

المركبات الكربونيلية البسيطة Simple Carbonyl Compounds
الألدهيدات، والكي-tonات Aldehydes and Ketones

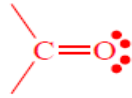
1. مقدمة
2. التسمية Nomenclature
3. الخواص الفيزيائية Physical Properties
4. تحضير الألدهيدات Preparation of Aldehydes
5. تحضير الكي-tonات Preparation of Ketones
6. المجموعة الوظيفية، والفعالية الكيميائية Functional Group and Chemical Reactivity
7. الخواص الكيميائية Chemical Properties
8. بعض أفراد أسرة الألدهيدات والكي-tonات، واستخداماتها الهامة

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

المركبات الكربونيلية البسيطة Simple Carbonyl Compounds
الألدهيدات، والكيوتونات Aldehydes and Ketones

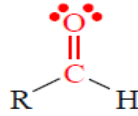
1. مقدمة Introduction

تشارك الألدهيدات والكيوتونات بوجود المجموعة $>C=O$ (carbonyl group). فإذا كانت مجموعتا الألكيل أو الفينيل مرتطبتين بمجموعة الكربونيل دعي المركب كيتونا، وعندما تكون المجموعتان أو إحداها ذرة هيدروجين، والثانية مجموعة ألكيل أو فينيل دعي المركب ألدهيدات:



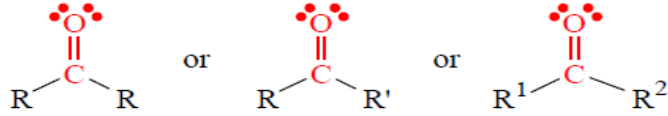
The carbonyl group

Aldehyde



R may also be H

Ketone



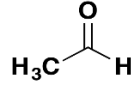
2. التسمية Nomenclature

تسمية الألدهيدات Nomenclature of Aldehydes

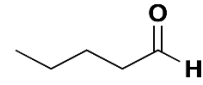
تسمى الألدهيدات، خاصة البسيطة منها التي تحتوي خمس ذرات كربون، بأسمائها الشائعة، وذلك نسبة إلى الحمض الكربوكسيلي المشتقة منه بعد حذف كلمة حمض، واستبدال النهاية (-oic) بالنهاية ألدهيد. أما التسمية النظامية حسب قواعد IUPAC، فإن الألدهيدات تسمى باسم الفحم الهيدروجيني مضافا إليه النهاية آل - al:



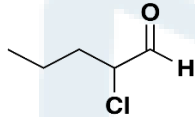
methanal
(formaldehyde)



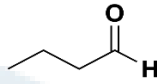
ethanal
(acetaldehyde)



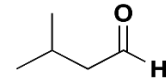
pentanal
(valeraldehyde)



2-chloropentanal
(α-chlorovaleraldehyde)

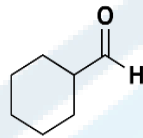


butanal
(butyraldehyde)

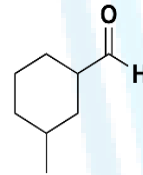


3-methylbutanal
(isovaleraldehyde)

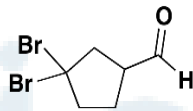
ويتم الحصول على أسماء الألدهيدات الحلقية، التي ترتبط فيها زمرة الألدheid مباشرة بذرة كربون حلقية، بإضافة النهاية كربالدهيد إلى اسم الجملة الحلقية:



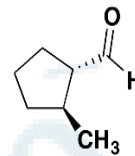
cyclohexanecarbaldehyde



3-methylcyclohexanecarbaldehyde

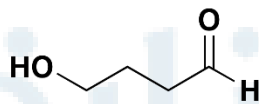


2,2-dibromocyclopentanecarbaldehyde

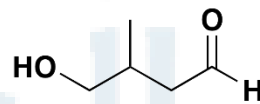


trans-2-methylcyclopentanecarbaldehyde

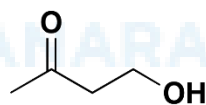
أما الألدهيدات المستبدلة، فتسمى باسم السلسلة الأطول الحاوية على مجموعة الألدheid، ونرقم بدءاً منها:



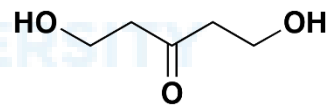
4-hydroxybutanal



4-hydroxy-3-methylbutanal



4-hydroxy-2-butanone



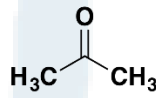
1,5-dihydroxy-3-pentanone

تسمية الكيتونات Nomenclature of Ketones

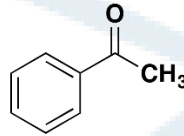
تسمى الكيتونات بأسماء شائعة، وذلك بإلحاق كلمة "كيتون" باسي الجذرين الألكيلين المرتبطين بالزمرة الكربونيلية بعد ترتيب الجذرين وفق ترتيب الأحرف الأبجدية.

تمتلك بعض الكيتونات أسماء شائعة تمت المحافظة عليها في نمط ال IUPAC.

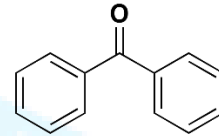
تسمى الكيتونات بحسب النمط IUPAC باسم أطول فحم هيدروجيني يحوي الزمرة الكربونيلية بعد وسمة بالنهاية "ون، -one". ويشار إلى مواضع المتبادلات بأرقام، يعطى أصغرها إلى كربون الزمرة الكيتونية.



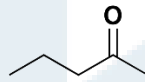
propanone
(acetone)



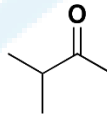
acetophenone
(methyl phenyl ketone)



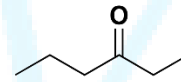
benzophenone
(diphenyl ketone)



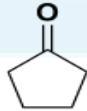
2-pentanone
(methyl propyl ketone)



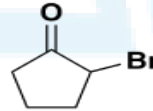
3-methyl-2-butanone
(methyl isopropyl ketone)



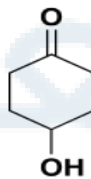
3-hexanone
(ethyl propyl ketone)



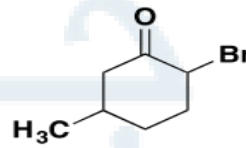
cyclopentanone



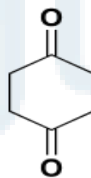
2-bromocyclopentanone



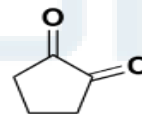
4-hydroxycyclohexanone



2-bromo-5methylcyclohexanone

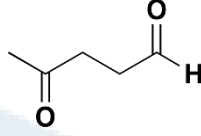


1,4-cyclohexanedione

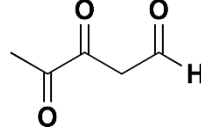


1,2-cyclopentanedione

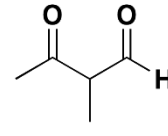
وعندما توجد زمرة الكربونيل مع زمرة لوظيفة أخرى في المركب، فإنه يشار إليها بالوسمة - ون أو بالكلمة أوكسو أو كيتو مع الترقيم المناسب، وذلك حسب اعتبار الوظيفة رئيسة أو ثانوية:



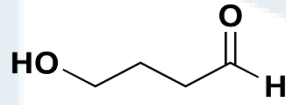
4-oxopentanal



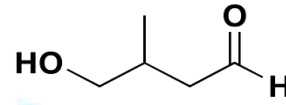
3,4-dioxopentanal



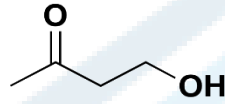
2-methyl-3-oxo-butanol



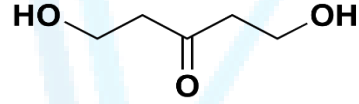
4-hydroxybutanal



4-hydroxy-3-methylbutanal



4-hydroxy-2-butanone

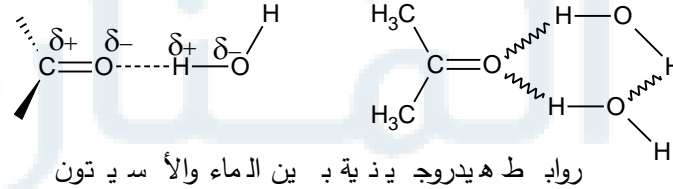


1,5-dihydroxy-3-pentanone

3. الخواص الفيزيائية Physical Properties

تتمتع مجموعة الكربونيل بالصفة القطبية، مما يعطي الألدهيدات والكيبتونات درجات غليان أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات المماثلة في الوزن الجزيئي، ولكن عدم قدرة الألدهيدات والكيبتونات على إنشاء روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها، يجعلها تملك درجات غليان أدنى من درجات غليان الكحولات المقابلة. كما أن درجات الغليان للألدهيدات والكيبتونات تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون في المركب، وإن معظم الألدهيدات والكيبتونات حتى عشر ذرات كربون هي سوائل.

وبسبب وجود أزواج إلكترونات للأوكسجين، فإن مركبات الكربونيل، ومنها الألدهيدات والكيبتونات لها القدرة على تشكيل روابط هيدروجينية بينها وبين الماء، أو أي محل آخر يستطيع تقديم هيدروجين حمضي:



روابط هيدروجينية بين الماء والألدهيدات

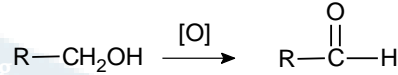
ونتيجة لذلك فإن المركبات الكربونيلية البسيطة ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة تنحل في الماء، وتقل قابلية الانحلال كلما طالت السلسلة الكربونية شأنها في ذلك شأن الكحولات.

4. تحضير الألدهيدات Preparation of Aldehydes

تتعدد الطرق المستخدمة في التحضير، ونذكر فيما يلي أمثلة على ذلك.

1- أكسدة الكحولات الأولية Oxidation of Primary Alcohols

ذكرنا سابقا في بحث الكحولات أن الأغوال الأولية تتأكسد لإعطاء ألدهيدات:



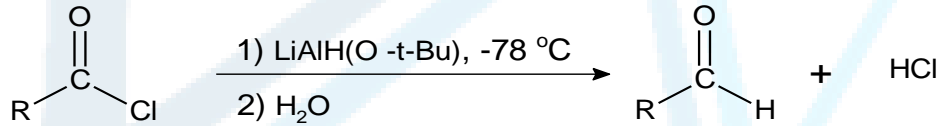
وتتحقق الأكسدة باستخدام مؤكسدات قوية مثل ثاني كرومات البوتاسيوم في حمض الكبريت ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$).

وتتم الأكسدة بالكلور أحيانا،

2- لرجاع كلوريد الأسيل

يمكن تحضير الألدهيدات بإرجاع كلوريدات الحموض بوجود وسيط هيدريد ثلاثي ثالي بوتوكسي الألمنيوم

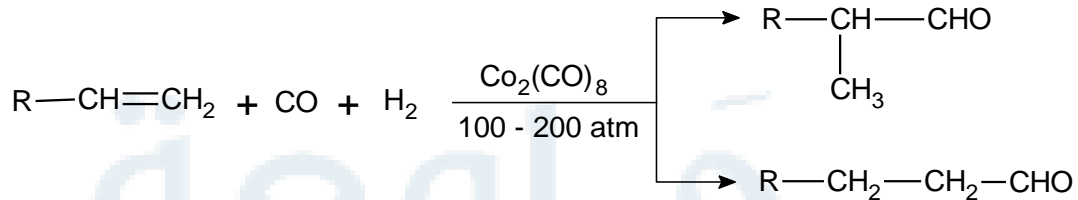
والليثيوم $\text{LiAlH}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ، وفي درجة حرارة منخفضة:



3- من الألكينات (اصطناع أوكسو - Oxo - synthesis):

تعد هذه الطريقة صناعية، وفيها يقود فعل أول أكسيد الكربون والهيدروجين بحضور الوسطاء المعدنية إلى

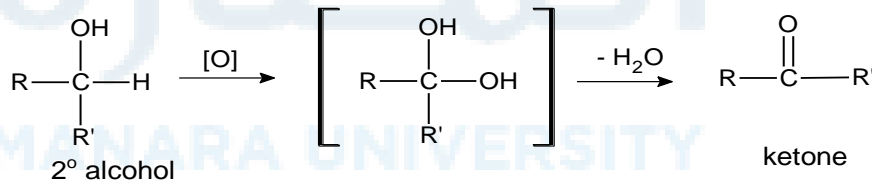
الحصول على الألدهيدات:



5. تحضير الكيتونات Preparation of Ketones

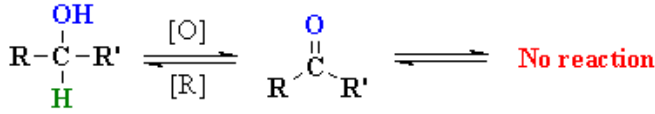
1- أكسدة الكحولات الثانوية

تعطي أكسدة الكحولات الثانوية كيتونا عبر تشكل المركب ثنائي الهيدروكسيل غير المستقر:



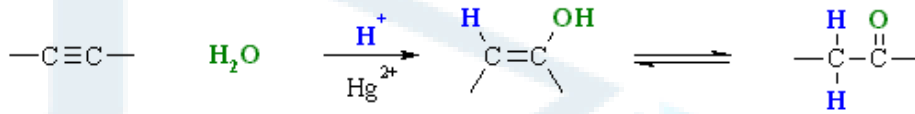
كما تتأكسد الكحولات الثانوية بالمؤكسدات القوية كمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم مع حمض الكبريت.

ويمكن نزع الهيدروجين من الكحول الثانوي وساطيا ليعطي كيتونا:



2- إضافة الماء للألكينات Hydration of Alkynes

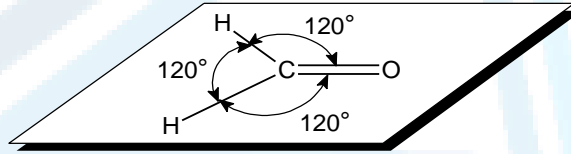
تم إضافة الماء للألكينات لإعطاء الكحول الفينيلي (vinyl alcohol) بوصفه مركبا غير ثابت، يتم عليه إعادة ترتيب لإعطاء الكيتون الموافق، وتستهمل أملاح الزئبق بوصفه وسيطاً مع حمض الكبريت:



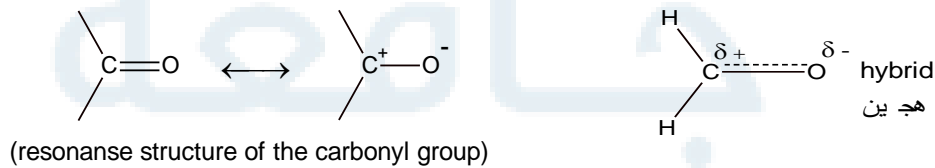
6. المجموعة الوظيفية، والفعالية الكيميائية Functional Group and Chemical Reactivity

1- بنية المجموعة الكربونيلية Structure of the Carbonyl group

تملك ذرة كربون المجموعة الوظيفية تهجيناً من النمط sp^2 ، لذلك تملك هذه المجموعة بينة مستوية بزاوية تكافؤ قريبة من 120° :



وبما أن الأوكسجين أكثر كهرسلبية من الكربون، فإنه يجذب باتجاهه الكثافة الإلكترونية، وخاصة تلك المشكلة للرابطة π ، ونتيجة لذلك يحصل التشرّد الجزيئي بحيث تتوضع الإشارة السالبة عند الأوكسجين، والإشارة الموجبة عند الكربون:



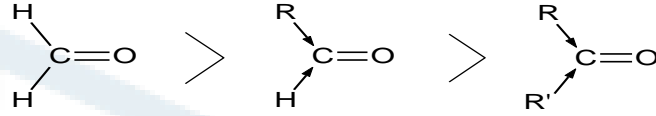
وبما أن زمرة الكربونيل شديدة الاستقطابية، ونظراً لوجود شحنة موجبة على الكربون، فهي عرضة لهجوم الكواشف النيوكليوفيلية، ونتيجة لذلك تؤدي المركبات الكربونيلية تفاعلات نيوكليوفيلية بالهجوم على الكربون،

كما تؤدي، بصورة نادرة، تفاعلات ضم إلكتروفيلية، وذلك بالهجوم على الأوكسجين. تتوسط هذه التفاعلات الأسس والحموض

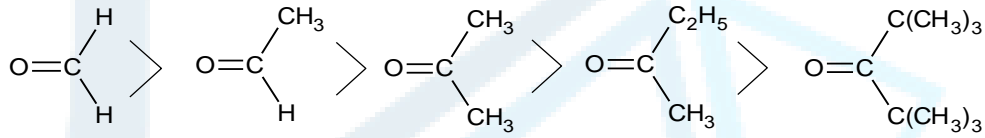
كما أن الهيدروجينات المحمولة على الكربون α هي هيدروجينات حركية (زلوقة)، وذلك بسبب الفعل التحريضي الساحب لمجموعة الكربونيل، فبالإمكان، والحالة هذه، نزعها بالأسس القوية،

تميز الكيتونات بصورة عامة بفعالية أضعف من الألدهيدات وذلك للأسباب الآتية:

1. الفعل التحريضي المانح للمجموعتين R و R' في الكيتونات، ويؤدي هذا الفعل إلى إضعاف الشحنة الموجبة للكربون:



2. بسبب الإعاقة الفراغية التي تكون في حالة الكيتونات أكبر مما هي عليه في حالة الألدهيدات، مما يعيق أو يمنع إضافة أية مجموعة أو كاشف إلى مجموعة الكربونيل، وتصبح أقل فعالية. يمكن ترتيب المركبات الكربونيلية حسب فعاليتها تبعاً لحجم المتبادلات المرتبطة بمجموعة الكربونيل على النحو الآتي:

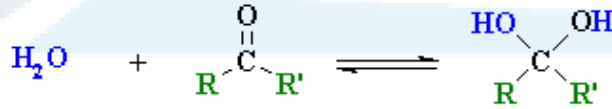


7. الخواص الكيميائية Chemical Properties

تفاعلات الضم النيوكليوفيلية Nucleophilic Addition Reactions

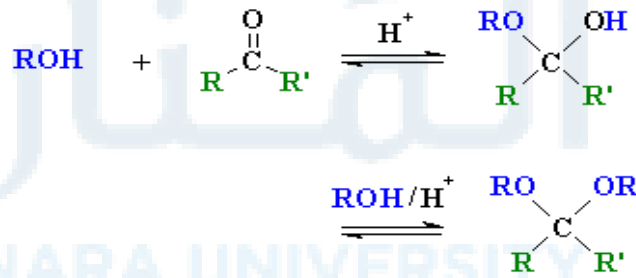
1- ضم الماء:

يضاف الماء إلى العديد من مركبات الكربونيل مشكلاً مركبات غير ثابتة تدعى بالهيدرات:



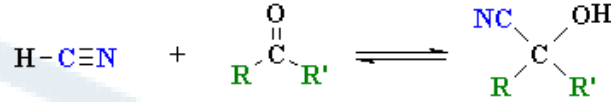
2- ضم الكحولات:

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الكحول في وسط حمضي لإعطاء مركبات قليلة الثبات تدعى بالهيمي أسيتالات أو الهيمي كيتالات على الترتيب، التي تتفاعل مع جزيء آخر من الكحول لتعطي الأسيتالات أو الكيتالات (Acetals or Ketals)، ويتم ذلك وفق المخطط العام الآتي:



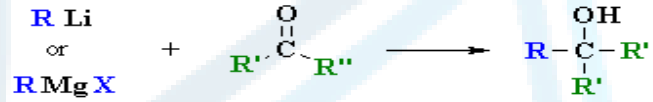
3-ضم سيانيد الهيدروجين:

يمكن إضافة شاردة السيانيد السالبة CN^- كنيوكليوفيل لمجموعة الكربونيل لإعطاء ناتج يدعى سيانو هيدرين (cyanohydrine)، وذلك وفق التفاعل العام الآتي:



4-ضم المركبات العضوية المعدنية:

تتفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع المركبات العضوية المعدنية، ومنها كواشف غرينيارد، وتتشكل نواتج ضم تتحلله مشكلة كحولات؛ انظر هذا التفاعل بالتفصيل في فصل الكحولات - تحضير الكحولات.



5-تكاثف الألدهيدات والكي-tonات مع مشتقات الأمونيا:

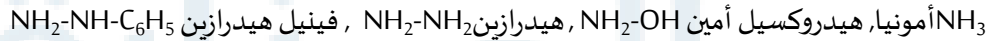
ينضم النشادر بشكل سريع إلى الأسيت ألدهيد لإعطاء مركب بلوري، كما تتفاعل الأمينات، وغيرها من مشتقات النشادر، خاصة مشتقات الهيدرازين، والهيدروكسيل أمين بطريقة مشابهة تقود بعد نزع الماء إلى مركبات ثابتة لا تتبلر.

تدعى التفاعلات (من هذا النمط) التي فيه يتحد جزيئان ثم ينزع الماء منها، بتفاعلات التكاثف (condensation reactions)، وتتطلب عادة وسيطا حمضيا أو أساسيا.

في حالة التكاثف بين زمرة الكربونيل ومشتقات الأمونيا، يكون الوسيط عادة حمضيا:



قد تكون R'' ذرة هيدروجين H، أو مجموعة ألكيل R، أو مجموعة أريل Ar، أو زمرة وظيفية أمينية أخرى من مشتقات الأمونيا. يتم التكاثف أيضا مع:

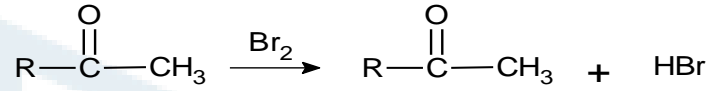


التفاعلات الناجمة عن حركية الهيدروجين α

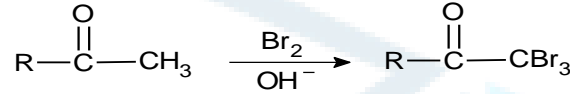
تسمى ذرات الهيدروجين المتوضعة على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل، بالهيدروجين α ، وذرة الكربون التي نعملها بالكربون α . تتميز ذرات الهيدروجين α عن غيرها من ذرات الهيدروجين التي توجد في المركب الكربونيلي بوصفها ذات صفة حمضية ملموسة

1- هليجنة الألهيدبات والكيتونات Halogenation of Aldehydes and Ketones

يمكن في حالة الكيتونات إحلال ذرة أو عدة ذرات هالوجين محل ذرة أو عدة ذرات هيدروجين في الموضع α .
ففي الوسط الحمضي، لا نلاحظ إلا استبدالاً أحادياً:

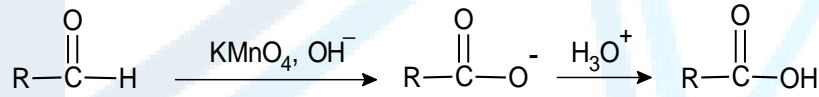


وفي الوسط القلوي يقود التفاعل إلى مشتق ثلاثي الهالوجين:

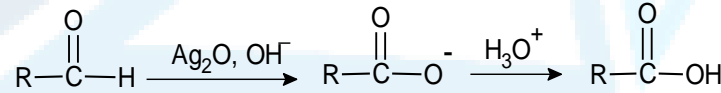


2- أكسدة الألهيدبات والكيتون Oxidation of Aldehydes and Ketones

تتأكسد الألهيدبات بسهولة أكبر من الكيتونات، فهي تتأكسد بسرعة بحضور المؤكسد التقليدي، مثل:
 KMnO_4 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، CrO_3



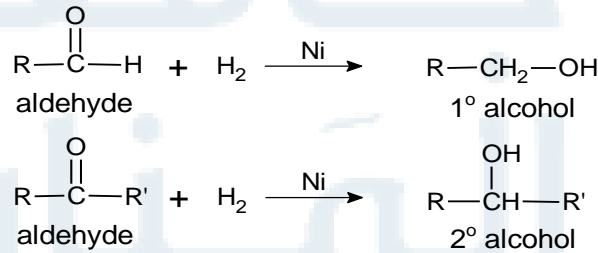
والألهيدبات مرجعات قوية، تتأكسد بواسطة المؤكسدات الضعيفة، مثل أكسيد الفضة Ag_2O :



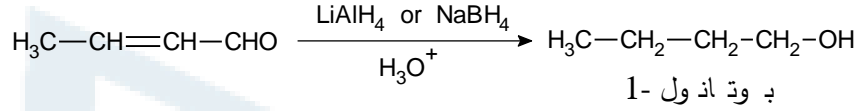
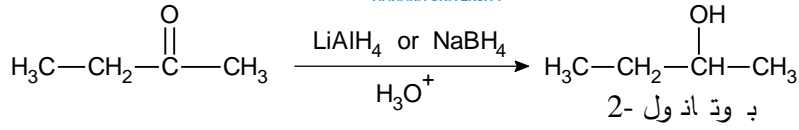
تتم عملية الأكسدة هذه بفقدان الهيدروجين المرتبط بذرة كربون زمرة الكربونيل، وبما أن الكيتونات لا
تمتلك هذا الهيدروجين فإنها أكثر مقاومة للأكسدة.

4- إرجاع الألهيدبات والكيتونات Reduction of Aldehydes and Ketones

الإرجاع إلى الكحولات الموافقة: ترجع الألهيدبات والكيتونات إلى الكحولات الأولية والثانوية على الترتيب،
وتتم عملية الإرجاع بواسطة الهيدروجين بوجود وسيط معدني، مثل النيكل Ni :



أصبحت الهيدريدات المعدنية اللاعضوية المعقدة، مثل LiAlH_4 و NaBH_4 ، وفي السنوات الأخيرة، كثيرة الأهمية
بوصفها كواشف إرجاع للزمرة الكربونيلية، خاصة في حالة المركبات الكربونيلية الحساسة، والمرتفعة الثمن:

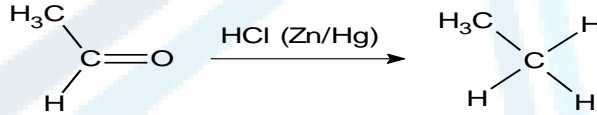


1-الإرجاع إلى الهيدروكربونات: يوجد عدة طرائق لإنجاز التحول:



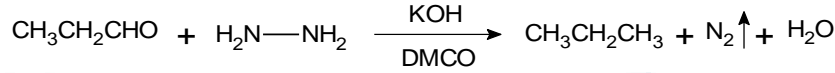
إرجاع كليمنسون Clemmenson Reduction:

ترجع ملحمة الزنك (zinc amalgam) في حمض كلور الماء HCl مجموعة الكربونيل في الألدريد والكيون إلى مجموعة ميثيلين (-CH₂):



إرجاع وولف - كيشز Wolff - Kishner Reduction:

يتم الإرجاع بمعالجة الكيون والألدريد بالهيدرازين (NH₂ - NH₂)، فيتكون الهيدرازون الذي يتحول بتأثير الأسس KOH إلى الهيدروكربون الموافق كنتاج نهائي:



8. بعض أفراد أسرة الألدريدات والكيونات، واستخداماتها الهامة

تنتشر الألدريدات والكيونات في الأحياء من نبات وحيوان، ولأغلبها دور في الروائح، والنكهات الخاصة بتلك المصادر، كما يستخدم الكثير منها في الصناعات الدوائية، والطبية، والغذائية.

الفورم ألدريد Formaldehyde: نظرا لفعالية هذا المركب لا يمكن حفظه نقياً، لذلك يحفظ على شكل محلول مائي يدعى الفورماتين (formalin)، ويشكل هذا المحلول 37% وزناً فورم ألدريد. يجب أن يحتوي الفورم ألدريد الطبي حسب دساتير الأدوية ما لا يقل عن 35% من الفورم ألدريد النقي.

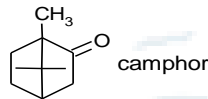
إن الفورم ألدريد مادة سامة وذات فعالية قوية ضد البكتريا، وهو مادة حافظة للنماذج البيولوجية (مادة تحنيط)، إذ يمنع الأجسام من التعفن، ويمنح الأجسام صلابة متميزة. يمكن استعمال الفورم ألدريد بوصفه مطهراً لغرف المرضى، وغرف العمليات، ومستودعات الأدوية، والأدوات الجراحية في المستشفيات. ولهذا الغرض يجب أن تبلغ نسبته في الهواء من 1% إلى 2%، وذلك بوجود بخار الماء، فهو يؤثر بوصفه قاتلاً للجراثيم، ومضاداً شديداً للتلفن لقدرته على الاتحاد مع الجذور الأمينية للمركبات البروتونية التي تدخل في تركيب الجراثيم

وتخريبها. كما ويؤثر بالآلية نفسها في الأغشية المخاطية، ويكوبها بشدة. كما يستخدم الفورم ألدهيد في صناعة البيكالييت (بوليمير صلب مقاوم وعازل للكهرباء)، وفي صناعة المواد البلاستيكية، والميلامين.

أسيت ألدهيد Acetaldehyde: هو سائل زيتي القوام، لا يعد مادة غريبة عن الجسم، فهو يتكون في الكائنات الحية بوصفها مركبات وسطية في تفاعلات الأكسدة الإنزيمية للإيتانول، وخلال التخمر الكحولي للغلوكوز، إلا أن خميرة الألددهيد المؤكسدة تحوله بسرعة إلى حمض الخل. يسبب التسمم بالأسيت ألدهيد أعراضا مختلفة كالصداع، أو ارتفاع درجة الحرارة، وتسرع القلب، وهبوط في الضغط الدموي، وشعور بالغثيان، ثم التقيؤ. ليس له استعمالات دوائية. يمكن أن يتفاعل مع الكلور ليعطي ثلاثي كلور أسيت ألدهيد (كلورال cloarl)، الذي يعد مادة أولية هامة في تصنيع الكلوروفورم، وال DDT، والكلورال (CCl₃CHO) مادة سامة يتصلب الكلورال عند مزجه بالماء معطيا هيدرات الكلورال [CCl₃CH(OH)₂]، وهي مادة بلورية عديمة اللون، رائحتها مميزة، طعمها مر كاو. يتركز تركيزها الدوائي على الجملة العصبية، إذ تؤثر بوصفها مادة منومة، أما مركز الحس فلا يتأثر بها، مما يسبب زوال المنوم نهائيا في حالات الألم الشديد. يتبلر الأسيت ألدهيد بوجود حمض الكبريت، ويعطي البارالدهيد paraldehyde، وهذه المادة سائلة. تستخدم في صناعة الحبوب المنومة، والمسكنة.

الأسيتون Acetone: يوجد في قطارة الخشب، يصادف بكميات زهيدة في الدم، والبول الطبيعيين. ترتفع هذه الكمية عند مرض السكري. يذوب بالماء بجميع النسب، وهو مذيب جيد للدهانات، والورنيش، وللكثير من المواد الدسمة، والشموع، وغيرها. على الرغم من أن الأسيتون لا يتمتع بأهمية دوائية، إلا أن بعض مشتقاته استعملت بوصفها منومات، مثل السلفونال sulphonoal.

الكافور Camphar: وهو مركب بلوري ذو رائحة عطرية مميزة، يستخدم بوصفه مقويا للقلب، ومهدئا للأوجاع المرافقة للرضوض العظمية، كما يستخدم بشكل مرهم أو مرخ، أو مسكن خفيف في حالات الروماتيزم، ويدخل في صناعة المحاليل المضادة للعفونة. يوجد في شجر الكافور، وفي الحبق، والمبرمية، وله تأثير مخمل في الأجهزة التناسلية الذكرية:



المسكون muscone (المسك): وهو مركب ذو رائحة ذكية جدا، يوجد في عدد بعض أنواع الغزال، يستخدم في صناعة المسك:

