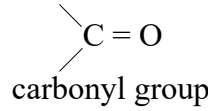


المركبات الكربونيلية البسيطة carbonyl compounds

المركبات الكربونيلية carbonyl compounds :

هي عبارة عن مركبات كيميائية عضوية تحتوي على مجموعة الكربونيل carbonyl group والتي تعتبر من أهم المجموعات الوظيفية العضوية.



تدخل المجموعات الكربونيلية في بنية الكثير من المركبات الدوائية والحيوية مثل الفيتامينات والهرمونات والحموض الأمينية والكربوكسيلية... الخ.

تعتبر مجموعة الكربونيل من المجموعات القطبية وذلك بسبب الفرق بالكهرسلبية بين ذرة الأكسجين والكربون، حيث تكون الكثافة الالكترونية منزاحة نحو ذرة الأكسجين كونه أكثر كهرسلبية من الكربون، مما يؤدي إلى تشكل شحنة جزئية سالبة على ذرة الأكسجين وشحنة جزئية موجبة على ذرة الكربون، وتكون الجزئية في هذه الحالة قطبية (ثنائي قطب).

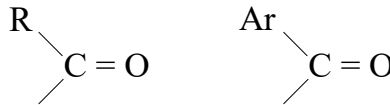


permanent polarization

الاستقطاب الدائم

مجموعة الأسيل:

عندما ترتبط مجموعة الكربونيل بجذر ألكيلي R أو أريلي Ar عندها تسمى بمجموعة الأسيل:

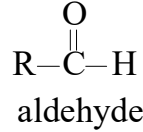


acyl groups

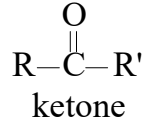
أشكال المركبات الكربونيلية البسيطة:

تعد الألدهيدات والكيونات والحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها من أهم المركبات الكربونيلية البسيطة، حيث تتفرع جميع هذه المركبات عن مجموعة الأسيل R-CO- كما يلي:

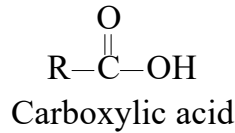
- **الألدهيدات Aldehydes**: تكون فيها مجموعة الأسيل مرتبطة بهيدروجين (أي أن مجموعة الكربونيل مرتبطة بجذر ألكيلي R أو أريلي Ar وذرة هيدروجين)، والصيغة العامة لها:



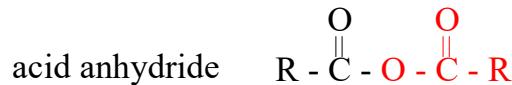
- **الكيونات ketones**: تكون فيها مجموعة الأسيل مرتبطة بجذر ألكيلي R أو أريلي Ar آخر (أي أن مجموعة الكربونيل مرتبطة بجذرين)، والصيغة العامة لها:



- **الحموض الكربوكسيلية Carboxylic acids**: تكون فيها مجموعة الأسيل مرتبطة بالمجموعة الهيدروكسيلية.



- **مشتقات الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Derivatives**: تكون فيها مجموعة الأسيل مرتبطة بمجموعات أخرى تحتوي على أزواج إلكترونات حرة (غير رابطة).



الألدهيدات والكيونات

Aldehydes and ketones

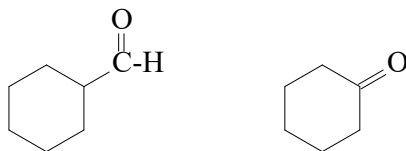
أشكال الألدهيدات والكيونات:

تتواجد الألدهيدات والكيونات في ثلاثة أشكال:

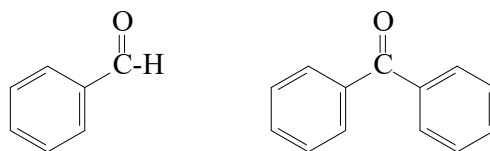
- أليفاتية aliphatic: وتكون فيها المجموعة الكربونيلية متصلة فقط بجذور أليفاتية.
مثال:



- حلقة أليفاتية aliphatic cycle: وتكون فيها المجموعة الكربونيلية متصلة بحلقة أليفاتية.
مثال:



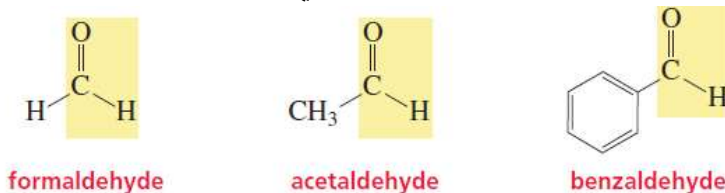
- أروماتية aromatic: وتكون فيها المجموعة الكربونيلية متصلة فقط بجذور أروماتية.
مثال:



تسمية الألدهيدات :Nomenclature of Aldehydes

1- التسمية الشائعة للألدهيدات : Common Nomenclature of Aldehydes

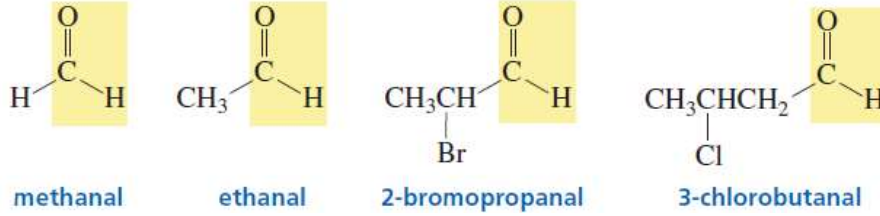
تسمى الألدهيدات البسيطة بأسماء شائعة كما في الأمثلة التالية:



2- التسمية النظامية للألدهيدات (IUPAC) : systematic name of aldehydes

تسمى الألدهيدات حسب قواعد IUPAC وفق الحالات التالية:

أ- في الحالة النظامية: نختار أطول سلسلة كربونية تحوي على المجموعة الألدهيدية، ويسمى الألدهيد باسم الفحم الهيدروجيني مضافاً إليه المقطع -al (بعد حذف الحرف e من آخره) بحيث تأخذ ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الألدهيد رقماً أصغرياً، وإذا احتوت السلسلة الكربونية على متبادلات أخرى فترتب بحسب التسلسل الأبجدي اللاتيني.

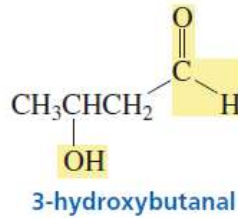


ب- إذا احتوت السلسلة الهيدروكربونية على مجموعة وظيفية أخرى هنا تأخذ المجموعة ذات الأولوية الأفضلية في بدء الترقيم إضافة إلى التسمية (أي تأخذ الرقم الأصغري في الترقيم).

تذكرة هامة: تأتي الأولوية في التسمية والترقيم حسب المجموعات الفعالة للمركب العضوي كالتالي:

- 1- Carboxylic acid and sulfonic acids
- 2- Ester
- 4- Nitrile
- 5- Aldehyde
- 6- Ketone
- 7- Alcohol
- 8- Amine
- 9- Alkene
- 10- Alkyne

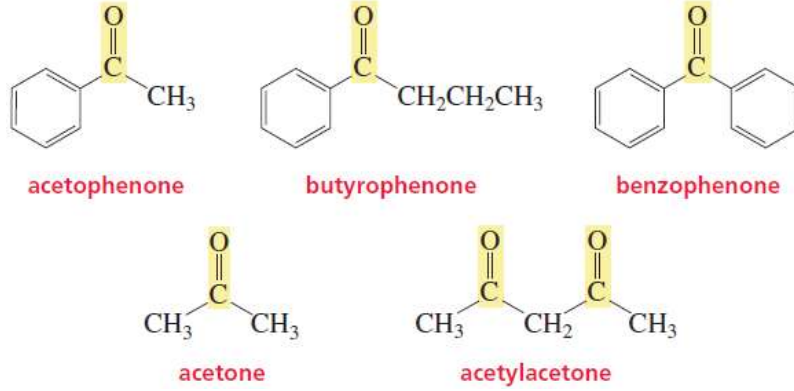
فمثلاً المجموعة الألدهيدية لها الأولوية عن الهيدروكسيلية لذلك يعتبر المركب الحاوي على مجموعتي الهيدروكسيل والألدهيد مركباً ألدهيدياً وليس كحولياً.



تسمية الكيونات :Nomenclature of ketones

- التسمية الشائعة للكيونات : Common Nomenclature of ketones

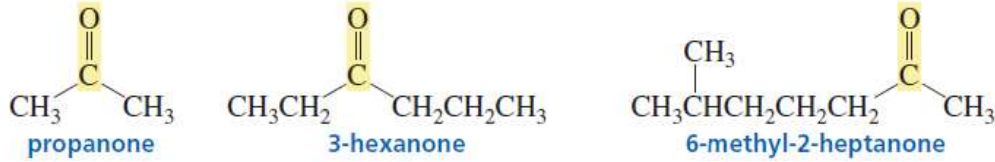
تسمى الكيونات البسيطة بأسماء شائعة كما في المركبات التالية:



- التسمية النظامية للكيونات (IUPAC) : systematic name of Ketones

تسمى الكيونات نظامياً حسب قواعد IUPAC وفق الحالات التالية:

أ- في الحالة النظامية: نختار أطول سلسلة كربونية تحوي على الزمرة الكيتونية، ويسمى الكيتون باسم الفحم الهيدروجيني مضافاً إليه المقطع -one (بعد حذف الحرف e من آخره) بحيث تأخذ ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الكيتون رقماً أصغرياً، وإذا احتوت السلسلة الكربونية متبادلات أخرى فترتب بحسب التسلسل الأبجدي اللاتيني.



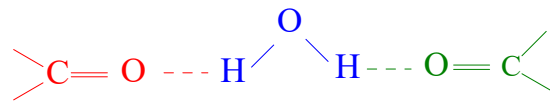
ب- إذا احتوت السلسلة الهيدروكربونية على مجموعة وظيفية أخرى هنا تأخذ المجموعة ذات الأولوية الأفضلية في بدء الترقيم إضافة إلى التسمية (أي تأخذ الرقم الأصغري في الترقيم).
 فمثلاً المجموعة الألدهيدية لها الأولوية عن الكيتونية لذلك يعتبر المركب الحاوي على مجموعتي الكيتون والألدهيد مركباً ألدهيدياً وليس كيتونياً، وهنا وفي هذه الحالة تعامل المجموعة الكيتونية كمستبدل ويسمى هذا المستبدل ب-oxo .



الخواص الفيزيائية للألدهيدات والكيونات:

Physical properties of Aldehydes and ketones:

- تمتاز الأدهيدات برائحة حادة ورائحة تتحول إلى عطرة بالتمديد ويطعم لاذع (حاد)، أما الكيونات تتميز برائحة وطعم طبيين (محببين).
- الأدهيدات والكيونات عبارة عن مركبات سائلة وصلبة ما عدا الفورم أدهيد يكون بحالة غازية، وغالباً تكون الأدهيدات والكيونات سوائل حتى الـ C₁₀ سوائل وفوق الـ C₁₀ في الحالة الصلبة.
- تتحل الأدهيدات والكيونات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة بالماء وذلك بسبب قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية قوية مع الماء، وتقل قابلية الذوبان مع ارتفاع الوزن الجزيئي اعتباراً من C₅.



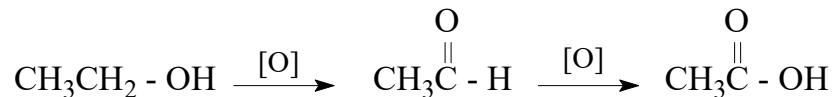
- تمتاز الكيونات بدرجات غليان أعلى من الأدهيدات الموافقة.
- تمتاز الأدهيدات والكيونات بدرجات غليان أعلى من الفورم الهيدروجينية الموافقة بسبب القطبية العالية التي تتمتع بها جزيئاتها.
- تمتاز الأدهيدات والكيونات بدرجات غليان أخفض من الكحولات والحموض الكربوكسيلية الموافقة، ويعود السبب إلى قدرة الكحولات والحموض الكربوكسيلية على تشكيل روابط هيدروجينية قوية بين جزيئاتها في حين هذه الصفة تكون ضعيفة عند الأدهيدات والكيونات.

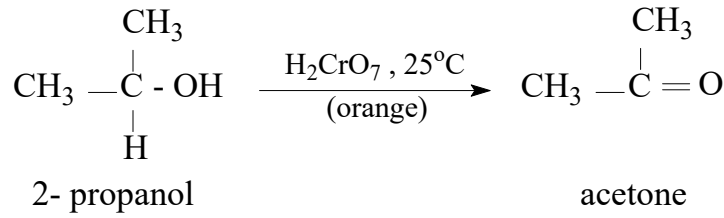
تحضير الأدهيدات والكيونات : Preparation of Aldehydes and ketones

تحضر الأدهيدات والكيونات بطرائق عدة، وسوف نستعرض أهمها:

1- أكسدة الكحولات : Oxidation of alcohols

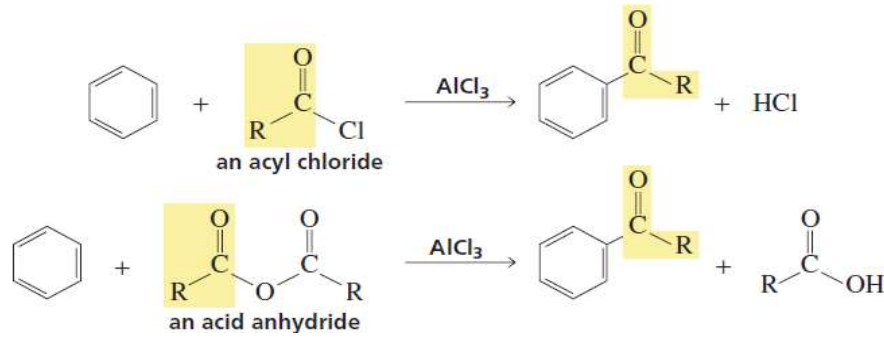
ذكرنا في بحث الكحولات أن الكحولات الأولية تتأكسد لإعطاء الأدهيدات أما الثانوية فتعطي الكيونات.
من الأمثلة:





2- من تفاعل فريدل-كرافتس (الأسيلة) (Friedel – Crafts reaction (Acylation)

يتم في تفاعلات أسيلة البنزن (فريدل - كرافتس) إدخال مجموعة الأسيل إلى حلقة البنزن العطرية وذلك بتفاعل كلوريدات الحمض chlorid acids أو بلاماءات الحموض الكربوكسيلية anhydrides مع البنزن بوجود حمض لويس، وفق التفاعل العام التالي:

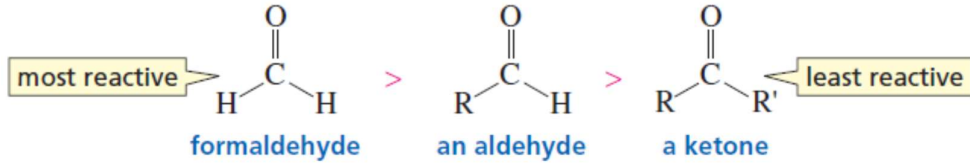


أهم التأثيرات التي تتحكم في فعالية مجموعة الكربونيل:

إن أهم التأثيرات التي تتحكم في فعالية مجموعة الكربونيل تتلخص فيما يلي:

1- التأثير التحريضي Inductive effect :

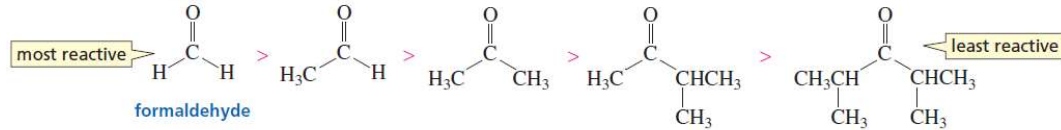
إن الفعالية النسبية لمجموعة الكربونيل في الأدهيدات والكيونات تتمثل بمقدار استقطابها والذي يجعل من ذرة الكربون ذات شحنة موجبة جزئياً. فمجموعة الكربونيل تزداد ثباتاً عندما ترتبط مباشرة بمجموعة ألكيلية وذلك لأن المجموعة الألكيلية دافعة (مانحة) للإلكترونات، لذلك فالكيونات أثبت (أقل فعالية) من الأدهيدات وذلك لارتباط الكيتون بمجموعتين ألكيليتين في حين أن الأدهيد ترتبط بمجموعة ألكيلية واحدة، أما بالنسبة إلى الفورم أدهيد والذي لا ترتبط فيه مجموعة الكربونيل بمجموعة ألكيلية فهو الأقل ثباتاً (الأكثر فعالية).



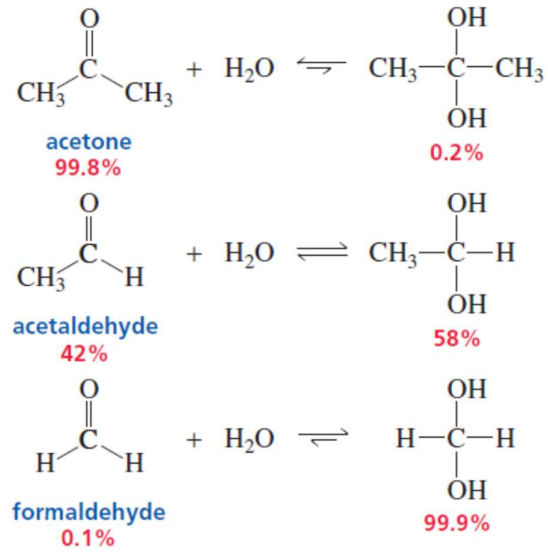
وعلى العكس من ذلك فإن ارتباط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل بمجموعة ساحبة للإلكترونات من شأنه أن يزيد من الفعالية.

2- تأثير المنع الفراغي Steric effect :

إن لطبيعة المجموعات المجاورة لمجموعة الكربونيل أثر على فعاليتها، فالمجموعات الكبيرة الحجم المرتبطة بمجموعة الكربونيل من شأنها أن تعيق أو تمنع إضافة أي مجموعة أو كاشف إلى مجموعة الكربونيل وبالتالي تصبح أقل فعالية. وهذا سبب آخر لكون الفورم ألدهيد أكثر فعالية من بقية الألدهيدات الأخرى، ولكون الألدهيدات بشكل عام أكثر فعالية من الكيونات. ومن هنا يمكن ترتيب المركبات الكربونيلية التالية حسب فعاليتها تبعاً لحجم المتبادلات المحيطة بمجموعة الكربونيل.



وتأكيداً للتأثيرات التي تتحكم بفعالية مجموعة الكربونيل (التأثير التحريضي و تأثير المنع الفراغي) نجد أن تفاعل الأسيتون مع الماء ذو مردود ضعيف جداً (0.2%) في حين أن تفاعل أسيت ألدهيد مع الماء ذو مردود أعلى بكثير (58%) وأيضاً تفاعل الفورم ألدهيد مع الماء ذو مردود ممتاز (99.9%). كما توضح المعادلات التالية:



انتهت المحاضرة