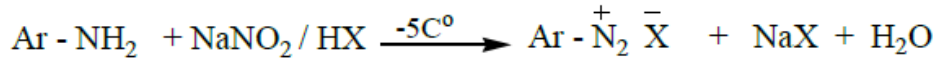
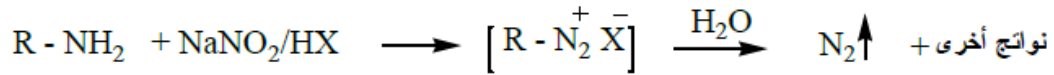


7-4 النتريزة: Nitrosation

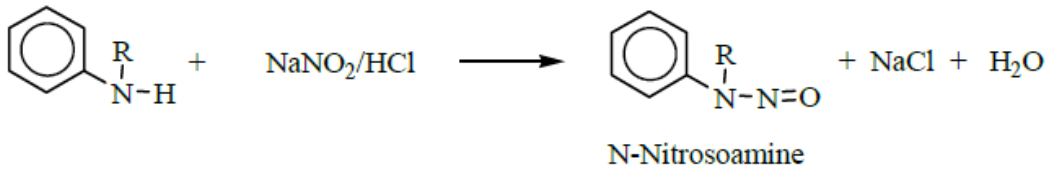
يتضمن تفاعل النتريزة معالجة المركب العضوي بحمض النيتروز (Nitrous acid) (HNO_2) ، والذي يمكن الحصول عليه بتأثير الأحماض المعدنية على نترت الصوديوم (Sodium nitrite)، ولا تستجيب كل المركبات العضوية لهذا التفاعل بنفس الطريقة، بل نجد أنها تختلف في موقع التفاعل، والنواتج المتكونة منه، فالأمينات الأروماتية الأولية تعطي المركبات المعروفة بأملح الدايازونيوم (Diazonium salts)، والتي لها أهمية كبيرة في عمليات التخليق العضوي.



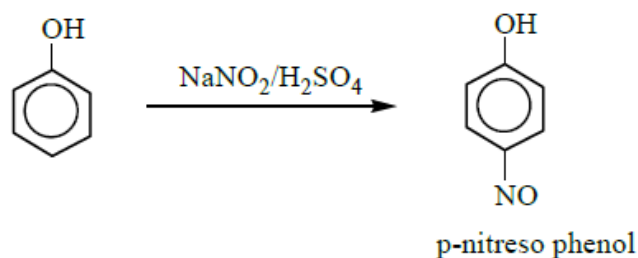
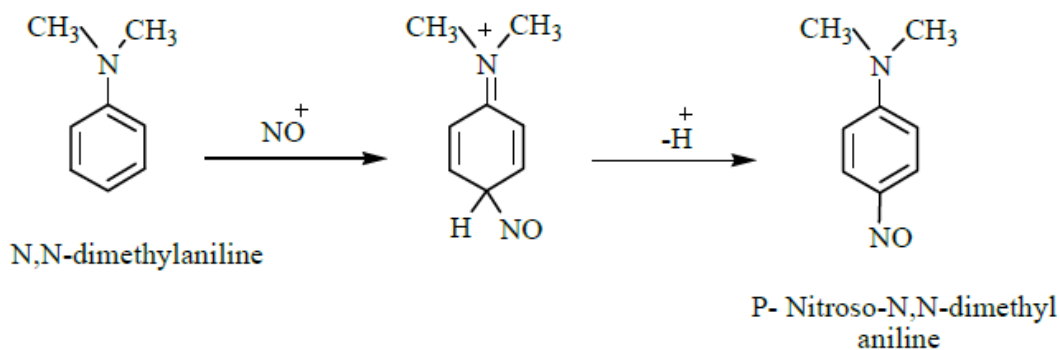
في حين أن الأمينات الأليفاتية الأولية، تكون أملاح الدايازونيوم الناتجة من تفاعلها مع حمض النيتروز غير ثابتة، وتتفكك إلى العديد من النواتج غير المحددة بالإضافة إلى تحرر غاز النيتروجين (N_2) .



الأمينات الثانوية بشكل عام أليفاتية وأروماتية، تتفاعل مع حمض النيتروز وتعطي مركبات تعرف بمشتقات N - نيتروزأمين (N - Nitrosoamines).



الأمينات الأروماتية الثالثية (Tertiary aromatic amines) تتفاعل مع حمض النيتروز عن طريق تفاعل استبدال الكروفيلي أروماتي، ويتوقع أن يكون الإلكتروفيل المهاجم هنا هو NO^+ (Nitrosonium ion) وبالتالي فإن التفاعل يتم على الحلقة الأروماتية وغالباً في الموقع بارا. والجدير بالذكر هنا أن أيون النيتروزونيوم NO^+ يعتبر من الإلكتروفيلات الضعيفة، مقارنة بالإلكتروفيلات الخاصة بالنيترة والسلفنة وغيرها، وهذا ما يُفسر اقتصر هذا التفاعل على الحلقات الأروماتية الحاملة لمجموعة دافعة قوية للإلكترونات، مثل $(-\text{NR}_2)$ (dialkylamino) ، أو مجموعة الهيدروكسي.



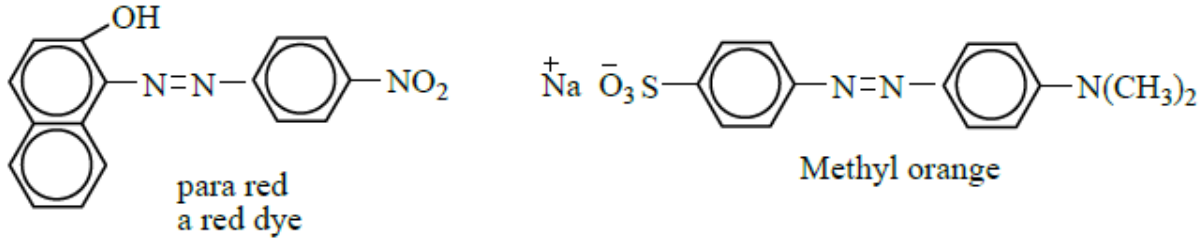
Synthesis of azo compounds

4-8 تفاعل تحضير صبغة الأزو

(Coupling of diazonium Salts)

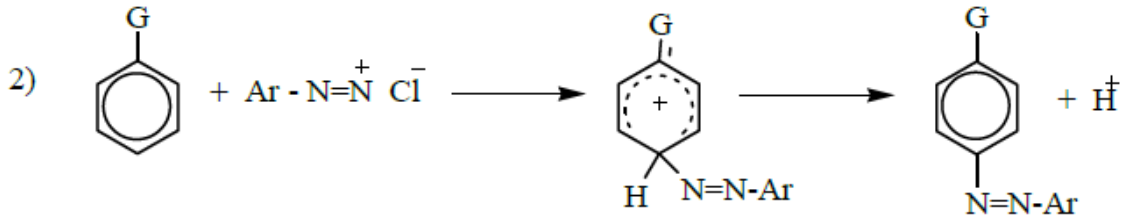
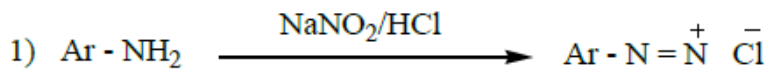
(ازدواج أملاح الدايازونيوم)

تحت الظروف المناسبة يمكن أن تتفاعل أملاح الدايازونيوم مع بعض المركبات الأرومانية النشطة، لتعطي مركبات ذات الصيغة العامة $Ar-N=N-Ar'$ والتي تعرف بمركبات الأزو (Azo compound)، تتميز هذه المركبات بألوانها المختلفة ويرجع ذلك إلى وجود النظام المتبادل في تركيبها الجزيئي، فيمكن أن تتواجد مركبات منها باللون الأحمر، الأزرق، الأصفر، الأخضر والبرتقالي، ولهذا السبب فإن لهذه المركبات أهمية صناعية كبيرة، حيث أن أكثر من 40% من الأصباغ المستعملة في الصناعة هي عبارة عن مركبات أزو مختلفة، كذلك تستخدم هذه المركبات كأدلة كيميائية (Chemical indicators)، مثل تلك المستخدمة في المعايرات (Titrations) كالميثيل البرتقالي وغيرها.



إن المركبات الأروماتية التي يمكن أن تُهاجمَ بواسطة أيون الدايازونيوم، هي تلك المحتوية على مجموعة طاردة قوية للإلكترونات (-powerfully electron-releasing groups) مثل (-OH، -NH₂ ، -NHR ، -NR₂)، وعادةً ما يتم الاستبدال هنا في الوضع بارا بالنسبة للمجموعة المُنشّطة.

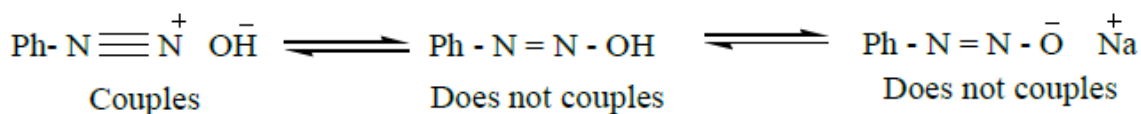
أثبتت الدراسات الكيناتيكية لهذا التفاعل (بالإضافة إلى حقيقة أن المجموعات الطاردة تزيد من نشاط المركب الأروماتي تجاه تكوين مركبات الأزو)، أن هذا التفاعل هو تفاعل استبدال إلكتروفيلي أروماتي (Electrophilic aromatic substitution) ويكون فيه أيون الدايازونيوم (Ar-N=N⁺) هو الإلكتروفيل المُهاجم.



لقد تبث من الدراسات والتجارب، أن المركبات التي يمكن أن تُهاجمَ بواسطة أيون الدايازونيوم، وتكون مركبات الأزو، هي نفسها تلك المركبات التي يمكن أن تُهاجمَ بواسطة أيون النيتروزونيوم، وتعطي ناتج تفاعل النترزة (Nitrozaion)،

وهذا يشير إلى أن كلاً من أيون الدايازونيوم (Ar-N=N⁺)، وأيون النيتروزونيوم (NO⁺)، لها تقريباً نفس القوة كإلكتروفيلات، وكلاهما إلكتروفيلاً ضعيفاً لا يتفاعل إلا مع المركبات الأروماتية النشطة.

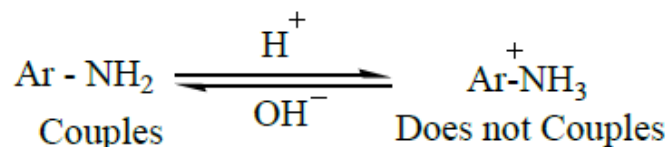
إن تفاعل تكوين صيغة الأزو، يعتبر من أكثر التفاعلات حساسية تجاه حمضية (Acidity) وقلوية (Alkalinity) الوسط الذي يجري فيه، ومن هنا فإن ضبط الرقم الهيدروجيني للوسط يعتبر من أهم الأمور في هذا النوع من التفاعلات وكما ذكر سابقاً فإن الأيون المهاجم في هذا التفاعل هو أيون الدايازونيوم (ArN_2^+) وفي وجود أيون الهيدروكسيل، فإن هذا الأيون يتواجد في حالة اتزان مع المركب غير المتأين (un-ionized) ذو الصيغة $Ar-N=N-OH$ والملح أو الأملاح المشتقة منه، والتي يمكن أن تتواجد بالصيغة $Ar-N=N-O^- M^+$ كما هو موضح فيما يلي:



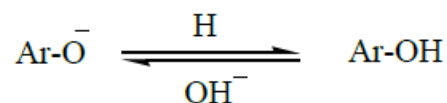
ومنها يمكن استنتاج أن التركيز العالي من أيون الهيدروكسيل، يعمل على تحويل أيون الدايازونيوم القادر على الازدواج إلى مركب غير قادر على الازدواج وعليه يفضل استخدام تركيز منخفض من أيون الهيدروكسيل، مع الأخذ في الاعتبار عدم إمكانية استخدام تركيز عالي من الوسط الحامضي، والذي يمكن أن يؤثر على المادة المتفاعلة سواء كانت فينول أو أمين.

إن التركيز العالي من أيون H^+ الهيدروجين، سيعمل على تحويل الأمين ($Ar-NH_2$) إلى الأيون المقابل ($Ar-NH_3^+$)، والذي بسبب الشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين سيكون أقل فعالية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي بشكل عام، وخاصةً تجاه الإلكتروفيلات الضعيفة، وبالتالي فإن زيادة تركيز الوسط

الحامضي تعمل على زيادة عملية البرتنة (protonation) للمركب الأميني، مما يقلل من معدل سرعة تفاعل الازدواج.



وبشكل مماثل تقريباً ينطبق هذا الوصف على الفينول، مع الأخذ في الاعتبار أن للفينولات خواص حامضية، وبالتالي يمكن توضيح تأثير التغيير وسط التفاعل على المركب الفينولي بالشكل الآتي:



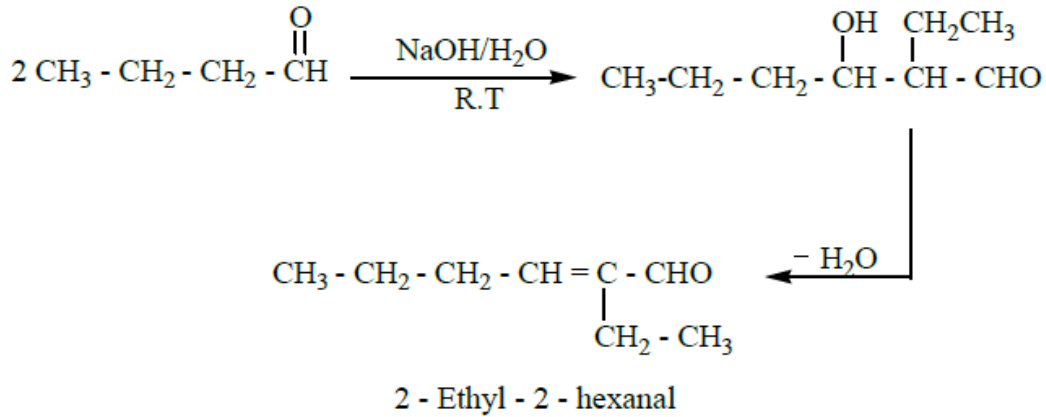
ومنه يمكن استنتاج أن زيادة تركيز أيون الهيدروجين ستعمل على زيادة عملية البرتنة لأيون الفينوكسيد (ArO^-)، والذي تعتبر فيه مجموعة ($-\text{O}^-$) مجموعة منشطة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي، وعليه فإن زيادة الحامضية للوسط تؤدي إلى زيادة البرتنة، مما يقلل من نشاط المركب الفينولي، وبالتالي يقل معدل تفاعل الازدواج، ومن هنا يمكن القول أن أفضل الظروف لإجراء تفاعل الازدواج لأملح الدايازونيوم مع الفينولات، أو الأمينات يجب أن تعتمد وسط قلوي معتدل.

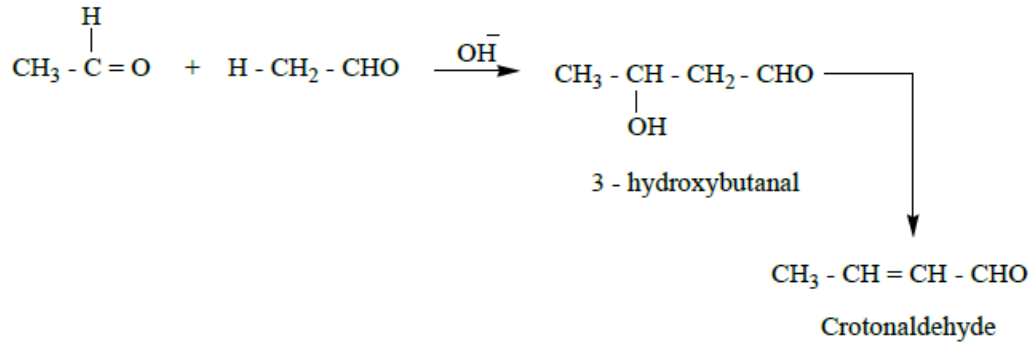
6-9 تكاثف ألدول:

Aldol condensation

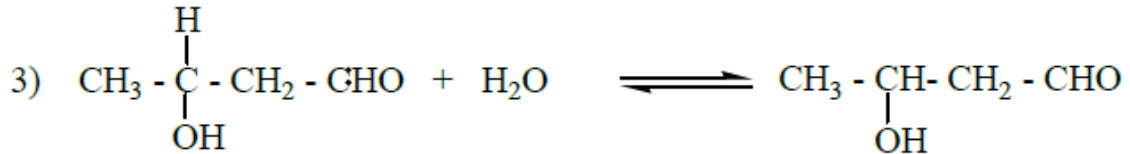
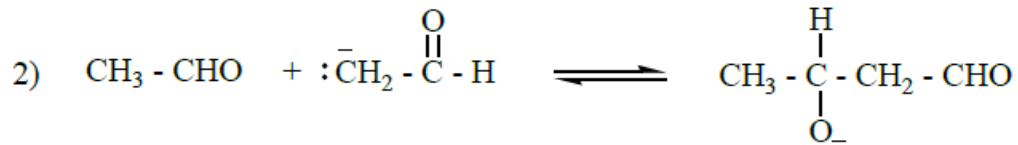
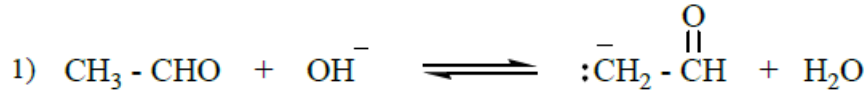
في الوسط القاعدي المخفف، وجد أن ذرة الكربون ألفا في جزيئة الألدheid أو الكيتون، يمكن أن تضاف إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل في جزيئة أخرى، وشرط هذا التفاعل هو احتواء الألدheid أو الكيتون على ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل، وهكذا عندما يتفاعل الألدheid أو الكيتون المحتوي على ذرة هيدروجين ألفا في وجود هيدروكسيد الصوديوم المُخفف، فإن الناتج يكون بيتا هيدروكسي ألدheid (β -hydroxy aldehyde)، وسمي هذا التفاعل بتكاثف ألدول (Aldol) لأن الناتج يحتوي على مجموعة الألدheid (Ald-) ومجموعة هيدروكسي (OH-).

ويعتبر هذا التفاعل عام بالنسبة للألدheids والكيتونات المحتوية على ذرة هيدروجين ألفا، ويمكن أن تتم عملية نزع لجزيئة ماء من الناتج، لنحصل على مركب يحتوي على رابطة مزدوجة في الوضع α - β بالنسبة لمجموعة الكربونيل أو ما يعرف بالألدheids α , β غير المشبعة.





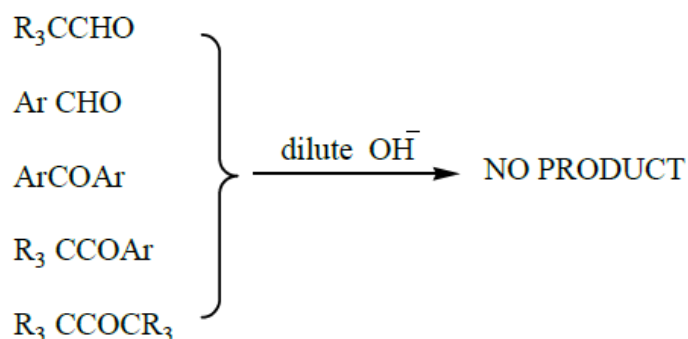
ويمكن توضيح ميكانيكية تكاثف ألدول في الوسط القاعدي كما يلي:



في الخطوة الأولى تعمل القاعدة على تكوين أيون الكربون السالب، وذلك بانتزاع بروتون من ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل، وفي الخطوة الثانية يُهاجم النيوكليوفيل الكربوني المتكون من الخطوة الأولى، ذرة كربون مجموعة الكربونيل في جزيئة أخرى ليتكون أيون الألكوكسيد، والذي باقتناصه لبروتون من وسط التفاعل يعطي النتائج.

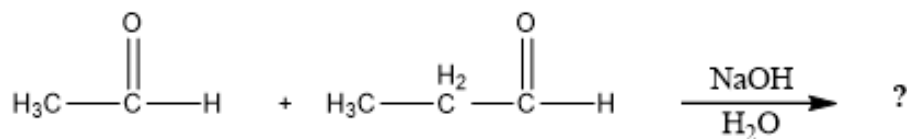
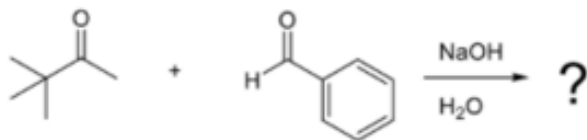
ومن هنا، يتضح سبب أن الألديدات والكيتونات غير المحتوية على ذرة

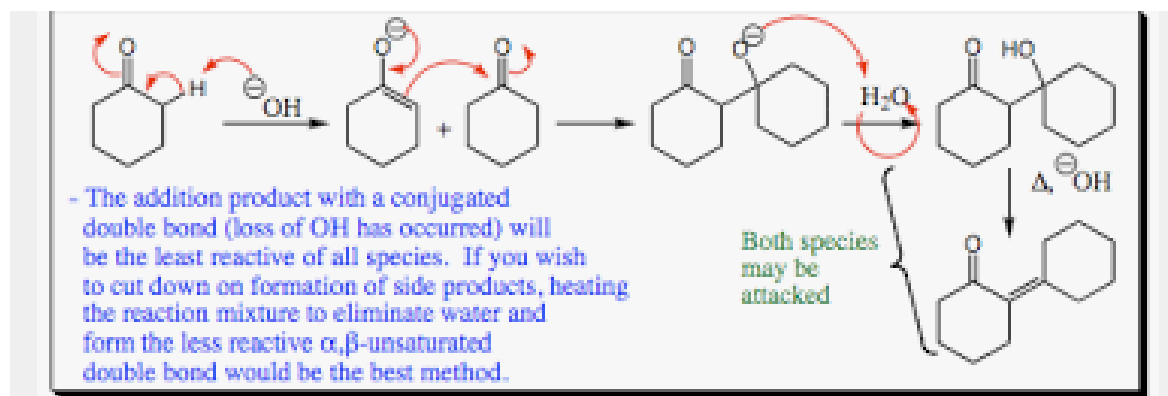
هيدروجين في الوضع ألفا لا تعطي ناتج ألدول في الوسط القاعدي المخفف، ويُعزى ذلك إلى عدم قدرتها على تكوين النيوكليوفيل المُهاجم، ومن أمثلة هذه المركبات ما يلي:



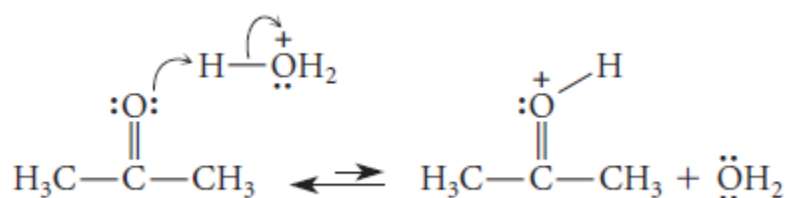
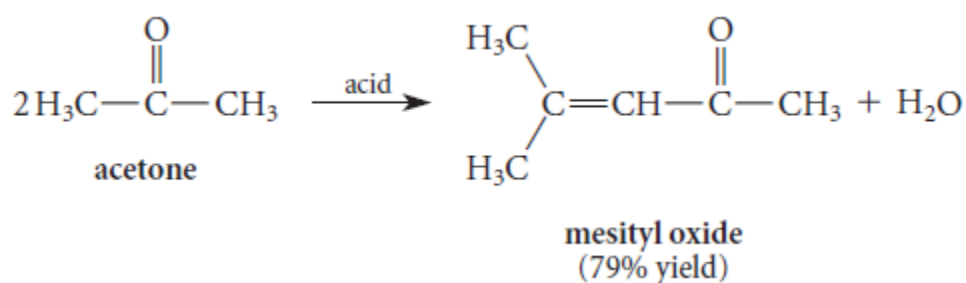
أيضاً من الميكانيكية يمكن استنتاج أن لمجموعة الكربونيل دوراً هاماً في هذا التفاعل، فهي لا تعطي موقع للهجوم النيوكليوفيلي فقط، وإنما تعمل على تكوين النيوكليوفيل، وذلك بإضفاء الصفة الحامضية على ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون المجاورة لها.

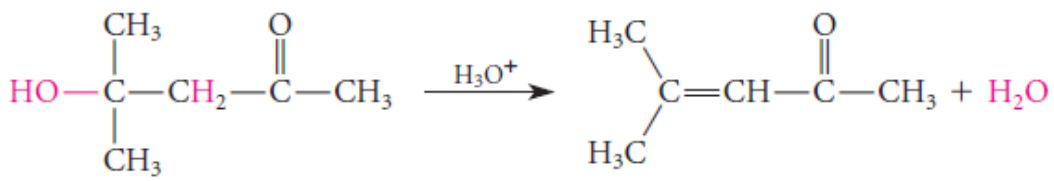
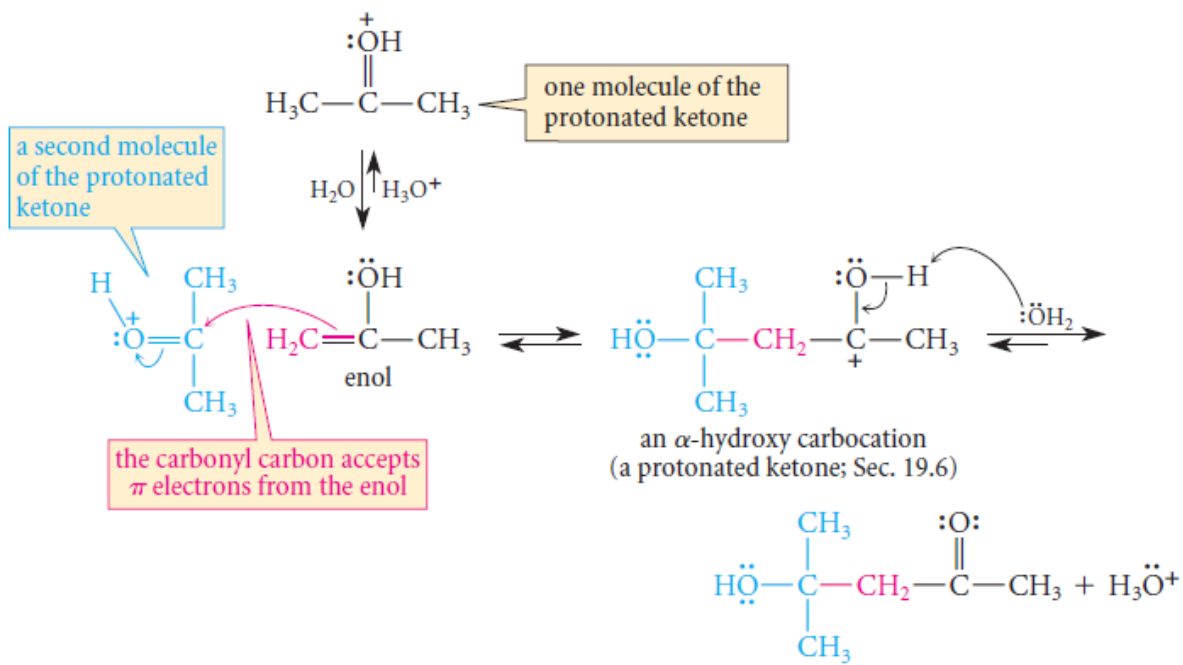
2) Draw the product of aldol condensation of t-butyl methyl ketone with benzaldehyde:



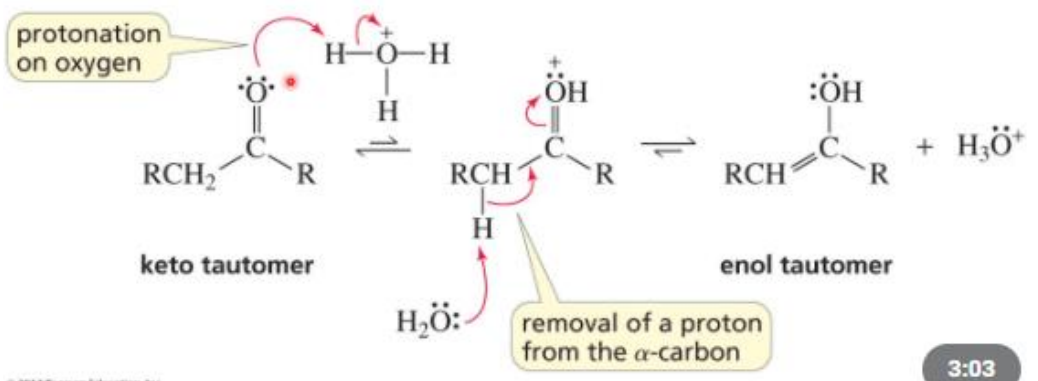


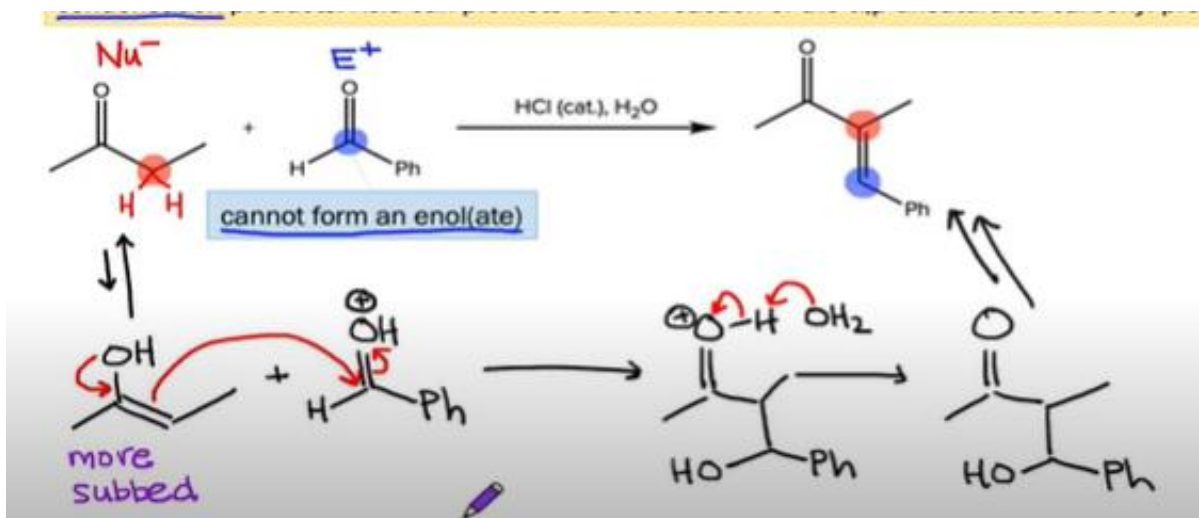
إن تفاعل ألدول يمكن أن يتم أيضاً في وجود التحفيز الحامضي (Acidic catalyst)، وهنا تكون الخطوة الأولى هي عملية برتنة لمجموعة الكربونيل، والتي ومن ثم تُهاجم ذرة الكربون ألفا في الجزيئة الأخرى الموجودة في صيغة الإينول، ويمكن توضيح ميكانيكية تفاعل ألدول المحفز حامضياً كما يلي:



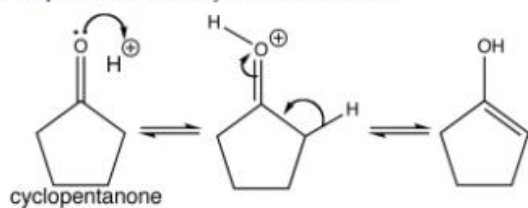


Written Mechanism for Acid Catalyzed Tautomerization

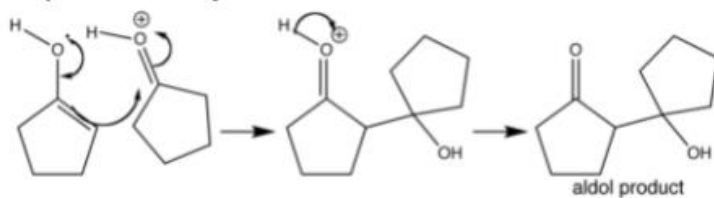




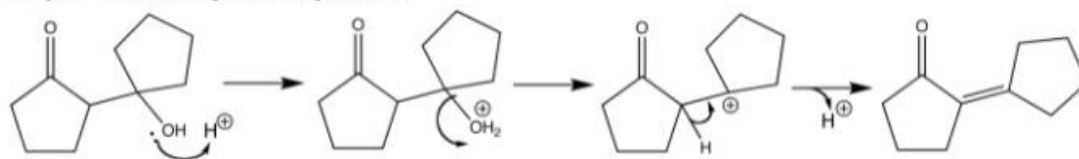
Step 1 - Acid catalysed enolization



Step 2 - Acid catalysed aldol addition



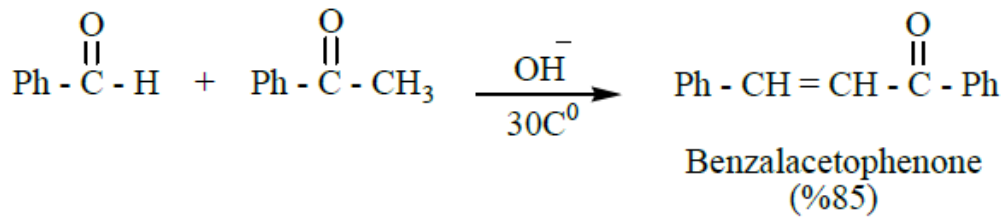
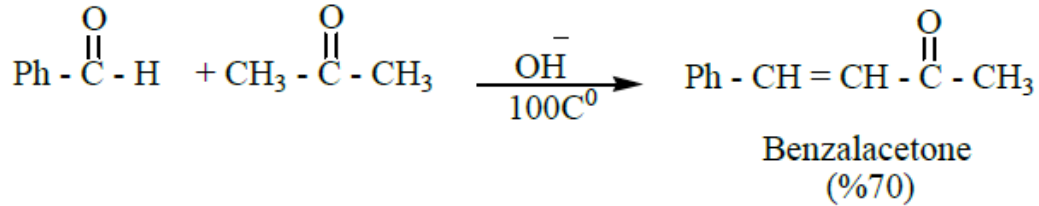
Step 3 - Acid catalysed dehydration



Claisen - Schmidt reaction

7-9 تفاعل كلايزن - شميدت:

تفاعل كلايزن - شميدت هو تفاعل مشابه لتفاعل ألدول تستخدم فيه جزيئة الدهيد وجزيئة كيتون، كما في الأمثلة الآتية:

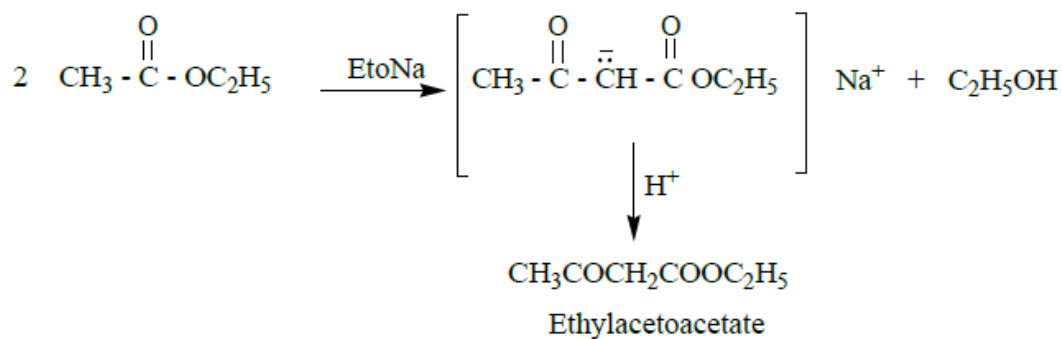


8- 9 تكاثف كلايزن (تحضر B- كيتو استر)

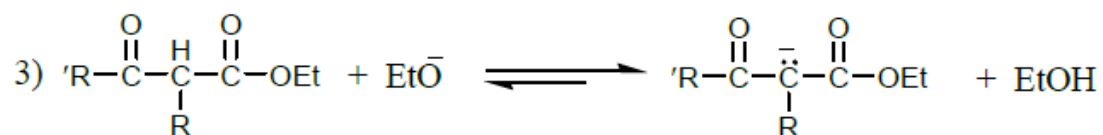
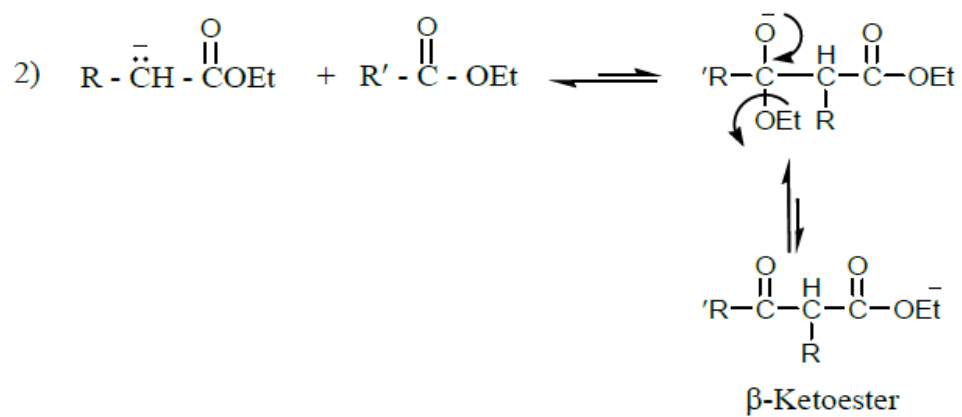
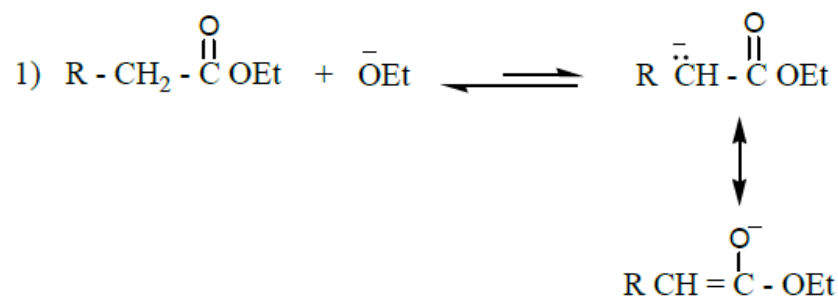
Claisen Condensations (Synthesis of β - Keto ester)

درسنا فيما سبق تفاعل كلايزن - شميدت (البند 7-9) والذي يتم عبر ميكانيكية مشابهة لميكانيكية تكاثف ألدون (البند 6-9)، والفرق بين التفاعلين هو استخدام

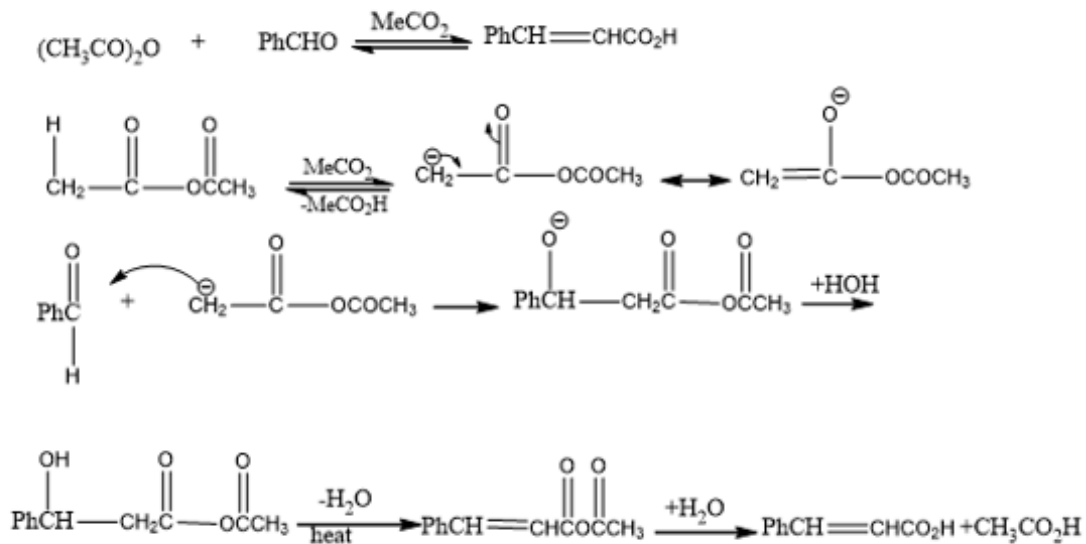
جزء كيتون وجزء ألدهيد في الأول، واستخدام جزيئين ألدهيد أو كيتون في الثاني. أما الآن فنحن بصدد التعرف على تكاثف كلايزن، والذي يستخدم لتحضير الإسترات المحتوية على مجموعة كربونيل في الوضع بيتا، فمثلاً يمكن تحضير أسيتو أسيتات الإيثيل (Acetoacetic ester) من معالجة أسيتات الإيثيل بواسطة إيتوكسيد الصوديوم ثم إجراء عملية التحميص (Acidification) كما هو موضح في المعادلة الآتية:



تعتمد ميكانيكية تكاثف كلايزن على تكون أيون كربوني سالب ناتج من نزع ذرة الهيدروجين ألفا من إحدى جزيئات الإستر، وذلك بتأثير القاعدة القوية المتمثلة في أيون الإيتوكسيد (EtO⁻)، وبالتالي يمكن القول أن الخطوة الأولى في تكاثف كلايزن مشابهة للخطوة الأولى في تكاثف ألدول.

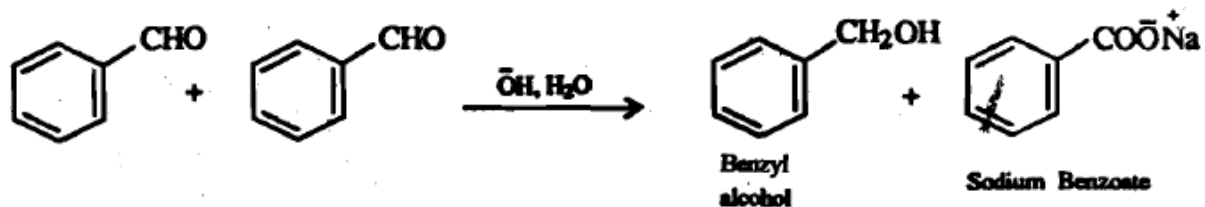


c- **تفاعل بيركن** :- يتكون الكاربأنيون في هذا التفاعل بإزالة ذرة ألفا هيدروجين من جزيئة أنهيدريد حامض acid anhydride بواسطة قاعدة والقاعدة المستخدمة هي الأيون السالب للحامض المقابل للأنيهيدريد يضاف الكاربأنيون الى كاربون كاربونيل للألددهايد اروماتي والنتاج هو حامض الفا ، بينما غير المشبع ولناخذ المثال تحضير حامض 3- فنيل بروبيونك 3-Phenylpropenoic acid

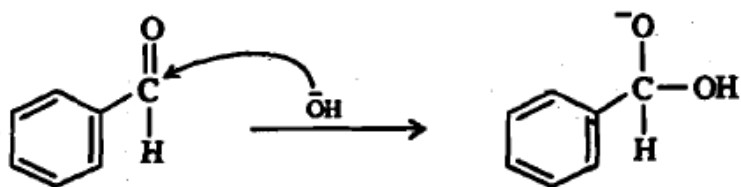


6.5.10 Cannizzaro Reaction

In contrast to aldol condensation this reaction takes place when aldehydes having no α -hydrogen is treated with concentrated alkali or any other strong base. It undergoes self oxidation-reduction reaction and yields a mixture of an alcohol and a salt of the corresponding carboxylic acid. This reaction is known as **Cannizzaro reaction**. For example.



Mechanism: The first step in the Cannizzaro reaction involves a nucleophilic attack of hydroxide ion on the carbonyl carbon of aldehyde to give an anion.



In the second step, transfer of a hydride ion from the tetrahedral intermediate to the second molecule of aldehyde takes place. The net result is that one molecule of aldehyde undergoes hydroxyl substitution for hydride and is thereby oxidised, whereas, a second molecule of aldehyde accepts the hydride and hence, is reduced to an alcohol.

