

I- الأفعال الالكترونية

I-الأفعال الالكترونية

I-1- مقدمة :

عندما يحدث اتحاد بين ذرتين مختلفتين في الطبيعة لتكوين جزيء حيث يحدث تغير في السحابة الالكترونية وأثار هذا التغير له أهمية، حيث تنشأ روابط قوية وروابط ضعيفة كما تتواجد مواقع لها خصائص مختلفة فيما بينها(مواقع غنية ومواقع فقيرة للالكترونات) حيث تتفاعل المواقع الغنية مع المجموعات الالكتروفيلية والمواقع الفقيرة مع المجموعات النيكلوفيلية ونميز نوعين من الأفعال الالكترونية، فعل تحريضي وفعل ميزوميري.

إن تقدير الأفعال الالكترونية يمكننا من الحصول على مخطط مناسب وفعال للاصطناع العضوي

I-2- استقطابية الروابط :

تتوزع السحابة الالكترونية في الجزيئة المتكونة من ذرتين من نفس الطبيعة بالتساوي، أما الجزيئة المتكونة من ذرتين مختلفتين فان الذرة الأكثر كهروسالبية تستقطب الرابطة وتتراوح إليها وتحمل شحنة جزيئية سالبة نرمر لها ب δ^- والذرة المزاحة عنها السحابة الالكترونية تحمل الشحنة الجزيئية الموجبة نرمر لها ب δ^+ .

• مثال :



I-3-العزم القطبي :

ينشا عند استقطاب الرابطة ثنائي قطب نميز هذا استقطاب بالعزم القطبي μ وهو مقدار شعاعي يتجه من القطب الموجب إلى القطب السالب ووحدته نرمر لها بـ debye وتساوي

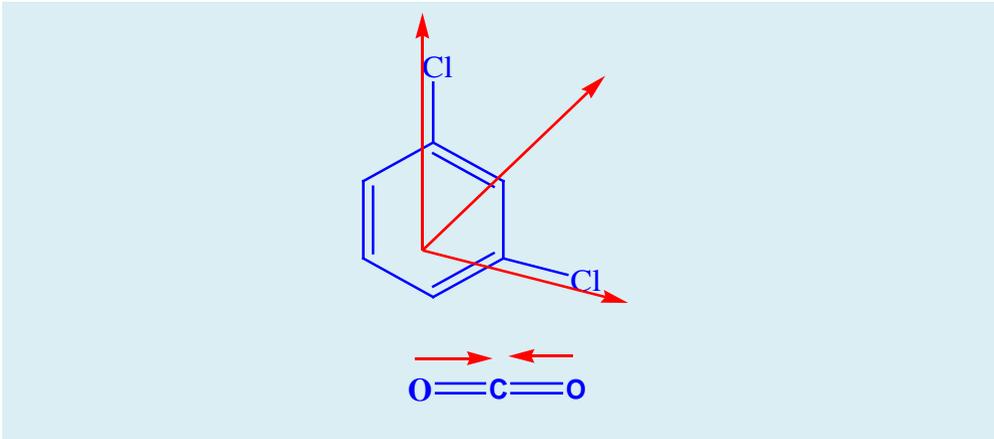
$$\mu = \ell \delta$$

ℓ طول الرابطة \AA

$$D = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

I-4-التركيب الشعاعي للعزوم القطبية:

لحساب العزم القطبي لجزيئة متكونة من أكثر من ذرتين نقوم بالمجموع الشعاعي للعزوم القطبية للروابط معدوم



في الكيمياء العضوية يمكن تصنيف المذيبات المستعملة في تحضير المحاليل إلى مذيبات قطبية وأخرى غير قطبية.

I-5-المذيبات القطبية:

هي المذيبات التي تملك عزم ثنائي القطب مثل الماء الكحول اسيتو نتريل ، الايتانويك .

I-5-1-المذيب القطبي البروتيكي:

نطلق على المذيب القطبي البروتيكي على المذيب الذي يملك ذرة H مرتبطة مع ذرة غير متجانسة مثل الأكسجين مثال الماء.

I-5-2-المذيب القطبي اللابروتيني :

هو المذيب الذي لا يملك ذرة هيدرجين مرتبطة بذرة غير متجانسة .DMF

I-6- المذيبات الغير قطبية:

هو مذيب عزم قطبه ضعيف أو معدوم وتعتمد قوة الذوبانية على قوى بين الجزيئات مثال: الهكسان .

I-7- الفعل التحريضي :

الفعل التحريضي ينتج عن وجود ذرة أو زمرة قادرة على جذب أو دفع السحابة الالكترونية المكونة للروابط مما ينشأ استقطاب كما تنتقل إلى روابط مجاورة .

I-7-1-الفعل التحريضي الساحب :

ينتج هذا الفعل عن وجود مجموعات أكثر كهروسالبية من الكربون مثل الهالوجينات

I-7-2-الفعل التحريضي المانح :

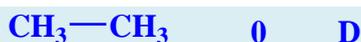
عند وجود مجموعات أقل كهروسالبية من الكربون مثل الهيدروجين، الصوديوم.

I-7-3-العلاقة بين العزم القطبي والفعال التحريضي :

يتناسب الفعل التحريضي مع استقطابية الروابط ومنه يمكن ترتيب الفعل التحريضي للمجموعات بدلالة العزم القطبي.

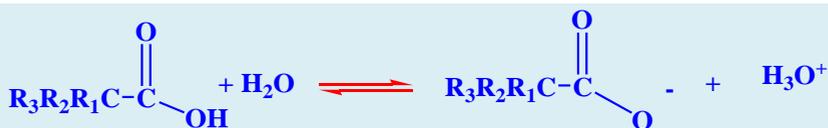
I-7-4-العزم القطبي واستقطابية الروابط :

يتناسب الفعل التحريضي مع استقطابية الروابط ومنه يمكن ترتيب الفعل التحريضي بدلالة العزم القطبي



I-8-الأحماض الكربوكسيلية :

إن استقطابية الروابط التساهمية هي أساس العلاقة بين بنية المركب وفعاليته نأخذ مشتقات حمض الايتانويك في محلول مائي حيث يكون التوازن حمض أساس.



إذا كانت $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ مجموعات ساحبة فان استقطابية الرابطة تزداد ومنه الحمض يكون أقوى والقاعدة المرافقة تكون اضعف حيث ينزاح التوازن نحو تشكيل ايون كربوكسيلات ونقول أن الشحنة السالبة لايون

الكربوكسيئات مستقرة بالفعل التحريضي الساحب جدول (1) وعند اقتراب مجموعه ذات فعل تحريضي ساحب من الوظيفة الحامضية يزيد في حامضية الجزيئة جدول (2).

جدول (1) تغير الحامضية بتغير الفعل التحريضي

R ₁	R ₂	R ₃	pKa
H	H	H	4.74
Cl	H	H	2.86
Cl	Cl	H	1.26
Cl	Cl	Cl	0.64
F	F	F	0.23

تزايد الحامضية بزيادة الفعل التحريضي الساحب



جدول (2) تزايد الحامضية باقتراب الفعل التحريضي

R	pKa
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	4.9
ClCH ₂ -CH ₂ -CH ₂	4.5
CH ₃ -CHCl-CH ₂	4.1
CH ₃ -CH ₂ -CHCl	3.8

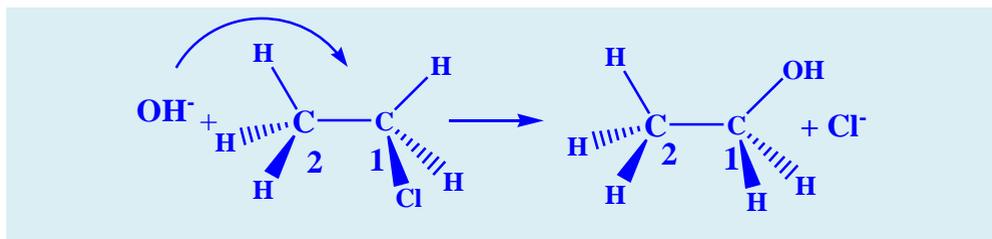
كلما كان الفعل التحريضي الساحب قريب من الوظيفة الحامضية تزداد

الحامضية .

I-9-9- تأثيرات الفعل التحريضي في التفاعل :

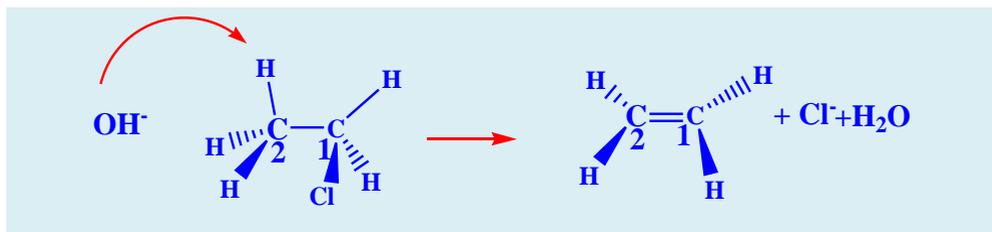
I-9-9-1- تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي :

نأخذ كمثال: كلورو ايثان قوة الكهروسالبية للكلور تستقطب الرابطة كربون- كلور ينتج عن تأثير الفعل الالكتروني الساحب للكلور على كربون رقم (1) مركز الكترفيلي الذي يمكن أن يهاجم من النيكلوفيل.



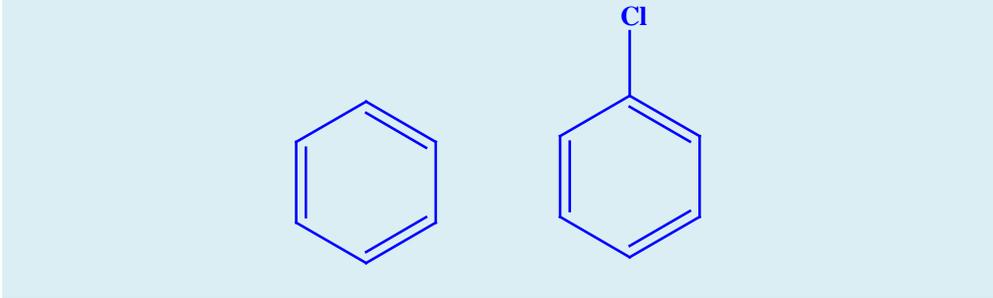
I-9-9-2- تفاعلات الحذف :

في كلور ايثان الفعل التحريضي السالب يزيد في حامضية الهيدروجين المحمول على الكربون 2 مما يجعله يتعرض إلى قاعدة قوية من الهيدروكسيل محدثة تفاعل الحذف .



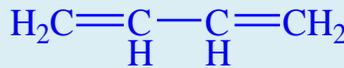
I-9-9-3- الاستبدال الالكتروفيلي :

يؤدي الفعل التحريضي الساحب إلى تثبيط الفعالية مثل كلورو بنزان حيث الفعل التحريضي للكلور يسحب السحابة الالكترونية من الحلقة فينقص من فعالية التفاعل مقارنة بالبنزان.



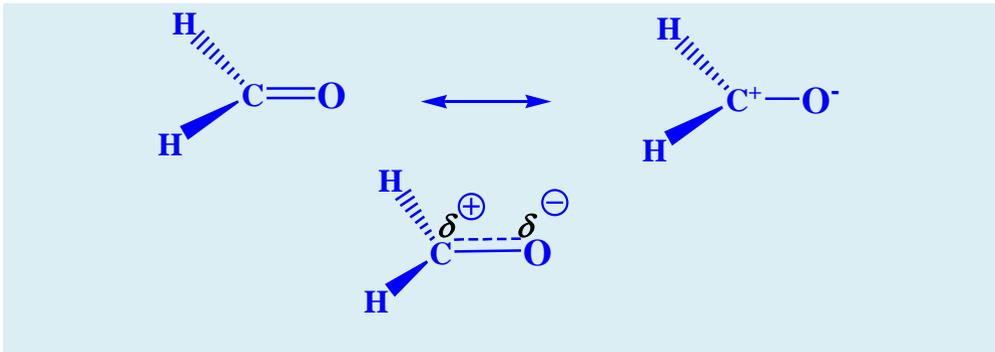
10-I- الفعل الميزوميري :

تفسر كيمياء الكم الحديثة ظاهرة الفعل الميزوميري اعتمادا على نظرية التهجين حيث الرابطة التساهمية ذات الكترونين تتكون من تداخل اروبزالين ذريين مهجنين حيث في الأخير توزيع الالكترونات في الاروبزال الجزيئي زوج رابط وزوج غير رابط ومحطات فارغة. نجد الفعل الميزوميري في الهياكل الغير مشبعة التي بها الكترونات π أو ثنائيات حرة غير رابطة نأخذ للإيضاح الجزيئة 1.3 بيتاديين .



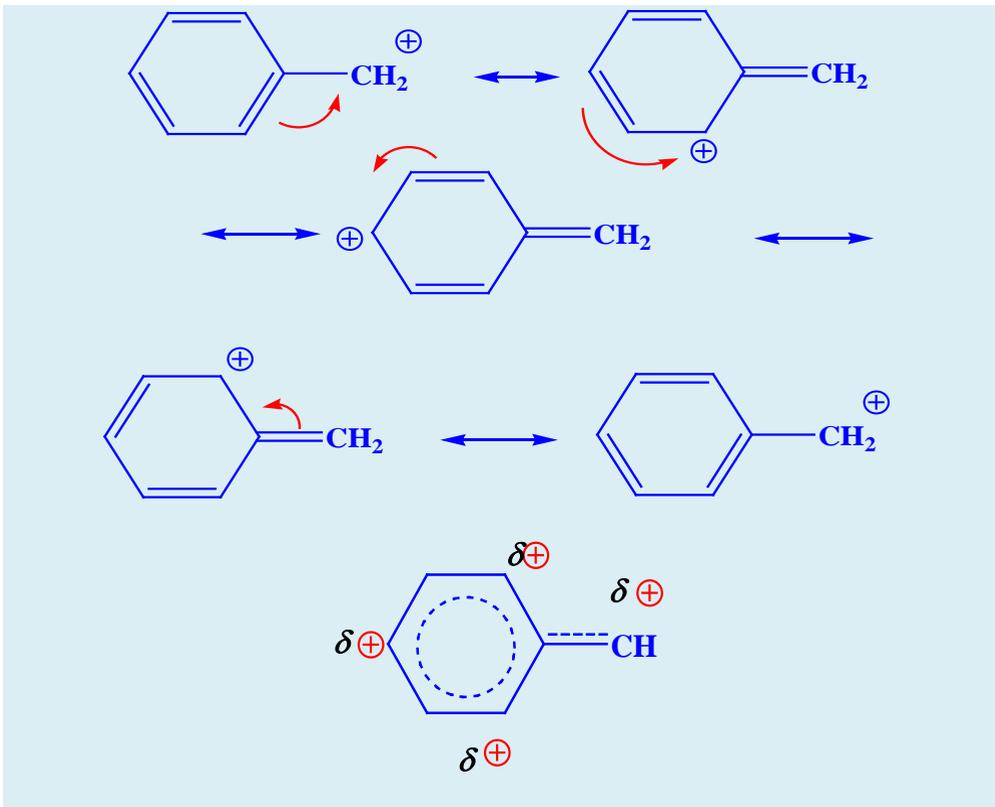
10-I-1-الصيغة الحدية :

يمكن كتابة الجزيئات التي تحمل الكترونات π أو ثائي غير رابط والتي تحمل روابط مترافقة يمكن كتابتها على أشكال حدية حيث الشكل الحقيقي للمركب هو هجين لمجموعة الصيغ الحدية.



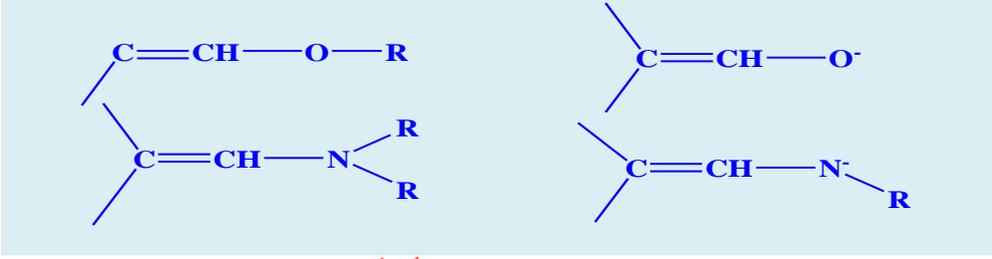
10-I -2-الصيغ الحدية للجمل المترافقة :

تشارك الكثرونات π (أزواج رابطة وثنائيات حرة n غير رابطة) كما تدخل الخانات الالكترونية الفارغة ونرمز بسهم لتحرك الالكترونات π ونستعمل سهم ممتلئ لتحرك الأزواج ونصف سهم لانتقال إلكترون فريد.



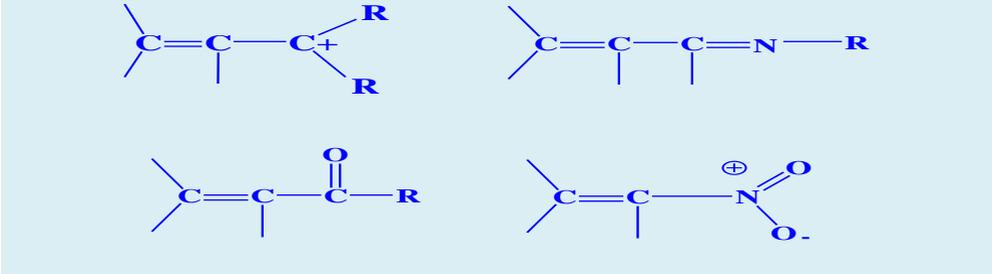
10-I-3- الفحل الالكتروني الميزوميري المانح:

هو ارتباط مستبدل ذو ذرة تملك زوج حر بنظام الترافق π حيث ينشطه ونرمز له بـ M^+ . أمثلة:



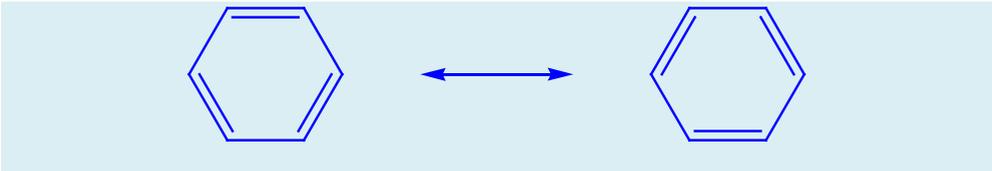
10-I-4- الفحل الالكتروني الميزوميري الأخذ :

هو ينتج عن ارتباط مستبدل ذو ذرة ذات شغور الكتروني ، رابطة متعددة مستقطبة منزاحة عنها السحابة الالكترونية أو شحنة موجبة .



10-I-5- الترافق والاستقرار :

إن ترافق الروابط في المركبات الغير المشبعة يطابق حالة طاوية دنيا أي استقرار اكبر .



10-I-6- الميزة العطرية :

إذا كان الترافق يعطي إلى الجزيء ما نوع من الاستقرار فان هذا الأخير يكون اشد في حالة البنية الحلقية مقارنة مع البنية الاليفاتية. المركبات الحلقية الخاصة تسمى مركبات عطرية وتستجيب إلى قاعدة HUCKEL التي تتلخص فيمايلي

يسمى مركب عطري كل جملة تحقق:

1- حلقية

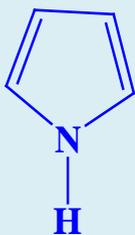
2- مستوية

3- مترافقة

4- تحتوي على $(4n+2)$ إلكترون π أو P غير متوضعة

مثال:

البيروول



البنزان

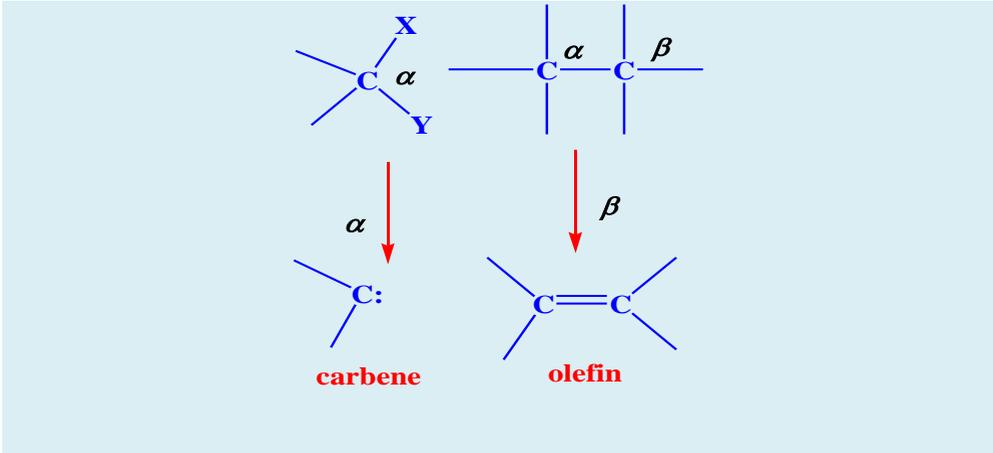


II-- تفاعلات الحذف

II - تفاعلات الحذف

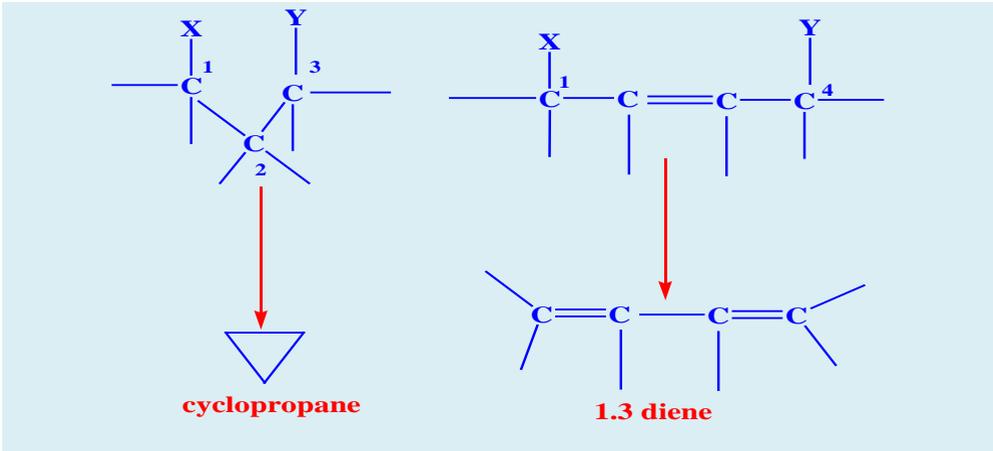
II-1 - مفهوم الحذف α ، β :

نسمي تفاعل حذف كل تفاعل يحدث فيه إزالة ذرتين أو مجموعتين x و y ونميز تفاعلات الحذف حسب المسافة بين الذرتين أو المجموعتين فإذا كانتا الذرتين من نفس الكربون (أي موجودتين على نفس الكربون) نسمي α وإذا كان الفرق بينهما n يسمى الحذف، حيث n تتراوح بين (1,4).



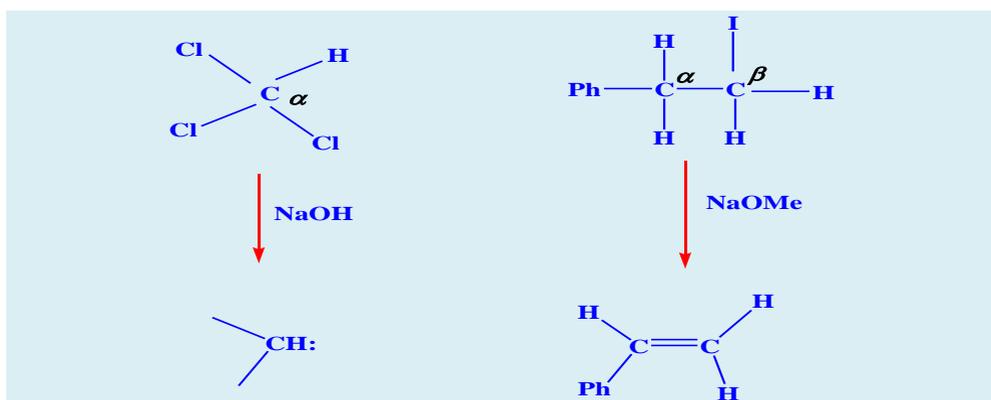
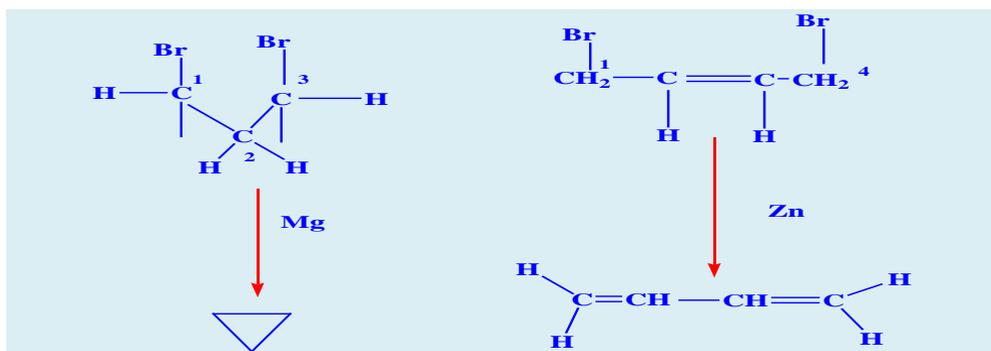
التفاعل الأول تفاعل حذف β

التفاعل الثاني تفاعل حذف α

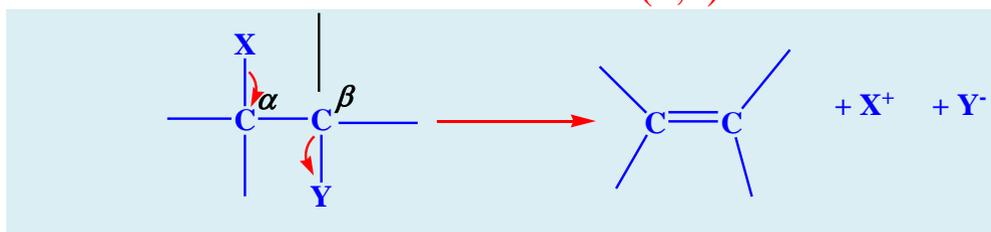


حذف 1,3

حذف 1,4



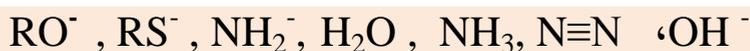
II-2- تفاعل الحذف (2,1) :



يحدث في هذا التفاعل نزع مجموعة النيكلوفيل ومجموعة الالكترولوفيل

II-2-1- المجموعات النيكلوفيلية المغادرة :

تحتوي غالبا على ذرة كهروسالبية مثل :



II-2-2- المجموعات الالكترولوفيلية المغادرة :

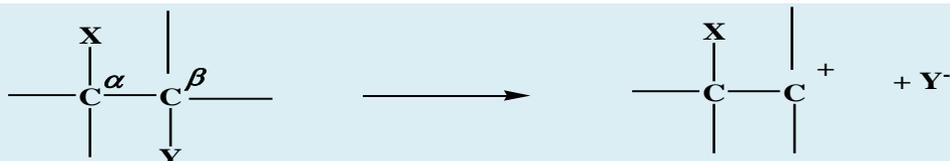
تحتوي على الشاردة H^+ أو أي شاردة معدنية M^+

3-II-3- تفاعل الحذف E_1 :

II-3-1-آلية الحذف E_1 : تتم بمرحلتين

• المرحلة الأولى:

تكوين الكربوكاتيون C^+ بتفاعل حذف نيكوفيلي



المرحلة الثانية :

الحذف الكتروفيلي



II-4-4- تفاعل الحذف E_2 :

II-4-1-آلية الحذف E_2 :

يكون الحذف للمجموعتين متزامن و محور الرابطين y x يكونا في

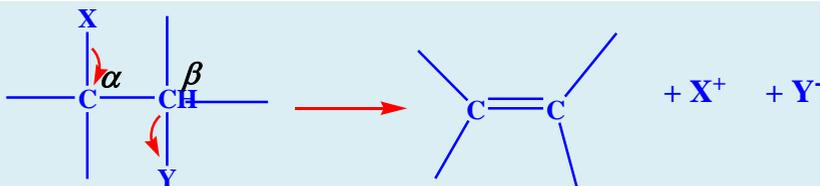
نفس المستوي .

II-4-2- :العوامل المساعدة لتفاعل الحذف E_2 :

1- درجة الحرارة المرتفعة

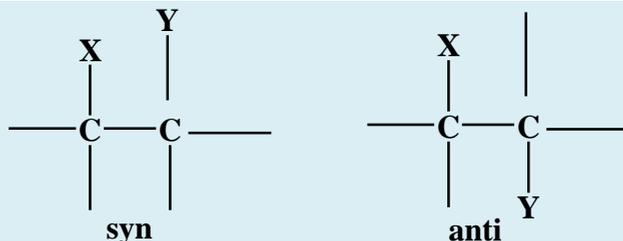
2- قاعدة قوية

3- مذيب ضعيف القطبية



- إذا كان xy في نفس الفضاء يسمى الحذف syn

- إذا x y في جهتين مختلفتين من الفضاء يسمى الحذف anti

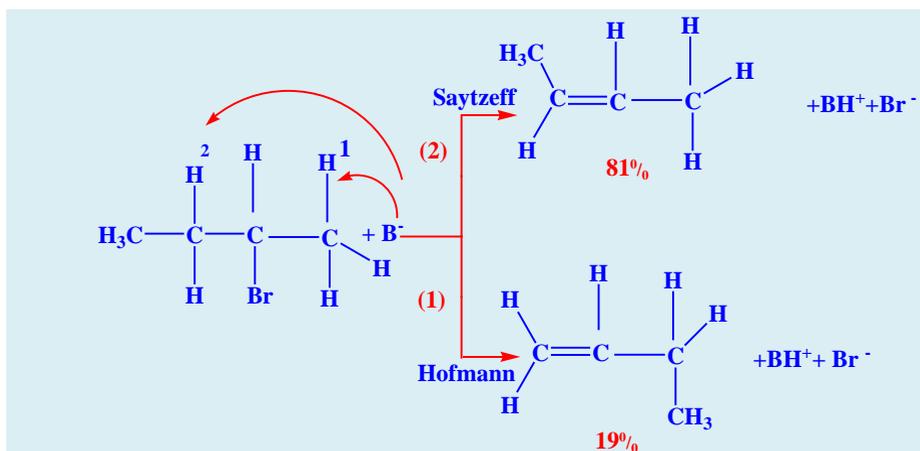
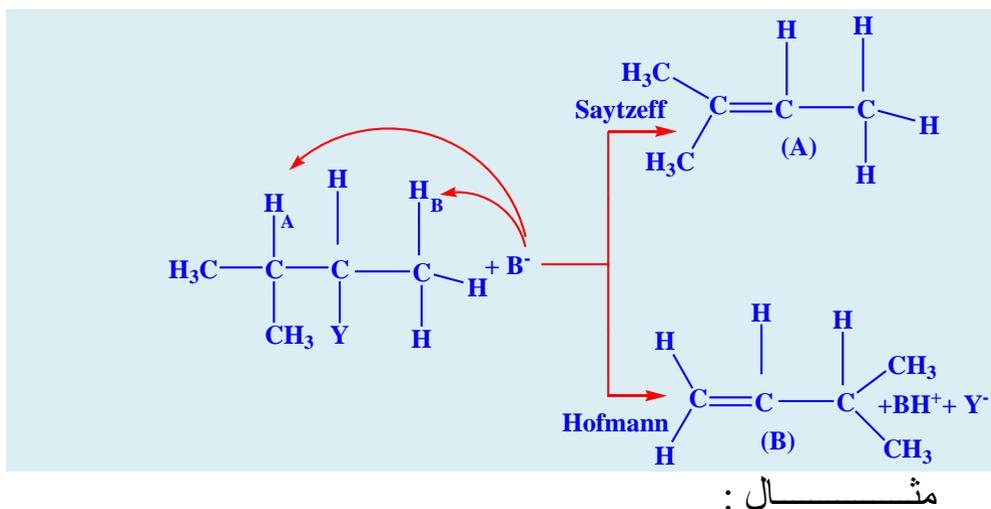


5-II- تحديد اتجاه تفاعل الحذف :

يكون اتجاه الحذف حسب هوفمان إذا كانت الحالة الانتقالية قريبة من الكربينيون ويتم نزع البرتون بواسطة القاعدة حيث إذا كان البرتون ذا طابع حمضي يكون الحذف حسب هوفمان يتم الحذف حسب سايستزف إذا كانت الحالة الانتقالية قريبة من الكربوكاتيون .

✓ في أغلب الحالات تحدث منافسة بين النوعين من الحذف العوامل التي تسهل حذف هوفمان هي قوة القاعدة ويكون المذيب ضعيف القطبية .

✓ العوامل التي تسهل حذف سايستزف هي قطبية المذيب وكلما كان النيكلوفيل سهل المغادرة .



	Br	S ⁺ Me ₂	N ⁺ Me ₃	
(1)	Y	19%	74 %	95%
(2)	Y	81 %	26 %	5 %

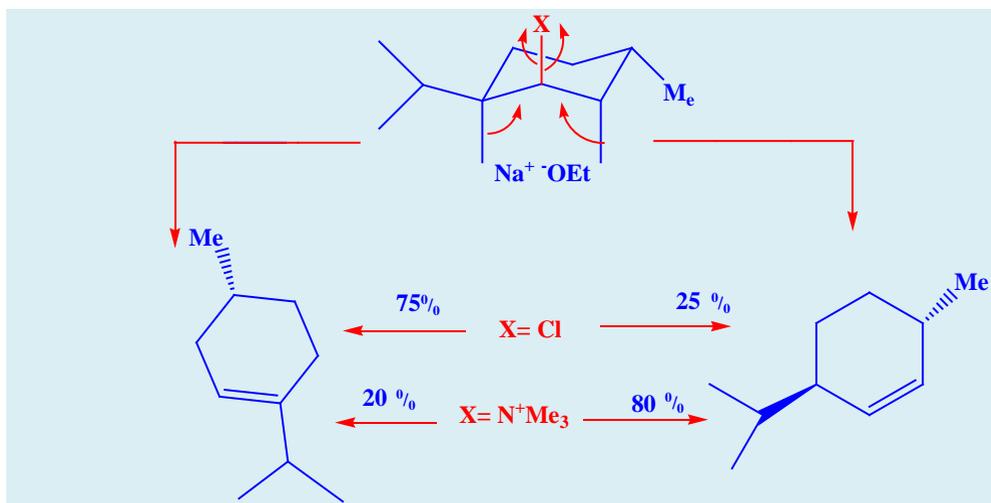
II-5-1-العوامل المؤثرة في تحديد اتجاه التفاعل :

يوجد عاملان اتجاه التفاعل أولا المجموعة المغادرة y ثانيا القاعدة

المستعملة .

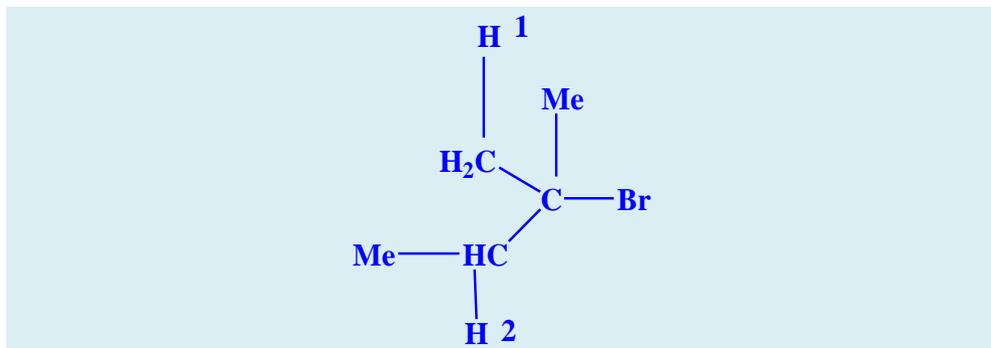
II-1-1-5-1-1- حزم المجموعة المغادرة وتفرعها :

كلما زاد حجم المجموعة المغادرة وتفرعها ازدادت نسبة الحذف حسب هوفمان.



II-2-1-5-1-2- القاعدة المستعملة :

تزيد نسبة هوفمان كلما زاد تفرع القاعدة المستعملة لما تكون المجموعة المغادرة جيدة في محلول قطبي تكون أفضلية التفاعل نحو anti. إذا كانت المجموعة المغادرة جيدة في مذيب غير قطبي بنزين مثلاً تكون أفضلية التفاعل نحو syn .

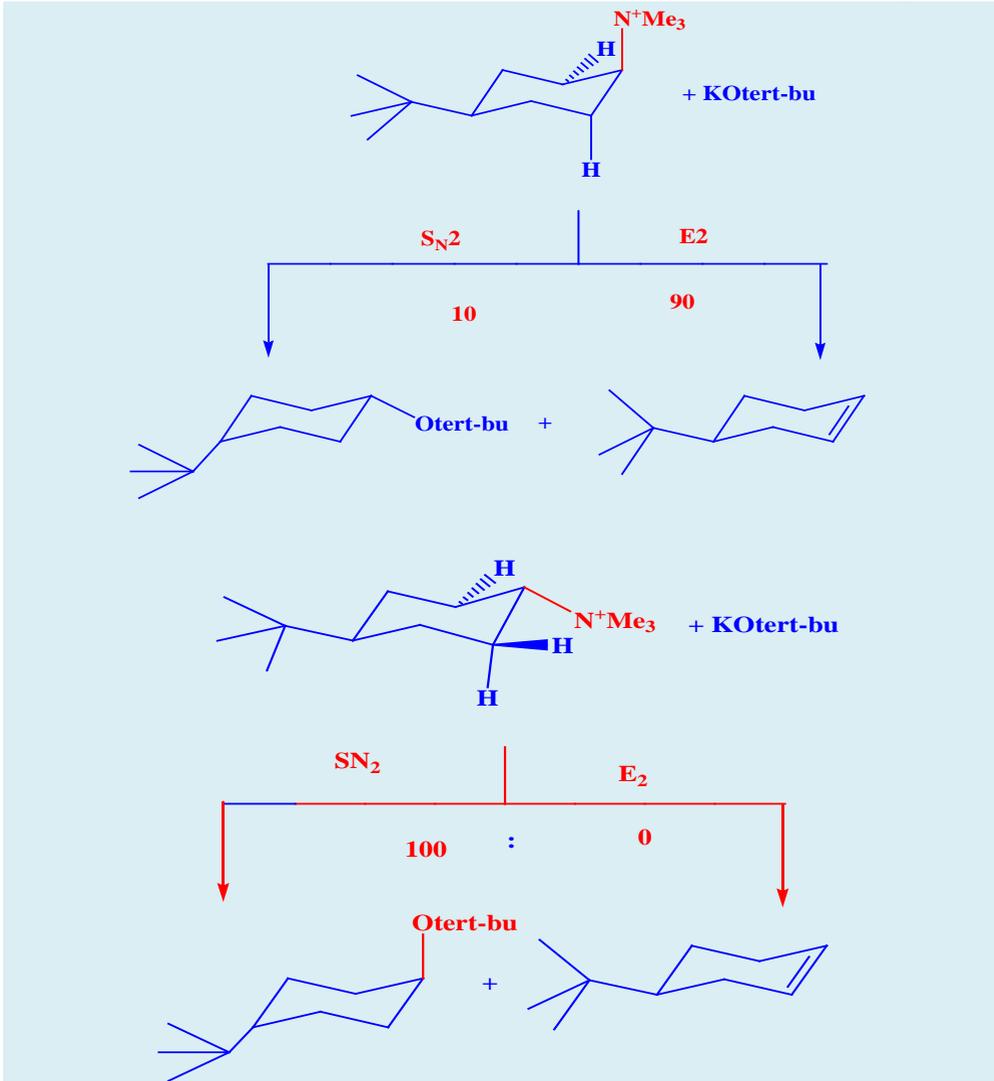


EtO⁻ 'Me₃CO⁻ ' MeEtO⁻ , Et₃CO⁻

30 % 72 % 77% 78%

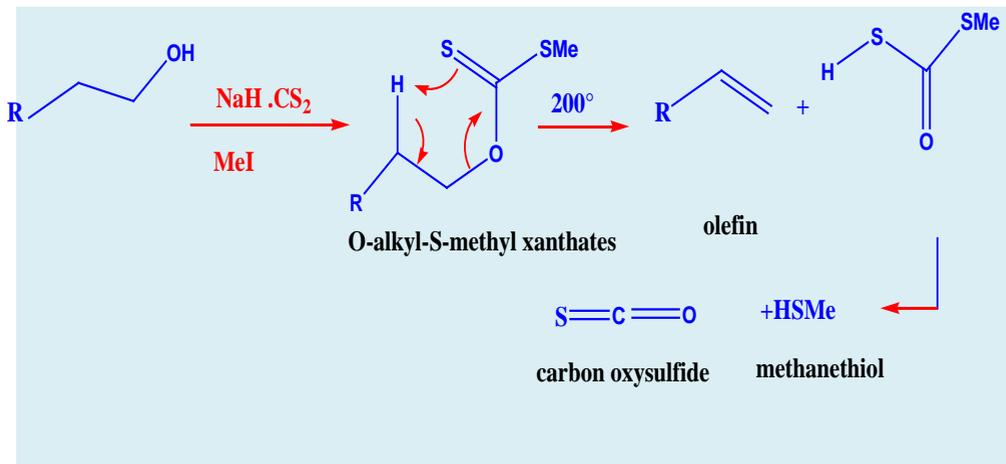
II-6- التنافس بين الحذف E₂ و SN₂:

في حالة تواجد مجموعة N⁺Me₃ في الوضعية المحورية تكون نتيجة التفاعل كما يلي:

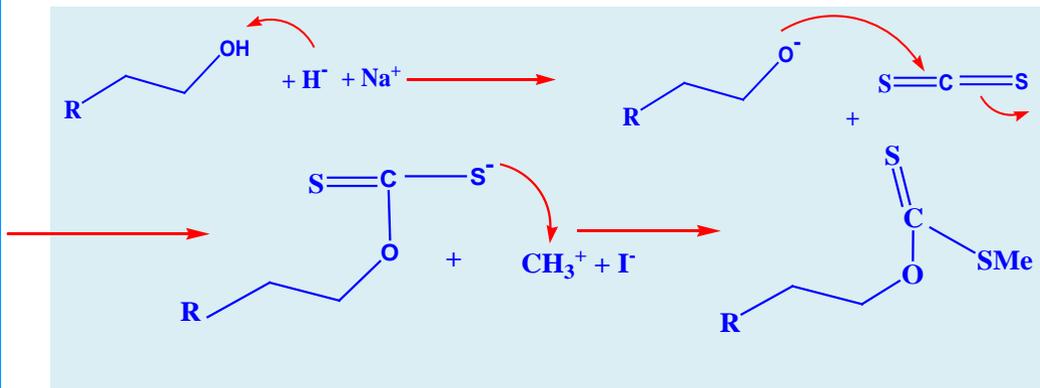


II-7- حذف الماء تفاعل Chugaev :

حالة تواجد مجموعة N⁺Me₃ في الوضعية استوائية يكون نتيجة التفاعل كما يلي:

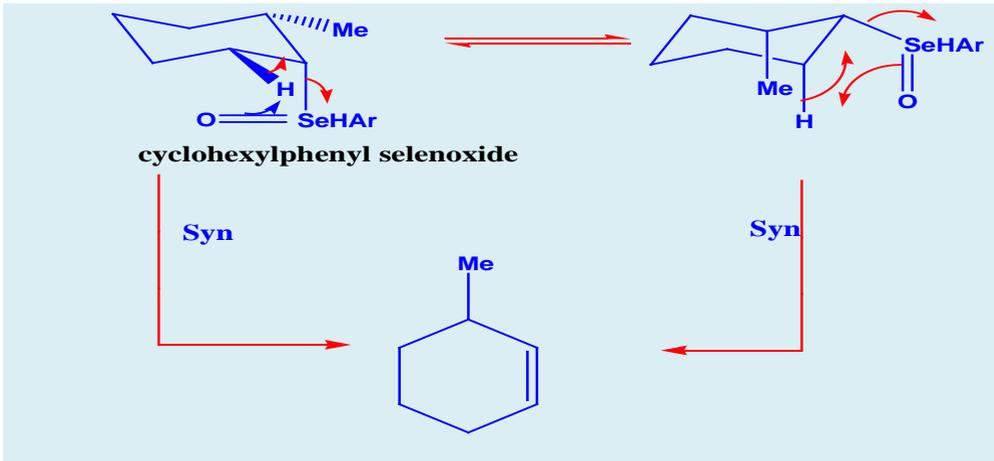


II-7-1-آلية التفاعل :

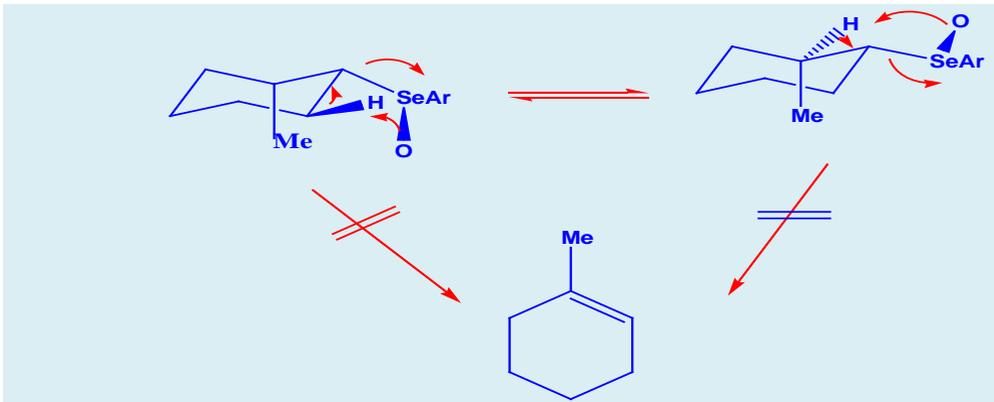


II-8-الانحلال الحراري لـ أكسيد السلينيوم selenoxide :

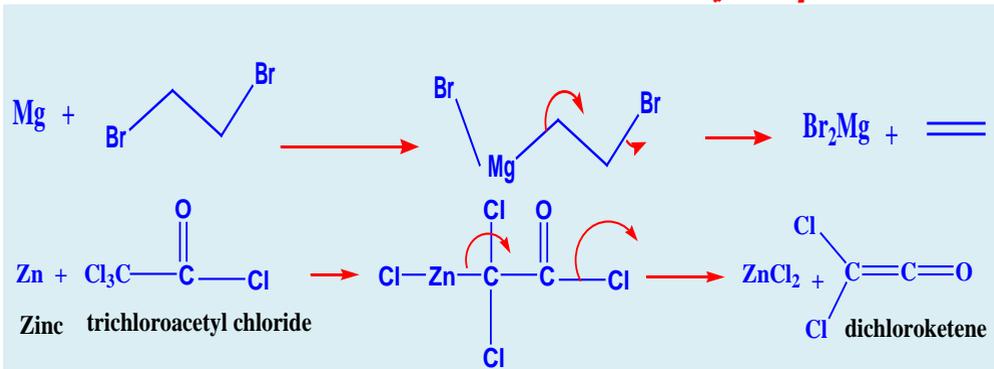
يعتبر هذا الانحلال حذف من نوع syn



بينما هذا التفاعل لا يتم لان ذرتا الأوكسجين والهيدروجين ليستا في نفس المستوي.



9-II- حذف β لتنائي هالوجين:



10-II-تفاعل الحذف E₁cb :

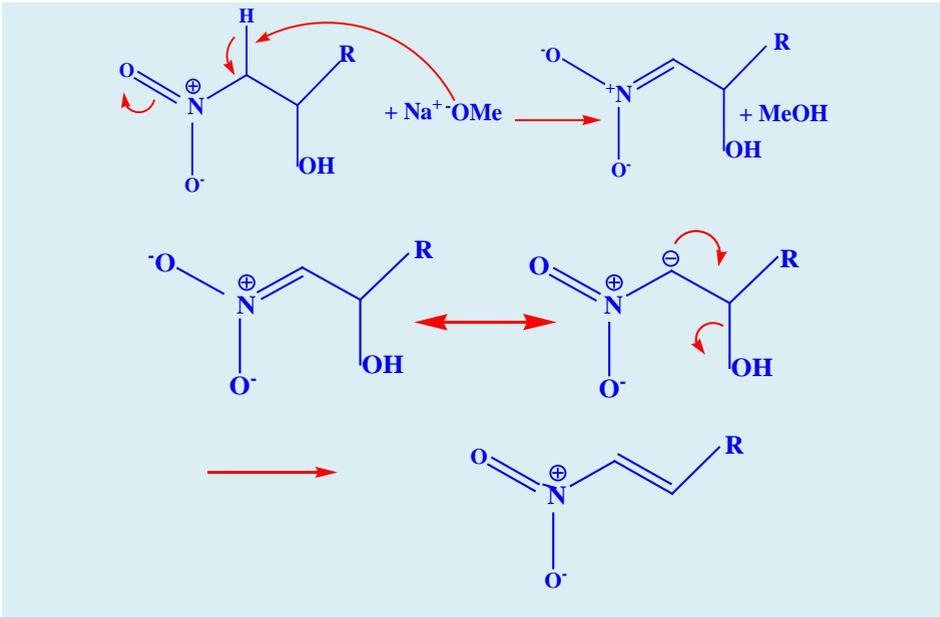
يمر التفاعل E₁cb بمرحلتين :

1- حذف البروتون وتكون الكاربيوم

2- تحرير المجموعة المغادرة، يتم الحذف من نوع E₁cb في حالة

استقرارية الكاربيون وهذا بوجود مجموعات تؤدي إلى استقرار

الكاربيون مثل $C=O> , N=O> , C\equiv N , S=O>$.

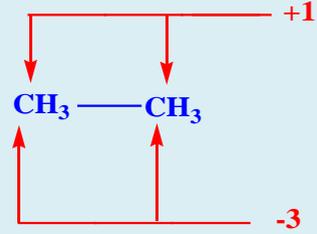
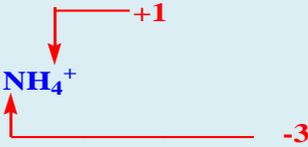
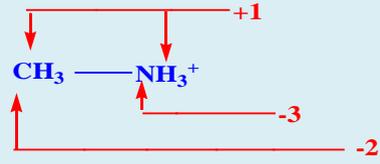
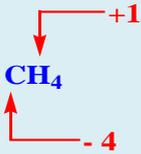
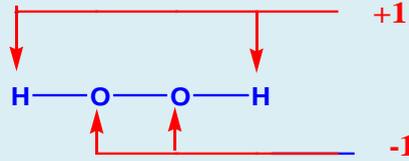
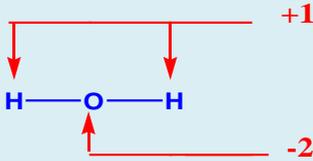
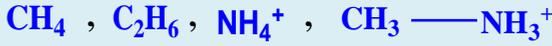


III - تفاعلات الأكسدة

III- تفاعلات الأكسدة

III-1- تفاعلات الأكسدة :

هو كل تفاعل تتم فيه فقد إلكترون أو أكثر حيث يزداد عدد الأكسدة.



III-1-1- عدد الأكسدة :

هو عدد الإلكترونات التي يمكن أن تفقدها أو تكتسبها ذرة خلال تفاعل ففي المركبات اللاعضوية يمكن تحديد حالة الأكسدة بمعرفة عدد الأكسدة للذرات المتكون منها المركب مثل الماء (H_2O) ، (NH_4^+) ويمكن استعمال نفس الطريقة للمركبات العضوية مثل: CH_4 , NH_3^+CH_3 .

III -1-2- تحديد عدد الأكسدة للجزيئات ذات الروابط التساهمية :

1 - المركب المتكون من ذرتين AB مختلفتين في الطبيعة حيث A أكثر كهرسالية من B فان:

إذا المركب له رابطة واحدة فإننا نعتبر الرابطة A-B على أنها A^+ , B^-

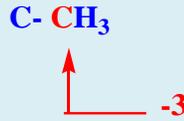
B=A على أنها A^{+2} , B^{-2}

A≡B على أنها A^{+3} , B^{-3}

2- إذا كان المركب متكون من ذرتين من نفس الطبيعة A—A على أنها $A^* A^*$

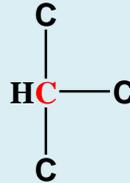
في المركبات العضوية عدد الأكسدة للهيدروجين يساوي +1 أما بالنسبة للكربون عدد الأكسدة حسب البنية فعدد الأكسدة للكربون في مجموعة

المثيل يساوي -3 $C-CH_3$



عدد الأكسدة يساوي -2 في $C-CH_2-C$, $C=H_2$

عدد الأكسدة يساوي -1 في $C=CH-C$, $C\equiv CH$



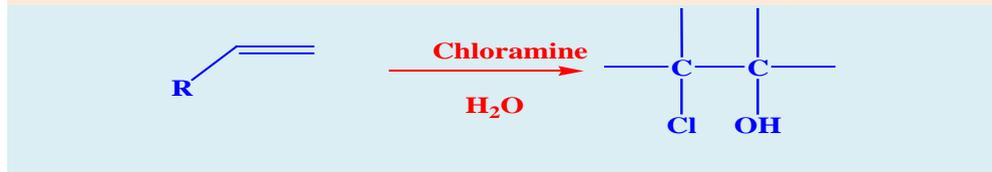
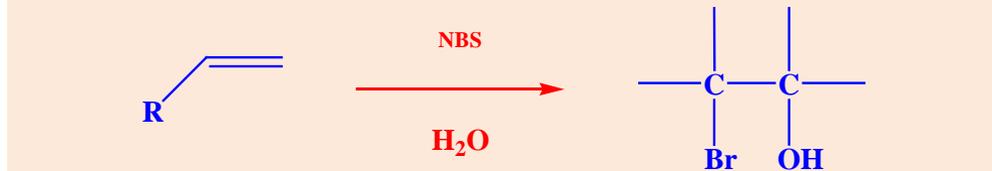
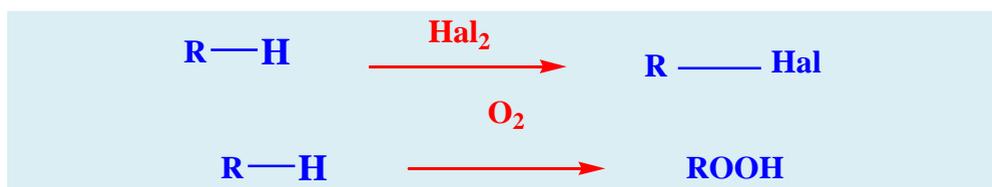
عدد الأكسدة يساوي 0 في :

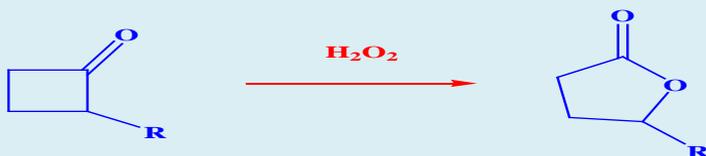


عدد الأكسدة لبعض الذرات الغير متجانسة :

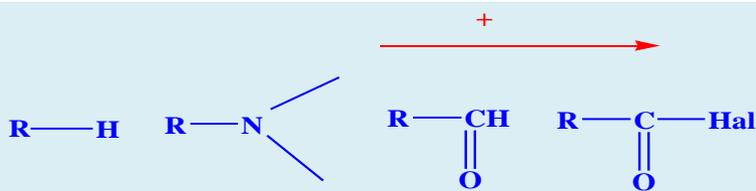
Li	1 +	O	-2
Mg	2 +	B	+3
S	3 -	Hal	-1

III- 2- بعض تفاعلات الأكسدة :





III-2-1- تزايد عدد الأكسدة للكربون:



III-3- الأكسدة الانتقائية للكحول :

1- أكسدة الأولي أو الثانوي يمكن استخدام أحد الكواشف في الجدول

جميع الكواشف تؤكسد الكحول الثانوي إلى كيتون .

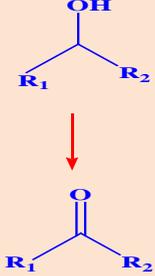
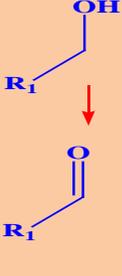
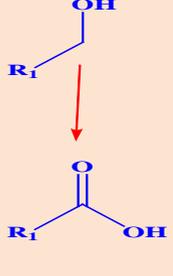
2. لأكسدة الكحول الأولي إلى حمض كربو كسيلبي نستعمل كاشف jones

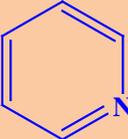
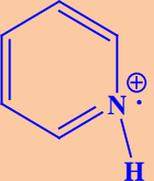
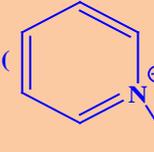
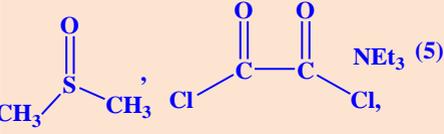
و $K_2Cr_2O_7$.

3- لأكسدة الكحول الأولي إلى الدهيد نستعمل كاشف PCC و PDC

وكاشف collins أو تفاعل swern .

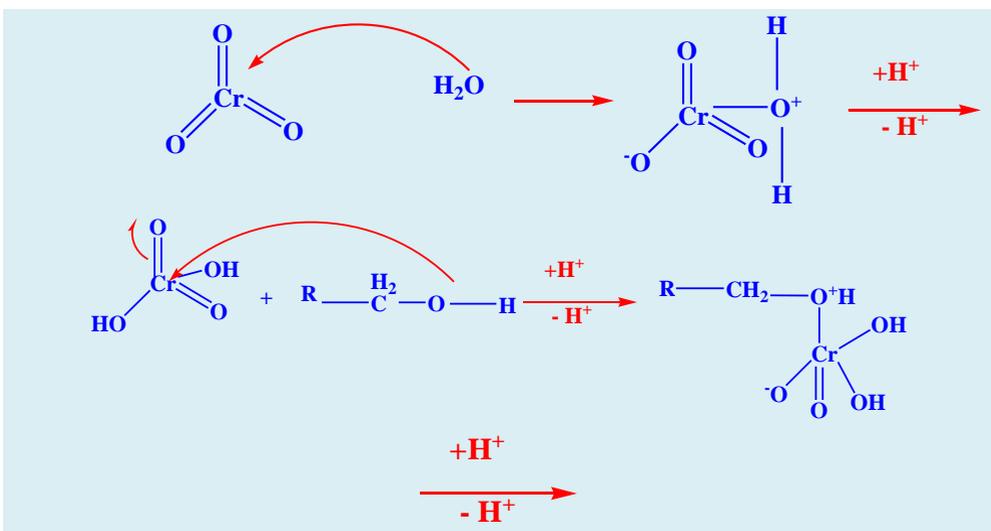
جدول (1) أكسدة الكحول باستعمال العديد من الكواشف

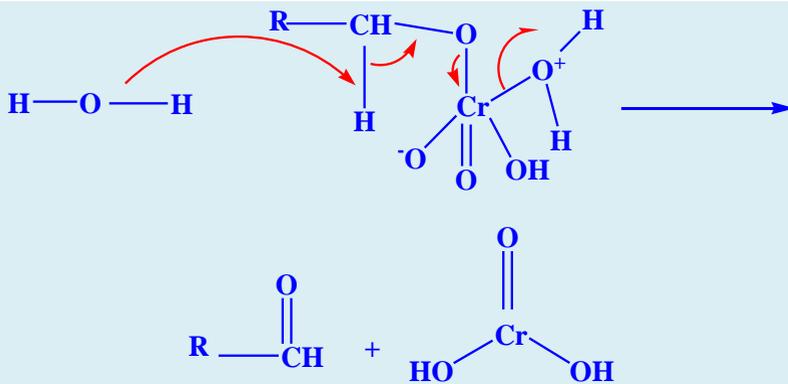
الكواشف المستعملة			
K_2CrO_7 dilute H_2SO_4	يحدث التفاعل	لا يحدث التفاعل	يحدث التفاعل
CrO_3 dilute H_2SO_4 , acetone (1)	يحدث التفاعل	أحيانا يحدث	يحدث التفاعل

 $\cdot 1/2 \text{CrO}_3$ (2)			
 ClCrO_3^- PCC (3)	يحدث التفاعل	يحدث التفاعل	لا يحدث التفاعل
 $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ PDC (4)			
 NEt_3 (5)	يحدث التفاعل	يحدث التفاعل	لا يحدث التفاعل

- 1) Jones reagent.
- 2) Collins reagent.
- 3) PCC, pyridinium chlorochromate.
- 4) PDC, pyridinium dichromate.
- 5) Swern oxidation.

III-3-1- تفاعل أكسدة الكحول إلى الدهيد :

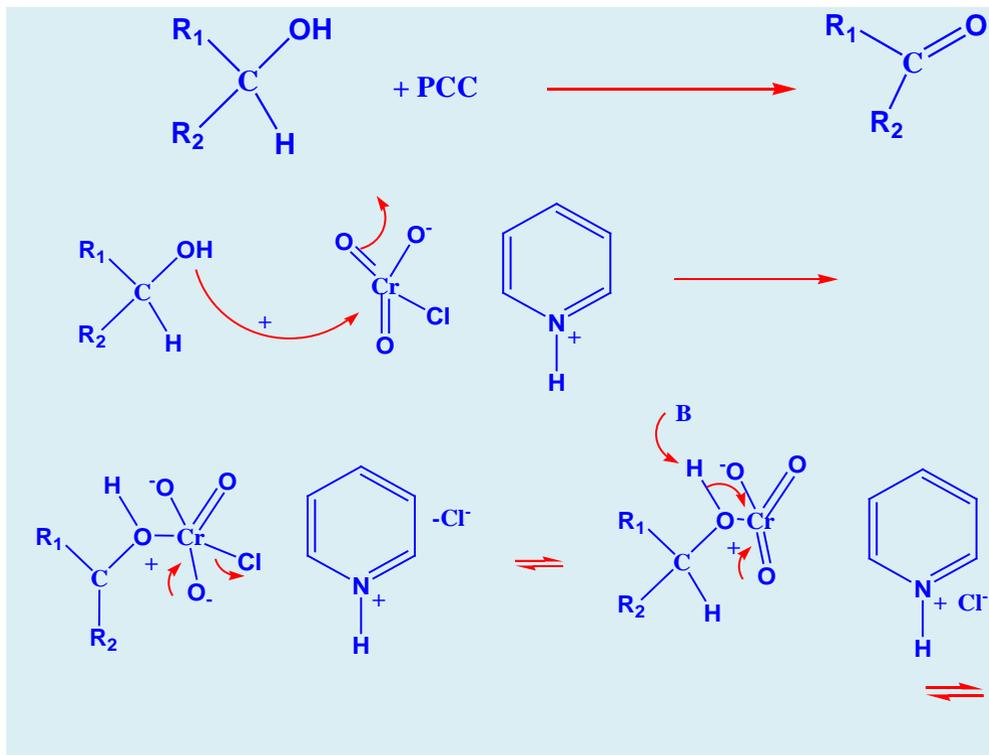


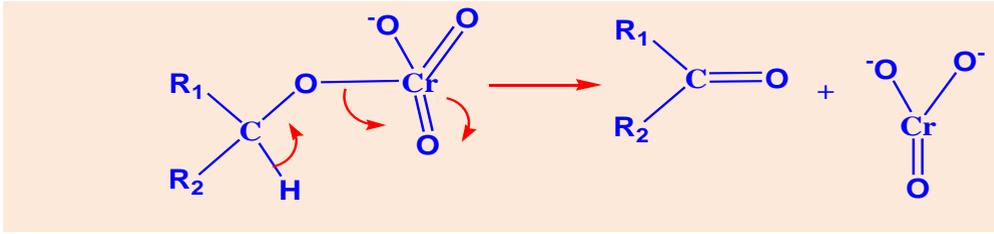


ويحدث التفاعل اللاعضوي التالي :

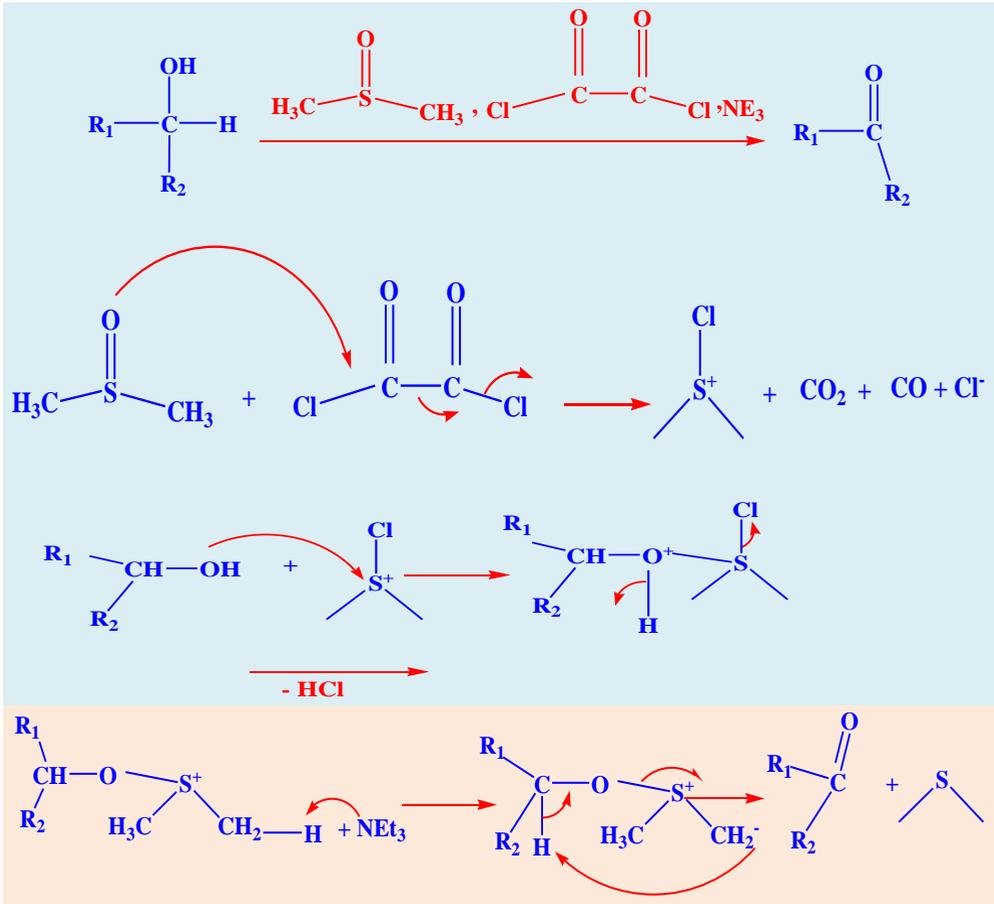


III-3-2- تفاعل أكسدة الكحول إلى كيتون:





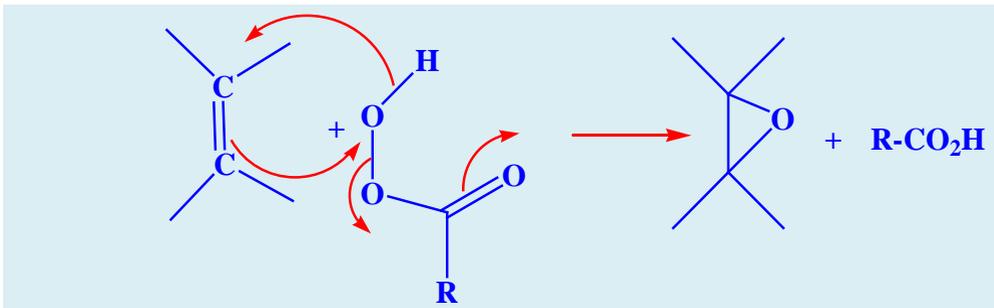
III-3-3 - تفاعل Swern :



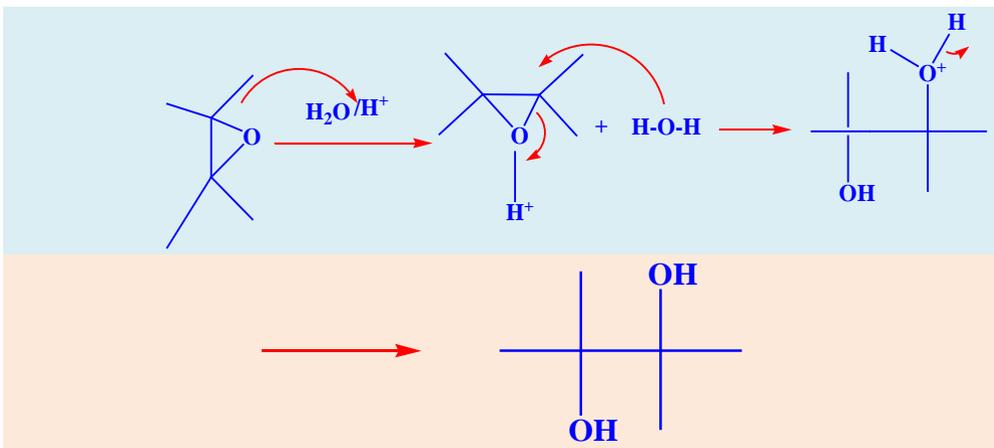
III-4 - الأوكسدة بواسطة فوق الأحماض :

يتم التفاعل على مرحلتين :

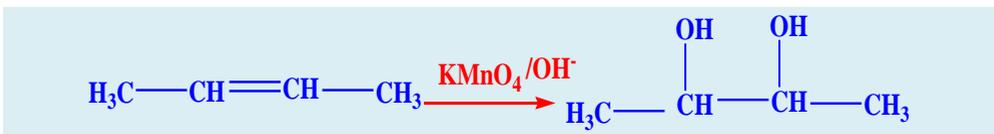
1 - تكوين الايبوكسيد :



2- المرحلة الثانية تكوين ديول مفروق :

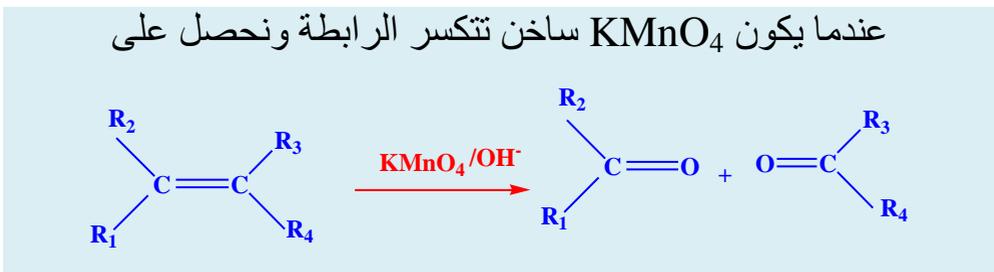


III - 5- أكسدة بواسطة KMnO_4 المخفف بارد:

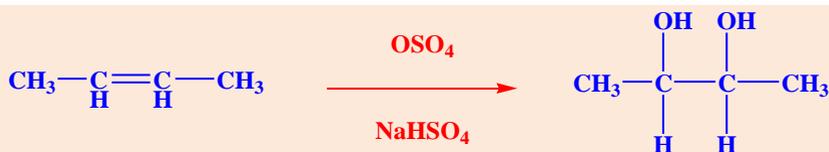


يكون الهجوم من نفس الجهة

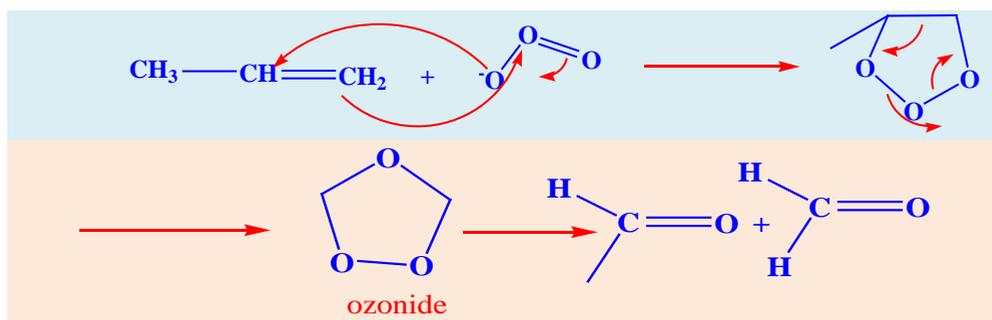
عندما يكون KMnO_4 ساخن تتكسر الرابطة ونحصل على



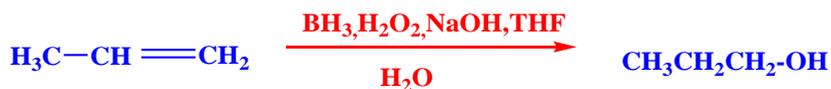
III-6- أكسدة - باستعمال رباعي أكسيد الازيوم :



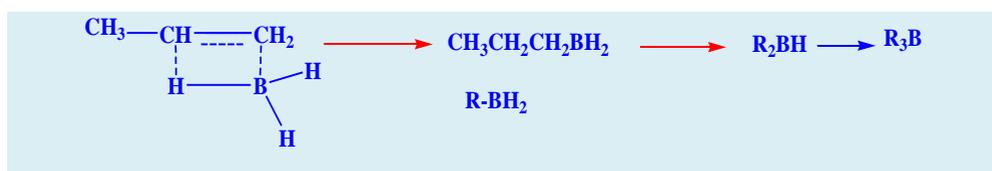
III-7- الأكسدة باستعمال الأوزون :



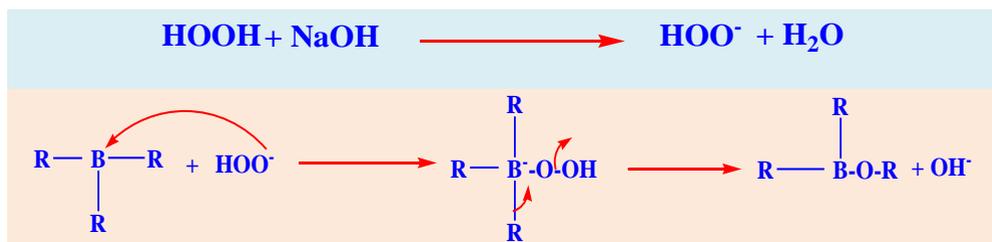
III-8- الأكسدة باستعمال البوران BH₃ :

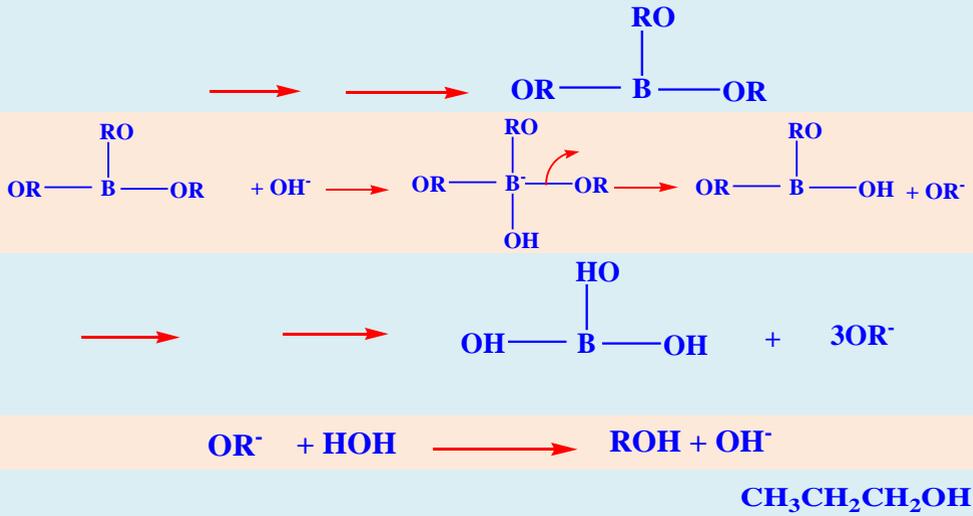


المرحلة الأولى:



المرحلة الثانية:





تحصلنا على كحول عكس قاعدة ماركوفنيكوف

IV - تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية

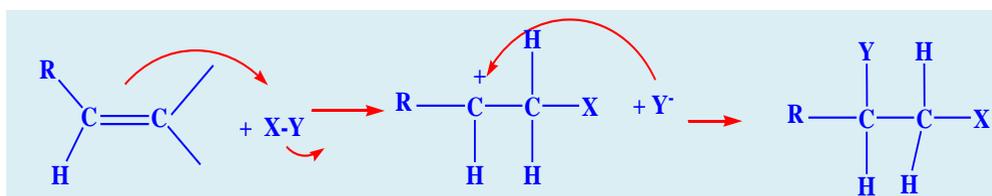
IV - تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية

IV-1 - تعريف:

يحدث هذا التفاعل عند اقتراب مجموعة الكترولفيلية من رابطة مزدوجة غير مشبعة ويتم بمرحلتين:

1- الهجوم على الكترولفيل :

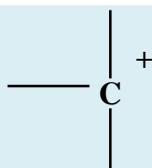
2- الهجوم النيكلوفيلي



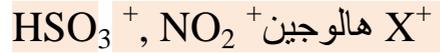
حسب قاعدة ماركفنيكوف

IV-1-2 - مجموعات الكترولفيل:

- البروتون H^+
- الأحماض الهالوجينية : HX, HCl, HBr, HI
- الأحماض:
- $H_2SO_4, HNO_3, HClO_4, RCO_2H, HCOOH, CH_3COOH$
- أحماض لويس : $BF_3, AlCl_3, BH_3, ZnCl_2$
- كربوكاتيون :



• مجموعات أخرى :

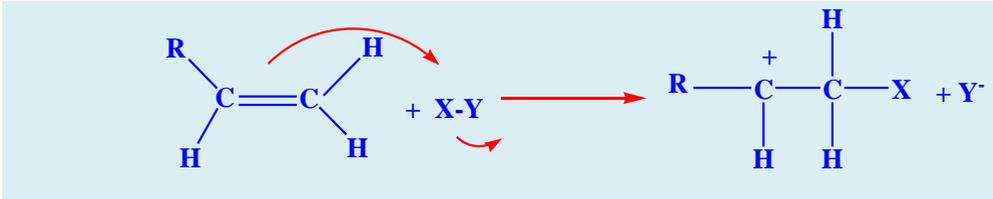


اتجاه الإضافة: تتوزع الإلكترونات على الرابطة الغير مشبعة حسب الأفعال الالكترونية.

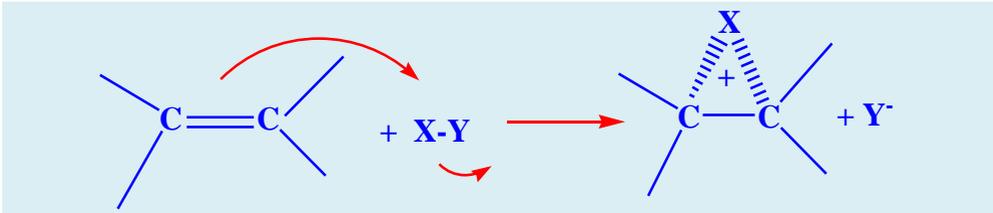
IV - 2 - آلية الإضافة الالكتروفيلية:

هناك عدة آليات ممكنة لهذه الإضافة وذلك حسب الحالة الوسطية .

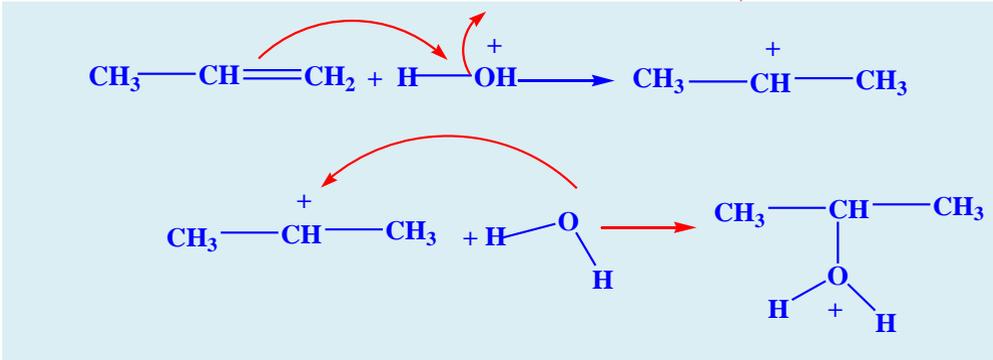
IV - 1-2- الحالة الوسطية الأولى:

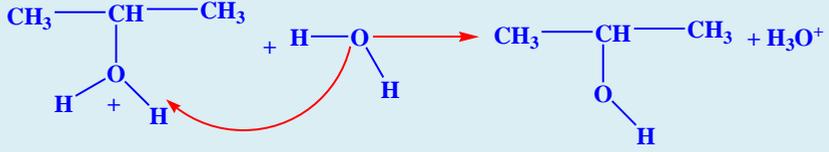


IV - 2-2- الحالة الوسطية الثانية:



IV - 3- ضم الماء:

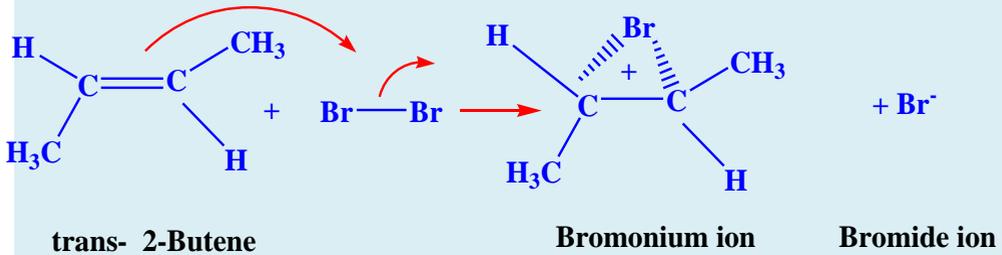
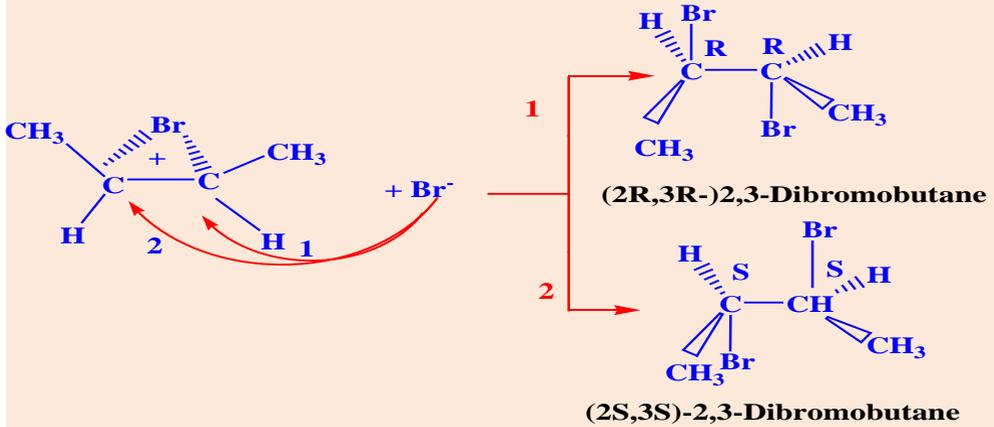
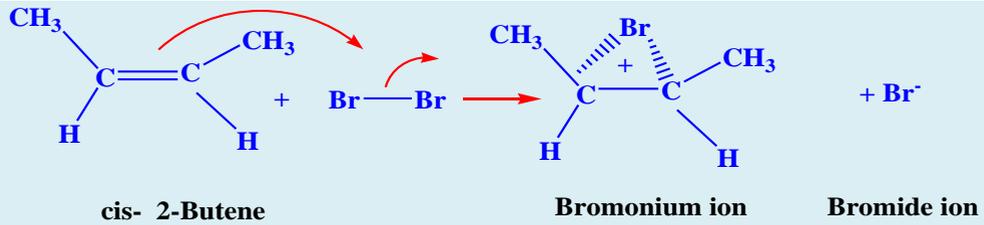


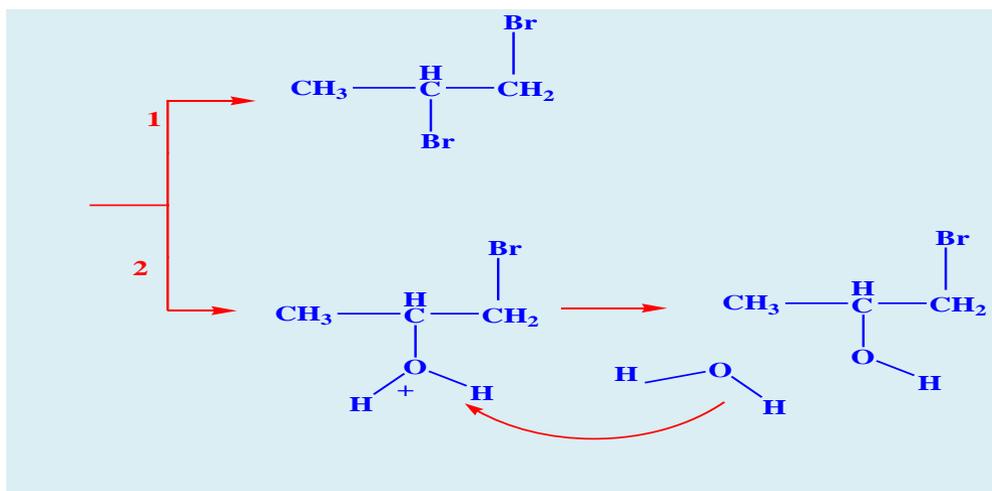


IV - 4- تفاعل ضم الهالوجين:

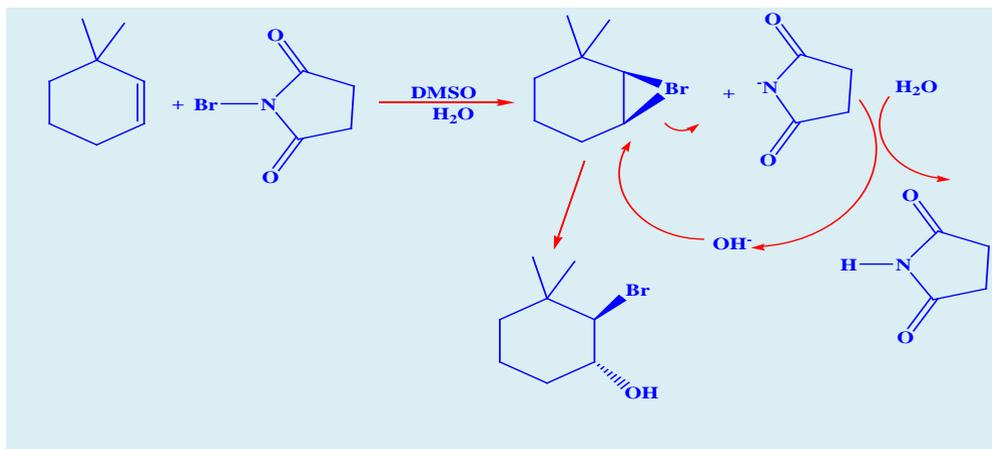


تشكل ايون الهالونيوم :

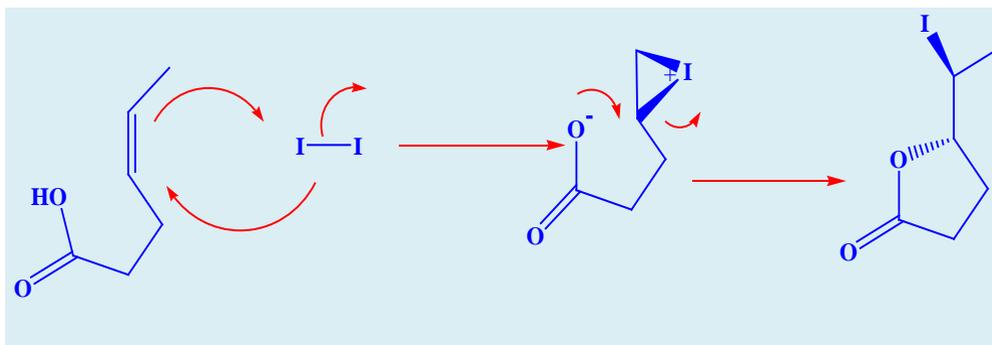




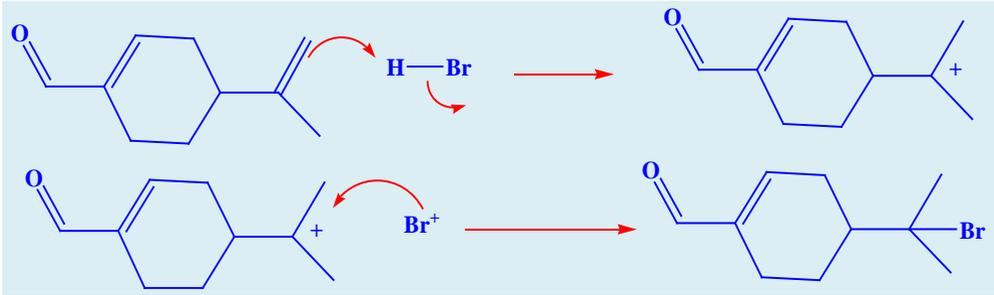
كما يمكن اجراء هذا التفاعل باستعمال **NBS**



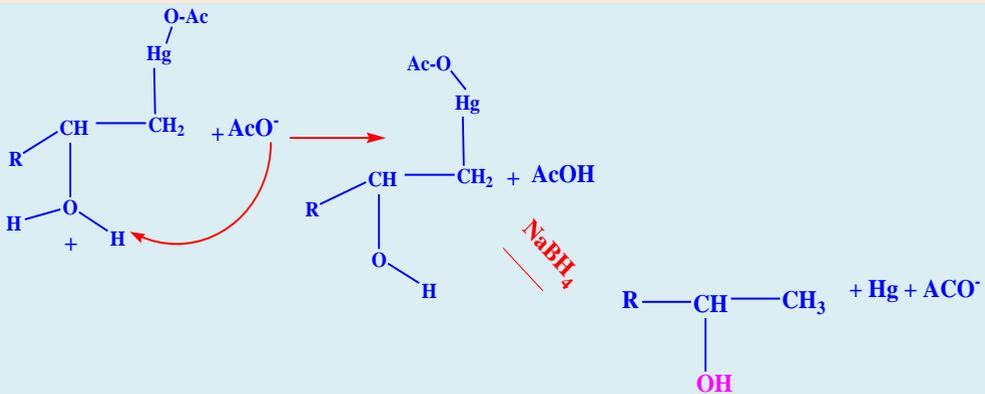
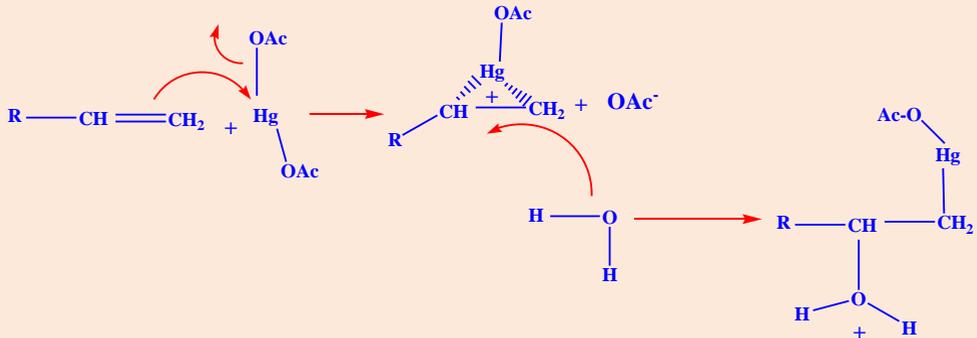
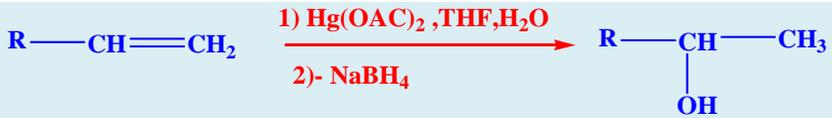
IV - 6 - تفاعل اضافة اليود



IV - 7 - تفاعل اضافة الاحماض الهالوجينية



IV - 8 - تفاعل الأوكسدة الزئبقية : Oxymercuration



v- الكربونيل في الاصطناع العضوي

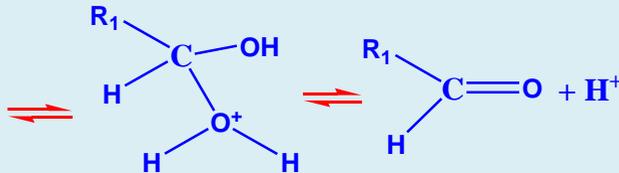
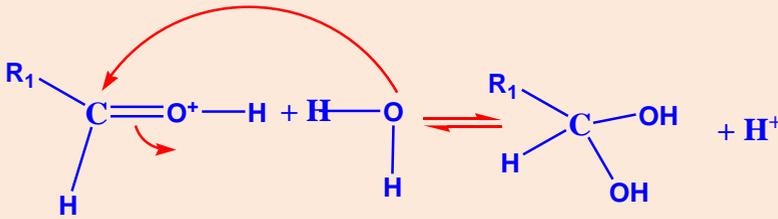
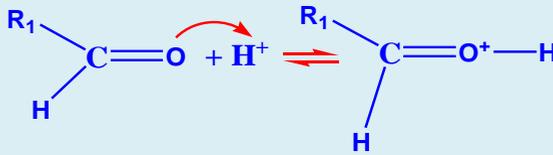
V- الكربونيل في الاصطناع العضوي

V-1- إضافة الماء للكربونيل:

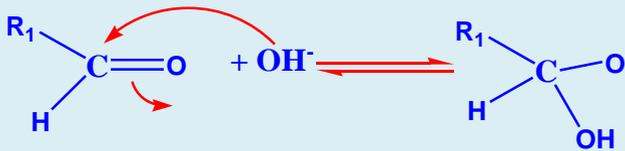
هو تفاعل عكوسي ويتم في وسط حمضي أو قاعدي

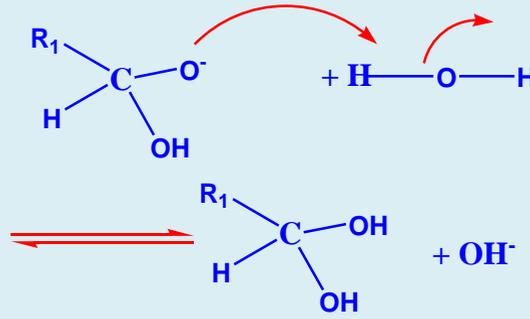


V-1-1- إضافة الماء في وسط حمضي:



V-2-1- إضافة الماء في وسط قاعدي:

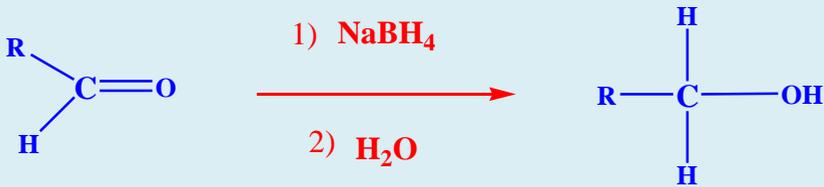




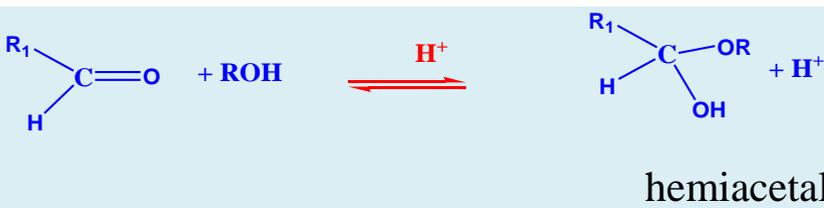
في وسط معتدل يكون التفاعل بطيء

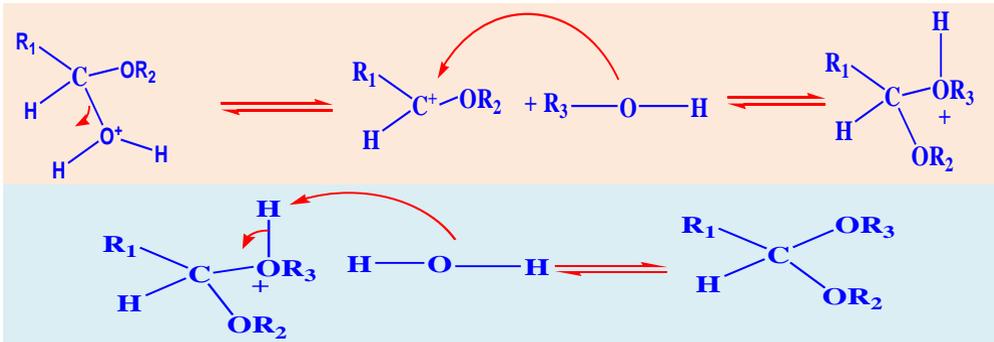
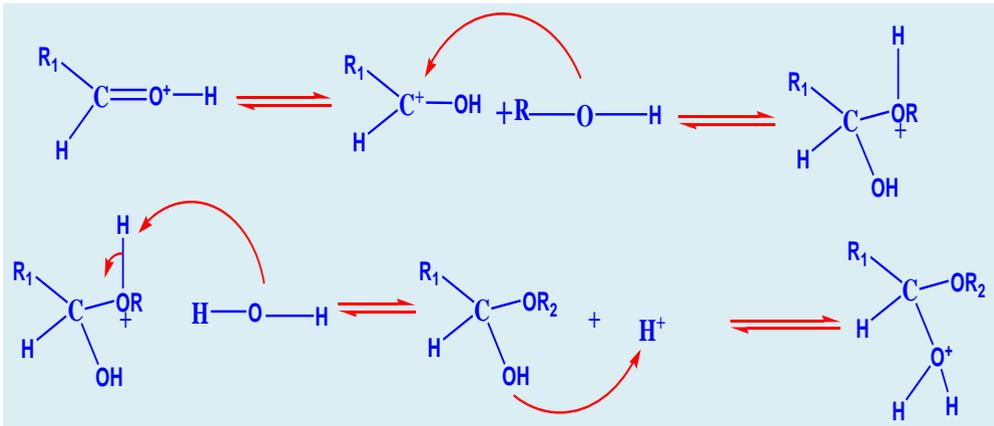
V-2- تفاعل الكربونيل مع H^+

يحدث إرجاع الكربونيل إلى كحول بوجود $NaBH_4$ في وسط خالي من الماء.



V-3- إضافة الكحول إلى الكربونيل:

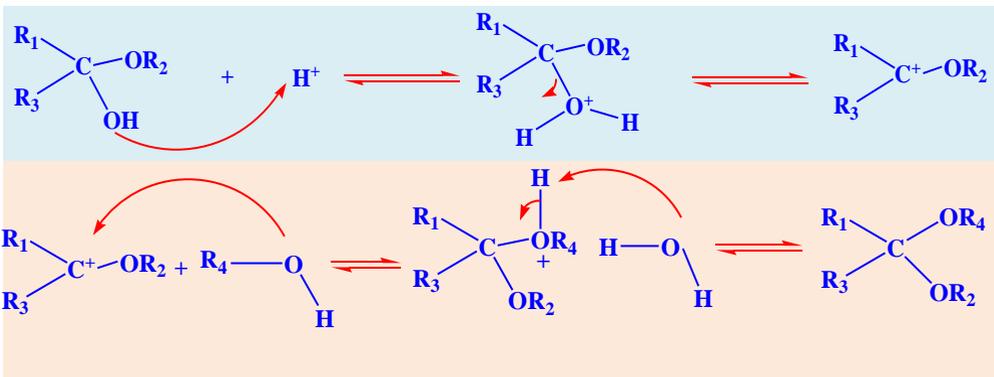




acetal

نتحصل في الأخير على acetal

كما يتفاعل hemiacetal مع كحول للحصول على cetal

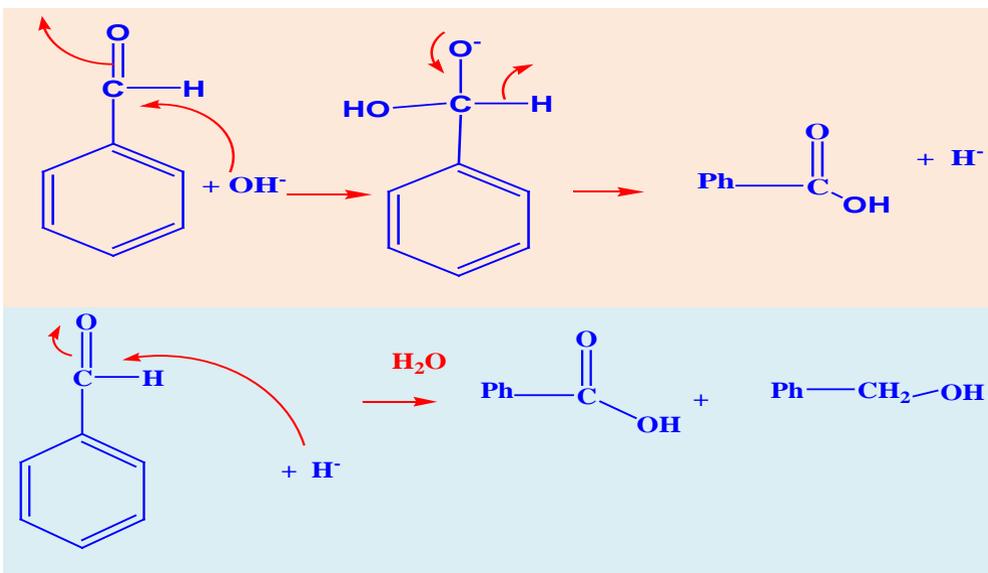


تكون في وسط قاعدي الوظيفة cetal أو acetal مستقرة بينما في وسط حمضي تتم اماهتها و يتكون الكربونيل الأول ،مجموعة cetal مجموعة واقية .

V-4-4- إضافة الهيدروكسيد على الكربونيل :

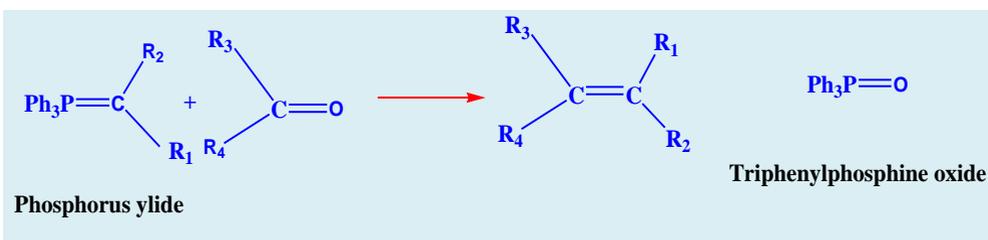
V-4-1- تفاعل cannizaro :

يتم التفاعل باستعمال NaOH على الدهيد في عدم وجود هيدروجين α حيث يتحول الالدهيد إلى حمض وكحول.

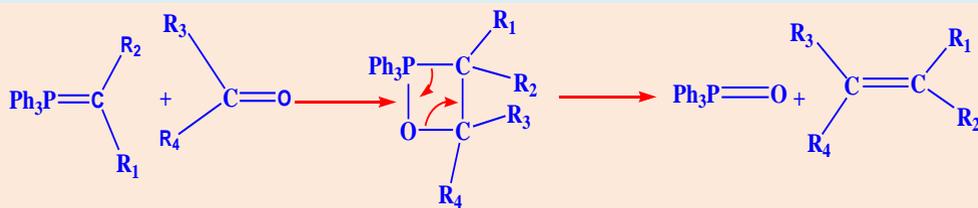
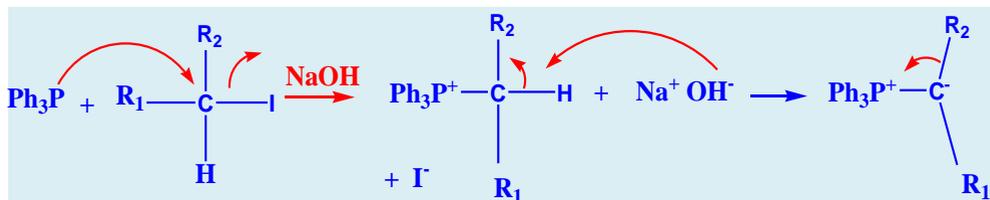


V-4-2- تفاعل فيتيق Wittig:

هو تفاعل يتم من خلاله تحضير ألكان انطلاقا من الدهيد او كيتون باستعمال أملاح الفوسفونيوم phosphonium salt

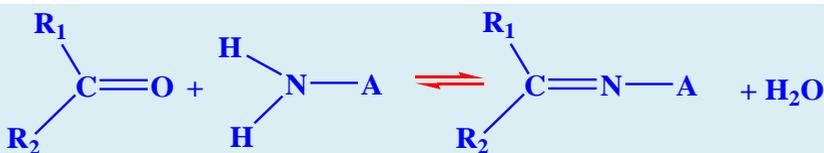


V-2-4-1- آلية التفاعل:



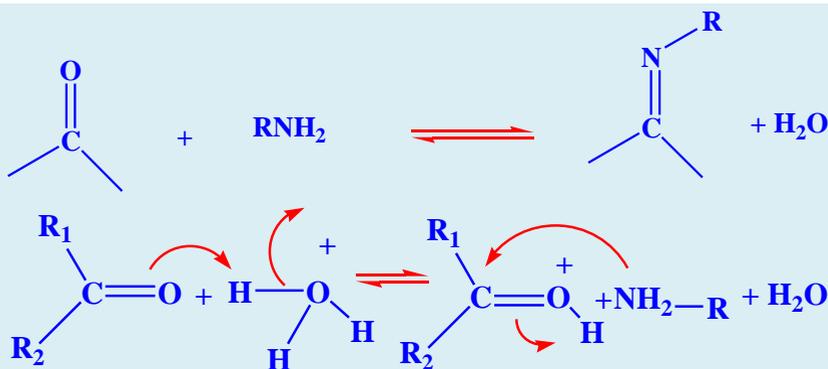
V-5- تفاعل الأمينات مع الكربونيل:

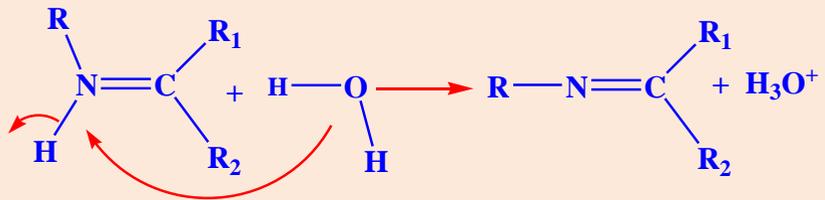
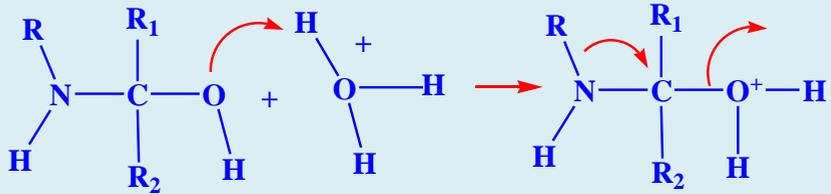
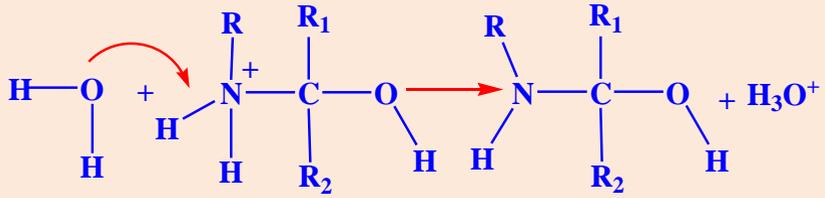
V-1-5-1- تشكل اليمين Imine:



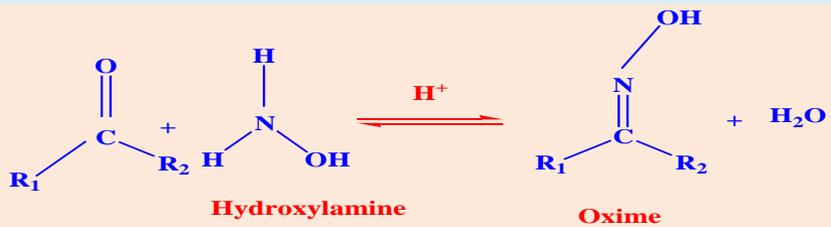
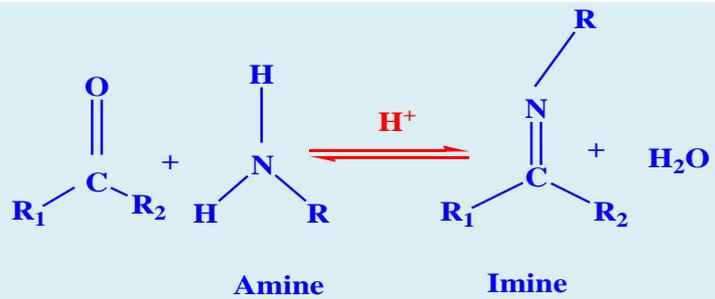
V-1-5-1-1- آلية التفاعل:

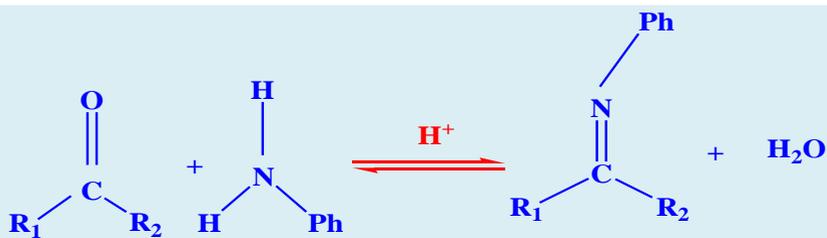
المركبات الأمينية قليلة الاستقرار ويزداد استقرارها مع درجة الاستبدال .





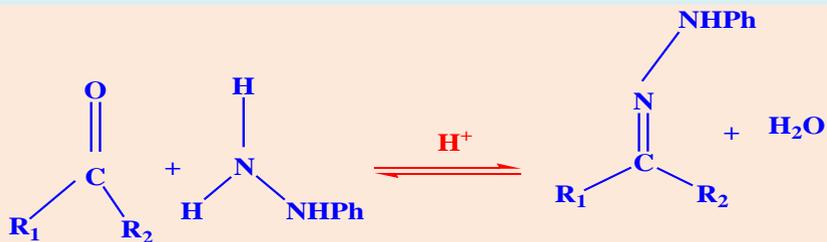
أمثلة لتفاعل الامين مع الكربونيل





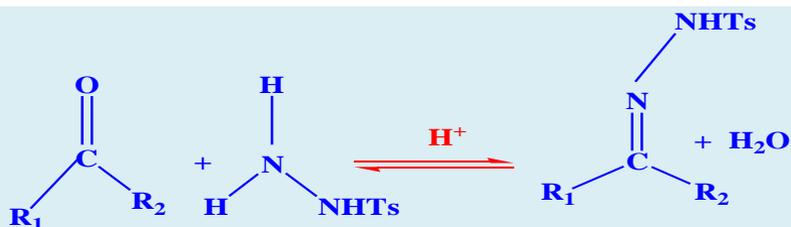
Aniline

Anil



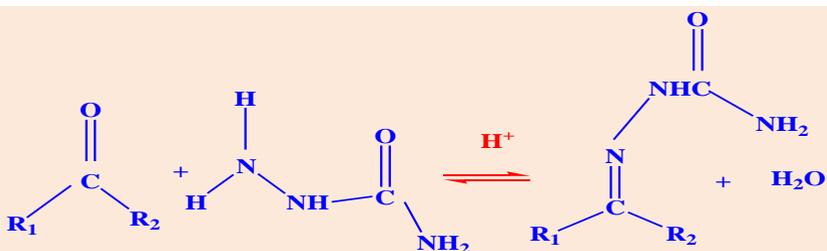
Phenyldrazine

Phenyldrazone



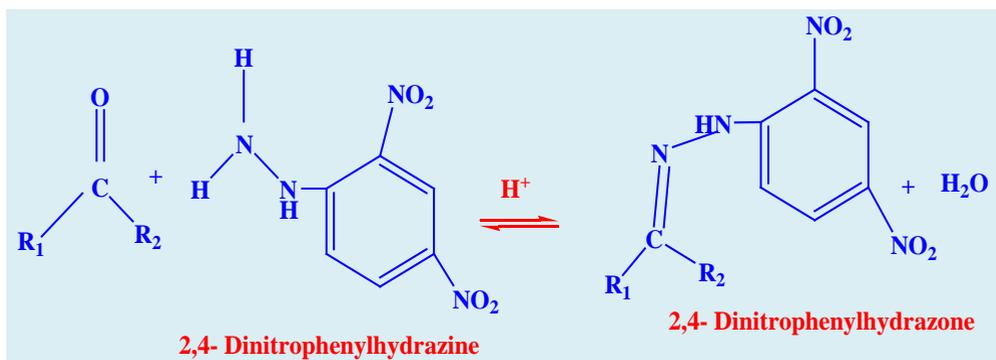
Tosylhydrazide

Tosylhydrazone

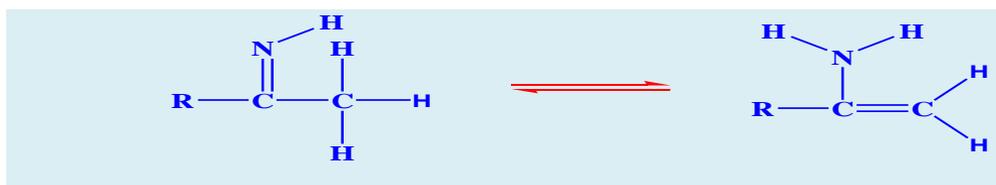


Semicarbazide

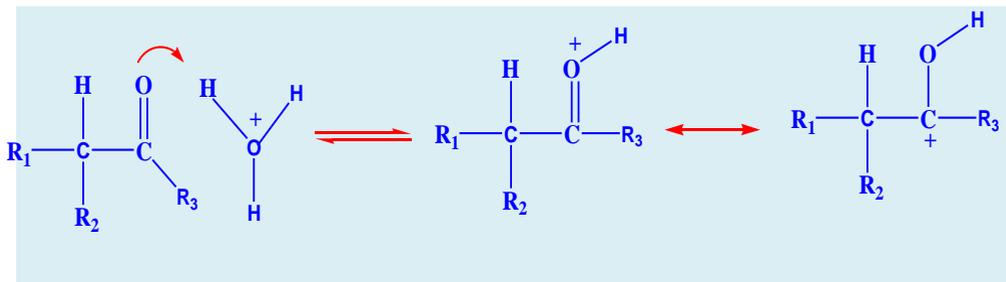
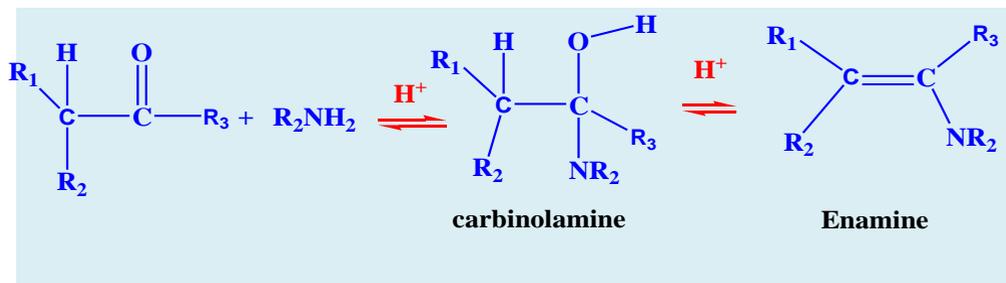
Semicarbazone

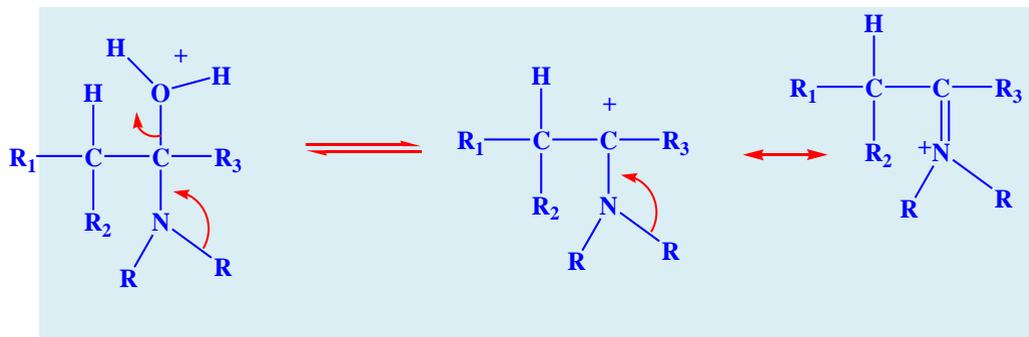
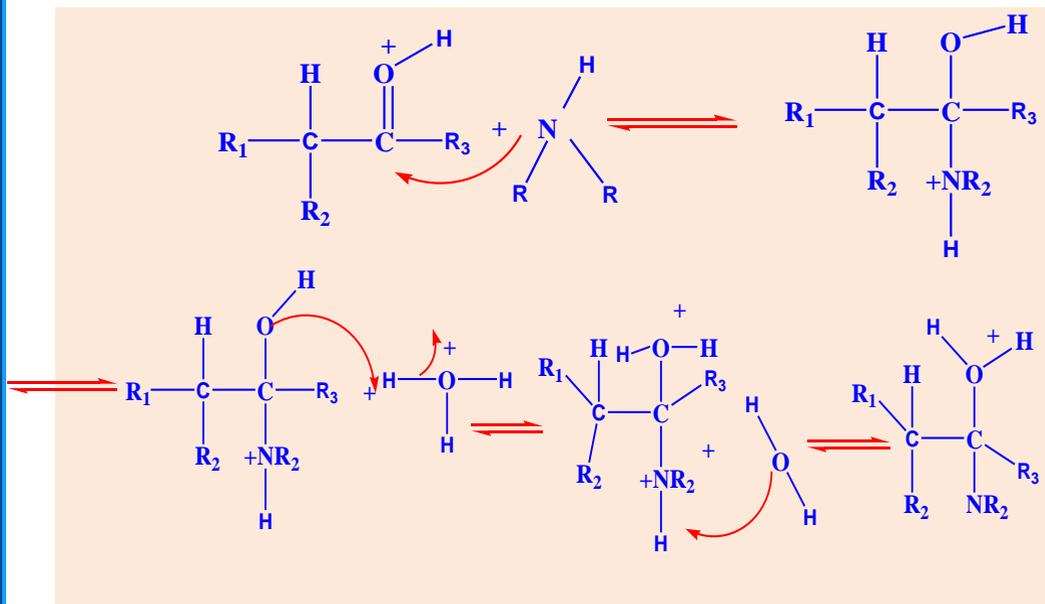


V-2-5-2- تشكيل الينامين:

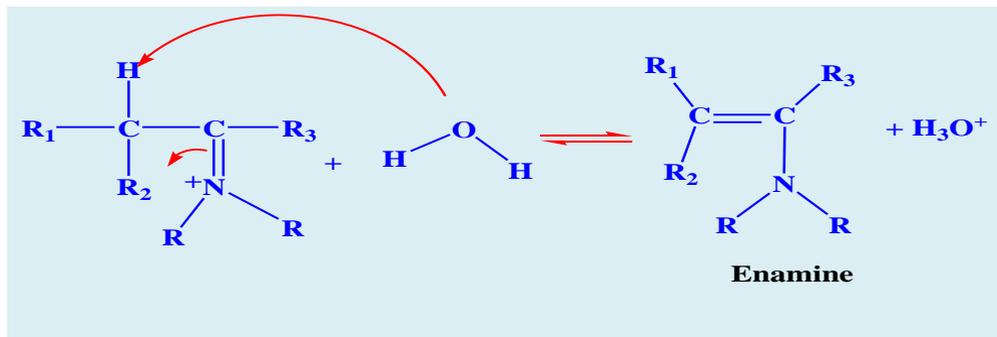


V-1-2-5-آلية التفاعل:

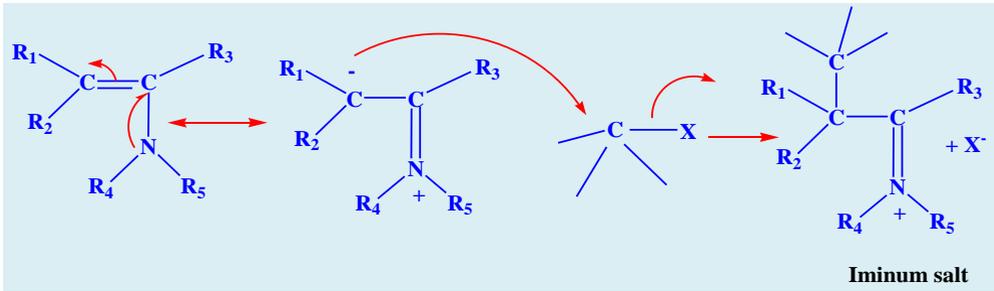




يتم حذف الماء حتى يحدث التوازن

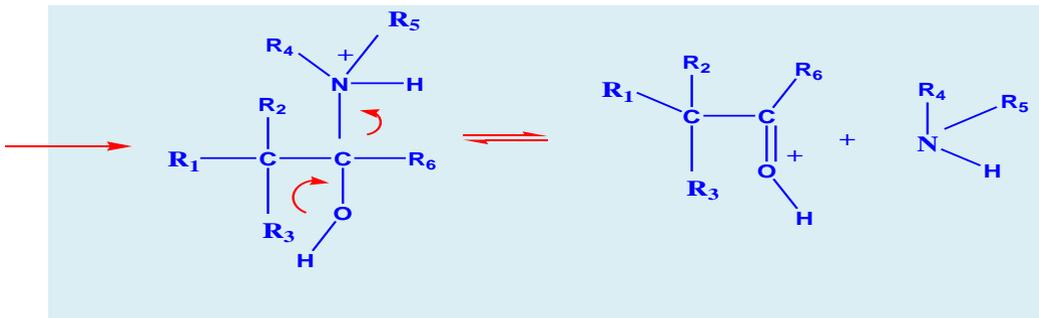
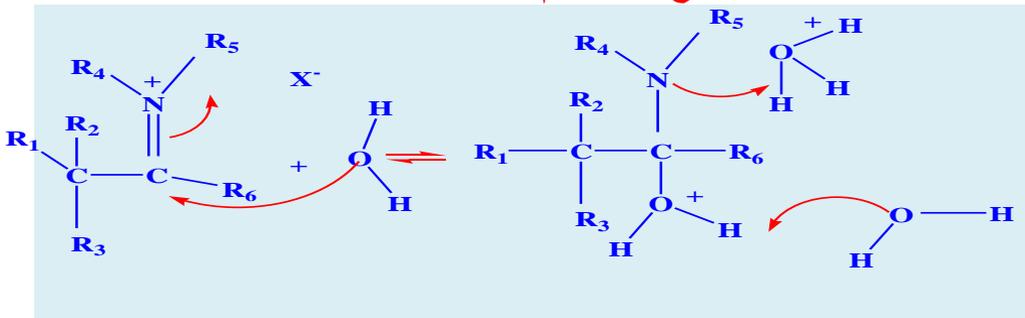


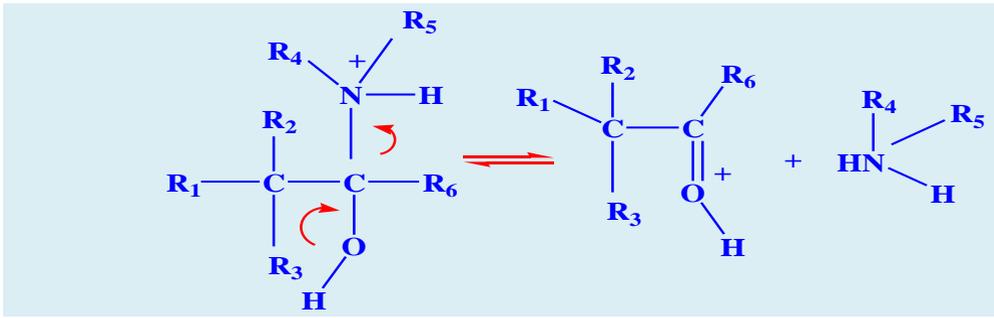
V-3-5- الخاصية النيكروفيلية للاينامين:



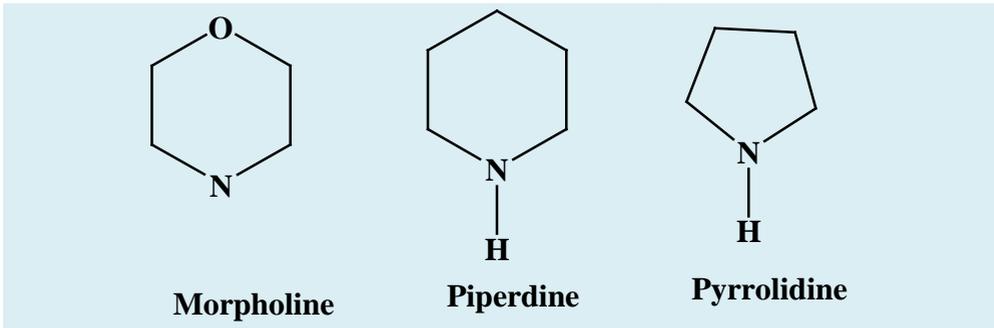
نحصل على ملح الامينيوم

V-1-3-5- اماهة أملاح الامينيوم :



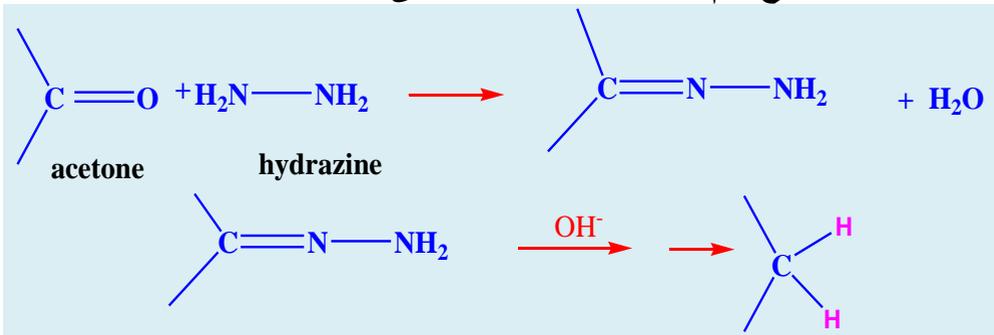


V-4-5- الأمينات الثانوية :



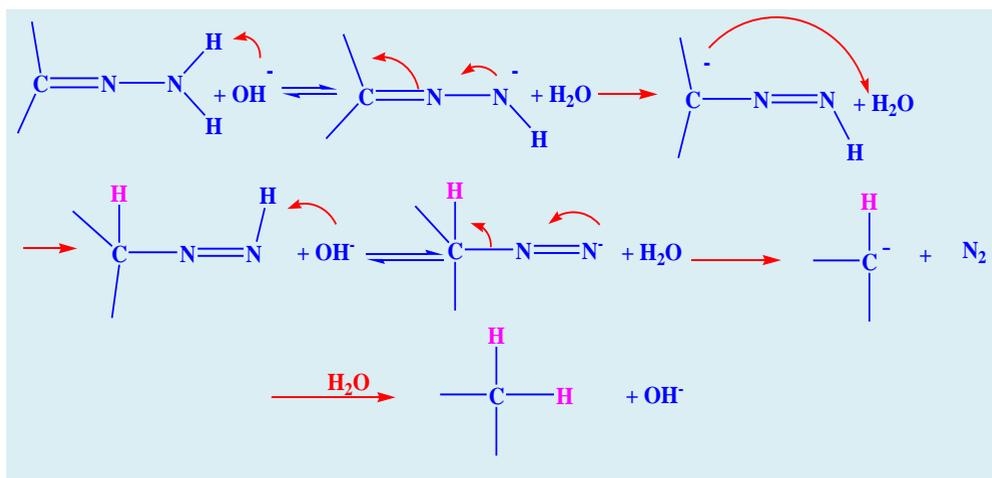
V-6-5-إرجاع ولف كشرنر Wolff-Kishner:

هو تفاعل ارجاع يتم فيه تحويل كربونيل الى الكان



V-1-6-5-آلية التفاعل:

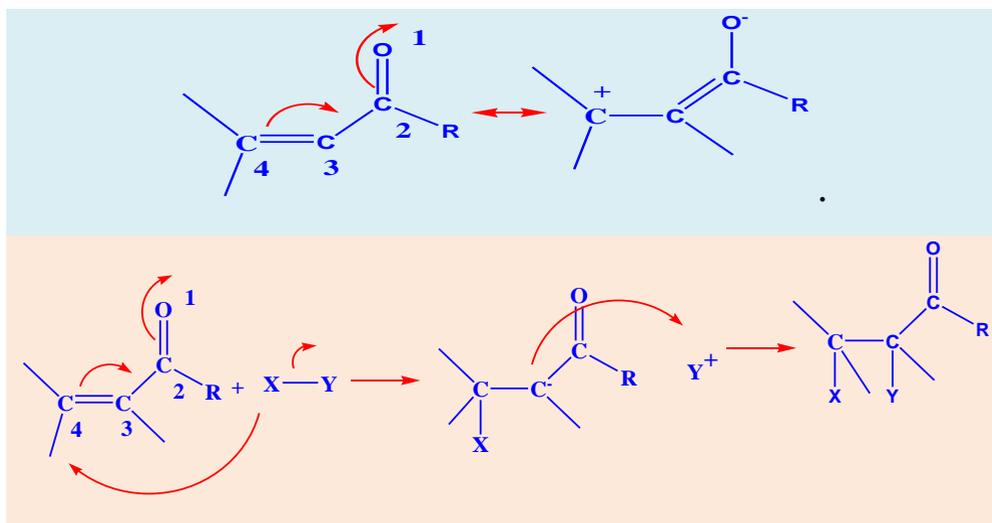
في وسط قاعدي :



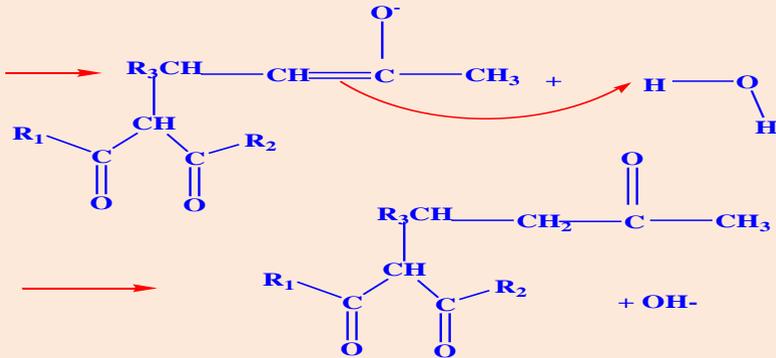
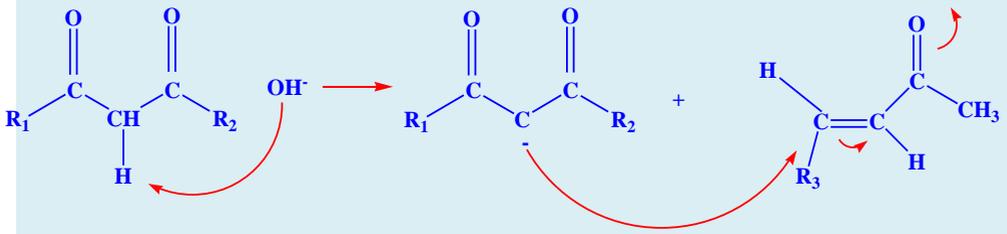
V-6- تفاعل ميكائيل Michael :

هو تفاعل اضافة 1.4 لمركبات الكربونيل الغير مشبعة المترافقة α, β

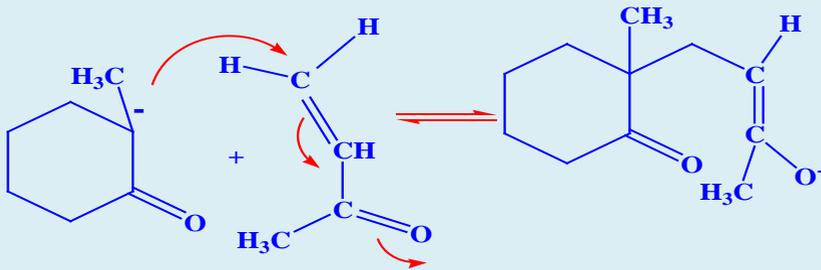
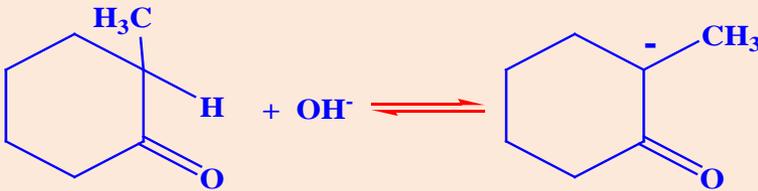
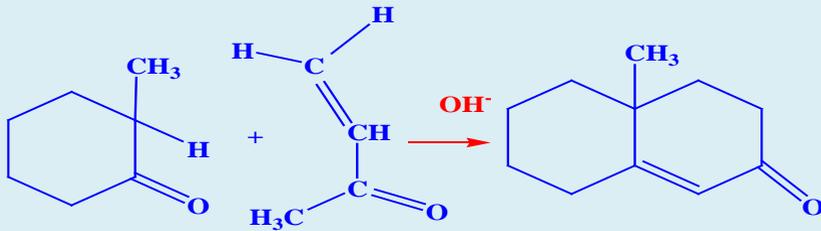
Unsaturated Carbonyl

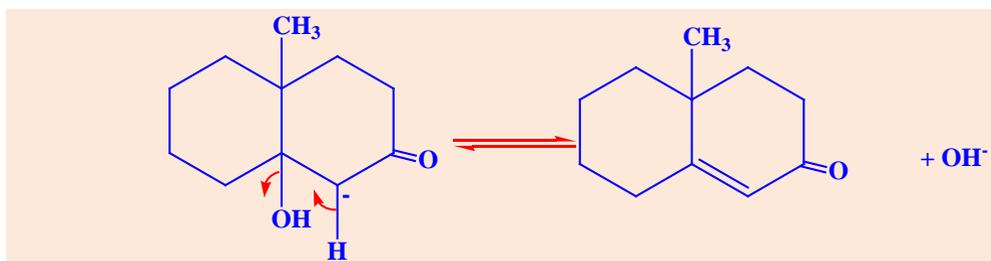
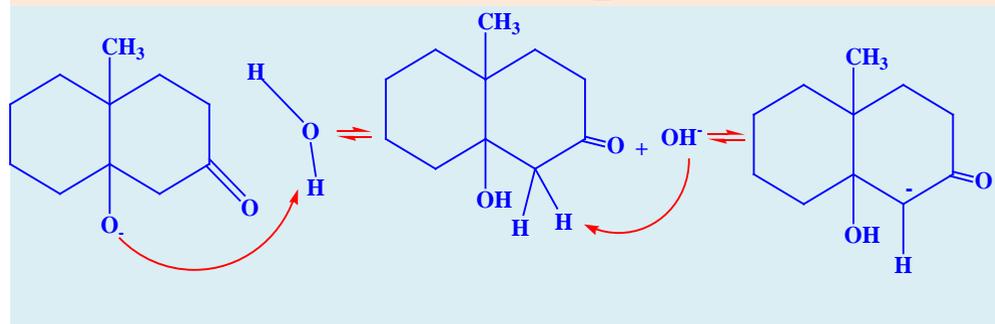
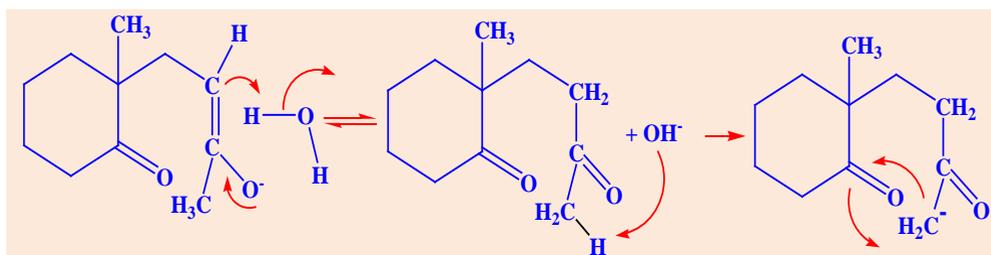


مثال :



V-7- تفاعل تحليق روبنسن Robinson :





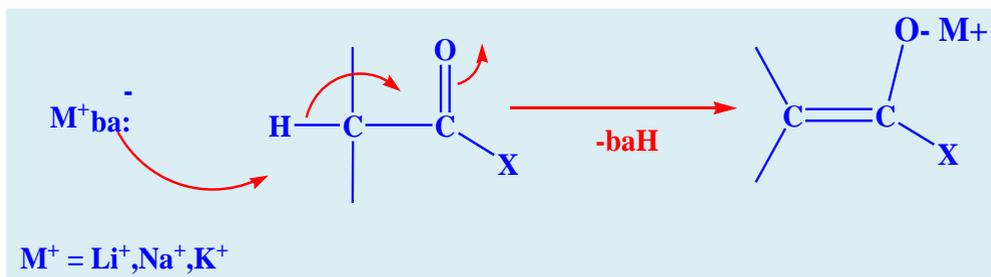
VI- الفعالية النكروفيلية للإينولات

VI - الفعالية النكليوفيلية للاينولات

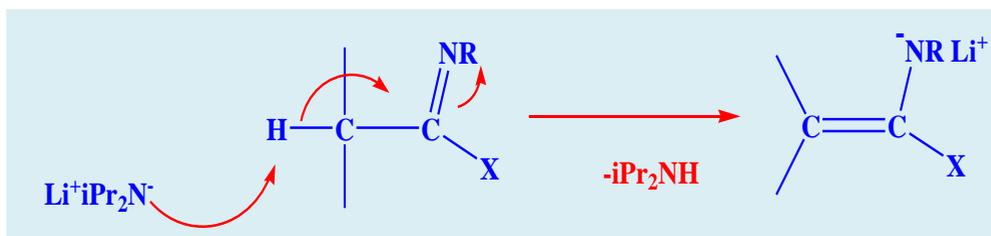
1-VI - الصفة الحامضية لذرات هيدروجين الكربون α :

تتفاعل الالدهيدات و الكيتونات و الاسترات و الاميدات كالكتروفيل على ذرة الكربون المهجن SP^2 غير ان هذه المركبات يمكن أن تكون نكليوفيل لانها تملك ذرة هيدروجين في الوضعية α بالنسبة $C=O$ أو $C=N-$ ويرجع سبب حامضية الهيدروجين الى جود مجموعة ساحبة مثل الكربونيل تؤدي إلى استقطاب الرابطة CH للكربون .

تتشكل الاينولات بحذف هيدروجين الوضعية α البرتون H^+ حيث يتشكل نكليوفيل ذو ترافق و تسمى الاينولات حسب مصدرها مثلا الدهيد اينولات, كيتون اينولات, أميد اينولات أما ايمين اينولات وهيدرزون اينولات تسمى أزا اينولات **aza-enolates**.



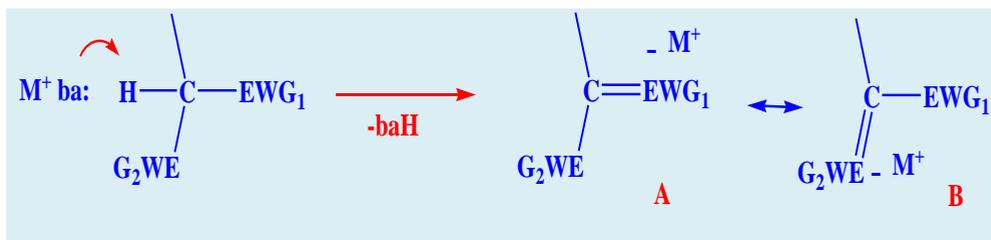
X	
H	Aldehyde enolate
alkyl, aryl	Ketone enolate
Oalkyl, Oaryl	Ester enolate
NR_1R_2	Amide enolate



X = H,alkyl aza-enolate

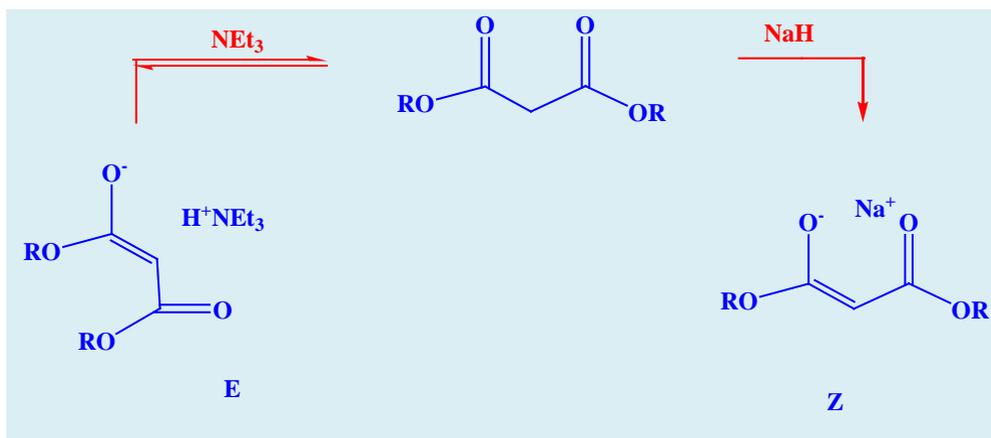
alkyl,N(alkyl)₂

تزيد حامضية هيدروجين الكربون في الوضعية α عند وجود مجموعة متصلة في الوضعية α ذات فعل تحريضي ساحب اقوى و تزيد عندوجود فعل تحريضي ساحب ثان و يكون لها شكل حدي A و B .



- مركبات المثيلان النشط تتغير بتغير قوى المجموعات الساحبة .
- يمكن وجود اينولات ذات ايون معدني مثل اينولات $M^+ = Li^+, Na^+, K^+$.
- كما يمكن وجود اينولات بدون معادن مثل اينولات الايمينيوم التي تنتج عن تفاعل بين الامين و المثيلان النشط .

مثال:



نلاحظ ان اينولات الامنيوم يتشكل **E** بينما اينولات الصوديوم تشكل **Z** تكون ذرة Na^+ جسر بين ذرتي الاكسجين بينما H^+NEt_3 لا يشكل جسر و منه يكون الناتج **E** خاضع للرقابة الترموديناميكية لوجود - التنافر بينهما

2-VI - تأثير المحل تشكيل الاينولات :

إن الوظيفة الأساسية للمذيب هي إيجاد الوسط الذي من خلاله يمكن ان تتلامس المواد المتفاعلة مع بعضها البعض ،تؤثر طبيعة المذيب على مسار التفاعل حيث اختيار المذيب يملئ المسار الذي يتم من خلاله التفاعل . إذ يمكن أن نميز:

2-VI - 1 - مذيب قطبي لا بروتوني :

مثل DMF-DMSO-HMPA:تذيب الزوج الأيوني و تحل بقوة الكاتيون مما يؤدي إلى تحرير أكسجين الاينولات و هذا ما يزيد في فعاليته ، مذيب ضعيف القطبية مثل THF لا يذيب جيدا الزوج الأيوني مما يترك الكاتيون مرتبط بالأكسجين و هذا ما يثبط فعاليته النكليوفيلية .

2-VI - 2- مذيب قطبي بروتيني :

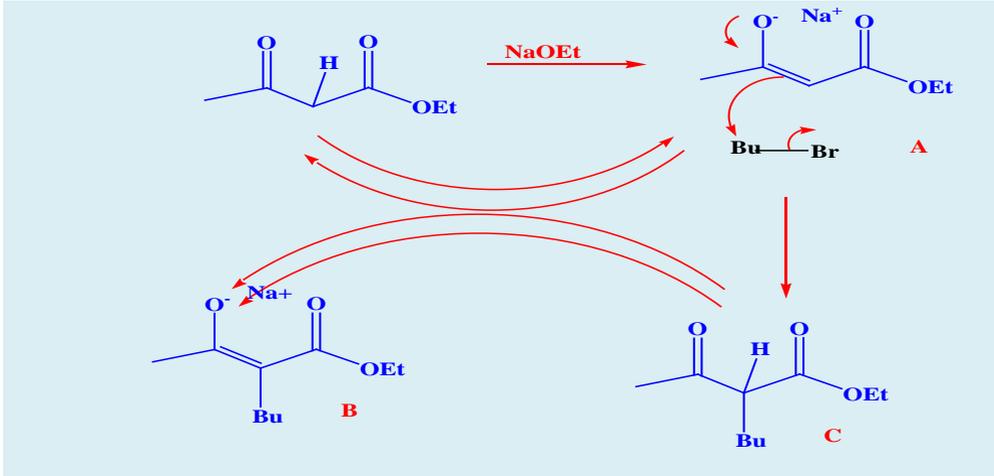
يحل بقوة الكاتيونات و الايونات، يتم هذا عن طريق الروابط الهيدروجينية التي يحل بقوة الايونات ، أكسجين الاينولات منحل بقوة مع المحل و منه فهو مثبط .

2-VI - 3- مذيب غير قطبي :

لا يحل الايونات ، الكاتيون مرتبط بالأكسجين و منه غير فعال مثل الهكسان ، البنزن :

3-VI - 3- تمديد السلسلة الكربونية للمركبات الكربونيلية :

3-VI - 1- اصطناع الكيل الكيتون انطلاقا من استر :

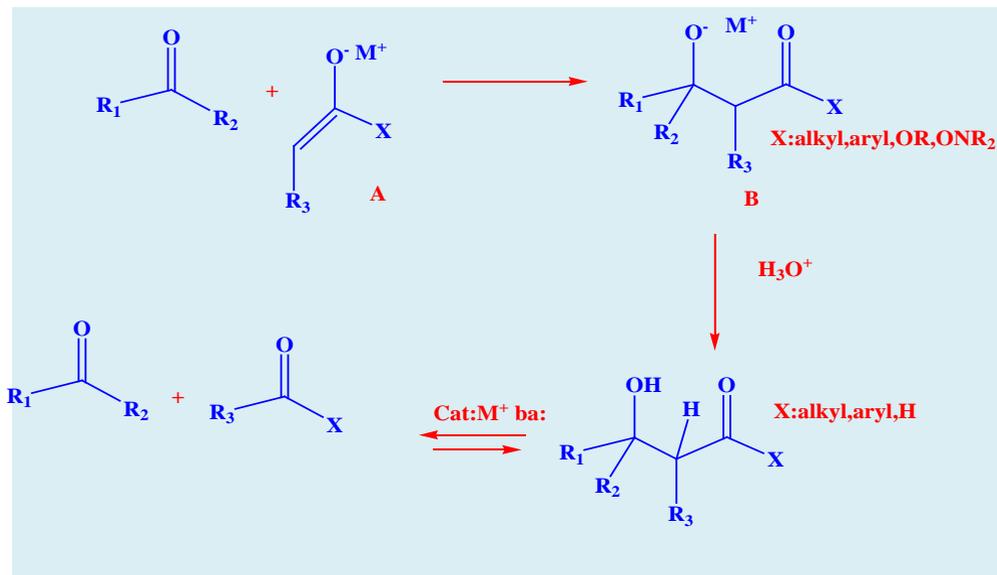


استيواستات المثل مركب له مثل نشط يمكن حذف بروتون باستعمال مكافئ من القاعدة $\text{EtO}^- \text{Na}^+$ لتشكيل اينولات Na^+ المركبت تم عملية الالكلة الاحادية لـ A باستعمال Bu-Br يستمر هذا التفاعل بالرغم من وجود B حيث ينشأ B من تفاعل توازن بين A و C .

يعتبر B نكلوفيل بديل لـ A لكن لوجود اعاقه فراغية يكون اقل فعالية من A و منه يكون نسبة الالكلة الاحادية اكبر من الالكلة الثنائية .
 بعملية التقطير تفصل المركبات احادي الالكلة من ثنائي الالكلة من المركب الأصلي الذي لم يتفاعل .

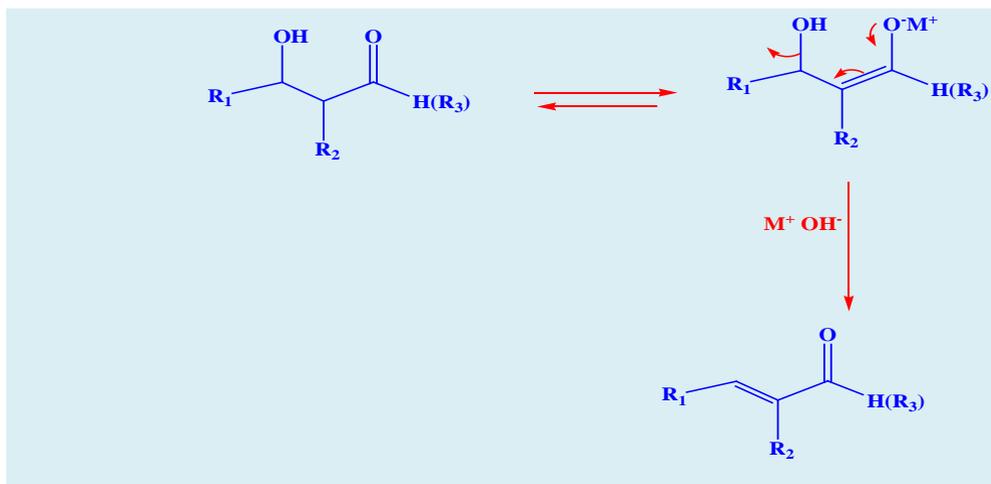
4-VI - تفاعل تكاثف الادول :

هو تفاعل بين مركبان كربونيليان حيث أحدهما يلعب دور النيكلوفيل بينما الاخر دور الالكتروفيل.
 تفاعل الادول الذي يؤدي الى β -hydroxycarbonyl يسمى تفاعل اضافة الادول .



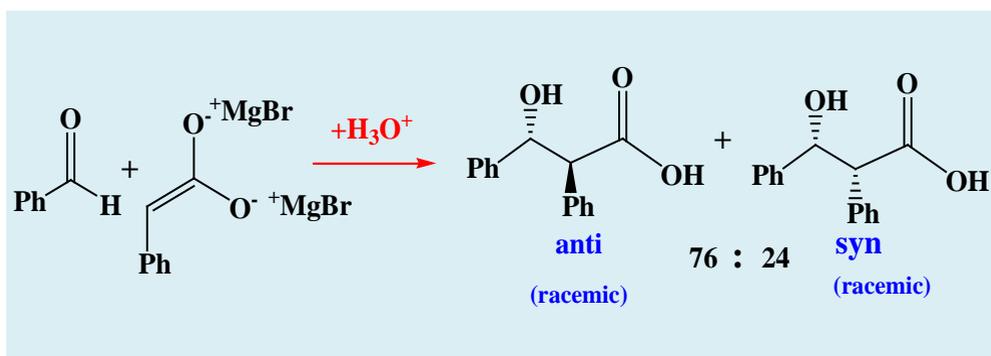
ان تفاعل اينولات A على الكربونيل تفاعل ناشر للحرارة بغض النظر على نوع الاينولات المشتقة من الكيتونات -استر اميد الدهيد يرجع السبب

للأيون M^+ جزء من الناتج B , يمكن إنتاج β -hydroxy carbonyl مباشرة بتفاعل مركبين كربونيليين بوجود حفاز MOH. اما التفاعل الذي يقود الى كربونيل غير مشبع يسمى تفاعل تكاثف الالودول.



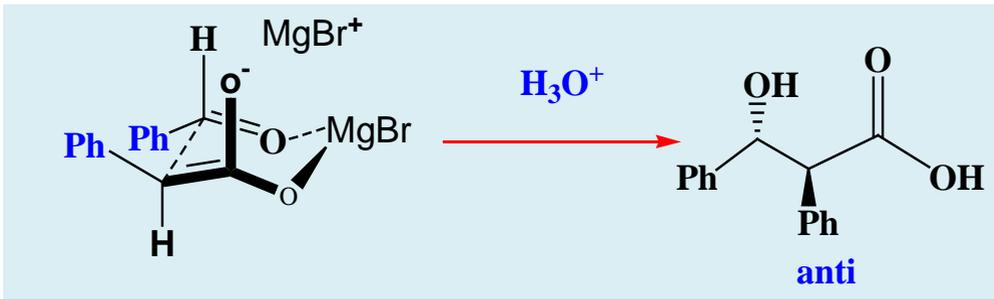
5-VI - المراقبة الفراغية لتفاعل اضافة الالودول :

5-VI-1-تفاعل Ivanov

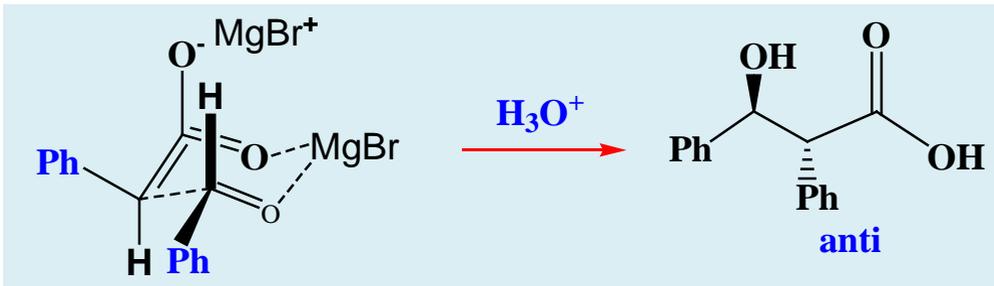


هذا التفاعل تفاعل اضافة اينولات الكربوكسيلات على الالدهيد فنحصل على تماكبات ضوئية بنسب 76:24، تفسر الحالة الانتقالية ل Zimmerman–Traxler هذه النسب كما يلي:

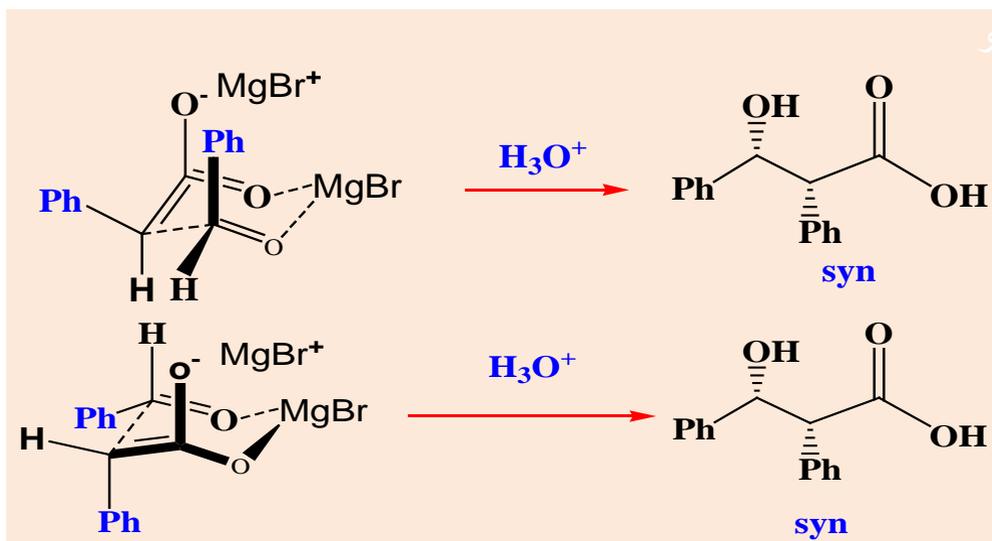
(1) -جهة re -PhCHO مع
 re - enolate جهة



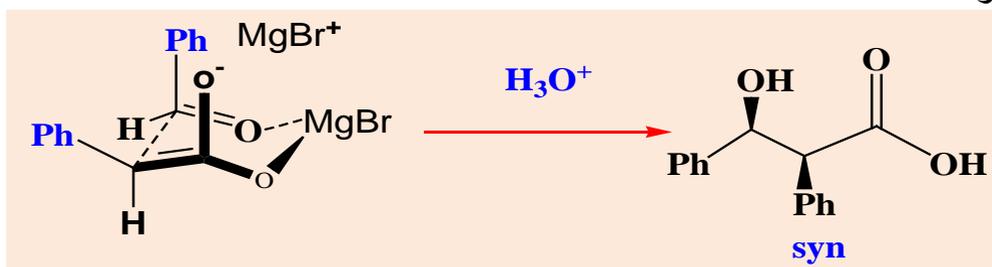
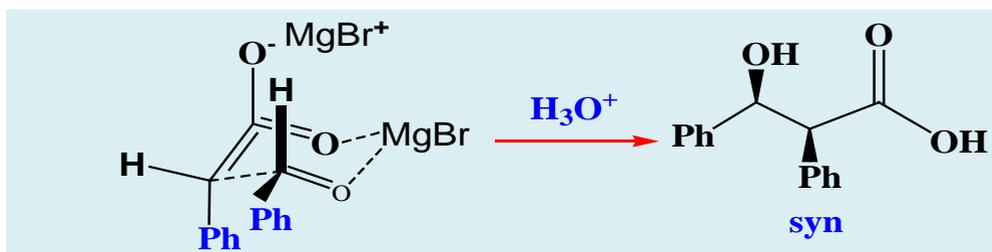
(2) - جهة si - PhCHO مع
 si - enolate جهة



(3) -جهة re -PhCHO مع
 si - enolate جهة



(4) - جهة re - enolate مع
 جهة si - PhCHO



يرجع سبب نسبة syn اقل مقارنة بـ anti لوجود مستبدل Ph محوري
 ومنه اقل استقرار.

