CARBONYL COMPOUND

 O

وهي المركبات التي لها الصيغة العامة R—C—R

When R : Alkyl or Aryl group

أما R فهي أما ذرة H أو مجموعة R أو Ar

وعلى اساس وجود R في حالة كونة H أو R أو Ar فأن هذه المركبات تقسم الى نوعين:-

CARBONYL COMPOUND

 Ketone Aldehyde

 O O

 R—C—R O R—C—H

والمجموعة الفعالة هي مجموعة الكاربونيل -C-

الالديهايدات والكيتونات تتشابهان بالخواص وتختلفان بما يلي:-

1. الالديهايدات تتأكسد بسهوله بينما الكيتونات تتأكسد بصعوبة .
2. الالديهايدات أكثر فعالية من الكيتونات تجاه الإضافة النيكلوفيلية .

 - + R

الاصرة C O قطبية

 R

***NOMENCLATTURE***

نظام التسمية حسب IUPAC وممكن الاسم الشائع بالنسبة للالديهايد

 O

نختار اطول سلسلة بحيث تاخذ رقم –C (1) والتسمية نفس الالكان مع استبدال e- بــ al O

H—C—H Formaldehyde (Methanal)

 O

CH3C—H Acetaldehyde (Ethanal)

 O H

 CH3—CH—C—H Propionaldehyde (Propanal)

H—C—O

 CHO

 Benzaldehyde

 NO2

P-Nitrobenzaldehyde CH3

 CHO

 OH P-Tolualdehyde

 Salicyldehyde CHO

أما ألكيتونات O

CH3—C—CH3 Acetone (propanone)

 O

CH3—CH2—C—CH3 Butanone

 O

 Acetophenone C—CH3

 O

 Benzophenone C

 NO2

 O

 C CH3

3-Nitro-Ꞌ4-Methylbenzophenone

 O

 CH2—C—CH3

1-Phenyl-2-propanone

 الخواص الفيزيائية Physical properties

* مركبات الكاربونيل مركبات قطبية بسب قطبية الاصرة C==O
* ليست لها القابلية على تكوين اواصر هيدروجينية بينية ولذللك درجات. الغليان اقل من الكحولات والحوامض الكربوكسيلسة المقابلة لها .
* ذرات كاربون فانها لها القابلية على الذوبان في الماء.

Preparation

(1)-preparation of Aldehyde

(a)Oxidation

 O

 R—CH2OH [O] R—C—H

Ar—CH3 [O]Ar—CHO

 ArCH3 Cl2hv Ar—CH2Cl H2O Ar—CHO

CH2Cl Br CH3 Br

hv

CL2

 O

CaCO3 C—H Br

H2O

aceticanhydryde

 CrO3 CH3 NO2

 OCOCH3

 C—H NO2

 OCOCH3

 O

C—H NO2 H+ H2O

(1)-Reducation of Acid chloride

 O O O

AiAlH (OBU-T)2

 R—C—Cl or Ar—C—Cl R—C—H

 O

 Ar—C—H

 O

AiAlH (OBU-T)2

NO2  C—Cl NO2

H—C

 O

P-Nitrobenzaldehyde P-Nitrobenzoylchloride

Preparation of Ketones

(1)-Oxidation of secondary alcohols

 O OH

CrO3

 R—CH—R R—C—R

K2Cr2O7

 CH3 CH3

 K2Cr2O7

 H2Cr2O2 H

 O OH

 CH CH

CH3 CH3 CH3 CH3

 Menthol

 Menthane

(2)Friedel Crafts acylation

 O O

 R—C—Cl +Ar—H AlCl3 R—C—Ar

(3)Reacation of acid Chloride with organic copper

 R

 R—Lix CuX R—Cu—Li + R—COCl

 or

 ArCOCl

 O

 R—C—R(or Ar)

CARBOXYLIC ACIDS

 O

Compounds which have the general formula R—C—OH Named Carboxylic acid .

 O

These compounds contain the carboxyl group –C—O—Attached to hydrogen (HCOOH); an Alkyl group or Aryl group

 O

H—C—OH Formic acid

 O

R—C—OH Aliphatic acid

Ar—C—OH Aromatic acid

 O

 In common names of carboxylic acid used α,β, to Indicate the position of Attachment

 O

 C—C—C—C—C—OH

If there are 4C then the name is Butyric

 O

CH3—CH2—CH2—C—OH

{(5C) Valeric}

{(6C) Caproic}

 {(8C)Capryic}

وهكذا

 COOH

CH2CH2CH2COOH

Benzoic acid phenyl butyric acid

COOH COOH

 2ON

 CH3

NO2 m—Toluic acid

2,4—Di nitro benzoic acid

THE IUPAC NAMES

(1)The longest chain carrying the carboxyl group is considered the parent structure ,and by replacing the –e of corresponding alkane with –oic acid is named .

(2) The position of a substituent is indicate as usual by number.

(3) The carboxyl carbon is always considered as C—L .

(4) Salt is named as following

Cation +name of the acid with the ending –ic acid change to

--ate .

 O

CH3—CH2—CH2—CH2—C—OH Pentanoic acid

 O

 CH3—CH2—CH—C—OH

2-Methyl butanoic acid

 O

 CH3—CH—CH2—C—OH

 Cl

3-(P-chloro phenyl )butanoic acid

 COONa

(CH3COO)2Ca

Calcium acetate

Sodium benzoate

CH2—CH2—C—OK Pottasuim2,3-Dibromo propanoate

Br Br O

Physical Properties

Carboxylic acid molecule is polar and can form hydrogen bonds with each other and with other kinds of molecules.

The aliphatic acid with 4 or lees Catoms are miscible with water A 5 C party soluble and the higher are Insoluble.

Carboxylic acids are soluble In non polar or lees polar solvents like Ether Alcohol , Benzene.

These very high Boiling points are due to the fact that the pair of carboxylic acid molecules are held together by two hydrogen bonds

 O:\\\\\\\\\\\\\\\\\H—O

R—C C—R

 O—H \\\\\\\\\\\\\\\:O

The odors of lower aliphatic acid sharp and higher acid have little odor because of their low volatility.

SALTS OF CARB. ACIDS

RCOOH + NaOH R—C—ONa + H2O

In soluble in water O soluble in water

The interconversion of acid and their salts may be used in two important ways:

(1)Identificatio (2) September

We can separate the acid from non-acid compounds by taking advantage of its solubility and their insolubility in aqueous base.

Preparation of CARB. Acid

1. Oxidation of primary alcohols

H+

 RCOOH Insol in water

KMnO4 + R—CH2—CH R—C—OK + MnO2 + KOH

Purple solublein water

والعوامل المؤكسدة KMnO4 و K2Cr2O7 واحيانا نستخدم acid or base

 CH3 CH3 O

CH3—CH—CH2OH KMnO4 CH3—CH—C—OH

Butyric acid

2)Oxidation of alkyl benzene

 O

Ar—R KMnO4 Ar—C—OH

K2Cr2O7

 NO2

P—N.bezoic acid

 K2Cr2o7  CH3 O2N

H2SO4 heat

 COOH

The side chain is oxidized down to the ring only a carboxyl group remaining to indicate the position of the original side chain.

3)Carbonation of Grignard reagent

 O

 R—X Mg RMgX CO2 R—C—OMgX H+ RCOOH

 O O O

R—Mg—X + C R—C—OMgX H+ R—C—OH + MgX+

 Magnesium salt O

CH3 CH3 Br

CH3 Br2  CH3

 CH3 CH3

 MgBr CH3 COOH Me

Me

CO2

Mg

 Me Me Mo

H+

Dry eth

4)Hydrolysis of Nitriles .

 Aliphatic nitril R—C N

 Aromatic nitril N Ar—C

 CH2Cl CH2CN CH2COOH

 NaCN 70%

 + NH4+

H2SO4

Reflue

 Phenylacetonitril phenyl acetic acid

n—C4H9Br NaCN n—C4H9CN NaOH n—C4H9—C—ONa

aq.alc

 Pentane nitril O

N2+ x- COOH

H2SO4

 CN

150C0

Diazonium salt

5) Malonic ester Csynthesis of acid.

 O

 C—OC2H5

 H—CH

 C—O—C2H5

 O

 Ethyl Malonate Contains α—hydrogene to Carbonyl groups and particularly acidic

 COOC2H5

H—CH(COOC2H5)2 + C2H5ONa Na—CH +C2H5OH

 COOC2H5

 COOC2H5

Soduimethyl malonate +RX R—CH

 COOC2H5

 Ethyl alkyl malonate

 COOOH

 R—CH2—COOH + CO2 heat R—CH + H+

140

 COOOOH H2O

Mono Substituted acetic acid

REACTIONS OF ALD.AND KET.

Oxidationأ)ألأكسدة

تتأكسد ألألديهيدات بسهولة أكبر من الكيتونات لاحتوائها على ذرة الهيدروجين ومتصلة بال

--C--

O

بيمنا في الكيتونات تتصل ذرة الكاربون

C—C—C

 O

KMnO4 , K2Cr2O7وألألديهايدات تتأكسد بعوامل عديدة

وكذلك أيون الفضة الذي يحتاج الى وسط قلوي (قاعدي) والذي يستخدم هنا الامونيا لأحتواء او اذابة اوكسيد الفضة الغير ذائب .

وهذا النوع من الكسدة يستخدم للتمييز بين الالديهايدات والكيتونات لنه يؤكسد الالديهايد فقط ويعطي راسب من فلز الفضة على شكل مرآة على جدران انبوبة الاختبار ولذلك يسمى كشف المرأة الفضية وهو يؤكسد الالديهايدات فقط ولا يستطيع اكسدة الاصرة المزدوجه والكشف يسمى كشف تولن نسبة الى العالم تولن

O

 Tollen's Reagent

R—C—H + Ag(NH3)2OH R—C—ONH4 + Ag + H2O

 Colorless salt silmirror

O

 ملح محلول عديم اللون

H—C—H + Ag(NH3)2OH H—C—ONH4B +Ag + H2O

 O

R—C—R +Ag(NH3)2OH N.R

 O O

CH3-CH CH—C—H +Ag(NH2)3OH CH3—CH CH—C—ONH3

Methyl Ktoneب)

 C—

 O

 المجاورة لمجموعة الكاربونيل بواسطة CH3 تتأكسد مجموعة

 ليكون اليودوفورم كراسب اصفر ويسمى هذا الكاشف بكشف OI- وخاصة OX-

الهالوفورم (اليودوفورم) وهو لا يؤكسد الاصرة المزدوجة .

 مجاورة --CH3 يستخدم لتميز وجود

 O O

CH3—C—CH3 KOI CH3—C—OK + CHI3 + KOH

 راسب اصفر

Acetaldehyde ومن الألديهايدات تستجيب له فقط

 O O

CH3—C—H + 3KOI H—C—OK + CHI3+ KOH

 CH3 O CH3 O

CH3—C CH—C—CH3 KOI CH3—C CH—C—OK +CH3+KOH

60CO

1. Reaction
2. Reductive to alcohol.

 O

H2

 CH3—C—H CH3—CH2—OH

Ni,Pd

 O OH

H2

CH3—C—CH3 CH3—CH—CH3

Pt

 O OH

Ni

H2

 CH3—CH—CH2—CH2—CH2

اختزال كامل للآصرة والكاربونيل

H2

Ni

 OH

Zn(Hg)

 CH3—CH­2—CH2—CH3

يعطي هايدروكاربون

HCl conl

أختزال كامل يسمى تفاعل

Clemens

CH3—CH CH—C—H

Crotonaldehyde

NH2—NH2

 CH3—CH2—CH2—CH3

Base

بسمى WOLFF-KISHNER

 H

NH3

 CH3—CH2—CH2—C—NH­­2

3)Addition of Ggriynard

H2O

 C O + R—MgX C—Omg C—OH

 R R

4)Addition of Cyanide

H+

 C O +CN- C—OH

 CN

Cyanohydrine

5)Addition of derivatives if ammonia

C O + Y—NH2 C N—Y + H2O

راسب

C O + NH2OH + C N-OH +H2O

H

Hydroxylamine Oxime

H+

NH2.NHC6H5 C N—NH.C6H5

Phenylhydrazinc

 NH.NH2

NO2

 C O + NO2

 C N—NH—

NO2

 hydrazone

 NO2

 2,4—Dinitrophenyl hydrazine

وهو يستخدم للكشف عن مجموعة الكربونيل

 O

H+

 C O + NH2.NHCONH2 C N.NH—C—NH2

 Semi carbazide

6) Addition of alcohols

 C O + 2R\OH C—OH C—OR\

 OR\ OR\

للألديهايدات فقط

REACTION 7) CANNIZZRO

α--Hوهو يستخدم في حالة عدم احتواء الألديهايد على

50%NaOHويستخدم للالديهايدات ألأليفاتي والأروماتية وتستخدم قاعدة قوية

**50%NaOH**

2H—C—H H—C—O- + CH3OH

Room Temp.

 CHO COO- CH2OH

2

**50% KOH**

 +

Cl

 Cl Cl

α فيحصل —H وأذا كان هناك مولين من ألديهايدين مختلفين لا يحتويان على

Crossed Canmizzaro

 CHO CH2OH

 O

50%NaOH

 + HCHO + H—C—O-

65C0

8) Aldol condensation

α —H وهو يستخدم للتكاتف بين الالديهايدات والكيتونات التي تحتوي على

--C--بالنسبة لل

 O H O OH O

CH3—C—CH3 + CH2—C­—C­H3 CH­­3–C—CH2—C—CH3

 CH3

 CH3 O

--H2O

 CH3—C CH—C—CH3

CrossdAldol واذا كانت الالديهايدات والكيتونات مختلفة يسمى

9) Perkin condensation

 CHO

 H O

 O

CH3—C--ONa

 CH2—C

 + O

 CH3—C

 O