

# الباب الثالث الأنيونات الكاربونية



# الباب الثالث

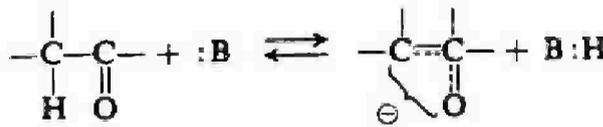
## الأيونات الكربونية

### حامضية الألفا - هيدروجين :

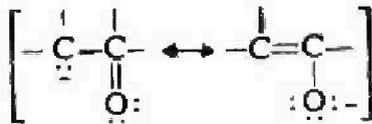
لقد تعلمنا من خلال دراستنا للألدهيدات والكيونات أن مجموعة الكربونيل تعمل على تحديد قسم من كيمياء هذه المركبات وذلك من خلال توفيرها للموقع الذي تحدث عنده الإضافة النيوكليوفيلية .

ويمكننا الآن التطرق إلى القسم الآخر من تفاعلات هذه المركبات والذي تعمل فيه مجموعة الكربونيل على تقوية حامضية ذرات الهيدروجين المتصلة لذرة كربون - ألفا ، وبهذا النوع من التأثير سوف يفتح أمامنا المجال لدراسة نوع آخر من التفاعلات الكيميائية والتي تعد من التفاعلات المهمة وخاصة في التحضيرات العضوية .

إن تأين مركب الكربونيل الحاوي على ذرة ألفا - هيدروجين بتأثير قاعدة (B:) سوف يعطي أيون الاينولات ( 1 ) ( enolate ) والذي هو عبارة عن هجين روزناتي أو رنيني ( resonance hybrid ) لتركيبين واهيين هما ( 2 ) و ( 3 ) هذين التركيبين يمكنهما الرنين من خلال مساهمة مجموعة الكربونيل .

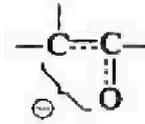


(1)



(2)

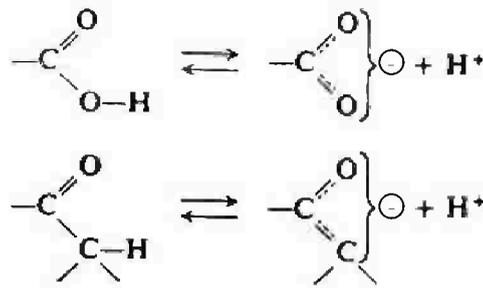
(3)



ولا يتكون مثل هذا النوع من الرنين من خلال سحب هيدروجينات -  
 بيتا أو - جاما في المركبات الكربونيلية المشبعة . ونجد أن القاعدة الأكثر  
 شيوعاً والتي يمكن أن تستخدم لهذا الغرض هي أيون الهيدروكسيل (OH) ،  
 ولو أنه في بعض الحالات تم استخدام قواعد أقوى مثل ثالثي بيوتوكسيد  
 الألومنيوم .

كما أن أيون الهيدروكسيد هو ليس بالقاعدة الكافية القوة لكي يحول  
 جميع الالديهيد أو الكيتون إلى أيون الأينولات المناظر ، هذا يعني بأن  
 الأتزان في المعادلة السابقة سيميل إلى جهة اليسار ، إلا أنه سوف يكون  
 هناك ما فيه الكفاية من أيون الأينولات لكي يسير من خلاله التفاعل .

وعلى هذا الأساس ، يمكن القول بأن مجموعة الكربونيل قد  
 أثرت في حامضية ذرات ألفا - هيدروجين وذلك من خلال مساعدتها على  
 استيعاب الشحنة السالبة المتكونة ، وكما تفعله في الأحماض الكربوكسيلية  
 المعادلة التالية :

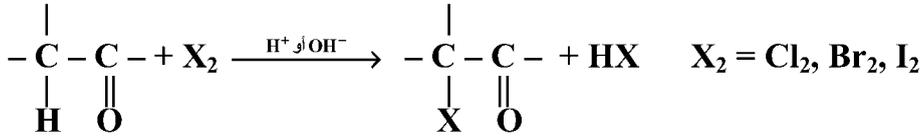


ومن الملاحظ أن ذرات ألفا - هيدروجين لأي الديهيد أو كيتون  
 هي ذات خاصية حامضية ضعيفة ، المهم أن هذه الهيدروجينات هي  
 أكثر حامضية من أية ذرات هيدروجين أخرى في الجزيئة وأن

حامضية هذه الهيدروجينات كافية لاستغلالها في تحضير أيون الأينولات بتأثير القواعد .

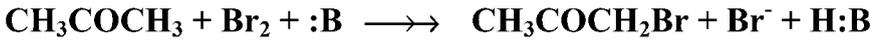
### هلجنة الكيتونات المحفزة بحامض أو قاعدة :

من الممكن هلجنة الكيتونات الحاوية على ألفا - هيدروجين عند الموقع ألفا بالكور ، البروم أو اليود ولكن ليس مع الفلور كما بالمعادلة التالية. ويستخدم لهذا الغرض حامض أو قاعدة كعامل محفز للهلجنة .



### الهلجنة المحفزة بقاعدة :

عند برومة الأسيتون فإنه يتكون ألفا - برومو أسيتون كما بالمعادلة التالية . ولقد لوحظ بأن تكون الناتج يمكن أن يعجل باستخدام قاعدة مثل أيون الهيدروكسيل أو أيون الخلات .



أسيتون

برومو أسيتون

لقد وجد ، إنه عند هلجنة الكيتونات غير المتناظرة فإن الدرجة التفضيلية والتي تحدث عندها الهلجنة تتبع الترتيب التالي :



الدرجة التفضيلية تزداد بهذا الاتجاه

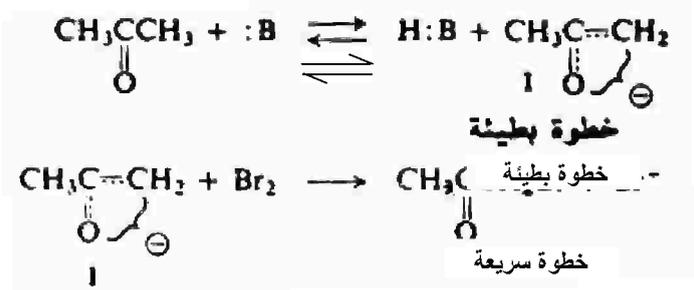
وعليه فإنه يتوقع تكون خليط من النواتج .

وفي التفاعل السابق وجد أنه من خلال دراسة الكيمياء الحركية للتفاعل، بأن سرعة التفاعل تعتمد على تركيزي الأسيتون والقاعدة ولا تعتمد على تركيز البروم إطلاقاً ، وهذا يعني بأن الخطوة المحدودة لسرعة هذا التفاعل لا تعتمد على تركيز البروم .

$$[B] [ \text{الأسيتون} ] = k = \text{السرعة}$$

وبهذا فإن الدراسات الحركية تتفق مع الميكانيكية التالية لتفاعل البروم مع الأسيتون المحفز بقاعدة . حيث تتضمن الخطوة الأولى ، وتعتبر هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل أو ما يسمى بالخطوة الضابطة للتفاعل ، وفيها يكون السحب البطئ للبروتون من جزيئة الأسيتون لتكوين الأنيون الكربوني (1) .

أما الخطوة الثانية فتتضمن التفاعل السريع مع البروم لتكوين الناتج النهائي وكما موضح في المعادلة التالية :



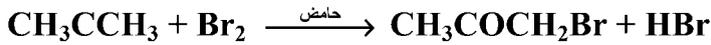
يأتي التأكيد القوي لهذه الميكانيكية من خلال دراسة الكيمياء الحركية لتفاعل اليود مع الأسيتون ، حيث وجد أن هذا التفاعل شبيه تماماً لتفاعل البروم مع الأسيتون من حيث أن سرعة التفاعل لا تعتمد إطلاقاً على تركيز اليود وإنها أي السرعة مساوية تماماً لسرعة تفاعل الأسيتون مع البروم ، ويمكن القول بأن : سرعة الهلجنة = ثابت السرعة k [ أسيتون ] [ قاعدة ]

مع العلم أن قيمة ثابت السرعة  $k$  هو ثابت بغض النظر عن نوع الهالوجين المستخدم .

ولقد تم استخدام عوامل أخرى لهلجنة الكيتونات فللكلورة مثلاً تم استخدام كلوريد السلفوريل أو كلوريد النحاسيك أما للتفاعل مع البروم فإنه من الممكن استخدام  $N$  - بروموسكسينيميد .

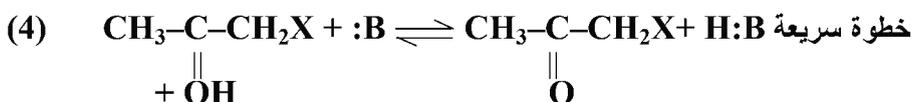
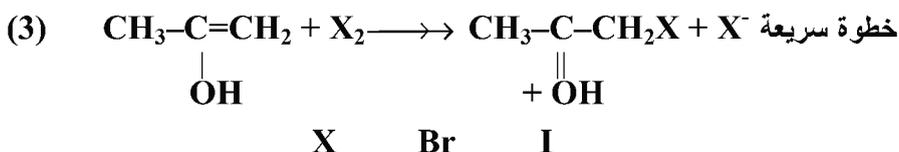
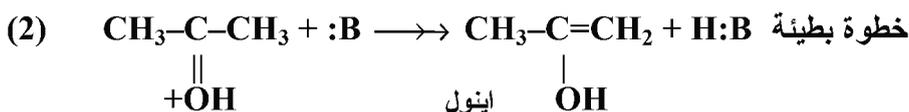
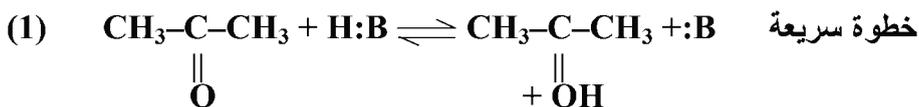
### الهلجنة المحفزة بحامض :

من ناحية أخرى فإنه يمكن تفاعل البروم مع الأسيتون باستخدام حامض كحافز كما في المعادلة التالية :

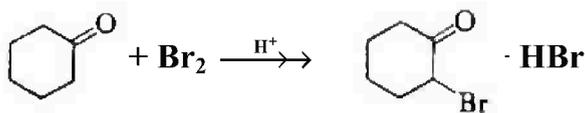


عند إجراء الدراسات الحركية لهذا التفاعل تبين أن سرعة تكون ألفا - برومو أسيتون تعتمد على تركيزي الأسيتون والحامض ولا تعتمد على تركيز الهالوجين ، وهذا يعني وكما في التفاعل المحفز بقاعدة ، أن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز الهالوجين في تكونها .

من هذا يمكن وضع ميكانيكية تختلف كلياً عن الميكانيكية للتفاعل المحفز بقاعدة . في هذه الميكانيكية تكون الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي خطوة تكوين الاينول والتي تتضمن خطوتين الأولى سريعة من خلالها يضاف البروتون بتفاعل متعاكس على ذرة أوكسجين الكاربونيل يعقبها فقدان البطئ لذرة ألفا - هيدروجين وكما في التتابع التالي :

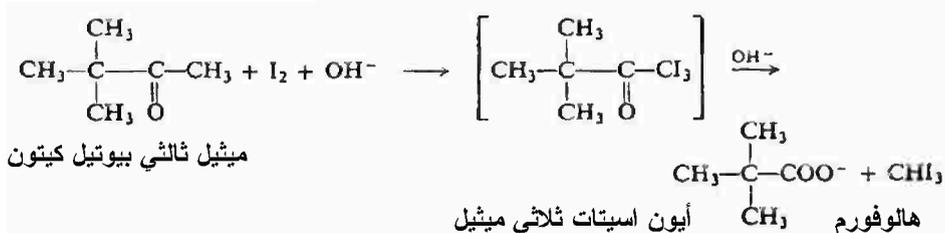


وحيث يتكون الاينول في الخطوة الثانية فإنه يتفاعل بسرعة مع الهالوجين كما في الخطوة الثالثة ، أما الخطوة الأخيرة فهي ببساطة فقدان البروتون المكتسب لتكوين الناتج النهائي . وفيما يلي بعض الأمثلة على هلجنة الكيتونات المختلفة .



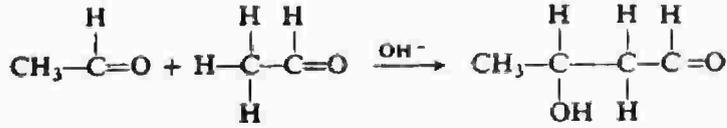
هكسانون حلقي

ألفا - برومو هكسانون حلقي



## تكاثف الأول :

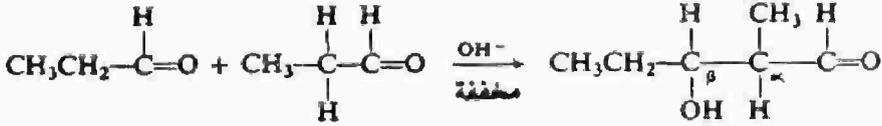
تعاني الالديهيدات والكيتونات الحاوية على ألفا - هيدروجين من تكاثف ذاتي بتأثير قاعدة أو حامض مخفين ، إلا أنه تستخدم في أغلب الحالات قواعد مخففة لتعطي بيتا - هيدروكسي الديهيد أو بيتا - هيدروكسي كيتون . يسمى هذا النوع من التكاثف تكاثف الدول . وفيما يلي بعض الأمثلة لهذا النوع من التكاثفات كما في :



2 مول من اسيتالديهيد

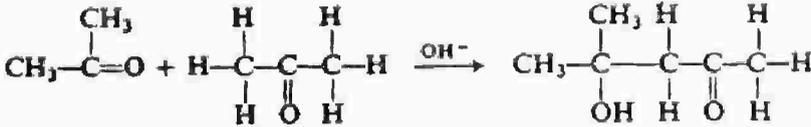
بيتا - هيدروكسي بيوتير الدهيد

(3- هيدروكسي بيوتانال)



2 مول من بروبونالديهيد

بيتا - هيدروكسي - ألفا - ميثيل الدهيد



2 مول من أسيتون

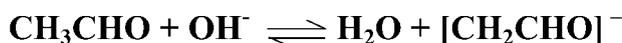
4 - هيدروكسي - 4 - ميثيل - 2 - بنتانول

يتضح من الأمثلة السابقة أن الالديهيدات (اسيتالديهيد وبروبونالديهيد) والكيتون (الأسيتون) والتي عانت من التفاعل احتوت جميعها ذرة ألفا - هيدروجين ، وعليه فإن الالديهيدات والكيتونات التي يرغب بتكثفها من

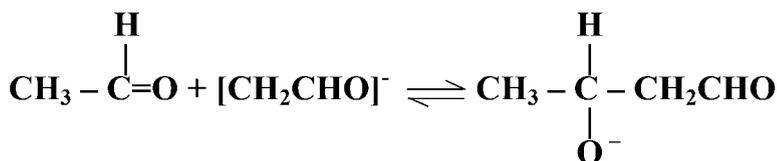
خلال تكاثف الدول يجب أن تحتوي على ألفا - هيدروجين شرطاً لحدوث التكاثف .

وفيما يلي بعض من المركبات الكربونيلية التي لا يمكنها التكاثف ذاتياً تحت شروط تكاثف الدول ( قاعدة مخففة ) لعدم احتوائها على ذرة ألفا - هيدروجين . البنزالديهيد ، فورمالديهيد ، 2 ، 2 - ثنائي ميثيل بروبيونالديهيد ، البنزوفينون والكيون ثلاثي التعويض  $\text{ArCOCR}_3$  .

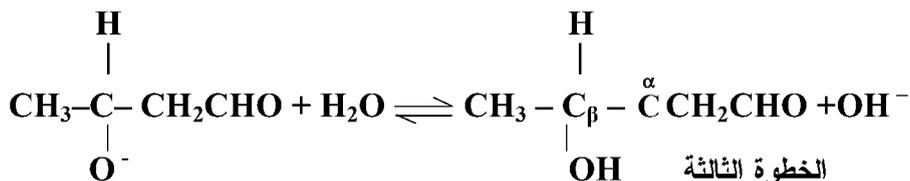
ويمكن تصور الميكانيكية المقبولة لهذا التفاعل ( والمحفز بقاعدة مخففة ) بالخطوات التالية ، لقد استخدم الاسيتالديهيد كمثال توضيحي ونلاحظ أن الميكانيكية التالية تنطبق على أي الديهيد أو كيتون شرط احتوائه على ذرة ألفا - هيدروجين .



(2) الخطوة الأولى



(3) الخطوة الثانية



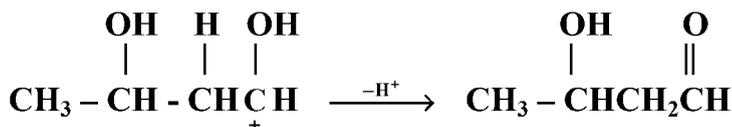
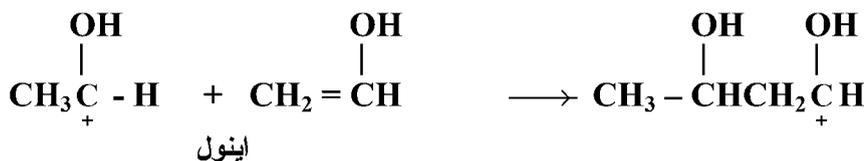
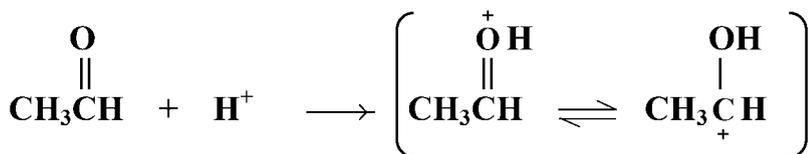
الخطوة الثالثة

وتتضمن الخطوة الأولى سحب البروتون المتصل بذرة كاربون - ألفا وذلك بتأثير القاعدة لتوليد الأنيون الكاربوني المناظر (2) الذي يعمل

كعامل نيوكليوفيلي ) ، والذي يهاجم ذرة كاربون مجموعة الكربونيل ( لجزئية أخرى غير متأثرة بالقاعدة ) ليعطي الأيون (3) علماً بأن الشحنة السالبة محمولة الآن على ذرة أوكسجين الالدول ، وهذا يعني أن (3) هو الكوكسيد .

وفي الخطوة الأخيرة يعمل أيون الالكوكسيد (3) على سحب بروتون من جزيئة الماء المتكونة في الخطوة الأولى أو المستخدمة كمذيب أي قاعدة مخففة ليعطي الناتج النهائي ، بيتا - هيدروكسي الديهيد ومعيداً تكوين القاعدة .

ومن الممكن إجراء نفس التفاعل ولكن باستخدام حامض كحافز والذي ميكانيكيته وبالطبع ستختلف عن ذلك المحفز بقاعدة مخففة وفيما يلي الخطوات والتي يتوقع بأن التفاعل المحفز بحامض سيمر من خلالها المعادلة التالية :



وتتضمن الخطوة الأولى إضافة البروتون على مجموعة كربونيل الالديهيد ، يعقبها بخطوة منفصلة إضافة جزئية الالديهيد المضاف إليه

بروتون على حالة الاينول لمركب الالديهيد ليعطي ناتج التكاثف والذي يفقد بروتوناً في خطوة منفصلة ليعطي الناتج النهائي .

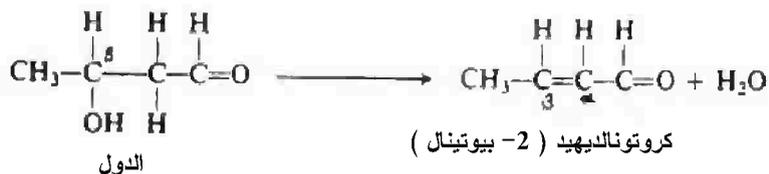
ونجد أن مجموعة الكربونيل لمركب الالديهيد لعبت في ميكانيكية التفاعل المحفز بقاعدة دورين مهمين في تكاثف الدول : الأول مساهمتها من خلال سحبها للالكترونات لجعل الهيدروجين ألفا ذا حامضية كافية بحيث يمكن سحب هذا النوع من البروتونات بقاعدة مخففة لتكوين الانيون الكربوني ، أما التأثير الثاني فمساهمتها بتوفير المركز الذي حدثت عنده الإضافة .

أما في التكاثف المحفز حامضياً فإن الحامض لقد لعب دورين أولهما تحفيز تحول مركب الكربونيل إلى أينوله وثانيهما توفير مركب الكربونيل المضاف إليه بروتون والذي يمكن للأينول التفاعل معه بسهولة .

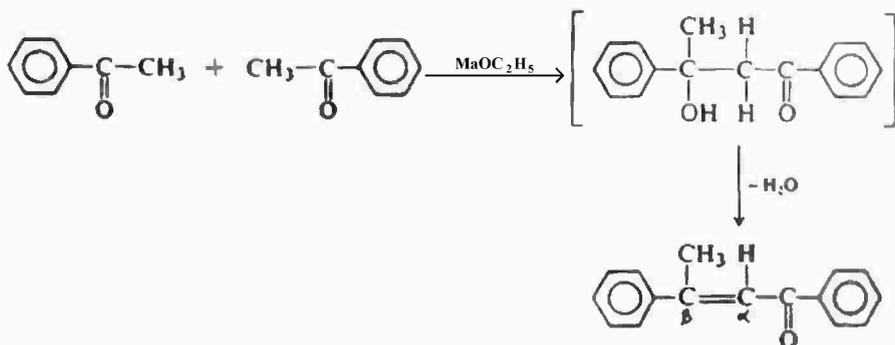
### انتزاع الماء من نواتج الدول :

إن نواتج بيتا - هيدروكسي الديهيدات والتي تسمى أحياناً بالألدولات ، الديهيد - كحول وبيتا هيدروكسي كيتونات قد تعاني من انتزاع جزئية ماء إما بتسخين المحلول القاعدي للتفاعل ، أو بتفاعل منفصل محفز بحامض .

والنواتج التي ستتكون من انتزاع جزئية ماء من الألدولات هي الكينات مقترنة أو متبادلة مع مجموعة كربونيل والتي تسمى بصورة عامة بمركبات كربونيل - ألفا - بيتا غير المشبعة أي أن الرابطة غير المشبعة هي بين ذرتي كاربون ألفا وبيتا وكما توضح الأمثلة التالية .



ومن المعلوم أن الالكين المقترن مع حلقة بنزينية هو ذو استقرارية عالية . وهذا يعني بأن الألدولات التي تنتزع جزيئة ماء منها ستولد مثل هذا النوع من الالكينات المقترنة ستعطي مباشرة الالديهيد أو الكيتون غير المشبع ولا تحتاج إلى خطوة منفصلة لانتزاع الماء منها ، مثال على ذلك المعادلة التالية :



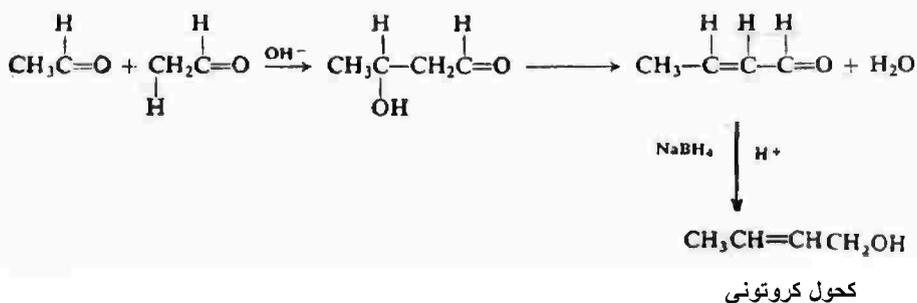
1 ، 3 - ثنائي فينيل - 2 - بيوتين - 1 - أون

### فائدة تكاثف ألدول في التحضير العضوي :

من الممكن استغلال نواتج تكاثف ألدول وتحويلها إلى العديد من المركبات العضوية وذلك باستخدام العديد من التفاعلات العامة والتي يمكن أن



الكاربونيل تاركة رابطة كاربون - كاربون المزدوجة غير متأثرة بالعامل المختزل وأحد العوامل الانتقائية هو بوروهيدريد الصوديوم (  $\text{NaBH}_4$  ) ، فمثلاً تم تحضير الكحول الكرتوني من خلال استخدام هذا العامل وكما يوضح التتابع في المعادلة التالية :



### تكاتف ألدول المتقاطع :

يسمى التكاتف بين مركبين من مركبات الكاربونيل المختلفين ( شرط أن يحتوي أحدهما على الأقل على ذرة - ألفا هيدروجين واحدة ) وبوجود قاعدة مخففة بتكاتف ألدول المتقاطع . ولو أن هذا التفاعل يؤدي عملياً إلى خليط من النواتج ، والتي يعتمد عددها على نوع المركبين المتفاعلين .

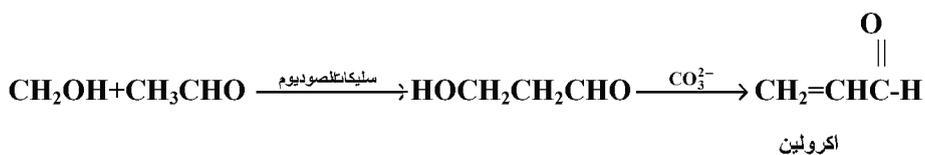
إلا أنه وجد وتحت ظروف معينة بأنه يمكن الحصول على منتج

عالٍ من ناتج واحد ، من هذه الظروف :

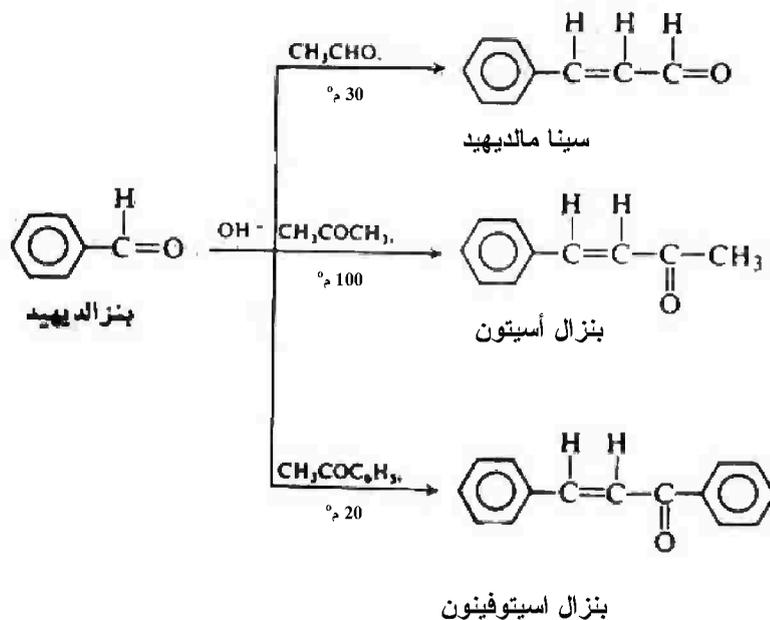
أ- إذا كان أحد مركبي الكاربونيل لا يحتوي ذرة ألفا - هيدروجين فإنه سوف لا يحدث تكاتف بين جزيئتين من هذا المركب وكمثال على ذلك الألديهيدات الأروماتية أو الفورمالديهد .

ب- في حالة استخدام حفاز .

ج- إذا تم إضافة مركب الكاربونيل الحاوي على ألفا - هيدروجين بصورة بطيئة على خليط المواد المتفاعلة والحافز ، فمثلاً تم تحضير الاكرولين ( Acroline ) عن طريق تكاثف مول من الفورمالديهد مع مول من الاسيتالديهد وعند درجة حرارة عالية كافية لكي تعمل على انتزاع الماء من الناتج الألدول الوسطي كما بالتفاعل التالي :



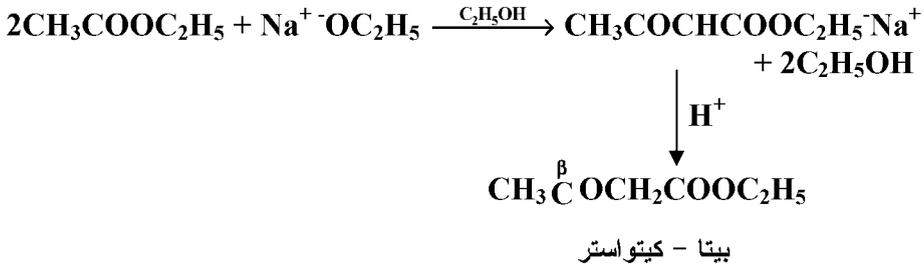
ويمكن استغلال تكاثف ألدول المتقاطع في تحضير العديد من المركبات العضوية ذات الفائدة الصناعية وفيما يلي بعض الأمثلة كما يلي والتي تستخدم البنزالديهد ( لا يحتوي على ألفا - هيدروجين ) كأحد مكونات التفاعل .



## تكاثف كليزن : تكون بيتا - كيتواسترات :

تعاني الاسترات الاليفاتية الحاوية على الأقل على ذرة ألفا - هيدروجين واحدة من تكاثف ذاتي بوجود ايتوكسيد الصوديوم كقاعدة لتعطي بيتا - كيتو استرات ، يسمى هذا النوع من التكاثف بتكاثف كليزن للاسترات .

والمثال التقليدي لهذا التكاثف هو تكوين اسيتواسيتات الايثيل من اسيتات الايثيل . هذا التفاعل مشابه لتكاثف ألدول المحفز بقاعدة . كما يلي :

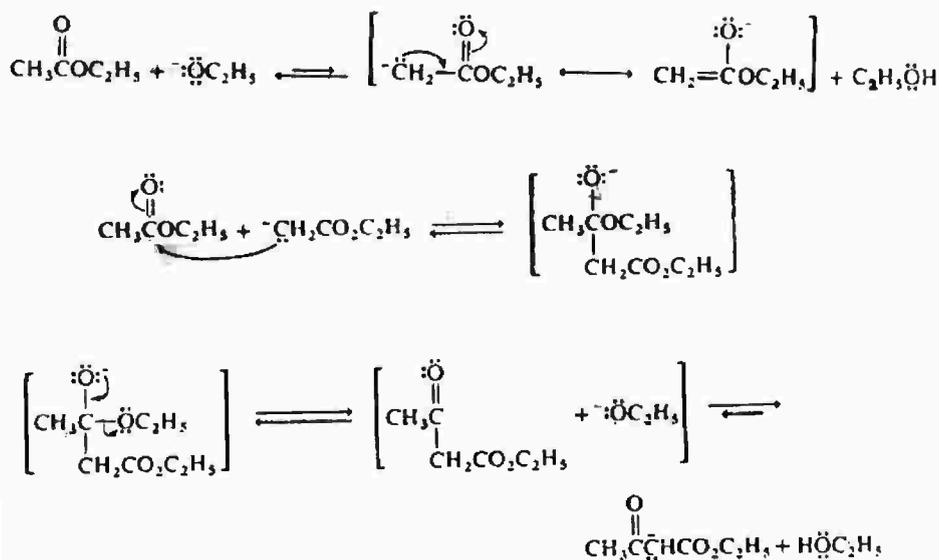


وذرات ألفا - هيدروجين في الاسترات هي أقل حامضية مع أقرانها في الالديهيدات أو الكيتونات وذلك بسبب التداخل بين ذرات الأوكسجين في مجموعة الاستر ) ، إلا أن أيون الايتوكسيد هو ذو قاعدة كافية لتحويل قسم من اسيتات الايثيل إلى أيون الاينولات ( أنيون كاربوني ) وذلك من خلال سحب البروتون ألفا .

ونجد أن مجموعة كاربونيل الاستر تعمل في الخطوة الأولى على نشر الشحنة السالبة المحمولة على ذرة الكاربون من خلال سحبها للالكترونات ، وبهذا فإنها تشجع سحب البروتون - ألفا ، أما في الخطوة الثانية من الميكانيكية فيهاجم الأنيون الكاربوني مجموعة كاربونيل جزئية

الاستر غير المتحول وذلك من خلال تفاعل تعويض نيوكليوفيلي تقليدي ليزيح أيون الايثوكسيد وليعطي مركب بيتا - كيتو استر .

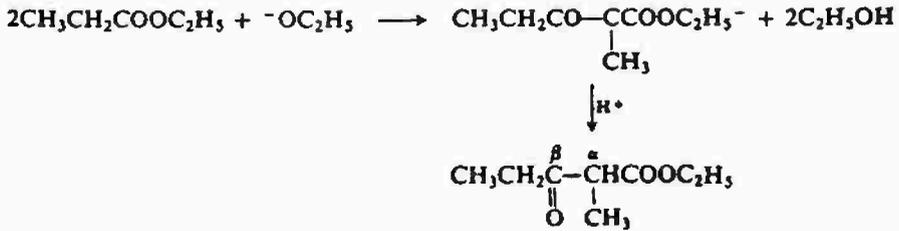
وفي الختام وفي خطوة منفصلة فإن مركب بيتا - كيتو استر المتكون سيتفاعل مع أيون الايثوكسيد الموجود في خليط التفاعل والذي يعد قاعدة قوية ليكون الانيون الكربوني وعليه يجب إضافة حامض لمعادلة الملح المتكون وفيما يلي تتابع خطوات الميكانيكية التالية :



ويتضمن تكاثف كليزن وكما تتضمن تكاثفات ألدول والتفاعلات ذات العلاقة بها ، الهجوم النيوكليوفيلي للانيون الكربوني على ذرة كاربون مجموعة الكربونيل المفتقرة للإلكترونات ، ولقد لاحظنا في تكاثف ألدول بأن هذا الهجوم النيوكليوفيلي سيؤدي إلى تفاعل إضافة ، وهو التفاعل المثالي للالديهيدات والكيتونات .

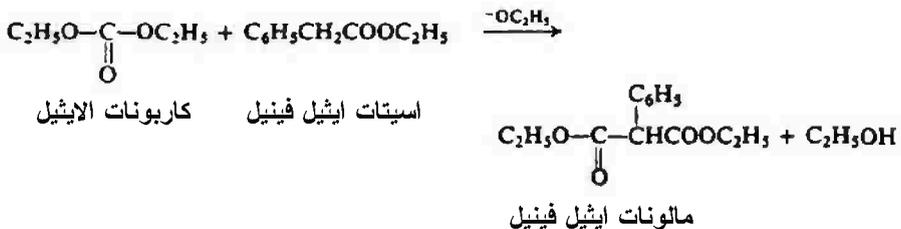
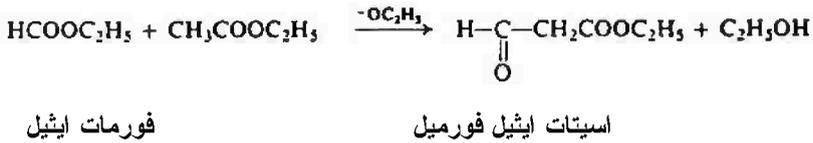
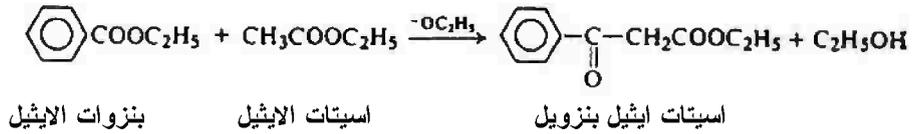
بينما نجد في تكاثف كليزن أن الهجوم النيوكليوفيلي يؤدي إلى تفاعل تعويضي وهو التفاعل المثالي لمركبات الاسيل . والمثال

الآخر لتفاعل كليزن هو تكاثف بروبيونات الايثيل بوجود ايون الايثوكسيد  
المعادلة التالية :



### تكاثف كليزن المتقاطع :

تكاثف كليزن المتقاطع يشبه تكاثف الألدول المتقاطع من حيث أنه ذو فائدة صناعية عضوية محدودة ، وأن هذه الفائدة يمكن أن تستغل عندما يكون أحد مكونات التفاعل لا يحتوي على ذرة ألفا - هيدروجين . وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح استغلالات هذا التفاعل :

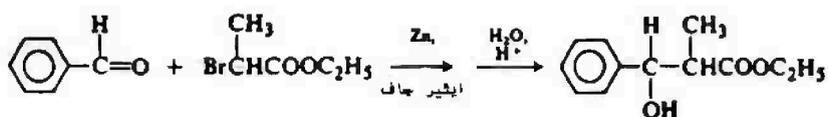
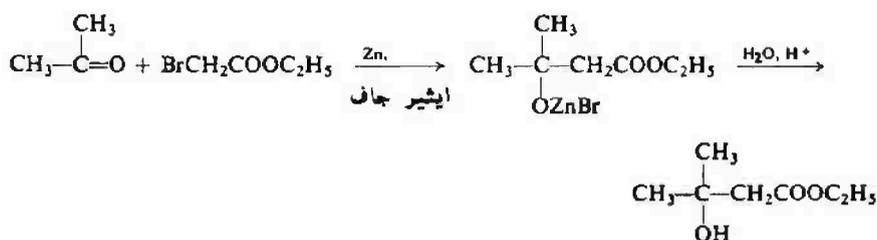


## تفاعل ريفورماتسكي : تحضير بيتا - هيدروكسي استرات :

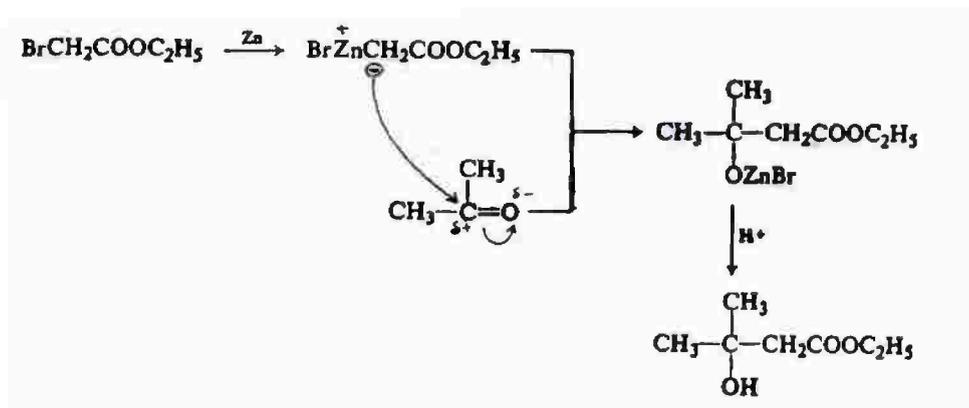
علماً من قبل أنه من الممكن توليد انيون كربوني من خلال سحب بروتون - ألفا لمجموعة كربونيل ( ألددهيد ، كيتون أو أستر ) بتأثير قاعدة ، إلا أننا نعلم بأنه من الممكن وبسهولة توليد أنيون كربوني من خلال تفاعل هاليد الألكيل مع الخارصين وذلك من خلال تكوين مركبات عضوية فلزية .

ويمكن تطبيق مفهوم تفاعل هاليد الألكيل مع الخارصين على الاسترات ، لذا فعند مفاعلة ألفا - برومو استر مع خارصين وبوجود الالدهيد أو الكيتون فإنه سينتج نتيجة لتفاعل هذه المركبات فيما بينها مركب بيتا - هيدروكسي استر .

ويسمى هذا التفاعل بتفاعل ريفورماتسكي وأنه أكثر الطرق شيوعاً لتحضير أحماض بيتا - هيدروكسي ومشتقاتها . مثال على ذلك تحضير بيتا - هيدروكسي ايزو فاليرات الايثيل من خلال تفاعل الأسيتون مع برومواسيتات الايثيل وبوجود الخارصين وكذلك التفاعل بين البنزالدهيد وألفا - برومو بروبيونات الايثيل . كما يلي :



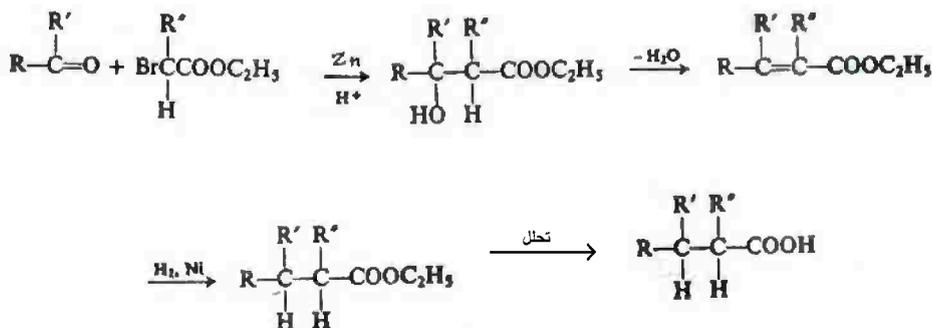
وتتضمن ميكانيكية تفاعل ريفورماتسكي لتكوين بيتا - هيدروكسي استرات التفاعل بين ألفا - برومو استر والخاصين في الايثر الجاف لتكوين المركب الوسيط العضوي الخاصيني والذي لا يُعزل إنما يُستخدم مباشرة في التفاعل مع مركب الكربونيل ليكون ناتج الإضافة الاعتيادي والذي يتحلل إلى الناتج النهائي عند إضافة الماء المحمض كما يلي :



ولقد استخدمت مركبات أخرى غير ألفا - برومو استر وفي تفاعلات مشابهة لتفاعل ريفورماتسكي . من هذه المواد ألفا - هالونتريل ( $\text{R-CHCN}$ ) وألفا - هالو -  $\text{N,N}$  - اميدات ثنائية التعويض بالإضافة إلى استخدام مركبات الاستر الفايثيلية والحاوية على هالوجين في الموقع جما ( $\text{RCHBrCH}=\text{CH-CO}_2\text{R}$ ) . إلا أن مركبات ألفا - برومو استر تبقى الأكثر شيوعاً في تفاعل ريفورماتسكي .

ويمكن لأحماض بيتا - هيدروكسي واستراها المناظرة أن تفقد جزيئة ماء وبسهولة لتعطي أحماض أو أسترات - ألفا - بيتا - غير المشبعة والتي يمكن اختزلها إلى الأحماض أو الاسترات المشبعة .

بالإضافة إلى ذلك فإنه يمكن تحلل الاسترات لتعطي الأحماض  
 المناظرة . لذلك يمكن اعتبار تفاعل ريفورماتسكي واحداً من التفاعلات  
 المهمة في تحضير الأحماض الكربوكسيلية المشبعة . كما يلي :



### التفاعلات الأخرى ذات العلاقة بتكاثف الألدول :

هنالك العديد من التكاثفات التي لها علاقة وثيقة بتكاثف  
 الألدول . تعرف هذه التفاعلات بأسماء مكتشفها . تشترك جميع  
 هذه التفاعلات مع تكاثف الألدول من حيث أنها تتضمن تكوين  
 الأنيون الكربوني من خلال سحب بروتون حامضي عند الموقع  
 ألفا لمجموعة ساحبة للإلكترونات يعقبها مهاجمة هذا الأنيون على  
 مجموعة كربونيل .

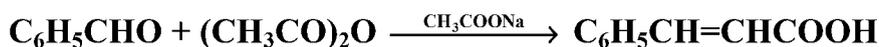
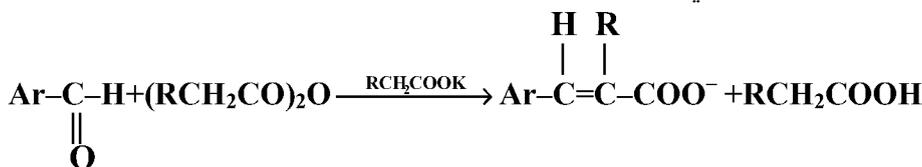
ولقد استخدمت قواعد مختلفة لغرض توليد الأنيون الكربوني مثل  
 هيدروكسيد الصوديوم ، ايثوكسيد الصوديوم ، اسيتات الصوديوم والأمينات .  
 أما المركب الكربوني فيمكن أن يكون الديهيد ، كيتون ، انهيدريد أو استر .  
 كما إن كيمياء هذه التفاعلات متشابهة لكيمياء تكاثف الألدول وفيما يلي بعض  
 من هذه التكاثفات .



## تفاعل بيركن :

يسمى تفاعل الألدیهيدات الاروماتية مع الانهیدريدات بتفاعل بيركن . يعتمد تركيب الناتج المعزول على نوع الأنهیدريد المستخدم ، فعند استخدام انهیدريد يحتوي على ذرتي ألفا - هیدروجين فأن الناتج هو الاوليفين ولم يتم إطلاقاً عزل ملح الحامض بيتا - هیدروكسي .

إلا أنه وجد أن من الممكن عزل مثل هذا النوع من الملح وذلك عند استخدام انهیدريدات حاوية على ذرة ألفا - هیدروجين واحدة أي من النوع وذلك لعدم وجود إمكانية انتزاع الماء من الناتج ، القاعدة المستخدمة في تفاعل بيركن هي الملح الصوديومي أو البوناسيومي للحامض المناظر للانهیدريد وفيما يلي المعادلة العامة ومثال على هذا التفاعل .



حامض السيناميك

بالإضافة إلى هذين التفاعلين المذكورين أنفاً فإنه يوجد العديد من التفاعلات ذات العلاقة بهما وبتكاثف الألدول فمثلاً تفاعل كوب والذي يتضمن تفاعل الهكسانون الحلقي مع سيانواسيتات الايثيل وبوجود اسيتات الأمونيوم ، وتكاثف ديكلان الذي يكون فيه التفاعل ضمن جزيئة واحدة تحتوي على مجموعتي استر لتعطي بيتا - كيتواستر حلقي .

ولقد وجد أن هذا التفاعل يكون ناجحاً عندما يتضمن تكوين مركبات حلقيه ذات أنظمة خماسية وسداسية وسباعية الحلقة فقط .

## الايونات الكربونية (II) تحضيرات استر المالونيك واستر الاسيتواسيتيك :

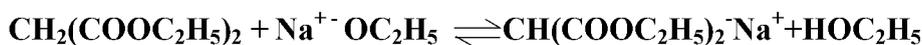
لقد تطرقنا إلى أهمية الأيونات الكربونية في التحضيرات العضوية خاصة تلك المتعلقة بالتكاثفات المحفزة بقاعدة أو حامض ، وسوف نستمر بالتطرق إلى كيمياء الأيونات الكربونية وبصورة خاصة إلى عملية تكوين روابط كربون - كربون جديدة تقع عند ذرة كربون ألفا أي للمجموعة الساحبة للإلكترونات والتي ستكون فعالة نسبياً .

وستتطرق بصورة خاصة إلى الكلة للمركبات العضوية الحاوية على مجموعة مثيلين فعالة وذلك لأهمية الأخيرة من حيث أن مجموعة الكربونيل تجعل ذرات الهيدروجين المتصلة لذرة كربون ألفا ذات خاصية حامضية نسبياً وأن نواتج الألكلة التي ستكون ستبقى تحتفظ بمجموعة الكربونيل مما يجعلها ذات فعالية مهمة .

وبذلك فهي ستعدّ طرق الألكلة والتي تستخدم لتحضيرات عضوية إضافية . وسنتعرض بالتفصيل إلى طريقتين من طرق الألكلة والتي تستخدم بصورة شائعة في التحضيرات العضوية أولهما تحضير استر مالونيك وتحضير استر الاسيتواسيتيك .

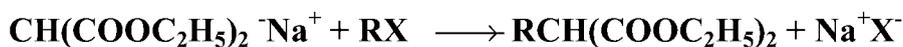
### تحضير استر مالونيك للأحماض الكاربوكسيلية :

تتضمن إحدى الطرق المهمة لتحضير الأحماض الكاربوكسيلية وبالذات المتفرعة منها . استخدام الملح الأيوناتي لمالونات ثنائي ايثيل كنيوكليوفيل والذي يمكن أن ينتج من خلال تفاعل مالونات ثنائي ايثيل مع قاعدة مناسبة ذات قوة كافية لتسحب البروتون الحامضي مثل ايثوكسيد الصوديوم لتعطي الأنيون الكربوني .

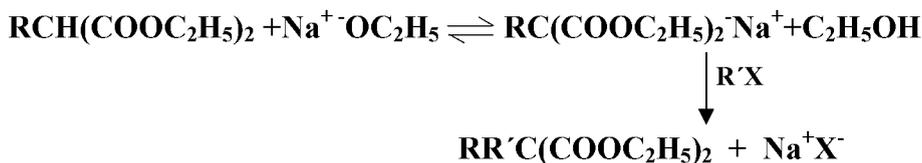


ويمكن الكلة أنيونات الأينولات من هذا النوع وبسهولة باستخدام هاليدات الألكيل أو أية عوامل أخرى والمستغلة لغرض الألكلة ، بالنسبة لهاليدات الألكيل فإنه يمكن استخدام الهاليدات الأليبية ، البنزيلية ، الثانوية والأولية .

أما الثالثية فأنها غالباً لا تستخدم وذلك لأنها ستعاني من تفاعلات انتزاع أو إزاحة لتعطي الألكينات كما لا يمكن استخدام الهاليدات الأريبية لكونها غير فعالة والمعادلة التالية توضح مثلاً على هذا النوع من الألكلة .

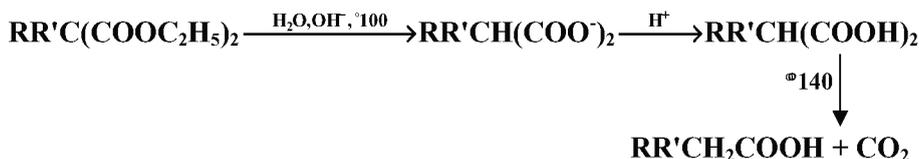
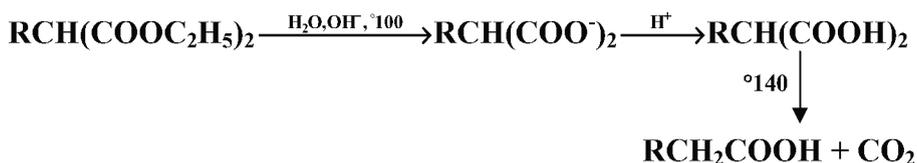


وكما علمنا فإن ناتج الألكلة الأولى لا يزال يحتوي على ذرة هيدروجين حامضية . والتي يمكن استغلالها في الكلة ثانية لتكوين ناتج ثنائي الألكيل وكما في المعادلة التالية :



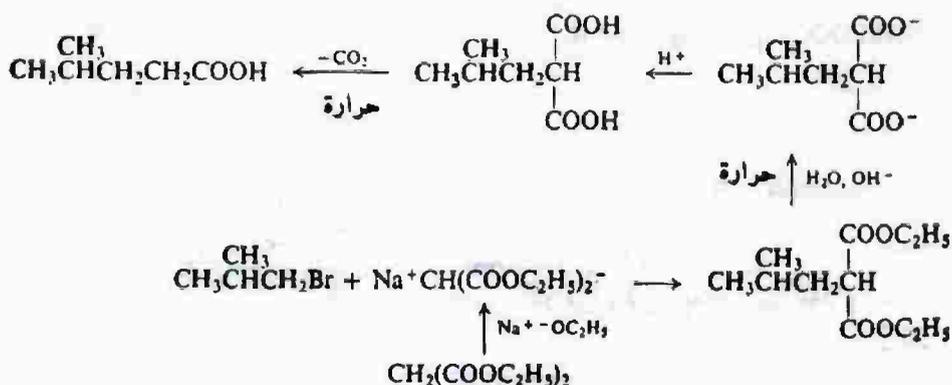
وتكمن ميزة هذا التحضير في أن ناتج الألكلة الأولية أو الثانوية يمكن تحلله قاعدياً ليعطي الحامض ثنائي الكربوكسيل التوأمي والذي يمكن أن يفقد وبسهولة مجموعة ثاني أكسيد الكربون فيما إذا تم تسخينه عند درجة حرارة عالية .

وهذه الدرجة غالباً ما تكون أعلى من درجة انصهار الحامض ، لينتج نتيجة لذلك الحامض الكربوكسيلي المنفرع كما بالمعادلة التالية :



يتضح من المعادلات السابقة أنه من الممكن تحضير العديد من الأحماض الكربوكسيلية . وبصورة عامة ، فإنه يمكن إجراء ذلك بالاختيار المناسب لهاليد الالكيل الضروري لتكوين الحامض المعني .

فمثلاً حامض ايزو كابروييك ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) ، الذي يعد مشتقاً من حامض الخليك وذلك باستبدال إحدى ذرات هيدروجينه بمجموعة ايزو بيوتيل ، عليه فإنه لتحضير هذا الحامض باستخدام تحضير استر المالونيك فإنه يجب استخدام بروميد الأيزو بيوتيل كعامل الكلة والمعادلة التالية توضح النتائج المستخدم لهذا الغرض .

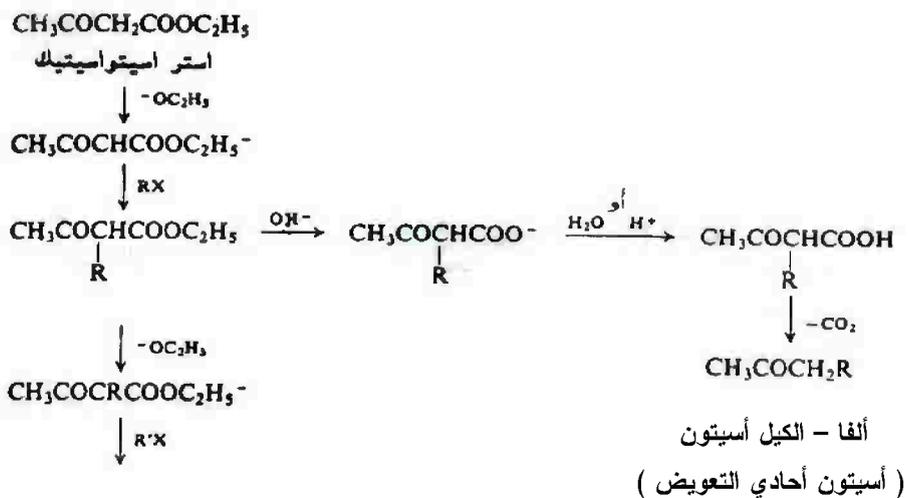


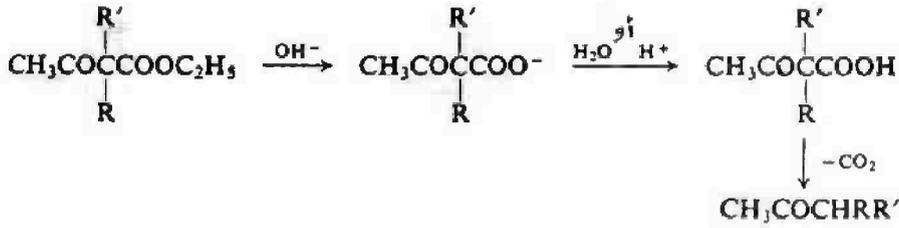


ويتضمن هذا التفاعل تحويل استر الاسيتواسيتيك إلى ملحه الصوديومي من خلال تفاعله مع مكافئ واحد من قاعدة قوية مثل ايثوكسيد الصوديوم ، هذا الملح إذا ما سمح له بالتفاعل مع هاليد الالكيل فإنه سيعطي استر الكيل اسيتواسيتيك  $(\text{CH}_3\text{COCHR}\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$  .

وهذا الاستر لازال يحتوي على ذرة هيدروجين حامضية هي  $-\text{CHR}-$  والتي من الممكن استغلالها إذا رغب بالالكلية مرة أخرى بعد تحويل الناتج الأولي إلى أنيون الاينول من خلال تفاعله مع ايثوكسيد الصوديوم والكلته مع هاليد الالكيل ليعطي استر ثنائي الكيل اسيتواسيتيك  $(\text{CH}_3\text{CORR}'\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$  .

ومن المعلوم أن نواتج الالكلية الأحادية أو الثنائية لاستراسيتوسيتيك إذا ما حلتت مائياً بوجود قاعدة أو حامض فإنها ستعطي الأحماض الكربوكسيلية المناظرة والتي ستعاني من لفظ جزيئة ثاني اوكسيد الكاربون لتعطي الكيتونات التالية وعلى التعاقب  $\text{CH}_3\text{CORR}''$  ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{R}$  . وتوضح المعادلة التالية التتابع المستغل في هذا التحضير .

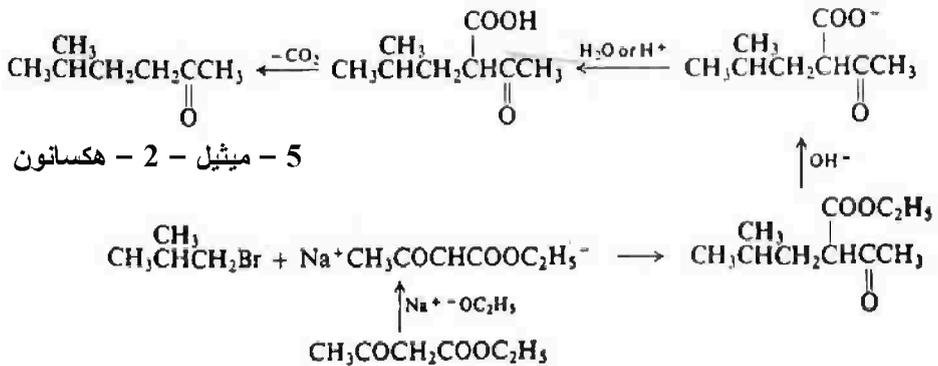




الفا - الفا - ثنائي الكيل اسيتون  
( أسيتون ثنائي التعويض )

من هذا يتضح أن التخطيط المبرمج للوصول إلى كيتون معين سوف يعتمد كلياً على نوع هاليد الالكيل المستخدم ، وللوصول إلى ذلك فإنه يجب تفحص تركيب المركب الكيميائي المراد تحضيره .

فمثلاً للوصول إلى 5 - ميثيل - 2 - هكسانون " الذي يمكن عدّه أسيتوناً معوضاً بمجموعة ايزوبيوتيل " فإنه يجب استخدام بروميد ايزوبيوتيل كعامل الكلة والمعادلة التالية . توضح ذلك :



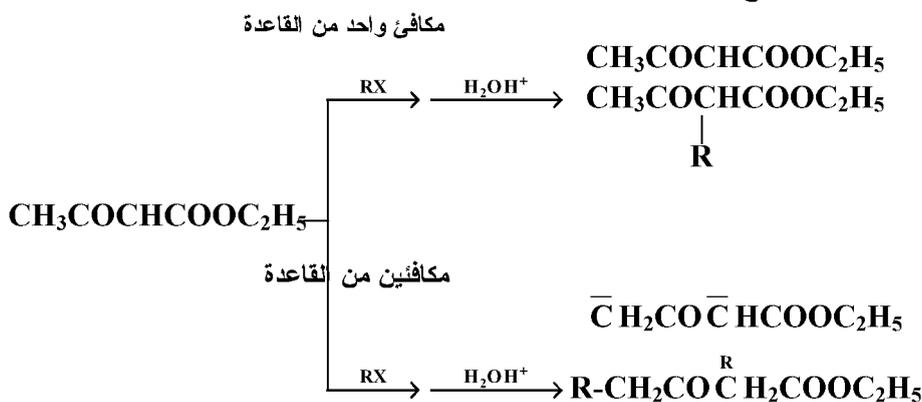
وفي المثال السابق استخدم مكافئ واحد من القاعدة القوية وذلك لتكوين أنيون الاينول الناتج من لفظ بروتون من مجموعة الميثيلين الأكثر حامضية والذي تم بخطوة منفصلة الكلة عند نفس ذرة الكربون وذلك عند

معاملته مع هاليد الالكيل ، أما في حالة استخدام مكافئين من القاعدة فإنه سيتكون نتيجة لذلك ثنائي الانيون الكربوني .



ويُعد هذا النوع من الأيونات عوامل باحثة عن النواة قوية ، حيث أن لها مركزين يمكن أن يحدث عندهما الهجوم النيوكليوفيلي . لقد وجد عملياً بأن الهجوم في مثل هذه الحالات يحدث عند ذرة الكربون الأكثر قاعدية ، وفي هذه الحالة فإن ذرة كربون الميثيلين هي أكثر قاعدية من ذرة كربون الميثاين .

وعليه فإن الهجوم يحدث عندها . ويمكن استغلال هذا النوع من ظروف التفاعل لتكوين نواتج الكلة مختلفة عن نواتج الطريقة التقليدية . فمثلاً يمكن الكلة اسيتات ايثيل الاسيتيك عند مجموعة الميثيلين . أو عند مجموعة الميثيل وتوضح المعادلة التالية ذلك :



لفظ ثاني اوكسيد الكربون من أحماض المالونيك وأحماض بيتا - كيتو :

لقد تبين أن تحضير استر الاسيتو اسيتيك واستر المالونيك يعتمدان على عاملين مهمين هما 1- الحامضية العالية لذرات

ألفا - هيدروجين و 2- السهولة المتناهية التي يمكن من خلالها لأحماض المالونيك وأحماض بيتا - كيتو أن تلتفظ جزيئة ثاني اوكسيد الكربون لتعطي النواتج النهائية والملاحظة .

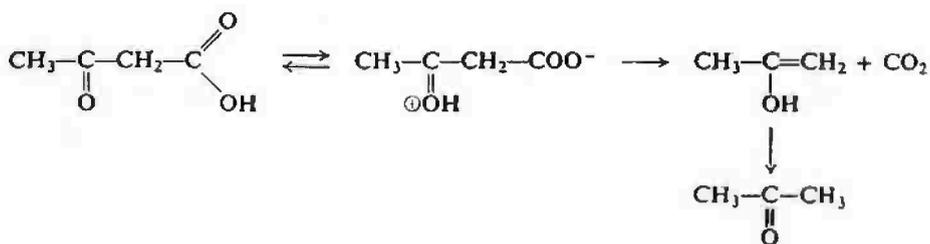
ولقد وجدنا بأن الحامضية العالية لذرات ألفا - هيدروجين في استر الالاسيتواسينتيك هي بسبب استعداد مجموعة كاربونيل الكيتو لنشر الشحنة السالبة للانيون الكاربوني وبذلك فإنها ستزيد من استقراره وبالتالي تقلل الطاقة اللازمة للوصول إلى هذا الانيون .

ولقد وجد أن عملية التخلص من CO<sub>2</sub> يمكن أن تجرى على الأحماض بيتا - كيتو الحرة أو على انيوناتها . إن التخلص من CO<sub>2</sub> من الانيون سيؤدي إلى تكوين الانيون الكاربوني المناظر ، هذا الانيون هو هجين .

وأن الشحنة السالبة ستكون منتشرة أي غير متمركزة من خلال وجود مجموعة الكاربونيل ، لهذا فإن وجود المجموعة الكاربونيلية سيعمل على زيادة استقرارية الانيون ، مما يعني سهولة عملية التخلص من ثاني اوكسيد الكربون .

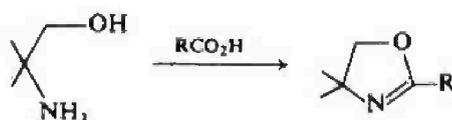


أما عملية التخلص من اوكسيد الكربون من الحامض الحر فاقد وجد بأنها تتضمن انتقال الهيدروجين الحامض إلى مجموعة الكاربونيل أما بخطوة منفصلة أو بصورة متعاقبة لفقدان ثاني اوكسيد الكربون كما في المعادلة التالية :



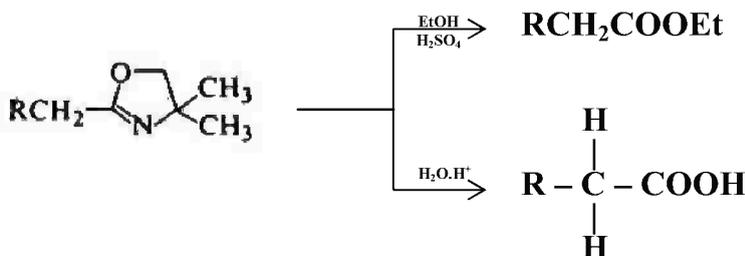
### تحضير الأحماض والاسترات من خلال مركبات 2- اوكسازولين :

ووجد أن إحدى الطرق الحديثة لتحضير الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها الالكيلية واستراتها والتي تم التوصل إليها حديثاً وذلك من خلال استخدام مركب 2 - الكيل - 4 ، 4 - ثنائي ميثيل - 2 - اوكسازولين (1) والذي يمكن تحضيره بسهولة بتسخين الحامض الكربوكسيلي مع 2 - امينو - 2 - ميثيل - 1 - بروبانول .



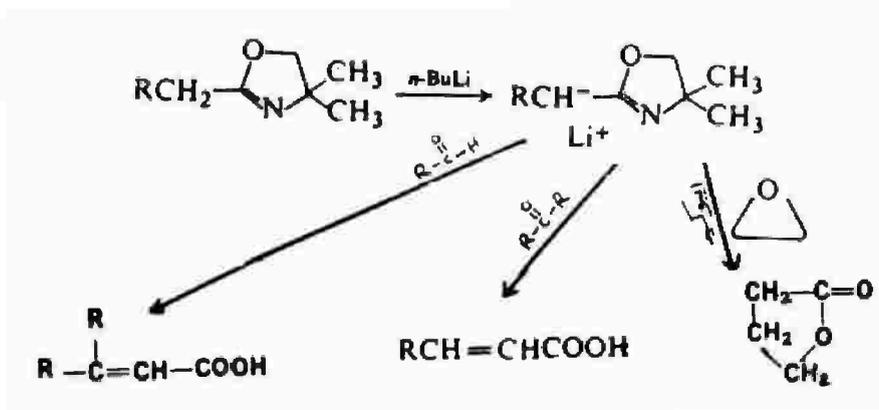
2 - الكيل - 4 ، 4 - ثنائي ميثيل - 2 - اوكسازولين (1)

ولقد تم التوصل إلى أن تحلل هذا المركب أو مشتقاته الالكيلية بوجود كحول وحامض الكبريتيك سيعطي استر الحامض الأصلي أو مشتقه الالكيلي ، بينما تحلله بوجود الماء المحمض سيعطي الحامض الأصلي .





أحماض - ألفا - بيتا - غير المشبعة من الالديهيدات والكي-tonات بينما تعطي الايوكسيديتات كاملة بيترولاكتونات وكما يوضح المخطط التالي :

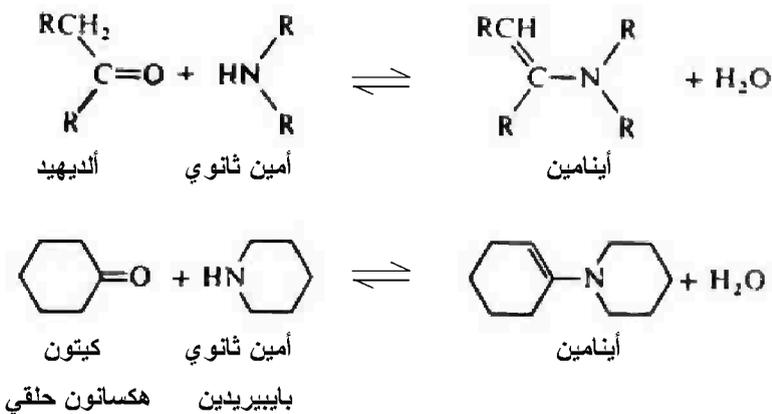


وفي هذا التفاعل عملت حلقة الاوكسازولين كمجموعة واقية لمجموعة الكربوكسيل لذا فإنه يمكن استغلال التحويل إلى الاوكسازولينات لحماية مجموعة الكربوكسيل ضد العديد من التفاعلات والتي تؤثر على هذه المجموعة مثلاً : هجوم كاشف جرينيارد أو الاختزال بهيدريد ليثيوم الومنيوم .

### الكلية وأسيلة مركبات الكاربونيل بواسطة الينامينات :

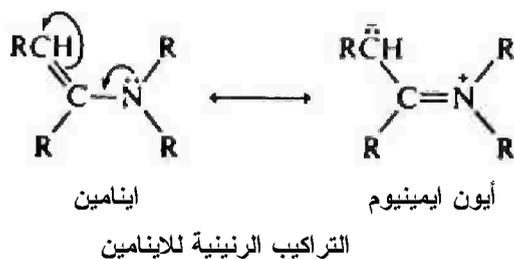
النوع الآخر من المركبات العضوية التي تحتوي على ذرة كاربون نيوكليوفيلية والتي يمكنها أن تعاني تفاعلات الكلوية هي الينامينات ( Enamines ) . وتحضر الينامينات من تفاعل الالديهيدات والكي-tonات مع الأمينات الثانوية بوجود حامض .

ونجد أنه في البداية يعطي التفاعل أيونات اليمينيموم ( iminium ions ) والتي تعاني من تفاعل إضافي ليعطي الينامين ، وتوضح المعادلات التالية بعض الأمثلة على ذلك .



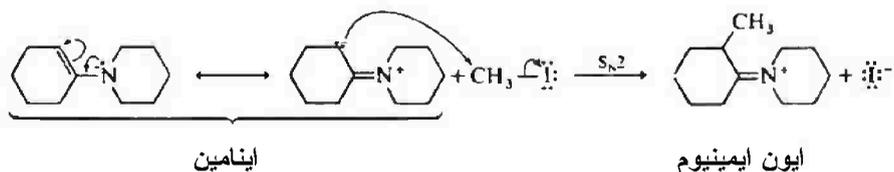
ويتضح من المعادلات السابقة أن الاينامين يتكون من فقدان بروتون من ذرة كربون بيتا بالنسبة للنيتروجين ، والتي ينتج عنها تكون رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون ألفا وبيتا .

وتمتلك ذرة نيتروجين الاينامين زوجاً من الالكترونات غير المشتركة هذه الالكترونات هي في موقع أيلي وهذا يعني أنها مقترنة أو متبادلة مع الرابطة المزدوجة ، وتوضح التراكيب الرنينية للاينامينات كيف أن ذرة كربون بيتا لها شحنة جزئية سالبة وهذا يعني أن هذه الذرة لها خواص انيونية وبذلك يمكنها أن تعمل عاملاً باحثاً عن النواة .

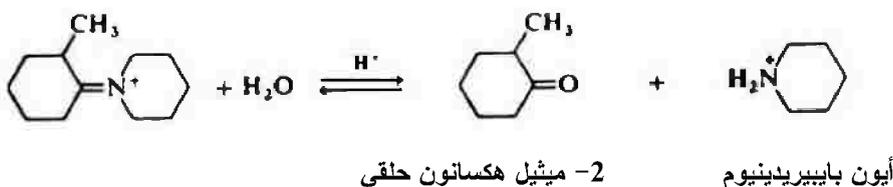


فمثلاً عند معاملة أي اينامين مع هاليد الكيل ، كيوريد ميثيل مثلاً ، فإن الاينامين سيزيح ذرة هالوجين هاليد الالكيل ، من خلال تفاعل  $\text{S}_{\text{N}}^2$

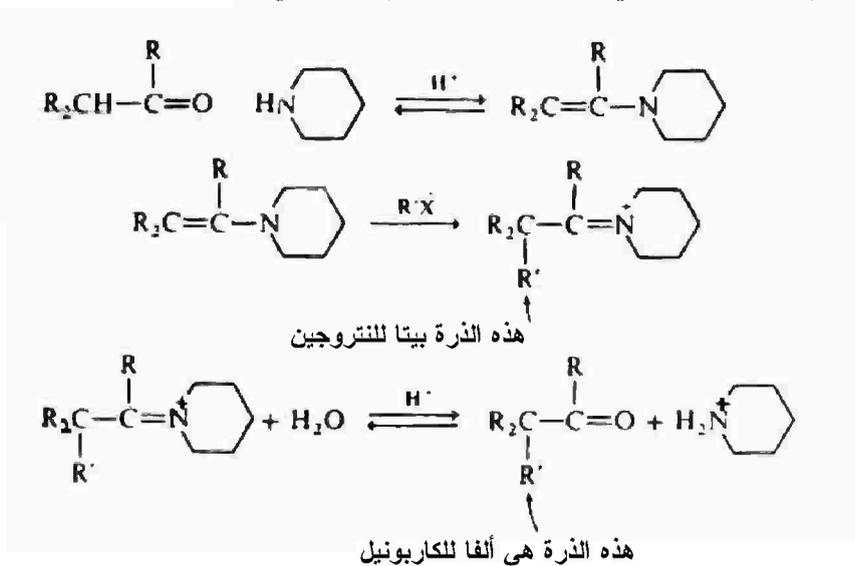
وسينتج عن ذلك الاكلية الاينامين عند ذرة كاربون بيتا ( بالنسبة للنتروجين )  
 كما بالمعادلة التالية :



ويمكن تحلل أيون الايمينيوم الناتج وبسهولة وذلك بمعاملته بماء  
 محمض ليعطي الكيتون المحصلة النهائية للتفاعل هي الكلة الكيتونات عند  
 الموقع ألفا لمجموعة الكاربونيل . كما بالمعادلة التالية :



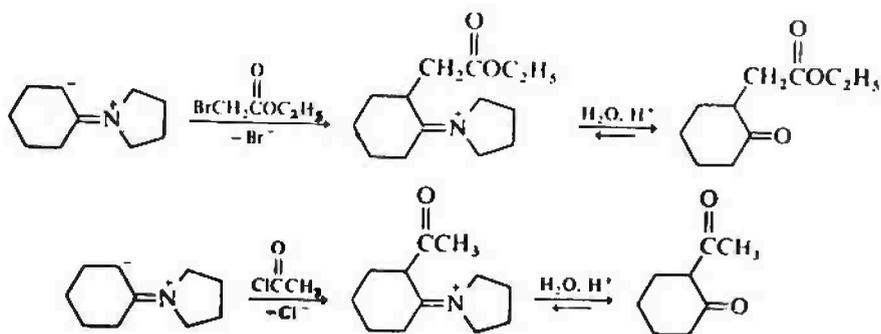
وعلى أساس الخطوات السابقة فإنه يمكن توضيح الكلة أي اينامين  
 والذي هو ذو فائدة في التحضير العضوي وكما في المعادلة التالية :



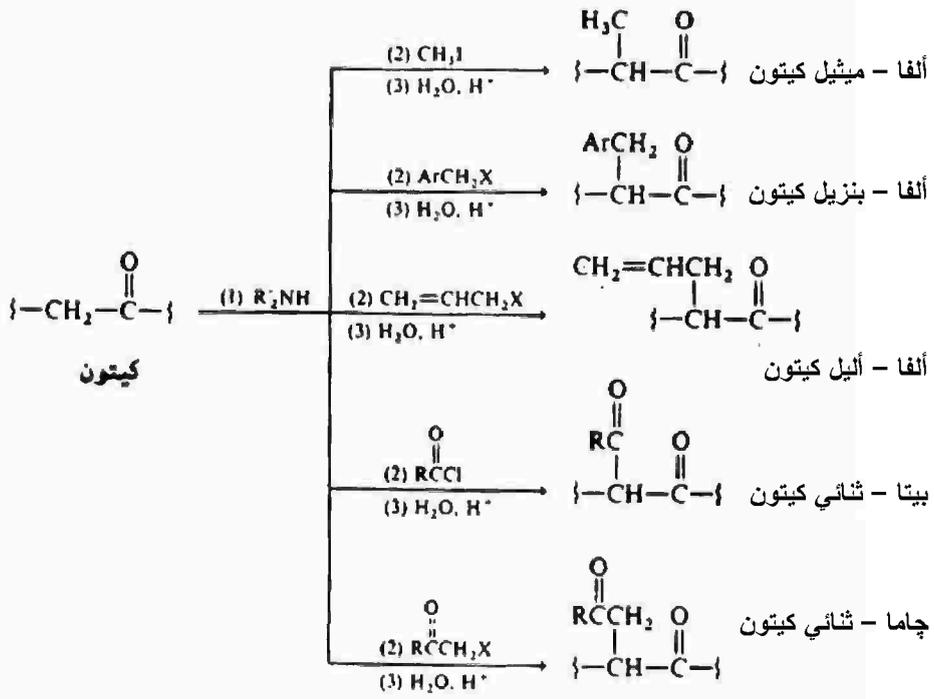
ومن الملاحظ أن خطوة الالكلية في تحضير الاينامين هي ببساطة تفاعل تعويضي باحث عن النواة ( نيوكليوفيلي ) ثنائي الجزيئة  $S_N^2$  لعامل باحث عن النواة ضعيف ، لذا فإنه ليس من الغريب أن يتم التفاعل مع المركبات الهالوجينية الفعالة كعوامل الكللة .

وتتضمن هذه المركبات الهاليدات الأليبية ، البنزلية ، مركبات ألفا - هالو كاربونيل ويوديد ميثيل .

إن تفاعلات الاينامينات مع هاليدات الأحماض أو مركبات ألفا - هالو كاربونيل ستسير بصورة ماثلة لتفاعلات الالكلية المشروحة سابقاً إلا أنه سوف يحدث في هذه التفاعلات عملية أسيلة أي إدخال مجموعة أسيل ، وأن الناتج النهائي هو كيتون معوض عند الموقع ألفا بمجموعة أسيل وكما توضح الأمثلة التالية :



وفيما يلي ملخص للتفاعلات التي استغلت من خلال تحضير الاينامين والنواتج المتكونة من خلال هذه التفاعلات التالية :



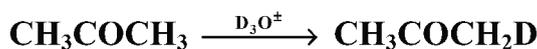
## " الأسئلة "

1- حدد ذرات الهيدروجين الأكثر حامضية في المركبات التالية معللاً سبب ذلك .

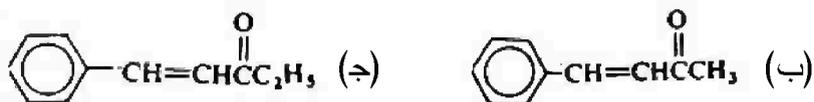
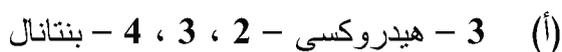


2- وضح بالتفصيل ، ذكراً الظروف والمواد الكيميائية اللازمة ، كيف يمكنك تحضير 1 - بنتين - 2 - ون من 3 - بنتانول .

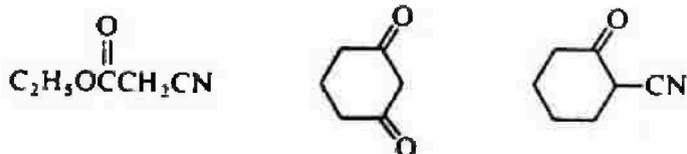
3- عند معالجة الأسيتون مع حامض بوجود الماء الثقيل ( $\text{D}_2\text{O}$ ) ، فإنه وجد أن ذرة الديوتيريوم تدخل في جزيئة الأسيتون وكما موضح في المعادلة، كيف يمكنك أن توضح ميكانيكية هذا التفاعل المؤدي إلى هذا الناتج



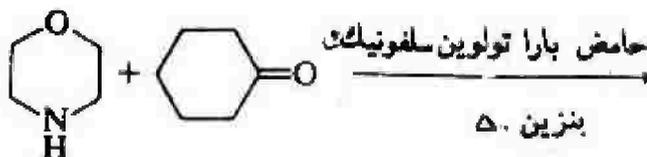
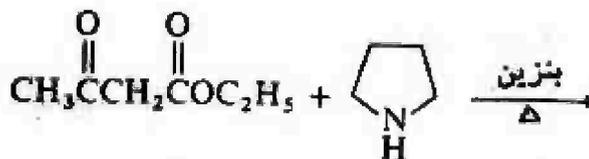
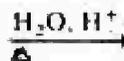
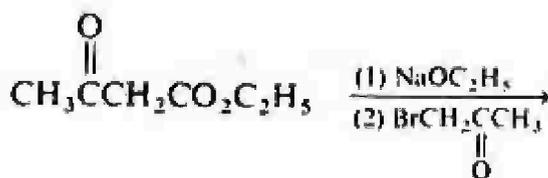
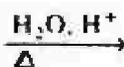
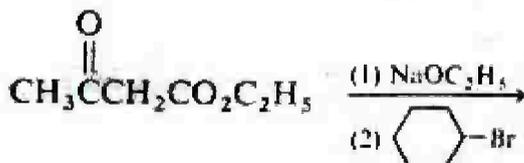
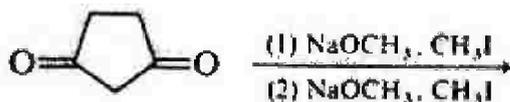
4- باستخدام تكاثف الدول كيف يمكنك أن تحضر المركبات التالية :



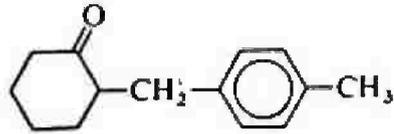
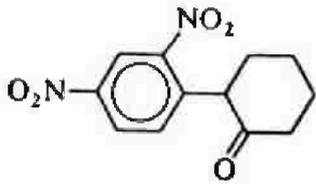
5- اكتب المعادلة الكيميائية التي توضح تفاعل القاعدة - الحامض المتعكس للمركبات التالية مع ايثوكسيد الصوديوم في الايثانول



6- ما الناتج الرئيسي المتوقع في كل من التفاعلات التالية ، اذكر الخطوات التفصيلية للتفاعلات .



7- اكتب ميكانيزمة تفاعل البنتنون الحلقي والبايردين لتكوين الاينامين يعقبها تفاعل الاينامين مع كلوريد البنزويل .



8- بادئاً من الهكسانون الحلقي وضح كيف يمكنك تحضير الكيتونين التاليين. اذكر ذلك بالتفصيل موضحاً العوامل اللازمة لإجراء هذه التفاعلات .

9- مبتدئاً من مالونات ثنائي ايثيل أو اسيتواسيتات الايثيل وضح كيف يمكن تحضير المركبات التالية ، وضح ذلك بالمعادلات .

