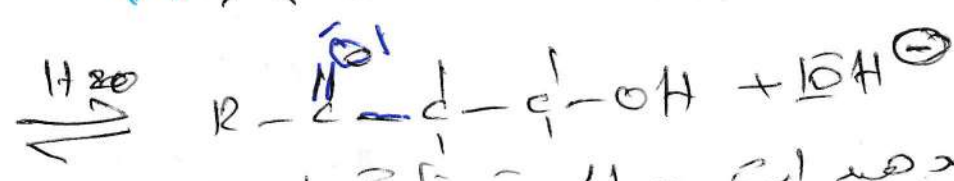
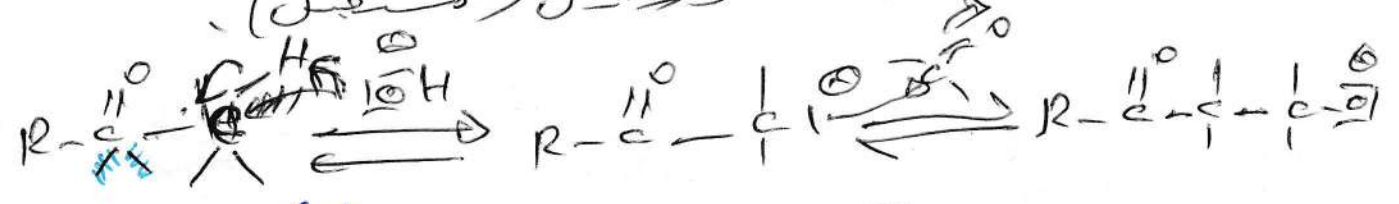


تفاعلات التكاثف لمجموعة الكربونيل فصل (3)

Reactions de condensation de carbonyle.

- هذه التفاعلات تتم بين مجموعتي كربونيل و تتضمن اتحاد مراحل الاضافة النيوكليوفيلية و الاستبدال عند هـ، حيث أن أحد الشركاء (النيوكليوفيل الممانع) يتحول خلال أيون تايغولات و يقوم بتفاعل استبدال عند هـ، أما الشريك الآخر (الالكترولوفيل المتفعل) يخضع لتفاعل طاقعة نيوكليوفيلية. هناك العديد من تفاعلات التكاثف للكربونيل وهذا حسب طبيعة المركبات أكثر بؤيولية المشاركة في التفاعل، لكن آلية التفاعل تبقى نفسها.

- الآلية العامة لتفاعل التكاثف لمركبات أكثر بؤيول واحد المركبات يلعب دور نيوكليوفيل (مانع) والمركب الآخر يلعب دور الكترولوفيل (متفعل).



- تكاثف الألدهيدات و الكيتونات (تفاعل الآلية)

(Réaction d'aldolisation)

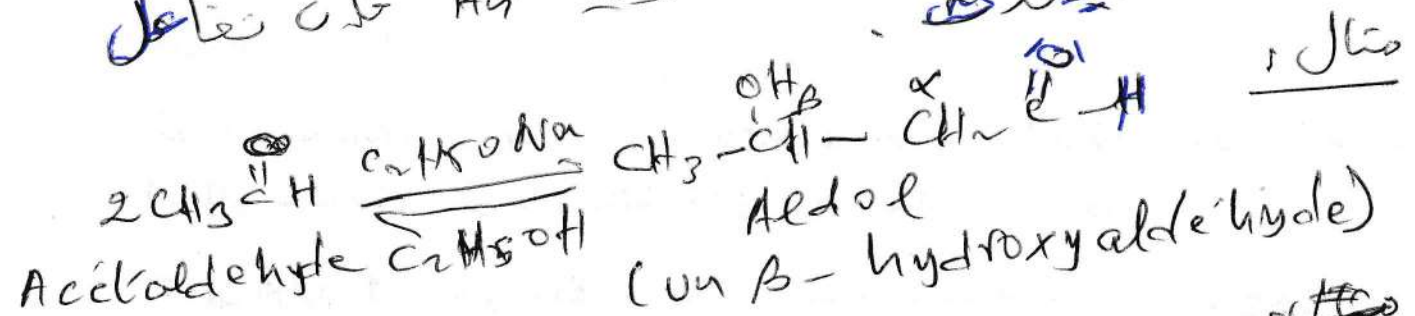
- تكاثف الدول

- عند طازية الايمانال ضمن مذيب كحولي ثم مخلو عولج بواسطة قاعدة قوية مثل OH^- أو أيون الايمانولات AlO_2^- قلون تفاعل التكاثف **يجد** بشكل عكسي و سريع

المركب للتحلل عبارة عن β - هيدروكسي الكهيد
 أو الكهيد (الكهيد + كحول) (Aldehyde + alcohol)

- تفاعل التماثل هنا عن طريق مدثر كاعدي
 يسمى تفاعل الكهيد (Reaction of aldolisation)

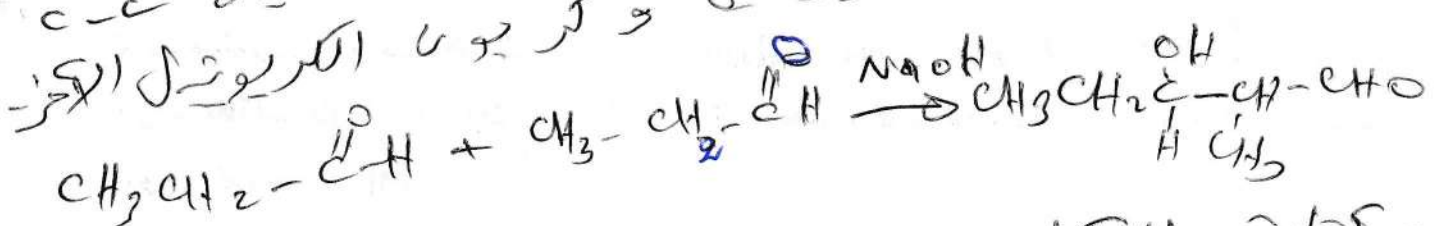
عصو تفاعل عام يخاصه جميع الألكهيد و
 السيتونات التي تحتوي هيدروكسي α . إذا كان
 الألكهيد أو السيتون لا يحتوي $H\alpha$ فإن تفاعل
 الكهول لا يحدث .



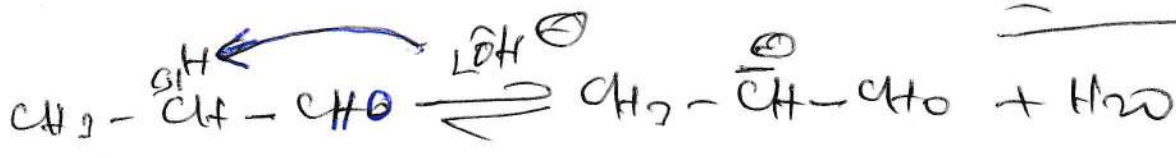
تفاعل كيتون تضايفي

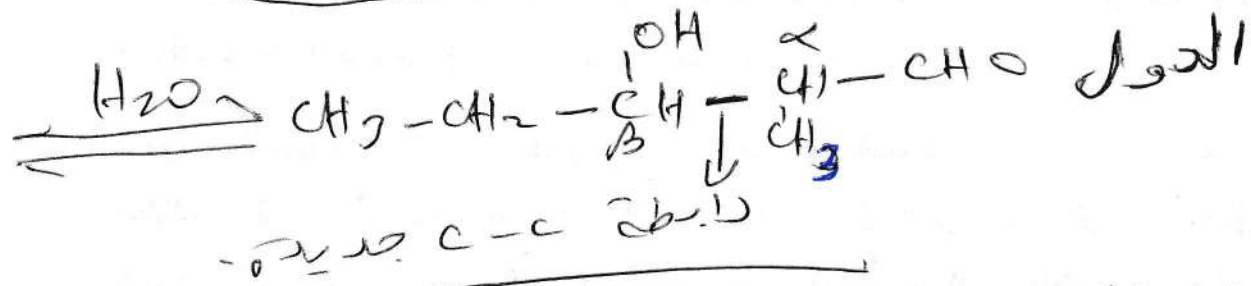
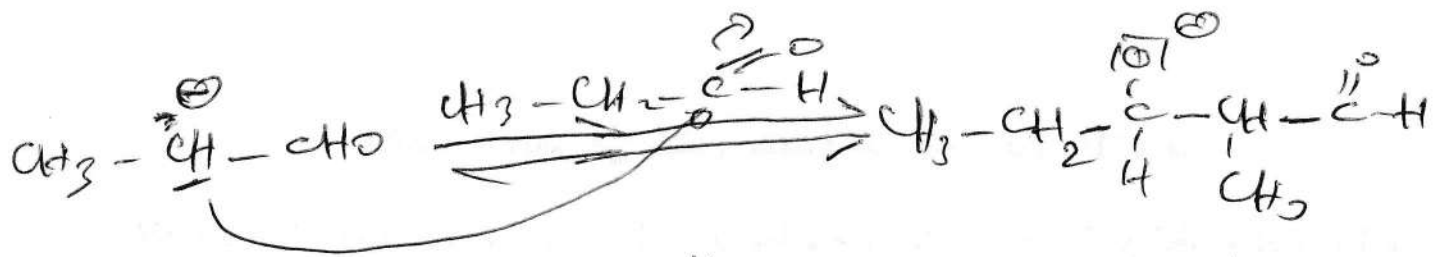
ما هو الناتج من تفاعل الكهول ليسو جمانال

الكهول، تفاعل الكهول يتضمن اتحاد جزئيتين
 من المركب للتحلل (مركب الإبتلاق).
 حيث يؤدي بالتحلل رابطته جديدة α - β
 بين α و β لاجد الجزئيتين و كربون الكريونيل الآخر



كتابة الآلية





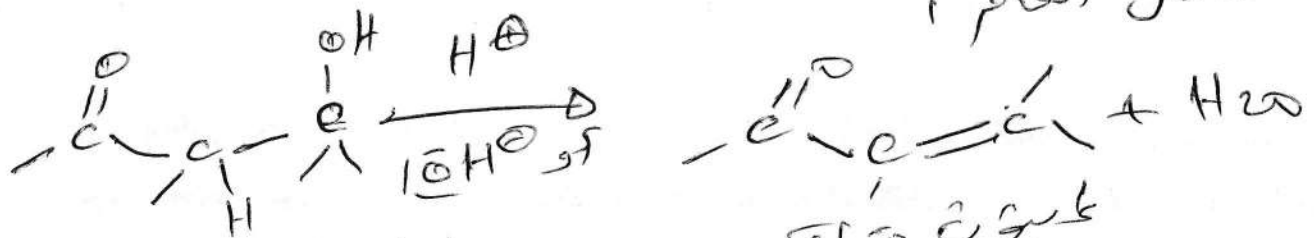
حدوث الماء من مركبات الدول (اصطلاح الاستوفات)

dehydratation des produits.

d'aldolisation : synthèse d'énones

مركبات β -هيدروكسي كيتون و α -هيدروكسي
 الدهيد المتكاملة من تفاعل الدول تتعرض لظرف
 الماء بسهولة لتعطيه كيتون α,β -
 énone (énone) في المعينة فعدا من جزيء الماء من
 تفاعل الدول هو الذي جعلنا نسمي هذا التفاعل
 بالتكاثف ، لأن جزيئات الماء تتكثف أثناء
 حدوث هذا التفاعل.

التفاعل العام :



Une β -hydroxyénone
 ou un β -hydroxyaldéhyde

كيتون مترافق
 énone
 conjuguée

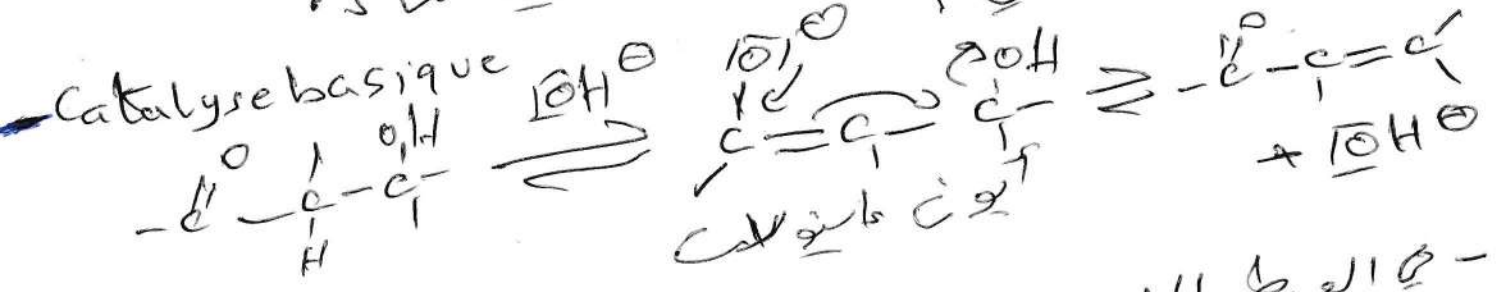
هنا نقطة معظم الكحولات لا تخضع إلى حدة الماء

في المحاليل المائية القاعدية أو القاعدية،
 لكن وجود مجموعة OH^- في الموضع β بالنسبة

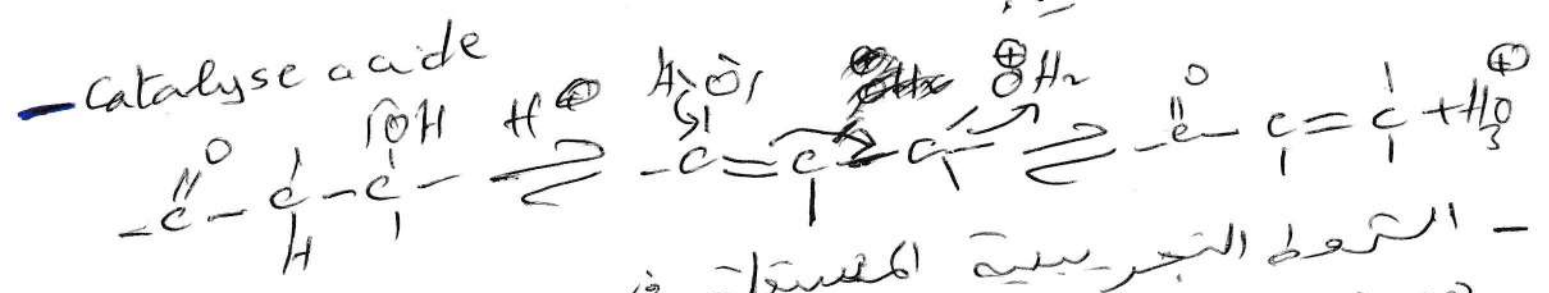
سلوك خاص، يجعل هذه المجموعة تترك

H_α بسهولة، وأيون الأليوتات للمركبات تتوسط

برتنة OH^- الموجود في الوسط القاعدي تحدد
 في الوسط القاعدي، OH^- عليها طرد ليزيد للماء.

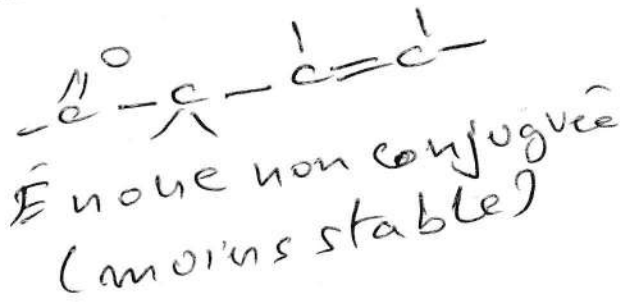
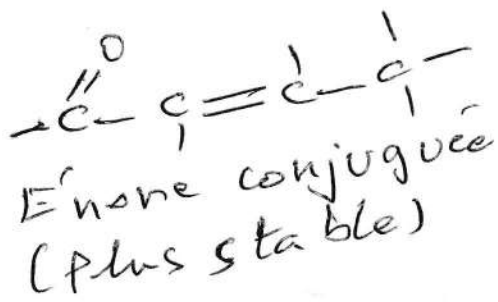


في الوسط القاعدي

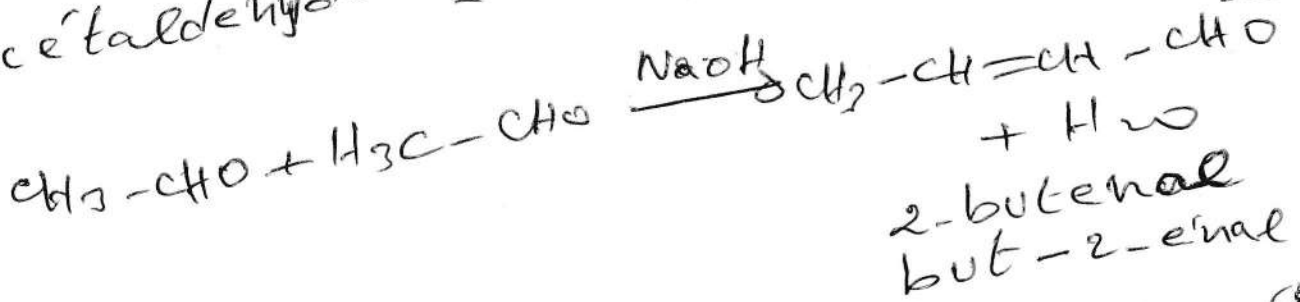


السرعة التجريبية المستقلة في حدة الماء في الألدول
 هي نوعاً ما خيوية (مثلاً، درجة الحرارة المستقلة هي أقل
 من الدرجة المستقلة في قاعل الألدول نفسه)، وبالتالي
 حدثت $\text{C}=\text{C}$ تتكون من كحول ~~مستقلة~~ المركبات الوسيطة
 سواء الألدول أو الأليوت.

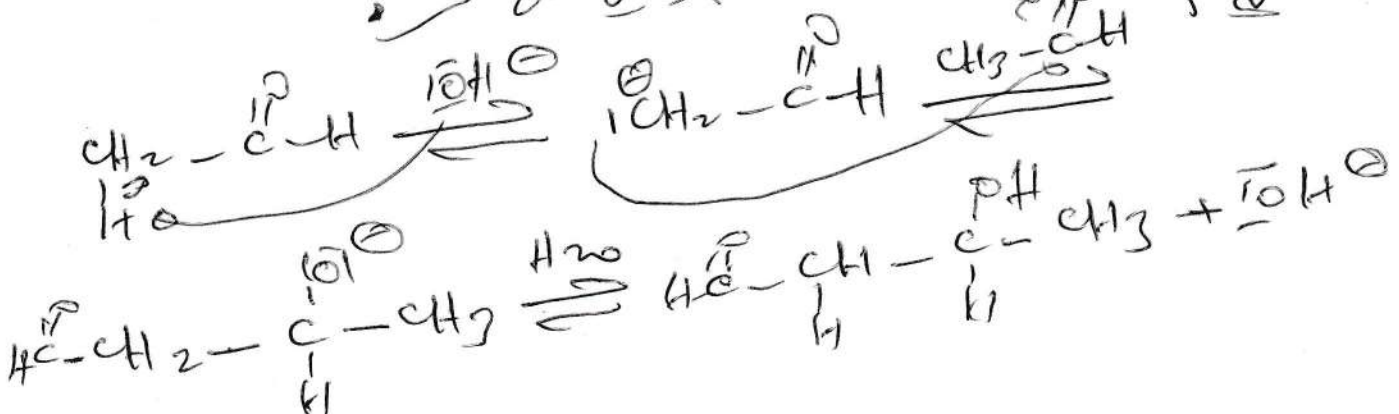
- الأيونات المترافقة أكثر استقراراً من غير المترافقة وهذا بسبب عدم توضع الإلكترونات π للرابطة C=C و σ و C-H في أربعة مراكز مما يؤدي إلى ظاهرة الظنين (mesomerie) التي تؤدي إلى استقرار المركب.

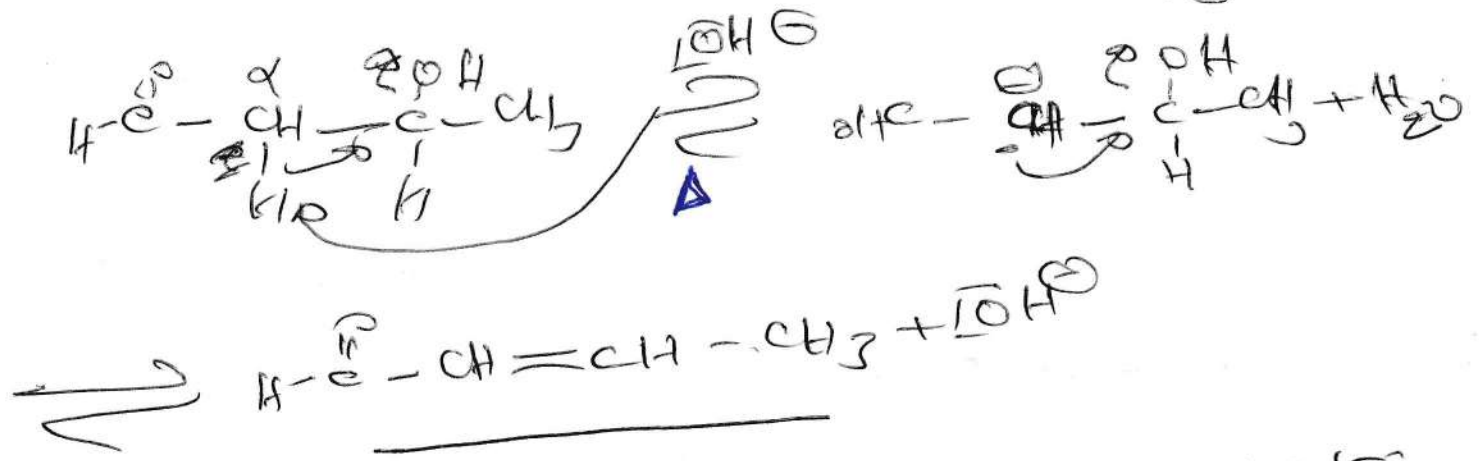


تسمى تظبيها وهو الأيون المتشكل من تلك الأيونات الأولية للمركب أسيتالدهيد acetaldéhyde



في هذا التفاعل تم حذف الماء عن طريق حذف تظبيها من المونومر الواحد الجزيئات و هذه أدرجتها في التزيين الأخرى





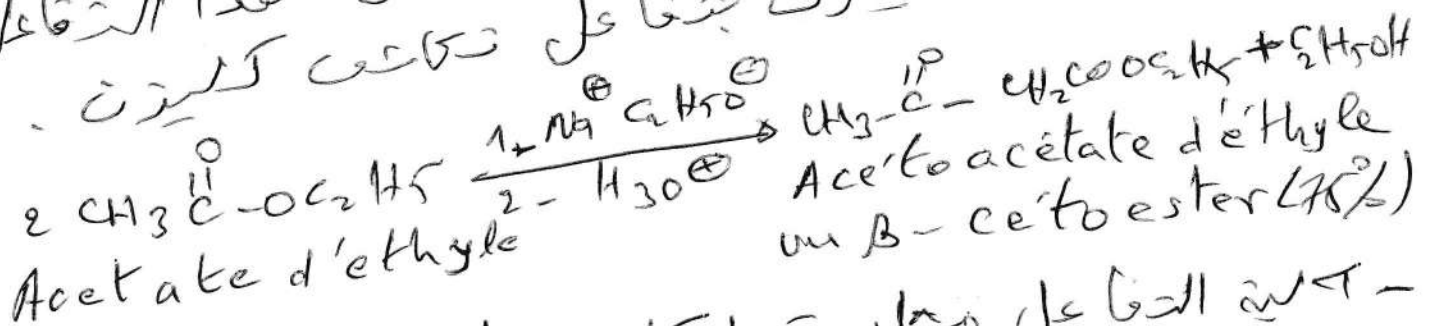
تفاعلات الاسترات (تفاعل تكاثف كليرن)

Reaction de condensation de Claisen.

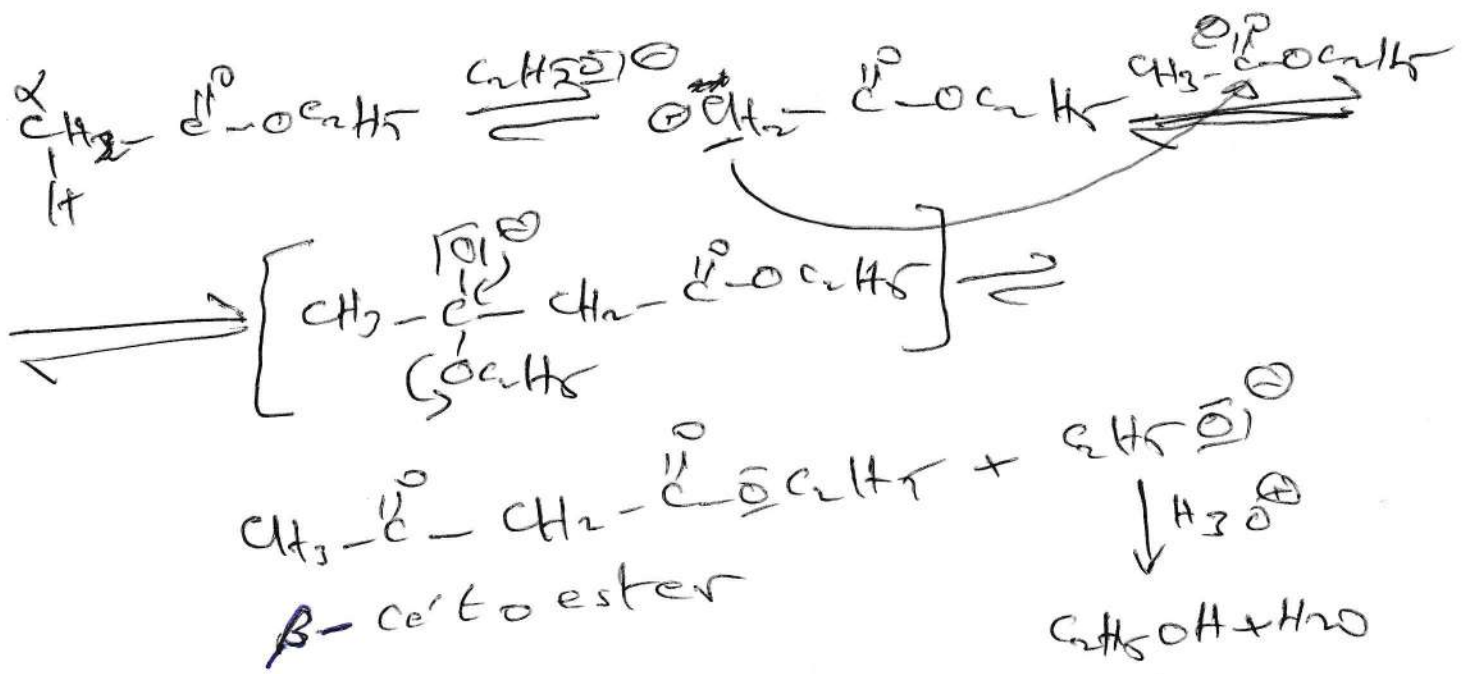
- تغيير الاسترات مثل الالهيدرات والسيترات
 الهضمة صلبة . عند معالجة استر يعوى Hx

فيحدث تفاعل عكسي في الحين ليعطى β -سيرو
 استر (β -ceto ester) .
 مثال: تفاعل استرات الاثيل مع قاعدة قوية

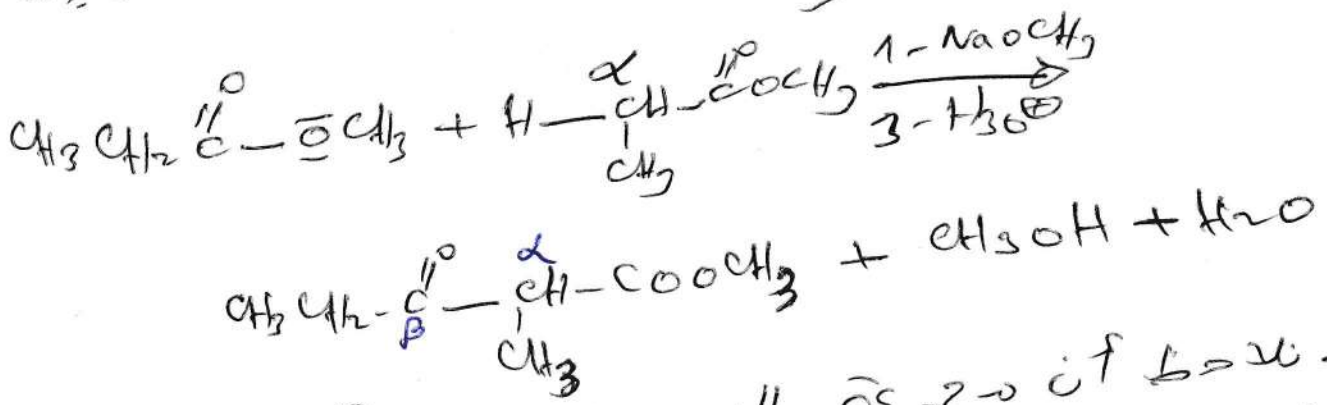
يعطى استرو استرات الاثيل . هذا التفاعل
 بين استرين يعرف بتفاعل تكاثف كليرن .



- آلية التفاعل مشابهة لآلية تفاعل اولدول، حيث
 تتضمن إضافة توكولوفيلية لأيون ايتولات
 كاستر ليعطى الكاربونيل الاستر الاخر، ثم
 فقدان أيون ايتولات من المركب الوسيطية
 المتشكل ليعطى مركب β -سيرو استر



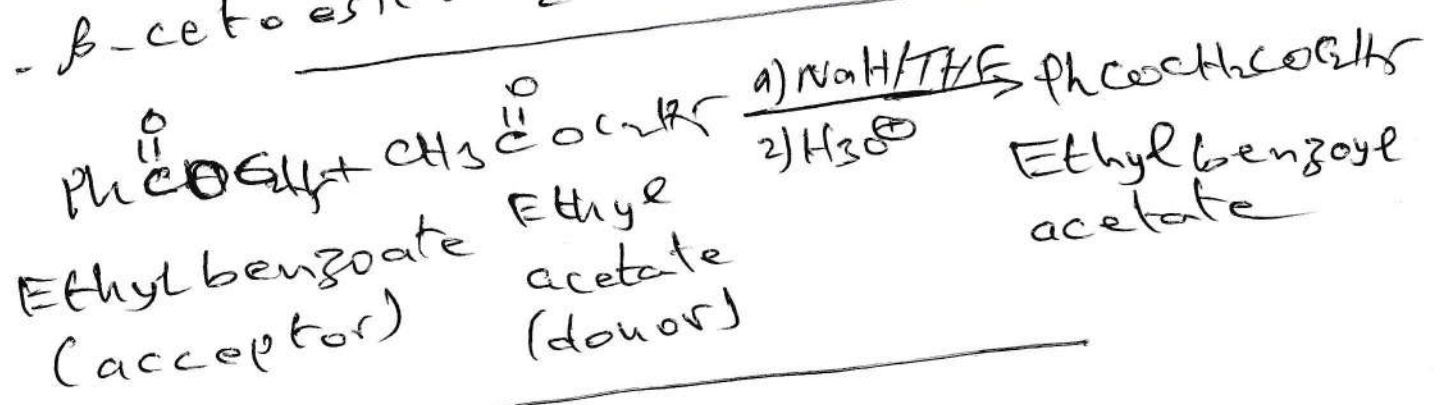
تسمى تطبيعاً، ما هو الناتج من تفاعل ذلك
 كلينز مركب بروبا نوات الميثيل
 الحل، تفاعل ذلك كلينز لاستر بصفة فقدان
 جزئية كحول وذلك كل مركب عن طريق ارتباط
 مجموعة اسيل β -C=O لأحد الميثينات بالكربون
 α للجزئية الأخرى



- نلاحظ أن مجموعة البروبا نوات الميثيل
 حلت محل H α أي هناك تفاعل استبدال
 (تسمى تطبيعاً) حيث عند أيون
 الأيونات، كما بالنسبة للجزئية الأخرى فنلاحظ أن
 أيون الأيونات حل محل أيون الميثانولات أي أن
 هناك تفاعل استبدال تسمى تطبيعاً.

Mixed claisen condensations • ككافت ككيزن
المختلط

- ككافت ككيزن المقطوط بين استرين مختلفين
عموماً يجمع ككافت (ككيزن) المألوف المقطوط.
تفاعلات ككيزن المقطوط تكون عموماً ذات
تجاذب فقط كذا كان أحد الاسترين لا
يحتوي على وبالتي لا يمكن له أن يلعب دور
أيون استيولات. فمثلاً ككيزن استرواح و
ككيزن استرواح لا يمكنها تشكيل أيون
في هذه الحالة لغير ما ذكرناه. كما أنها
استرواح لا تلعب دور الكترول في استرواح
- β -ceto ester تابع



Organic chemistry, John McMurry.

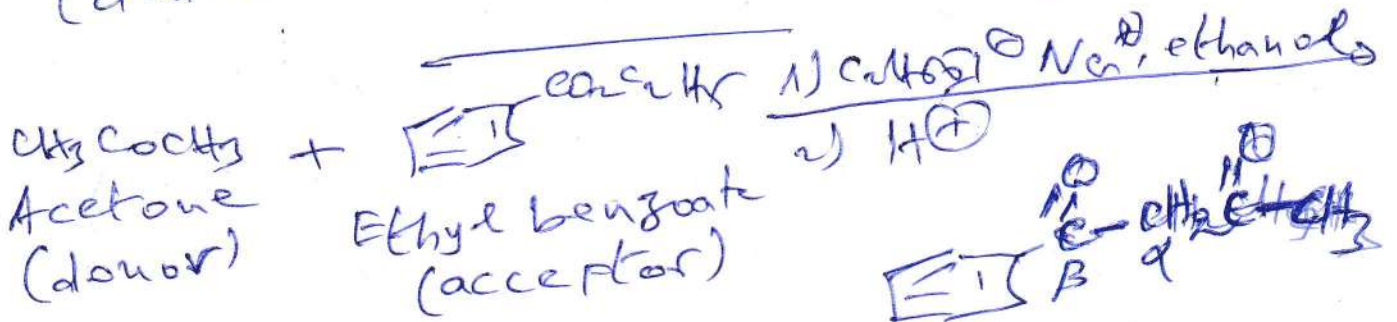
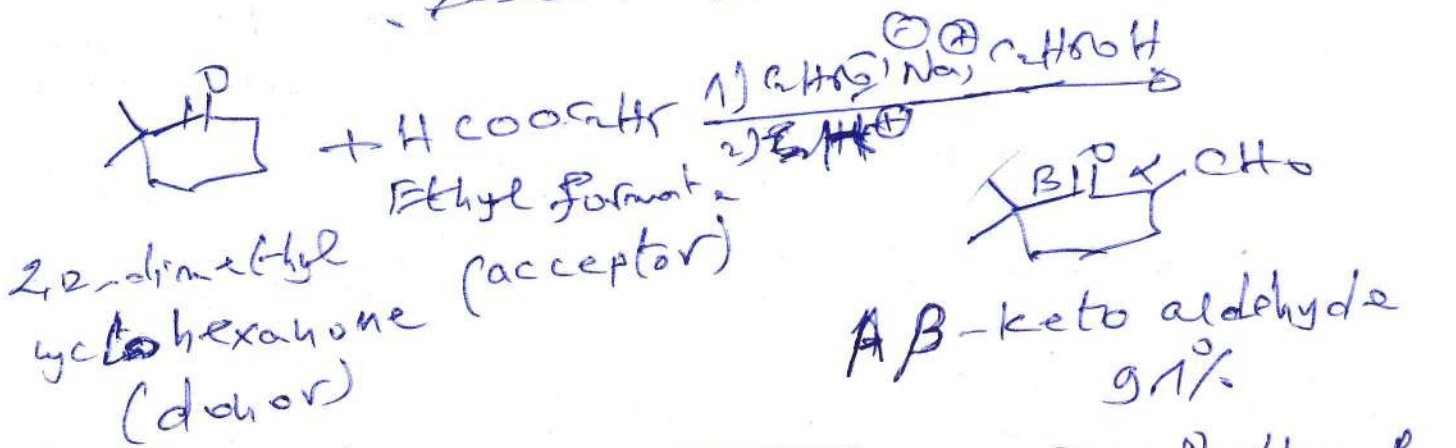


تفاعلات كيرمان المختلفة يحدث كذلك بين

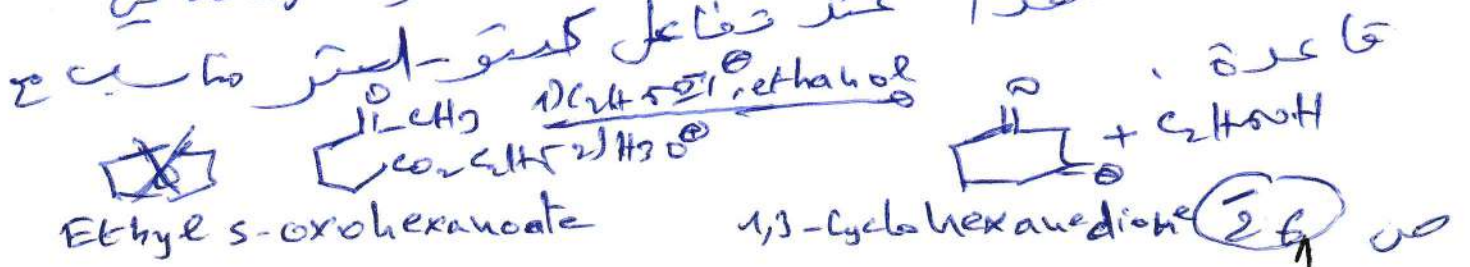
إستر وكيتون. الناتج عبارة عن β -ketone
(β -diketone). تفاعل التفاعل هذا يحدث

بشكل جيد عند استعمال إستر للدهون (H₂)
والتي لا يمكن له أن ~~يكون~~ يلعب دور نيوكليوفيل

مثل محسومات الأثيريل، بنزوات الأثيريل التي
تعطي مردودات جيدة عند تفاعلها مع الكيتونات
بطريقة تفاعل كيرمان المختلفة.

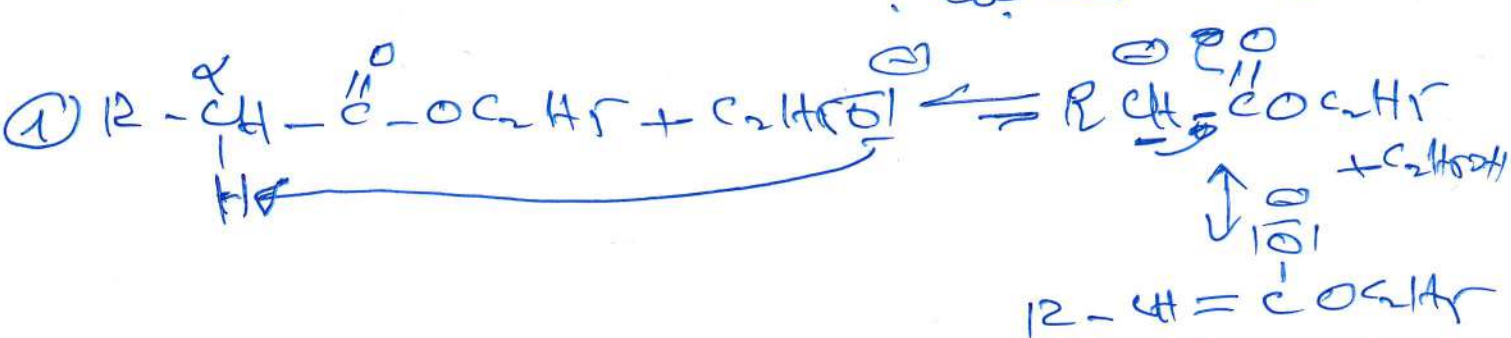


كما أن الكيتونات تحتوي على أكثر طاقته
الإشعاع وهذا يجعلها تلعب دور نيوكليوفيل
(مانع). هذا النوع من التفاعل يحدث داخل
الجزء بشكل جيد حيث يعطي طيف β -تأثير
كيتون وهذا عند تفاعل كيتو-إستر مناسب مع



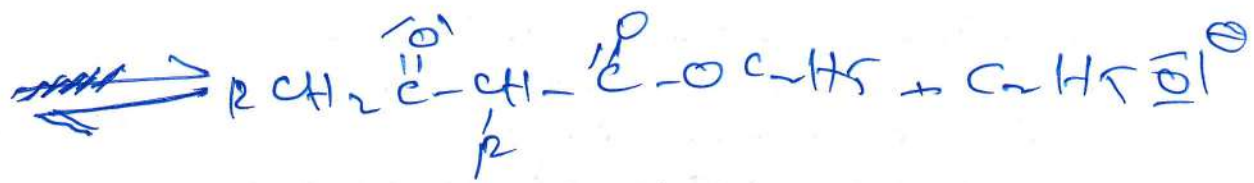
الكيمياء العضوية - الجزء الثاني - الاستاذ الدكتور
 ت. و. جراهام سولومونز - الطبعة الثانية.
 ترجمة الاستاذ الدكتور عادل احمد جزار
 الجامعة الاردنية - عمان - الأردن . ص 894

وإعادة كتابة الآلية لتفاعل دكايف كليرن .
 الخطوة الأولى في دكايف كليرن تشبه الخطوة
 الأولى في لمخاضة آ لأول ليند (1613)، إذ يتبرع
 أيون الأليوميوكسيد $H\alpha$ من الإستر ورغم أن بروتونات
 β في الإستر ليست بنفس القوة الحامضية
 لبوتونات $H\alpha$ في الألديدات واليكتونات،
 كما أن أيون مايونل الناتج منتهي بالطرف
 بطريقة مشابهة.

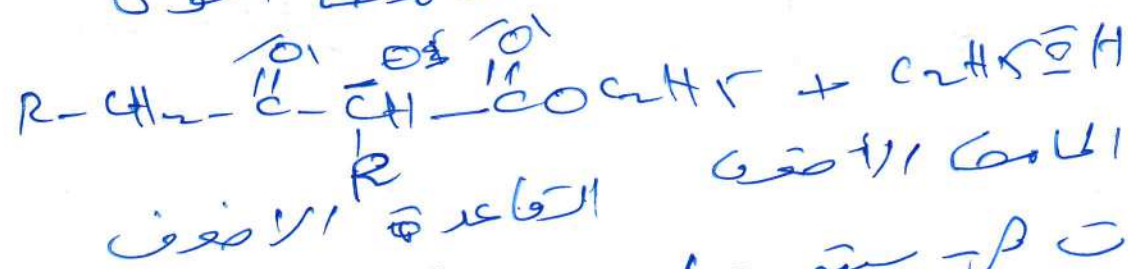
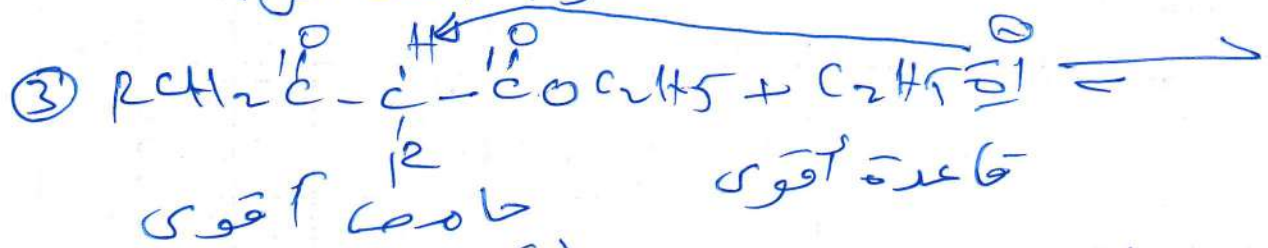


- في الخطوة الثانية يهاجم أيون مايونل كربون
 الكربونيل في جزئية إستر آخر ويبدأ الاختلاف
 بين دكايف كليرن ودكايف أول لول عند هذه
 النقطة، ولكنه اختلفت ذوا سباب جلية
 ففي دفاعل الدول يؤدي الهجوم النيكلونيل
 والأيضا في، بينما يؤدي إلى الإحلال في
 دكايف كليرن.





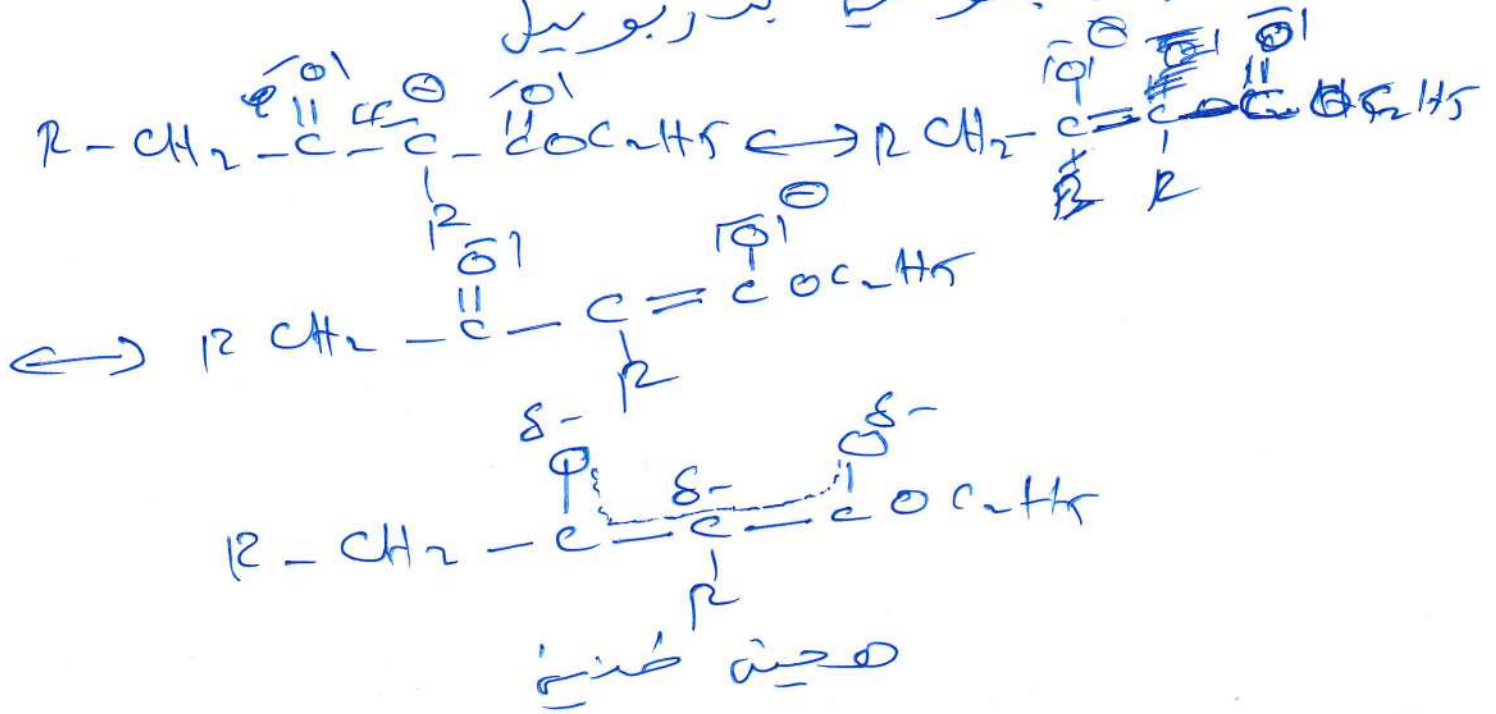
ومن آن نواتج هذه الخطوة هي استر-م-سيو وايون ايتوكسيد ، علا ان سلسلة دقاتلات الاتزان في هذه المرحلة كانت غير مواتية . ولذلك فلهذا قليلا من الناتج يتكون لو لم يتبع ذلك حدوث الخطوة الأخيرة في التفاعل . وهذه الخطوة قاعدة بينا أيون ايتوكسيد والاستر-م-سيو . وهو في الاتزان في هذا التفاعل هو اننا نرى ان تزيده من فرصه اتجاهه نحو اليمين يترك فقطر البلاينا قول ، مخلوط التفاعل .



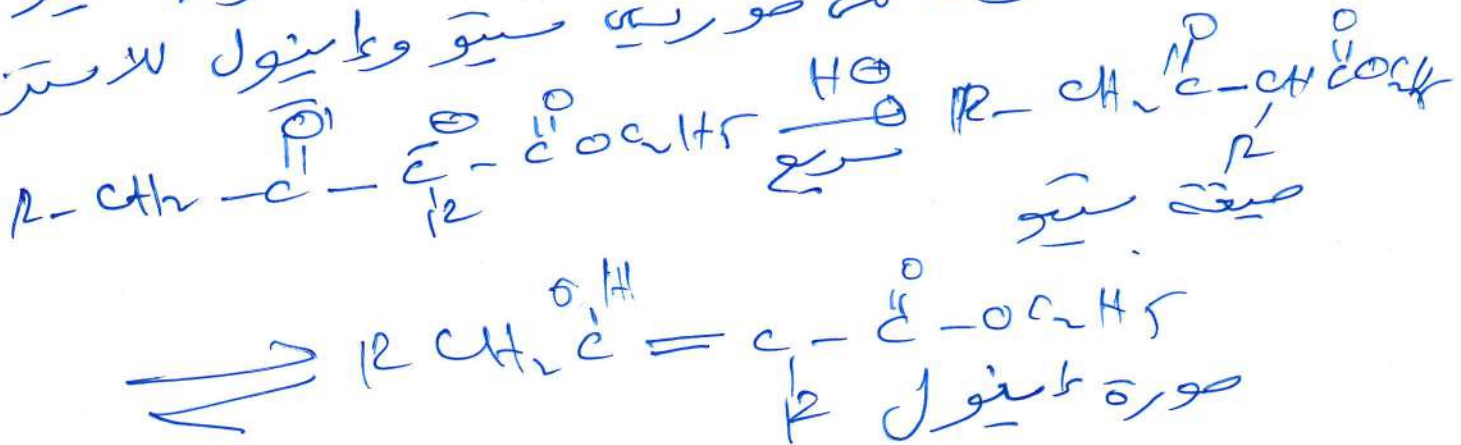
واسترات-م-سيو حوامض قوتها اعلم من بلاينا قول . فيها تتفاعل مع ايون بلاينا قول بشكل تام لتعطيه العامل الذي يدفع الاتزان نحو اليمين ، وحامضية استرات-م-سيو تفوق حامضية الاسترات العادية لان انيونات البلاينا قول الناتجة منها تمتلك طنين اعلم : تتفكك شعنتها

نقاط الأعمال، التطبيقية

السابق بعد مجموعة كاربونيل



وبعد حدوث الخطوات 1-3 في تكافؤ كبير،
تضيف حامضاً لذلك مخلوط التفاعل، وهذا يؤدي
لكيرتنة الأيونات بمرحلة ويعطي استر-ستيو
كمخلوط متزن من صورتيه ستيو وكاينول للاستر



الإضافة النيوكليوفيلية طلي

- الألد هيدرات والكتيونات غير المشبعة- أ. ب. ج.

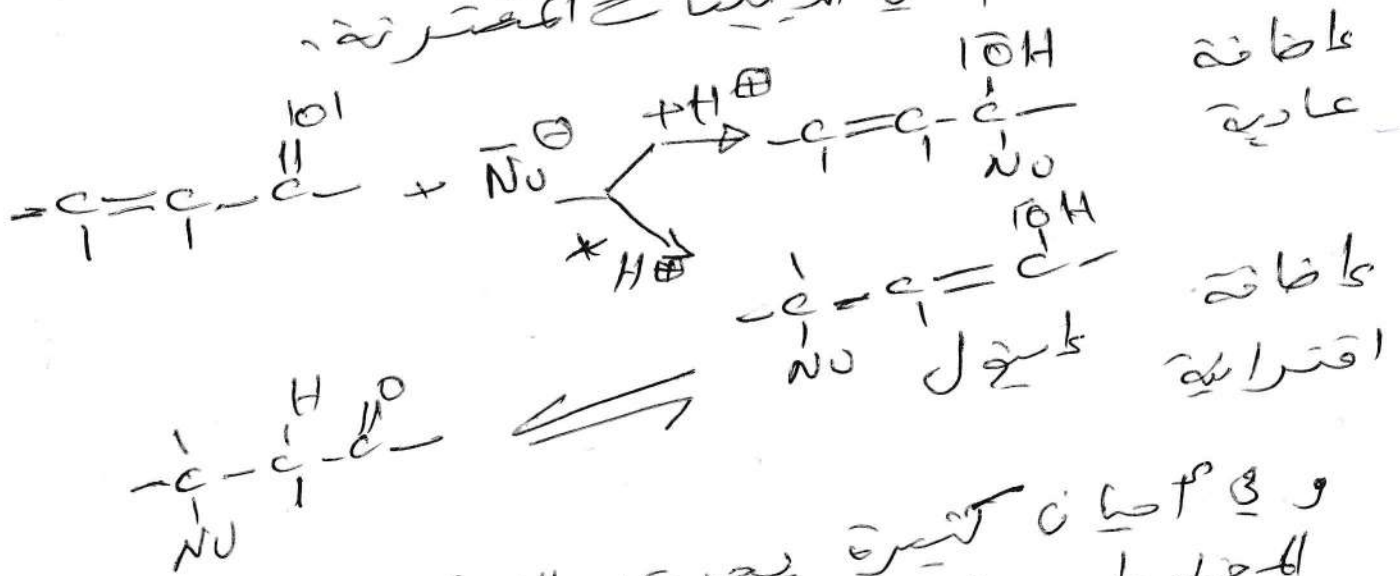
عندما تتفاعل الألد هيدرات والكتيونات غير المشبعة

مع نيوكليوفيلات ، تكونها تتفاعل بطريقتين ،

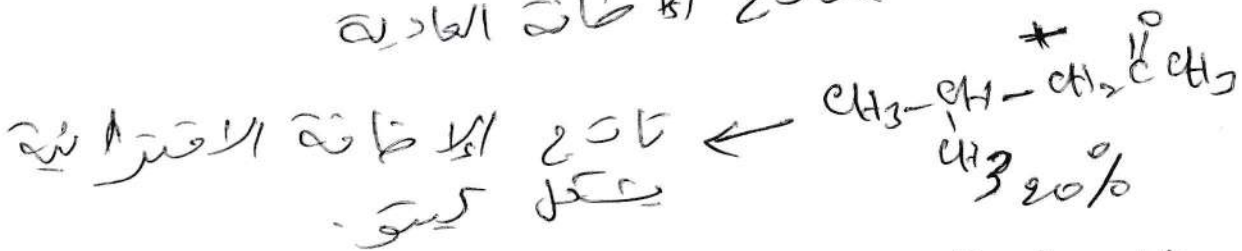
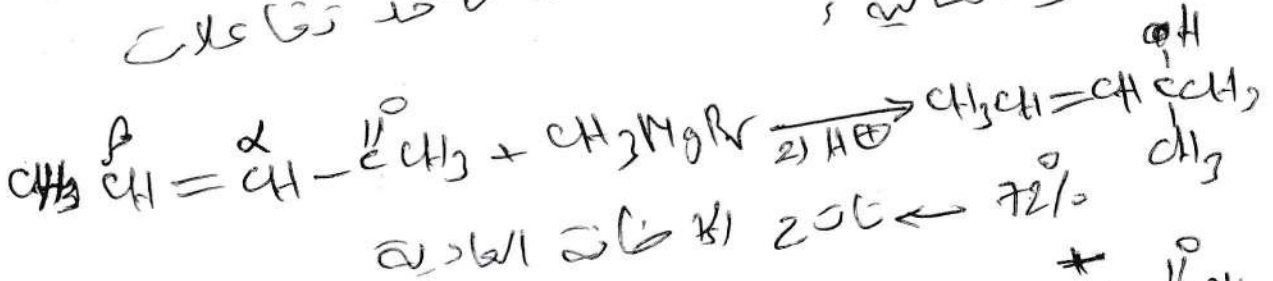
عندما (الكاسية) الإضافة النيوكليوفيلية العادية على

مجموعة الكربونيل مباشرة ، أو بإضافة النيوكليوفيلية

الإضافة - 4.1.1 في الوينيلات المختلطة .



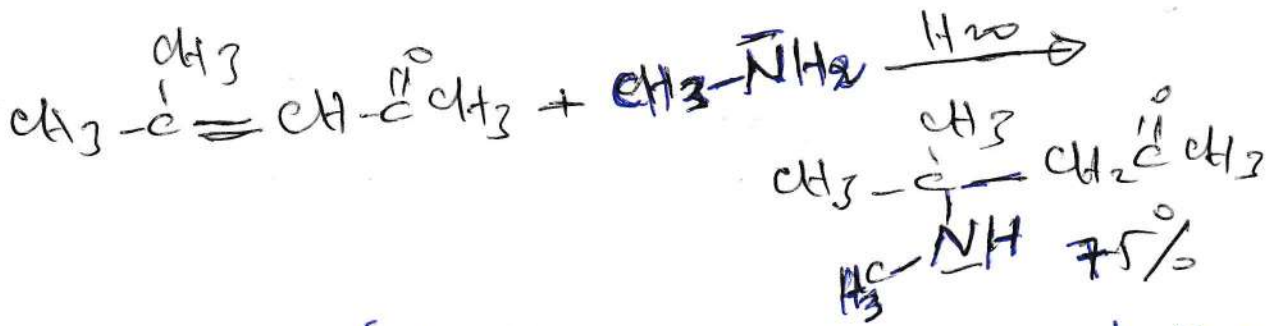
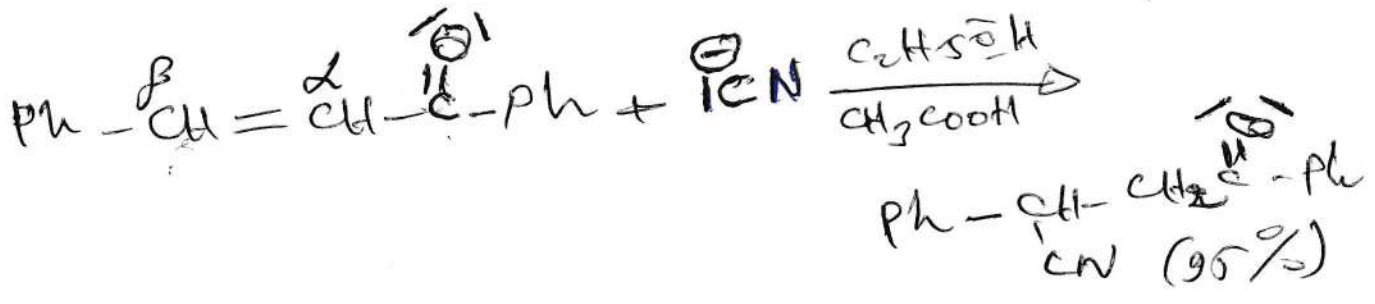
و في أحيان كثيرة يحدث التفاعل سويًا في نفس المحلول ، وكأمثلة على ذلك نأخذ تفاعلات جرينيار التالية ،



- فلا حظ أن الإضافة البسيطة مفضلة ، لكن الإضافة الاقترانية مسؤولة عما جزء غير يسير من النواتج .

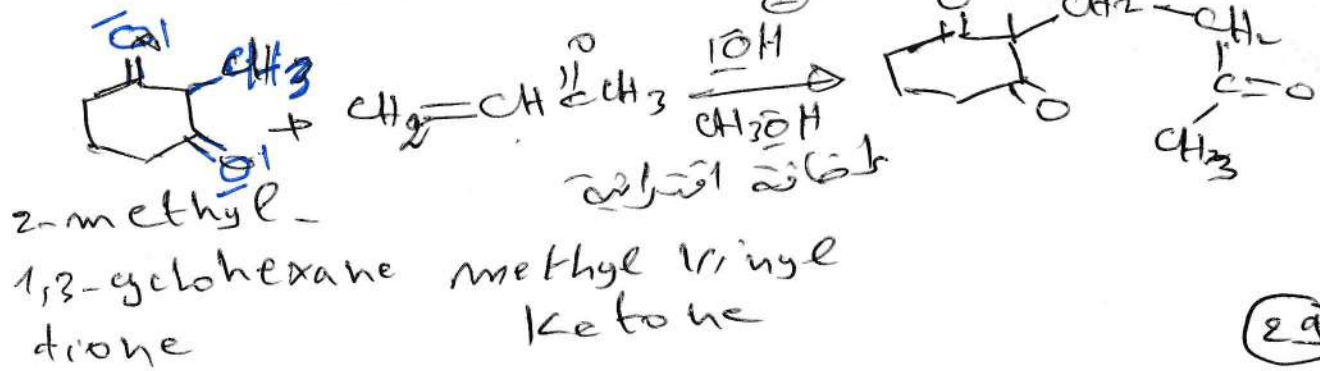
ماخاتة نيوكلو فيلاي آخري.

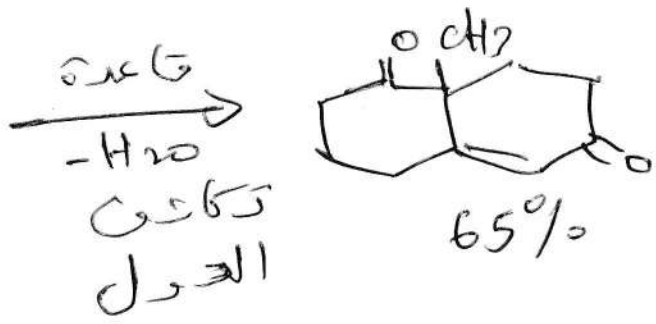
كما تتفاعل النيوكلو فيلاي مع كربون الكاربونيل في الالات فيلاي والكيوتات البسيطة فانه قادر على الاضافة اليه ككربون - ط في مركب كاربونيل غير مشبع - α, β, وفي حالات كثيرة يكون التفاعل الرئيسي أمثلة،



* أمثلة الصفة * Annelation de Robinson

توضع سلسلة التفاعلات التالية استخدام لضافة ^{ماتكل} الالات اقترانية يتبعها تكافؤ التول عادي الطريقة تدعى تحلق روتسون.





تمرسنا
 - اقتراح آلية مقبولة

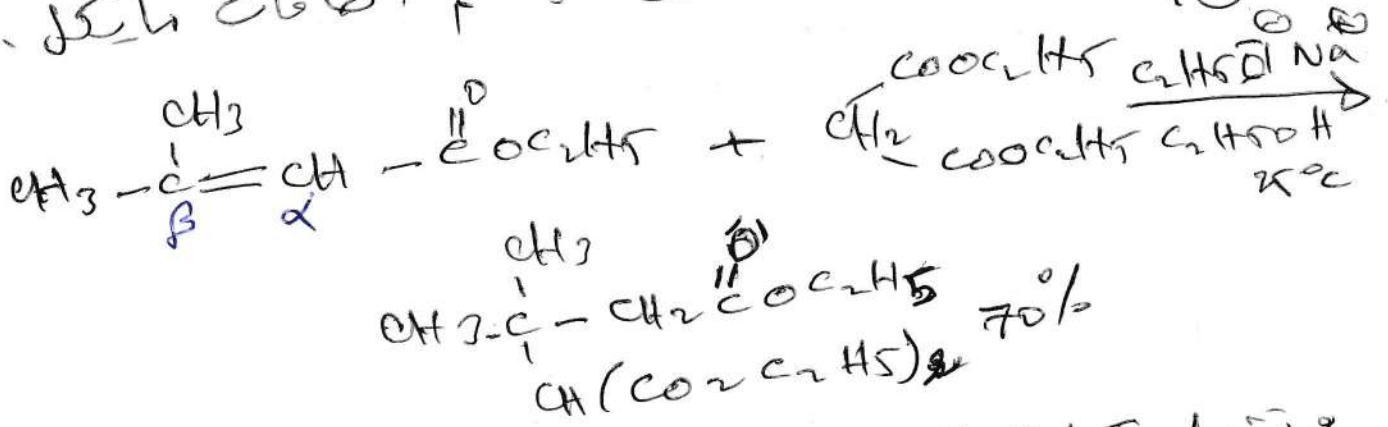
لخطوتين قد لفت رويتسون

- هل توقع أن يكون المركب المتفاعل (dicarbonyl) أكثر أو أقل حاضياً من حلقة هكساتون؟ عاقل.
 ط جايك.

ملاحظات مايكل

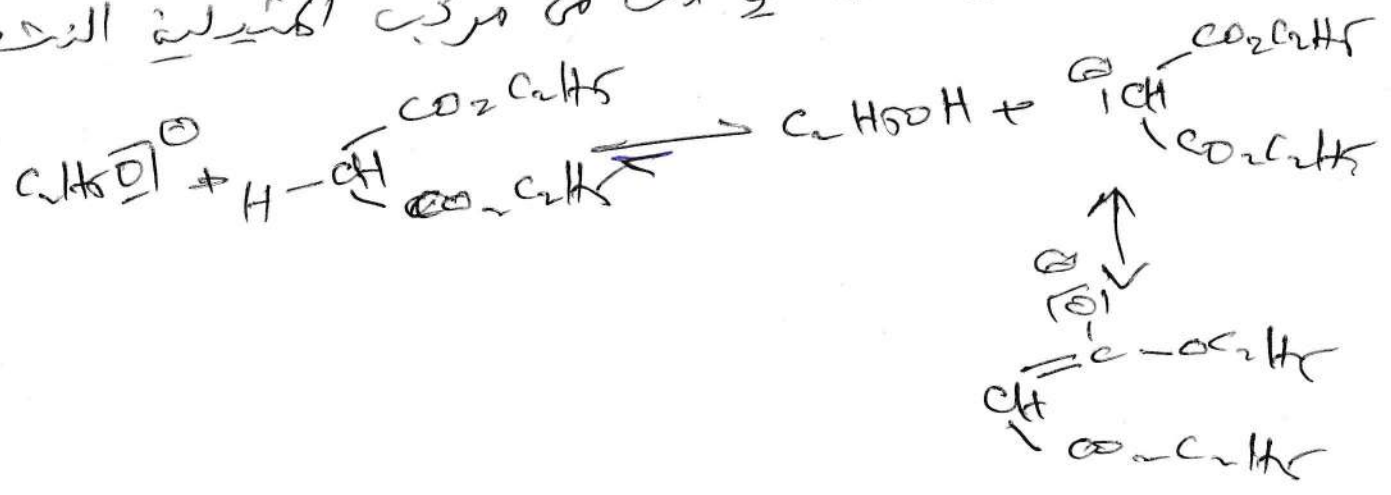
Addition de Michael

الإضافات النيوكوفيلية الاقترانية التي يشترك فيها أيون α كاتيونات مع مركب كربونيل غير مشبع α - β تفرق عموماً باسم إضافات مايكل.

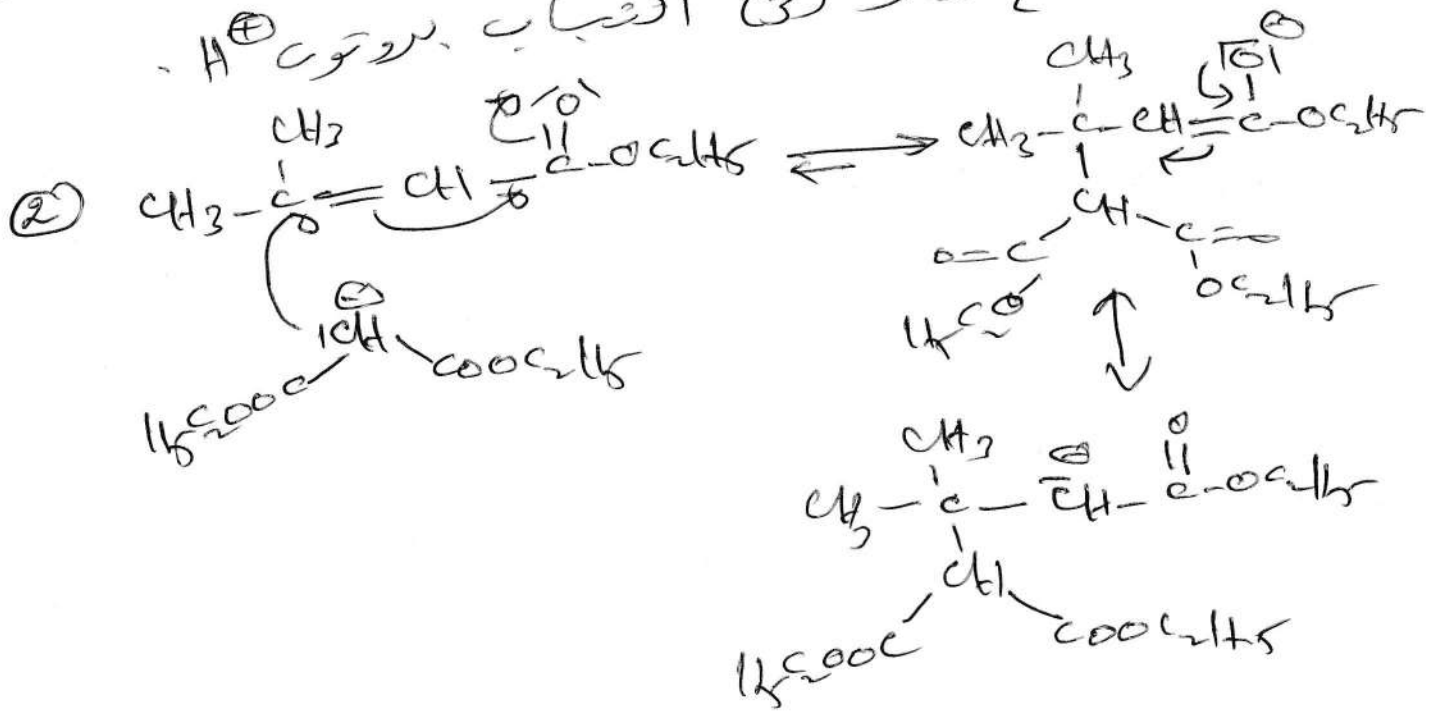


وتتمثل آلية التفاعل على:

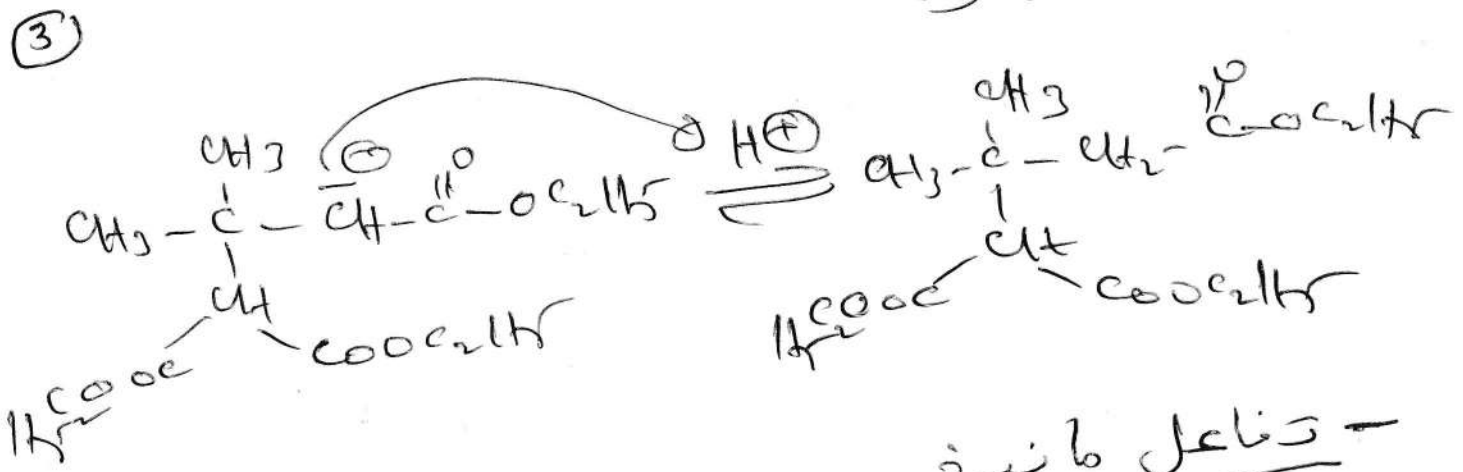
1 - تكون أنيون α كاتيونات من مركب الكيتونية النشطة



② كذا في اقتراحية لهذا الأيون كل الاستر، β-عز
 للشيخ، ويتبع ذلك (3) اكتساب بروتون H⁺.



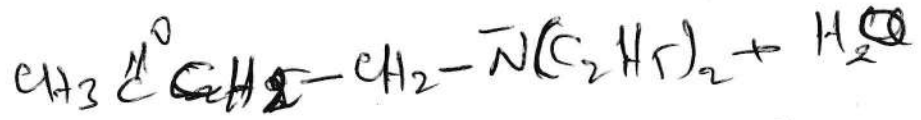
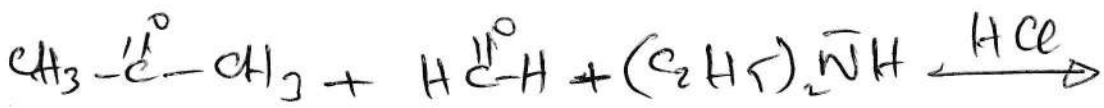
③ اكتساب بروتون



تفاعل مانينج

Reaction de Mannich

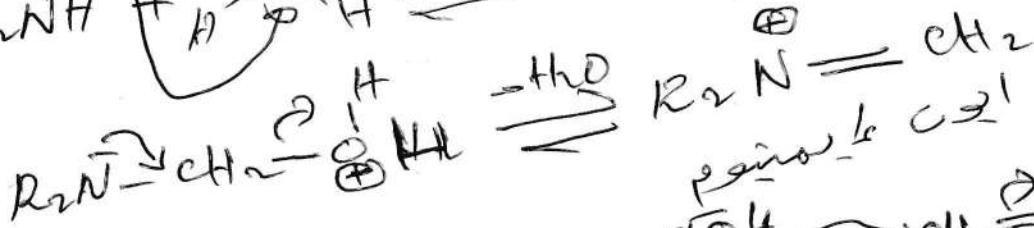
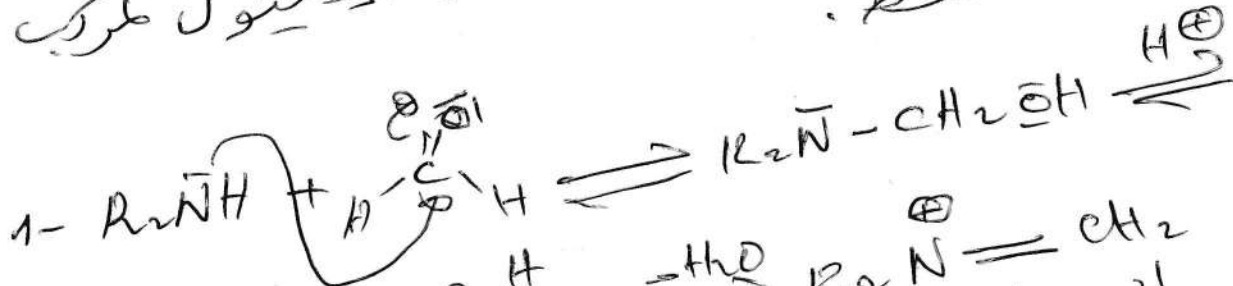
تفاعل مركبات الكيتو مع فورمالدهيد
 و أمين أولي أو ثنائي و تعطي مركبات تعرف باسم
 قواعد مانينج. وكمثل كل هذا التفاعل الأسيون
 و فورمالدهيد و ثنائي الميثيل أمين.



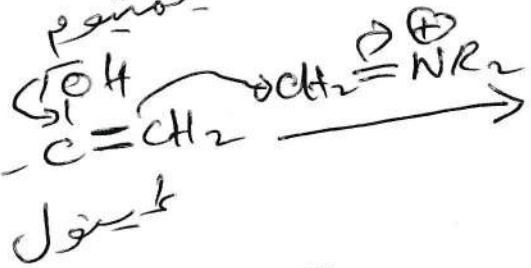
ويبدو أن تفاعل ماينخ يتبع آليات متعددة، وهناك
 حسب المتفاعلات المستخدمة وظروف التفاعل، و
 هناك آليات يبدو أنها السائدة في الوسط المقاتل
 أو الكاظمي وتنص على ما يلي:

1- تفاعل ميبل (Möhl) بين الأمين الثانوي والعوزمالدهيد
 ليتكون كاتيون إيمينيم (iminium ion) $\text{R}_2\text{N}=\text{CH}_2$

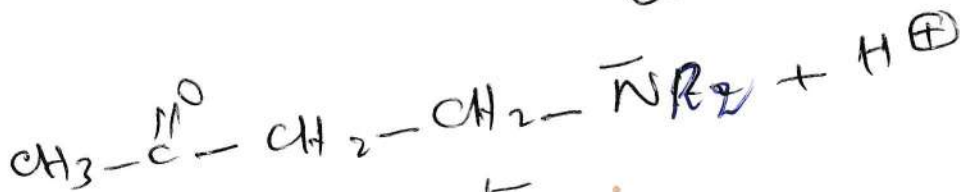
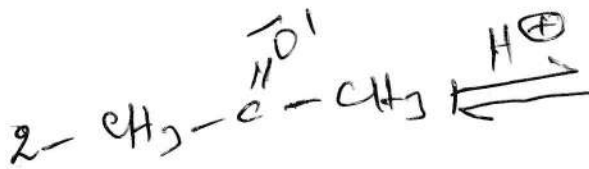
2- تفاعل آيون كاتيون إيمينيم مع صورة الكيتون
 الكيتون في الوسط.



أيون كاتيون إيمينيم



كيتون

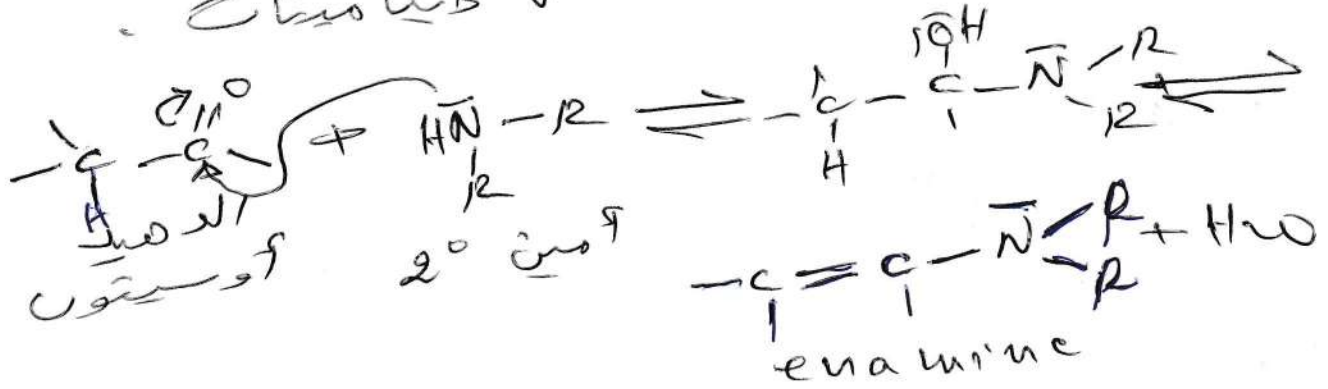


تعتبر ماينخ
 base de mannich

اصطناع
تفاعل الألبا ميئات: β -كيتون
 الكيتون

Acylation des énamines: synthèse de β -dikétone

تفاعل الألبا ميئات والكيتونات مع الألبا ميئات الثانوية ونقطه مركبات تدعى كيتا ميئات.



وهي الألبا ميئات المستقلة الثانوية لتحصير الألبا ميئات الألبا ميئات الحلقية مثل بيروolidine وبيريدين

morpholine

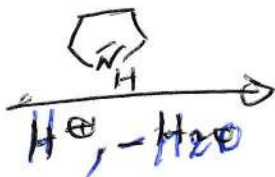
~~piperidine~~ و مورفولين
 piperidine



~~piperidine~~
 pyrrolidine

piperidine (morpholine)
 morpholine

تفاعل طريقه مع الكيتون مع بيروolidine



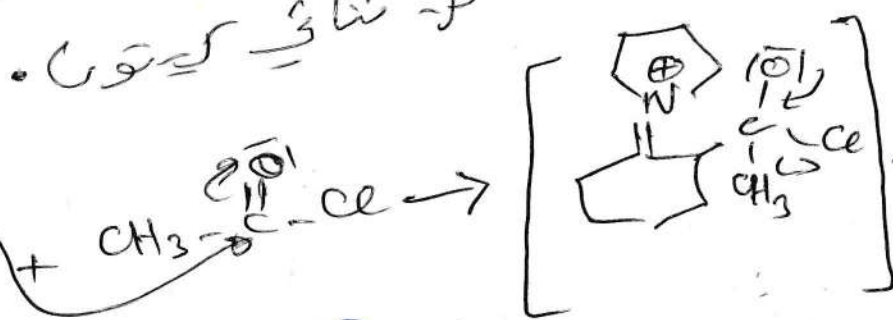
1-pyrrolidino cyclohexene
 (enamine)

والإيتامينات نيوكلوفيلية جيدة حيث تتوقع من بناءات الطنين التالية أن يكون الشروحة نيوكلوفيلية وكذلك الكربون.



تتروحين نيوكلوفيلي
كربون نيوكلوفيلي

- القدرة النيوكلوفيلية للكربون في الإيتامينات تجعل منها ذات قيمة كبير في الاصطناع العضوي، فعند تفاعل كيتامين مع هاليد أسيل ويتمايا يكون مشتق أسيل ذلك الكربون فيؤدي العفاد على إضافة الماء.



Hydrolyse

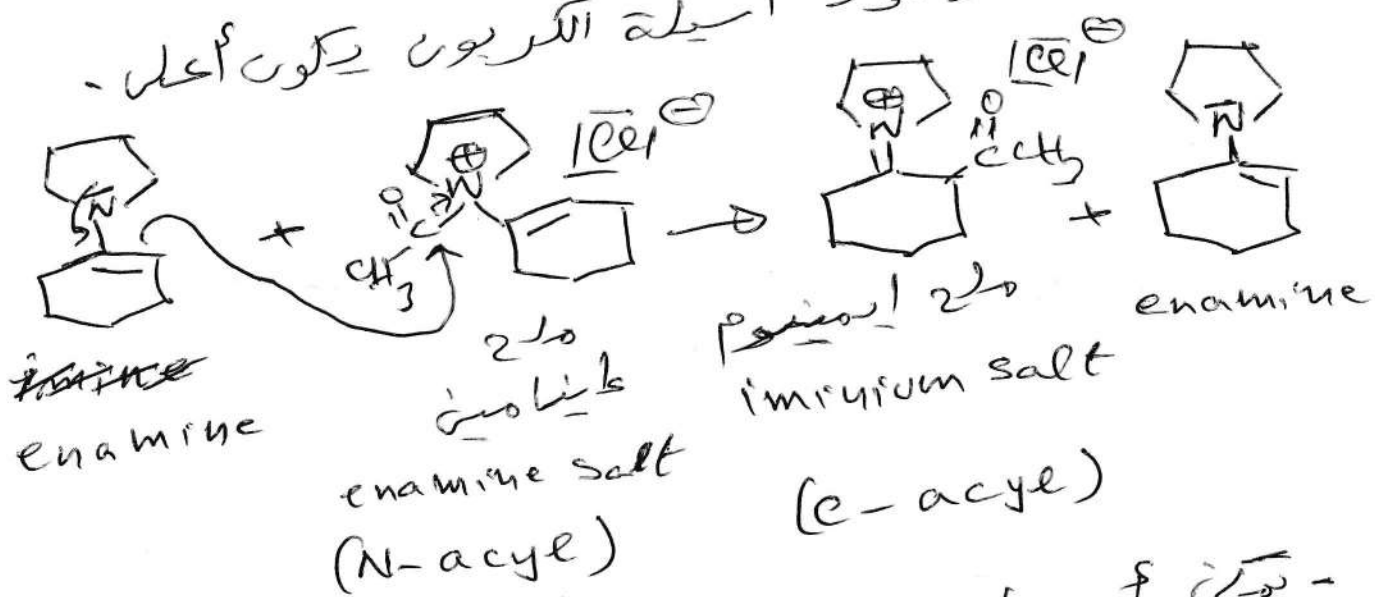
2-acetyl cyclohexanone

(β -diketone)

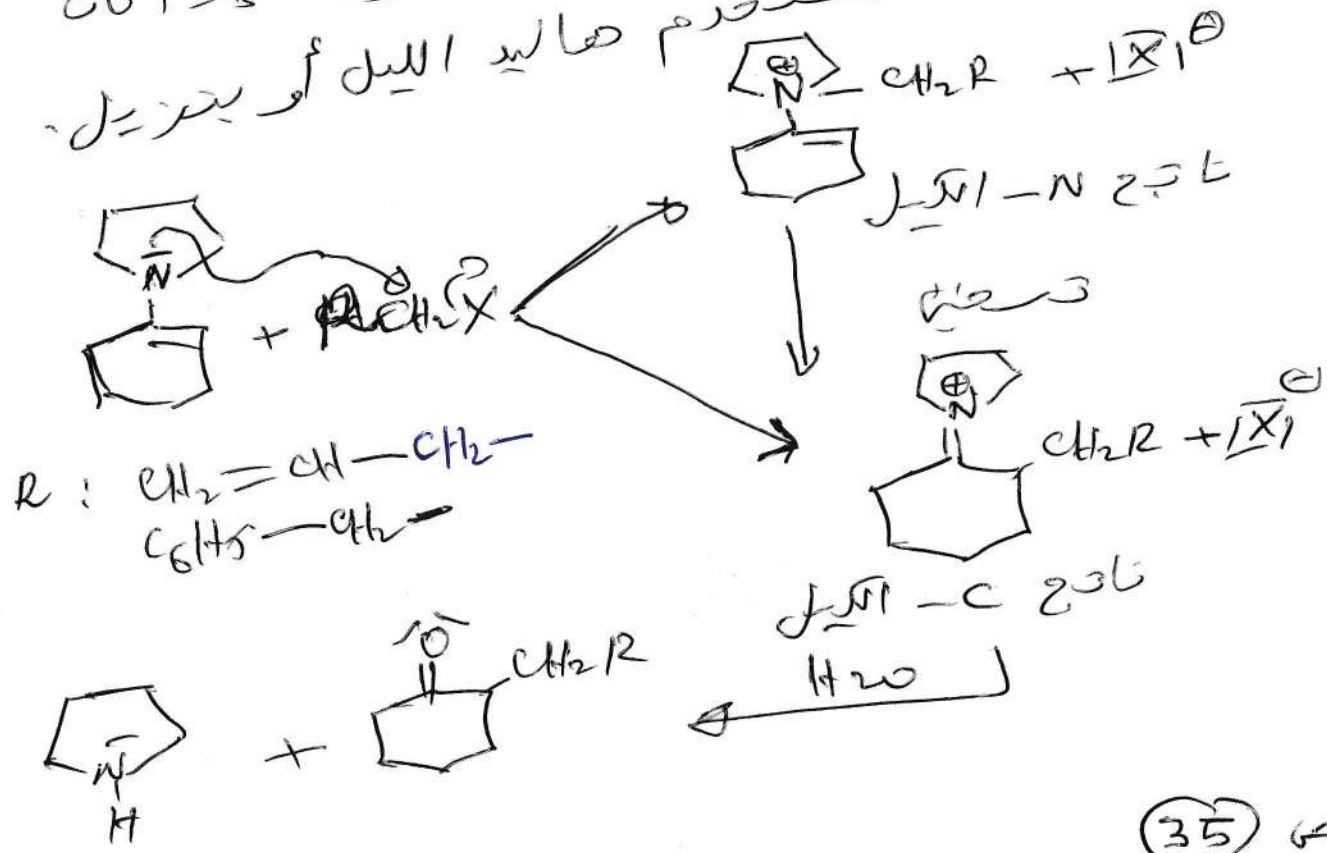


ملح كلوريد البيروليدينوم
pyrrolidinium chloride salt.

ومع أن أسيلة النشرو جيني قد تحدث في هذا
 الاصطناع، إلا أن الناتج يعوم بدور عامل أسيلة.
 لذلك قلت مردود أسيلة الكربون يكون أعلى.

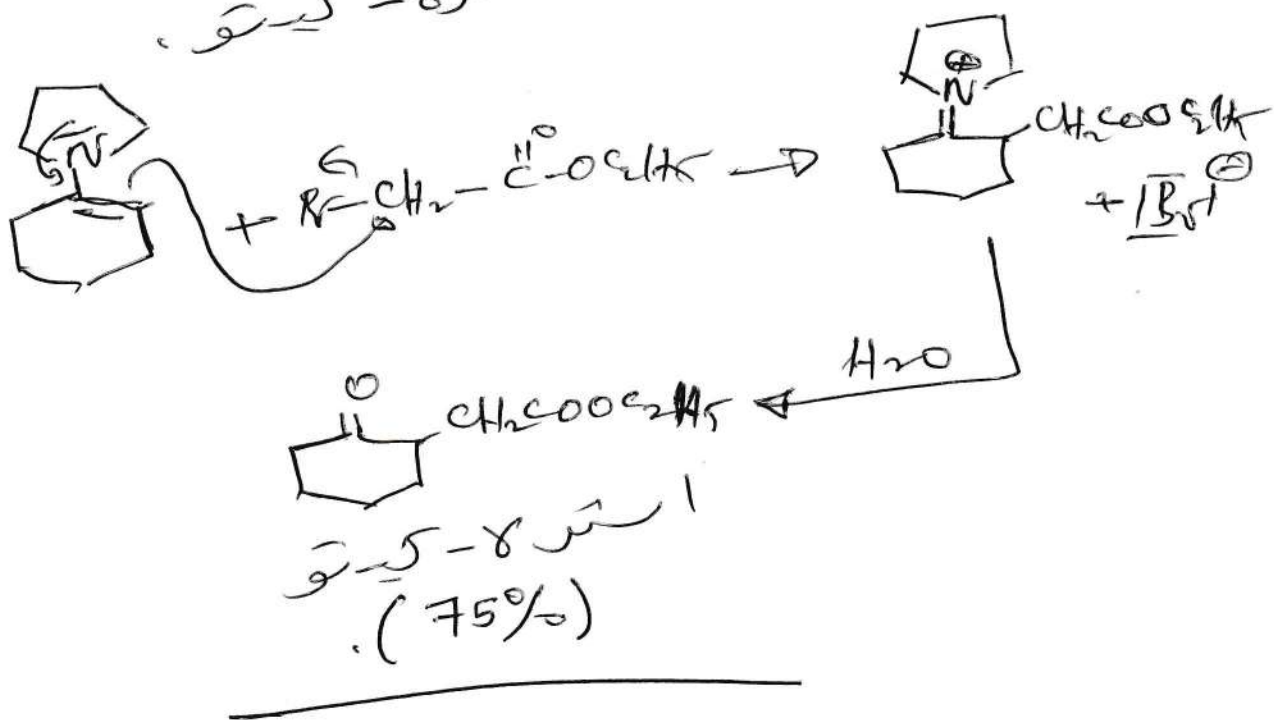


- يمكن أيضا إزالة الإينامينات، ورغم أن الآلة
 قد تقوى قدرا غير يسير، فإن الآلة النشرو جيني،
 إلا أن التسخيف يحول هذا الناتج إلى كاتيون الآلة
 الكربون، ويصدق هذا القول خصوصا إذا كان
 هاليد الألكيل المستخدم هاليد الليل أو بيتريل.



- الكلة الاينامينات تتفاعل (SN2) لذلك
 يمكن هاليد الاكليل الذي وقتاره يفقد ان
 يكون هيل هاليد مثيل، أو هاليد اولي، أو
 هاليد الليل أو بنزيل.

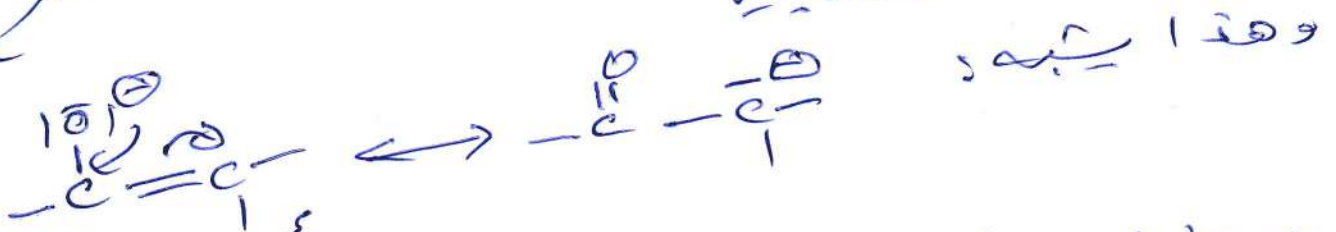
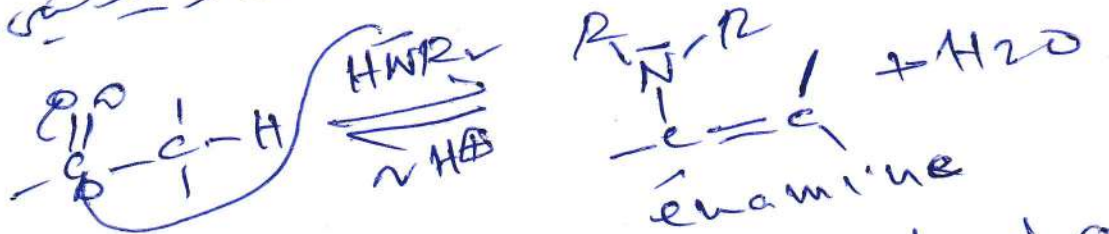
- تتفاعل أيضا الاينامينات مع استر-هـ- هالو
 ميلودي التفاعل تكون استر-ا- كيتو.



استخدام الامينات في تفاعلات ماكيل

تفاعل ستورك (The stork enamine reaction)

تسلك الامينات نفس سلوك الامينولات وتتفاعل بنفس طريقتها. (ضمن تفاعل ستورك يشارك الـ α حيث أن الذرع الإلكتروني \downarrow \bar{N} مع كربين عملية عدم التموضع (delocalisation) من لانتظر التالي الذي يصبح بنوكوفيلياً.

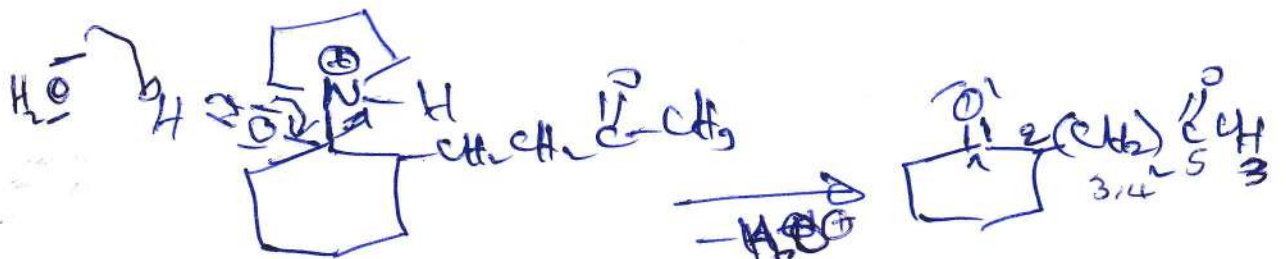
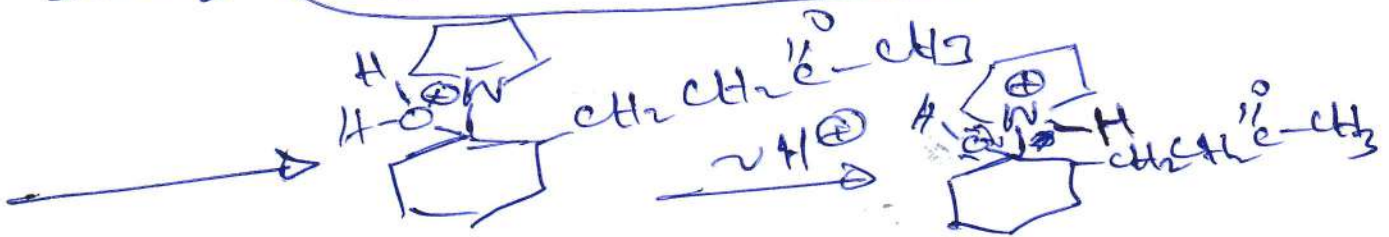
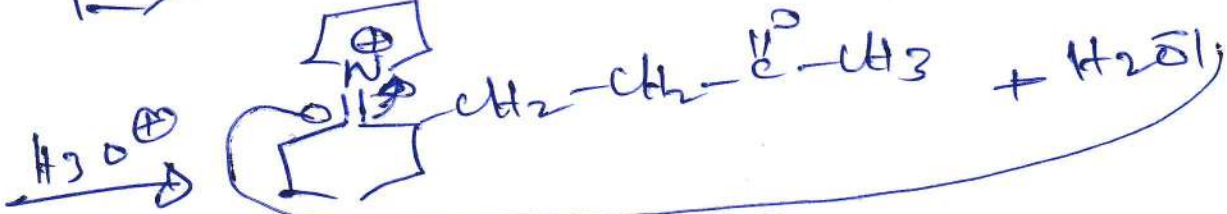
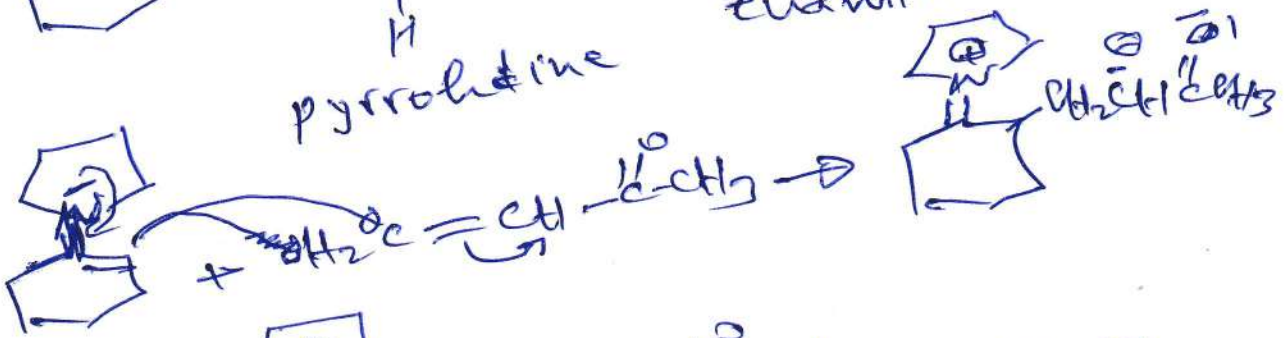
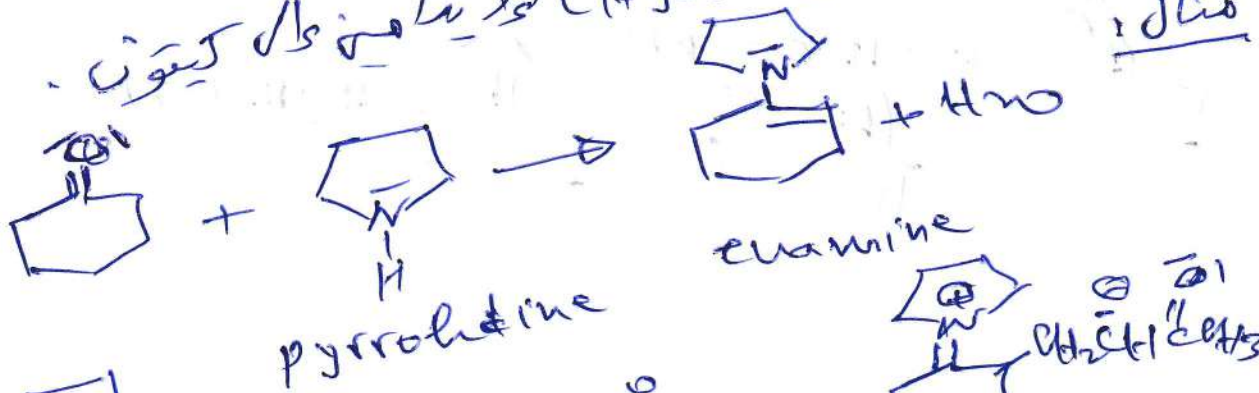


أيون طيولات

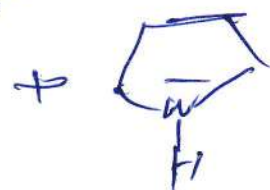
• ضمن تفاعل ستورك يضاف الامينات الى المركب الكربوني α β غير متبعين بعض طريقة كحالة ماكيل. ثم يتم حلقة تفتح الاطراف لتعطي مركب α, β -ثنائي كربونيل. يمكن تلخيص تفاعل stork ضمن 3 مراحل:

- ① تسهل الأليامينات انطلاقاً من كيتون
- ② إضافة الأليامينات من حيث طريقة ماكل بالي
- ③ الأليامينات (enone) - حلاوة

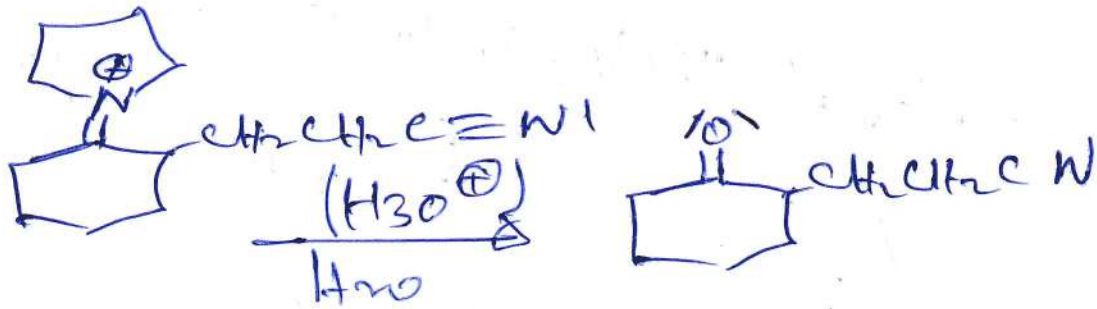
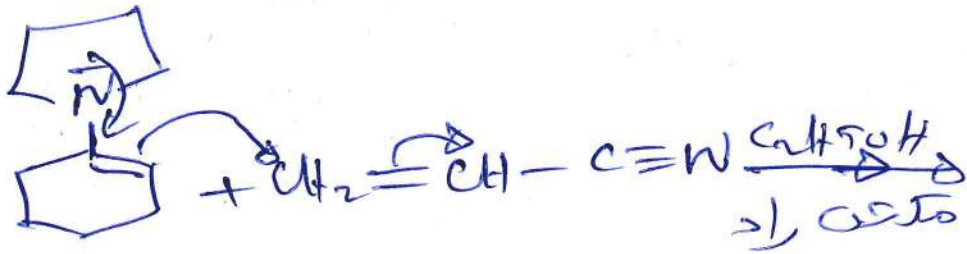
Hydrolysis) الأليامينات كيتون



A 1,5-diketone (71%)



سوال آخر

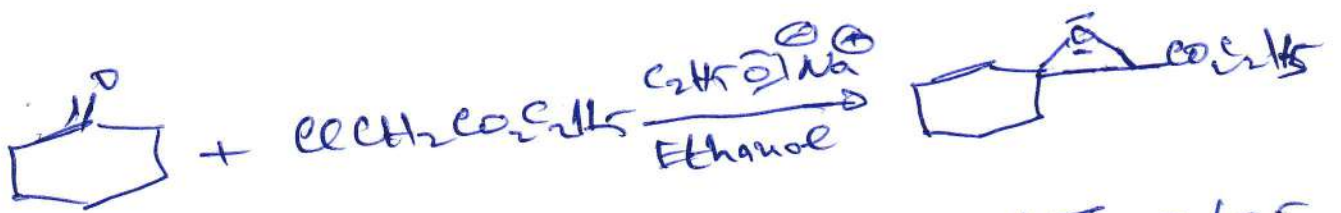


تفاعل دارزينج

Réaction de Darzens:

- يتضمن تفاعل دارزينج تكافك محفز بالقاعدة لمركب α -هالو استر مع سيتون لإعطاء مركب جديد هو α -ايبيوكسيد استر.

مثال : تفاعل كلورو اسيئات اولافينيل مع حلقة الهكسانون.



كتابة آلية التفاعل

