بسم الله الرحمن الرحيم

سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

جوهر كيمياء الكربونيل

تأليف

جون جونز

ترجمة

أ.د. حسن بن محمد الحازمي
أستاذ الكيمياء العضوية

د. أسامة سيد كرامة
أستاذ الكيمياء العضوية المشارك

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الملك سعود

(منشورات أكسفورد العلمية)

النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود
ص.ب ٦٨٩٥٣ - الرياض ١١٥٣٧ - المملكة العربية السعودية

ⓒ **جامعة الملك سعود، ١٤٢٩هـ (٢٠٠٨م)**
هذه الترجمة العربية مصرح بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب.
Core Carbonyl Chemistry
By: John Jones
© Oxford University Press, New York 1997.

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

جونز، جون
جوهر كيمياء الكربونيل / جون جونز؛ حسن الحازمي؛ أسامة كرامة – الرياض، ١٤٢٩هـ
١٧٦ ص، ١٧×٢٤ سم
ردمك : ٣ – ٣٠٢- ٥٥- ٩٩٦٠-٩٧٨
١- الكيمياء العضوية أ. الحازمي، حسن (مترجم) ب. كرامة، أسامة (مترجم) ج. العنوان
ديوي ٥٤٧ ١٤٢٩/٢٤٢٦

رقم الإيداع : ١٤٢٩/٢٤٢٦
ردمك : ٣ – ٣٠٢- ٥٥-٩٩٦٠- ٩٧٨

حكمت هذا الكتاب لجنة متخصصة، شكلها المجلس العلمي بالجامعة، وقد وافق المجلس العلمي على نشره – بعد اطلاعه على تقارير المحكمين – في اجتماعة السادس للعام الدراسي ١٤٢٨/١٤٢٩هـ، المعقود بتاريخ ١٤٢٨/١٢/١هـ الموافق ٢٠٠٧/١٢/١١م.

النشر العلمي والمطابع ١٤٢٩هـ

مقدمة السلسلة للمحرر

Series Editor's Foreword

إن مجموعة الكربونيل هي المجموعة الوظيفية الأكثر شيوعًا في الكيمياء العضوية (في الألدهيدات، الكيتونات، الحموض، الإسترات، الأميدات وغيرها) وعليه فإن فهم وإدراك فعاليتها الأساسية يمكن تقسيمه فقط إلى قسمين – الإضافة النيوكليوفيلية وفعالية ذرة هيدروجين-ألفا (α) – إنه من المدهش كيف يمكن أن تظهر كيمياء الكربونيل المُحيِّرة والمربكة للبادئين.

لقد صُمِّمت سلسلة كتب أكسفورد في الكيمياء من أجل أن تُوفِّر مقدمات موجزة مناسبة لجميع طلبة الكيمياء وتحتوي فقط على المادة الأساسية التي يمكن تغطيتها في فصل قوامه من ٣-١٠ محاضرات. في جوهر كيمياء الكربونيل، يقدم جون جونز John Jones مقدمة تتسم بمنطقية وأفكار واضحة لأساس كيمياء مجموعة الكربونيل – مثالية لطلاب الكيمياء في السنة الأولى ولدفعات متأخرة، السلسلة ستكون مهمة للمبتدئ والمؤهل على السواء.

ستيفن جي. دايفس

مختبر دايسون – بيرنز، جامعة أكسفورد

تمهيد

Preface

يُعد الفهم العميق والشعور الفطري لكيمياء المركبات الكربونيلية من الأمور الضرورية للتعرف على الكيمياء العضوية الحديثة. وقد تشكلت المادة المعروضة في هذا الكتاب من محاضرات ألقيتُها على طلاب السنة الأولى يدرسون الكيمياء والكيمياء الحيوية بجامعة أكسفورد. ولكن هنا في هذا الكتاب وهناك في تلك المحاضرات تمتد المادة العلمية لتكوّن أساساً لطلاب السنة الثانية. وأنا أُدين في هذه المادة العلمية إلى الكمِ الهائل من الملاحظات التي طرحها المستمعون لمحاضراتي، والتي بقدر ما كانت مميزة كانت حادة ولاذعة وفي بعض الأحيان غير محترمة. وبالطبع لم تكن تلك المحاضرات من نسج أفكاري بل كانت انتهاجًا للمسار العام الذي اتبعه الأسلاف من قبل في معمل دايسون بيرينس Dyson Perrins. ومن هؤلاء الأسلاف الراحل سير/ ريتشارد نورمان Sir Richard Norman الذي كان يحاضر بجامعة أكسفورد عندما كنت طالباً بالجامعة في حقبة الستينيات، ثم يأتي فيما بعد كتابه العظيم الذي صدرت أولى طبعاته عام ١٩٦٨م، وبحق يعتبر السير/ ريتشارد نورمان صاحب الفضل والأثر الأكبر، أكثر من أي شخصٍ آخر، في تشكيل مفهومي وفكري فيما يتعلق بالكيمياء العضوية العامة. وهناك واحداً من المستمعين لمحاضراتي مجهول الهوية قدَّم العديد من الملاحظات، منها على سبيل المثال (تطبيقات السيريوم cerium و SAMP و Weinreb amides على سبيل المثال)، والتي جاءت بمثابة صدمة كبيرة في بادئ الأمر، إلا أنني على أية حال تحمست لهذه الملاحظات فيما بعد وتقريباً اقتبستها جميعاً. ولذلك أتقدم بالشكر لكل

المستمعين الذين قدموا ملاحظاتٍ على محاضراتي، وكذلك أقدم امتناني إلى طلابي فيصل خان و أمبر حق لما قدماه أيضاً من ملاحظات، إلا أنني وحدي أتحمل مسؤولية أخطاء الإضافة والحذف وغرابة الأطوار في الاختيار والترتيب.

جي. إتش. جي.

أكسفورد أبريل ١٩٩٧م.

مقدمة المترجمين

لقد لمسنا أهمية ترجمة هذا الكتاب، الذي صُمِّم ضمن سلسلة كتب أكسفورد في الكيمياء لتقديم مقدمة مناسبة موجزة لجميع طلبة الكيمياء عن جوهر مجموعة الكربونيل الوظيفية، الأكثر شيوعا في الكيمياء العضوية. وقد قمنا بترجمة المصطلحات العلمية الواردة في فهرس الكتاب.

المترجمان

المحتويات

الموضوع	الصفحة
مقدمة السلسلة للمحرر	هـ
تمهيد	ز.
مقدمة المترجمين	ط
الاختصارات	ف
الفصل الأول: مقدمة: نقاط الموضوع الرئيسة	١
(١,١) الإمداد الإلكتروني إلى كربون الكربونيل:	
١- بواسطة الهجوم النيوكليوفيلي	٤
(١,٢) الإمداد الإلكتروني إلى كربون الكربونيل:	
٢- بانتزاع البروتون من ذرة مجاورة	٨
مسائل	١٠
الفصل الثاني: إضافة الكواشف النيوكليوفيلية إلى الألدهيدات والكيتونات	١١
(٢,١) البناء والفعالية	١١
(٢,٢) الهيدرة	١٤

(٢,٣) تكوين هيمي أسيتال وهيمي كيتال ١٧
(٢,٤) تكوين سيانوهيدرين ٢٠
(٢,٥) إضافة البيكبريتيت ٢١
(٢,٦) اختزالات لمعقد هيدريد المعدن ٢٢
(٢,٧) تفاعل ميروين-بوندورف-فيرالي ٢٦
(٢,٨) تفاعل كانيزارو ٢٧
(٢,٩) التفاعل مع كواشف جرينارد ٢٩
(٢,١٠) النواحي الكيميائية الفراغية لإضافة نيوكليوفيل إلى
الألدهيدات والكيتونات غير الحلقية ٣٣
مسائل ٣٦

الفصل الثالث: أسيتالات وكيتالات ٣٧
(٣,١) التكوين ٣٧
(٣,٢) الخواص ٤٢
(٣,٣) ثنائي ثيو أسيتال وثنائي ثيو كيتال ٤٣
(٣,٤) أورثو إسترات ٤٤
(٣,٥) مبدأ المجموعة الواقية ٤٦
مسائل ٤٧

الفصل الرابع: تفاعلات المركبات الأمينية مع الألدهيدات والكيتونات ٤٩
(٤,١) مقدمة ٤٩
(٤,٢) المشتقات المعتادة من الألدهيدات والكيتونات ٥٠
(٤,٣) تفاعل الأمونيا والأمينات الأولية مع الألدهيدات والكيتونات ٥٣

(٤,٤) إين أمينات ٥٧
(٤,٥) تفاعل وولف-كيشنر ٥٧
(٤,٦) الأمينة المتبادلة ٥٩

الفصل الخامس: تفاعل النيوكليوفيلات مع إسترات الحموض الكربوكسيلية ٦١
(٥,١) مقدمة ٦١
(٥,٢) التحلل المائي (التميؤ) ٦٢
(٥,٣) الأسترة المتبادلة ٧٢
(٥,٤) التحلل بالأمونيا والتفاعلات ذات العلاقة ٧٣
(٥,٥) ليثيوم ألمنيوم هيدريد، بوروهيدريد الصوديوم وثنائي
أيزوبيوتيل ألمنيوم هيدريد..... ٧٥
(٥,٦) كواشف جرينارد ٧٧
مسائل..... ٧٧

الفصل السادس: تفاعل النيوكليوفيلات مع مشتقات أخرى للحمض
الكربوكسيلي ٧٩
(٦,١) الحموض العضوية ذاتها ٧٩
(٦,٢) الأميدات ٨٢
(٦,٣) بلا ماءات الحمض الكربوكسيلي..... ٨٥
(٦,٤) كلوريدات الأسيل ٨٥
مسائل ٨٨

الفصل السابع: الإينول والإينولات ٨٩
(٧,١) تكوين الإينول والإينولات ٨٩
(٧,٢) تفاعلات بسيطة للإينول والإينولات ٩٣
مسائل ٩٩

الفصل الثامن: ألكلة الإينول بهاليدات الألكيل ١٠١
(٨، ١) مقدمة ١٠١
(٨، ٢) إينولات مشتقة من كيتونات بسيطة ١٠١
(٨، ٣) إينولات مشتقة من إسترات بسيطة ١٠٧
(٨، ٤) إينولات مشتقة من مركبات بيتا-ثنائية الكربونيل ١٠٧
مسائل ١١٢

الفصل التاسع: تكثفات ألدول والتفاعلات ذات العلاقة ١١٣
(٩,١) مقدمة ١١٣
(٩,٢) تكثفات الألدول للألدهيدات والكيتونات البسيطة ١١٣
(٩,٣) تكثفات الألدول المتصالبة ١١٦
(٩,٤) تفاعلات أسيلة الإينولات ١٢٤
(٩,٥) تحلّق ثورب-زيجلر: مجموعات النيتريل كمرادفات للكربونيل ١٢٩
(٩,٦) الإينولات ومركبات الكربونيل ألفا بيتا-غير المشبعة ١٣٠
مسائل ١٣٢
خاتمة الكتاب ١٣٥
إجابات الأسئلة ١٣٧
قراءات إضافية ١٤٧

ثبت المصطلحات ١٤٩
أولاً : (عربي-إنجليزي) ١٤٩
ثانياً : (إنجليزي- عربي) ١٦٠
كشاف الموضوعات ١٧١

الاختصارات

أسيتيل	Ac
مائي	aq.
مجموعة أريل	Ar
قاعدة برونستد	B
بيوتيل	Bu
أيزوبيوتيل	Bu^i
بيوتيل ثالثي	Bu^t
كمية حفزية	cat. amt.
ثنائي أيزوبيوتيل ألمنيوم هيدريد	DIBAL
ثنائي ميثوكسي إيثان	DME
ثنائي مثيل فورماميد	DMF
ثنائي مثيل سلفوكسيد	DMSO
إلكتروفيل	E or E^+
مكافئ	equiv.
إيثيل	Et
حمض برونستد	HA
هالوجين (ما عدا الفلور)	Hal

سداسي مثيل فسفور أميد	HMPA
حمض لويس	LA
ليثيوم ثنائي أيزوبروبيل أميد	LDA
مثيل	Me
نيوكليوفيل	Nu or Nu^-
فينيل	Ph
أيزو بروبيل	Pr^i
مجموعة ألكيل	R
خطوة محددة للتفاعل	rds
رباعي هيدروفيوران	THF
مجموعة مغادرة	X
زيادة	xs.
حرارة	Δ
الباقي من الجزيء	~