



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الخامسة / نظري /

{{{ A to Z مكتبة }}}  
A to Z Library

مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



0931497960

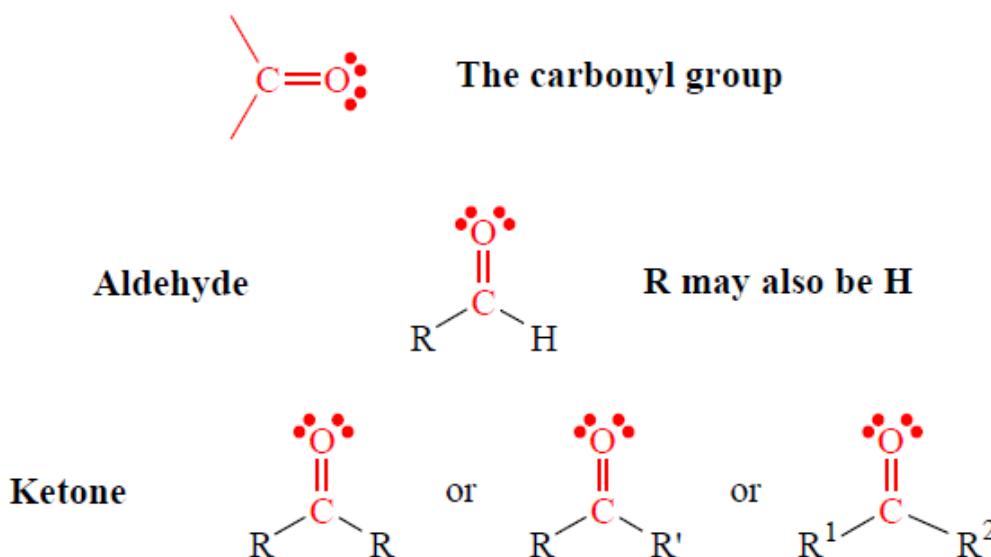
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم



## الألدهيدات والكيتونات

## 1 - 8 . مقدمة

تعد الألدهيدات (RCHO) والكيتونات (RCOR') مركبات عضوية هامة وتمييز باحتواها على مجموعة أسيل (ketones) مرتبطة بذرة هيدروجين H او بذرة كربون أخرى (C=O) acyl group.



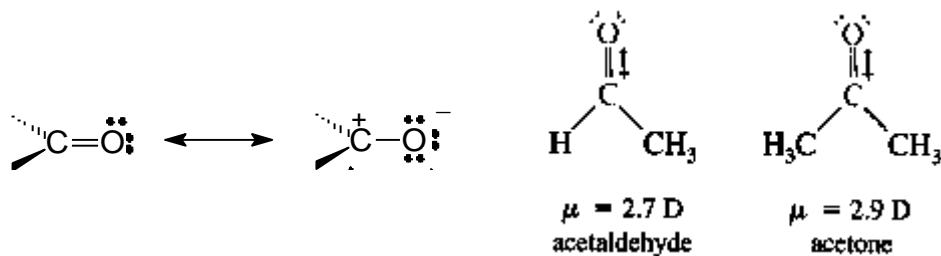
## 8 - 2 - البنية

- تحتوي مجموعة الكربونيل على ذرة أكسجين (O atom) مرتبطة بذرة كربون (C atom) برابطة مضاعفة double bond,  $\text{C}=\text{O}$  كلا من ذرتي المجموعة ذات تهجين  $\text{sp}^2$  ، وهذا التهجين مشابهاً لما هو ملاحظ في الإيتين ethene,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  و تكون الزوايا الرابطية قريبة من  $120^\circ$ .
- ترتبط ذرة أكسجين (O atom) بذرة كربون الكربونيل (C) (carbonyl C) برابطة  $\sigma$  ورابطة  $\pi$ .
- تقع  $\text{C}=\text{O}$  والذرتين الآخرين المرتبطتين مع الكربون في نفس المستوى.
- تملك ذرة الأكسجين زوجين من الالكترونات الحرة two lone pairs ، وهما موجودين في مدارين هجينين من نوع  $\text{sp}^2$ .



الرابطة الثنائية كربون . أكسجين

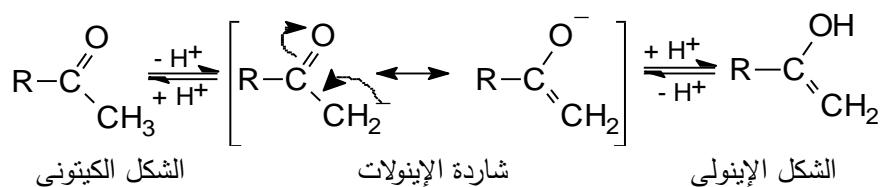
إن الرابطة الثنائية كربون . أكسجين ذات فعالية كبيرة جداً على الرغم من أنها قوية جداً ، ويعود سبب فعالية الزمرة الكربونيلية المرتفعة جداً إلى الاختلاف في الكهروسلبية بين الكربون والأكسجين . تحمل ذرة أكسجين الزمرة الكربونيلية إذن شحنة جزئية سالبة ، وتحمل ذرة الكربون شحنة جزئية موجبة ويعود ذلك إلى القطبية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



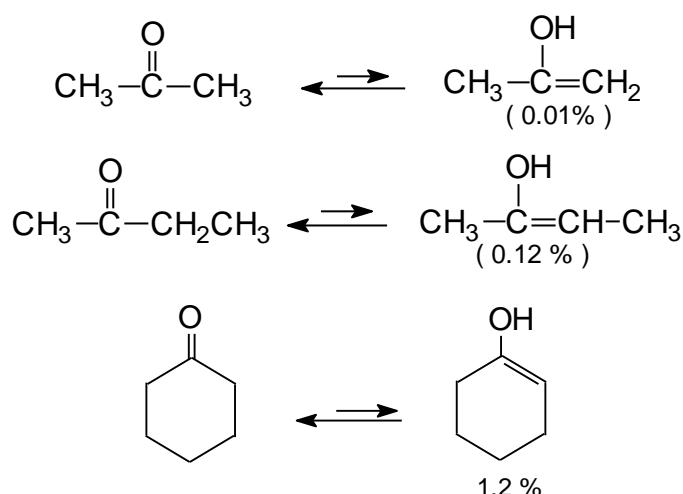
تعمل قطبية الرابطة في الزمرة الكربونيلية على تسريع تفاعلات ضم الماء ، وكواشف قطبية أخرى كثيرة مثل  $\text{X}-\text{H}$  و  $\text{R}-\text{MgX}$  مقارنة مع ضم هذه الكواشف إلى الرابطة الثانية  $\text{C}=\text{C}$ .

### 8 . التماكب النزوي ( التوتوميري )

يبني هيدروجين ذرة الكربون الذي يجاور المجموعة الكربونيلية في الكيتونات حموضة ( $\text{p}k_a \sim 19$ ) أكبر بكثير من هيدروجين أي الكان ( $\text{p}k_a \sim 50$ ) ولكنها أقل بكثير من حموضة بروتون أي حمض كربوكسيلي ( $\text{p}k_a \sim 5$ ) . بالرغم من أن حموضة الكيتون أقل من حموضة الماء ( $\text{p}k_a = 16$ ) ، 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 بررتة ( ثبيت البروتون ) هذه الشاردة الناتجة يمكن أن تأخذ إتجاهين : فإذا تمت بررتة ذرة الكربون يتشكل المركب الأصلي (الكيتون) ، أما إذا حدث تفاعل البررتة على الأكسجين فسيتشكل الإينول ( إن :  $\text{C}=\text{C} : \text{OH}$  ، ول :  $\text{C}=\text{C} : \text{O} \text{H}$  ) الذي يكافئ الغول الفينيلي . يوجد المركب الكيتوني عادة في وضع التوازن مع الشكل الإينولي تحت شروط كثيرة.

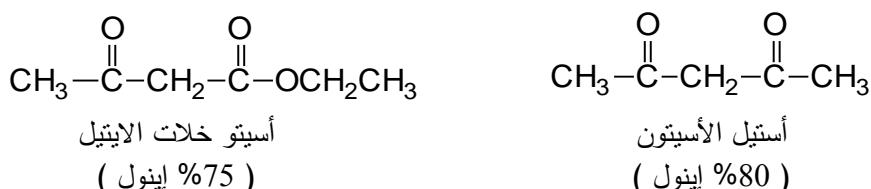


يحدث تبديل داخلي وسريع بين الشكلين الكيتوني والإينولي في غياب الحمض أو الأساس ، ويوجد دائمًا توازن بين الشكليين . يعتمد وضع هذا التوازن على بنية المركب الكربونيلي وعلى الشروط الخارجية ( مذيب ، درجة الحرارة ، التركيز ... ) أيضاً . من الضروري أن نلاحظ أن هناك وجوداً فعلياً للشكلين الكيتوني والإينولي لمركب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



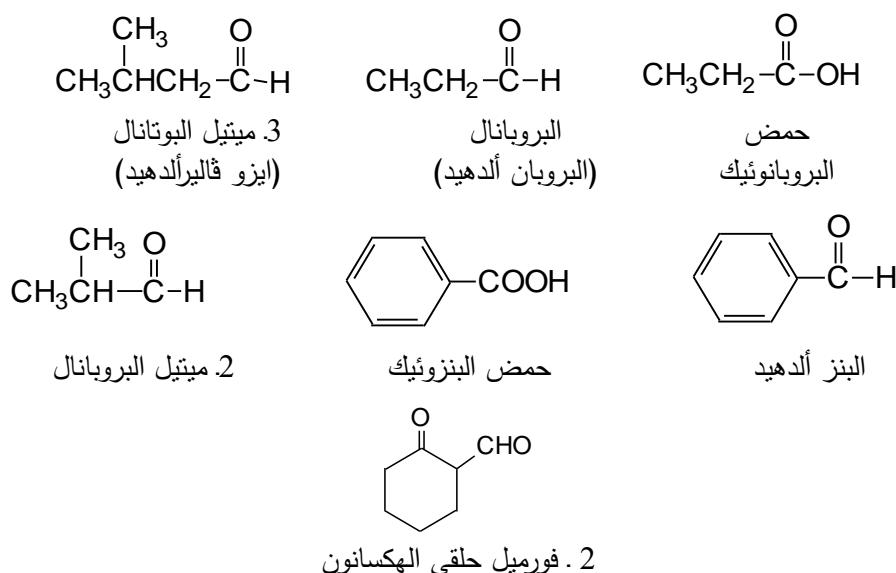
يطلق على العلاقة بين الشكلين الكيتوني والإينولي اسم التماكب التوتوميري Tautomerism ، أو التماكب النزوي ، ويعرف كل من الشكلين المترافقين باسم توتومير .

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

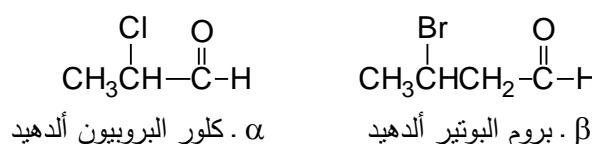


#### 8 - 4 . تسمية الألدهيدات والكيتونات

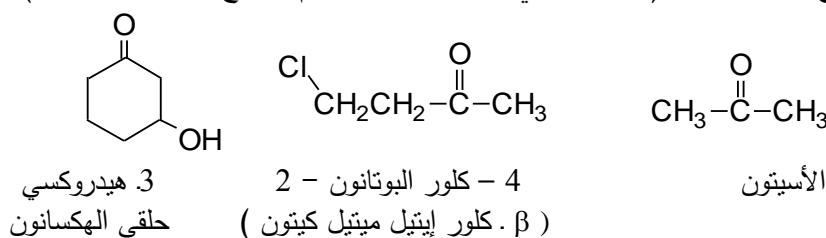
تشتق أسماء الألدهيدات وفق قواعد التسمية المنهجية بإضافة النهاية " al " إلى أسماء الفحوم الهيدروجينية المموافقة، حيث تعطى ذرة الكربون الألدهيدية الرقم 1. كما تعرف الألدهيدات بأسماء شائعة تشتق عادة من الأسماء الشائعة للحومض الكربوكسيلي المقابلة ، وذلك بتبدل كلمة الألدهيد بالنهاية " ويك oic " ، ويستخدم أحياناً المقطع كربالدهيد أو فورميك عندما تكون الزمرة الألدهيدية مرتبطة بحلقة .



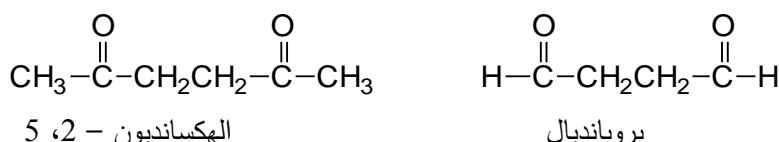
يشار أحياناً في تسمية المركيبات العضوية إلى مكان مجموعة ما أو ذرة بالأحرف  $\alpha$  ،  $\beta$  ،  $\gamma$  ،  $\delta$  بدلأ من الأرقام ، حيث يبدأ ذلك من الكربون المجاور للزمرة الأساسية .



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



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.



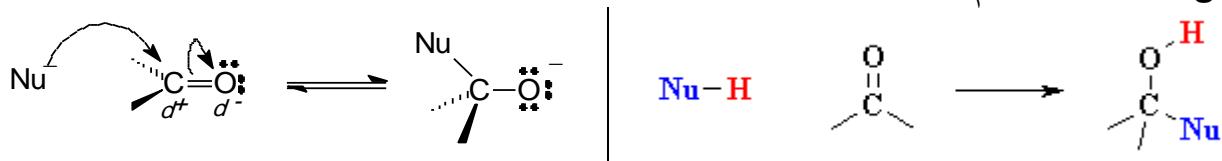
أما إذا وجدت المجموعة الكيتونية ضمن المركب الذي يحتوي على مجموعة ألدهيد أو هيدروكسيل أو رابطة ثنائية ... فستستخدم البادية ( oxo ) للدلالة على وجود أكسجين زمرة الكربونيل مع مراعاة تحديد موقع وجودها



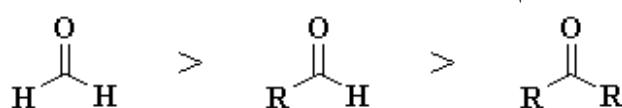
## 8 - 5 . فعالية الزمرة الكربونيلية

تتميز الزمرة الكربونيلية بفاعلية كيميائية شديدة وذلك نتيجة الفرق الكبير في الكهرباسيلية بين ذرة أكسجين وذرة كربون الكربونيل وهذا ما يؤدي إلى انتزاع الكثافة الألكترونية ( الكترونات  $\pi$  ) إلى جهة الأكسجين .

من الطبيعي إذن أن يتفاعل كربون الكربونيل في المركيبات الكربونيلية مع المجموعات النكليوفيلية  $\text{Nu}^-$  ، بينما يتفاعل أكسجين الكربونيل مع المجموعات الإلكتروفيلية  $\text{E}^+$  وبذلك تدخل الألدهيدات والكيتونات في تفاعلات عدّة من نمط تفاعلات الضم .



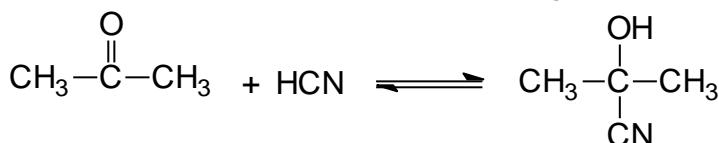
تكون الألدهيدات عادة أكثر فعالية من الكيتونات تجاه المجموعات النكليوفيلية ، ويعود السبب في ذلك إلى العوامل الإلكترونية والفراغية ، فمن المعروف أن المجموعات الألكيلية هي مجموعة مانحة للإلكترونات إذا ما قورنت بالهيدروجين أضف إلى ذلك أن كربون كربونيل الكيتونات ( حيث مجموعتين الكيليتين ) أكثر ازدحاماً من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



### 8 - 5 - 1 . تفاعلات ضم الكواشف النكليوفيلية .

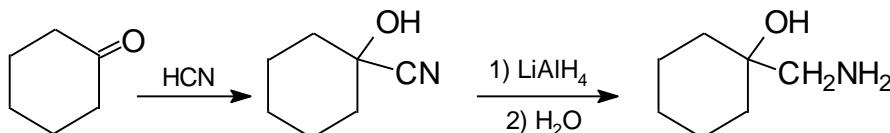
#### أ - ضم سيانيد الهيدروجين $\text{HCN}$

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



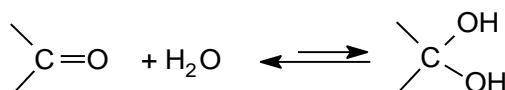
هيدرين سيانو الأسيتون

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

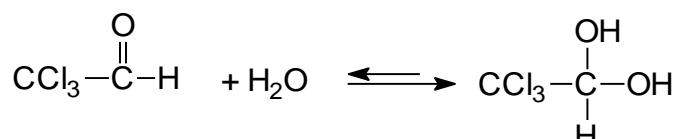


## ب - ضم الماء H-OH

يحدث تفاعل ضم الماء إلى الزمرة الكربونيلية في الألدهيدات والكيتونات ويعطي مركبات ثنائية الهيدرات المواتفة.

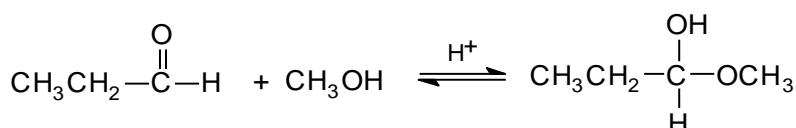


هذا التفاعل منزاح نحو الكربونيل ما عدا في حالة الكلورال الذي يعطي هيدرات الكلورال ( يستخدم كأقراص منومة ) .

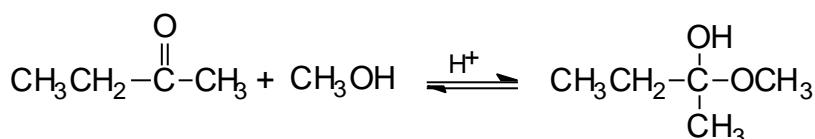


## ج - ضم الأغوال R-OH

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

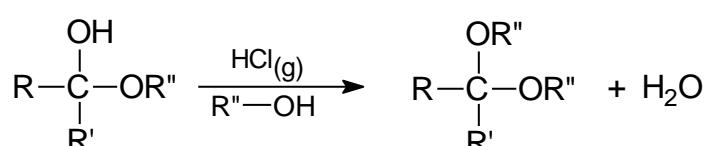


1. هيدروكسي بروبيل ميتيل الإيتير  
( نصف أسيتال )



2. هيدروكسي - 2 - بوتيل ميتيل الإيتير  
( نصف كيتال )

يتفاعل نصف الأسيتال ( أو نصف الكيتال ) مع جزء آخر من الغول ، ويتشكل ما يسمى بالأسيتال ( أو الكيتال ) وجزء ماء ويمكن تسريع تفاعل تشكيل الأسيتال أو الكيتال من الألدهيدات والكيتونات والأغوال البسيطة بالعمل على إزالة الماء من وسط التفاعل ( لأنه تفاعل عكوس ) . تحضر الأسيتالات ( أو الكيتالات ) الحالية لأهميتها ، ويتم ذلك باستخدام الإيثان غليكول أو البروبيلن غليكول .



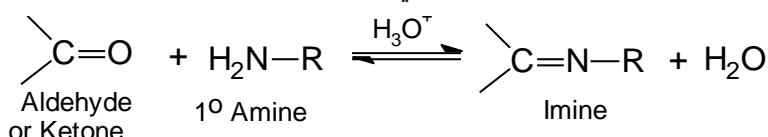
Hemiacetal

Acetal

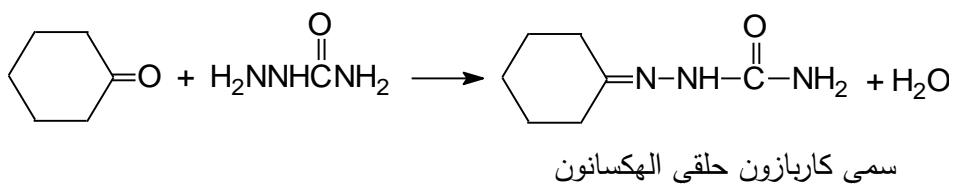
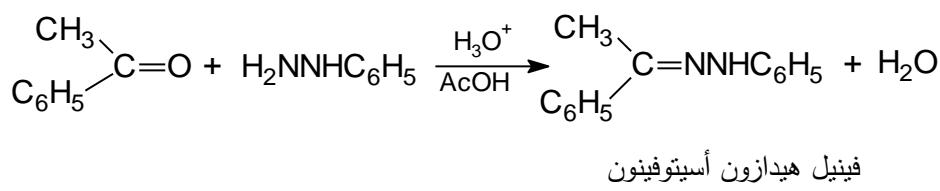
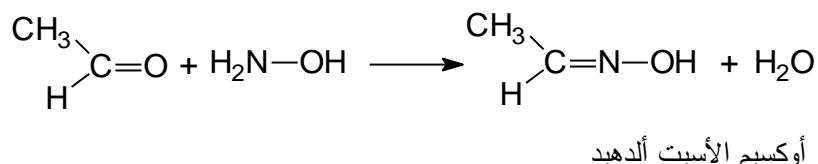
تسمية شائعة ( R' = alkyl )

و ) ضم مشتقات النشادر  $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$ 

تفاعل الأمينات الأولية مع الألدهيدات والكيتونات فتشكل مركيبات وسطية ( هيدروكسيل الأمينات ) غير ثابتة تفقد جزء ماء مباشرة بوجود الحمض فتحول إلى مركيبات تسمى إيمينات ( أنس شيف ) ، وتكون الإيمينات في معظم الأحيان مركيبات غير ثابتة لكنها مركيبات وسطية مهمة في بعض التفاعلات .

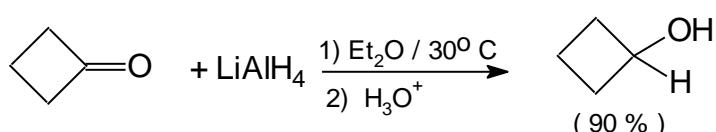
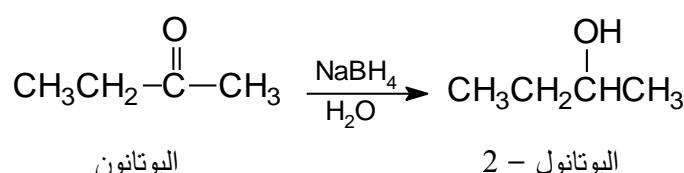
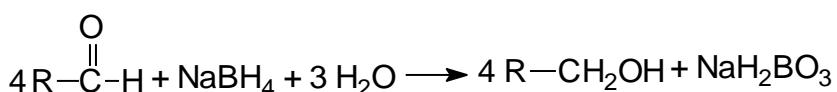


وينفس الطريقة تفاعل الألدهيدات والكيتونات مع هيدروكسيل أمين  $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$  والهيدرازين  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  وفينيل الهيدرازين  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$  ، وأيضاً مع 2،4-ثنائي نتروفينيل الهيدرازين  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$  ، وتشكل المشتقات المقابلة :

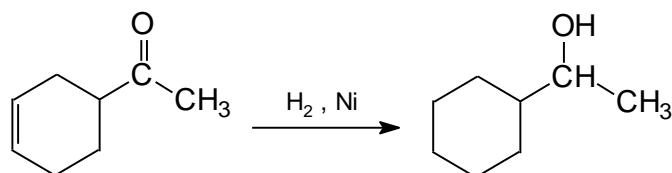
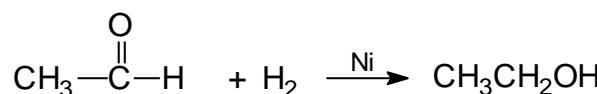


## 5 - 2 . ارجاع المركيبات الكربونية

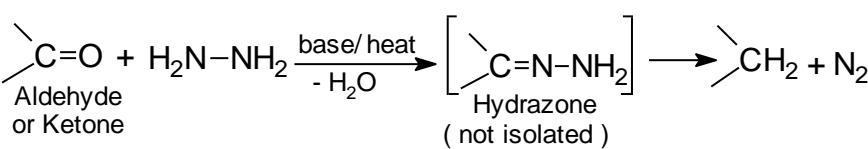
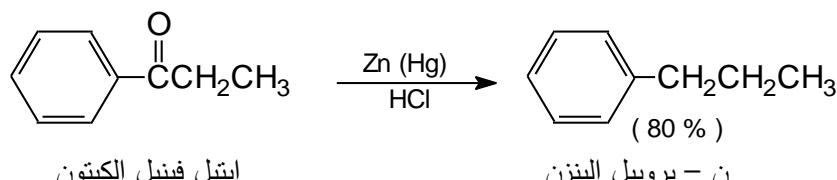
من الممكن إرجاع الألدهيدات والكيتونات بواسطة المعقّدات الهيدريدية المعدنية مثل هيدريد البور والصوديوم (  $\text{NaBH}_4$  ) ( العامل الأكثر إستخداماً ) وهيدريد الليتيوم والألمانيوم (  $\text{LiAlH}_4$  ) ، ينجز تفاعل الإرجاع بهيدريد الليتيوم والألمانيوم في ثالثي إيتيل الإيتير الجاف كمذيب ( أو رباعي هيدروالفوران ) ، حيث يتفاعل هذا الكاشف بشدة مع الماء ويتخرب محراً الهيدروجين ، وهيدروكسيد كل من الألمنيوم والليتيوم .



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



يتم إرجاع الألدهيدات والكيتونات إلى الفحوم الهيدروجينية المقابلة بواسطة عدد من الكواشف أهمها ( إرجاع كليمنسن ) ، و  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 / \text{NaOH}$  ( إرجاع وولف - كيشنر ) .

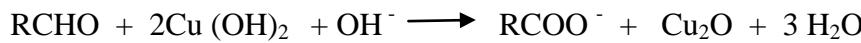


### 3 - 5 - 8 . تفاعلات الأكسدة

تعتبر الألدهيدات من المواد العضوية الأكثر سهولة للأكسدة ، وتحول إلى الحموض الكربوكسيلية المقابلة ، فهي لا تتأكسد بوجود الكواشف المؤكسدة الكلاسيكية (  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ،  $\text{KMnO}_4$  ) فحسب ، وإنما يتم ذلك أيضاً بملامسة أكسجين الجو ، أو عند معالجتها بمحاليل مؤكسدة ضعيفة مثل محلول نترات الفضة النشادية ( كاشف تولانز ) محررة الفضة المعدنية التي تترسب على شكل مرآة على جدران الوعاء ، وتصنع المرايا العادية بهذه الطريقة .



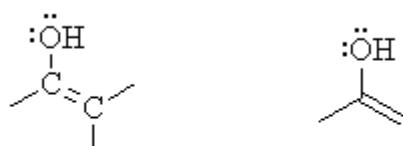
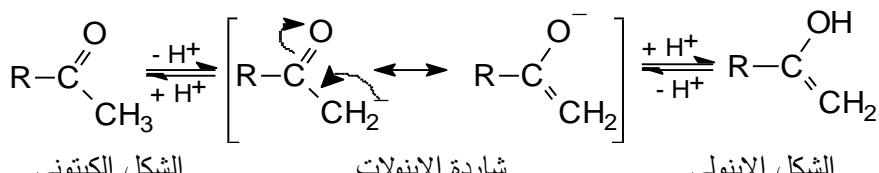
يترسق محلول فهانغ ( محلول هيدروكسيد النحاس مع محلول طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم ) وكأنه محلول أكسيد النحاس ، وهو يؤكسد الألدهيدات فيحولها إلى حموض الكربوكسيلية المقابلة .



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 الحلقة التي تعطي الحموض الكربوكسيلية ثنائية الزمرة الوظيفية ( بواسطة حمض الأزوت وبحضور خماسي أكسيد الفلاديوم ) .

## تفاعل الألدول Aldol Reactions عند الألدهيدات والكيتونات

## مقدمة : الانول والانولات والتتوترمية :Enols, Enolates and Tautomerism

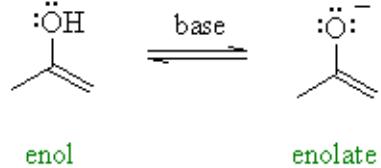


alkene alcohol  $\equiv$  enol

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

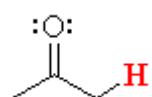
تعد الانولات Enols كالكнатات alkenes تملك مجموعة مانحة قوية strong ، وباعتبار أن الالكнатات نفسها تتفاعل كنيوكليوفيلات electron donating فإن وجود -OH group يجعلها أكثر فعالية من الالكнатات nucleophiles البسيط simple alkene.

## **: Enolates**

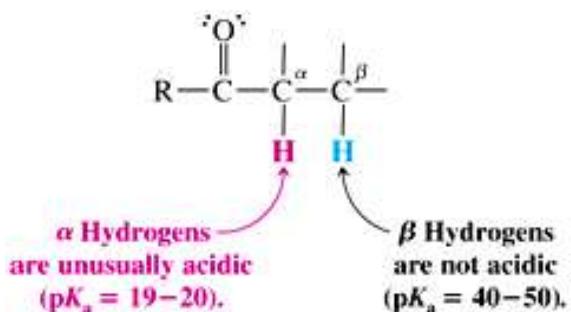


هي الاسس المرافقة conjugate bases لانولات enols أو انيونات anions الانولات ( بشكل مشابه الالکوکسیدات alkoxides هي انيونات الأغوال ) ، ويمكن الحصول عليها بمعالجة الأغوال مع اساس.

## حموسة ذرات الهيدروجين - $a$ عند المركبات الكربونيلية

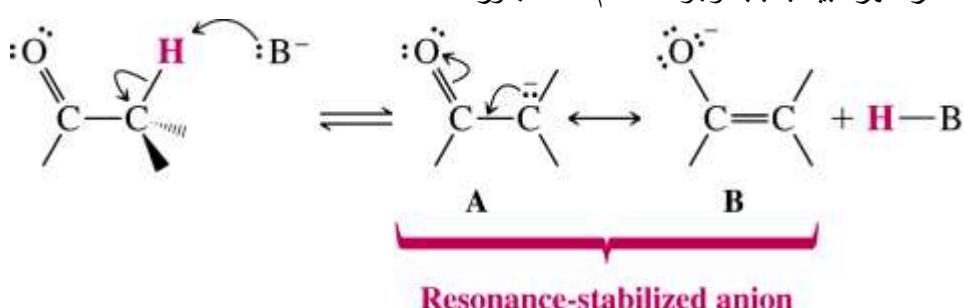


**الهيدروجين- $\alpha$ :** هو الهيدروجين المرتبط بالكربون المجاور مباشرة للزمرة الكربونيلية حيث يدعى الكربون المجاور مباشرة للمجموعة الوظيفية بالكربون الفا  $\text{C}\alpha$  ، وتدعى ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون -  $\alpha$  بذرات الهيدروجين -  $\alpha$ ، وذرات الهيدروجين على الكربون الذي يليه بذرات الهيدروجين -  $\beta$  وهكذا.....

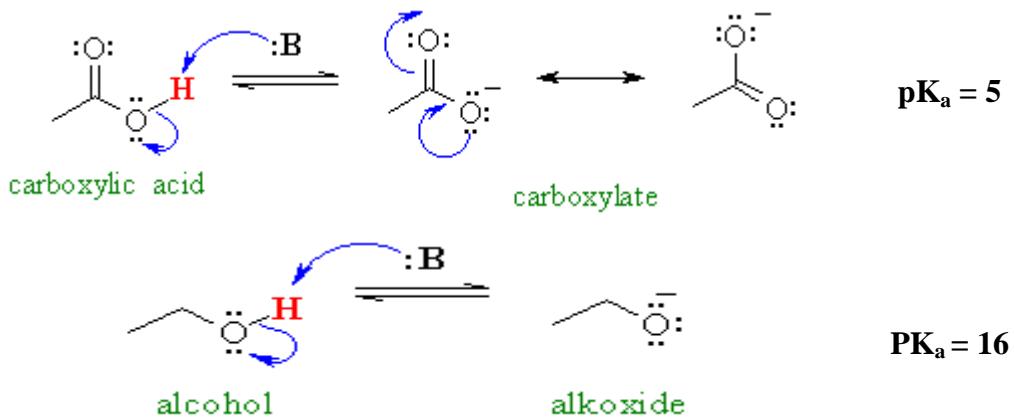


تكون البروتونات- $\alpha$  ( $\alpha$ -protons) المجاورة لمجموعات الكربونيل carbonyl groups أكثر جمودة بالمقارنة مع الهيدروجينات البسيطة ويمكن نزعها بواسطة الاسس الشائعة مثل  $\text{HO}^-$  و  $\text{RO}^-$ .

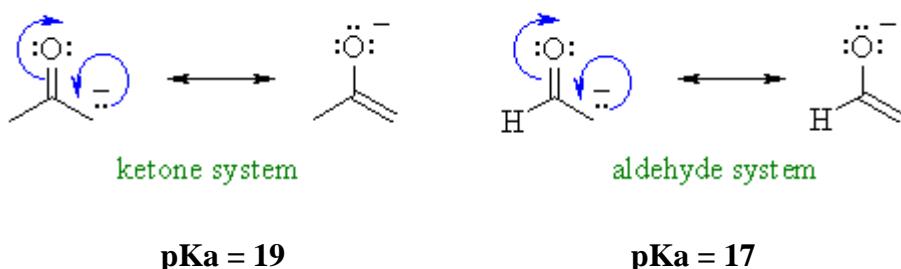
تعمل حموضة الهيدروجين المجاور لمجموعة الكربونيل بثبات الأنيون المتشكل عند نزع بروتون ، حيث يتشكل الكربانيون carbanion وهناك امكانية لحدوث الاستقرار الطيني RESONANCE stabilization بإعادة تموير الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الأكثر كهربائية بسبب وجود النظام  $\pi$  المحاور



- نلاحظ حالة مشابهة بمقارنة حموضة الحمض الكريوكسيلي (pK<sub>a</sub> = 5) acidity of carboxylic acids وحموضة الأغوال (pK<sub>a</sub> = 16) alcohols. فالحمض يكون أكثر حموضة من الغول لأن الشحنة السالبة يمكن أن تعيد تمويعها على ذرة الأكسجين الأكثر كهربائية. عدم التمويع هذا يجعل أيون الكريوكسيلات carboxylate ion أكثر ثباتاً. عدم التمويع هذا يكون غير ممكناً في حالة الأغوال، إن بروتون المجموعة OH- في الحمض الكريوكسيلي (α-proton) هو أيضاً البروتون (carboxylic acid -OH proton) .

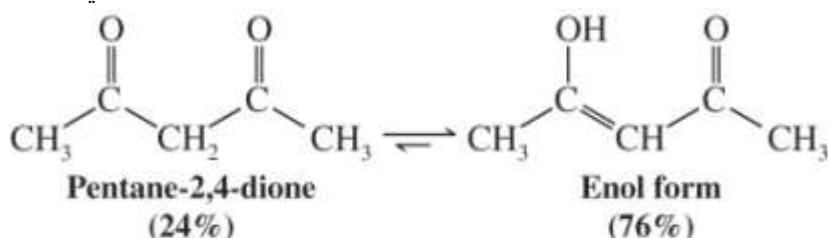


- يحدث نفس الشيء مع الألدهيدات والكيتونات. حيث يمكن كتابة بنية طينية resonance structure تكون فيها الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الأكثر كهربائية.
- كلما كان الأساس المرافق conjugate base للمركب الأصلي أكثر ثباتاً كلما ازدادت الحموضة، ويتحقق ذلك كلما كان الأساس المرافق أكثر استقراراً بالطين.
- تظهر في الجدول التالي القيم النموذجية لـ pK<sub>a</sub> للألدهيدات والكيتونات.

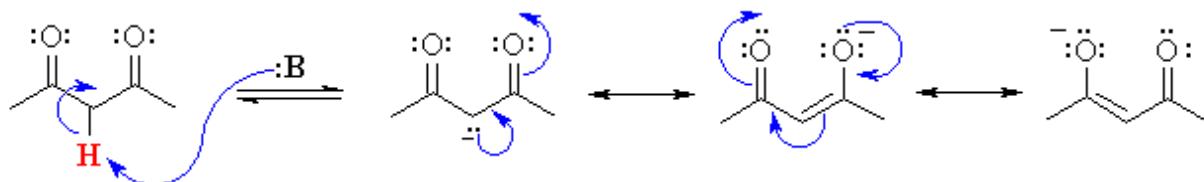


- من خلال المقارنة بين البنية، فمجموعة الألکيل هي مجموعة مانحة للاكترونات ضعيفة وسوف تدفع الاكترونات باتجاه الذرة الحاملة للشحنة السالبة، وبالتالي فهي تقلل من ثبات الأنيونات anions ، وبالتالي بأن أنيونات الكيتون anions of ketone ، أقل استقراراً من أنيونات الألدهيد anions of aldehyde ، وبالتالي تكون الكيتونات أقل حموضية.

- 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 ذرتين للأكسجين الكهروسلبيتين (2 electronegative oxygen atoms). و كنتيجة لذلك تكون أكثر حمضية. هذا النوع من المركبات تسمى أحياناً "الميتيلينات النشطة" active methylenes.

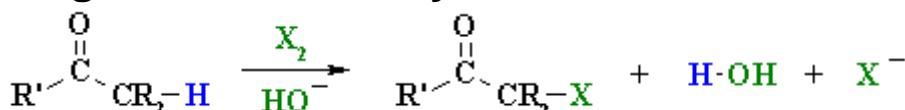


### نظرة عامة على تفاعلات الانولات : Overview of Enolate reactions

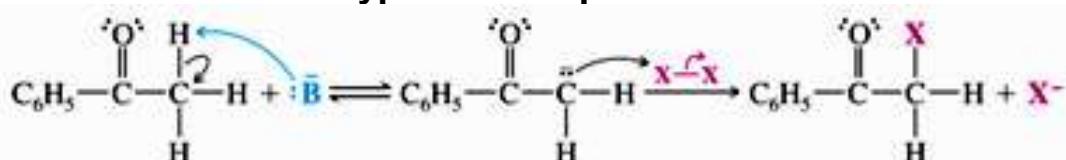
- يجب أن نذكر بأن الانولات enolates هي مصدراً للكربون النيوكليوفيلي (nucleophilic C) وبالنالي فهي تتفاعل مع الالكتروفيلات electrophiles.

### 3-3- الهرجنة- $\alpha$ للألدهيدات والكيتونات بحضور الأساس

#### Basic $\alpha$ -Halogenation of Aldehydes and Ketones

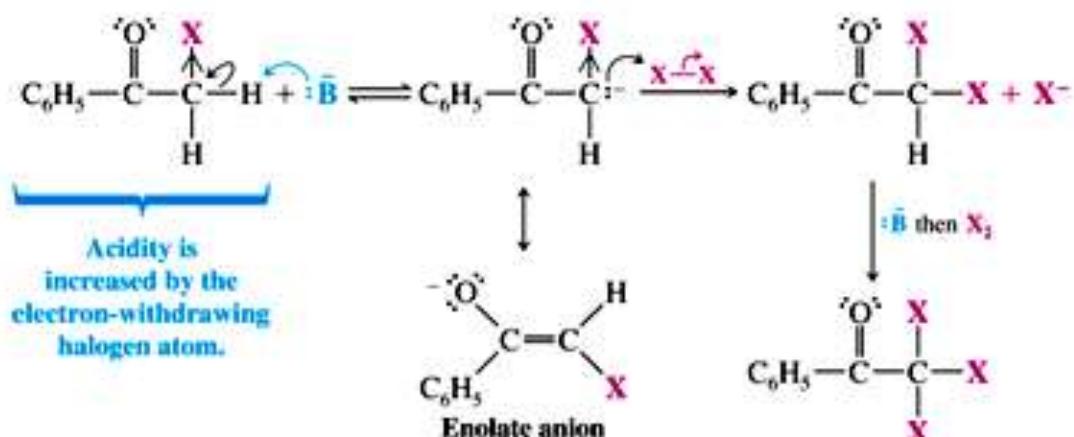


#### Reaction type : Nucleophilic substitution



#### خلاصة : Summary

- تنتمي الهرجنة- $\alpha$  تحت الشروط الأساسية basic conditions (أي تتم بحضور الأساس).
- لا يمكن إيقاف التفاعل عند استبدال ذرة هيدروجين واحدة، أي إجراء هرجنة أحادية monohalogenation ، وإنما يستمر التفاعل حتى يتم استبدال جميع ذرات الهيدروجين- $\alpha$ ، أي تحدث هرجنة متعددة polyhalogenation.
- يحدث الاستبدال المتعدد لأن ذرة الهالوجين تزيد من الحموضة وتزيد من استقرار الانولات enolate.



- يُعرف تفاعل الالجنة المتعددة (RCO-CH<sub>3</sub>) methyl ketones لـPolyhalogenation كـketonates

### • **Halogenation reaction** بتفاعل الهايروفورم

# MECHANISM OF $\alpha$ -HALOGENATION OF ALDEHYDES AND KETONES UNDER BASIC CONDITIONS

## Step 1:

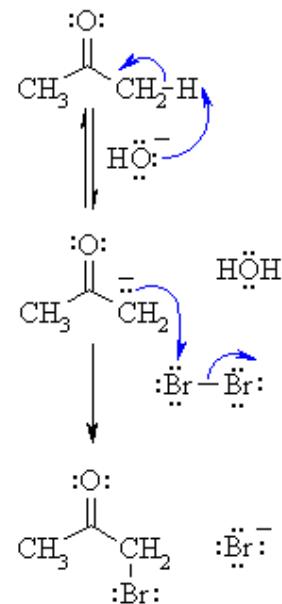
- يحدث تفاعل حمض-أساس حيث يقوم الألكوكسيد كأساس لينزع الهيدروجين- $\alpha$  الحمضي وتشكل الـ enolate.

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

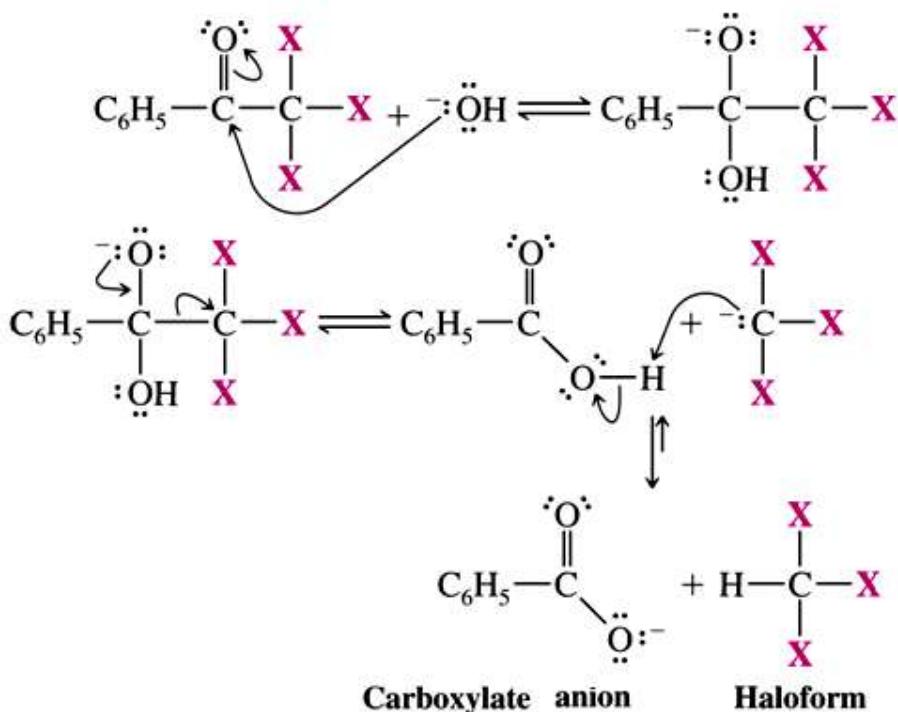
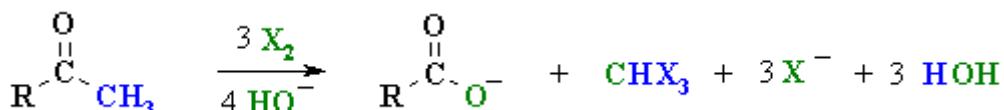
## Step 2:

– تفاعل الانولات كنيوكلوفيل مع الهايليد وتشكل الكيتون المعلّن، وأيون البروميد.

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



### ٤-٣- تفاعل الهالوформ :The Haloform reaction



النواتج عبارة عن الكربوكسيلات carboxylate وثلاثي هالوميتان trihalomethane والذي يدعى أيضاً بالهالوفورم .halofor

## خلاصة تفاعلات تشكيل الهايروفورم :

- يجري التفاعل بنجاح على الموضع- $\alpha$  حتى تستبدل ذرات الهيدروجين- $\alpha$  الثالث.
- تفاعلات الهايوجنة تجري بشكل أسرع لأن ذرة الهايوجين يزيد من حموضة الهيدروجين- $\alpha$  المتبقى ويزيد من استقرار الانولات enolate.
- يجري تفاعل استبدال نيوكلويوفيلى على كربون الأسيل nucleophilic acyl substitution بواسطة ايون hydroxide كنيوكليوفيلى والذي يستبدل الأيون  $\text{CX}_3^-$  ، الذي تتم برतته بسرعة.
- ينجز التفاعل عادة باستخدام اليود iodine ويستخدم كاختبار كيميائي chemical test لتشخيص وتحديد هوية الميتييل كيتونات methyl ketones.
- اليدوفورم Iodoform عبارة عن راسب أصفر yellow precipitate وترسب تحت شروط التفاعل.

## 3-5- الكلة الانولات : Alkylation of Enolates

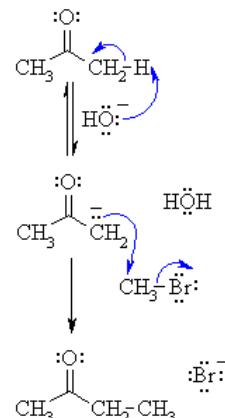


- تعد الانولات Enolates نيوكلويوفيلات جيدة good nucleophiles ، وهي تتفاعل مع هاليدات الألكيل alkyl halides وفق تفاعلات تبادل نيوكلويوفيلى  $\text{S}_{\text{N}}2$ .
- تسمح هذه التفاعلات بإنزال مجموعات الألكيل alkyl groups على المواقع  $\alpha$ -positions.
- باعتبار أن التفاعل يتم وفق الآلية  $\text{S}_{\text{N}}2$  يفضل أن يكون هاليد الألكيل أولياً primary halide أو هاليد الميتييل methyl halides لأجل تفاعلات الألكلة alkylations reactions.
- يمكن أن تظهر بعض الصعوبات بسبب وجود تفاعلات منافسة مثل تفاعلات التكافث 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  $\alpha$ -hydrogen giving the reactive enolate.

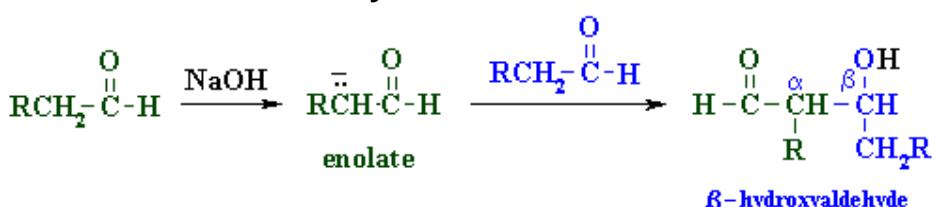


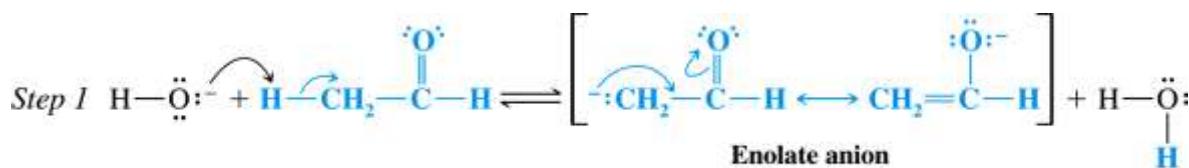
## Step 2:

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.

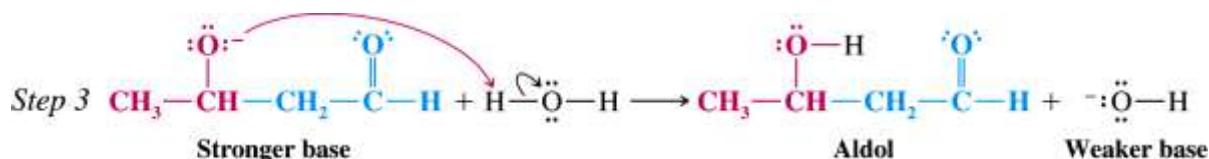
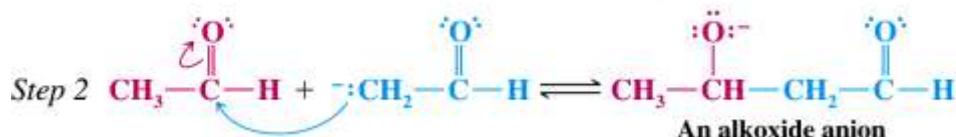
## 3-6- التكافث الالدولي للالدهيدات

## The Aldol Condensation of Aldehydes





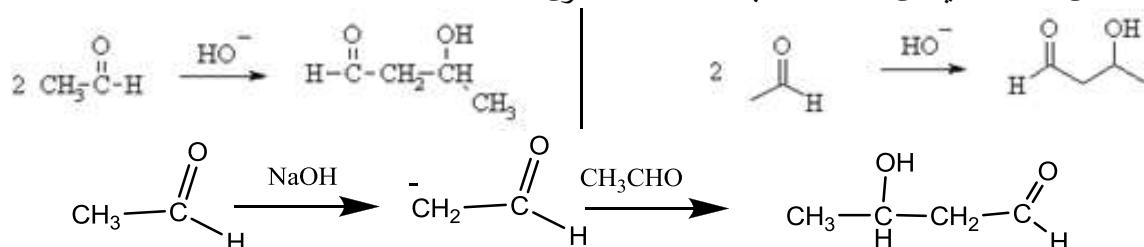
In this step the base (a hydroxide ion) removes a proton from the  $\alpha$  carbon of one molecule of acetaldehyde to give a resonance-stabilized enolate anion.



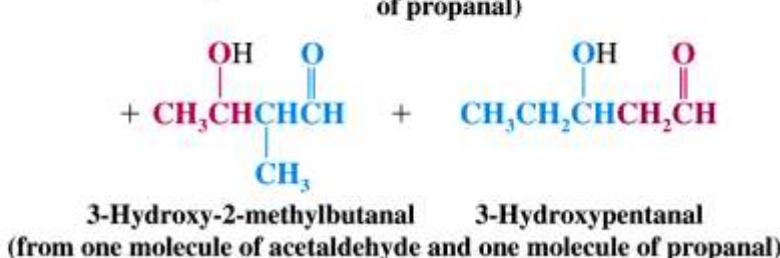
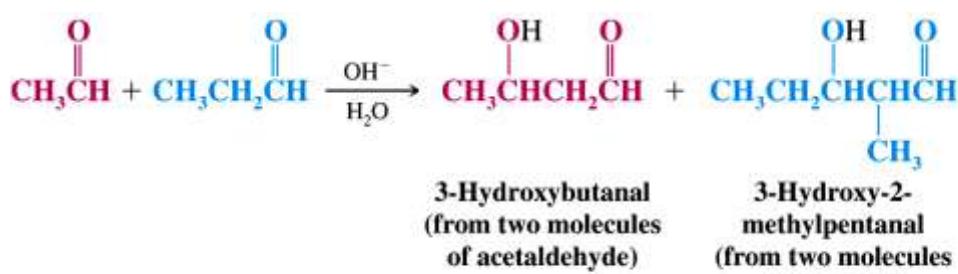
The alkoxide anion now removes a proton from a molecule of water to form the adduct.

## ٤- خلاصة Summary

- الكواشف Reagents: غالباً يستخدم أساس مثل  $\text{NaOH}$  or  $\text{KOH}$  ، حيث يضاف إلى الألدهيد .
  - يتطلب التفاعل تفاعل الانولات Enolates مع جزيئة أخرى من الألدهيد .
  - يجب التذكر بأن الانولات Enolates نيوكليفيلات جيدة good nucleophiles وكرتون الكربونيل ( carbonyl C ) عبارة عن الكتروفيلات .
  - باعتبار أن  $pK_a$  للألدهيد قريب لما هو ملاحظ لـ  $\text{NaOH}$  فإن كل من الانولات والألدهيد يكونان موجودين .
  - يكون ناتج التفاعل تكاثف الإيتانول ethanal أبسط تفاعلات الدول aldol reaction .



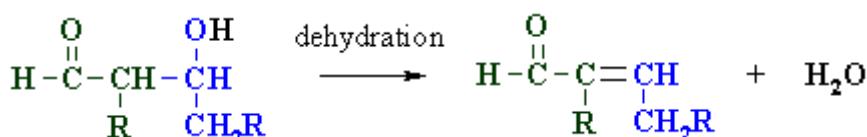
**٦-٣-١- التكافل الالدولى المختلط وكل الدهيد يحوى هيدروجين - a**



3-6-2- التكافل الالدولي المختلط بين الألدهيد يحوي هيدروجين -  $\alpha$  وأخر لا يحتوي

This Reactant with No $\alpha$ Hydrogen Is Placed in Base	This Reactant with an $\alpha$ Hydrogen Is Added Slowly	Product
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ Benzaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ Propanal	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$ 2-Methyl-3-phenyl-2-propenal ( $\alpha$ -methylcinnamaldehyde) (68%)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ Benzaldehyde	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}$ Phenylacetaldehyde	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{O}$ 2,3-Diphenyl-2-propenal
$\text{HCHO}$ Formaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}-\text{O}$ 2-Methylpropanal	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropanal ( $>64\%$ )

## 3-7- نزع الماء من الالدول



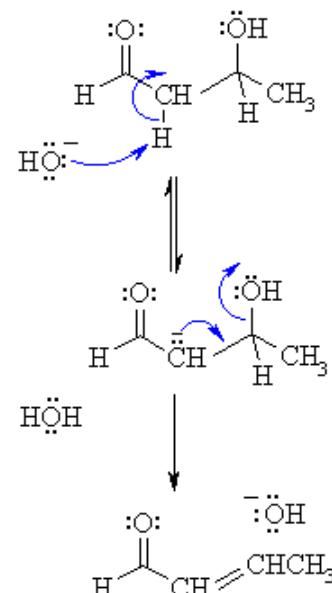
## آلية نزع الماء من الالدول

## Step 1:

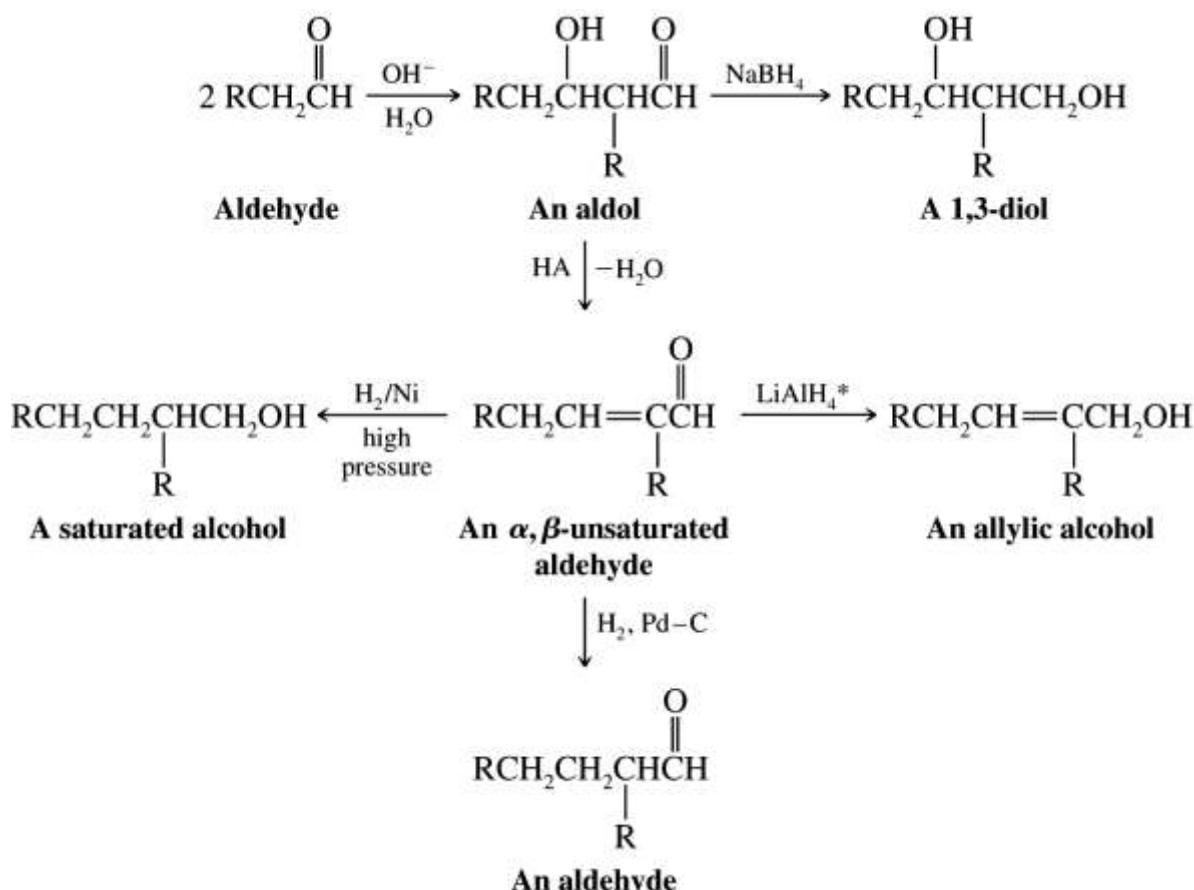
First, an acid-base reaction. Hydroxide functions as a base and removes an acidic  $\alpha$ -hydrogen giving the reactive enolate.

## Step 2:

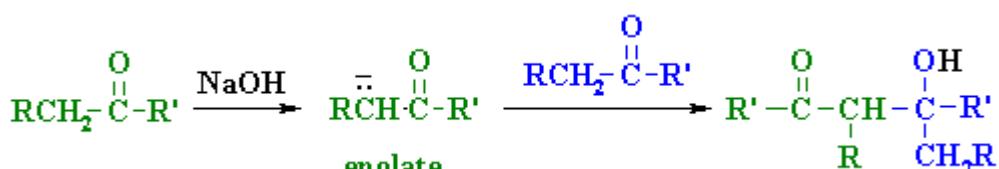
The electrons associated with the negative charge of the enolate are used to form the C=C and displace the leaving group, regenerating hydroxide giving the conjugated aldehyde.



## أهم التطبيقات الممكنة على المنتج الألدوبي



## 3-8- تكافث الدول للكيتونات :The Aldol Condensation of Ketones



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

