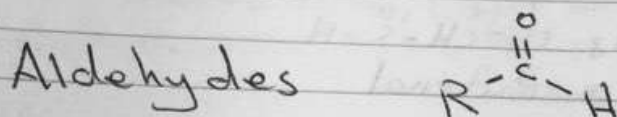


Aldehydes and Ketones

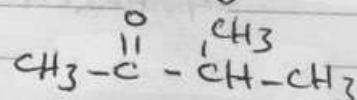
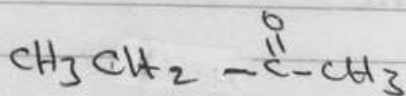
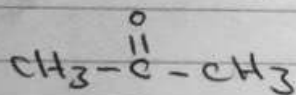
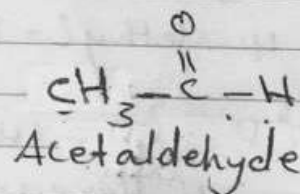
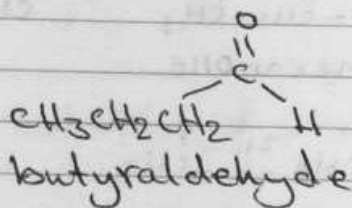
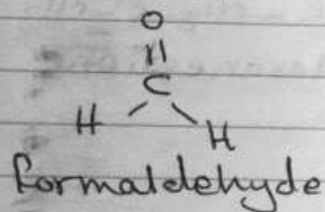
We begin our study of carbonyl compounds with the study of aldehydes and ketones (the aldehyde / ketone oxidation level)

- Carbonyl compounds are molecules containing the carbonyl group, $C=O$. These include



* Nomenclature of aldehydes and ketones :-

1- Common names are used for the simplest aldehydes and ketones.



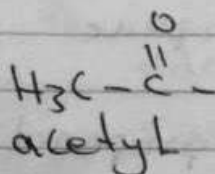
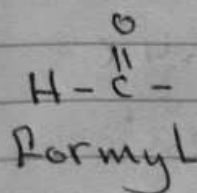
Acetone

Ethyl Methyl Ketone

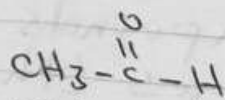
Isopropyl methyl ketone

dimethyl ketone

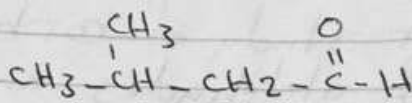
- Common names are also used for carbonyl-containing substituent groups, which are known collectively as (acyl) groups:



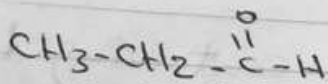
* Aldehydes (IUPAC)



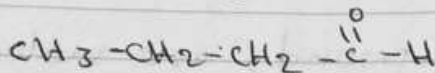
Ethanal



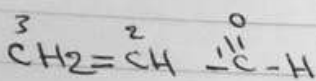
3-Methyl butanal



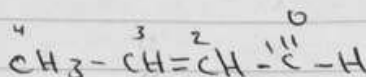
propanal



Butanal

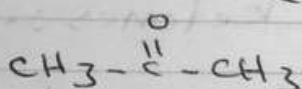


2-propenal

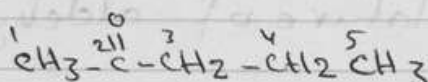


2-Butenal

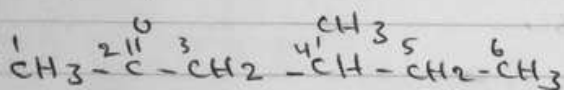
* Ketones (IUPAC)



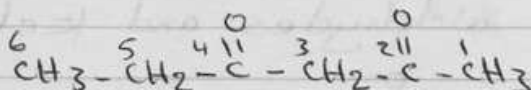
propanone



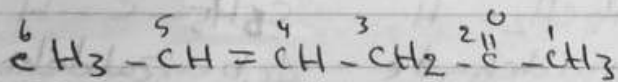
2-pentanone



4-Methyl-2-hexanone



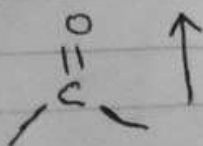
2,4-Hexanedione



4-Hexen-2-one

* physical properties of Aldehydes and Ketones

- Aldehydes and Ketones are polar molecules because the C=O bond has a dipole moment:-

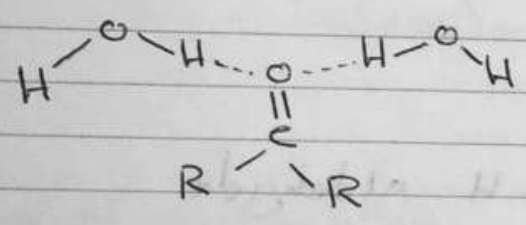


For acetone B.P = 56.5°C

For propene B.P = -47.4°C

For - propanol B.P = 82.3°C

- Their polarity makes aldehydes and ketones have higher boiling point than alkenes of similar molecular weight.
- Aldehydes and ketones are not hydrogen bond donors (they can't donate a proton); therefore, they have lower boiling points than alcohols of similar molecular weight.
- Aldehydes and ketones are hydrogen bond acceptors: this makes them have considerable solubilities in water.

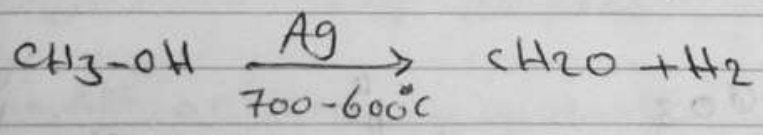


Ketones such as acetone are good solvents because they dissolve both aqueous and organic compounds. Recall that acetone is apolar, aprotic solvent.

preparation of aldehydes and ketones

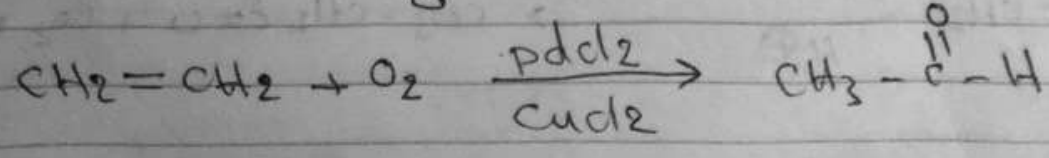
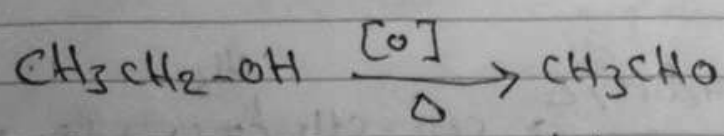
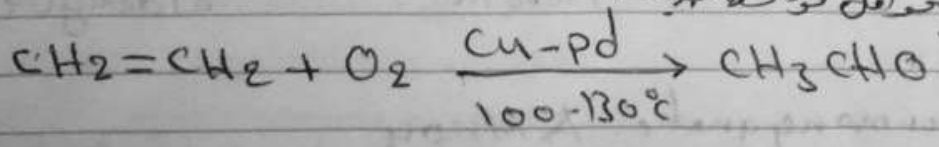
1- Formaldehyde:

هو الألبان الوسيط الموجود في الحليب الفازع عند درجة حرارة الغرفة

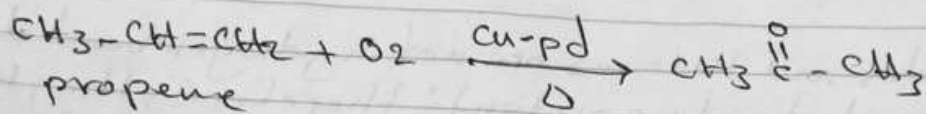


2- Acetaldehyde

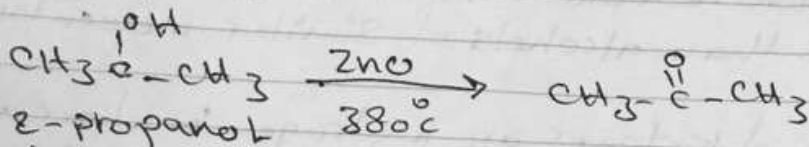
مخرج الصناعة بالدرجة الأولى
أحد المنتجات الثانوية لصناعة الإيثانول



3. Acetone



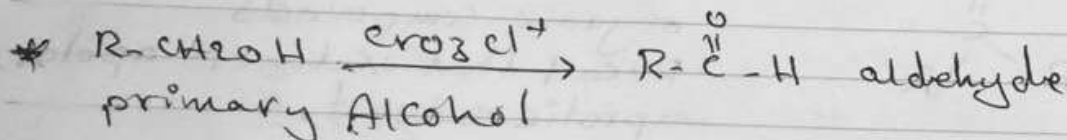
propene



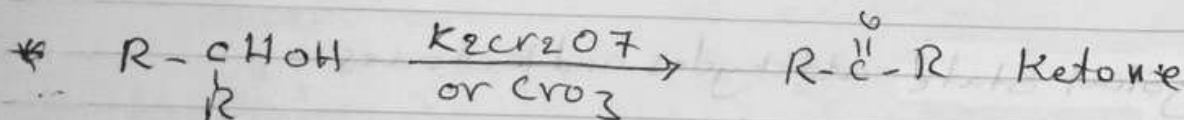
2-propanol

ويعمل الألكينات والكسرات بنوع خاص ...

1. Oxidation of Alcohols

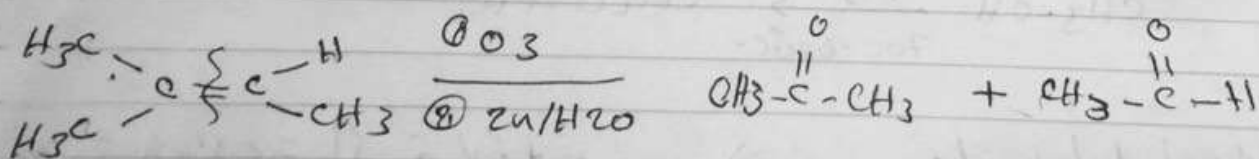


primary Alcohol



secondary alcohol

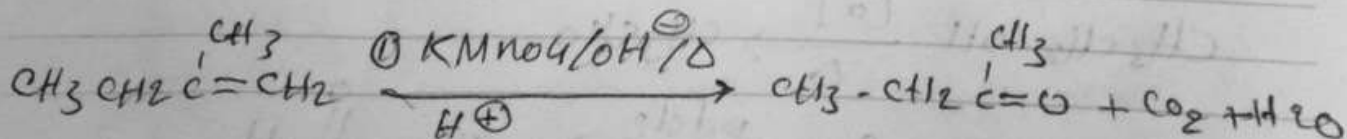
2. Ozonisation



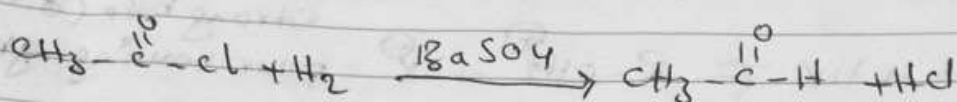
Ketone

aldehyde

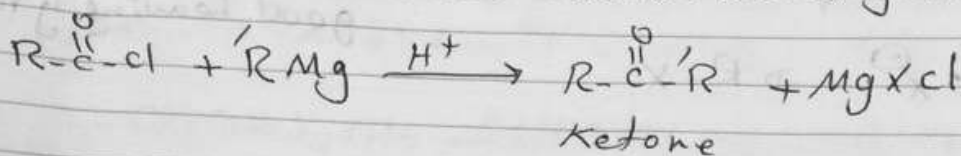
3. potassium permanganate KMnO_4



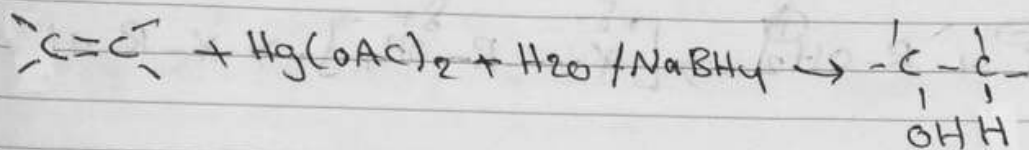
4. Reduction of acid chloride



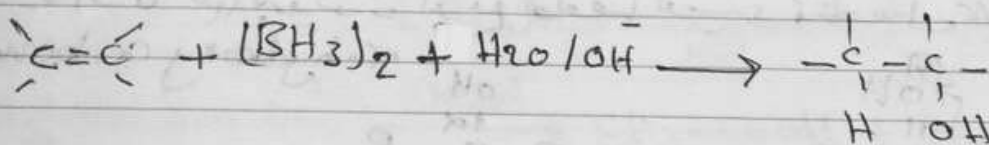
5. Reaction between acid chloride and Grignard



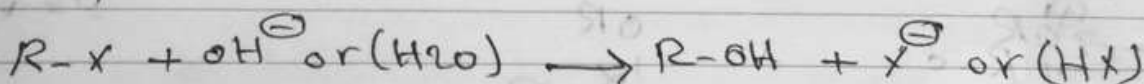
6. Markovnikov addition



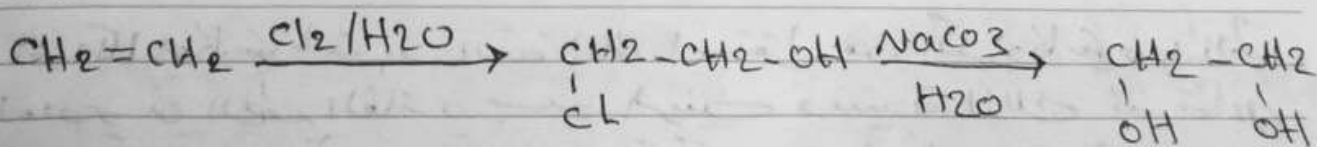
7. Anti Markovnikov



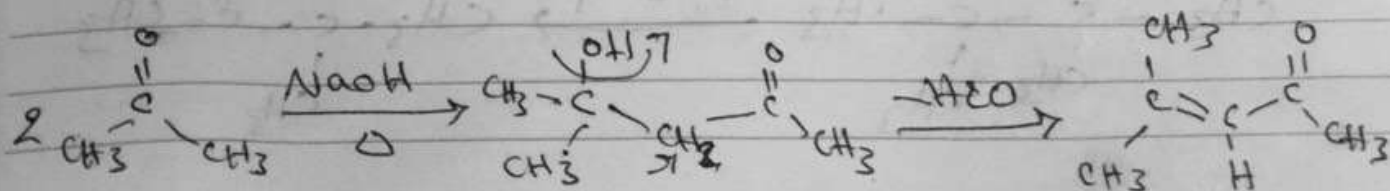
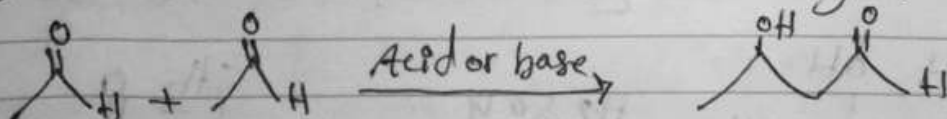
8. Hydrolysis of alkyl halides



ex:



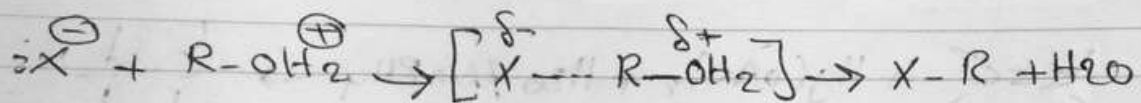
9. Aldol condensation (an aldehyde or ketone or Alcohol)



Mechanism \rightarrow S_N1

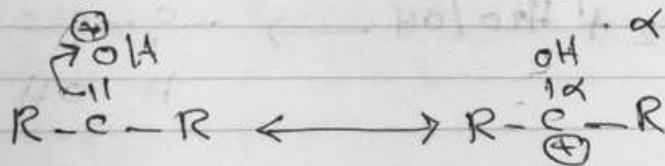
- ① $R-OH + HX \rightleftharpoons R-OH_2^+ + :X^-$ Strong base (difficult)
poor leaving group
- ② $R-OH_2^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O$ weak base [Easy]
good leaving group
- ③ $R^+ + :X^- \rightarrow R-X$

S_N2

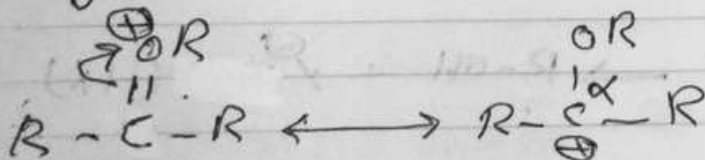


* Chemical Reactions:

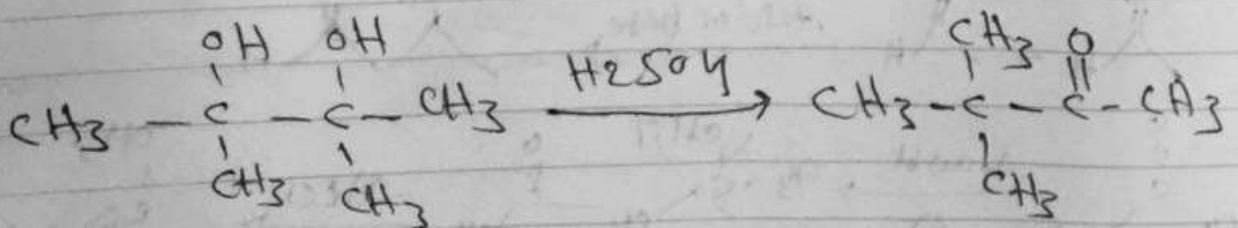
كما نرى الألدريدات والكيتونات تتفاعل مع هيدروكسيد الكاربونيل عند ذوبانها في البروتون أو مع هالوجين ليصبح OH_2^+ α -hydroxy carbonation



وإذا استبدلنا البروتون الكاربي بنجمرة الكبريت α -Alkoxy carbonation كما



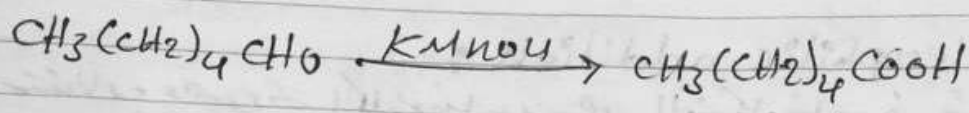
إن الكاربوكسيلات (البنوة) أكثر استقراراً من الكاربوكاتيونات (الكاتيونات) العادية في الطور الغازي بسبب الرنين ونتيجة لذلك كند تفاعل الابرول تحت ضغط عالٍ في تفاعل فريزل فاردون وبنسبة اعادة ترتيب الكاربوكاتيون، المتكون ليصبح الكاتيون، ببقية والمثال يوضح ذلك:



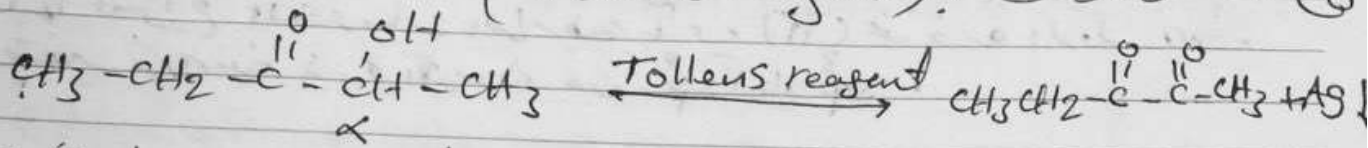
الكحوليات (Ketone & aldehyde) أقل قابلية من الكحوليات

1- Oxidation reaction =

تتأكسد الكحوليات بسهولة وتعتبر أضعف كاربوكيلية أما الكيتونات فلا تتأكسد إلا تحت ظروف قاسية لأن الكربون يتنجس بالأكسجين (C-C) ومن العوامل المؤكسدة المستخدمة لأكسدة الكحوليات $KMnO_4 / HNO_3$

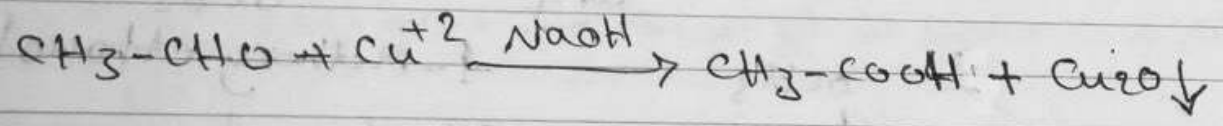


① كاشف تولين (Tollens reagent):

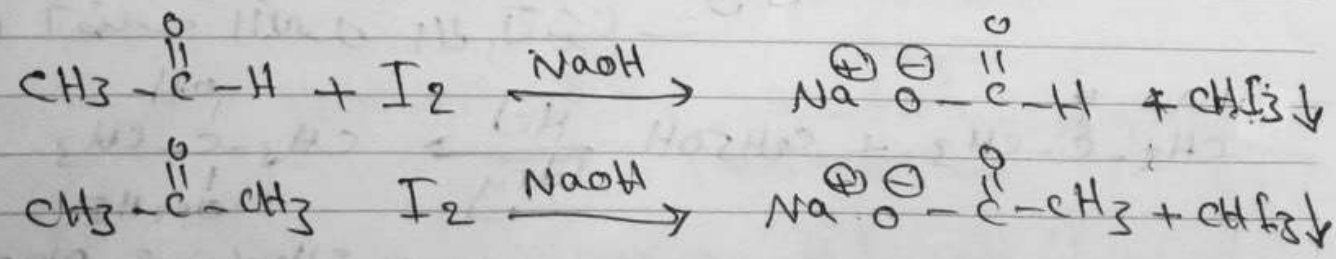


2-Hydroxy-3-pentanone
(α -Hydroxy)

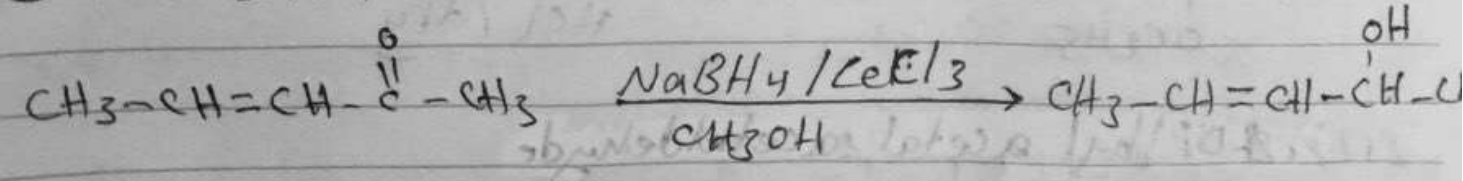
② كاشف فehling (Fehling reagent):



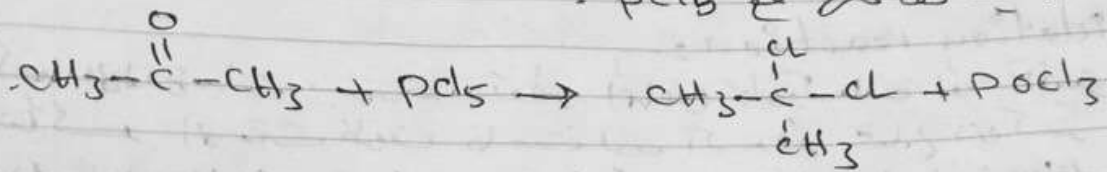
③ اختبار اليودوفورم (Iodoform test):



② Reduction reaction



* عكس اتجاه ذرة الاوكسجين في الالديهايد والكيتونات بهذات الكور
 عن طريق تفاعل مع PCl_5

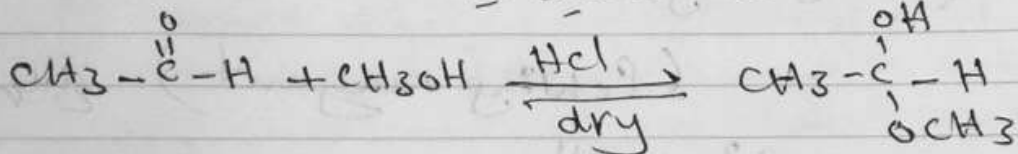


3-Nucleophilic addition :-

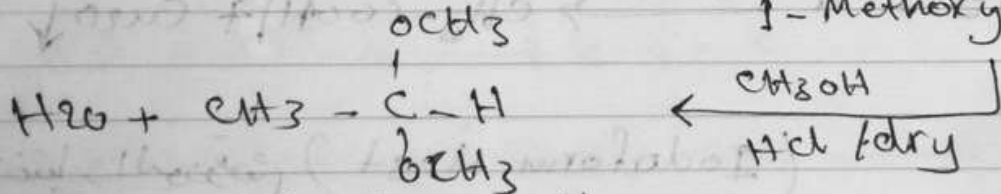
تسمية لامتصاص مجموعة الكاربونيل في ايم الشوكلوصل ذرة الكربون
 حموية لا تفاعل في متوك وهدر فمجموعة متوية) ونشأ رابط
 عدتها قتراع الكثر نك الرابطة بالى (II) نحو ذرة الاوكسجين
 وتغير تهجين ذرة الكربون من sp^2 الى sp^3 .

1- Addition of Alcohol

(A) اضافة الكحول للالديهايد

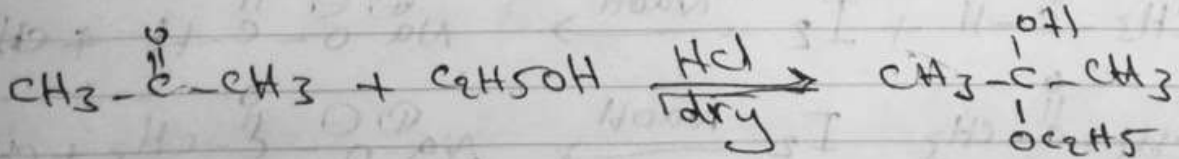


1-Methoxy ethanol

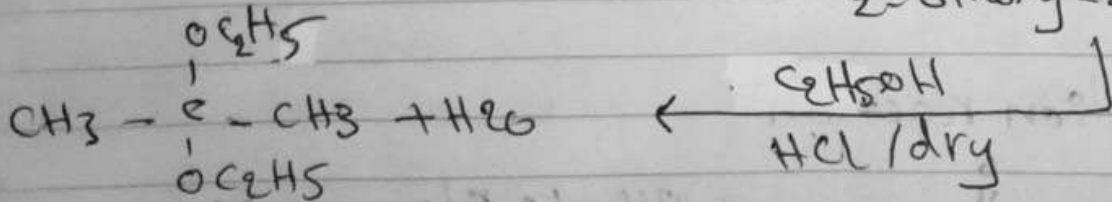


1,1-Dimethoxy ethane

(B) اضافة الكحول الى الكيتون

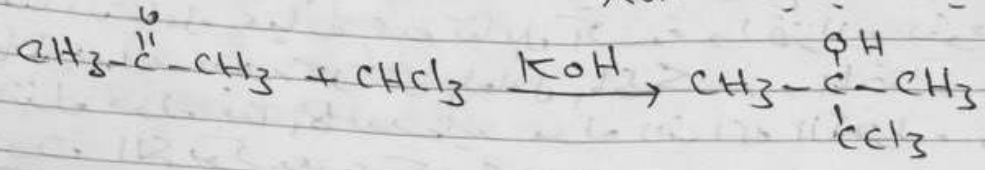


2-Ethoxy-2-propanol



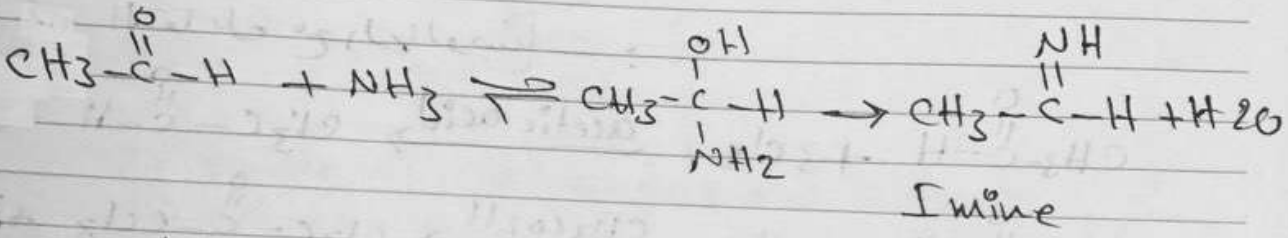
2,2-Diethoxy propane

② إضافة الكلوروفورم :- يضاف $CHCl_3$ مع محلول الكاربونيل في الأسيون بوجود KOH

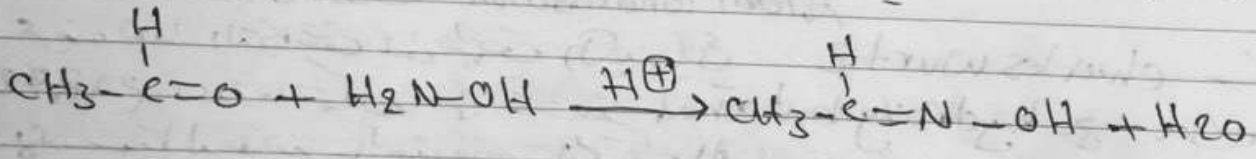


③ إضافة الأمونيا Addition of ammonia

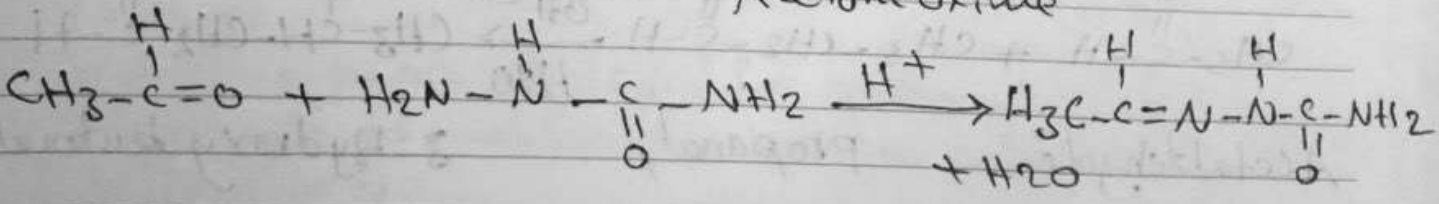
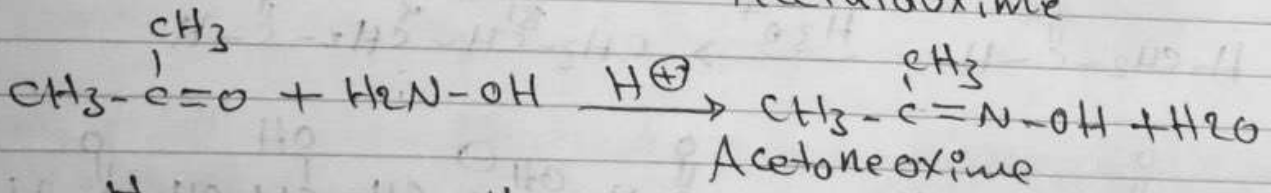
تتفاعل الألدريدات مع الأمونيا والكتونات لتكوين مركبات من ال (Imines) وهي مركبات تتميز بفترة نصف بقاى ر كجف وتتأثر بسرعة بالماء وتتفكك إلى مركب الكربونيل الأصيل.



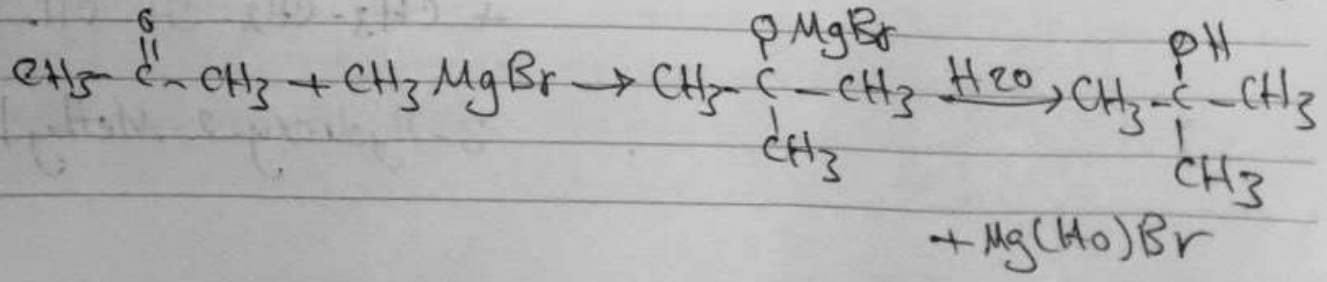
④ إضافة مشتقات الأمونيا :- تتفاعل مشتقات الأمونيا مع الألدريدات والكتونات وتعتبر ذواتي بلورية ذات درجة انصهار عالية



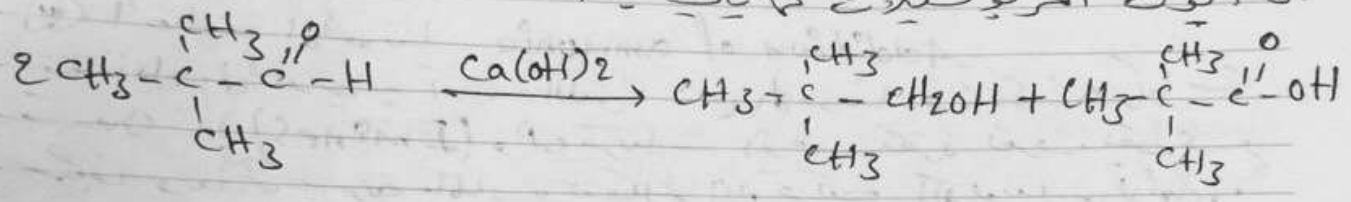
Acetaldoxime



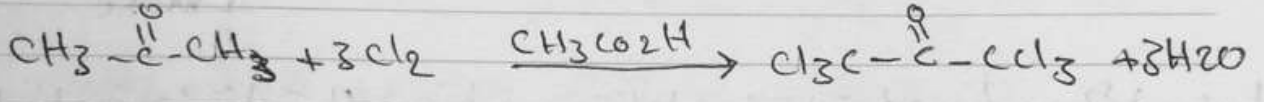
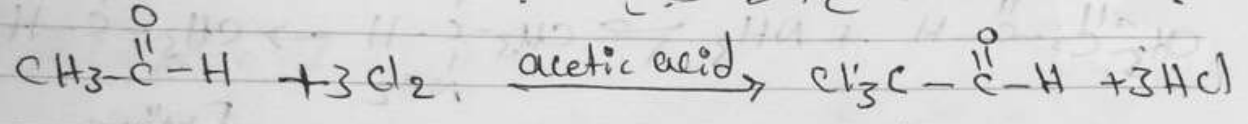
⑤ إضافة كاتيونات كبريتيد (يستخدم في كسر الكسرات من كبريتيد الكاربونيل)



⑤ Cannizzaro reaction: عند تسخين التيريبايد لا يتأكسد
 كما أنه في عموده كما تدعى مركبته ينتج طافصن كما يتبين
 وهذا التفاعل عبارة عن تفاعل آكسدة واختزال يقوم فيه
 الألدريد بايد بدونه كل من العامل المؤكسد والمختزل حيث
 يختلص منه قن الألدريد مع أنه أيضا له الأوكسدة ويتأكسد
 إلى أيون الكربوكسيد كما يلي:

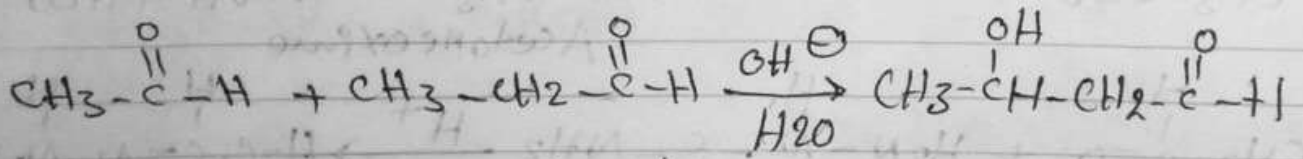
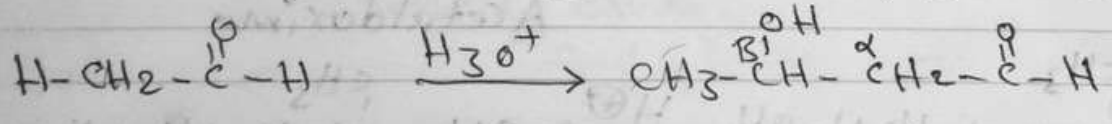


٤ - التفاعل مع الهالوجينات:

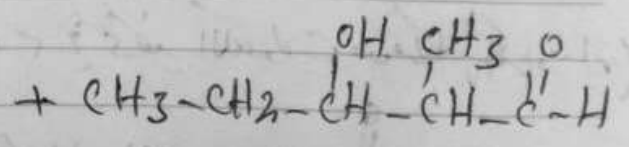


٥ - تكاثف الألدول Aldol condensation

عرف هذا التكاثف عن طريق الكيميائي Charles Wurtz سنة 1872م عندما تمكن من تحضير 3-hydroxybutanal من
 الأسيالدهايد بالاصناف الكيمياء التحققت



Acetaldehyde propanal 3-Hydroxybutanal



3-Hydroxy-2-Methylpentanal