

جامعة الشهيد العربي بن مهيدي بأم البواقي - كلية العلوم الدقيقة - قسم علوم المادة - السنة
 الثالثة كيمياء أساسية - مقياس الكيمياء العضوية III - الفصل الثاني - دراسة تفاعلات
 الإستبدال عند الكربون ألفا لمجموعة الكربونيل.

فصل (2)

تفاعلات الاستبدال عند الكربون ألفا لمجموعة الكربونيل.

المفهوم الأيون والأيون اللايتولات
 الكيمياء

chimie organique

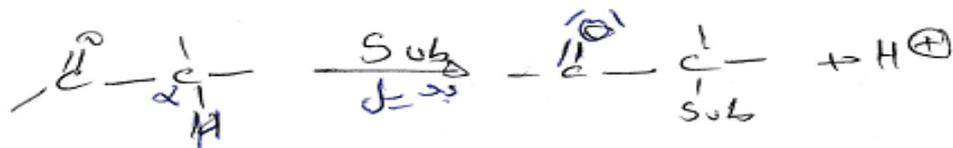
John McMurry

Traduit de l'américain par

Christophe Darcel et Jacques Uziel

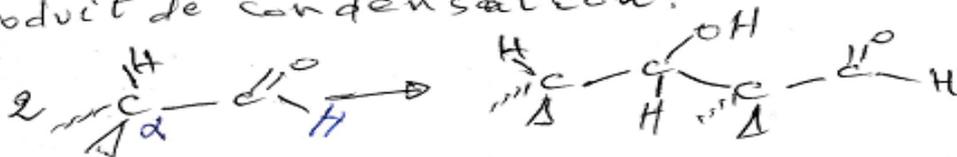
4th edition

تفاعلات الاستبدال في الموقع ألفا تتم على الكربون
 المجاور لمجموعة الكربونيل ويتضمن هذا التفاعل
 استبدال ذرة الهيدروجين عند ألفا بمسبديل آخر



فما تفاعل الكاتك فيتم عن طريق اتحاد
 مركبتين كربونيليتين بحيث يمتد بتصل كربون ألفا
 لأحد المركبتين مع كربون الكربونيل للمركب الآخر
 ليُعطي ناتج الكاتك.

Produit de condensation.



- النقطة المتحركة بين تفاعل الاستبدال وتفاعل التكاثر فوحدتهما عبر تشكيل وسيط كينول enol أو أيون تانيولات enolate.

= دالة معنوم هذه المائات الكيميائية.

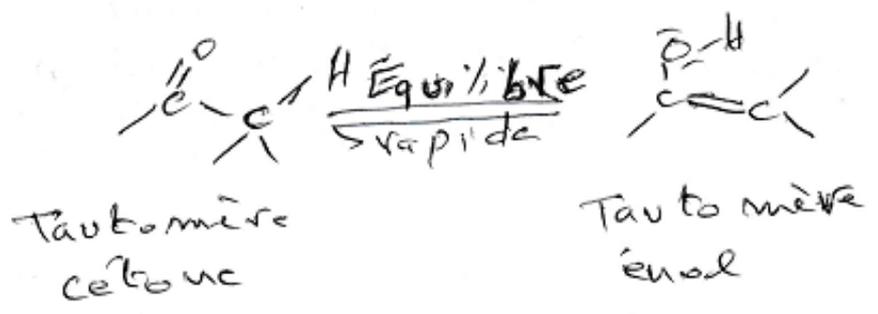
- النزوع سيتو- كينول

Tautomeric
Ceto - énolique

- المركب الكربونيل الذي يحوي كل هيدروجين α يتحول بسرعة لكل كينول (ène + ol) وهو عبارة عن تحول غير مبرمج. هذا التحول الداخلي بين صيغة سيتو لكل صيغة كينول هو حالة خاصة لتماكب (isomérie) يسمى النزوع (tautomérie).

(du grec tauto, le même et mères, parties).

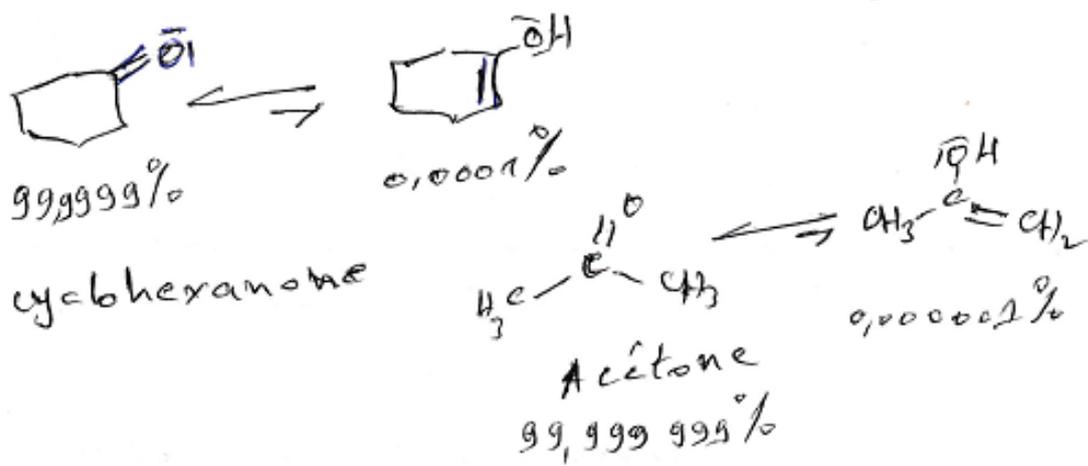
كل تماكب يسمى نزوع (tautomère).



- يجب التنبيه أن تماكبين نزوعين يتحولان لبعضهما البعض بسرعة.

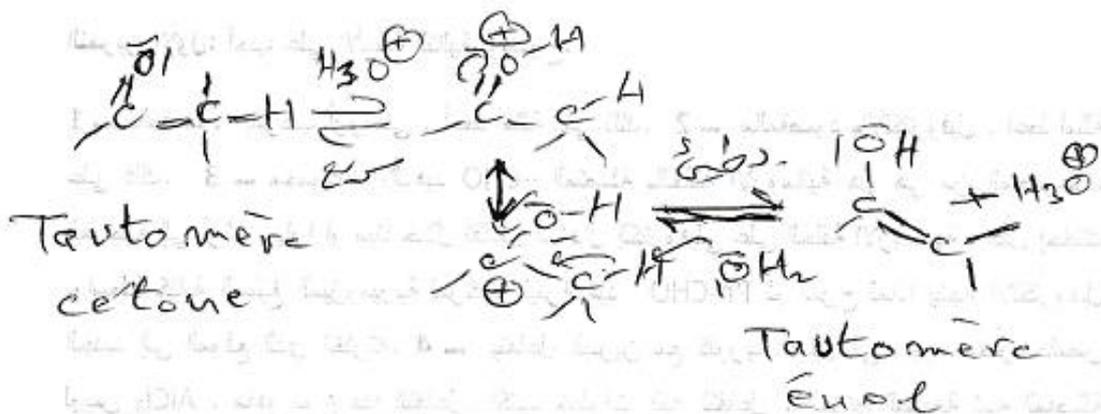
ص 2

مثل المتساكين المتزيجين سيتون و كاتينول .
 ولكن متساكينين أو تكتينين مثل 1-butene
 و 2-butene لا يعطون مزيجين tautomères
 لأنهما لا يتحولان إلى بعضهما البعض بسهولة .
 - عند التوازن معظم المركبات الكربونية
 توجد في شكل سيتون وغالباً ما يصعب عزل
 الرصيعة الاينولية .
 - أمثلة :



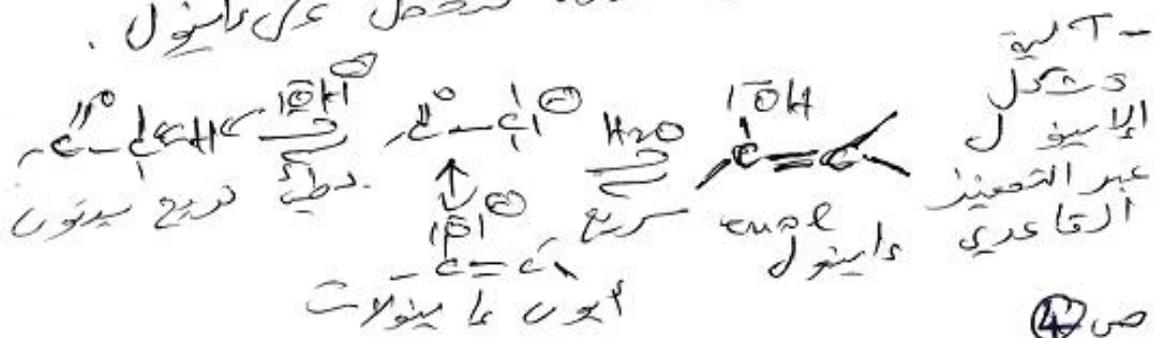
- النزوح سيتو - كاتينول للمركبات الكربونية
 يتم عبر التحفيز الحمضي أو القاعدي .
 التحفيز الحمضي يتضمن برتنة ذرة الأكسجين
 لمجموعة الكربونيل (قاعدة لسي) لإعطاء كربوكاتيون
 وسيط الذي بدوره يفقد H⁺ من الكربون α ،
 ليصير كاتينول .

- الرصيعة السيتونية توجد بنسبة أعلى في
 السوائل أو في الرابطة C=C (87 مقابل 60 في الحالة
 صلبة) (3)



٢- آلية وشكل التوزيع الإلكتروني بواسطة محفز حامضي.

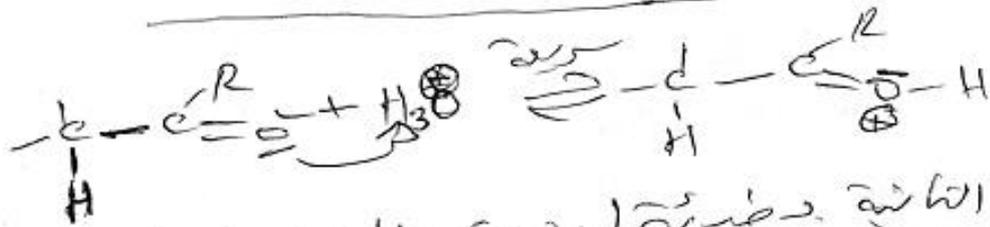
- يشكل الأيون كذلك عبر التحفيز القاعدي لأن وجود مجموعة الكربونيل تجعله هيدروجيناً نوعاً ما حامضياً، هذا الأيون يكون جاهزاً لمخلفه بواسطة قاعدة للحصول أيون إنوليون، الذي يكون مستقرًا بين الأثر للبروميري. برتنة أيون الأنيولات تقطع مركب معادل. لهذا حدثت البرتنة على كربون α فقلنا نتحصل على ستيون من جديد ولا نلاحظ أي تغيير، أما إذا حدثت البرتنة على ذرة الأوكسجين السالبة قلنا نتحصل على إنوليون.



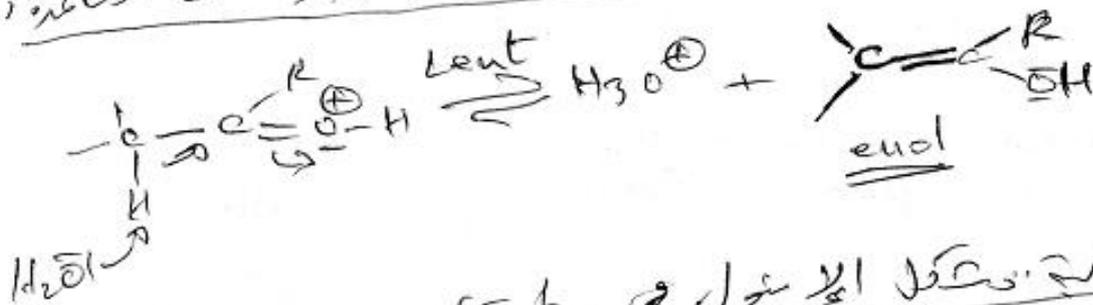
3/2/2017

٤- تفاعل الإينول في وسط حامضي

الخطوة الأولى سريعة (تبرنة الأوكسجين)

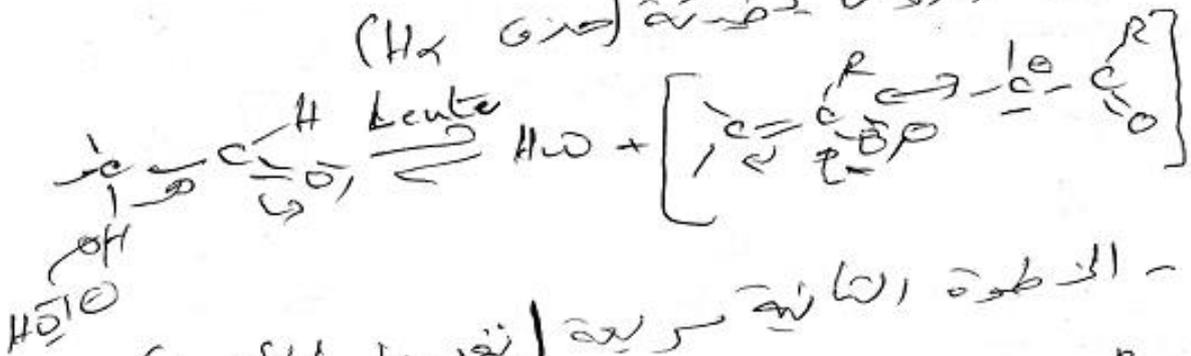


الخطوة الثانية بطيئة (مدمد H_α بواسطة القاعدة)

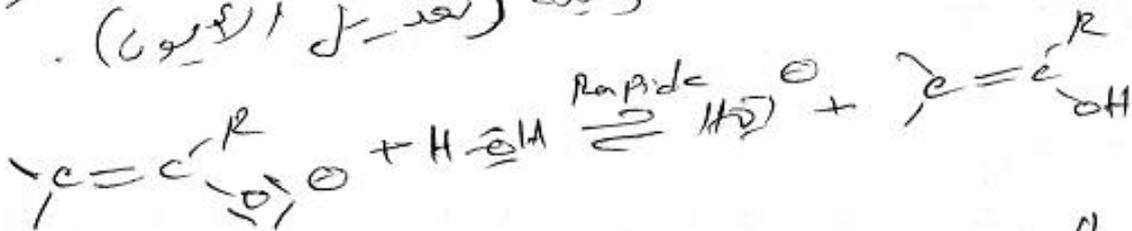


٥- تفاعل الإينول في وسط قاعدي

الخطوة الأولى بطيئة (مدمد H_α)



الخطوة الثانية سريعة (تفرد الـ α-كاربون)



المراجع

Précis de chimie organique

J. mesplède

Page 214

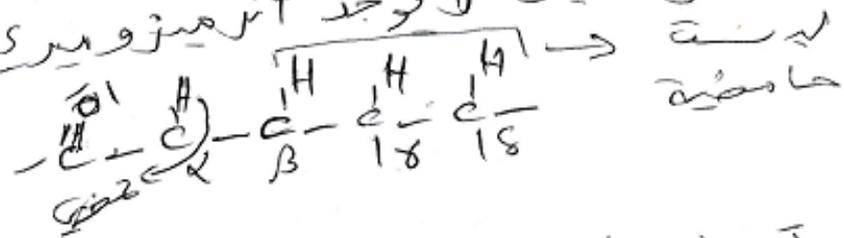
ص 4

أيون الأينولات الوسيط يوجد في شكل
 صيغتين ميزوميريتين

(deux formes mésoomères)

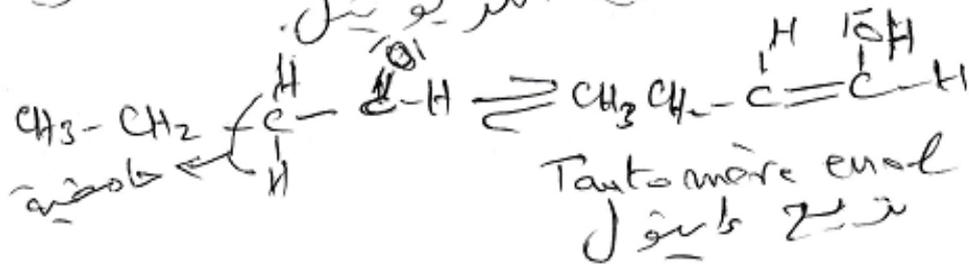
وبالتالي البروتنة يمكن أن تحدث على كربون α
 لا على سبتون β أو على الأكرستين لإعطاء كاتيون

تنبهوا يجب معرفة أن بروتونات α هي فقط
 الحاضنة أما البروتونات الواقعة في المواقع β, γ, δ
 الخ فلا، لأن الأينونات المشكلة منها غير
 مستقرة حيث لا يوجد أثر ميزوميري.



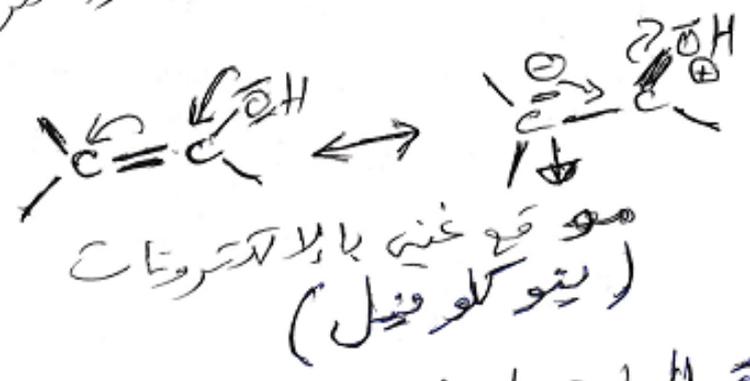
تكوين تطبيقي، اعط البتاء للصيغة الأينولية
 لمركب البيوتانال butanal

الحل: الأينولات تتشكل عن طريق حذف هيدروجين
 الكربون المجاور لمجموعة الكربونيل حيث تتشكل
 رابطة ثنائية بين الكربونين ثم تليه الرابطة
 البروتونية بإكسجين الكربونيل.

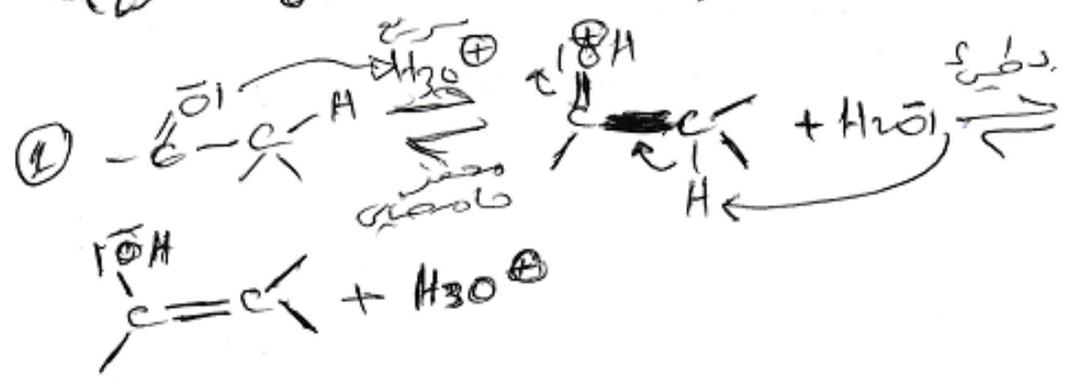


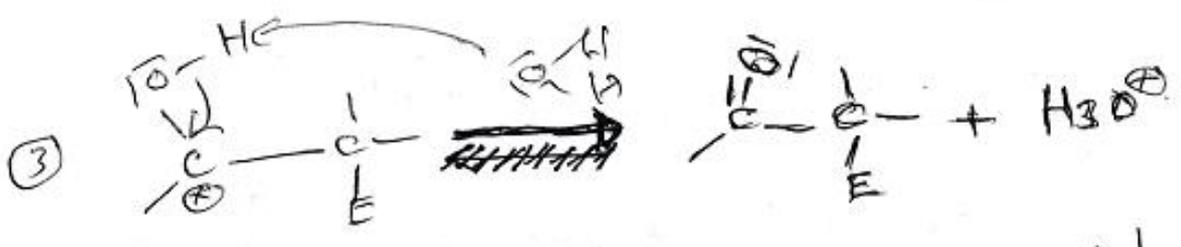
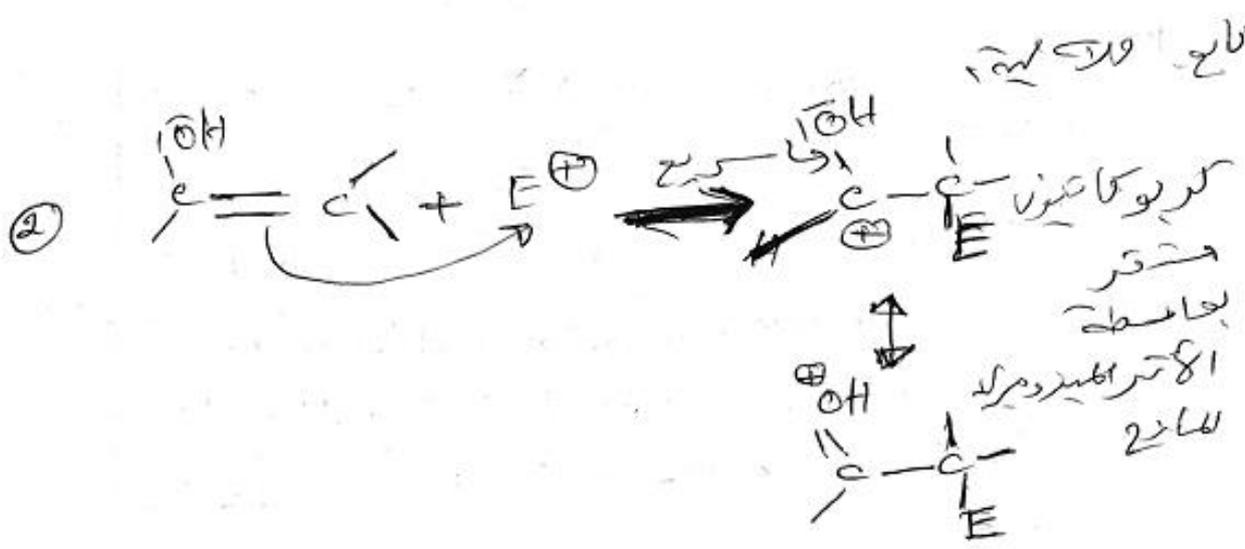
- مغالبية الاينولات : آلية تفاعلات الاستبدال عند الموقع α .

- مقدمة : ماهي المغالبية التي تتوقعها من الاينولات؟. pK_a اختلفت عنها الرابطة الثنائية الغنية بالالكترونات يجعلها مثل تفاعل كينولونين مع الاينولات (مثل تفاعل الاينولات مع الاينولات) الاينول اكثر فاعلية من الاينول بسبب الاثر المبرمج لها مع للزوج الاينولي الكبريتي.



- كتابة الآلية العامة لتفاعل الاستبدال عند الموقع α مع الاينول E^+ .



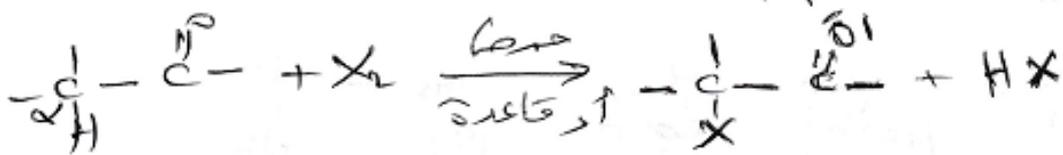


- باختصار الخطوة الأولى تتضمن برتنة الأوكسجين ثم تليها حذف هيدروجين بواسطة الماء.
- الخطوة الثانية تتضمن تفاعل الإينول مع الألكتروليفيل لإعطاء كربوكاينون.
- الخطوة الثالثة تتضمن حذف هيدروجين الأوكسجين وإعطاء المركب الكاربونيلي المطلوب.

- التفاعلات التي تشمل هالجنة الكربون الكيتونات

والألدهيدات عند الكربون α .

تتفاعل الكيتونات (البيوتونات) والألدهيدات المحتوية على هيدروجين α مع الهالوجينات (Cl_2 , Br_2 و I_2)، وتزداد معدلات تفاعلات الهلجنة هذه عند إضافة حمض أو قاعدة ويتم الاعمال على كربون α :

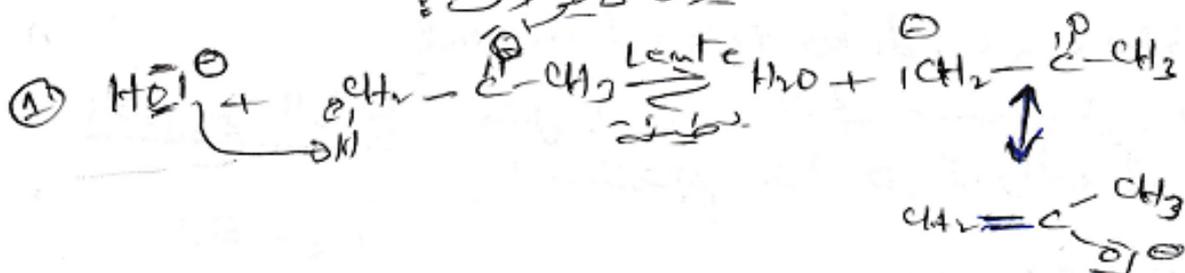


ويفسر سلوك الكيتونات أو الألدهيدات

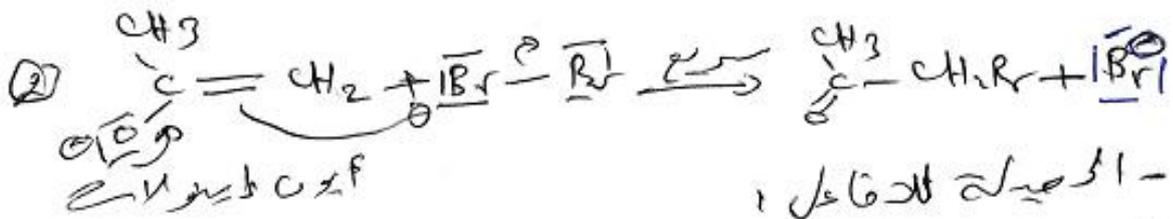
هذا ببيجاء ضئيلة الهيدروجين α وميل هذه المركبات لتكوين كاتيونات أو أيون اينولات.

- الهلجنة بواسطة قاعدة α كعامل مساعد

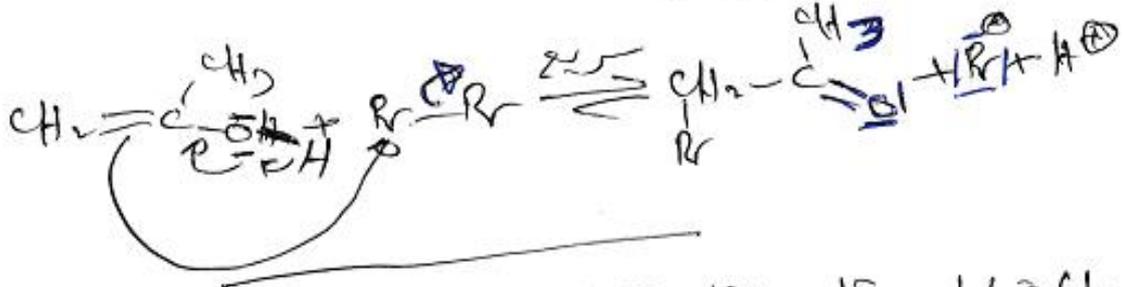
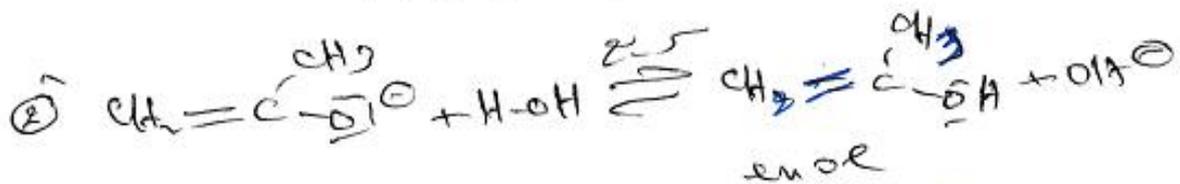
وجود القواعد غير تكون أيون كاتيونات الذي يتم ببطء ثم يتبعه تفاعل سريع بين الكالوجين و أيون كاتيونات أو كاتيونات. الخطوة الأولى تكون أيون كاتيونات:



- الخطوة الثانية سريعة: هجوم الرابطة الكربونية على X_2 (مثل Br_2).



ملاحظة: يمكن لخطوة التثمين أن تحدث بطريقة متعادلة أو باستخدام X_2



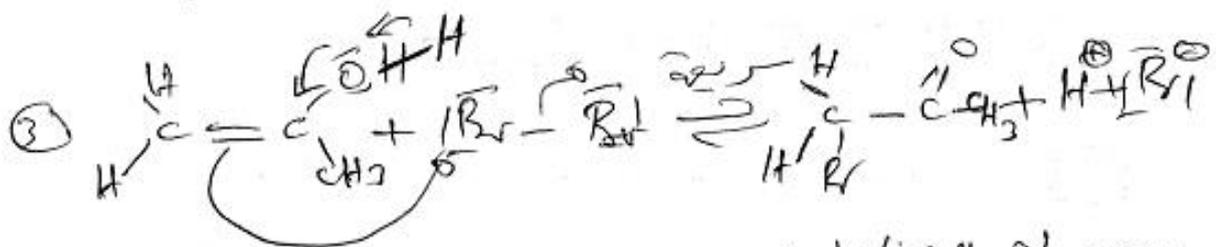
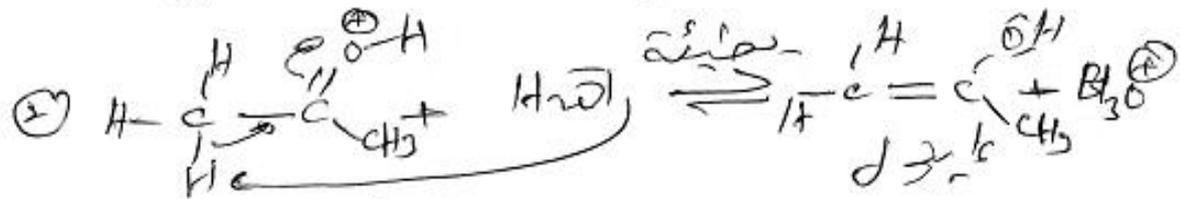
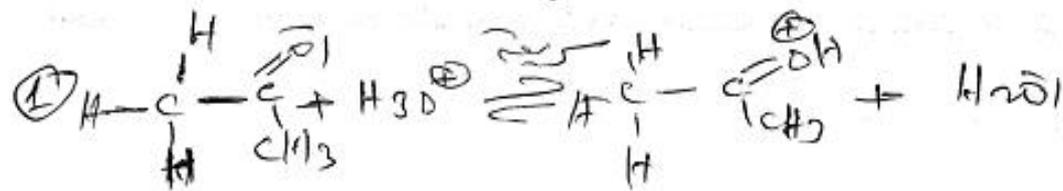
المخطم بيثيل مثال لخطوة برومات البروبان في وسط قاعدي (القاعدة كعامل مساعد).

الملاحظة: وسط حامضي* تتم العملية كما يوجد

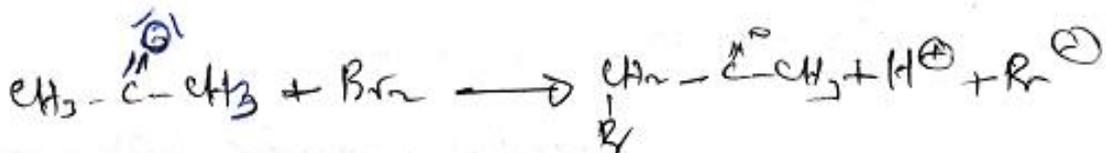
برتنة الكربون في خطوة سريعة تليها خطوة بطيئة تتصفت بشكل ولا يتحول عن طريق

هذه هيروميتي α تم حدوث الخطوة الأخيرة التي تتصفت تفاعل الاينول مع الكالوسين* الكامد يلعب دور محفز

كتابة الآلية (برومة البروبان).



حصول التفاعل

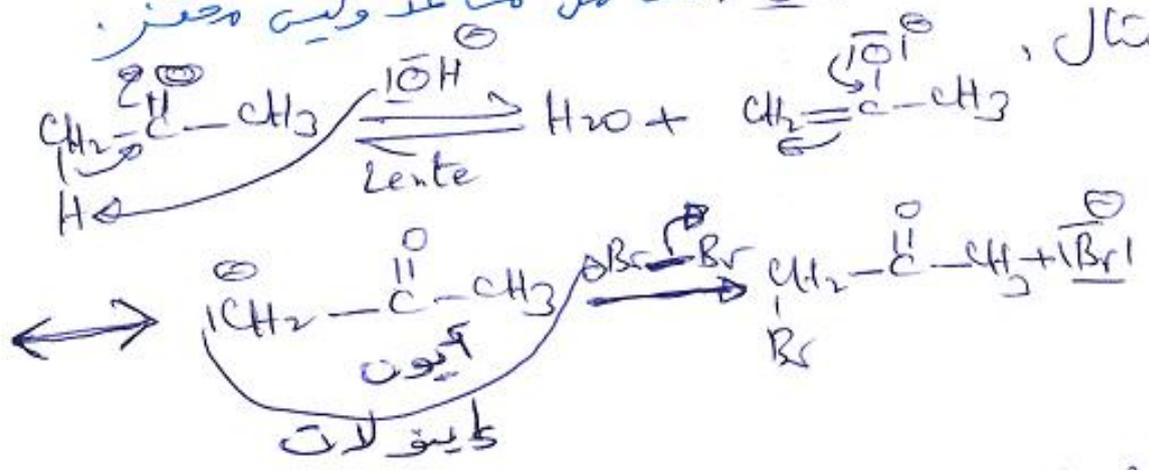


ملاحظة: دلت الدراسات الحركية لتفاعل الكلجنة المحفز من القاعدة أو الحامض أن سرعتها لا تعتمد على تركيز الكالوميث (X₂) وتتوقف الآليات المقترحة في هذه الملاحظة على الخطوات البيئية في كل منها تحدث قبل تدخل الكالوميث، أي أن الخطوة البيئية هي الخطوة لدرجة سرعة التفاعل.

ملاحظة: مركبات α-برومو سيثونات هي مركبات مهمة حيث كما تصف لحذف HBr عند نفاها مع قاعدة قوية، تعطي سيثونات α،β غير مشبعة.

كتابة آلية التفاعل لهلجنة سيتون أو الدير

في رطل في عادي كما هو ماعد وليس محفز.
مثال:



Reference: chimie organique - 7e éd. (Traduction)

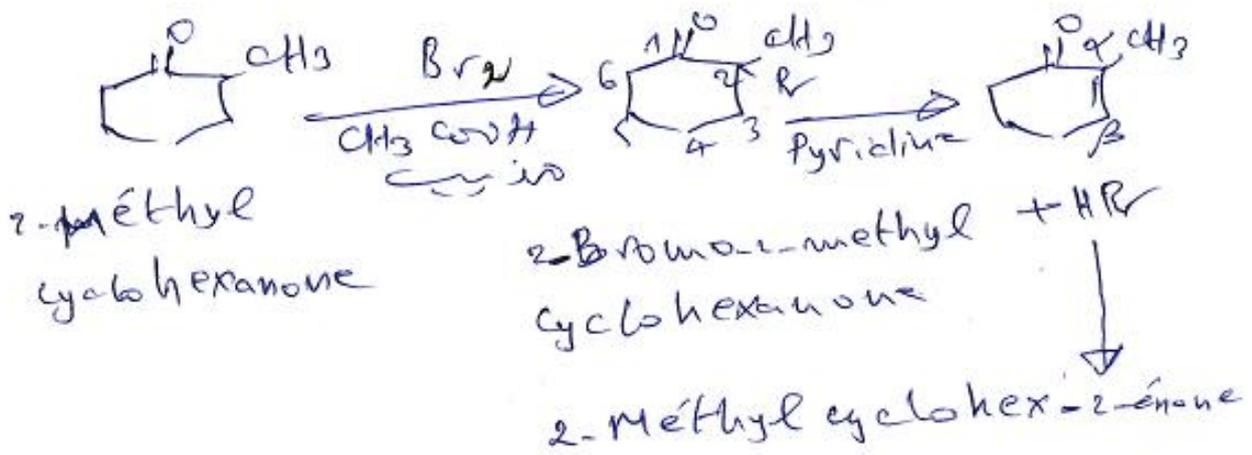
Solomons, T. W. Graham - page 685

- ① $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ② $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ③ $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{Br}-\text{R} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{R})-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{Br}^-$
- ④ $\text{CH}_2(\text{R})-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{R})-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{HBr}$

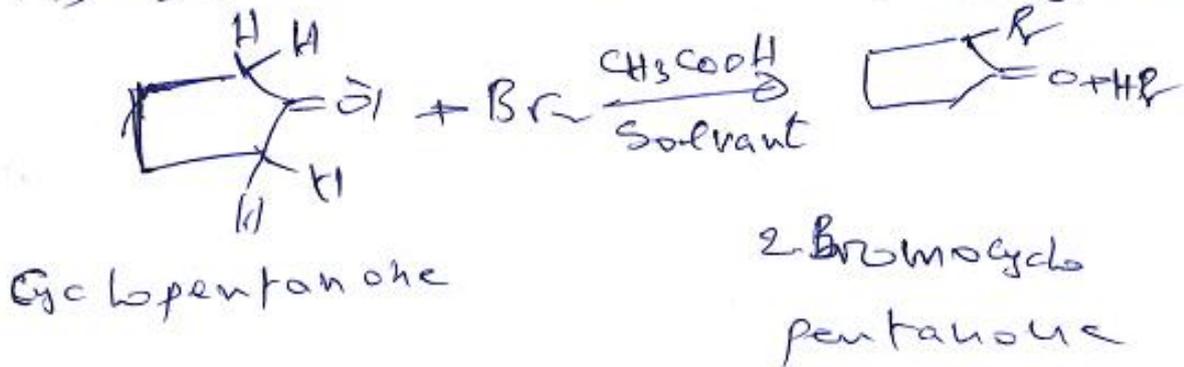


هذا = كتابة آلية الهلجنة في وسط الماء.

مثال: المركب 2-برومو-2-مethyl حلقة الكيتون
 يعطي المركب 2-مethyl حلقة 2-كيتون
 (2-methyl cyclohexanone) عند تقيته
 مع قاعدة عضوية مثل البيريدين، التفاعل
 يتم عبر حدة E_2 ، وهي طريقة جيدة
 لإزالة رابطة متروجة صعبة هذا النوع
 من المركبات.



- تسمى تطهيراً، ما هو المركب الناتج من تفاعل
 طريق بيتانول مع البروم في مذيب صلب الأيسنويك.



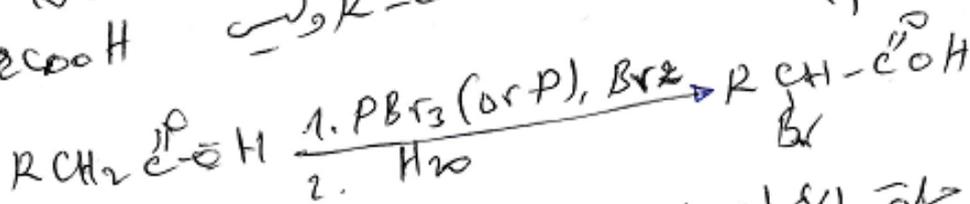
هالجنة الأحماض الكربوكسيلية عن طريق الإيثون عند الكربون α .

Réaction de Hell-Volhard-Zelinsky.

- الأحماض الكربوكسيلية لا تخضع لتفاعلات الاستبدال عند كربون α لأن القاعدة تتفاعل مع بروتون مجموعة الكربوكسيل بدل $H\alpha$ ، بسبب حامضية $H\alpha$. مجموعة الكربوكسيل لذلك يتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع ثلاثي بروميد الفوسفور PBr_3 والبروم Br_2 ، ثم يتم بعد ذلك برومته كربون α .

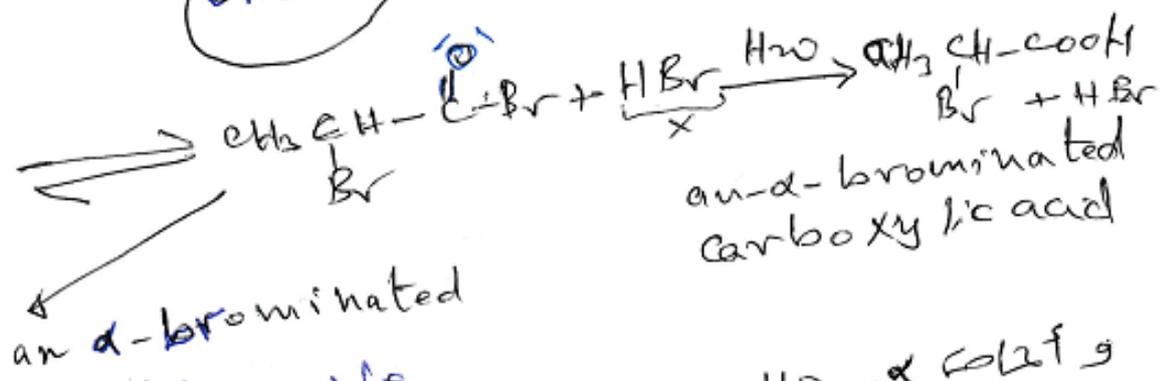
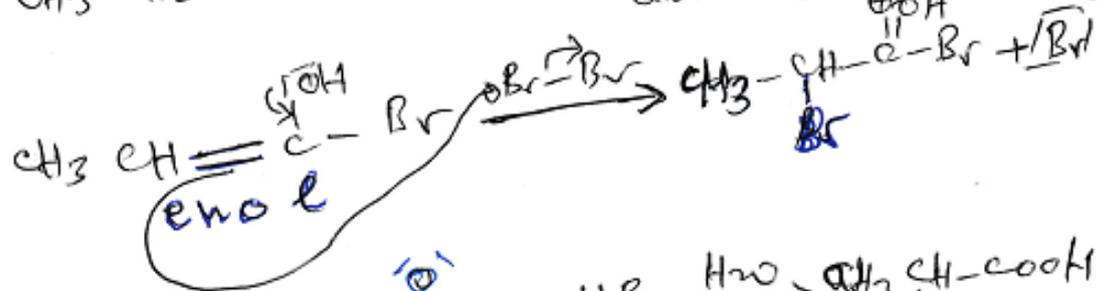
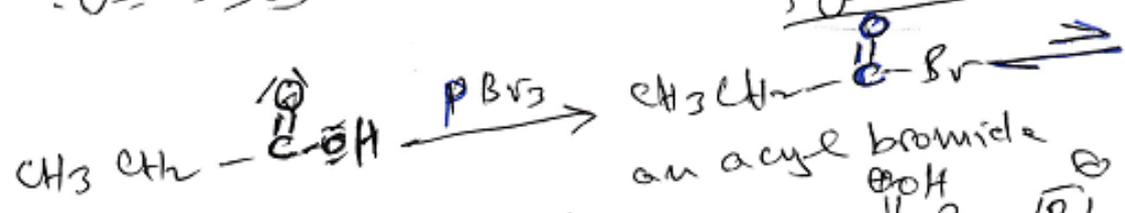
ملاحظة: الفوسفور الأحمر يمكن استعماله بدل PBr_3 ، بما أن P وفائضه Br_2 يتفاعل لتكوين البروم PBr_3 .

سلاحظ عند كتابة آلية التفاعل أن استبدال $H\alpha$ يحدث، لأن للكربون للتفاعل هذه الحالة هو بروميد الأريل $R-C(=O)-R$ وليس $R-COOH$.



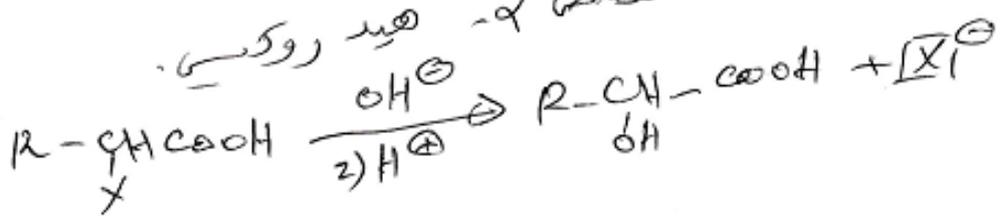
في المرحلة الأولى للتفاعل، يقوم PBr_3 بتحويل الحمض الكربوكسيلي إلى بروميد الأريل بتوسيع الآلية التي تم بها تحويل الكحول إلى بروميد الأثيريل.

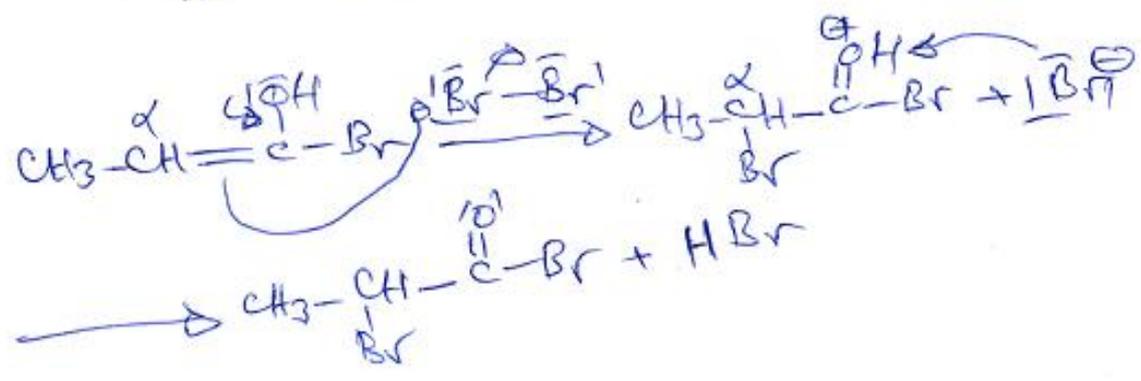
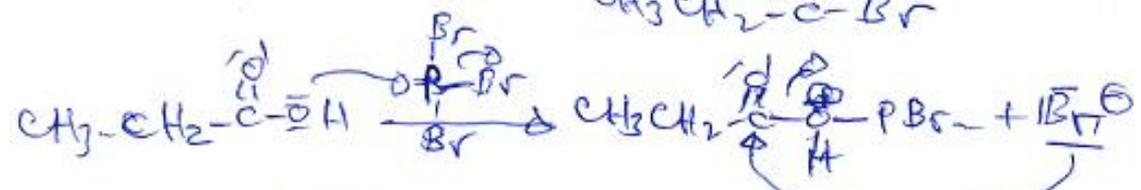
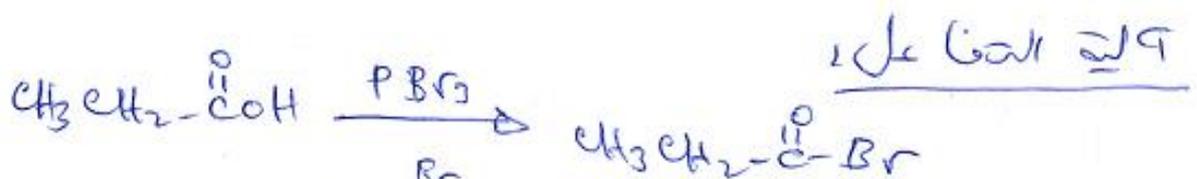
فيتم يحتم استبدال الـ OH^- بـ Br . بروميد الأسيل
 المتكون يكون في حالة توازن مع كينوليه.
 بروميد الإيتول بعد ذلك تقطبي مركب
 α -برومو أسيل بروميد، الذي تعدت له
 أهمية لعطبي α -برومو حمض الكربوكسيل.
آلية التفاعل



an α -brominated
acyl bromide

و ألكا α - هالو مركبات وسيطة ذات أهمية
 كبيرة في الاصطناع الكيميائي، لأنها قادرة
 على التفاعل مع العديد من النيوكليوفيلات.
 - التحويل إلى ألكا α - هيدروكسي.





को 11 व

كيمياء عضوية - فاعلية أيونات الأينولات

John McMurry

Page 362

أيونات الأينولات أكثر

أهمية من الأينولات لبيجين

أولاً لا يمكن عزل الأينولات بصورة مفردة

فهي توجد على شكل وسائط يتراكمز بصورة

بالمقابل هناك معاليل تحوي أيونات الأينولات

مشتركة وبنية حيث تتوفر بسهولة انطلاقاً

من مركبات كربونيلية عن طريق التفاعل مع

ماتياً أيونات الأينولات أكثر فاعلية من

الأينولات ، لأن الأينولات متعادلة كهربائياً

بخلاف أيونات الأينولات فهي تحمل شحنة

سالبة مما يجعلها تحمل شحنة السيوكلوفيل

القوي ، حيث أن للوقح α لأيون الأينولات

أشد فاعلية تجاه الألكتروليتات .



Enol: neutre,
faiblement réactif,
très difficile à
isoler.



Enolate: chargé négativement,
très réactif, préparé
facilement.

- طبقا للتصنيف الطينيني (الميزوميرية) (أيونات)

الإستولات فيمكن اعتبارها كإيونات

٢- إستوية (C=C-O⁻) أو عبارة عن

الكولات فيليب (alcooates vinyliques)

(O=C-C⁻)، وبالتالي أيونات الإستولات

يمكن أن تتفاعل مع الألكتروليتات إما

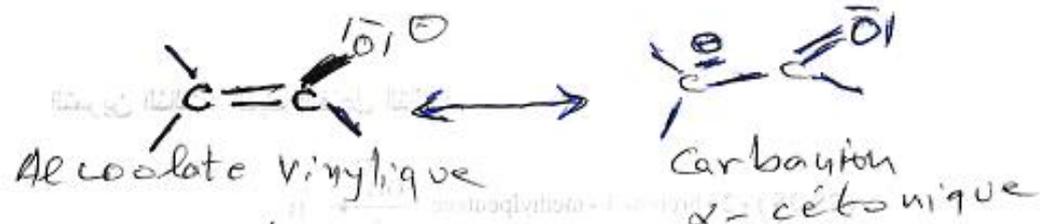
على الأكسجين أو على الكربون.

التفاعل على الأكسجين يؤدي إلى طلي

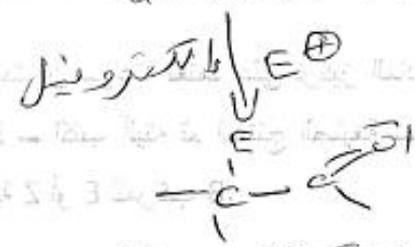
أما التفاعل على الكربون يؤدي إلى مركب

كربونيل - مستبدل (α-substitue).

حالا التفاعلية معروفتها ولكن التفاعل على الكربون هو القلب.



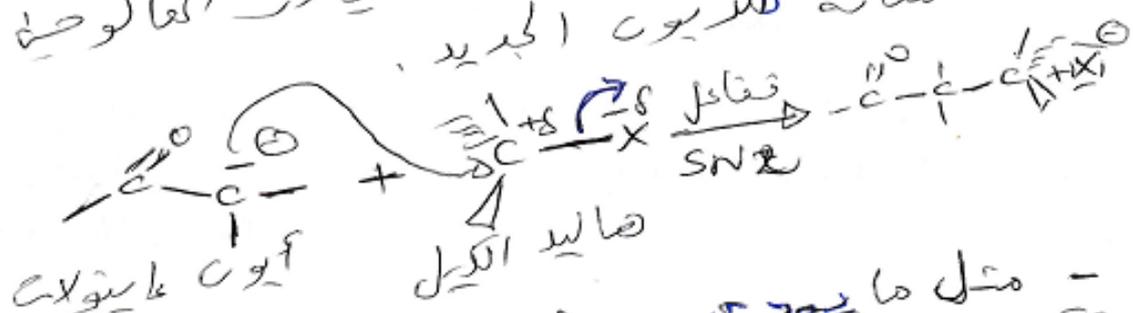
مشتق الإستولي
 (نتيجة تفاعل الأوكسجين)



مركب كربونيل
 - مستبدل
 (نتيجة تفاعل على الكربون)

آكلية أيونات الأينولات، عند المعقود α - آكلية البروتونات أو الألديدات

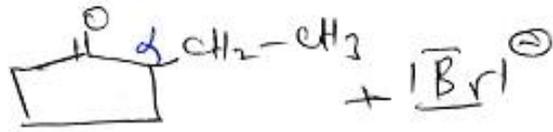
- من بين التفاعلات المهمة بدون شك لأيونات الأينولات هي الآكلية لها عن طريق تفاعلها يؤدي إلى تشكيل لرابطة جديدة $C-C$ حيث يتفاعل أيون الأينولات كنيوكلو فيل مع الألكيل هاليد $(R-X)$. تفاعل الآكلية نيوكلو فيل $(R-X)$ كمتفاعل استبدال S_N2 . حيث يغادر الكالوجين كما مكانه للكربون الجديد .



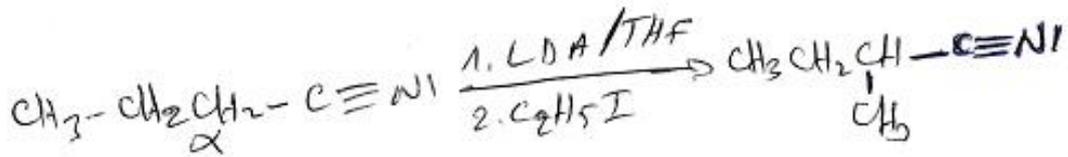
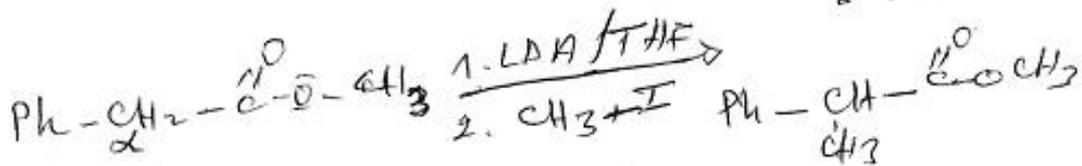
- مثل ما يحدث في تفاعلات S_N2 ، تلك الآكلية تكون مفضلة مع هاليدات الألكيل الصغيرة أو الأولية ، لأن احتمال هاليد الألكيل ثانوي أو ثالثي قد يحدث مع تفاعل محقق $E2$ كمنافس لتفاعل S_N2 . البرومة المغادرة X قد تكون كلور و I و Br .

- آلية الآكلية تتم أولاً عن طريق حذف البروتون من الكربون α بواسطة قاعدة قوية مثل LDA (Lithium diisopropylamide) ثم تفاعل النيوكلو فيل المتشكل مع هاليد الألكيل .

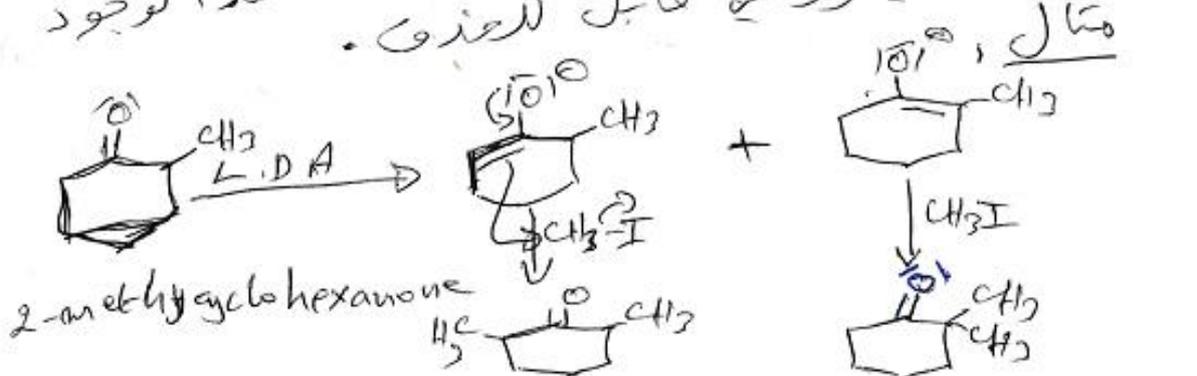




- الكيتونات، الإسترات والتشريبات يمكن
 أنكتها عند الكربون α بهذه الألية.
 - الألكيل هيدرات تعطى مردودات صافية
 من مركبات α -ألكلة.
 - أمثلة:



- في حالة α -ألكلة β -كربون لكيتون غير متناظر
 فإنتج ينتج مركبتين مختلفتين وهذا الوجود
 2 - هيدروكسي قابل للعددي.
 مثال



2,6-dimethylcyclohexanone
 I

4,2-dimethylcyclohexanone
 II (15)

- المركب I (- 6, 2) هو الذي يتحد بسرعة

وتدسية عالية لأن جزي H α تكون أسهل لعدم وجود طعانة فراغية خصوصا عند استعمال القاعدة الضعيفة LDA وهو أكثر جاهزية من الهيدروكسي الأخرى

ملاحظة: الأيونات المتكافئة في هذه الحالة (-78°C) يسمى بالأيونات المركبة أي أن التفاعل تحت تحكم حركة.

- أيون الأيونات الذي يؤدي إلى المركب II هو الأيونات

أكثر استبدالاً وبالتالى أكثر استقراراً. أجزاء التفاعل في ظروف قاسية عالية في حالة غير ضيقة مثل هيدريد البوتاسيوم K^+H^- .

Organic chemistry, Fourth Edition.

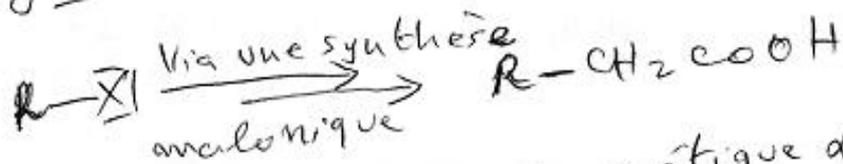
Paula Yurkanis Bruice.

- تقول عن التفاعل أنه تم تحت تحكم ترموديناميك

- تطبيقات الكيمياء الحيوية في الأحياء

(اصطناع مالونيك) La synthèse malonique

- يعتبر اصطناع مالونيك من بين تفاعلات الكيمياء الكهربية المعروفة، وهو طريقة جيدة لتحضير حمض كيتو مالونيك مستبدل انطلاقاً من هاليد الألكيل.



Halogénoalcane Acide acétique α -substitué

مثال: تحويل مالونات الألكيل إلى حمض الأستونيك
ثنائي الألكيل

المركب الذي يسمى عادة مالونات الألكيل هو propane dioate de di'ethyle (Ester malonique) هو ثنائي

مالونيك (malonate d'éthyle) الذي يسمى عادة مالونات الألكيل هو ثنائي

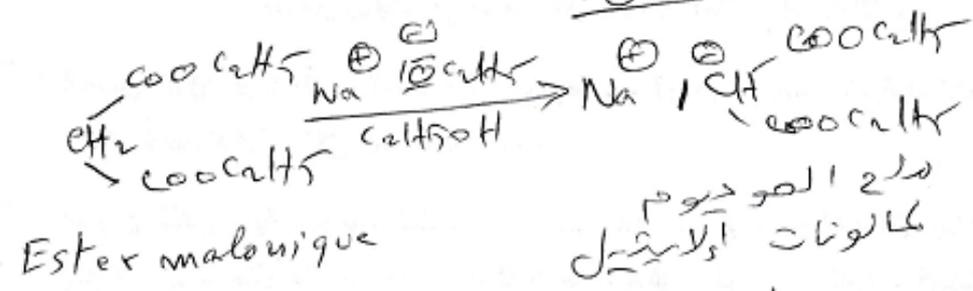
سبب وجود مجموعتي الألكيل في هذا المركب

مع قاعدة كيتو مالونيك (pKa = 13) لأن هيدروجيناتها α نشطة

الألكيل، أيون الألكيل الألكيل الألكيل الألكيل

مع هاليد الألكيل $R-X$ للحصول على

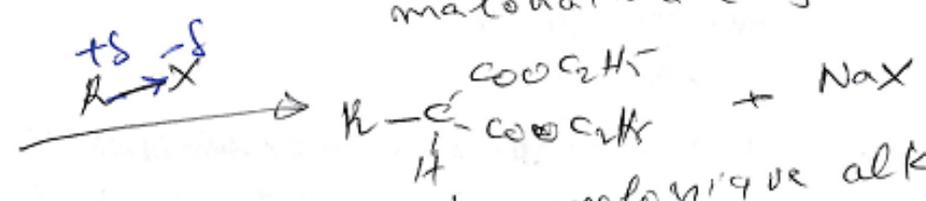
كتابة معادلة التفاعل:



Ester malonique

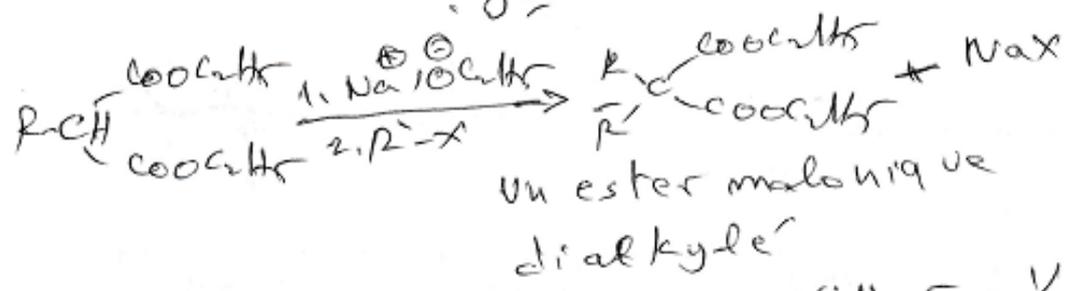
ملح الصوديوم
لكالونات الاثيل

Sel de sodium du
malonate d'ethyle



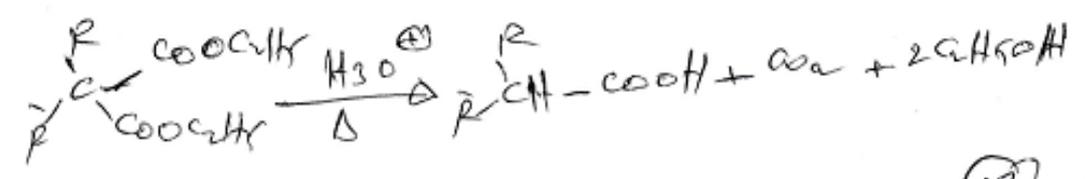
Un ester malonique alkylé

- استر مالونيك احادي الاكسيل الناتج ما زال
يحتل صيدروجين آخر من
اجراء تفاعل الالكلة مرة اخرى للحصول على
استر مالونيك ثنائي الاكسيل.

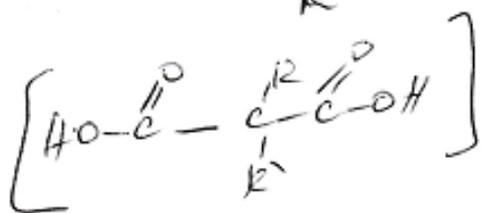
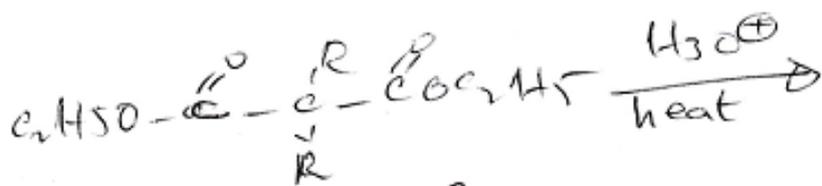


Un ester malonique
di alkylé

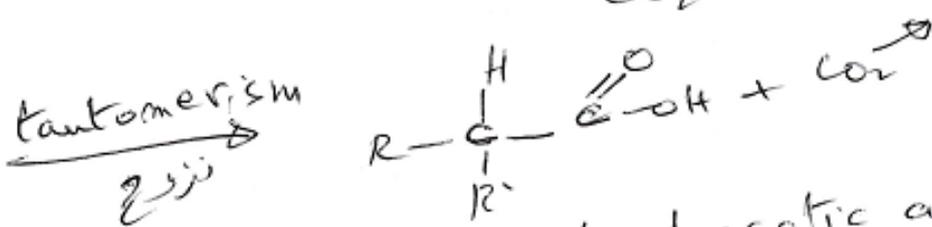
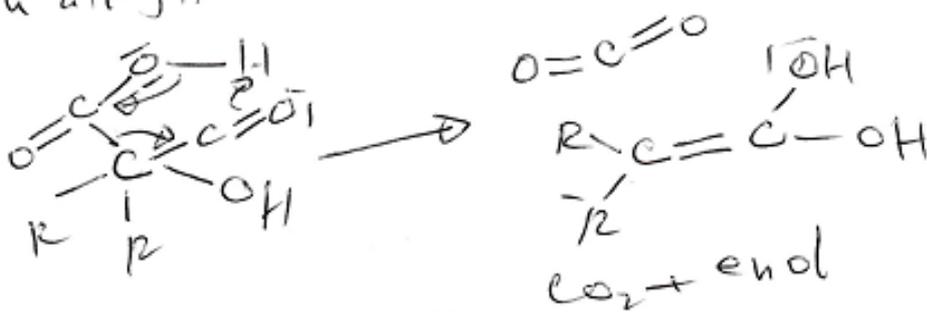
- الاستر الناتج يمكن حلته (hydrolyse) مع حدة
جزئية مع انه عند خضونه في محلول مائي
كلوريد الهيدروجين HCl، ناتج الكالوتة هو
حما كاربوكسيك متبدل.



عملية نزع CO_2 تتم عبر مرحلة انتقالية حلقية عبر
 تشكيل كاتيون بديلة ثم حدوث عملية نزع
Tautomerism التي تؤدي إلى المركب النهائي.



an alkylmalonic acid



substituted acetic acid

ملاحظة: أي نوع كربوكسيل ه مقرونه كربونيل ه
 المقوم ب ه مقومها لفقدان خلية ثانيا أكسيد
 الكربون CO_2 .

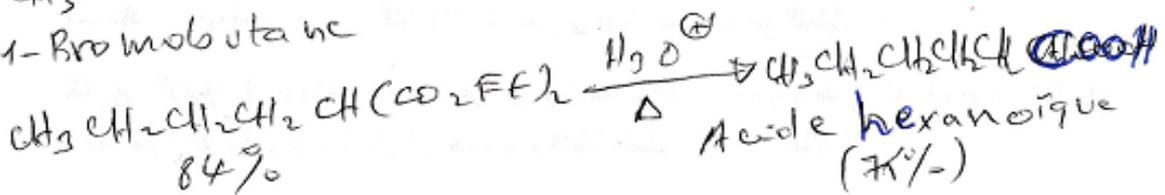
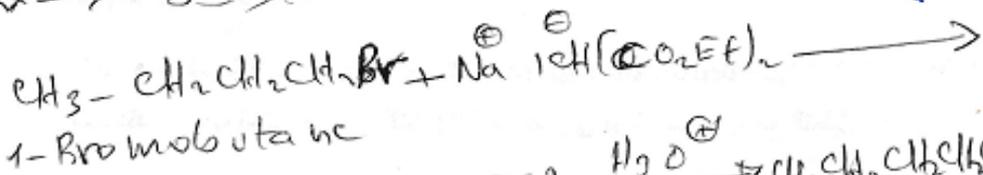
organic chemistry

L. G. Wade, Jr. Sixth edition, page 1076.

- ملاحظة: يجب التنبيه أن تترجع CO_2 -decarboxylation ليس تفاعل عام خاص بكل الأقسام

الكربوكسيلية، ولكن خاص فقط بمركبات مثل
 أملاح المالاتريك التي تعوي مجموعة كربونيل أخرى
 متصلة بنفس الكربون α .

المطلوب الحيلة التعاقبية لإصناع المالاتريك
 هو تحويل هاليد الأريل إلى حمض كربوكسيلي
 وتتم بدلالة الكربونيلية كربونين $(\text{R-X} \rightarrow \text{RCH}_2\text{COOH})$.



Sel de sodium
 du malonate d'éthyle

- تمرين تطبيقي: كيف تحضر 2-هيكسانويك عن طريق اصطناع المالاتريك

