



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الخامسة /نظري/تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

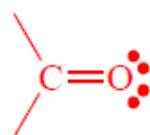
8

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الألدهيدات والكيونات

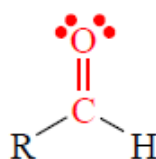
8 - 1 . مقدمة

تعد الألدهيدات (RCHO) والكيونات (RCOR') مركبات عضوية هامة وتتميز باحتوائها على مجموعة أسيل (C=O) acyl group مرتبطة بذرة هيدروجين (aldehydes) H او بذرة كربون أخرى (ketones).



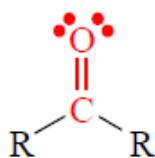
The carbonyl group

Aldehyde

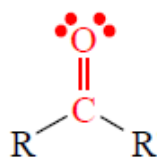


R may also be H

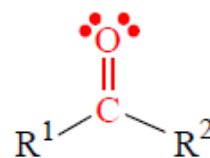
Ketone



or

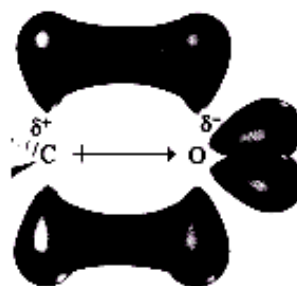
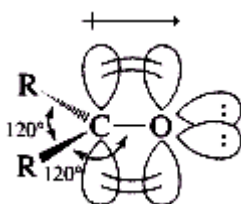


or



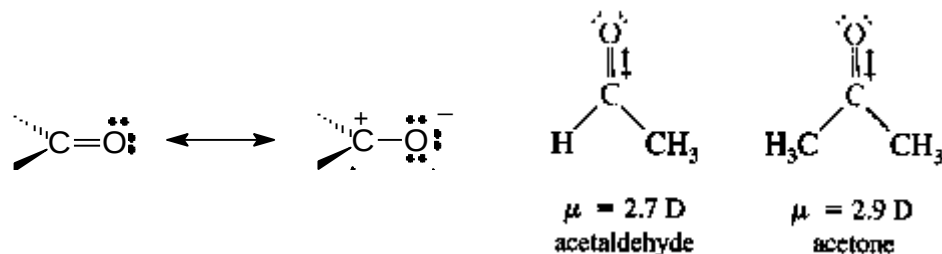
8 - 2 - البنية Structure:

- تحتوي مجموعة الكربونيل على ذرة اكسجين (O atom) مرتبطة بذرة كربون (C atom) برابطة مضاعفة double bond, C=O. كلا من ذرتي المجموعة C=O ذات تهجين sp^2 ، وهذا التهجين مشابهاً لما هو ملاحظ في الايتن $H_2C=CH_2$ ، وتكون الزوايا الرابطة قريبة من 120° .
- ترتبط ذرة اكسجين (O atom) بذرة كربون الكربونيل (carbonyl C) برابطة σ ورابطة π .
- تقع C=O والذرتين الآخرين المرتبطتين مع الكربون في نفس المستوي.
- تملك ذرة الاكسجين زوجين من الالكترونات الحرة two lone pairs ، وهما موجودين في مدارين هجينين من نوع sp^2 .



الرابطة الثنائية كربون . أكسجين

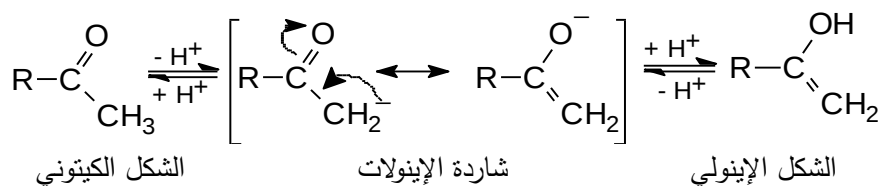
إن الرابطة الثنائية كربون . أكسجين ذات فعالية كبيرة جداً على الرغم من أنها قوية جداً ، ويعود سبب فعالية الزمرة الكربونيلية المرتفعة جداً إلى الاختلاف في الكهرسلبية بين الكربون والأكسجين . تحمل ذرة أكسجين الزمرة الكربونيلية إذن شحنة جزئية سالبة ، وتحمل ذرة الكربون شحنة جزئية موجبة ويؤدي ذلك إلى القطبية المرتفعة نسبياً في الرابطة الثنائية كربون . أكسجين.



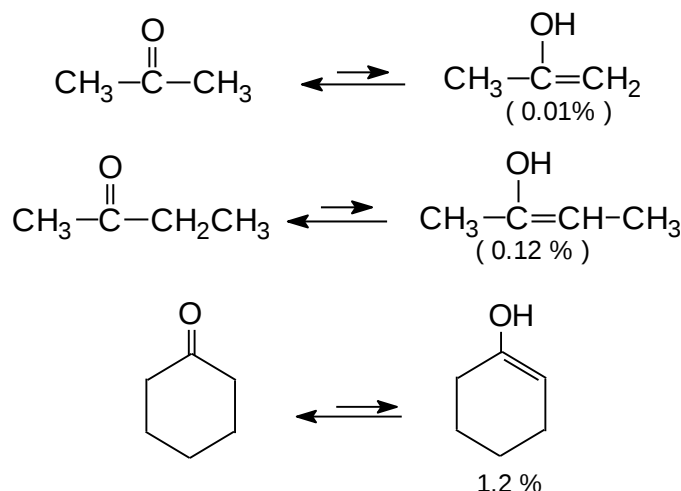
تعمل قطبية الرابطة في الزمرة الكربونيلية على تسريع تفاعلات ضم الماء ، وكواشف قطبية أخرى كثيرة مثل H-X و R-MgX مقارنة مع ضم هذه الكواشف إلى الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$.

8 - 3 . التماكب النزوح (التوتوميري)

يؤدي هيدروجين ذرة الكربون الذي يجاور المجموعة الكربونيلية في الكيتونات حموضة ($pK_a \sim 19$) أكبر بكثير من هيدروجين أي الكان ($pK_a \sim 50$) ولكنها أقل بكثير من حموضة بروتون أي حمض كربوكسيلي ($pK_a \sim 5$) . بالرغم من أن حموضة الكيتون أقل من حموضة الماء ($pK_a = 16$) ، إلا أن مثل هذه الحموضة الضعيفة ذات تأثير هام في الفعالية الكيميائية لمثل هذه المركبات . تدعى الشاردة المتشكلة عن خروج بروتون من الكيتونات بشاردة الإينولات ، غير أن إعادة برتنة (تثبيت البروتون) هذه الشاردة الناتجة يمكن أن تأخذ إتجاهين : فإذا تمت برتنة ذرة الكربون يتشكل المركب الأصلي (الكيتون) ، أما إذا حدث تفاعل البرتنة على الأكسجين فسيتشكل الإينول (إن : $\text{C}=\text{C}$ ، ول : OH) الذي يكافئ الغول الفينيلي . يوجد المركب الكيتوني عادة في وضع التوازن مع الشكل الإينولي تحت شروط كثيرة.

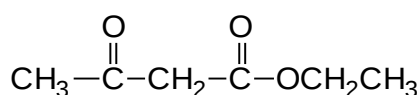


يحدث تبديل داخلي وسريع بين الشكلين الكيتوني والإينولي في غياب الحمض أو الأساس ، ويوجد دائماً توازن بين الشكلين . يعتمد وضع هذا التوازن على بنية المركب الكربونيلي وعلى الشروط الخارجية (مذيب ، درجة الحرارة ، التركيز ...) أيضاً. من الضروري أن نلاحظ أن هناك وجوداً فعلياً للشكلين الكيتوني والإينولي لمركب ما .

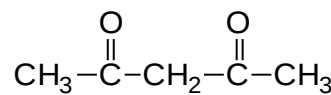


يطلق على العلاقة بين الشكلين الكيتوني والإينولي اسم التماكب التوتوميري Tautomerism ، أو التماكب النزوح ، ويعرف كل من الشكلين المتماكبين باسم توتومير .

تكون نسبة الشكل الكيتوني في معظم الألدهيدات والكيتونات البسيطة ، عند التوازن مرتفعة جداً (انظر المعادلات السابقة) ، بينما يكون الشكل الإينولي في المركبات ثنائية الكربونيل 1،3 سائداً .



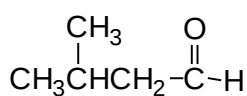
أستيو خلات الايتيل
(75% إينول)



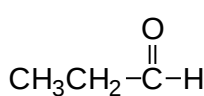
أستيل الأستيتون
(80% إينول)

8 - 4 . تسمية الألدهيدات والكيتونات

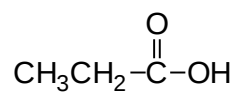
تشتق أسماء الألدهيدات وفق قواعد التسمية المنهجية بإضافة النهاية " al " إلى أسماء الفحوم الهيدروجينية الموافقة، حيث تعطى ذرة الكربون الألدهيدية الرقم 1. كما تعرف الألدهيدات بأسماء شائعة تشتق عادة من الأسماء الشائعة للحموض الكربوكسيلية المقابلة ، وذلك بتبديل كلمة ألدهيد بالنهاية " oic " ، ويستخدم أحياناً المقطع كربالدهيد أو فورميل عندما تكون الزمرة الألدهيدية مرتبطة بحلقة .



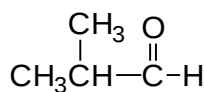
3 ميتيل البوتانال
(ايزو فاليرألدهيد)



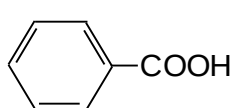
البروبانال
(البروبان ألدهيد)



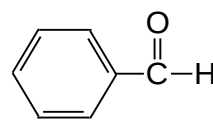
حمض
البروبانويك



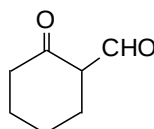
2. ميتيل البروبانال



حمض البنزويك

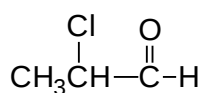


البنز ألدهيد

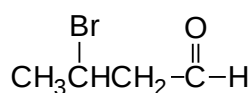


2. فورميل حلقي الهكسانون

يشار أحياناً في تسمية المركبات العضوية إلى مكان مجموعة ما أو ذرة بالأحرف α ، β ، γ ، δ بدلاً من الأرقام ، حيث يبدأ ذلك من الكربون المجاور للزمرة الأساسية .

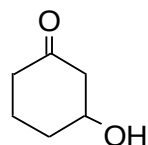


α . كلور البروبيون ألدهيد

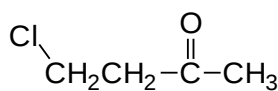


β . بروم البوتير ألدهيد

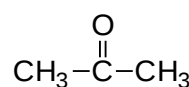
تتشكل أسماء الكيتونات وفق طريقة اليوباك من أسماء الفحوم الهيدروجينية المقابلة بعد اضافة النهاية " one " إلى اسم أطول سلسلة تحوي الزمرة الكربونيلية ، ويشار إلى ذرة كربون الكربونيل بأصغر رقم ممكن يوضع بعد الاسم ، أو بعد المقطع " ون " في حالة وجود أكثر من زمرة وظيفية ، كما تعرف الكيتونات غالباً بأسماء المجموعات الألكيلية التي ترتبط بالزمرة الكربونيلية مع الكلمة كيتون (يعرف ثنائي ميتيل كيتون بالاسم الشائع أيضاً الأستيتون) .



3. هيدروكسي
حلقي الهكسانون

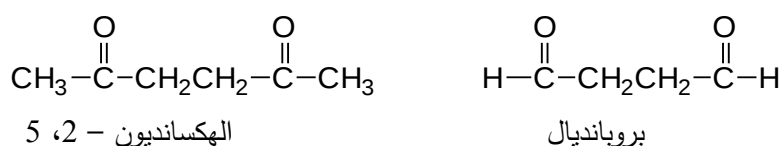


4 - كلور البوتانون - 2
(β . كلور إيتيل ميتيل كيتون)



الأستيتون

في حال تكرار المجموعة الألدهيدية أو الكيتونية فتسبق النهاية " ال " أو " ون " بقاطع من الأرقام اللاتينية (مثل di أو tri) التي تدل على عدد الزمر الألدهيدية أو الكيتونية.



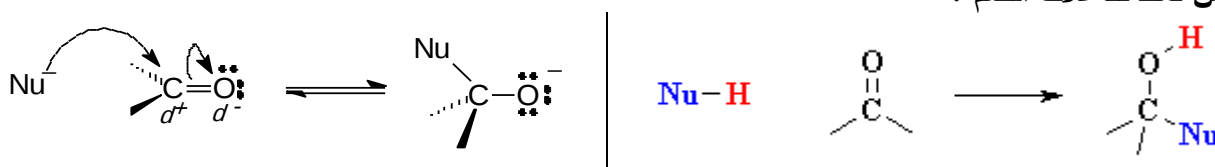
أما إذا وجدت المجموعة الكيتونية ضمن المركب الذي يحتوي على مجموعة ألدهيد أو هيدروكسيل أو رابطة ثنائية ... فتستخدم البادية (oxo) للدلالة على وجود أكسجين زمرة الكربونيل مع مراعاة تحديد موقع وجودها



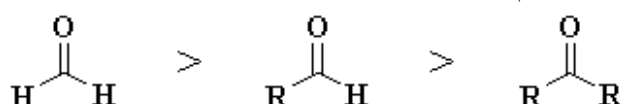
8 - 5 . فعالية الزمرة الكربونيلية

تتميز الزمرة الكربونيلية بفاعلية كيميائية شديدة وذلك نتيجة الفرق الكبير في الكهرسلبية بين ذرة أكسجين وذرة كربون الكربونيل وهذا ما يؤدي إلى انزياح الكثافة الإلكترونية (الكترونات π) إلى جهة الأكسجين .

من الطبيعي إذن أن يتفاعل كربون الكربونيل في المركبات الكربونيلية مع المجموعات النكليوفيلية Nu^- ، بينما يتفاعل أكسجين الكربونيل مع المجموعات الإلكتروفيلية E^+ وبذلك تدخل الألدهيدات والكيتونات في تفاعلات عدة من نمط تفاعلات الضم .



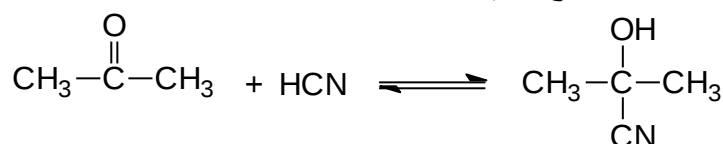
تكون الألدهيدات عادة أكثر فعالية من الكيتونات تجاه المجموعات النكليوفيلية ، ويعود السبب في ذلك إلى العوامل الإلكترونية والفراغية ، فمن المعروف أن المجموعات الألكيلية هي مجموعة مانحة للإلكترونات إذا ما قورنت بالهيدروجين أضف إلى ذلك أن كربون كربونيل الكيتونات (حيث مجموعتين الكيليتين) أكثر ازدحاماً من كربون كربونيل الألدهيدات وهذا ما يعيق هجوم النكليوفيل .



8 - 5 - 1 . تفاعلات ضم الكواشف النكليوفيلية .

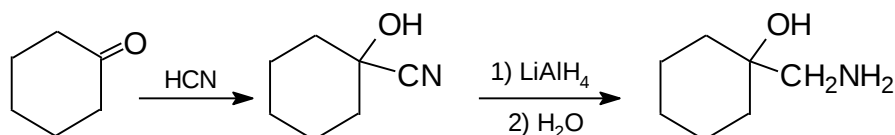
أ - ضم سيانيد الهيدروجين HCN

ينضم سيانيد الهيدروجين (حمض سيان الماء) إلى المركبات الكربونيلية ، ماعدا تلك التي تحمل بعض المجموعات الألكيلية المعيقة ويعرف الناتج باسم هيدرين سيانو .

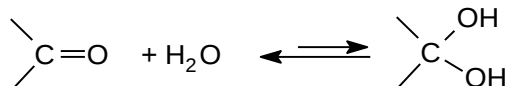


هيدرين سيانو الأسيتون

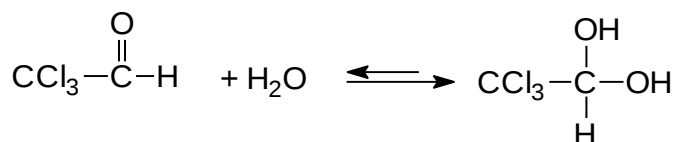
من الممكن استخدام هذا التفاعل بهدف إطالة السلسلة الكربونيلية بمقدار ذرة كربون واحدة ، وهذا ما له أهمية كبيرة من وجهة نظر الاصطناع العضوي .

**ب - ضم الماء H-OH**

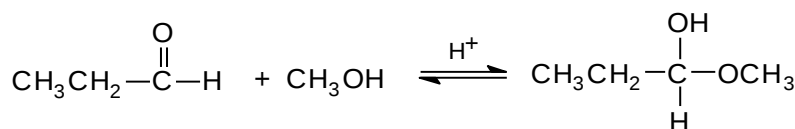
يحدث تفاعل ضم الماء إلى الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات والكي-tonات ويعطي مركبات ثنائية الهيدرات الموافقة.



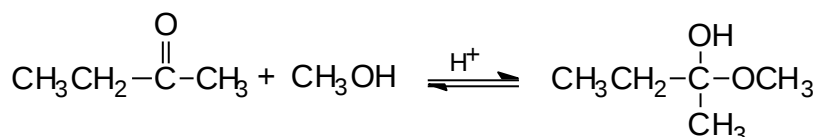
هذا التفاعل منزعح نحو الكربونيل ما عدا في حالة الكلورال الذي يعطي هيدرات الكلورال (يستخدم كأقراص منومة) .

**ج - ضم الأغوال R-OH**

يعطي ضم مول واحد من غُولٍ ما إلى ألدهيد أو كيتون بوجود حمض (يعمل الحمض على زيادة إلكتروفيلية كربون الزمرة الكربونيلية عندما يبرتن أكسجين هذه الزمرة ، وبذلك يسهل انضمام جزيء الغول إلى هذه الزمرة) منتجاً يسمى نصف الأسيتال في حالة الألدهيدات أو نصف الكيتال في حالة الكيتونات ، (علماً أن مصطلح " كيتال " استبعد من التسمية المنهجية لكنه معروف كتسمية شائعة) .

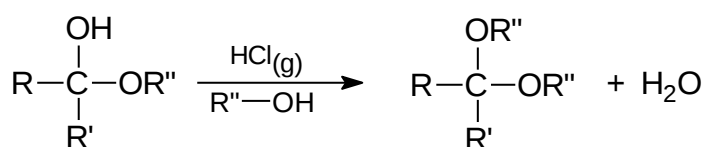


1 . هيدروكسي بروبيل ميثيل الإيثر
(نصف أسيتال)



2 . هيدروكسي - 2 - بوتيل ميثيل الإيثر
(نصف كيتال)

يتفاعل نصف الأسيتال (أو نصف الكيتال) مع جزيء آخر من الغول ، ويتشكل ما يسمى بالأسيتال (أو الكيتال) وجزيء ماء ويمكن تسريع تفاعل تشكل الأسيتال أو الكيتال من الألدهيدات والكي-tonات والأغوال البسيطة بالعمل على إزالة الماء من وسط التفاعل (لأنه تفاعل عكوس) . تحضر الأسيتالات (أو الكيتالات) الحلقية لأهميتها ، ويتم ذلك باستخدام الإيتلن غليكول أو البروبيلن غليكول .



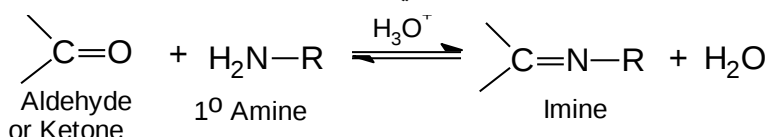
Hemiacetal

Acetal

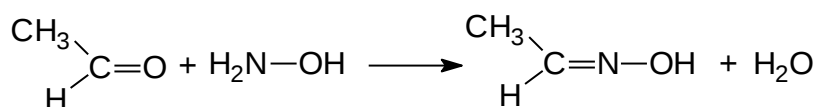
تسمية شائعة (R' = alkyl) Ketal

و (ضم مشتقات النشادر $H_2N - Y$)

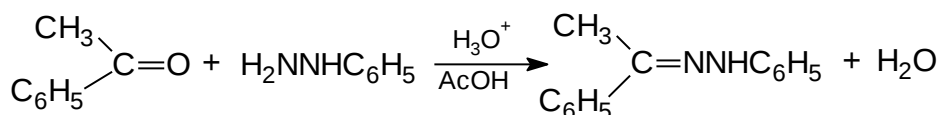
تتفاعل الأمينات الأولية مع الألدهيدات والكي-tonات فتشكل مركبات وسطية (هيدروكسيل الأمينات) غير ثابتة تفقد جزيء ماء مباشرة بوجود الحمض فتتحول إلى مركبات تسمى إيمينات (أسس شيف) ، وتكون الإيمينات في معظم الأحيان مركبات غير ثابتة لكنها مركبات وسطية مهمة في بعض التفاعلات .



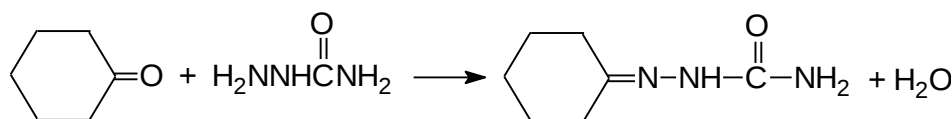
وبنفس الطريقة تتفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع هيدروكسيل أمين H_2N-OH والهيدرازين H_2N-NH_2 وفينيل الهيدرازين $C_6H_5-NH-NH_2$ ، وأيضاً مع 2,4-ثنائي نيترو فينيل الهيدرازين $2,4-(NO_2)_2 C_6H_4 - NH - NH_2$ وسمي الكاربازيد $H_2N-NH-CO-NH_2$ ، وتتشكل المشتقات المقابلة :



أوكسيم الأسيت ألدهيد



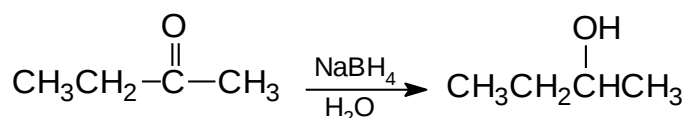
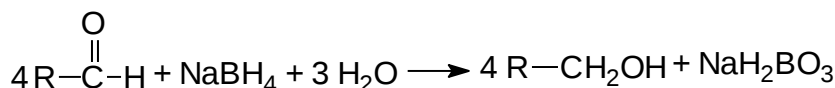
فينيل هيدازون أسيتوفينون



سمي كاربازون حلقي الهكسانون

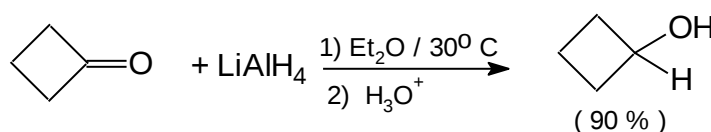
8 - 5 - 2 . ارجاع المركبات الكربونيلية

من الممكن إرجاع الألدهيدات والكي-tonات بواسطة المعقدات الهيدريدية المعدنية مثل هيدريد البور والصوديوم ($NaBH_4$) (العامل الأكثر إستخداماً) وهيدريد الليثيوم والألمنيوم ($LiAlH_4$) ، ينجز تفاعل الإرجاع بهيدريد الليثيوم والألمنيوم في ثنائي إيثيل الإيتر الجاف كمذيب (أو رباعي هيدرو الفوران) ، حيث يتفاعل هذا الكاشف بشدة مع الماء ويتخرب محرراً الهيدروجين ، وهيدروكسيد كل من الألمنيوم والليثيوم .

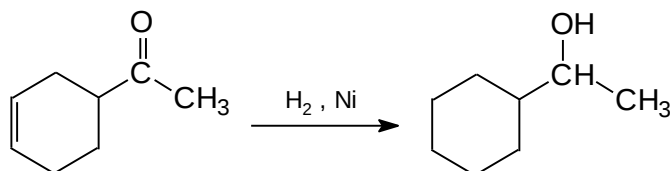
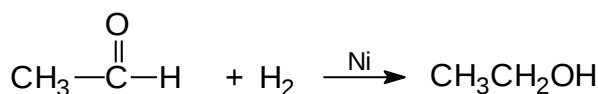


البوتانون

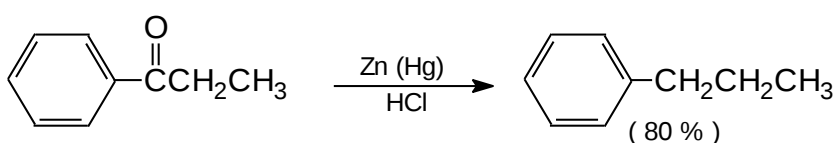
البوتانول - 2



ويمكن أن ترجع الزمرة الكربونيلية بواسطة غاز الهيدروجين بوجود حفاز معدني (هدرجة وساطية) لتعطي الأغوال الموافقة ، وتأتي أهمية هذا التفاعل من سهولة إنجازه ، لكن في حال وجود روابط ثنائية في الجزيء تتهدرج أيضاً ضمن هذه الشروط .

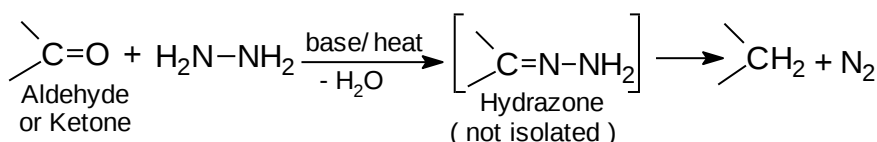


يتم إرجاع الألهيدات والكي-tonات إلى الفحوم الهيدروجينية المقابلة بواسطة عدد من الكواشف أهمها Zn (Hg) / HCl (إرجاع كليمنسن) ، و $\text{H}_2\text{N-NH}_2 / \text{NaOH}$ (إرجاع وولف - كيشنر) .



إيتيل فينيل الكيتون

ن - بروبيل البنزن



3 - 5 - 8 . تفاعلات الأكسدة

تعتبر الألهيدات من المواد العضوية الأكثر سهولة للأكسدة ، وتتحول إلى الحموض الكربوكسيلية المقابلة ، فهي لا تتأكسد بوجود الكواشف المؤكسدة الكلاسيكية ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4) فحسب ، وإنما يتم ذلك أيضاً بملامسة أكسجين الجو ، أو عند معالجتها بمحاليل مؤكسدة ضعيفة مثل محلول نترات الفضة النشارية (كاشف تولانز) محررة الفضة المعدنية التي تترسب على شكل مرآة على جدران الوعاء ، وتصنع المرايا العادية بهذه الطريقة .



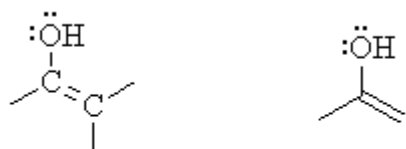
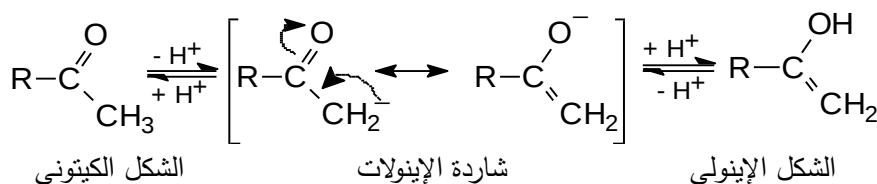
يتصرف محلول فهلنغ (محلول هيدروكسيد النحاس مع محلول طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم) وكأنه محلول أكسيد النحاس ، وهو يؤكسد الألهيدات فيحولها إلى حموض الكربوكسيلية المقابلة .



تتأكسد الكيتونات بصعوبة أكبر وتحتاج إلى وجود عوامل مؤكسدة قوية جداً . ليس لتفاعلات أكسدة الكيتونات أية أهمية في الاصطناع العضوي ، ماعدا بعض تفاعلات أكسدة الكيتونات الحلقية التي تعطي الحموض الكربوكسيلية ثنائية الزمرة الوظيفية (بواسطة حمض الآزوت وبحضور خماسي أكسيد الفناديوم) .

تفاعلات الألدول Aldol Reactions عند الألديدات والكتونات

مقدمة : الانول والانولات والتوتومرية Enols, Enolates and Tautomerism

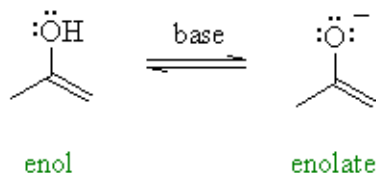


alkene alcohol = enol

الانولات enols: هي مركبات تحتوي على المجموعة الغولية alcohol groups, -OH ، التي ترتبط مباشرة بذرة كربون الرابطة المضاعفة C=C أي "alkene-ols" or *enols*.

تعد الانولات Enols كالكينات alkenes تملك مجموعة مانحة قوية strong electron donating ، وباعتبار أن الكينات نفسها تتفاعل كنيوكليوفيلات nucleophiles فإن وجود -OH group يجعلها أكثر فعالية من الكينات البسيطة simple alkene.

: Enolates

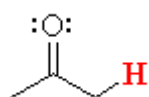


enol

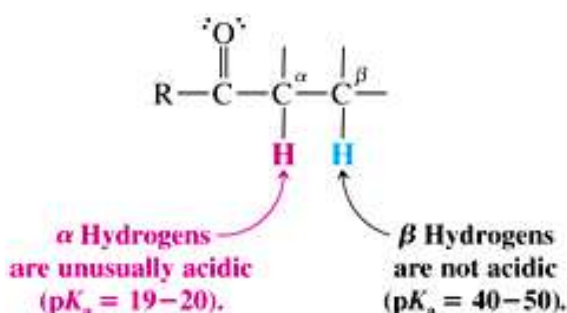
enolate

هي الاسس المرافقة conjugate bases للانولات enols أو انيونات anions (بشكل مشابه للكوكسيدات alkoxides هي أنيونات الأغوال) ، ويمكن الحصول عليها بمعالجة الأغوال مع اساس.

حموضة ذرات الهيدروجين - α عند المركبات الكربونيلية

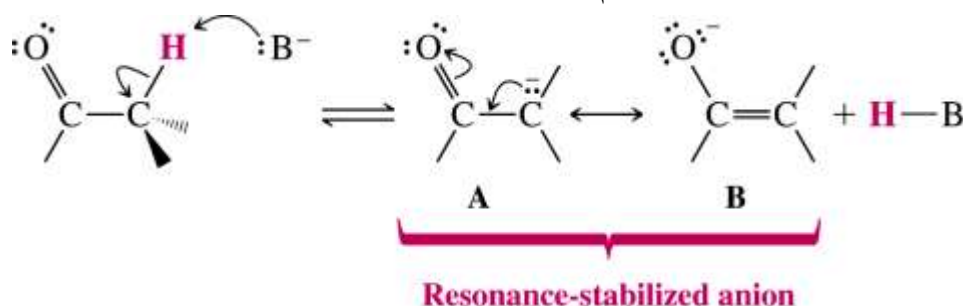


الهيدروجين-α: هو الهيدروجين المرتبط بالكربون المجاور لمجموعة الكربونيلية حيث يدعى الكربون المجاور مباشرة للمجموعة الوظيفية بالكربون الفا Cα ، وتدعى ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون - α بذرات الهيدروجين - α ، وذرات الهيدروجين على الكربون الذي يليه بذرات الهيدروجين - β وهكذا.....

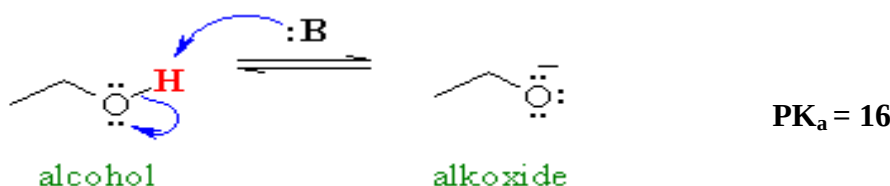
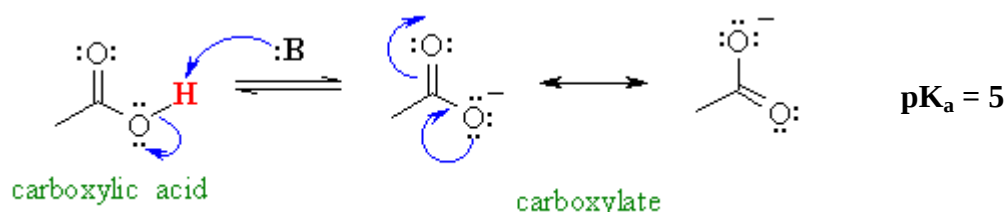


تكون البروتونات-α (α-protons) المجاورة لمجموعات الكربونيل carbonyl groups أكثر حموضة بالمقارنة مع الهيدروجينات البسيطة ويمكن نزعها بواسطة الاسس الشائعة مثل (HO⁻, RO⁻) وغيرها.

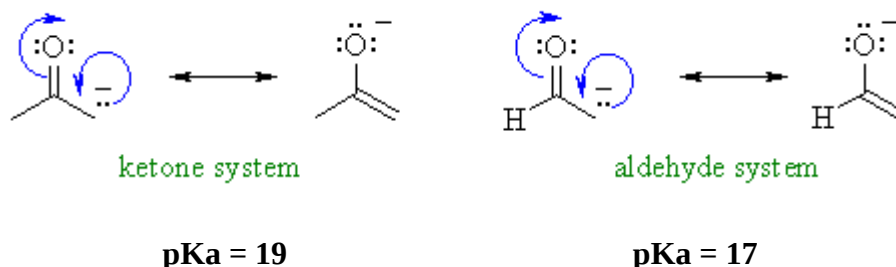
تتعلق حموضة الهيدروجين المجاور لمجموعة الكربونيل بثبات الأنيون المتشكل عند نزع بروتون ، حيث يتشكل الكربانيون carbanion وهناك امكانية لحدوث الاستقرار الطيني RESONANCE stabilization بإعادة تموضع الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الأكثر كهربية بسبب وجود النظام π المجاور



- نلاحظ حالة مشابهة بمقارنة حموضة الحموض الكربوكسيلية (acidity of carboxylic acids) ($pK_a = 5$) وحموضة الأغوال (alcohols) ($pK_a = 16$). فالحمض يكون أكثر حموضة من الغول لأن الشحنة السالبة يمكن أن تعيد تموضعها على ذرة الأكسجين الأكثر كهربية. عدم التموضع هذا يجعل أيون الكربوكسيلات carboxylate ion أكثر ثباتاً. عدم التموضع هذا يكون غير ممكناً في حالة الأغوال، إن بروتون المجموعة -OH في الحمض الكربوكسيلي (carboxylic acid -OH proton) هو أيضاً البروتون α (α -proton).

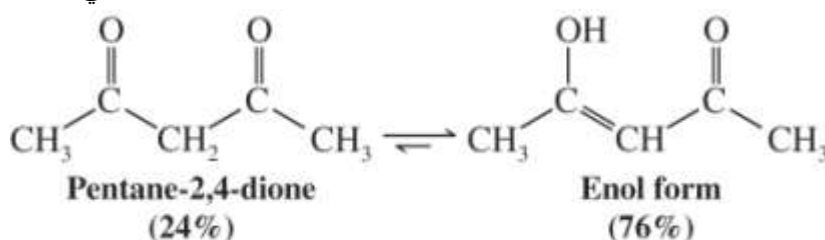


- يحدث نفس الشيء مع الهيدروجينات α (α -hydrogens) في الألكيدات والكيونات. حيث يمكن كتابة بنية طنينية resonance structure تكون فيها الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الأكثر كهربية.
- كلما كان الأساس المرافق conjugate base للمركب الأصلي أكثر ثباتاً كلما ازدادت الحموضة، ويتحقق ذلك كلما كان الأساس المرافق أكثر استقراراً بالطين.
- تظهر في الجدول التالي القيم النموذجية لـ pK_a للألكيدات والكيونات.

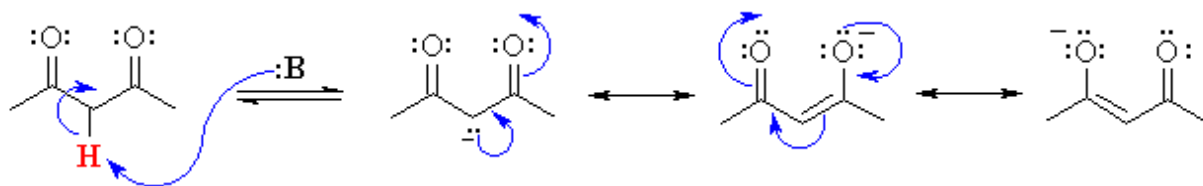


- من خلال المقارنة بين البنيتين، مجموعة الألكيل هي مجموعة مانحة للإلكترونات ضعيفة وسوف تدفع الإلكترونات باتجاه الذرة الحاملة للشحنة السالبة، وبالتالي فهي تقلل من ثبات الأنيونات anions ، وبالتالي بأن أنيونات الكيتون anions of ketone ، أقل استقراراً من أنيونات الألكيد anions of aldehyde ، وبالتالي تكون الكيوتونات أقل حمضية.

- في بعض الحالات يمكن أن يكون هناك ذرات هيدروجين تكون مجاورة لمجموعتي كربونيل



وهذا يعني بأن الاستقرار الطيني للأنيون سيكون أكبر لأن الشحنة السالبة يمكن أن تتوضع على ذرتي الأكسجين الكهرسلبيتين (2 electronegative oxygen atoms). وكنتيجة لذلك تكون أكثر حمضية. هذا النوع من المركبات تسمى أحياناً "الميتيلينات النشطة" active methylenes.

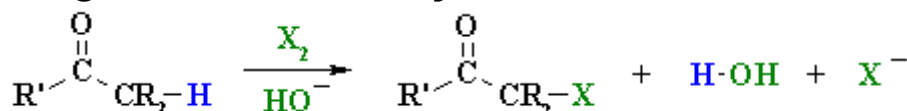


نظرة عامة على تفاعلات الانولات : Overview of Enolate reactions

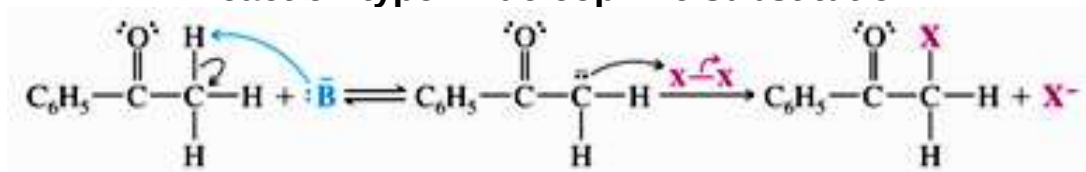
- يجب ان نتذكر بأن الانولات enolates هي مصدراً للكربون النيوكليوفيلي (nucleophilic C)، وبالتالي فهي تتفاعل مع الالكتروفيلات electrophiles.

3-3- الهلجنة α - للألدهيدات والكيونات بحضور الأساس

Basic α -Halogenation of Aldehydes and Ketones

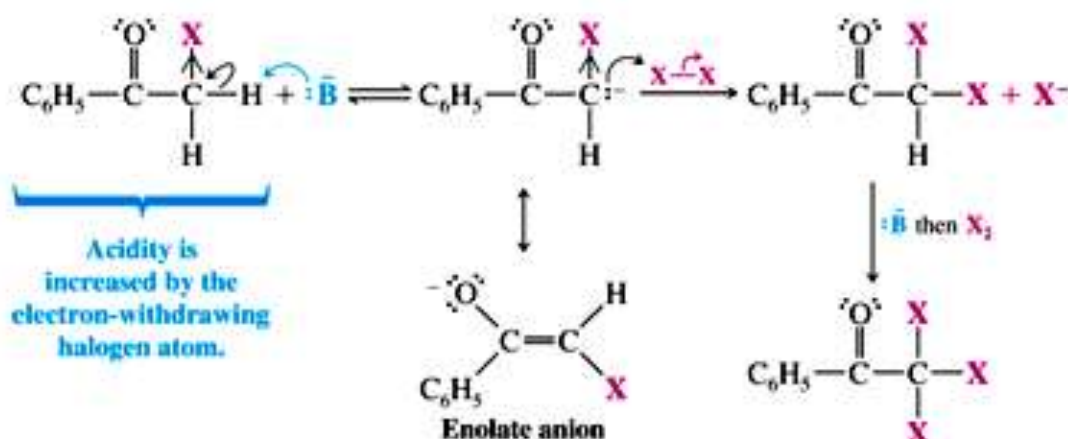


Reaction type : Nucleophilic substitution



خلاصة : Summary

- تتم الهلجنة- α تحت الشروط الأساسية basic conditions (أي تتم بحضور الأسس).
- لا يمكن إيقاف التفاعل عند استبدال ذرة هيدروجين واحدة، أي إجراء هلجنة أحادية monohalogenation، وإنما يستمر التفاعل حتي يتم استبدال جميع ذرات الهيدروجين- α ، أي تحدث هلجنة متعددة polyhalogenation.
- يحدث الاستبدال المتعدد لأن ذرة الهالوجين تزيد من الحموضة وتزيد من استقرار الانولات enolate.



- يعرف تفاعل الهلجنة المتعددة Polyhalogenation لميثيل كيتونات (RCO-CH₃) methyl ketones

بتفاعل الهالوفورم Haloform reaction.

MECHANISM OF α -HALOGENATION OF ALDEHYDES AND KETONES UNDER BASIC CONDITIONS

Step 1:

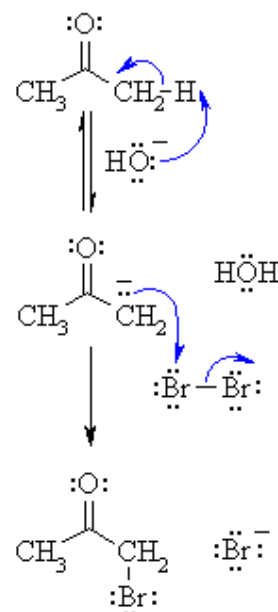
- يحدث تفاعل حمض-أساس حيث يقوم الألكوكسيد كأساس بنزع الهيدروجين α -الحمضي وتتشكل الـ enolate.

First, an acid-base reaction. Hydroxide functions as a base and removes the acidic α -hydrogen giving the enolate.

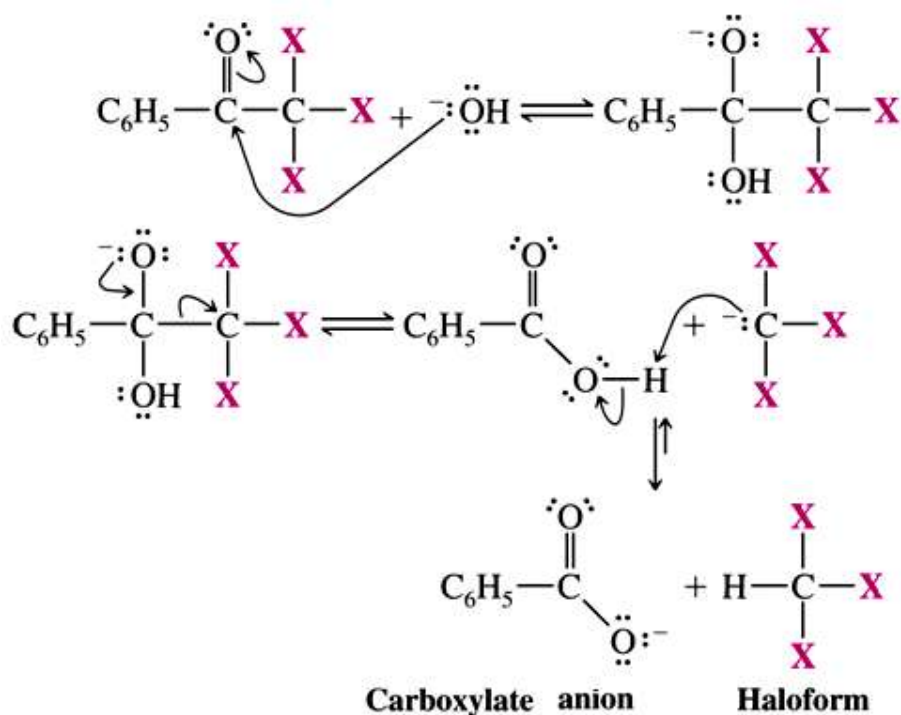
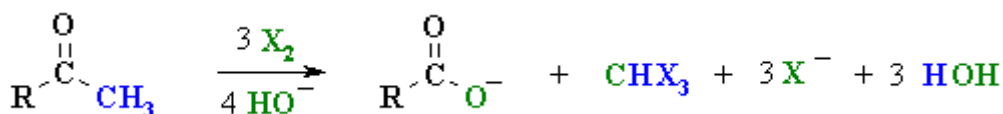
Step 2:

- تتفاعل الانولات كنيوكلو فيل مع الهاليد وتشكل الكيتون المهلجن وايون البروميد.

The nucleophilic enolate reacts with the halide giving the halogenated ketone and a bromide ion.



3-4 - تفاعل الهالوفورم The Haloform reaction:

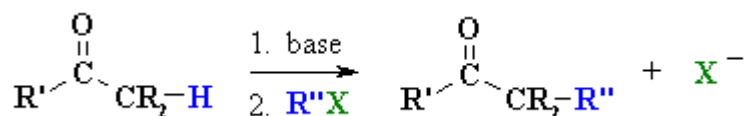


النواتج عبارة عن الكربوكسيلات carboxylate وثلاثي هالو ميثان trihalomethane والذي يدعى أيضاً بالهالوفورم haloform.

خلاصة تفاعلات تشكيل الهالوفورم :

- يجري التفاعل بنجاح على الموضع- α حتي تستبدل ذرات الهيدروجين- α الثلاث.
- تفاعلات الهلجنة تجري بشكل أسرع لأن ذرة الهالوجين يزيد من حموضة الهيدروجين- α المتبقي ويزيد من استقرار الانولات enolate.
- يجري تفاعل استبدال نيوكليوفيلي على كربون الأسيل nucleophilic acyl substitution بواسطة ايون الهيدروكسيد hydroxide كنيوكليوفيل والذي يستبدل الأنيون (anion CX_3) ، الذي تتم برتنته بسرعة.
- ينجز التفاعل عادة باستخدام اليود iodine ويستخدم كاختبار كيميائي chemical test لتشخيص وتحديد هوية الميثيل كيتونات methyl ketones.
- اليودوفورم Iodoform عبارة عن راسب أصفر yellow precipitate وترسب تحت شروط التفاعل.

3-5- الكلة الانولات Alkylation of Enolates :



- تعد الانولات Enolates نيوكليوفيلات جيدة good nucleophiles ، وهي تتفاعل مع هاليدات الألكيل alkyl halides وفق تفاعلات تبادل نيوكليوفيلية $\text{S}_{\text{N}}2$.
- تسمح هذه التفاعلات بإدخال مجموعات الألكيل alkyl groups على المواضع- α (α -positions).
- باعتبار أن التفاعل يتم وفق الآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ يفضل أن يكون هاليد الألكيل أولياً primary halide أو هاليد الميثيل methyl halides لأجل تفاعلات الألكلة alkylation reactions.
- يمكن أن تظهر بعض الصعوبات بسبب وجود تفاعلات منافسة مثل تفاعلات التكاثف condensation reactions.

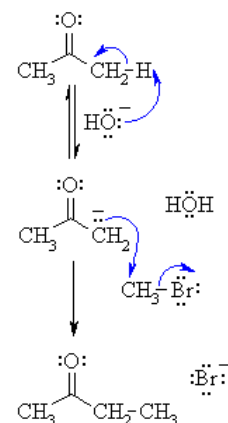
MECHANISM OF ALKYLATION OF ALDEHYDES AND KETONES

Step 1:

First, an acid-base reaction. Hydroxide functions as a base and removes the acidic α -hydrogen giving the reactive enolate.

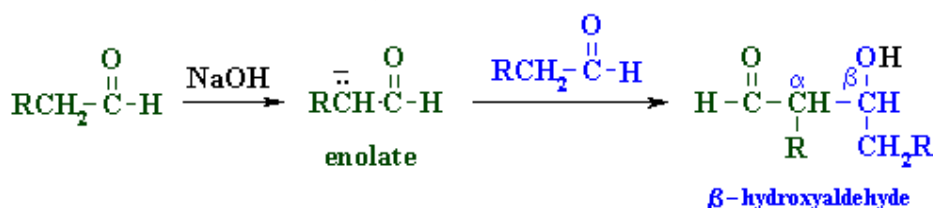
Step 2:

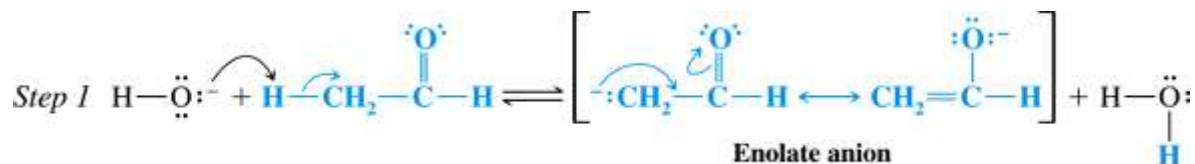
The nucleophilic enolate attacks the alkyl halide at the electrophilic carbon carrying the halogen via an $\text{S}_{\text{N}}2$ type process giving alkylated ketone and a bromide ion.



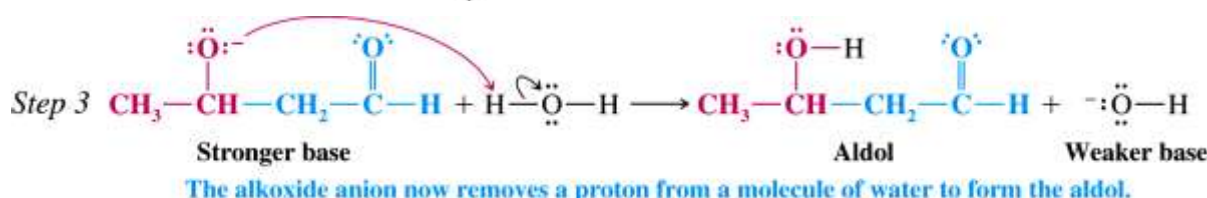
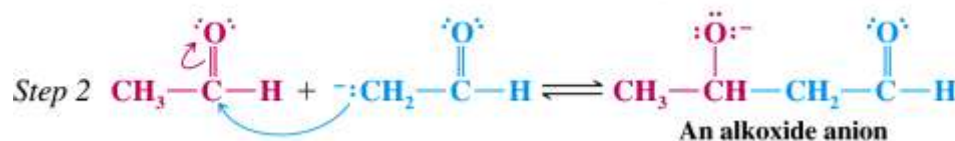
3-6- التكاثف الادولي للالدهيدات

The Aldol Condensation of Aldehydes



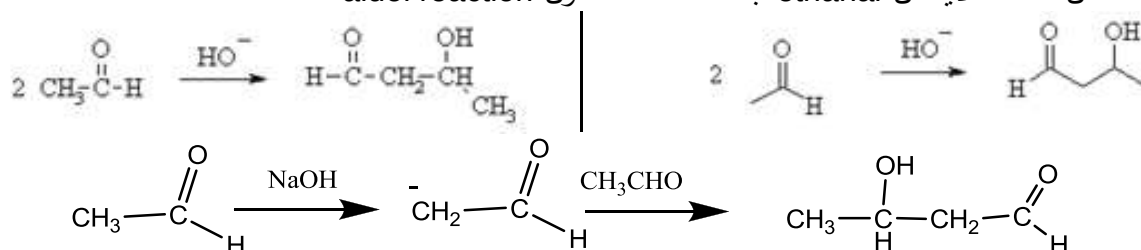


In this step the base (a hydroxide ion) removes a proton from the α carbon of one molecule of acetaldehyde to give a resonance-stabilized enolate anion.

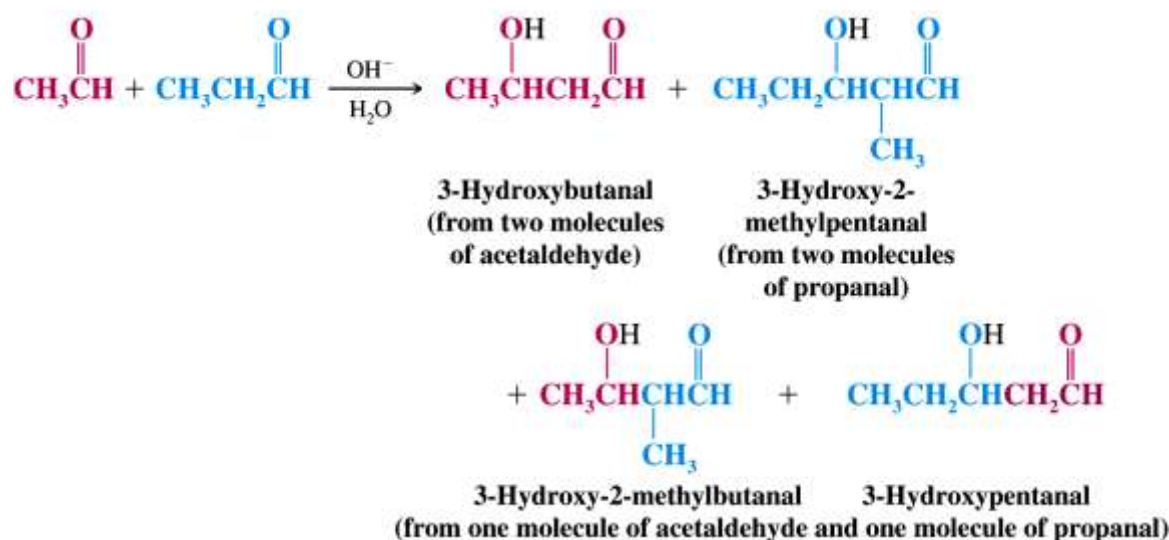


خلاصة Summary

- الكواشف Reagents: غالباً يستخدم أساس مثل NaOH or KOH ، حيث يضاف إلى الألدريد .
- يتطلب التفاعل تفاعل الانولات Enolates مع جزيئة أخرى من الألدريد.
- يجب التذكر بان الانولات Enolates نيوكليوفيلات جيدة good nucleophiles وكربون الكربونيل (C carbonyl) عبارة عن الكتروفيلات.
- باعتبار أن pK_a للألدريد قريب لما هو ملاحظ لـ NaOH فإن كل من الانولات والألدريد يكونان موجودين .
- يكون ناتج التفاعل β -hydroxyaldehydes أو aldehyde-alcohols = aldols .
- يعد تفاعل تكاثف الايتانال ethanal أبسط تفاعلات الدول aldol reaction .



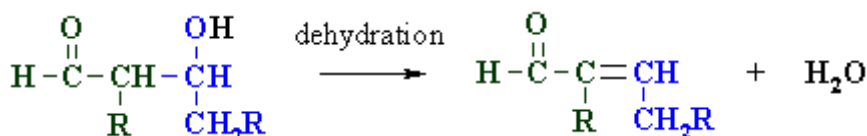
3-6-1- التكاثف الادولي المختلط وكل ألدريد يحوي هيدروجين α



3-6-2- التكاثر الدولي المختلط بين ألدهيد يحوي هيدروجين α وآخر لا يحتوي

This Reactant with No α Hydrogen Is Placed in Base	This Reactant with an α Hydrogen Is Added Slowly	Product
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$ Benzaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ Propanal	$\xrightarrow[10^\circ\text{C}]{\text{OH}^-}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{O}$ 2-Methyl-3-phenyl-2-propenal (α -methylcinnamaldehyde) (68%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$ Benzaldehyde	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ Phenylacetaldehyde	$\xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{OH}^-}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{O}$ 2,3-Diphenyl-2-propenal
HCHO Formaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{O}$ 2-Methylpropanal	$\xrightarrow[40^\circ\text{C}]{\text{dilute Na}_2\text{CO}_3}$ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}=\text{O}$ 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal ($>64\%$)

3-7- نزع الماء من الادلول THE DEHYDRATION OF THE ALDOL PRODUCT



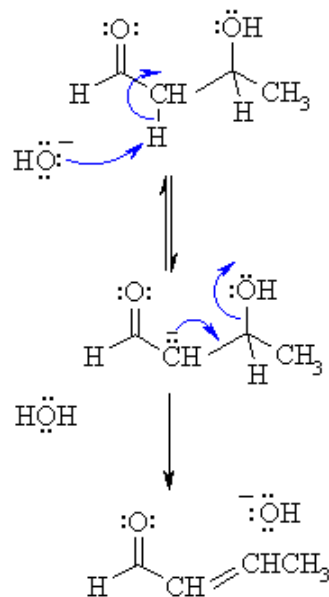
آلية نزع الماء من الادلول MECHANISM OF THE DEHYDRATION OF THE ALDOL PRODUCT

Step 1:

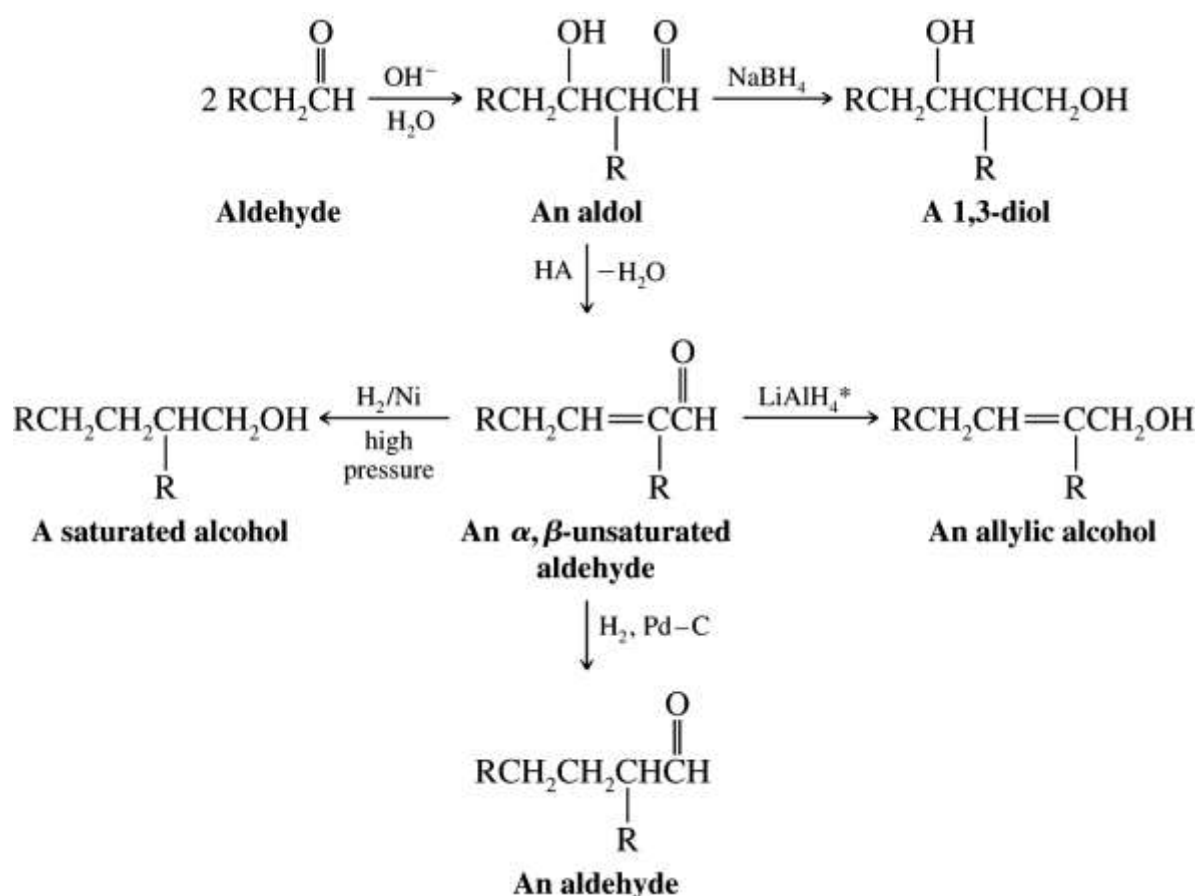
First, an acid-base reaction. Hydroxide functions as a base and removes an acidic α -hydrogen giving the reactive enolate.

Step 2:

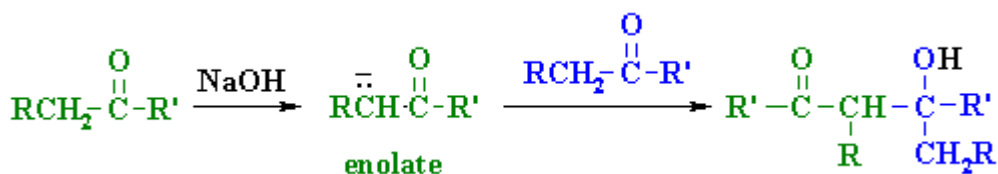
The electrons associated with the negative charge of the enolate are used to form the $\text{C}=\text{C}$ and displace the leaving group, regenerating hydroxide giving the conjugated aldehyde.



اهم التطبيقات الممكنة على المنتج الألدولي



3-8- تكاثف الدول للكيتونات :The Aldol Condensation of Ketones



- الكواشف Reagents: غالباً يستخدم أساس مثل NaOH or KOH ، حيث يضاف إلى الكيتون .
- على الرغم من انولات الكيتونات ketone enolates عبارة عن نيوكليوفيلات جيدة good nucleophiles يكون تكاثف الدول للكيتونات غير ناجح بشكل كامل.
- الكيتونات أقل فعالية من الالدهيدات تجاه تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية nucleophilic addition بسبب التأثيرات الالكترونية والفراغية steric and electronic effects.
- تخضع منتجات تكاثف الدول لتفاعل بلمهة [dehydration](#) (نزع الماء) لإعطاء الجمل المترافقة اي يحصل تفاعل حذف [elimination reaction](#) .

