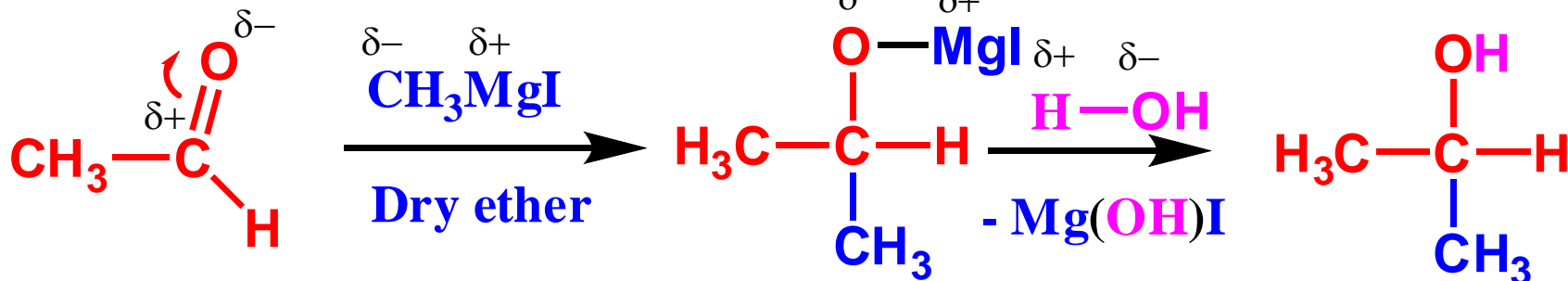
## 2- إضافة مركب جرينارد : Addition of Grignard Reagents

يتفاعل كاشف جرينارد مع المجموعة الكربونيلية مكوناً "معقداً" يتحلل بواسطة الماء وبوجود حمض (كعامل مساعد) معطياً "الكحول الأولي أو الثانوي أو الثالثي حسب نوعية المجموعات المتصلة بمجموعة الكربونيل"

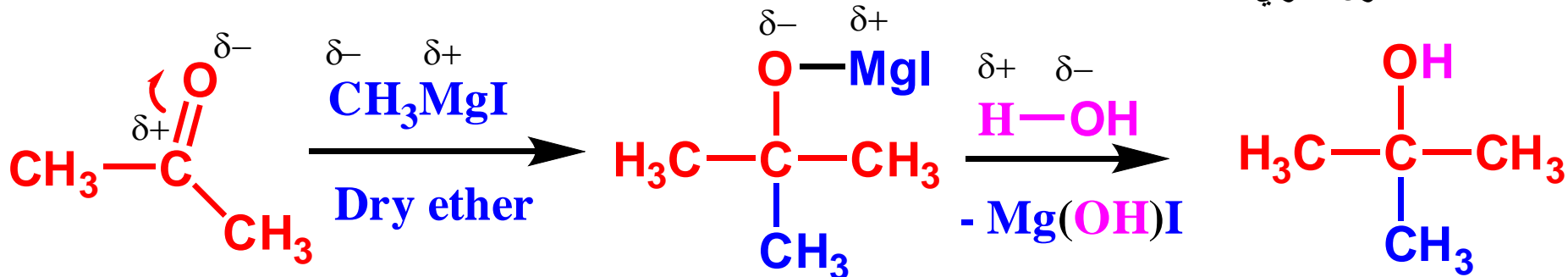
# اضافة كواشف جرينيارد



كحول اولي



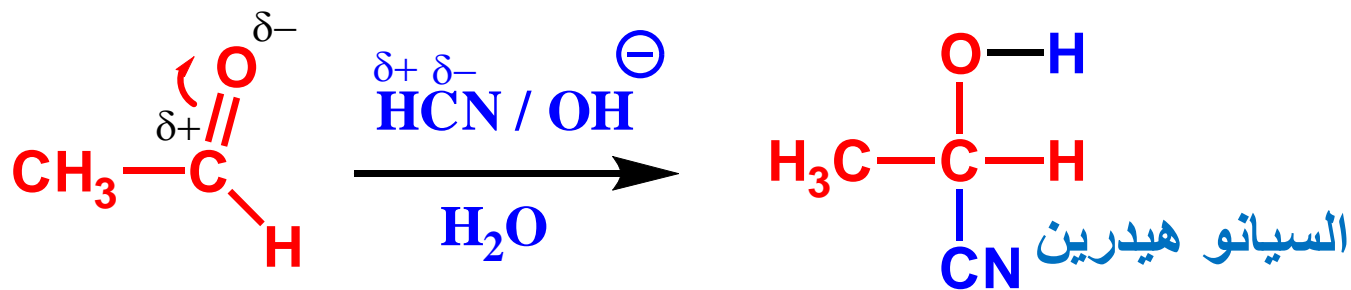
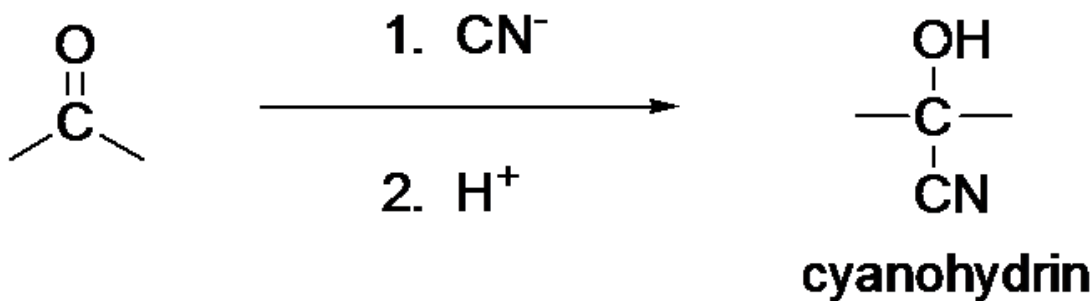
كحول ثانوي



كحول ثلاثي

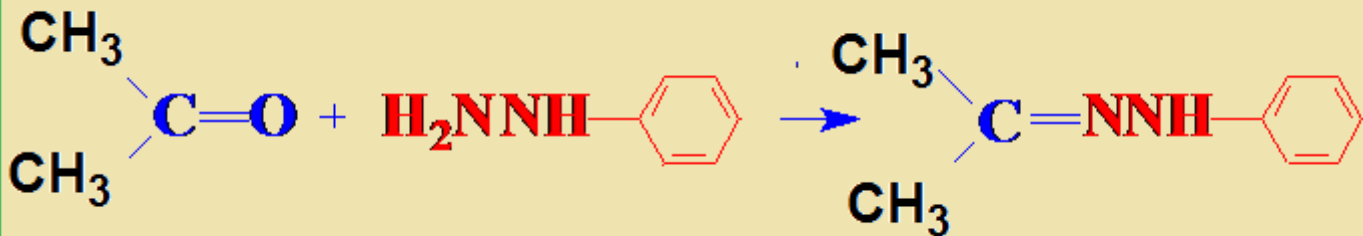
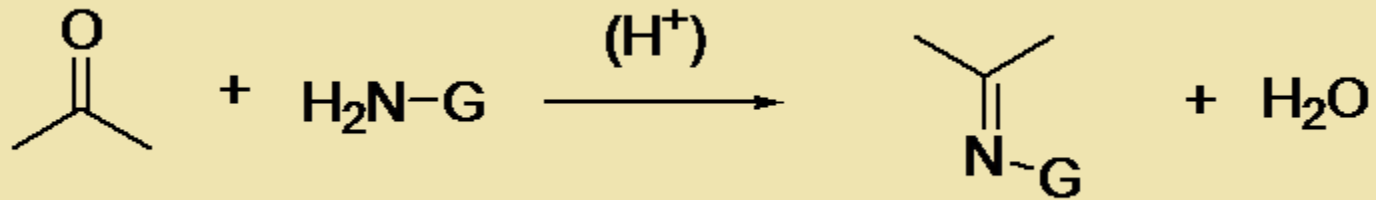
### 3- إضافة سيانيد الهيدروجين: Addition of Hydrogen Cyanide

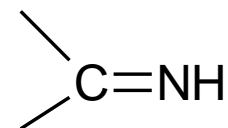
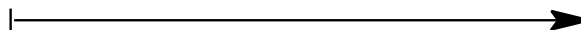
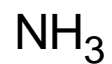
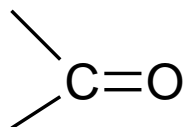
يضاف حمض سيانيد الهيدروجين مع كمية قليلة من قاعدة تعمل كعامل مساعد تتفاعل مع حمض السيانيد محررة أيون السيانيد الذي يهاجم مجموعة الكربونيل ثم تقوم ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل بانتزاع البرتون من الماء المتكون وينتج أيون الهيدروكسيل وهكذا لينتج السيانوهيدرين .



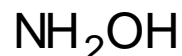
## 4- إضافة مركبات النيتروجين القاعدية ( إضافة مشتقات الأمونيا )

تتفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع عدد من الكواشف التي تحتوي على مجموعة الأمين ويمكن تمثيلها بالصيغة  $\text{H}_2\text{N-G}$

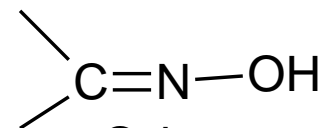




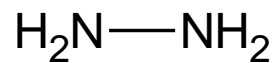
Imine



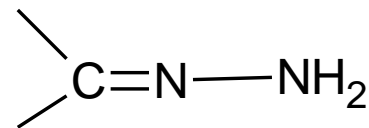
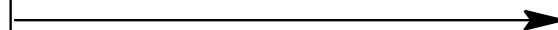
Hydroxylamine



Oxime



Hydrazine

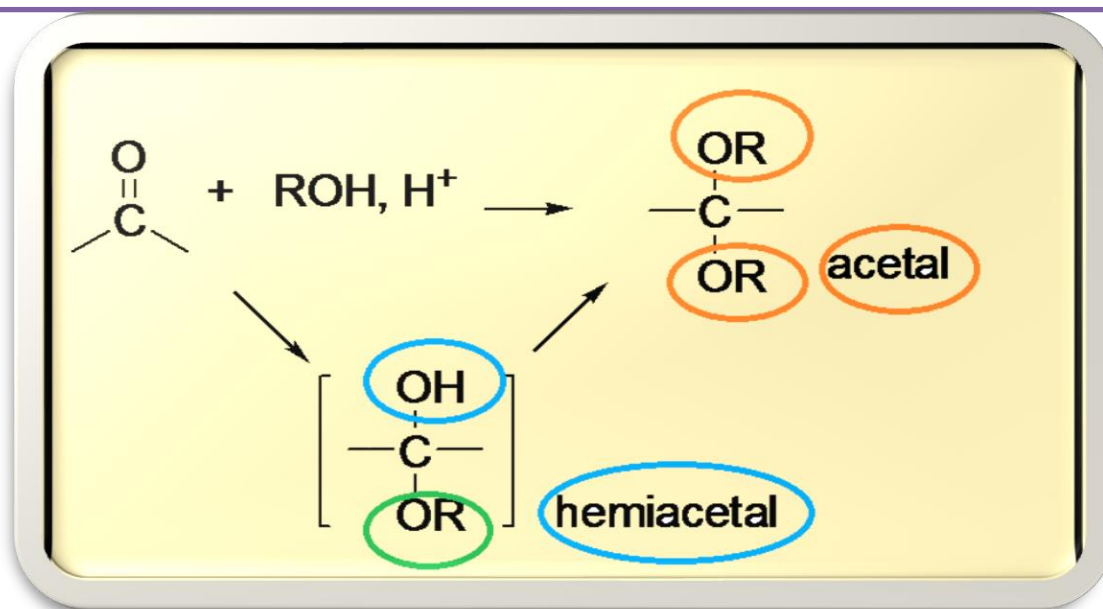


Hydrazone

## 5- إضافة الكحولات ( تكوين الأستيال ) Addition of alcohols

يضاف الكحول إلى الألدهيدات والكيونات بوسط حمضى أو قاعدي ويتكون إما أستيال أو الكيتال

OH- هو الجزئ الذي يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل **Hemiacetal** على نفس الكربون  $OR$  or  $-OAr$  ومجموعة



**والهيمي سيتال و الأستيال** : ناتج من إضافة جزئ أو جزيئين من الكحول إلى الألدهيد على التوالي



الدهيد

Aldehyde

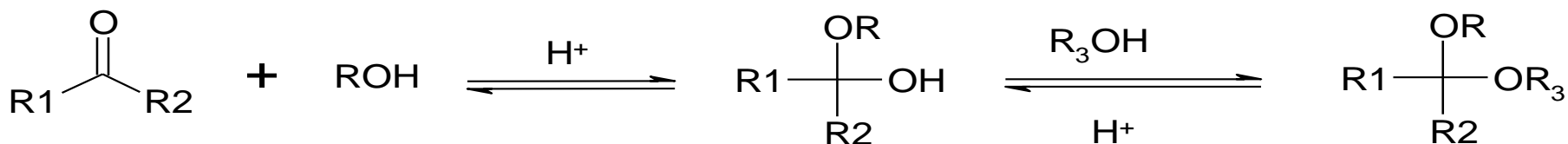
الهيمي اسيتال

hemiacetal

اسيتال

acetal

والهيمي كيتال و الكيتال : ناتج من إضافة جزئ أو جزيئين من الكحول إلى الكيتون على التوالي



If R<sub>2</sub> = H

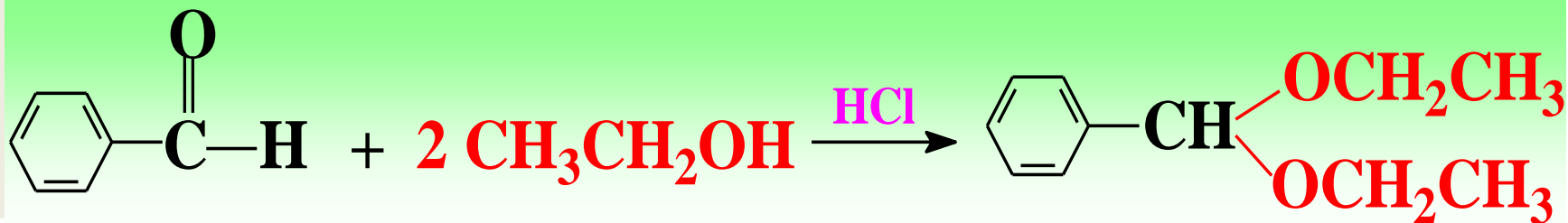
Hemiacetal

Acetal

If R<sub>2</sub> = Alkyl

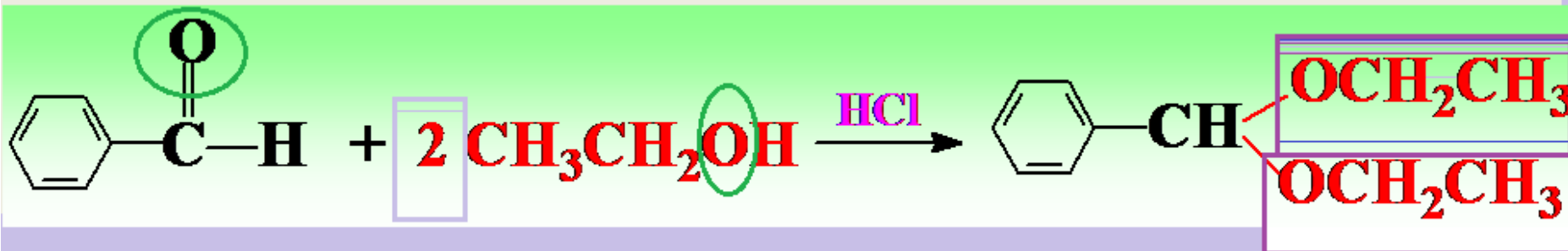
Hemiketal

ketal



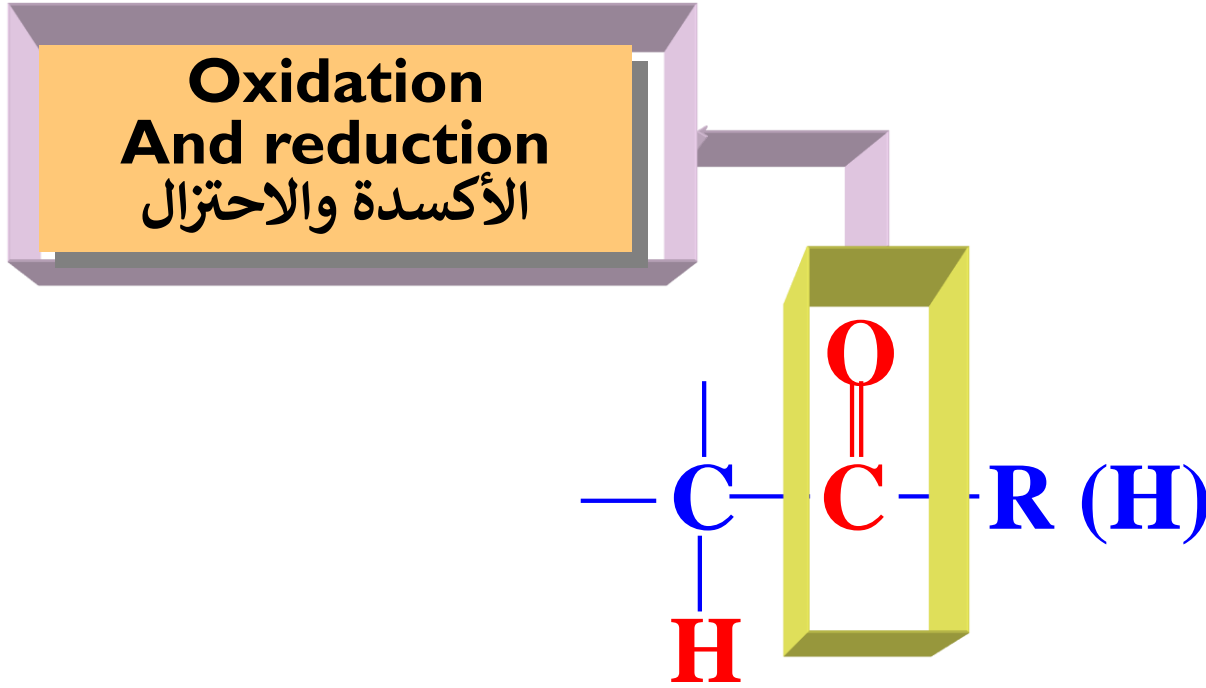
Benzaldehyde    Ethanol

Benzaldehyde  
diethyl acetal  
(60%)

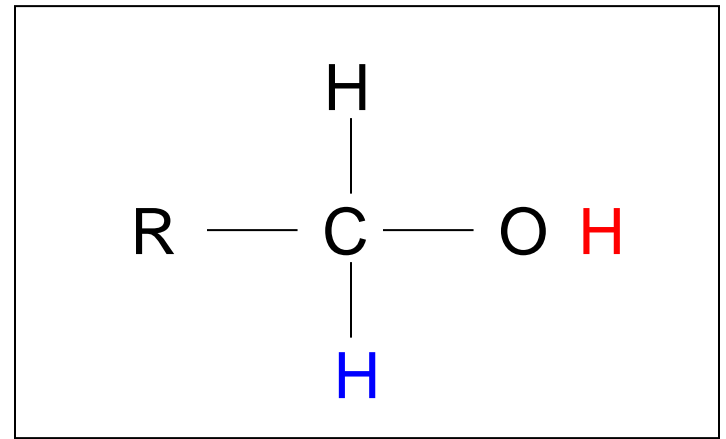
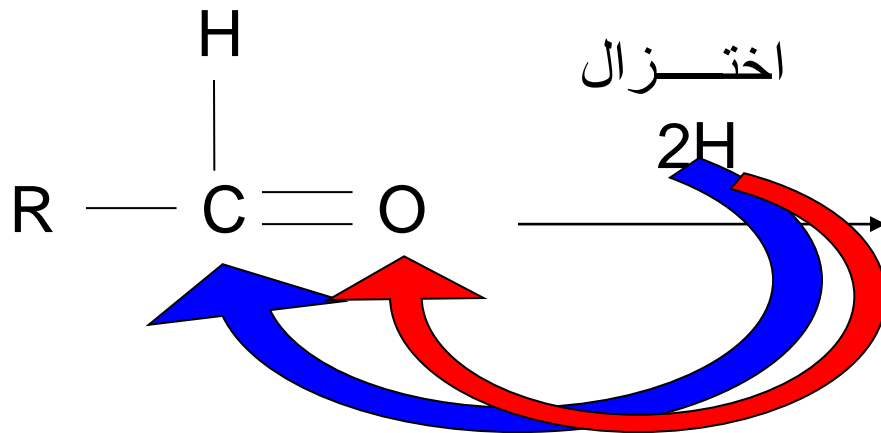




# ثانياً تفاعلات اختزال مجموعة الكربونيل



يمكن اختزال مجموعة الكربونيل في كل من الألكهيدات والكيٲونات إلى الكحولات المطابقة بواسطة الهيدروجين بوجود عامل مساعد كالبلاديوم أو البلاتين أو النيكل أو بواسطة مواد كيميائية مثل  $\text{LiAlH}_4$  كما يتضح من



ألددهيد

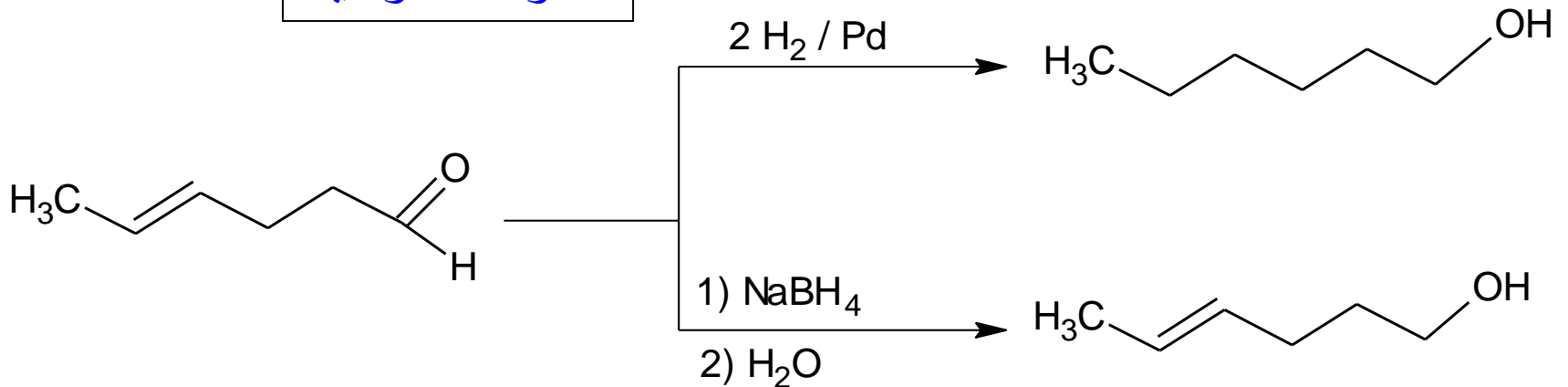
كحول أولي

اختزال

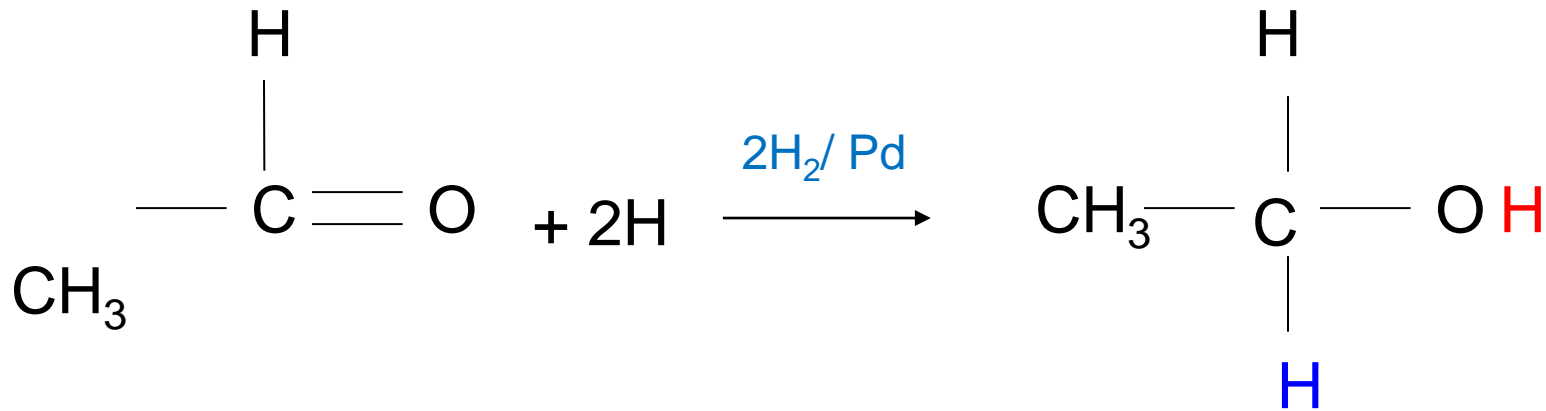
كحول أولي

كحولات أولية

بماذا يسمى هذا النوع من التفاعلات ؟  
 الصيغة العامة للمركب الناتج تدل على  
 عند اختزال الألددهيد ينتج

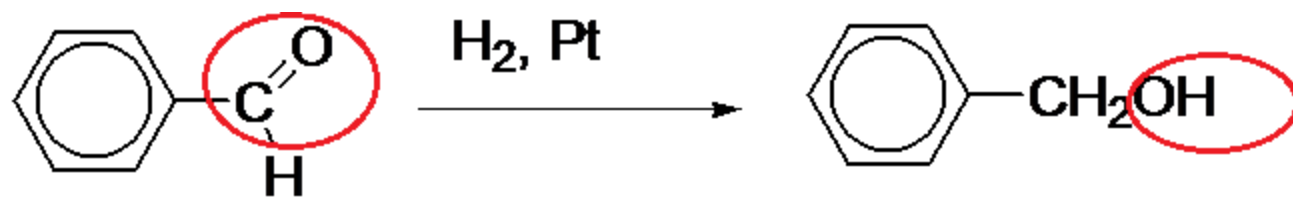


تدريب : اختزال الإيثانال لينتج الكحول المقابل الإيثانول؟



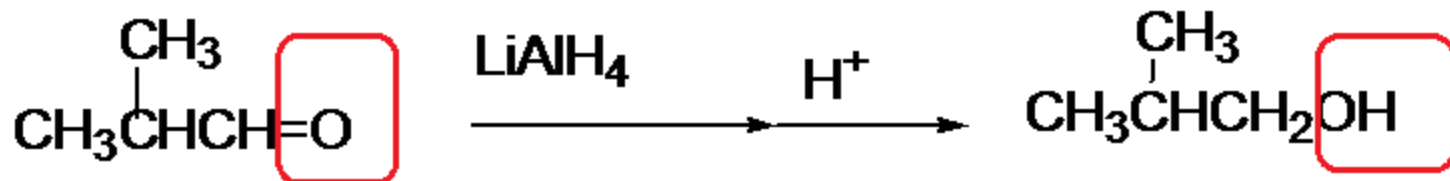
إيثانال

إيثانول



benzaldehyde

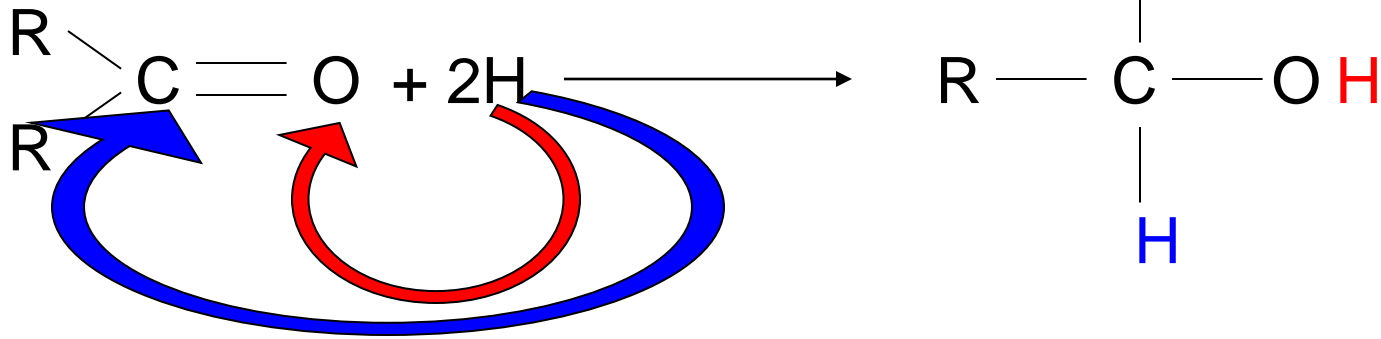
benzyl alcohol



isobutyraldehyde

isobutyl alcohol

تابع ما يلي :



كيتون

كحول ثانوي

اختزال

كحول ثانوي

كحولات ثانوية

بماذا يسمى هذا النوع من التفاعلات ؟

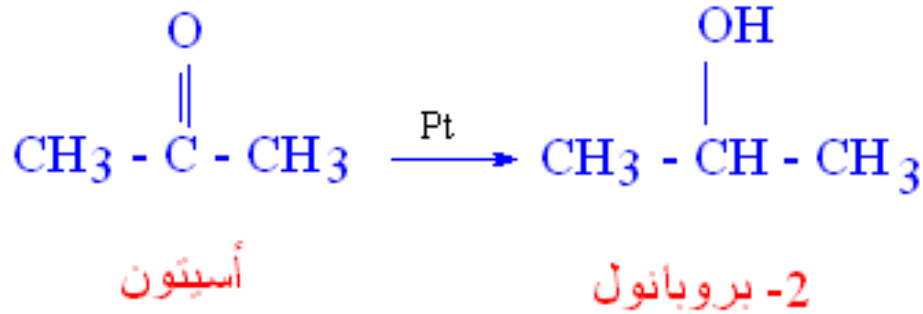
الصيغة العامة للمركب الناتج تدل على

تختزل الكيتونات إلى

## الاختزال إلى الكحولات الثانوية

تختزل الكيتونات إلى كحولات ثانوي بواسطة الهيدروجين واستخدام النيكل أو البلاتين كعامل حفّاز

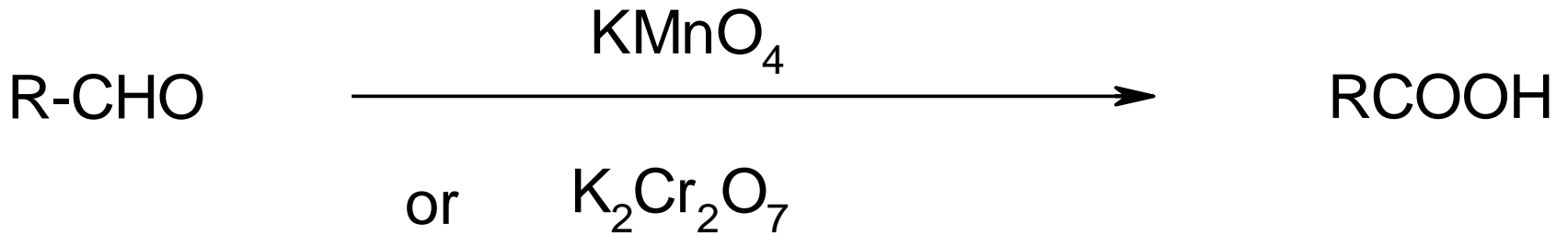
**مثال:** اختزال 2-بروبانول ( أسيتون ) لينتج الكحول المقابل 2-بروبانول

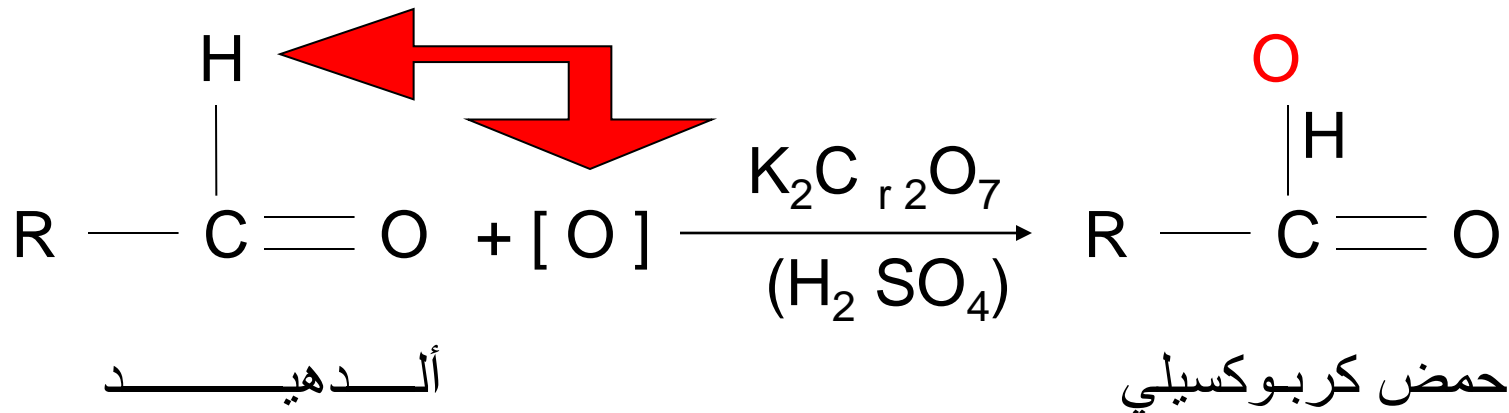


## 2- الأوكسدة

\* تتأكسد الألهيدات إلى الأحماض العضوية .

تتأكسد الالهيدات بسهولة متحوالة إلى الحموض الكربوكسيلية المطابقة , في حين إن الكيتونات لا تتأكسد تحت نفس الظروف التي تتم عندها أكسدة الالهيدات , كما انه يمكن استخدام مواد مؤكسدة ضعيفة مثل نترات الفضة النشارية التي تختزل الى الفضة المعدنية 0



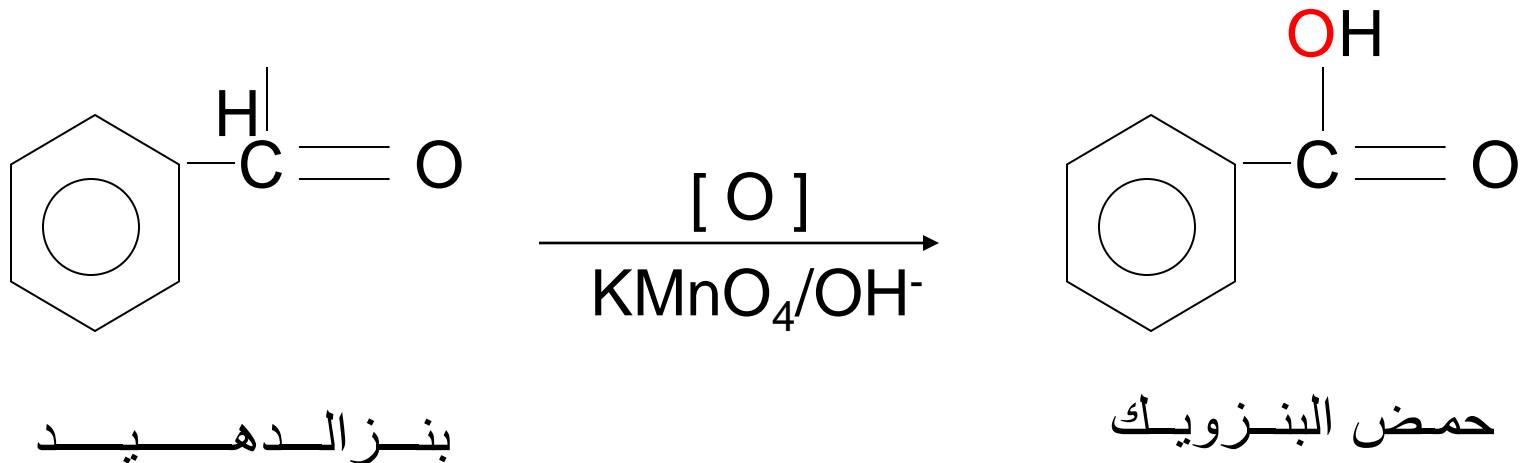


حمض كربوكسيلي

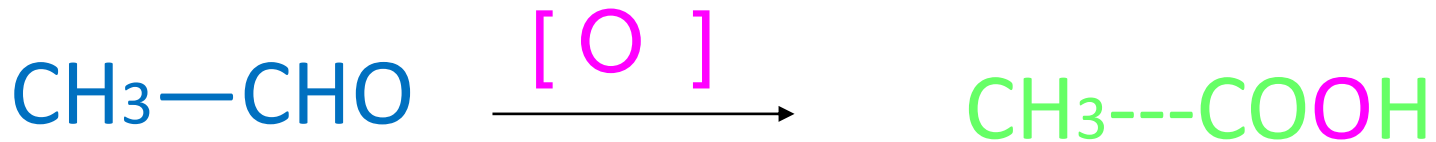
أحماض كربوكسيلية

الصيغة العامة للمركب الناتج تدل على

عند أكسدة الألدهيدات تننتج  
أكمل المعادلة :





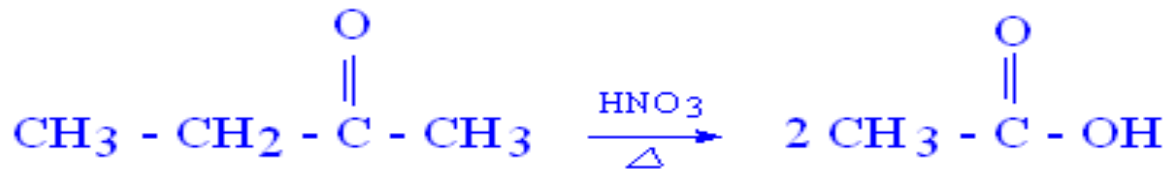


إيثانال

حمض الخليك

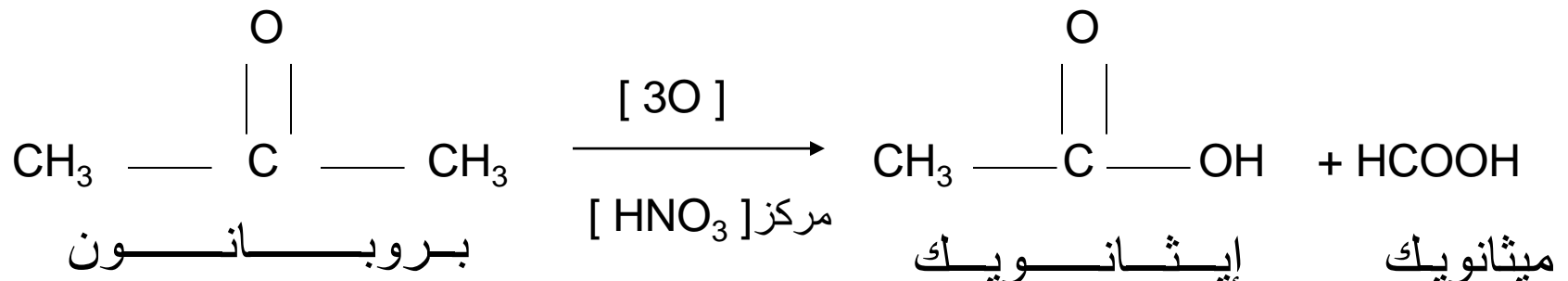
الكيتونات لا تتأكسد بسهولة .

يمكن أن تتأكسد الكيتونات بواسطة عوامل مؤكسدة قوية مثل برمنجنات البوتاسيوم أو حامض النيتريك المركز الساخن لتعطي (حمضيين) أحماضا كربوكسيلية تحتوي على ذرات كربون أقل من الكيتون الأصلي.



2- بيوتانون

حامض الأسيتيك

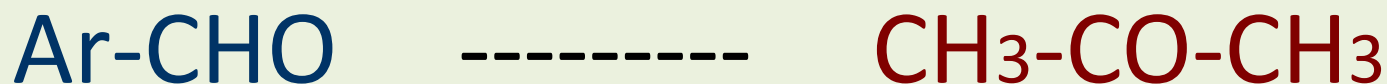
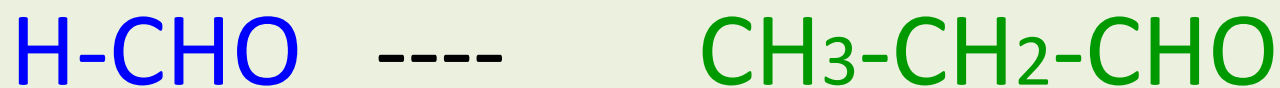


بروبانون

إيثانويك

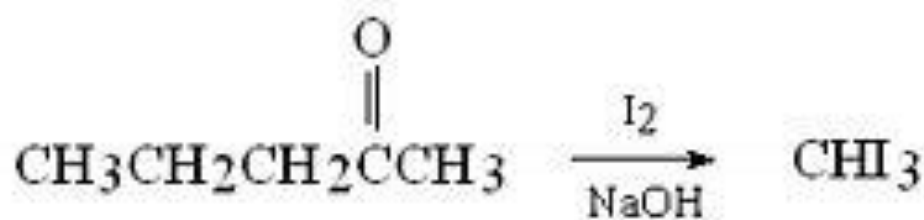
ميثانويك

س / أكتب نواتج أكسدة المركبات التالية :



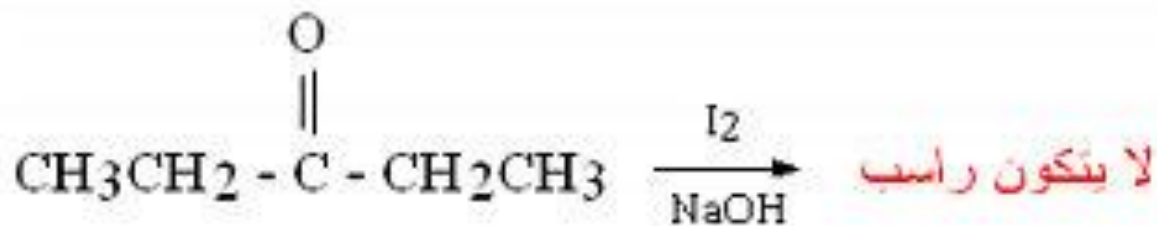
## تفاعل الهالوفورم : Haloform Reaction

يمكن استخدام تفاعل الهالوفورم للتمييز بين الكيتونات المتماثلة والكيتونات الأخرى.



2- بنتانون

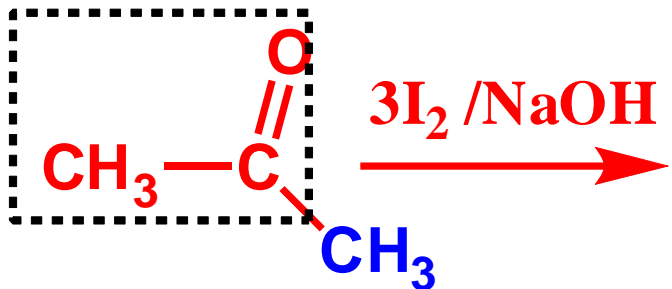
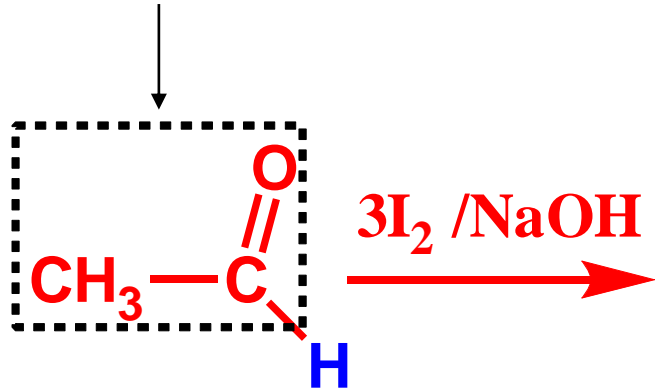
أيودوفورم



## اختبار اليودوفورم:

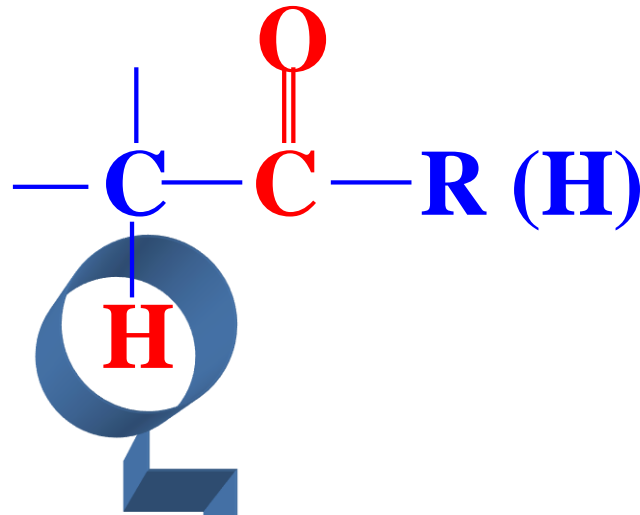
يتكون مركب اليودفورم مع المركبات التي تحتوي علي مجموعة اسيتيل

مجموعة اسيتيل



## ثالثاً، تفاعلات التكاثف

تتميز ذرة الهيدروجين الواقعة على ذرة الكربون ألفا في المركبات الكربونيلية بأن لها صفة حمضية ناشئة عن تأثير مجموعة الكربونيل وينشأ شكل آخر يسمى إنول ويسهل انفصال ذرة الهيدروجين enol

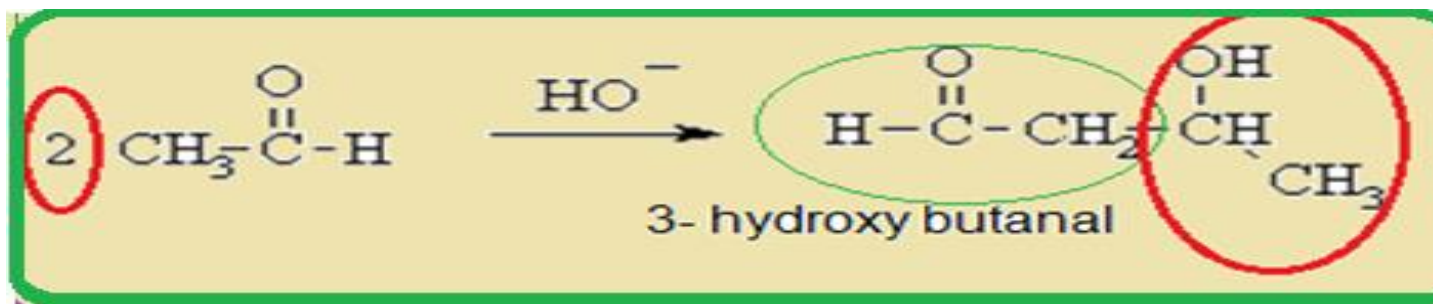


Reaction of  
 $\alpha$ -hydrogen

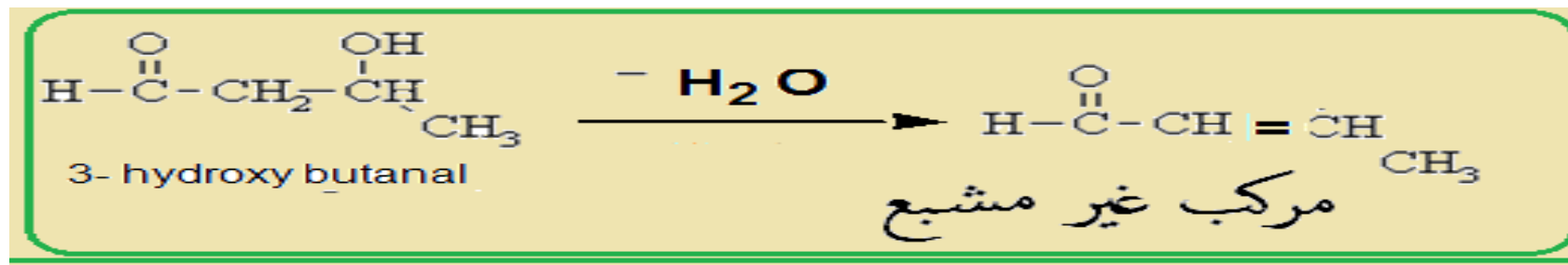
تفاعلات ألفا-هيدروجين

## Aldol Condensation تكاثف الدول

في هذا التفاعل يتكاثف جزئين من الألدهيدات أو الكيتونات من نفس النوع ليعطي مركب يحوي مجموعة ألدهيد ومجموعة كحول تقع على ذرة الكربون بيتا من هنا أتت التسمية **الدول**. حيث يتفاعل الألدهيد الذي يحوي ذرة هيدروجين ألفا مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف عند درجة حرارة الغرفة أو أقل.



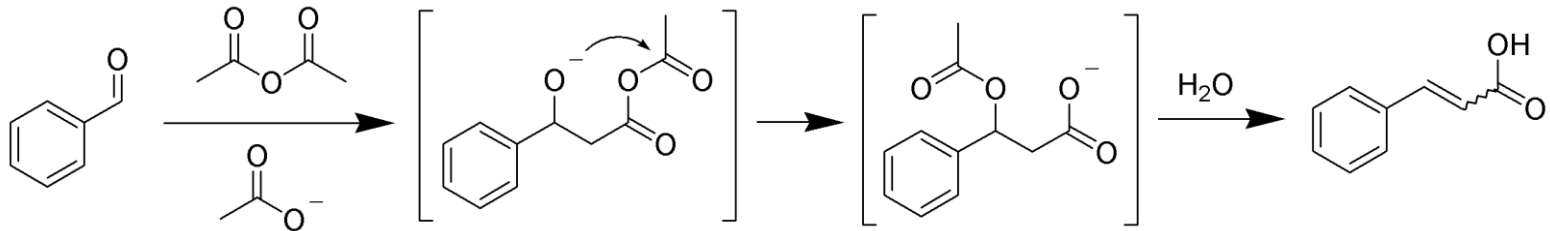
وعندما يفقد جزيء ماء فإنه يتكون مركب غير مشبع يحتوي على مجموعة الألدهيد



## Bearken Condensation تكاثف بيركن

- تفاعل بيركن هو تفاعل الألدهيدات الأروماتية مع انهيدريدات الأحماض الأليفاتية في وجود ملح قلوي للحمض بطريقة مشابهة لتكاثف الألدول. ويستخدم هذا التفاعل لتحضير **أحماض كربوكسيلية غير مشبعة**
- يحدث هذا التفاعل مع الألدهيدات الأروماتية حيث أنها لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا

مثلا يتفاعل مزيج البنزالدهيد و**بلاماء حمض الخليك** بوجود خلات الصوديوم ليعطي حمض السيناميك بالتسخين عند درجة حرارة (170-180) درجة مئوية

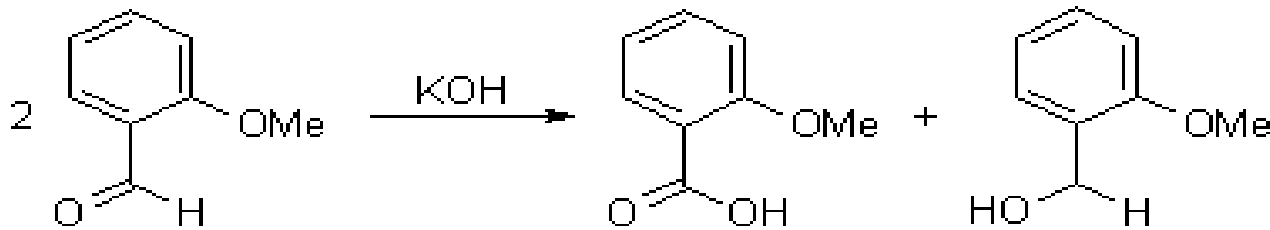
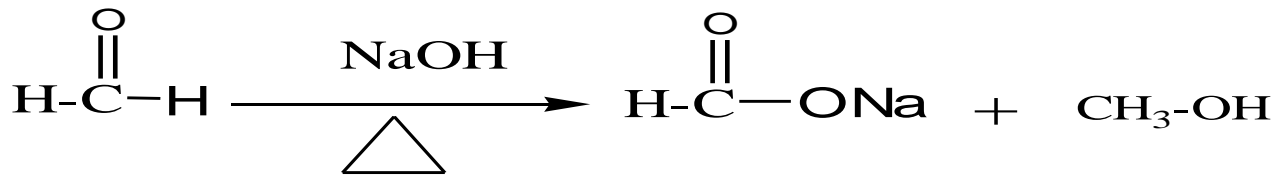


- ويعرف هذا تفاعل بتكاثف بيركن ويشتمل على اضافة ذرة كربون ألفا انهيدريد الحمض الى ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدريد الأروماتي

# تفاعل كانيزارو

- يتم في الألدهيدات التي لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا.
- تفاعل كانيزارو هو عبارة عن تفاعل أكسدة واختزال في آن واحد, يتم بتكاتف جزئيين ألدهيد مع محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم حيث يتأكسد أحدهما إلى حمض ويختزل الآخر إلى كحول ...

مثال. تفاعل البنزالدهيد مع هيدروكسيد الصوديوم فيتأكسد جزئ منه معطيا حمض بنزويك يتحول إلى بنزوات صوديوم ويختزل جزئ آخر معطي كحول بنزيلي وهو تفاعل لا يمكن إجراؤه على الألدهيدات الأليفاتية باستثناء الفورمالدهيد.





# مما سبق نكون قد تعرفنا على ما يلي:

- تذوب الأدهيدات والكيونات في الماء لأنها تكون روابط هيدروجينية مع الماء.
- تشترك الأدهيدات والكيونات في تفاعلات الإضافة لاحتوائها على مجموعة الكربونيل القطبية.
- عند اختزال الأدهيدات تنتج الكحولات الأولية بينما عند أكسدتها تنتج الأحماض الكربوكسيلية المقابلة.
- عند اختزال الكيونات تنتج الكحولات الثانوية المقابلة.
- يصعب أكسدة الكيونات عن الأدهيدات لعدم وجود ذرة هيدروجين كما في الأدهيدات مرتبطة بمجموعة الكربونيل.
- عند أكسدة الكيونات بعوامل مؤكسدة قوية ينتج حمضين حسب نوع الكيتون.