الفصل الثامن

الإضافة النيوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة

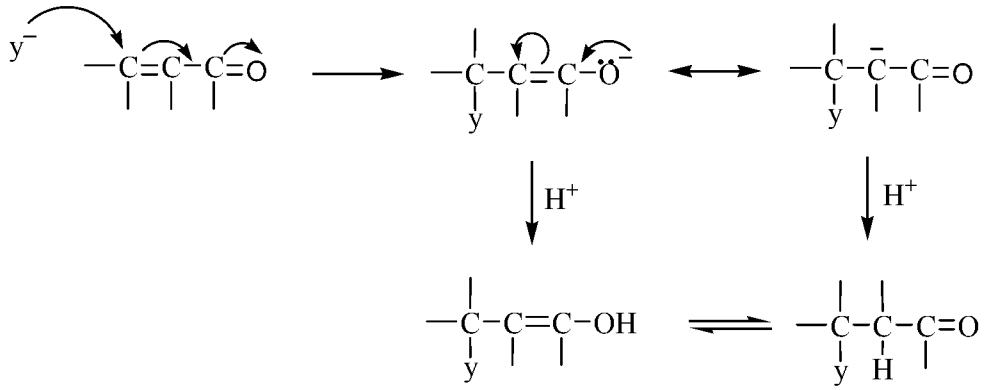
ويتضمن هذا الفصل:

8ـ1 **تفاعل مايكل.**

الإضافة النيوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة ($\rangle C=C\langle$)

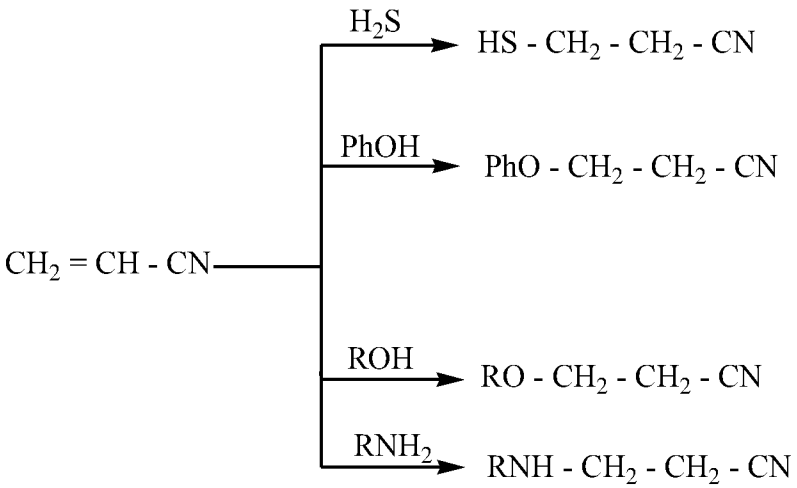
Nucleophilic addition to the double bond :

تحدث تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية على الرابطة المزدوجة عندما تكون هذه الرابطة مجاورة لمجموعة ساحبة للإلكترونات مثل، -COOH ، -CHO، -CN، $-NO_2$ وغيرها، وتتم الإضافة هنا بحيث يضاف النيوكليوفيل Y إلى ذرة كربون الرابطة المزدوجة البعيدة عن المجموعة الساحبة، إن نتيجة هذه الإضافة هي تكوّن أيون كربوني سالب (Carbanion) في الخطوة الأولى، يليها ارتباط هذا الأيون بالجزء الموجب من الكاشف ليتكون الناتج:



ومن ملاحظة المخطط السابق، نستطيع القول أن المجموعة الساحبة تلعب دوراً مهماً في تثبيت الأيون السالب الناتج من إضافة النيوكليوفيل في الخطوة الأولى، وذلك عن طريق الرنين كما هو موضح في المثال أعلاه، إن هذا النمط من الإضافة يمكن اعتباره إضافة نيوكليوفيلية عادية على الرابطة المزدوجة، أو إضافة 4،1 على النظام (C = C – C = O)، وهذا مطابق تماماً لما يحدث في حالة الإضافة النيوكليوفيلية على مركبات الكربونيل غير المشبعة في الوضع α ، β ($\alpha,\beta-$unsaturated carbonyl compounds) ذات الأهمية الكبيرة في التخليق العضوي.

ومن ضمن أهم التفاعلات التي تتبع الإضافة النيوكليوفيلية، هي التي تتم على المركبات ذات الرابطة المزدوجة (C=C) المجاورة لمجموعة السيانو (CN-)، ومن أمثلة هذه المركبات مشتقات الأكريلونيتريل (Acrylonitrile)، حيث يتم في هذه التفاعلات ارتباط النيوكليوفيل (Y^-) مع ذرة كربون الرابطة المُزدوجة البعيدة عن مجموعة CN-، والنتيجة الكلية لهذه الإضافة تبدو وكأنها ارتباط مجموعة سيانو إيثيل مع النيوكليوفيل الأصلي، ومن هنا جاءت تسمية هذه العلمية بـــ (Cyano ethylation).

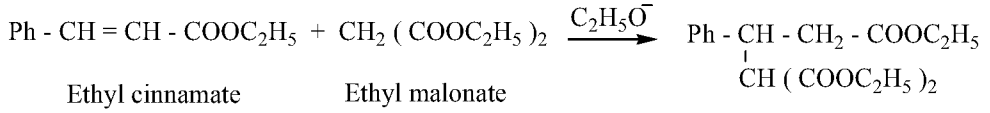


وفي بعض الأحيان يُجرى هذا التفاعل في وسط قلوي بهدف زيادة قوة النيوكليوفيل وذلك عن طريق تحويل HY إلى Y^-.

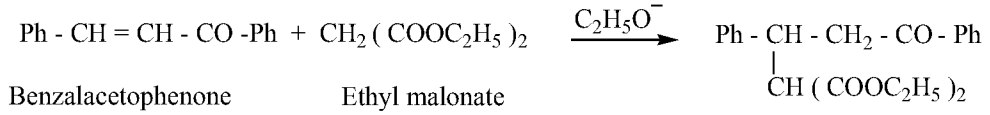
8-1 تفاعل مايكل: Michael reaction

يمكن أن يتم هذا التفاعل على مركبات الكربونيل α ، β غير المشبعة والمركبات المشابهة لها في التركيب والتي تحتوي على نظام مُتبادل، أي تحتوي على رابطة مزدوجة متبادلة مع مجموعة كربونيل، حيث تتم مفاعلة هذه المركبات

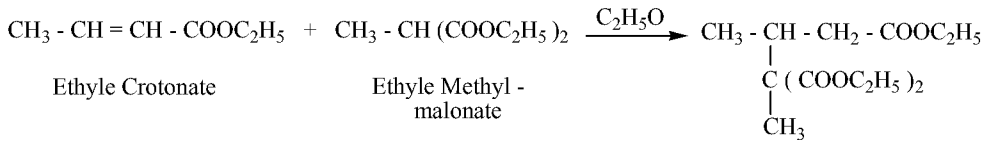
مع مركبات أخرى تحتوي على مجموعة $-CH_2-$ أو $\rangle CH-$ فعالة، وذلك حتى يتسنى تكوين كاربانيونات منها في وجود قاعدة كعامل مساعد، ومن أكثر المركبات استخداماً هنا والتي يمكن أن تُكون الكاربانيونات، هي استرات حامض المالونيك (Malonic esters) واسترات السيانوأستيك (Cyanoacetic esters)، ومن الأمثلة على تفاعل مايكل ما يلي:



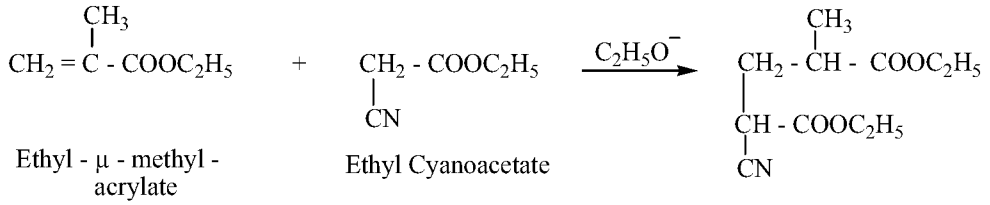
Ethyl cinnamate — Ethyl malonate



Benzalacetophenone — Ethyl malonate

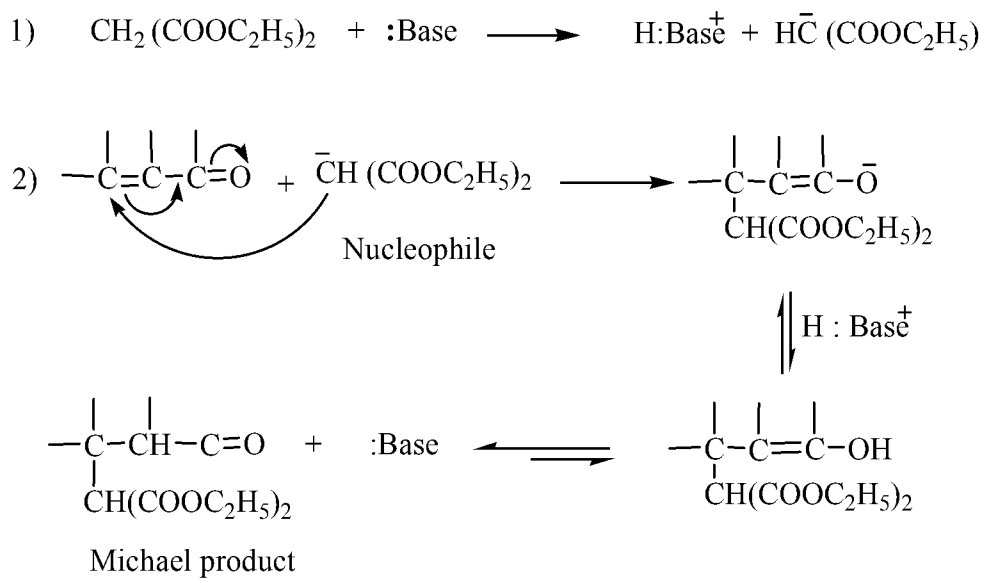


Ethyle Crotonate — Ethyle Methyl - malonate



Ethyl - μ - methyl - acrylate — Ethyl Cyanoacetate

أما ميكانيكية هذا التفاعل، فوضعت على أساس أن الكاربانيون المتكون بتأثير القاعدة على المركب المُتفاعل، يُهاجم الرابطة المزدوجة في المركب الآخر كذلك فإن هذا الهجوم يتم على ذرة كربون الرابطة المزدوجة البعيدة عن مجموعة الكربونيل الساحبة للإلكترونات، ويمكن تمثيل ميكانيكية إضافة مايكل كما يلي:



إن الأيون الناتج من إضافة النيوكليوفيل (الكاربانيون) إلى المركب المحتوي على مجموعة الكربونيل في الخطوة (2)، سرعان ما يرتبط ببروتون ليعطي ناتجاً على صيغة الإينول، والتي تتحول إلى الصيغة الأكثر استقراراً وهي صيغة الكيتو، ومن هنا فإن هذا التفاعل يبدو وكأنه تفاعل إضافة للاستر على الرابطة المزدوجة (C = C)، والمتوقع في هذا التفاعل أن تكون خطوة تحول الاستر إلى الأيون المقابل بفعل القاعدة هي الخطوة السريعة، في حين أن الخطوة البطيئة هي مهاجمة النيوكليوفيل للمركب الكربونيلي، أي خطوة تكوين رابطة جديدة C–C .