الألديهايدات والكيثونات

اعداد 8 د بشدری ترکی

Reference

- 1- Organic Chemistry... Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd
- 2- Organic Chemistry fifth Edition....... Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd.
- Organic Chemistry ... Jonathan Clayden, Nick Greeves and Stuart Warren. Second edition, 2014.
- 4- Organic chemistry ,Rakk of and Rose.

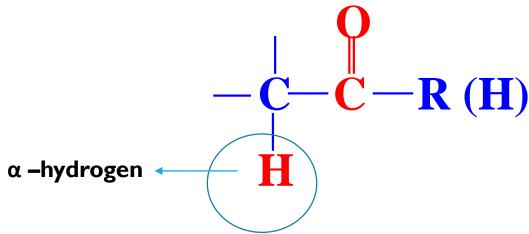
٥- الكيمياء العضوية، د. فهد على، د. جورج يوناتان، د. حازم قاسم، د. محمد جواد و د. صائبة صادق

رابعاً تفاعلات التكاثف

Reaction of α-hydrogen

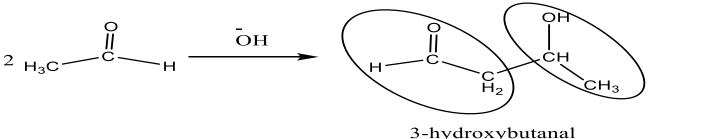
تفاعلات الفا هيدروجي

تتميز ذرة الهيدروجين الواقعة على ذرة الكربون ألفا في المركبات الكربونيلية بأن لها صفة حمضية ناشئة عن تأثير مجموعة الكربونيل وينشأ شكل آخر يسمى إينول ويسهل إنفصال ذرة الهيدروجين enol



تكاثف الدول Aldol Condensationa

في هذا التفاعل يتكاثف جزئين من الألديهايدات أو الكيتونات من نفس النوع ليعطي مركب يحوي مجموعة ألديهايد ومجموعة كحول تقع على ذرة الكربون بيتا من هنا أتت التسمية الدول. حيث يتفاعل الالديهايد الذي يحوي ذرة هيدروجين ألفا مع هيدروكسيد الصوديوم المخفف عند درجة حرارة الغرفة أو اقل



وعندما يفقد جزيء ماء فإنة يتكون مركب غير مشبع يحتوي على مجموعة الألديهايد

تكاثف بيركن Bearken Condensation

- تفاعل بيركن هو تفاعل الألديهايدات الأروماتية مع انهيدريدات الأحماض الأليفاتية في وجود ملح قلوي للحامض بطريقة مشابهة لتكاثف الألدول. ويستخدم هذا التفاعل لتحضير أحماض كربوكسيلية غير مشبعة
- يحدث هذا التفاعل مع الألدهيدات الاروماتية أي انها تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا

مثلا يتفاعل مزيج البنز الديهايد انهيدريد الخليك بوجود خلات الصوديوم ليعطي حامض السيناميك بالتسخين عند درجة حرارة (180-170) درجة مئوية

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\$$

• ويعرف هذا يتفاعل بتكاثف بيركن ويشتمل على اضافة ذرة كربون ألفا انهيدريد الحامض الى ذرة كربون مجموعة كربونيل الألدهيد الأروماتي

تفاعل كانيزارو

تفاعل كانيزارو هو عبارة عن تفاعل أكسدة واختزال في آن واحد, يتم بتكاثف جزيئين ألديهايد مع محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم حيث يتأكسد أحدهما إلى حامض ويختزل الآخر إلى كحول ..

ويحدث هذا التفاعل في الألديهايدات التي لا تحتوي على ذرة هيدروجين ألفا مثال تفاعل البنز الديهايد مع هيدروكسيد الصوديوم فيتأكسد جزئ منه معطيا حامض بنزويك يتحول إلى بنزوات صوديوم ويختزل جزئ آخر معطي كحول بنزيلي وهو تفاعل لا يمكن إجراؤه على الألديهايدات الأليفاتية باستثناء الفورمالديهايد

 $2 C_6H_5CHO + NaOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH+C_6H_5COONa$

$$H-C-H$$
 $NaOH$
 $H-C-ONa + CH_3-OH$
 OMe
 OMe

مما سبق نكون قد تعرفنا على ما يلي:

- 1. تذوب الألديهايدات والكيتونات في الماء لانها تكون روابط هيدروجينية مع الماء.
 - 2. تشترك الألديهايدات والكيتونات في تفاعلات الإضافة لاحتوائها على مجموعة الكربونيل القطبية.
- 3 عند اختزال الألديهايدات تنتج الكحولات الأولية بينما عند أكسدتها تنتج الأحماض الكربوكسيلية المقابلة
 - 4 عند اختزال الكيتونات تنتج الكحولات الثانوية المقابلة.
 - 5. يصعب أكسدة الكيتونات عن الألديهايدات لعدم وجود ذرة هيدروجين كما في الألدهيدات مرتبطة بمجموعة الكربونيل.
 - 6. عند أكسدة الكيتونات بعوامل مؤكسدة قوية ينتج حامضين حسب نوع الكيتون.