

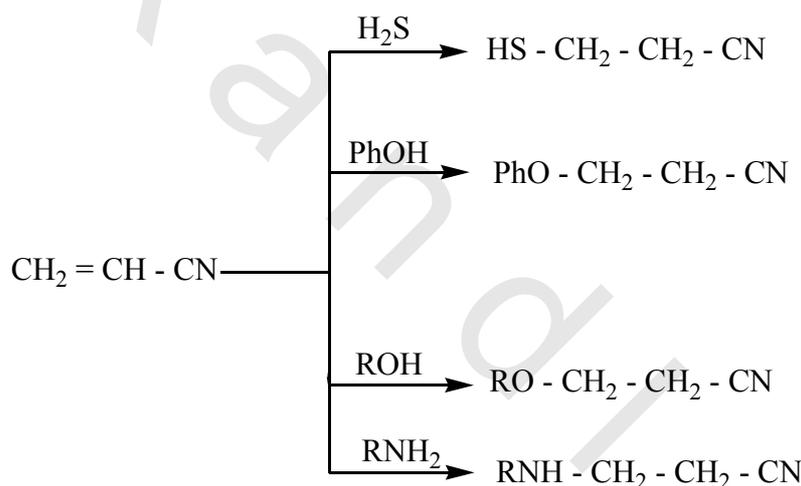
الفصل الثامن

الإضافة النيوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة

ويتضمن هذا الفصل:

1-8 تفاعل مايكل.

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 المزدوجة البعيدة عن مجموعة -CN، والنتيجة الكلية لهذه الإضافة تبدو وكأنها ارتباط مجموعة سيانو إيثيل مع النيوكليوفيل الأصلي، ومن هنا جاءت تسمية هذه العملية بـ (Cyano ethylation).



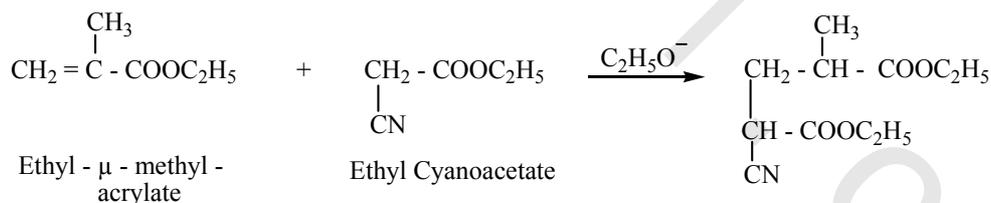
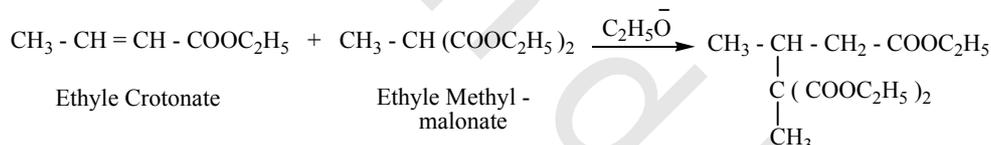
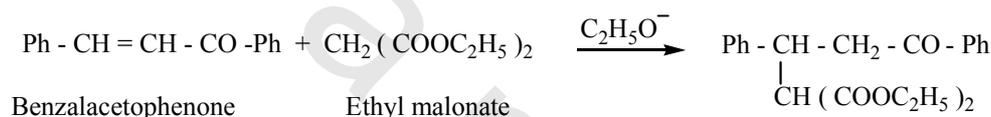
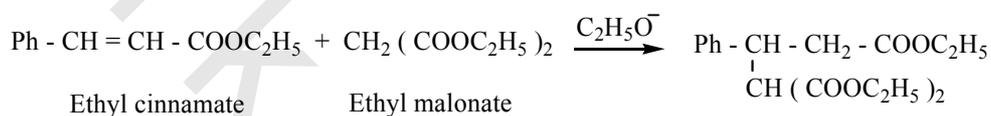
وفي بعض الأحيان يُجرى هذا التفاعل في وسط قلوي بهدف زيادة قوة النيوكليوفيل وذلك عن طريق تحويل HY إلى Y⁻.

Michael reaction

1-8 تفاعل مايكل:

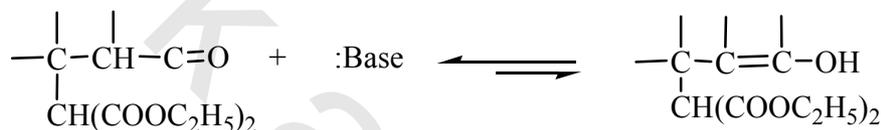
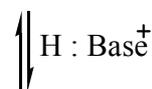
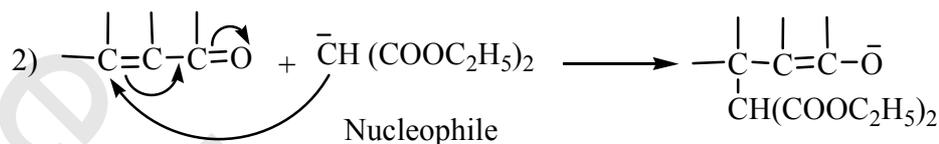
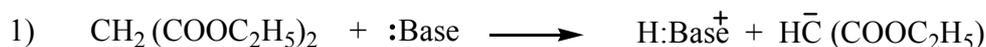
يمكن أن يتم هذا التفاعل على مركبات الكربونيل α ، β غير المشبعة والمركبات المشابهة لها في التركيب والتي تحتوي على نظام مُتبادل، أي تحتوي على رابطة مزدوجة متبادلة مع مجموعة كربونيل، حيث تتم مفاعلة هذه المركبات

مع مركبات أخرى تحتوي على مجموعة -CH₂- أو >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 السيانوأسيتيك (Cyanoacetic esters)، ومن الأمثلة على تفاعل مايكل ما يلي:



أما ميكانيكية هذا التفاعل، فوضعت على أساس أن الكاربانيون المتكون بتأثير القاعدة على المركب المتفاعل، 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:

■ ■ الإضافة النيوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة ■ ■



Michael product

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 للاسترة 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.