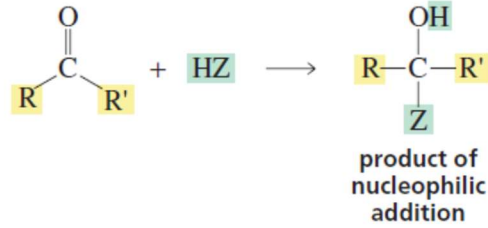


: Reactions of Aldehydes and ketones تفاعلات الألدهيدات والكي-tonات

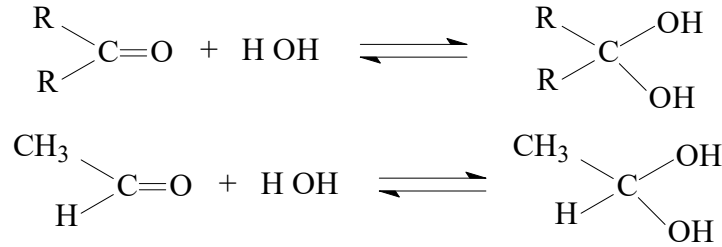
من أهم تفاعلات الألدهيدات والكي-tonات تفاعلات الإضافة النيكليوفيلية وتفاعلات الإضافة والحذف وتفاعلات الأكسدة والأرجاع.

1- تفاعلات الإضافة النيكليوفيلية:

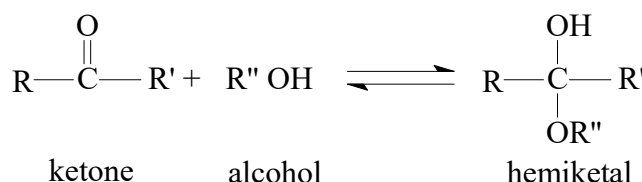
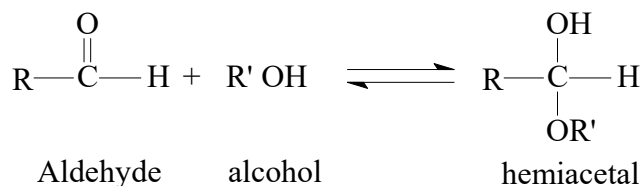
تتم تفاعلات الإضافة النيكليوفيلية إلى مجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكي-tonات (وهي من التفاعلات المميزة لها)، حيث تتم وفق الآلية العامة التالية:



ومن أهم هذه التفاعلات:

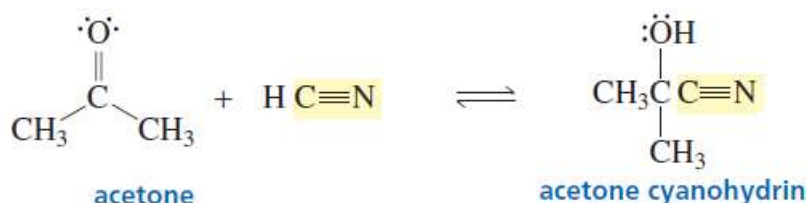
إضافة الماء:**إضافة الكحولات:**

تتفاعل الألدهيدات والكي-tonات مع الكحولات في وسط حمضي لإعطاء مركبات قليلة الثبات تدعى بهيمي أسيتالات hemiacetal وهيمي كيتالات hemiketal على الترتيب.



إضافة أيون السيانيد:

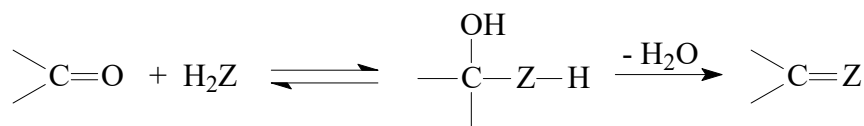
يتفاعل سيانيد الهيدروجين Hydrogen cyanide مع الألدهيدات والكيونات ليشكل سيانوهدرين cyanohydrine ، مثال:



2- تفاعلات إضافة - حذف addition-elimination reactions :

إن معظم تفاعلات الإضافة لمجموعة الكربونيل والتي يعقبها تفاعل حذف، يتم فيها تحويل الرابطة $\text{C}=\text{O}$ إلى $\text{C}=\text{Z}$ لينتج مركب عضوي جديد بالإضافة إلى الماء.

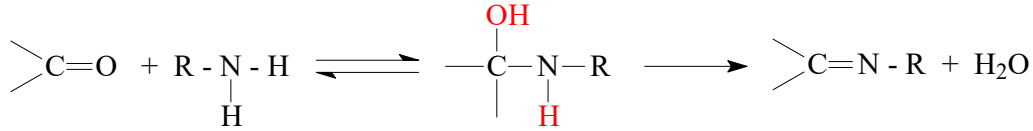
التفاعل العام:



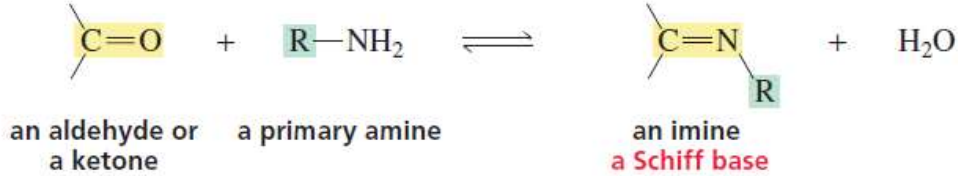
من أهم تفاعلات الإضافة والحذف هي تفاعل الألدهيدات والكيونات مع الأمونيا ومشتقاتها (الأمينات الثالثة لا تتفاعل) والهيدرازين والهيدروكسي أمين... الخ.

- تفاعل الألدهيدات والكيونات مع الأمينات الأولية (1°): تتفاعل الألدهيدات والكيونات مع الأمينات الأولية لتعطي الإيمينات imines (أسس شيف Schiff bases)، كما في التفاعل

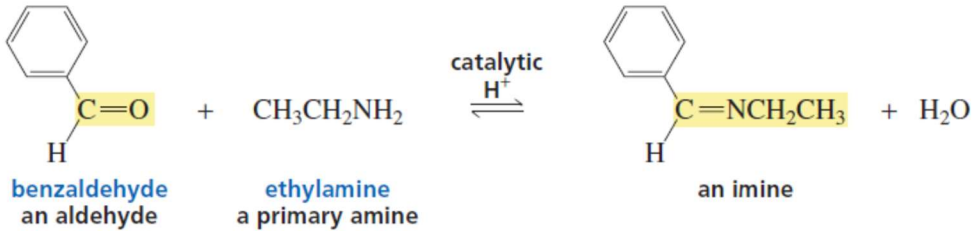
العام التالي:



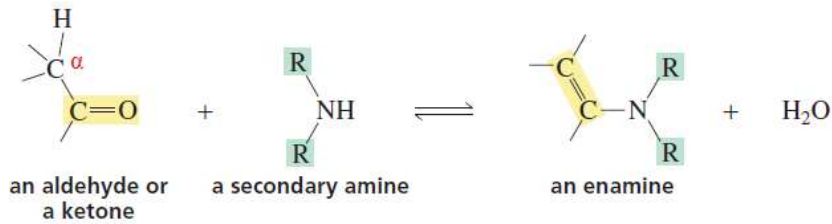
واختصاراً يمكن تلخيص التفاعل السابق بحذف ذرتي هيدروجين من الأمين وحذف ذرة الأكسجين من الأدهيد أو الكيتون وبوجود عامل مساعد catalytic، كما يلي:



مثال:



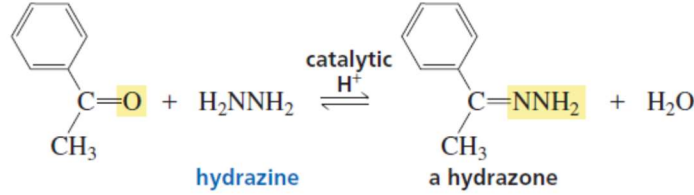
- تفاعل الأدهيدات والكيونات مع الأمينات الثانوية (2^o): تتفاعل الأدهيدات والكيونات مع الأمينات الثانوية لتعطي الإينامينات enamines، كما في التفاعل التالي:



إن شرط التفاعل السابق هو أن يحتوي الأدهيد أو الكيتون على ذرة كربون α مجاورة لمجموعة الكربونيل تحتوي على ذرة هيدروجين، حيث يتم حذفه (الهيدروجين) في مرحلة لاحقة لتشكيل الناتج الأخير.

- تفاعل الأدهيدات والكيونات مع الهيدرازين:

تتفاعل الأدهيدات والكيونات مع الهيدرازين hydrazine في وسط حمضي ليتشكل ال هيدرازونات **hydrazones** وذلك بوجود عامل مساعد، حيث تكون آلية التفاعل مشابهة تماماً لآلية تفاعلها مع الأمينات الأولية.



3- تفاعلات الأكسدة والأرجاع على الأدهيدات والكيونات:

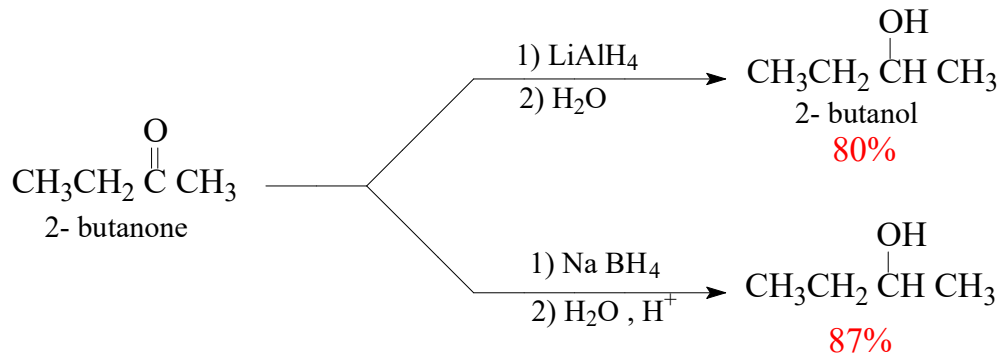
Oxidation and reduction reactions of Aldehydes and ketones:

أولاً- تفاعلات أرجاع الأدهيدات والكيونات:

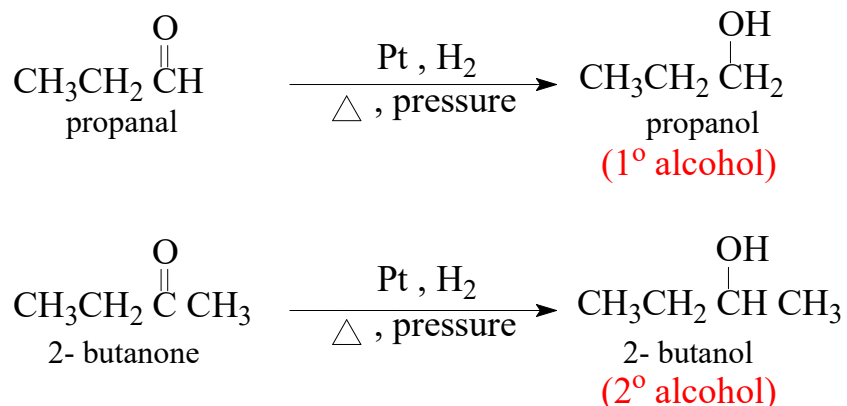
Reduction reactions of Aldehydes and ketones:

ترجع الأدهيدات والكيونات إلى الكحولات أو الفحوم الهيدروجينية أو الأمينات الموافقة، وذلك حسب العامل المرشح المستخدم وأيضاً طبيعة المركب الكربونيلي (الألدهيد أو الكيتون).

- فأرجاع الأدهيدات والكيونات بهيدريدات المعادن (مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH_4 ، بورو هيدريد الصوديوم NaBH_4) يؤدي إلى تشكل الكحولات الموافقة، كما في التفاعلات التالية:



- وأيضاً أرجاع الأدهيدات والكيونات بالهدرجة الواسطية catalyze hydrogenation فيؤدي إلى تشكل الكحولات الموافقة كما في التفاعلات التالية:



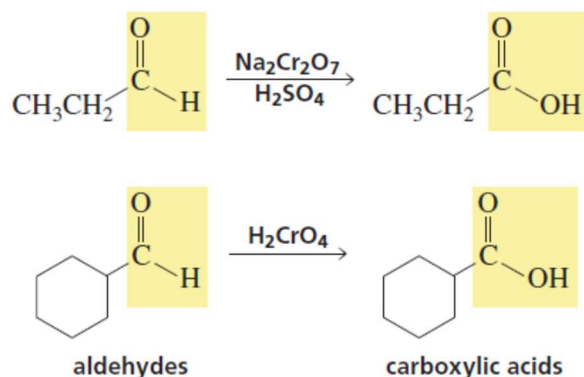
ثانياً – تفاعلات أكسدة الأدهيدات والكيونات:

Oxidation reactions of Aldehydes and ketones:

تتمتع الأدهيدات بخواص أرجاعية لارتباط مجموعة الكربونيل فيها بهيدروجين وبالتالي فهي تتأكسد بسهولة، على عكس الكيونات والتي أكسدتها في غاية الصعوبة حيث أن مجموعة الكربونيل فيها لا ترتبط بذرة هيدروجين.

أ – أكسدة الأدهيدات:

تتأكسد الأدهيدات بسهولة معطية حموضاً كربوكسيلية وذلك بوجود مؤكسدات قوية (مثل دي كرومات الصوديوم في وسط حمضي $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، حمض الكروم H_2CrO_4)، كما في التفاعلات التالية:



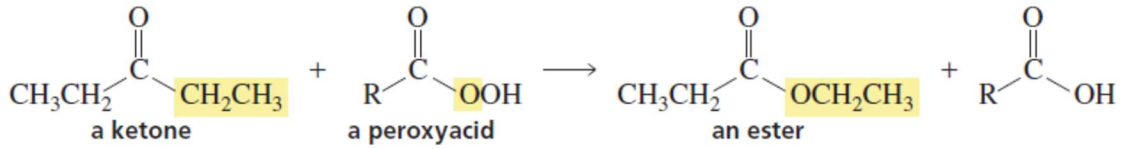
- وهناك تفاعلات أكسدة للأدهيدات تستخدم عادة للكشف عن المجموعة الأدهيدية، ومن أهم هذه التفاعلات: **كاشف تولان Tollens reagent** ($\text{Ag}_2\text{O}+\text{NH}_3$) حيث يترسب الفضة على شكل مرآة فضية، **محلول فهلنغ Fehling** (محلول قلوي لكبريتات النحاس وملح

طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم) حيث ينتج راسب أحمر آجري من أكسيد النحاسي Cu_2O

....

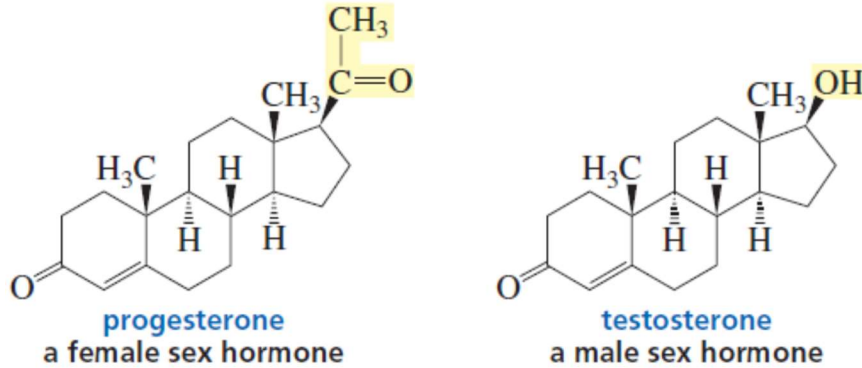
ب-أكسدة الكيونات:

لا تتأكسد الكيونات بسهولة، إلا أنها تتأكسد بوجود بيروكسيدات الحمض peroxyacid (مركبات غنية بالأكسجين) متحولة إلى الإسترات الموافقة، حيث يدخل الأكسجين بين ذرة كربون مجموعة الكربونيل وذرة الكربون المجاورة، وهذا التفاعل يدعى بأكسدة باير- فيليغر Baeyer-Villiger oxidation .



تواجد الأدهيدات والكيونات في المركبات الدوائية والحيوية:

تتواجد الأدهيدات والكيونات في الكثير من المركبات الدوائية والحيوية، فمثلاً هناك مركبين كيتونيين لهما تأثير بيولوجي biological importance هام جداً حيث كميات صغيرة جداً منهما تحدث تأثيرات بيولوجية biological activity كبيرة جداً وهما: البروجسترون Progesterone (الهرمون الجنسي الأنثوي والذي يصنع بشكل رئيسي في المبيضين) والتستوستيرون testosterone (الهرمون الجنسي الذكري والذي يصنع بشكل رئيسي في الخصيتين).



انتهت المحاضرة