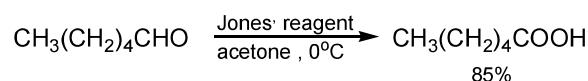


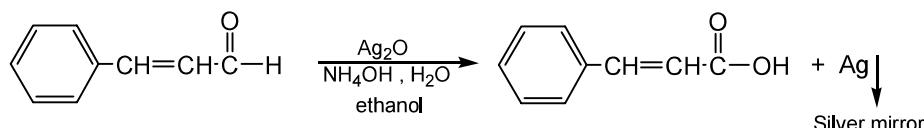
إن محاليل الألدهيدات والكيتونات أقل قاعدية من محاليل الكحولات لأن عملية برتنة الألدهيدات والكيتونات تقلل من ثباتها حيث أنها مثبتة بالبنين وهذا لا يحدث في الكحولات.

**1 - تفاعل الأكسدة Oxidation reaction :** تتأكسد الألدهيدات بسهولة وتعطي أحماض كربوكسيلية أما الكيتونات فلا تتأكسد إلا تحت ظروف خاصة لأن أكسستها تحتاج إلى كسر رابطة C-C ومن العوامل المؤكسدة المستخدمة لأكسدة الألدهيدات :  $\text{HNO}_3$  الساخن و  $\text{KMnO}_4$  وكاشف جونز ( $\text{Cr}^{163}$ )

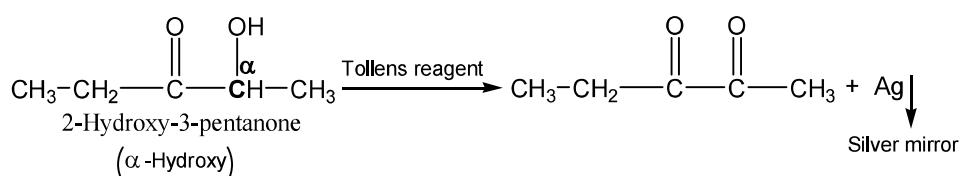


**كاشف تولن Tollens reagent :** يتكون من Silver oxide  $\text{Ag}_2\text{O}$  في محلول الأمونيا المائي aqueous ammonia و يؤكسد مجموعة الفورميل في الألدهيد من دون أن يؤثر على الرابطة الزوجية أو أي مجموعة وظيفية أخرى إن وجدت في جزء الألدهيد حيث يختزل أيون الفضة  $\text{Ag}^+$  إلى فلز الفضة  $\text{Ag}^0$  فترسب الفضة على الجدار الداخلي للأنبوبة على شكل مرآة فضية لذلك يعرف باسم اختبار المرأة الفضية

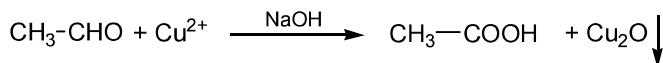
Silver mirror test



لا تعطي الكيتونات نتيجة إيجابية مع اختبار تولن ماعدا كيتونات  $\alpha$ -Hydroxy

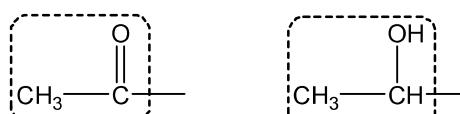


**كاشف فهلنج Fehling reagent** : هو عبارة عن خليط متساوي الحجم من محلول فهلنج (I) [ كبريتات النحاس  $\text{CuSO}_4$  ] و محلول فهلنج (II) [ ترترات الصوديوم والبوتاسيوم ] فعند مزج المحلولين يتكون معقد من ترترات النحاسيك Complex  $\text{Cu}^{+}$  in aqueous tartrate ، يعطي هذا الكاشف نتيجة إيجابية مع الألدهيدات صغيرة الحجم والتي تذوب في الماء حيث يتكون راسب أحمر طوي من أكسيد النحاسور بينما لا تتأثر الكيتونات بهذا الكاشف .

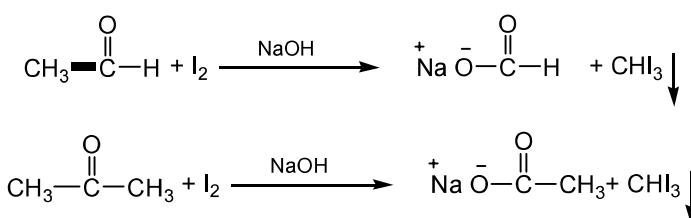


**كاشف بندكت Benedict's reagent** : يعطي نفس ناتج كاشف فهلنج وهو عبارة عن  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous sodium citrate

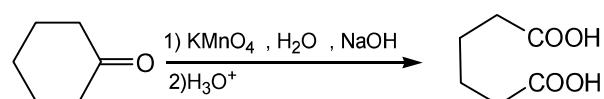
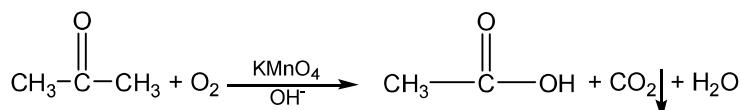
**اختبار اليودوفورم Iodoform test** : يتكون من اليود وهيدروكسيد الصوديوم ويتفاعل مع المركبات التي تحتوي على أحد المجموعتين التاليتين :-



حيث يعطي راسب أصفر من اليودوفورم  $\text{CHI}_3$

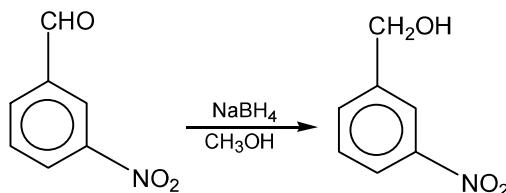
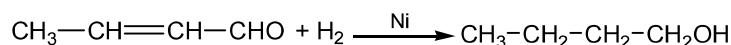
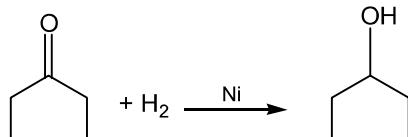


إن أكسدة الكيتونات تتطلب ظروف خاصة حيث يمكن أن تتأكسد بالعوامل المؤكسدة القوية مثل  $\text{KMnO}_4$  القلوي أو حمض الكروميك أو حمض النيتريك المركز .

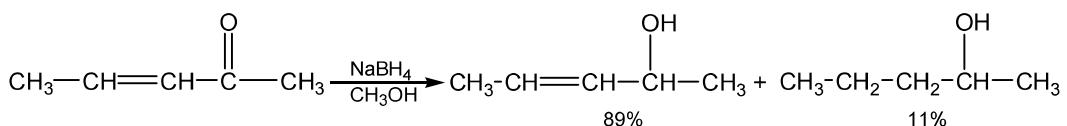


## 2 - تفاعل الاختزال Reduction reaction

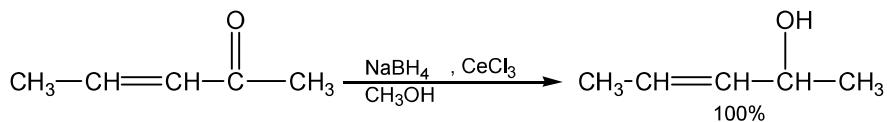
اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة هيدروكسيل : يضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل مكوناً كحولات أولية وكحولات ثانوية وذلك باستخدام العوامل التالية في وجود الهيدروجين :-  
 $\text{NaBH}_4$  or  $\text{LiAlH}_4$  ،  $(\text{LiAlH}_4)$  ،  $(\text{Ni}, \text{Pt} \text{ or } \text{Pd})$  على روابط C-C المتعددة .



يختزل هيدрид الصوديوم مجموعة الفورميل فقط ولا يختزل مجموعة النيترو .

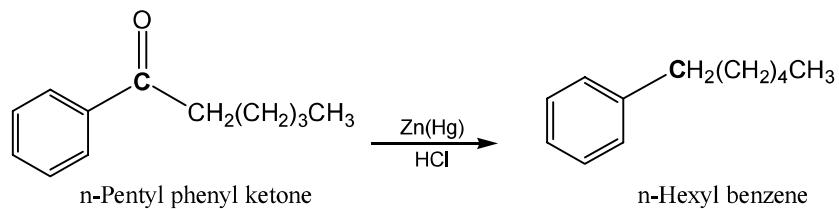


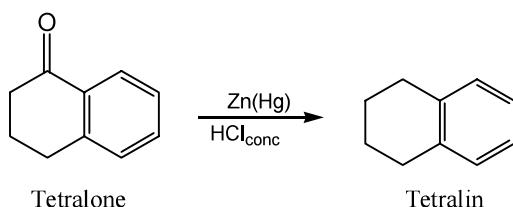
وفي وجود  $\text{CeCl}_3$  فإن عملية الاختزال تكون بالكامل في مجموعة الكربونيل .



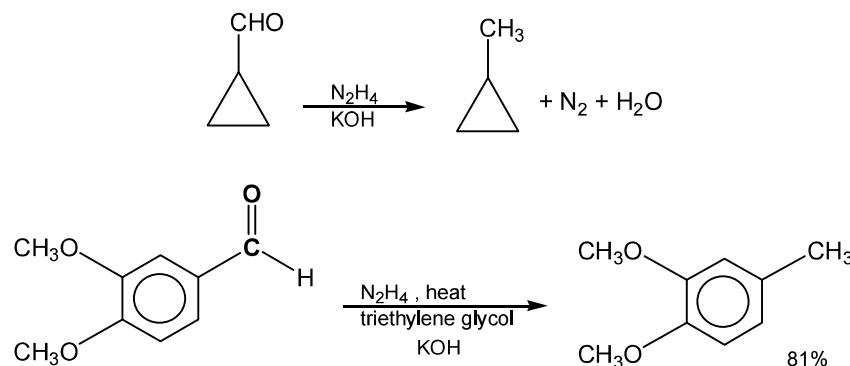
### اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة مثيلين - $\text{CH}_2$

1 - اختزال كليننس Clemmensen reduction : يستخدم مع المركبات التي تتاثر بالقواعد لأنها يتم في وسط حمضي حيث يسخن مركب الكربونيل في وجود ملغم الخارصين Amalgamated Zinc وحمض الهيدروكلوريك HCl المركز .





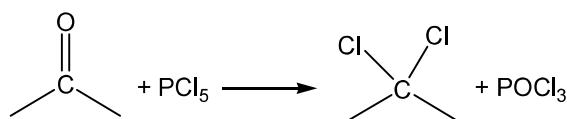
**ب - اختزال وولف - كشнер Wolff-Kishner reduction :** يستخدم مع المركبات التي تتأثر بالحمض لأنه يتم في وسط قاعدي حيث يضاف  $\text{N}_2\text{H}_4$  ثم القاعدة .



#### ملاحظة

- إذا كان المركب يتآثر بالوسطين الحمضي والقاعدي فإن التفاعل يتم في وسط متعادل حيث يتفاعل الكربونيل مع الثيولات Thiols ( وهي مركبات تحتوي على ذرة أكسجين وذرة كبريت ) لتكوين مركبات تسمى ثيوكتال وثايواسيتال Thioacetals and Thioketals ويتم فيها تحويل الكربونيل إلى  $-\text{CH}_2-$

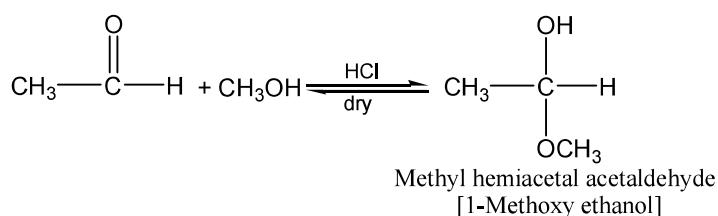
- يمكن استبدال ذرة الأكسجين في الألدهيدات والكيتونات بذرات كلور عن طريق تفاعلهما مع  $\text{PCl}_5$  حيث تنتج مركبات Gem-dichloro



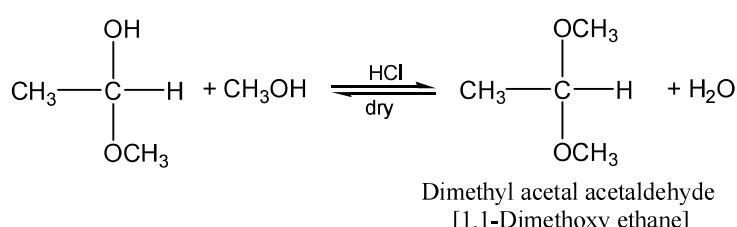
**3 - تفاعلات الإضافة النيوكلوفيلية Nucleophilic addition :** نتيجة لاستقطاب مجموعة الكربونيل يهاجم النيوكلوفيل ذرة الكربون عمودي لأنها تقع في مستوى واحد ( مجموعة مستوية ) وينشئ رابطة معها فنتزاح إلكترونات الرابطة بأي نحو ذرة الأكسجين ويتغير تهجين ذرة الكربون من  $\text{sp}^2$  إلى  $\text{sp}^3$

### أ - إضافة الكحول

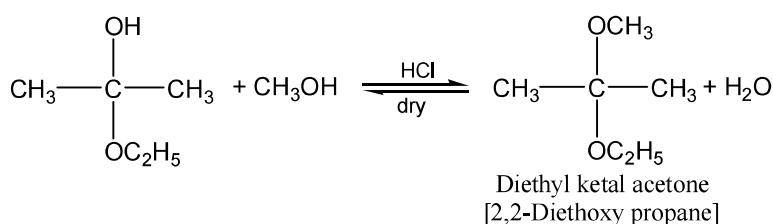
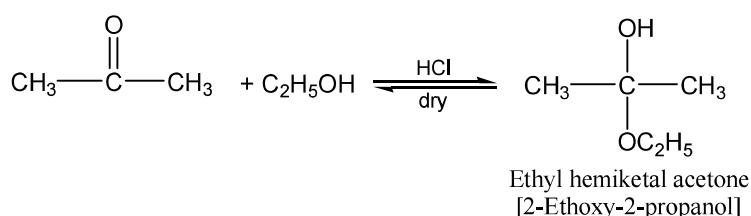
للألدهيدات : عند إضافة كحول إلى ألدهيد يحدث اتزان بينهما ويكون ناتج غير مستقر يسمى نصف أسيتال أو هيمي أسيتال Hemi acetal



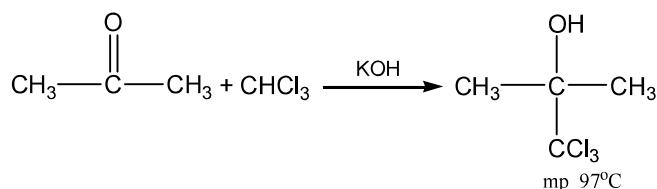
وفي وجود زيادة من الكحول وكمية قليلة من غاز الكلور الجاف يتتحول نصف الأسيتال إلى أسيتال acetal الأكثر استقراراً .



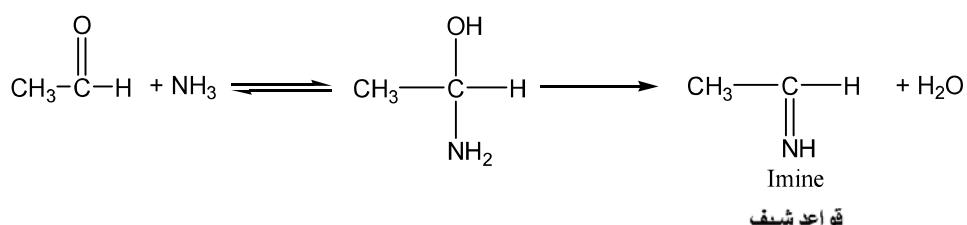
للكيتونات : عند إضافة الكحول إلى الكيتون يتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف كيتال Hemi ketal ثم يتتحول إلى مركب أكثر استقراراً في وجود زيادة من الكحول يسمى ketal



**ب - إضافة الكلورفورم :** يضاف  $\text{CHCl}_3$  على مجموعة الكربونيل في الأسيتون في وجود هيدروكسيد الصوديوم فيتكون **Chloretone** الذي يستخدم كغاز ومخدر .

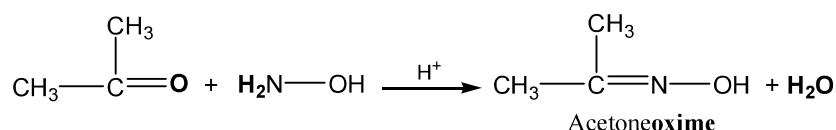
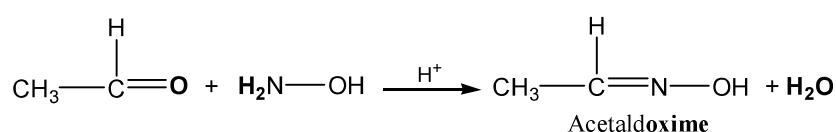


**ج - إضافة الأمونيا :** تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الأمونيا وتكون مركبات تسمى **Imines** وهي مركبات غير مستقرة تعرف بقواعد شيف **Schiff bases** وتتأثر بسرعة بالماء وتتفكك إلى مركب الكربونيل الأصلي .

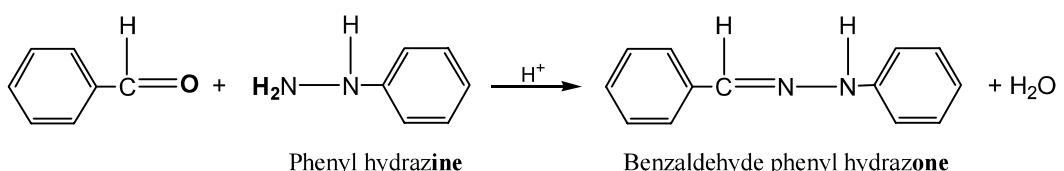


**د - إضافة مشتقات الأمونيا :** تتفاعل مشتقات الأمونيا مع الألدهيدات والكيتونات وتعطي نواتج بلورية ذات درجات انصهار عالية .

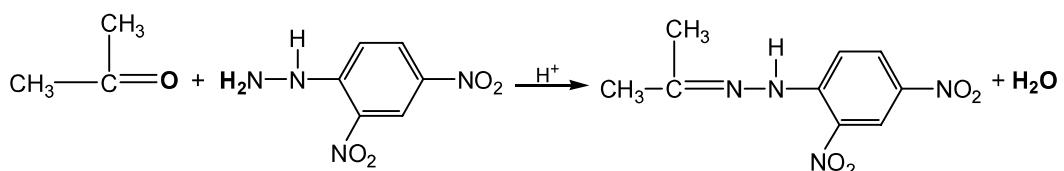
**التفاعل معHydroxyl amine :** تنتج مركبات تعرف باسم **Oوكزيمات** .



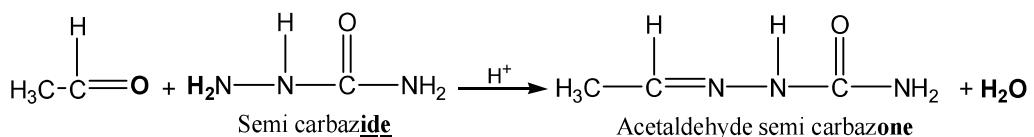
**التفاعل مع Phenyl hydrazine** : تفاعل الألدهيدات والكيتونات وتنتج مركبات تسمى فينيل هيدرازون .



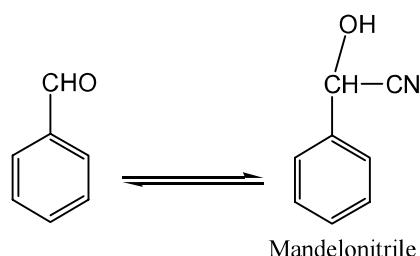
**التفاعل مع 2,4-Dinitrophenyl hydrazine**

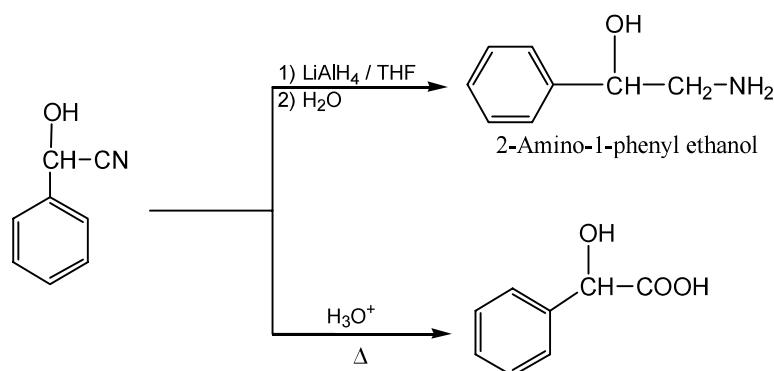


**التفاعل مع Semi carbazide**

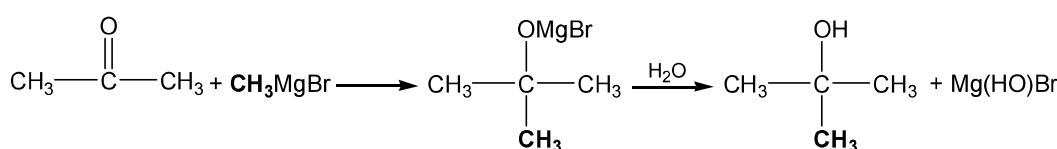


هـ - إضافة سيانيد الهيدروجين HCN : عند إضافة HCN للألدهيد أو الكيتون ينتج Cyanohydrin الذي يمكن تحويله إلى أمين أولي أو حمض كربوكسيلي كما يلي :-

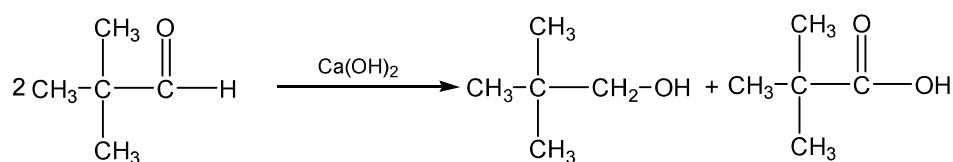
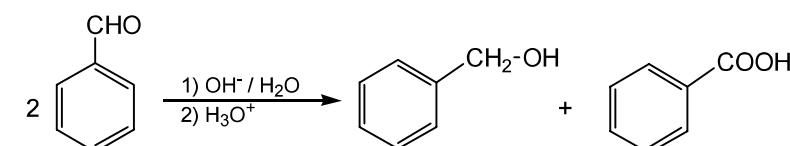




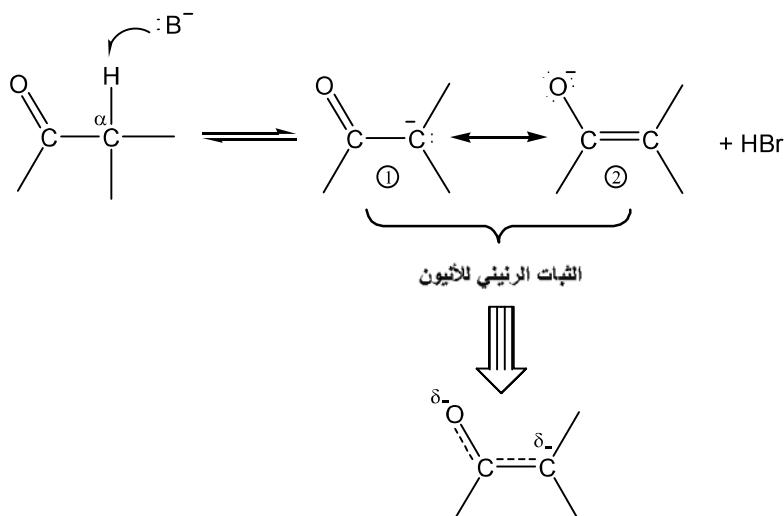
و - إضافة كاشف جرينار : يستخدم هذا التفاعل في تحضير الكحولات من مركبات الكربونيل .



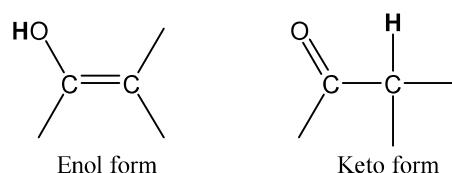
ز - تفاعل كانيزارو Cannizaro reaction : عند تسخين الألدهيد لا يحتوي على هيدروجين  $\alpha$  في محلول قاعدي مركز ينتج كحول حمض كربوكسيلي وهذا التفاعل هو عبارة عن تفاعل أكسدة واحتزال يقوم فيه الألدهيد بدور كل من العامل المؤكسد والمختزل بحيث يختزل مول من الألدهيد مول آخر إلى كحول ويتأكسد إلى أيون كربوكسيلات كما يلي :-



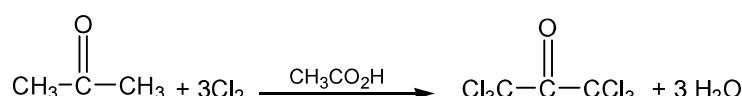
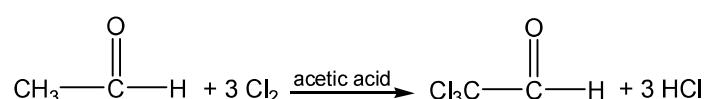
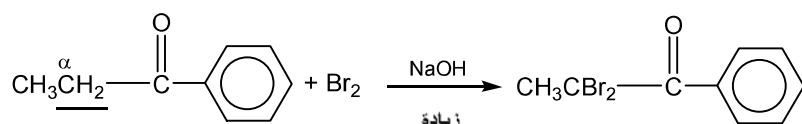
هيدروجين ألفا في الألدهيدات والكيتونات يكون أعلى حمضية من هيدروجين الإيثانين وذلك لأن مجموعة الكربونيل مجموعة ساحبة قوية للإلكترونات وكذلك الأنيون الناتج من حذف  $\alpha$ -Proton يكون مثبت بالرنين لأن الشحنة السالبة تكون غير متمركزة في الجزيء .



يمكن لبروتون الحمض أن يضاف على ذرة الكربون المكونة لمجموعة الكربونيل وتعرف هذه العملية بـ keto form ، ويمكن أن يضاف إلى ذرة الأكسجين وتعرف بـ Enol form (ص ١٢٤ -)



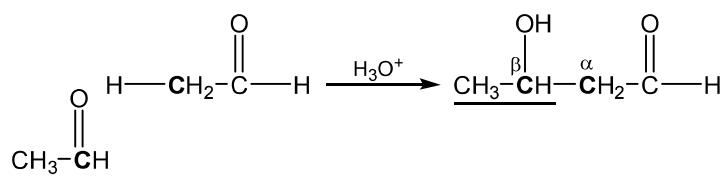
**4 - التفاعل مع الهالوجينات :** تتفاعل الهالوجينات بالاستبدال مع الألدهيدات والكيتونات التي تحتوي على هيدروجين ألفا وإذا كان تركيز الهالوجين عال فأنه يتم استبدال جميع ذرات هيدروجين ألفا كما يلي :-



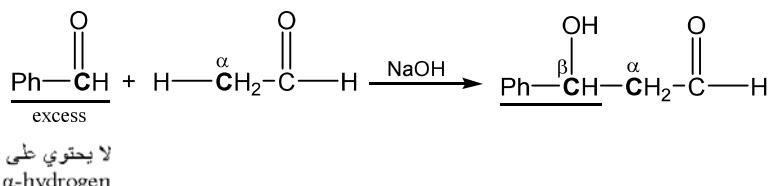
ويمكن أن يعالج الناتج ببیدروکسید الکالسیوم فینتاج الکلوروفورم وفورمات الکالسیوم .



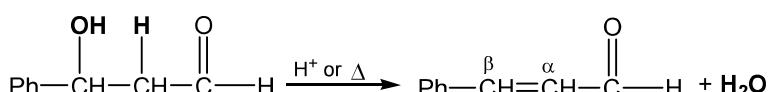
**5 - تكافف الألدو Aldol condensation :** عرف هذا التكافف أول مرة سنة 1872م عن طريق الكيميائي Charles Wurtz عندما تمكن من تحضير 3-hydroxy butanal من الأسيتالدهيد بإضافة حمض الهیدروکلوریک المخفف إليه .



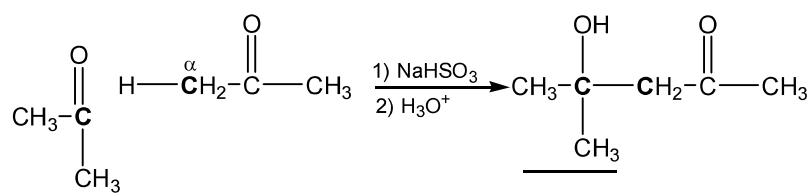
نظرأً لوجود مجموعتي aldehyde , alcohol في ناتج هذا التفاعل أطلق اسم Aldol على المركبات التي يشتمل تركيبها على β-Hydroxy aldehyde ويعتبر هذا التفاعل مهم في التصنيع العضوي لأنه طريقة مناسبة لربط الجزيئات الصغيرة وتكون جزيئات أكبر تحتوي على مجموعتين وظيفيتين ، ولكي يحدث هذا التفاعل يتشرط أن يحتوي أحد المركبين المتفاعلين على α-hydrogen ويمكن أن يتم هذا التفاعل في الوسط القاعدي كما يلي :-



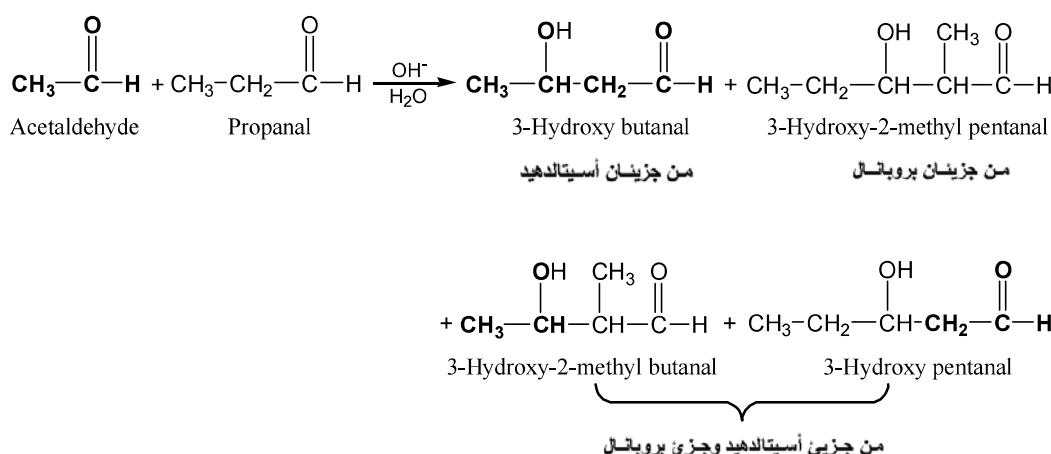
يتم نزع جزء ماء بسهولة من الألدو لأنه يتكون ناتج أعلى ثباتاً بسبب احتواه على رابطتين زوجيتين متعاقبتين α-β-unsaturated carbonyl



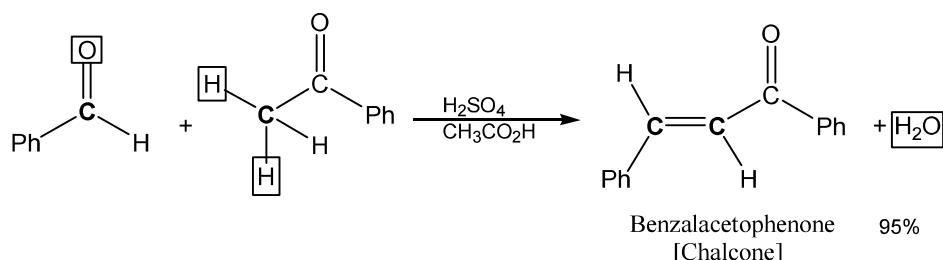
يحدث هذا التكافف مع الكيتونات الطرفية أي من نوع Methyl ketone عند تفاعಲها مع محلول مائي من Sodium bisulfate  $\text{NaHSO}_3$  حيث لا تتفاعل الكيتونات الضخمة بسبب الإعاقبة الفراغية لمجموعات الألكيل .



عند حدوث تفاعل ألدول بين مركبات كربونيل مختلفة ويحتوي كل منها على  $\alpha$ -hydrogen فأن التفاعل يعرف باسم Crossed aldol reaction ويعطي هذا التفاعل نواتج مختلفة.

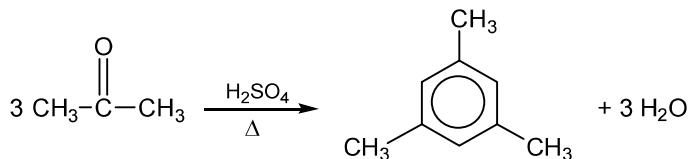


**تكاثف Claisen-Schmidt :** يعتبر هذا التكاثف نوع آخر من تكاثف ألدول وهو يتم بين كيتون يحتوي على  $\alpha$ -hydrogen وألدهيد أروماتي لا يحتوي على  $\alpha$ -hydrogen وكمثال على ذلك تكاثف الأسيتونوفينون مع البنزألدهيد.



ملاحظة

▪ بعض الكيتونات تحول إلى مركبات أروماتية عند تسخينها مع حمض الكبريتิก المركز فمثلاً تحول الأسيتون إلى *Mesitylene* ، حيث يعتقد أن هذا التكافُف بين جزيئات الأسيتون يحدث في الخطوة الأولى التي يتم فيها عملية *Protonation* لذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل .



4-4 أي من المركبات التالية يعطي نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم ؟

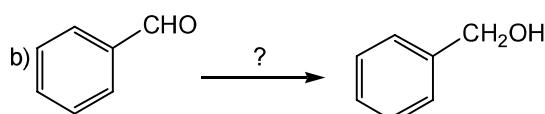
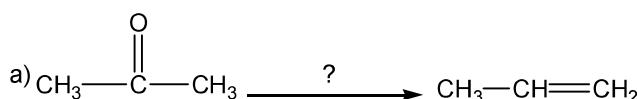
- a) Acetone , b) Acetophenone , c) Pentanal , d) 2-Pentanone , e) 3-Pentanone  
المركبات التي تعطي نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم هي a , b , d

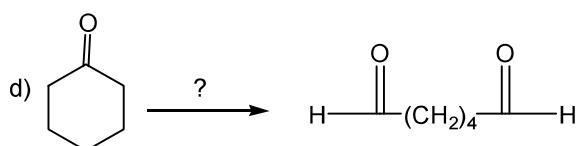
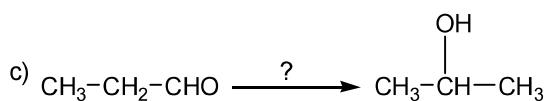
5-4 كيف تميّز بين المركبات في الأزواج التالية بتفاعل كيميائي ؟

- a) Benzaldehyde , Benzyl alcohol  
b) 2-Hexanone , 3-Hexanone  
c) 2-Butanone , 2-Butanol  
d) Benzaldehyde , Cyclohexanone

- a ) عن طريق اختبار تولن .  
b ) عن طريق اختبار اليودوفورم .  
c ) عن طريق تفاعل الأكسدة .  
d ) عن طريق تفاعل الأكسدة .

6-4 ما هي الكواشف المستخدمة لإجراء التحويلات التالية ؟

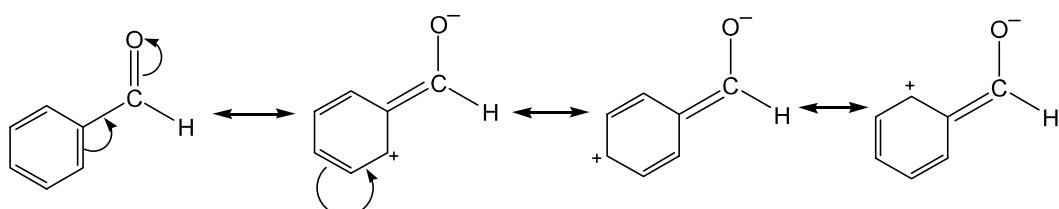




- a)  $\text{LiAlH}_4$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  , heat , b)  $\text{LiAlH}_4$   
 c)  $\text{LiAlH}_4$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  , heat ,  $\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{H}^+$  , d)  $\text{LiAlH}_4$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  , heat ,  $\text{O}_3, \text{Zn}$

7-4 لماذا الألدهيدات الأروماتية مثل البنزالدهيد تكون غير فعالة تجاه التفاعلات النيوكلوفيلية مقارنة بالألدهيدات الأليفاتية ؟

وذلك لأن ذرة كربون مجموعة الكربونيل في البنزالدهيد تكون غير إكتروفيلية وذلك بسبب الرنين حيث تكون الشحنة الموجبة مركزة على موقعين أورثو وبارا .



8-4 لماذا تكون فاعلية الألدهيدات أعلى من فاعلية الكيتونات تجاه التفاعلات النيوكلوفيلية ؟  
 وذلك بسبب عدم استقرار الشحنة الموجبة في الألدهيدات لأنها تحتوي على مجموعة أكيل واحدة فقط أما الكيتونات فتحتوي على مجموعة أكيل فيكون هناك استقرار للشحنة الموجبة لذلك تصبح أقل فاعلية . بالإضافة إلى الإعاقه الحجميه .



أسئلة

9-4 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

- a) 1,3-Diphenyl-2-propen-1-one , [Benzal acetophenone]
- b) 3-tert-Butyl cyclohexane carbaldehyde
- c) 2-(1-Chloro ethyl)-5-methyl heptanal
- d) 2,6-Dimethyl-2,5-heptadiene-4-one
- e) 3-Penten-2-one , [Mesityl oxide]
- f) 3,5,5-Trimethyl cyclohex-2-en-1-one , [Isophorone]
- g) Phenyl n-Propyl ketone , [Butyrophenone]
- h) o-Hydroxy benzene carbaldehyde , [Salicylaldehyde]
- i) Butane-2,3-dione [Biacetyl]

10-4 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

- a) 1-Pentanol → Pentanal
- b) 3-Hexyne → 3-Hexanone
- c) Benzene → m-Bromo acetophenone

11-4 اكتب معادلات تفاعل p-Bromo acetophenone مع الكواشف التالية ؟

- a) NaOH / I<sub>2</sub> , b) LiAlH<sub>4</sub> / ether , c) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

12-4 اكتب معادلات تفاعل Butanal مع الكواشف التالية ؟

- a) Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> , b) LiAlH<sub>4</sub> / ether , c) CH<sub>3</sub>MgI / hydrolysis ,
- d) Phenylhydrazene

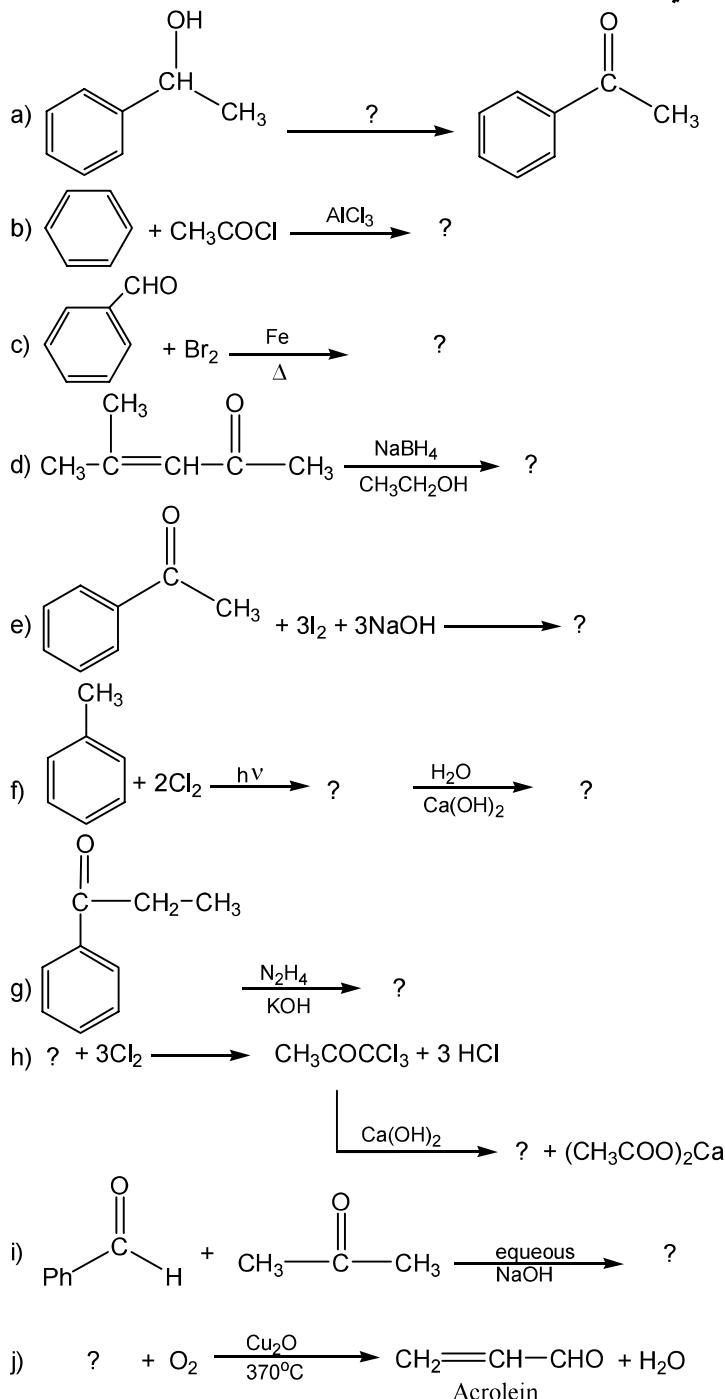
13-4 كيف تميز بختبار كيميائي بين المركبات في الأزواج التالية ؟

- a) Hexanal , 2-Hexanone
- b) 1-Phenyl ethanol , 2-Phenyl ethanol
- c) Pentanal , Diethyl ether

14-4 أي من المركبات التالية يعطي نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم ؟

- a) 1-Phenyl ethanol , b) 2-Phenyl ethanol , c) 2-Butanol ,
- d) 3-Pentanol

15-4 أكمل النواتص في المعادلات الآتية ؟



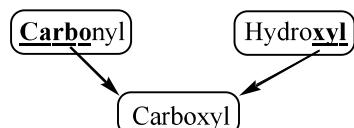
## الأحماض الكربوكسيلية

### *Carboxylic acids*

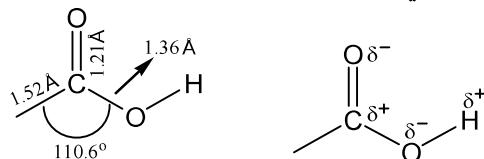
تتميز هذه المركبات باحتوائها على مجموعة الكربوكسيل وإن لها الخواص العامة للحامض .

#### مجموعة الكربوكسيل Carboxylic group

هي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل مرتبطين معاً وقد اشتق اسم كربوكسيل من المقطع الأول لكلمة كربونيل والمقطع الآخر من الكلمة هيدروكسيل كما يلي :-



ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين  $sp^2$  ويوجد في مجموعة الكربوكسيل ثلات روابط قطبية هي الرابطة  $C=O$  الثانية والرابطة  $C-O$  الأحادية والرابطة  $O-H$

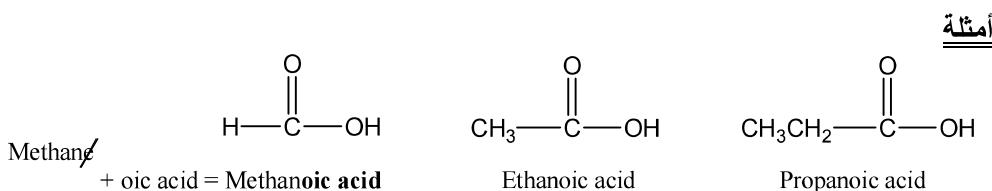


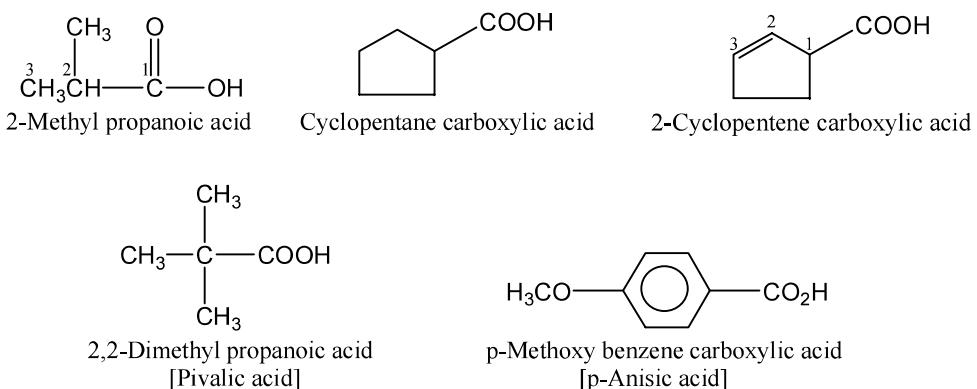
#### التسمية

##### اولاً / التسمية النظامية Systematic nomenclature

يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف e من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع oic ثم تتبع بكلمة acid وتسخدم الأرقام لتحديد موقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل .

عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقى فإنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألدهيدات حيث يسمى المركب الحلقى ثم يتبع بكلمة Carboxylic acid



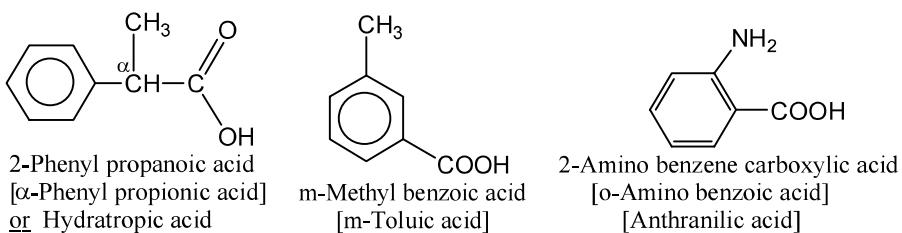


### ثانياً / التسمية الشائعة Common nomenclature

إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض Methanoic يعرف باسم Formic acid المشتق من الكلمة لاتينية تعني النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض Ethanoic acid يعرف باسم Acetic acid مشتق من الكلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا وتستخدم الأحرف  $\alpha$  ،  $\beta$  ،  $\gamma$  في تحديد موقع المستبدلات والجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها .

<u>structure</u>	<u>Common name</u>	<u>derivation of name</u>
HCO <sub>2</sub> H	Formic acid	تعني النمل → Formica
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acetic acid	تعني الخل → Acetum
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Propionic acid	(Gr) . Proto . تعني الدهن →
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	Butyric acid	تعني الزبدة → Butyrum
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Valeric acid	تعني زهرة الناردين → Valere
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	Caproic acid	تعني الماعز → Caper

وتسمى الأحماض الكربوكسيلية الأромاتية كمشتقات لحمض البنزويك كما يلي :-



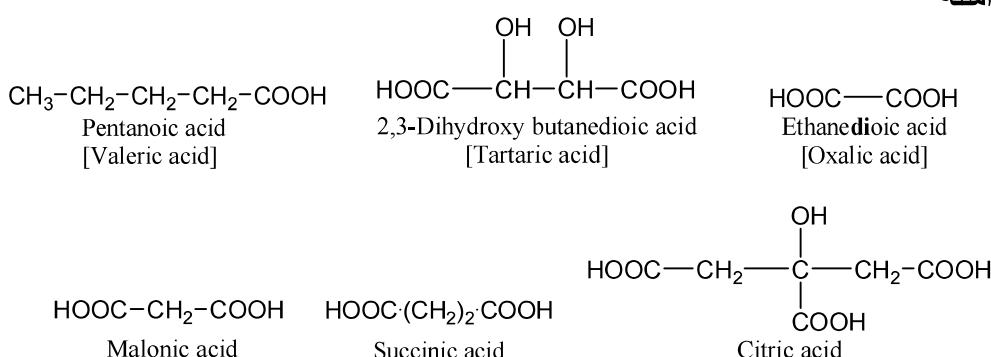
### التصنيف Classification

تصنف الأحماض الكربوكسيلية على عدة أسس هي :-

**1 - تصنيف يعتمد على عدد مجموعات الكربوكسيل الموجودة في جزيئاتها إلى :**

- أ- **أحماض أحادية الكربوكسيل Monocarboxylic acid** : وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية .
- ب- **أحماض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acid** : تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية .
- ت- **أحماض ثلاثة الكربوكسيل Tricarboxylic acid** : تحتوي على ثلاث مجموعات كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثة القاعدية .

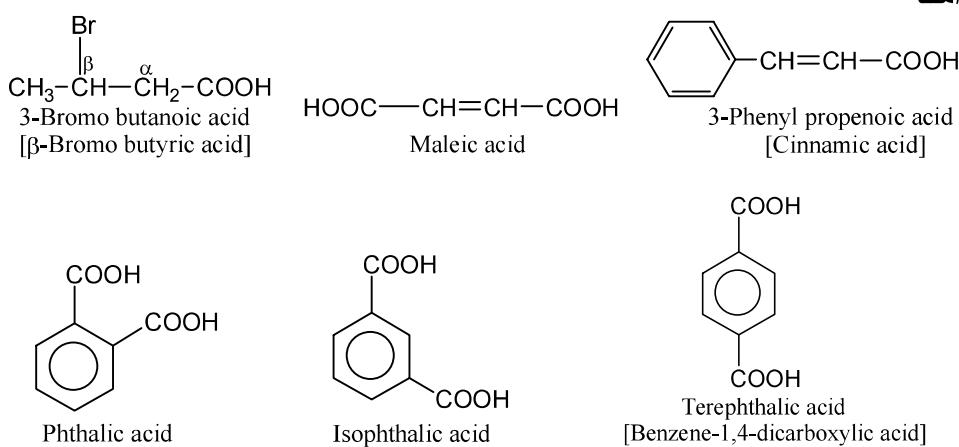
أمثلة



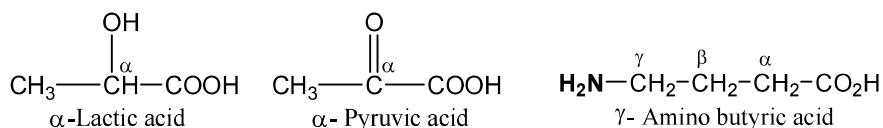
**2 - تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل :**

- أ- **أحماض كربوكسيلية اليفانية ( مشبعة و غير مشبعة )**
- ب- **أحماض كربوكسيلية أروماتية .**

أمثلة

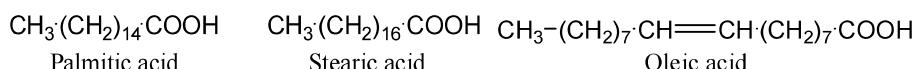


**3 - تصنيف يعتمد على المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها :** أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهذا ممثلة



#### ملاحظة

- تعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت .



#### تحضير بعض أهم الأحماض الكربوكسيلية

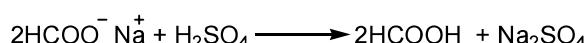
##### 1 - تحضير حمض الفورميك

الطريقة القديمة : نقطير النمل الأحمر بعد معالجته ببخار الماء .

الطريقة الحديثة : يحضر في المعمل بتقطير حمض الأكساليك مع الجلسرين .



ويحضر في الصناعة عن طريق تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع غاز أول أكسيد الكربون ومعالجة الملح الناتج بحمض الكبريتิก أو عن طريق الإماهة المحفزة Catalytic hydration لغاز أول أكسيد الكربون ويستخدم حمض الفورميك في حفظ اللحوم وحماية الجلد من التفسخ .



##### 2 - تحضير حمض الخليك

Ethanoic acid  
طرق القديمة :

أ- التقطير الإلافي للخشب .

ب- الأكسدة الجرثومية للسوائل الكحولية : تخمر السوائل الكحولية في وفرة من الهواء وبفعل الخميرة الهوائية يتآكسد الإيثانول إلى حمض الخليك .

