

2-I - 3 مذيب غير قطبي :

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

4-2-I - تأثير الكاتيون المقابل:

‡ مذيب قطبي لا بروتيني:

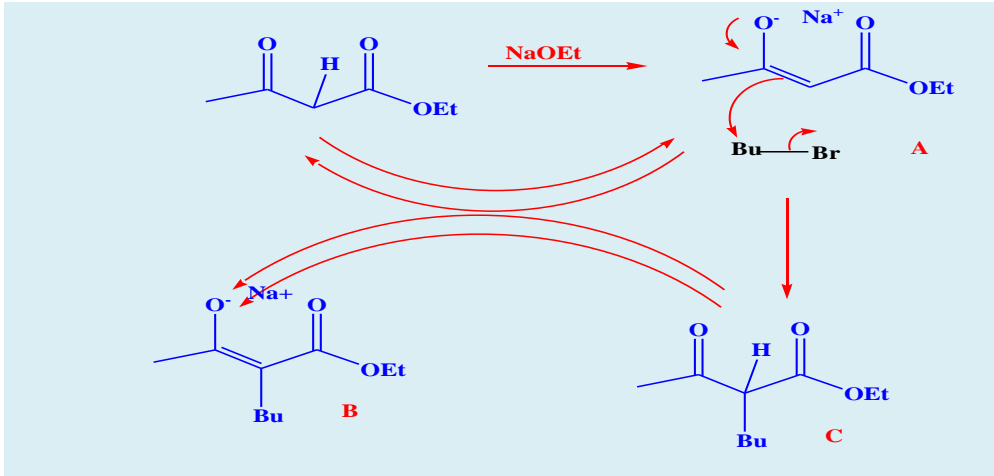
كلما الكاتيون صغير يكون اكثر انحلال و منه الكلة من الموقع O
مع Li^+ و الكلة من الموقع C مع K^+

‡ مذيب غير قطبي:

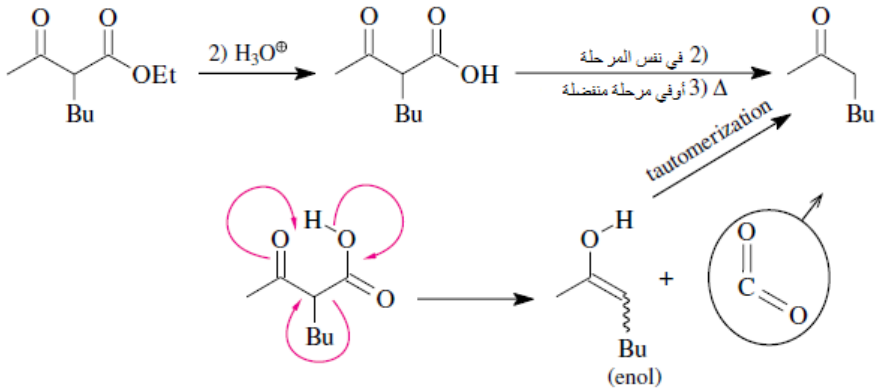
كلما الكاتيون صغير يكون اكثر ارتباط بالايونولات و منه الموقع C مع
 Li^+ و O مع K^+

3-I - تمديد السلسلة الكربونية للمركبات الكربونيلية :

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



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



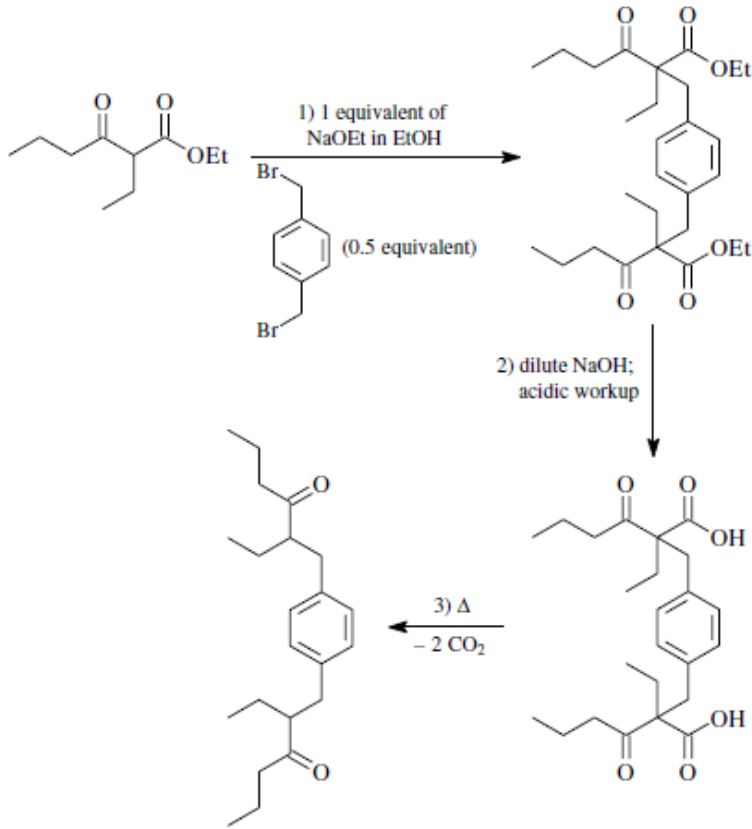
ان المركب C ليس المركب النهائي تتم عملية الاماهة في الوسط الحمضي نحصل على الحمض β -ketocarboxylic acid تتم عملية التسخين هذا الحامض تم عزله حيث عملية حذف ثاني اكسيد الكربون وفق حالة انتقالية سداسية ،ثلاثة ازواج الكترونية تتحرك فينتج اينول و بالفعل التوتوميري يتشكل الكيتون.

✚ عند استعمال عامل ذو فعلين الكيليين نحصل على ثنائي كيتون

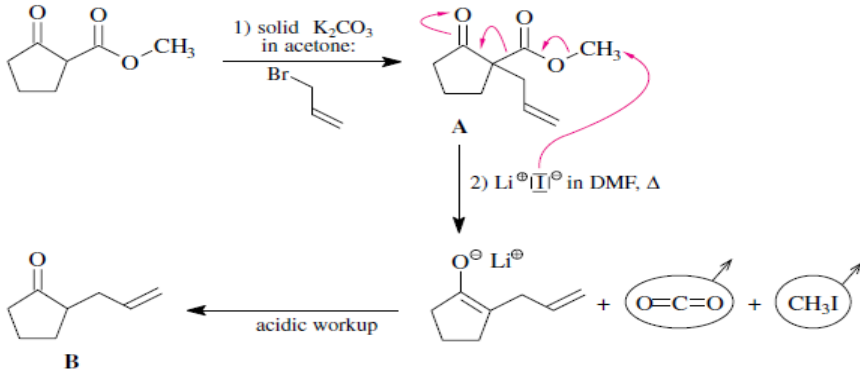
diketone

✚ مثال:

في هذا التفاعل يتحول β -ketoester باستعمال القاعدة **EtONa** الى اينولات الصوديوم و باستعمال عامل الكيلي حيث يكون هذا العامل ذو فعلين الكيليين يتفاعل مع المركزين النشطين و منه نتحصل على الناتج bis(β -ketoester)لنتم عملية الاماهة لنحصل على الحمض الكربوكسيلي وب حذف مزدوج لثاني اكسيد الكربون نحصل على الكيتون

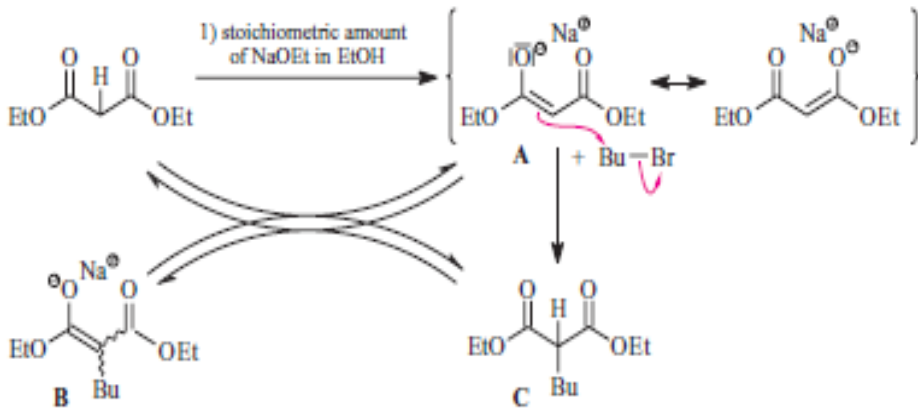


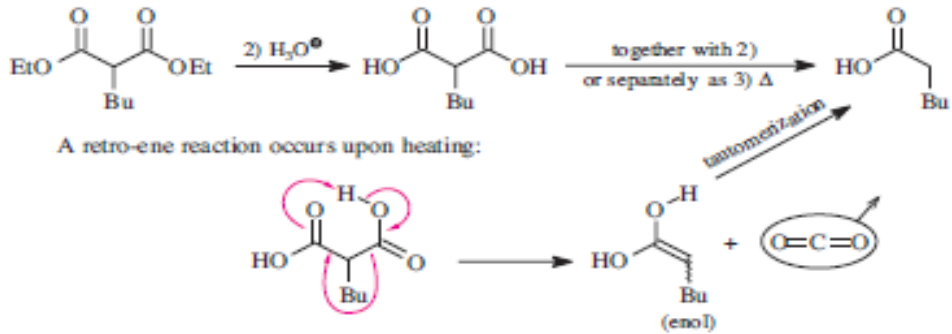
β-ketoester المشتق من الحلقات الخماسية او السداسية يمكن تحويلها الى كيتونات حلقية Cyclic ketones كما موضح في المثال التالي:



في هذا التفاعل تتم عملية الالكلة في الوضعية النشطة لينتج المركب A الذي يتحول الى B عن طريق تفاعلات مماثلة للسابقة او عن طريق استعمال Li^+I^- كنيكلوفيل جيد يتفاعل وفق S_N2 تحت درجة حرارة $100^\circ C$ يتحرر CO_2 ثم يعالج باثر من الحمض أو بالمذيب أو الماء لينتج كيتون الناتج B

I-3-2-تفاعل الالكلة لثنائي استر:



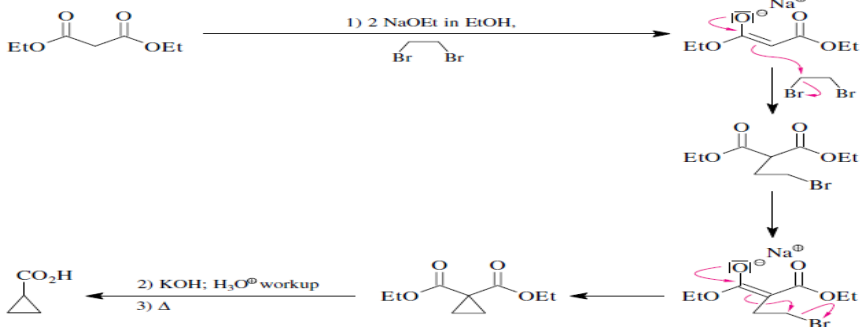


يمكن حذف برتون مالونيك الاستر باستخدام مكافئ من القاعدة $\text{EtO}^- \text{Na}^+$ في EtOH للحصول على اينولات الصوديوم.

تتم عملية تشكيل الالكيل باستخدام Br-Bu فنحصل على substituted malonic ester C مستبدل مالونيك استر كما تنتج اينولات B، المزيج في الأخير يتكون من اينولات A و B حيث A أسرع من B لان B ذو إعاقة فراغية. تتم المعالجة بحمض فيتشكل alkylated malonic acid مستبدل حمض المالونيك ثم بالتسخين يحذف CO_2 و بالفعل التوتوميري نحصل على المركب النهائي .

عند استعمال عامل ثنائي الاكلية ينتج حلقي الالكان cycloalkane .

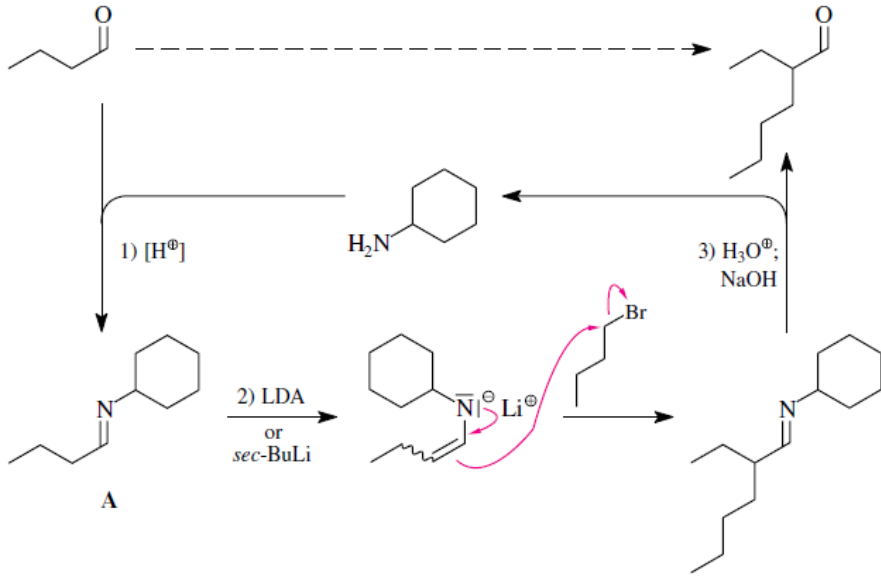
مثال:



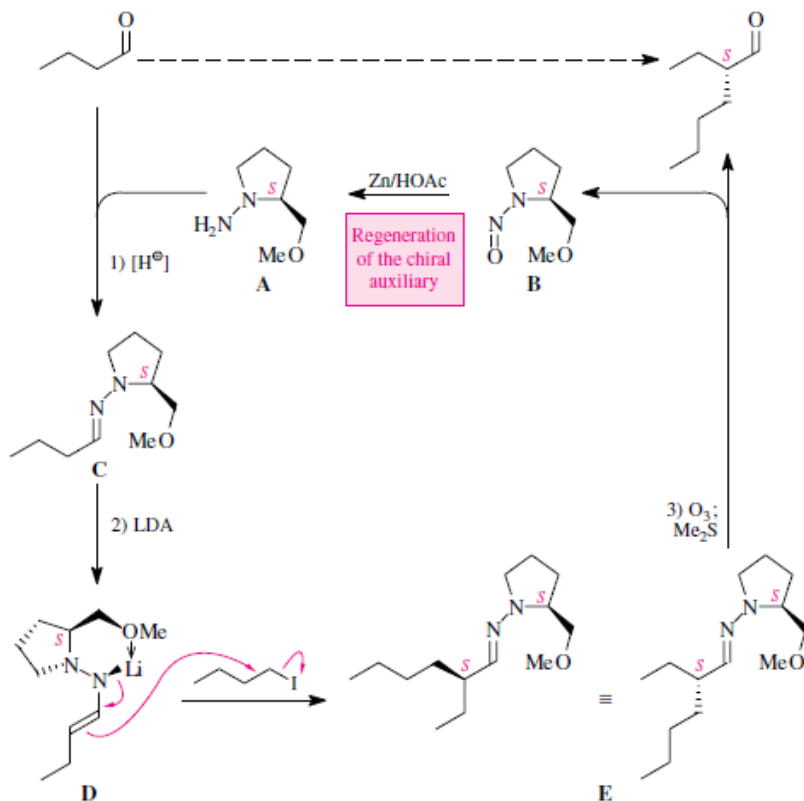
I-3-3- تفاعل تشكيل الالكيل لـ Azaenolate:

مثال 1:

يتفاعل الأمين الأولي cyclohexyl amine مثلا مع الالدهيد ليتشكل الالدمين وبمعالجته بقاعدة مثل LDA نحصل على Azaenolate الالدمين اينولات. بعد عملية الالكلة يتم اماهته وتحويله الى الالدهيد الكيلي



المثال 2:



نحصل في هذا التفاعل على الدهيد هيدرازون كيرالي C الناتج من تكاثف الالدهيد مع الهيدرازين A .

يسمى C **SAMP** هيدرازون حيث يتم حذف بروتون باستعمال القاعدة LDA نحصل على التشكيلة المفضلة E حيث يتم حذف في المرحلة الانتقالية سداسية وفق وضعية الكرسي .

N-Li الرابطة خارج مستوي الاينولات ،رابطة تساهمية لها استقطابية عالية، Li⁺ يحمل شحنة جزئية كافية كي ترتبط مع هالوجين الـ R-X و منه كربون الاينولات يهاجم من جهة واحدة و منه ينتج من تفاعل الاكلة

المركب E ذو التشكيله المطلقة S مع اثر من R و باستعمال الفصل الكروماتوغرافي نحصل على مركب نقي E يسمى SAMP هيدرازون

I-3-4. الانتقائية الدياستيرية لتفاعل الالكلة:

• تفاعل Helmchen:

ان عملية تشكيل الالكيل في *achiral ester enolate* اينولات الاستر اللأكيرالية نحصل في ظروف دون تدخل المراقبة الفراغية على خليط راسمي R و S نسبة 50% : 50% حيث اينولات المستوية عبارة عن مركز *enantiotopic* أي تعطي بعد التفاعل من كلا نصفي فضاء الاينولات . الحالة مختلفة عندما يكون لدينا مركب كيرالي الاستر اينولات كلا نصفي فضاء الاينولات مستوية هو عبارة عن *diastereotopic* و منه عملية الالكلة تتم بانتقائية دياستيرية .

مثال:

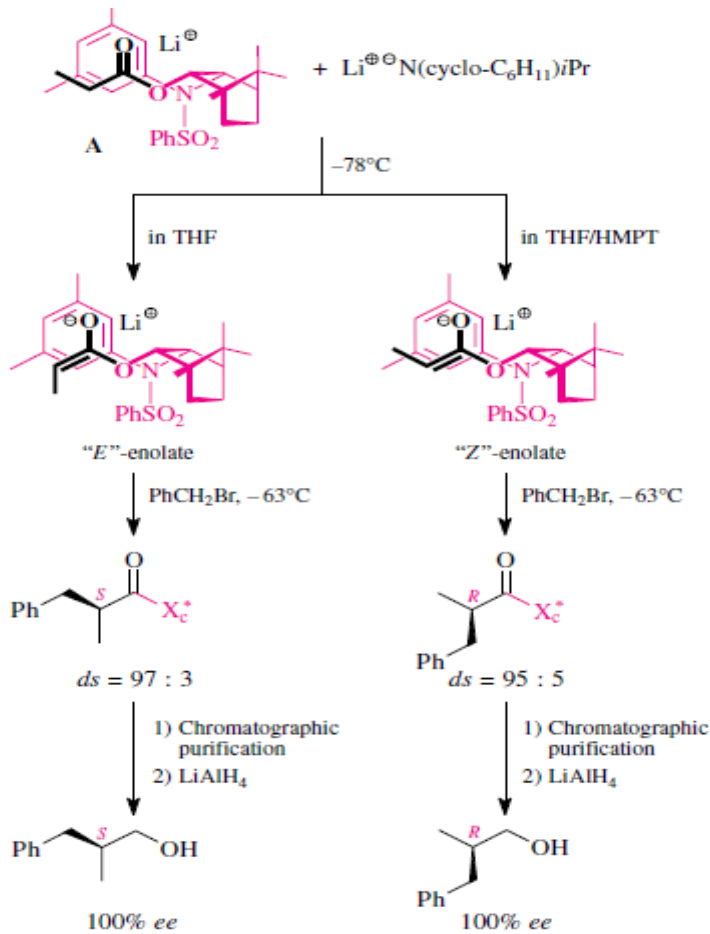
➡ عملية تشكيل الالكيل لـ **Chiral propionic acid ester**

ينتج مماثل واحد نقي عبر E،Z في عملية الالكلة في التفاعلين في THF حيث يعطي E اينولات ذات انتقائية دياستيرية لكن في وجود مزيج THF/HMPA، A يعطي في وجود نفس القاعدة التشكيلية Z يمكن الحصول على Z كذلك باستبدال HMPA بـ DMPU .
- الكحول الكيرالي في هذا التفاعل اختير انطلاقا من احتمالات بين نصفي الفضاء ومنه لا بد من اعاقه احد نصفي الفضاء كي يكون من جهة واحدة

وفي هذا التفاعل الهجوم يكون من الامام نحصل على S نسبة 97.3 و باستعمال عملية الفصل يمكن فصل المماكبات الدياسترية و بعملية الارجاع للمركب الاساسي نحصل على الكحول B المشتق من

S- α -benzyl propionic acid.

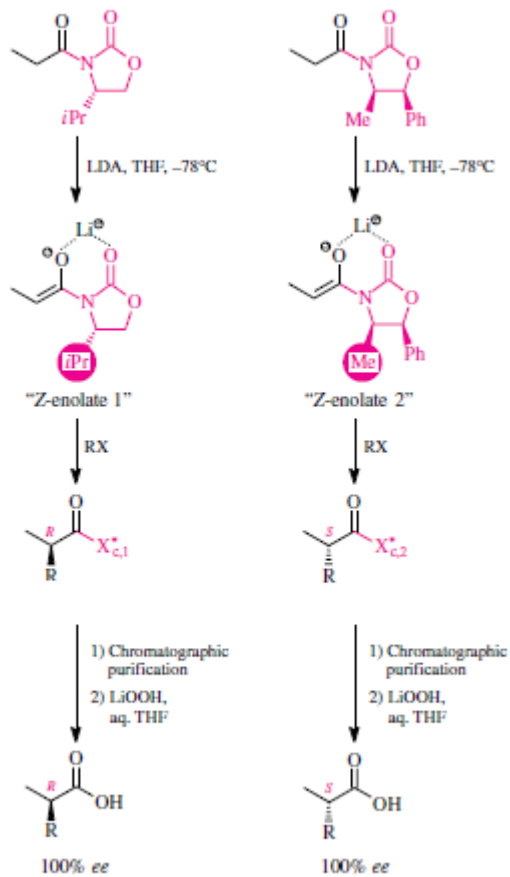
بالنسبة للتفاعل في الجهة اليمنى ينتج Z نحصل بعد الالكلة على نسبة 95:5 R. بنفس الطريقة نقوم بالفصل والإرجاع نحصل على انتقائية ضوئية 100% لـ **ent-B**.



بالرغم من ان التفاعل تم بانتقائية دياستيرية كبيرة لكن المركب chiral propionic acid amides له انتقائية اعلى. كما هو موضح في التفاعل التالي:

تفاعل Evans :

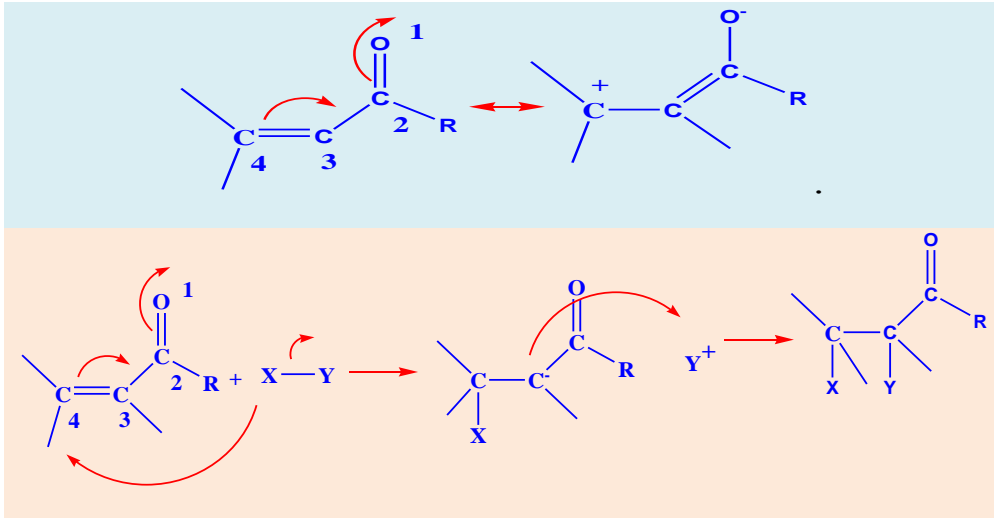
حيث تعطى Z اينولات بانتقائية أعلى . تفاعل الالكلة للاينولات الاميد يحدث بانتقائية دياستيرية 99:1 و 93:7 من 1 و 2 على الترتيب وبعملية الفصل والاماهة نحصل على متمكبات ضوئية % 100- الكيل الحمض الكربوكسيلي. كما موضح في التفاعل التالي:



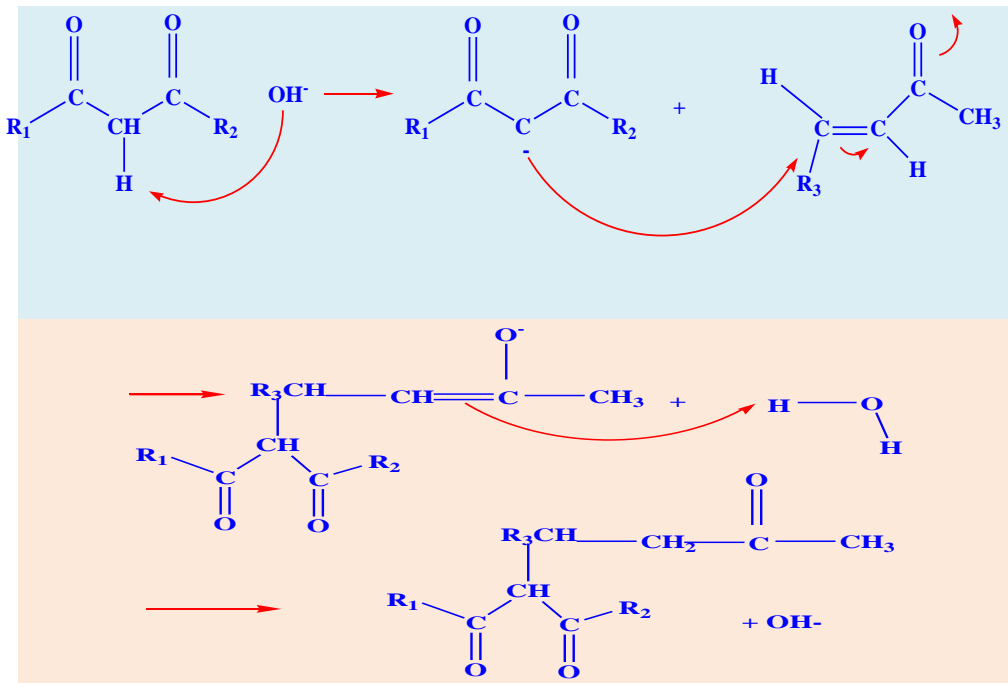
I-4. تفاعل ميكائيل Michael :

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

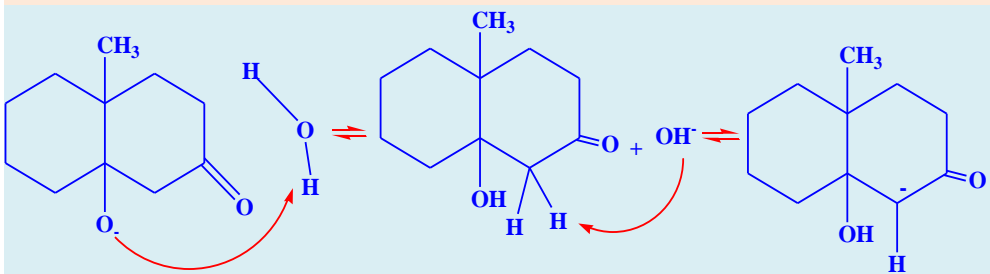
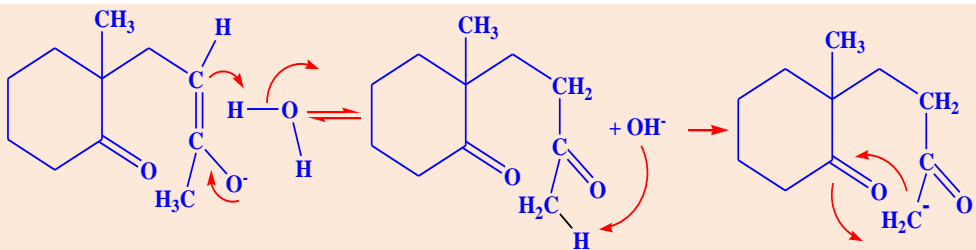
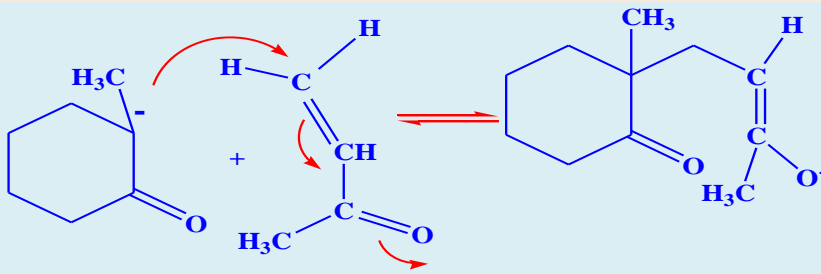
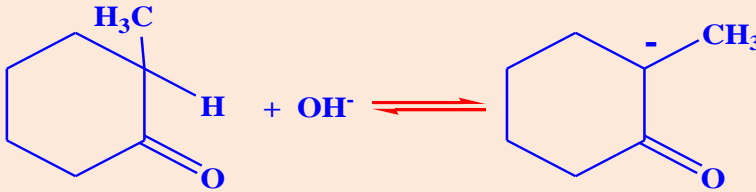
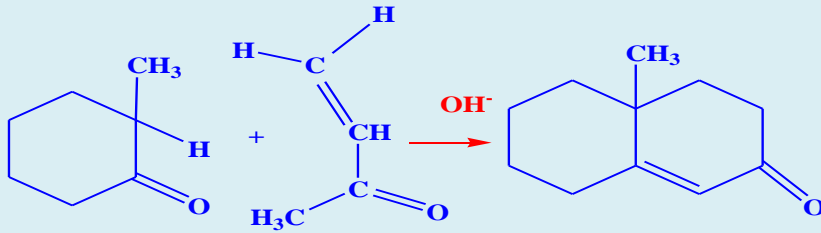
.Unsaturated Carbonyl

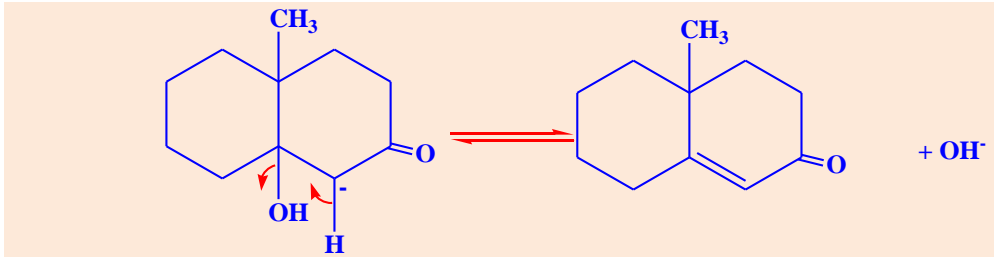


مثال :



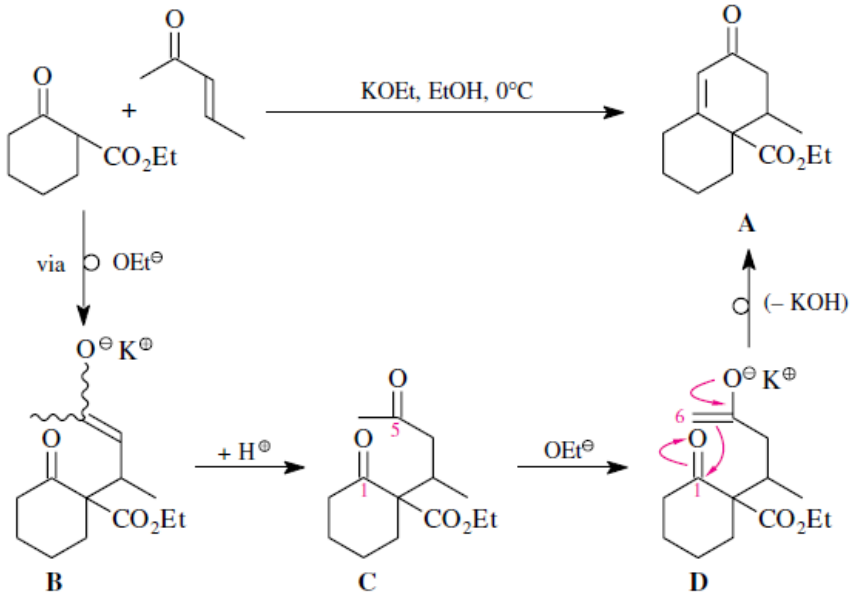
I-4-1- تفاعل تحليق روبنسن Robinson





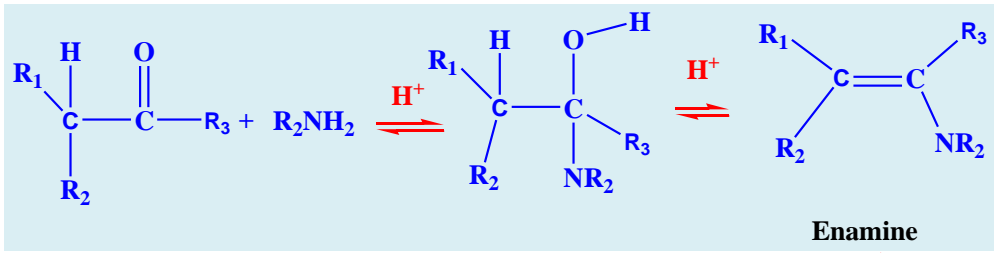
مثال 2:

تفاعل Tandem

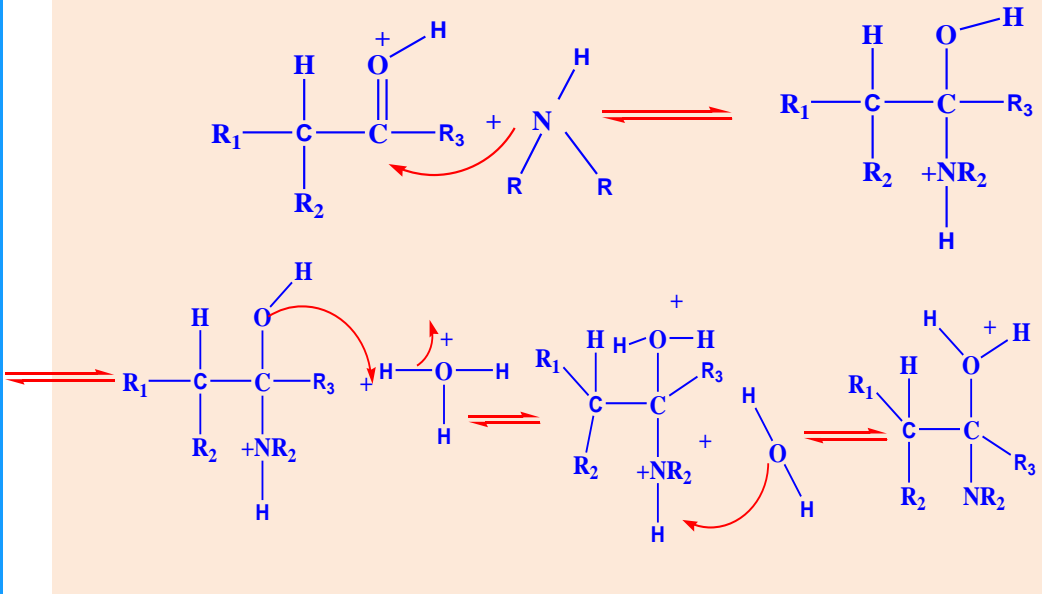
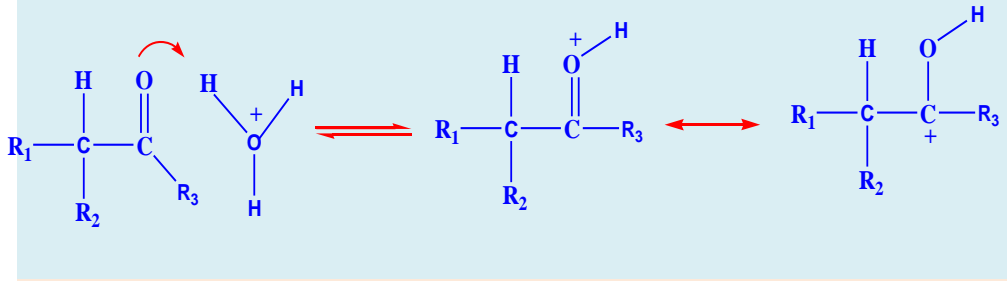


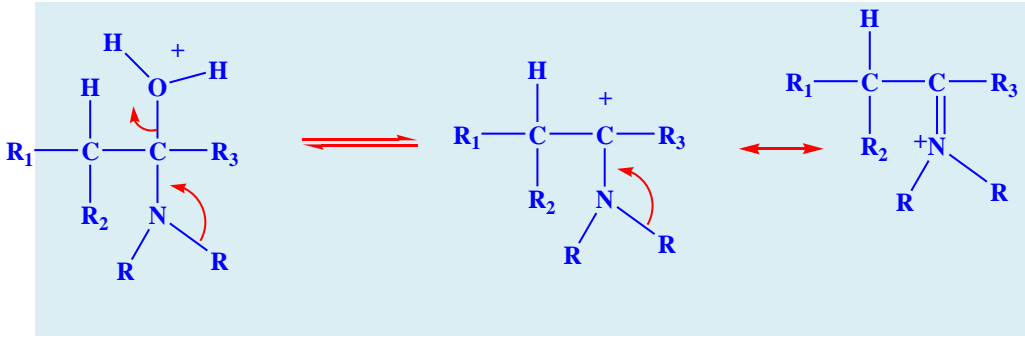
4-I-2- تفاعل اضافة ميكائيل بالايينامين

● تفاعل تشكل الينامين:

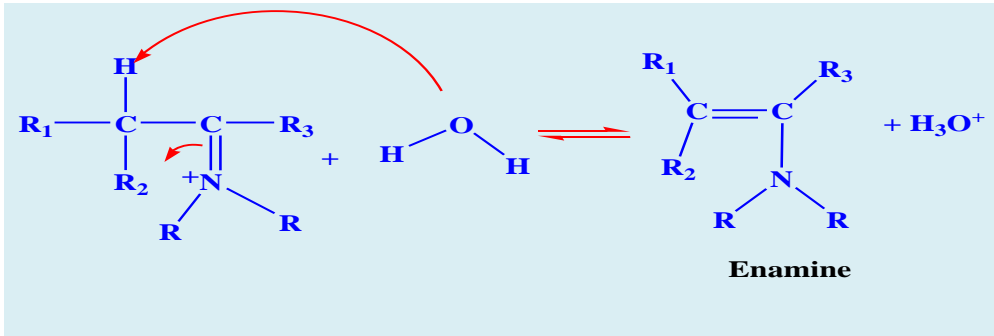


-آلية التفاعل:

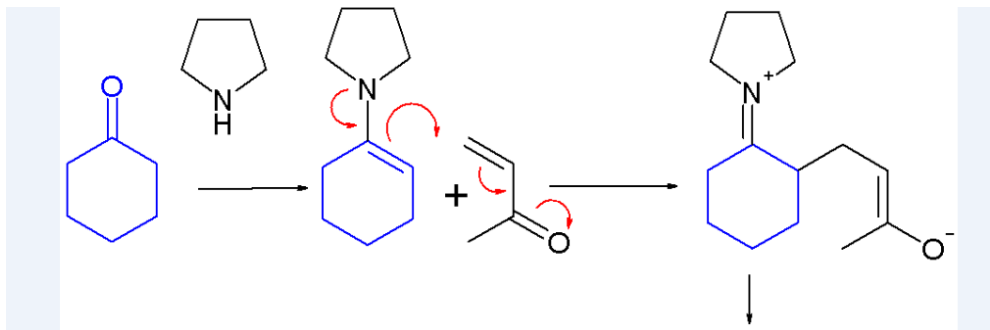


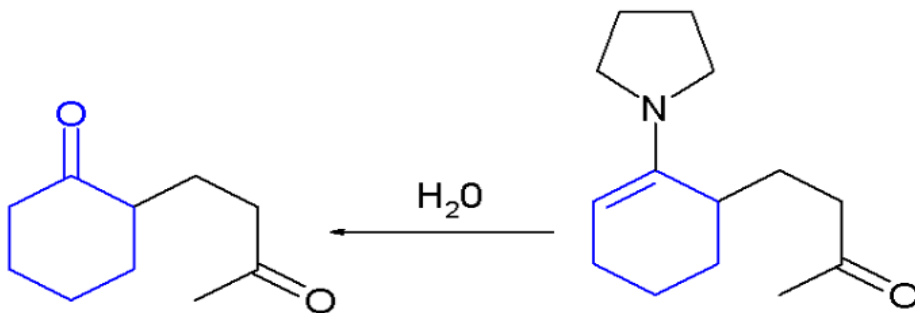


يتم حذف الماء



3-4-I - تفاعل Stork :

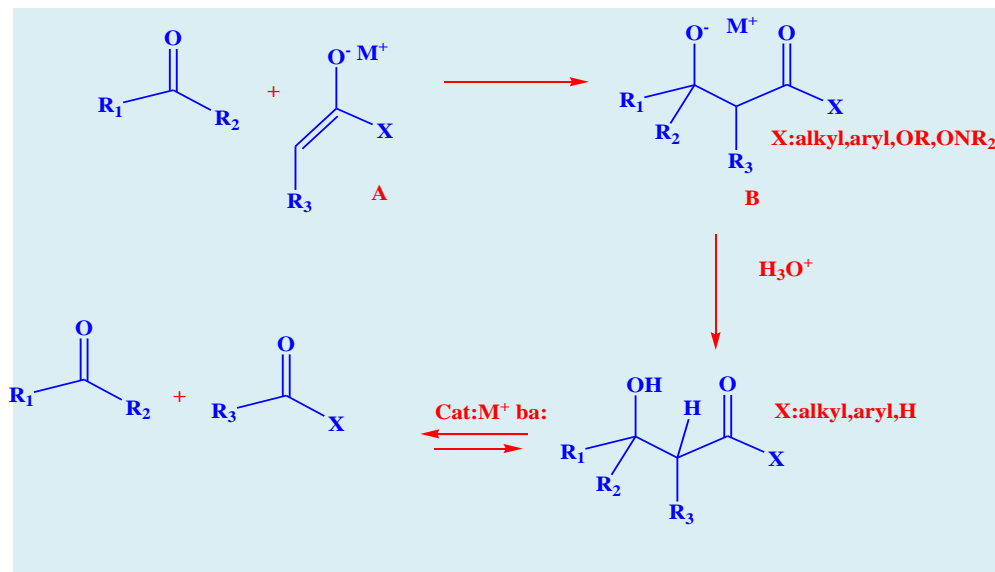




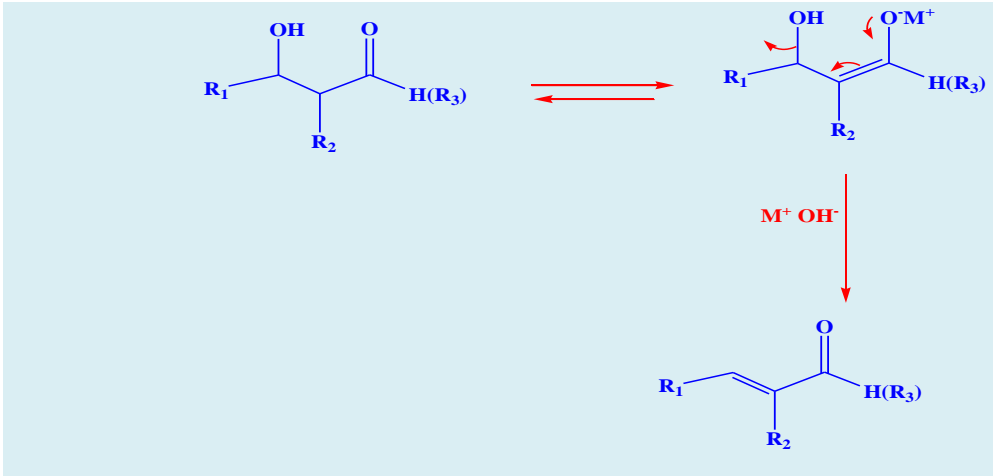
5-I - تفاعل تكاثف الالدول :

هو تفاعل بين مركبان كربونيليان حيث أحدهما يلعب دور النيكلوفيل بينما الاخر دور الالكتروفيل.

تفاعل الالدول الذي يؤدي الى β -hydroxycarbonyl يسمى تفاعل اضافة الالدول .

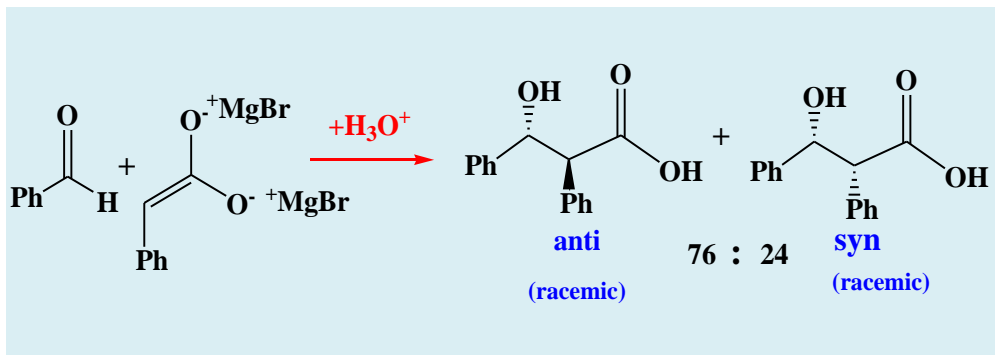


ان تفاعل اينولات A على الكربونيل تفاعل ناشر للحرارة بغض النظر على نوع الاينولات المشتقة من الكيتونات -استر اميد الدهيد يرجع السبب للايون M^+ جزء من الناتج B , يمكن انتاج مباشرة β -hydroxy carbonyl بتفاعل مركبين كربونيليين بوجود حافز MOH. اما التفاعل الذي يقود الى كربونيل غير مشبع يسمى تفاعل تكاثف الالدول.



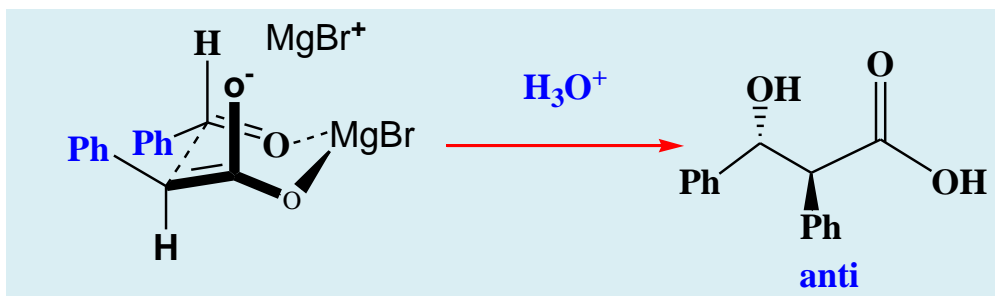
5-I-1- المراقبة الفراغية لتفاعل اضافة الالدول :

-تفاعل Ivanov

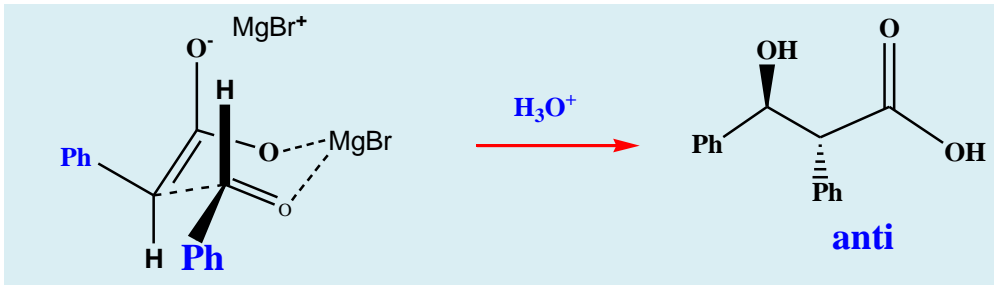


هذا التفاعل تفاعل اضافة اينولات الكربوكسيلات على الالدهيد فنحصل على تماكبات ضوئية بنسب 76:24, تفسر الحالة الانتقالية لـ Zimmerman–Traxler هذه النسب كما يلي:

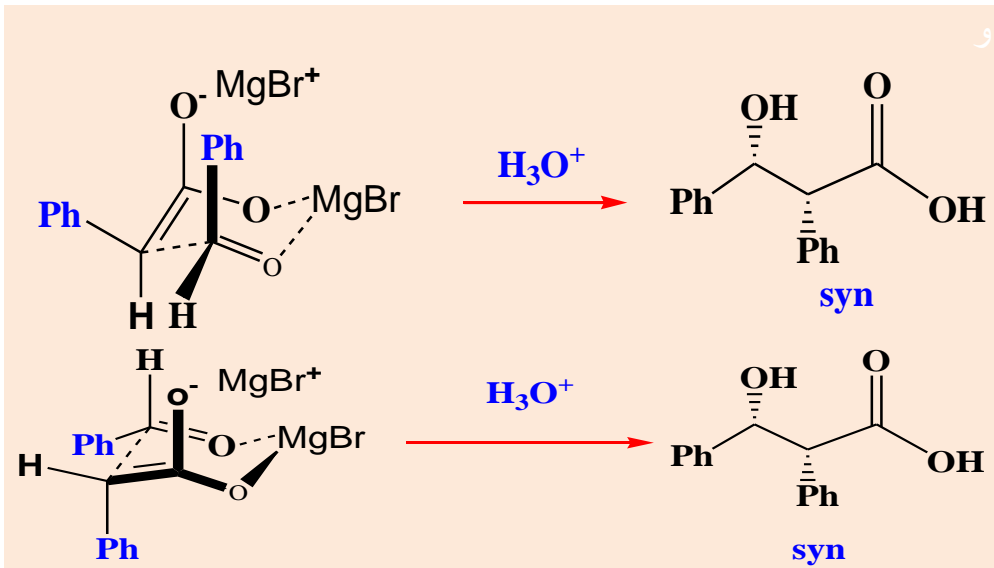
(1)-جهة re - PhCHO مع
جهة re - enolate



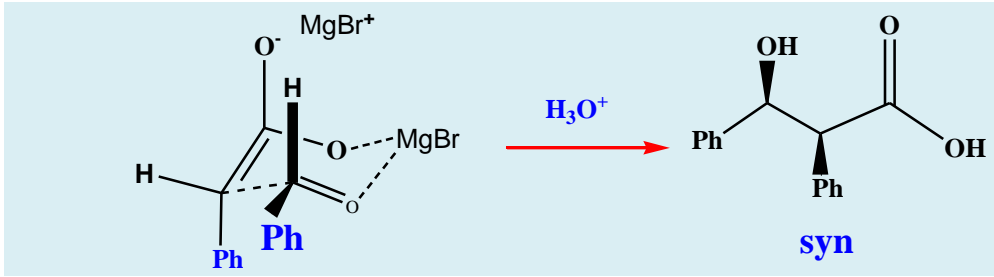
(2)- جهة si - PhCHO مع
جهة si - enolate



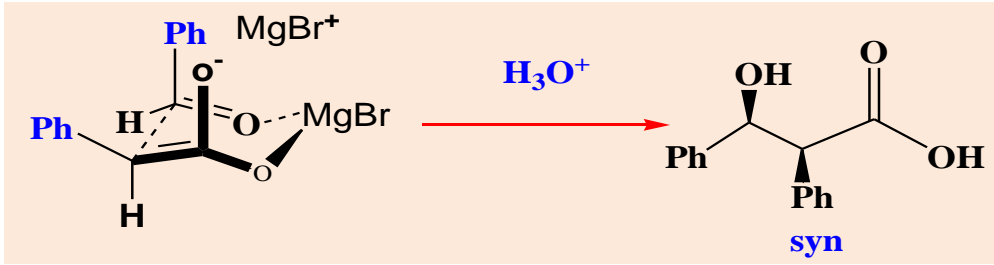
(3) - جهة re - PhCHO مع
جهة si - enolate



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



و



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