كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : الثالثة/نظري/د.سمر

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

كيمياء عضوية (٤) د. سمراء شعر

عنوان المحاضرة : تفاعلات الإرجاع (١)

تفاعلات الإرجاع : هي التفاعلات التي يحدث فيها نزع بالالكترونات ونقصان في رقم الأكسدة ، حيث يتم تشكل رابطة C-H وخسارة رابطة C-C مثل C-O ، C-N ، C-L .

الطرق المتبعة في الإرجاع :

١- الإرجاع بالهيدريدات المعدنية .
٢- الإرجاع باستخدام المعادن .
٣- الهدرجة الوسائلية.

أولاً- الإرجاع بالهيدريدات المعدنية :

يمكن للهيدريدات المعدنية المختلفة مثل : هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$ ، وبورو هيدريد الصوديوم $NaBH_4$ ، ومركبات البوران مثل BH_3 ، B_2H_6 ، R_2BH ، أن تمنح شاردة الهيدريد السالبة (H^-) التي تلعب دور النكليوفيل وفق مايلي :

١- يمكن لهيدريد الليثيوم والألمنيوم ($LiAlH_4$) أن يرجع جميع المجموعات الوظيفية تقريباً (باستثناء الأكلينات والألكانات) . فيرجع الهالوجينات والكيتونات والإسترات إلى الكحولات الموافقة ، وكذلك يرجع الأميدات والنتريلات إلى الأمينات .

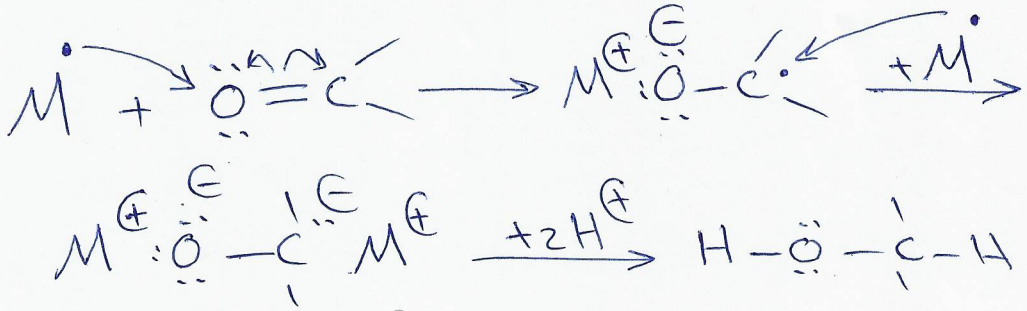
2 - يمكن لبورو هيدريد الصوديوم ($NaBH_4$) أن يرجع الكيتونات والألدهيدات إلى الكحولات المواقفة بينما لا يستطيع إرجاع الاسترات والأميدات والأمينات.

3 - يمكن للمركب BH_3 (أو أحد مشتقاته المستبدلة مثل (R_2BH)) أن يرجع بسهولة عالية الحمض الكربوكسيلي، كما يمكنه أن يرجع الألكينات والألكاينات.

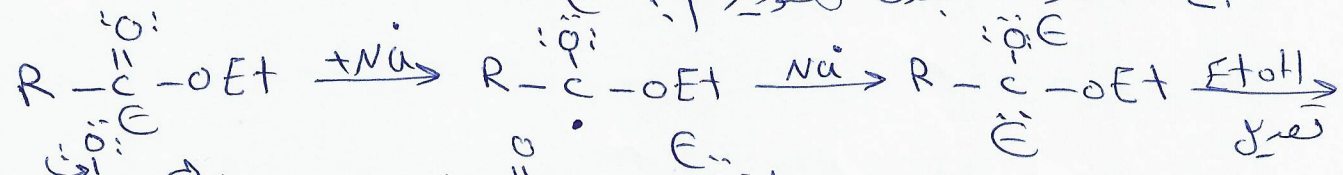
ثانياً: الإرجاع باستخدام المعادن:

تعد هذه الطريقة من أقدم طرق الإرجاع والتي يستخدم فيها المعدن كمصدر للإلكترونات. وتتم باستخدام الكحول أو الأمينات كمحلات، حيث يقدم المحل البروتون المطلوب.

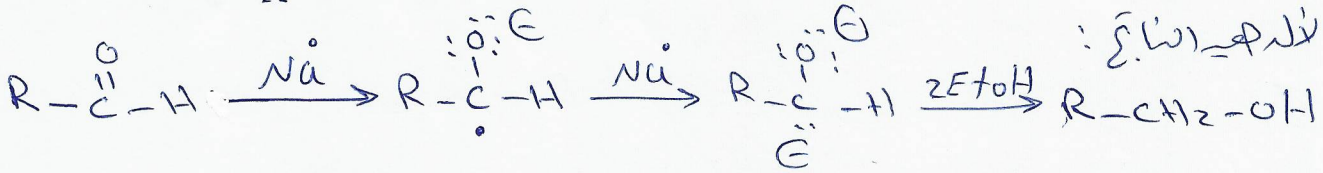
ومن أهم الأمثلة على هذه الطريقة إرجاع مجموعة الكربونيل باستخدام المعادن القلوية كما يلي:



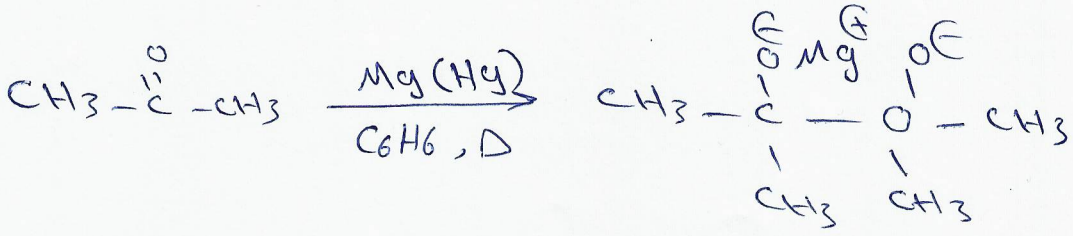
مثال: إرجاع الاسترات بمعدن الصوديوم:

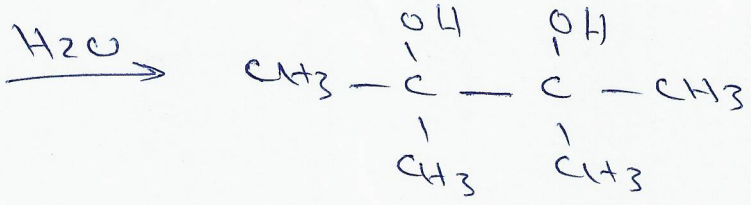


يمكن الألدهيد الناتج:



وفي حال إجراء التفاعل مع معدن الألمنيوم أو الزنك أو المغنزيوم والتي تحتوي على شحنة ملغنة (معدن مع زئبق)، بوجود محلات لابروتونية (أي عدم وجود مصدر للبروتونات اللازمة للتفاعل)، فنحصل بالمرحلة النهائية ينتج من خلال ديول ثم تفاعل بزنة حمض ي البيناكول.

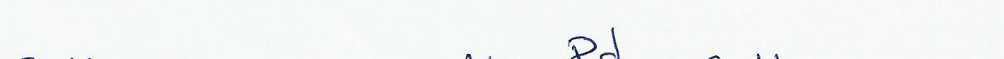




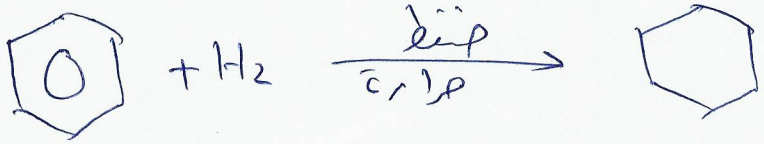
بيناكول

ثالثاً- المرحلة الوسطية :

تتم بإضافة الهيدروجين إلى الروابط الثنائية أو الثلاثية بوجود محفزات معدنية مثل حبيبات البلاتين أو البلاديوم أو النيكل.



* بالنسبة لمرحلة الحلقات العطرية (البنزين) فتحتاج شروط قاسية من ضغط وحرارة وكمية كبيرة من الهيدروجين (بسبب ثبات الحلقة العطرية بفعل ظاهرة الرنين)، وتؤدي هذه المرحلة لأعطاء مشتقات الحلقة السادسة.



أهم تفاعلات الإرجاع :

١- إرجاع الألكينات والألكاينات :

ترجع بالمرجعة المساعية أو البورانات .

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_3CH=CHCH_3$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[Pd]{H_2} CH_3-CH_3$$

٢- إرجاع الكحولات :

ترجع بالمرجعة المساعية أو هيدريد ثلاثي بوتيل القصدير $(C_4H_9)_3SnH$ إلى الألكانات .

$$RCH_2OH \xrightarrow[H_2\ ,Ni]{\text{مرجعة مساعية}} R-CH_3$$

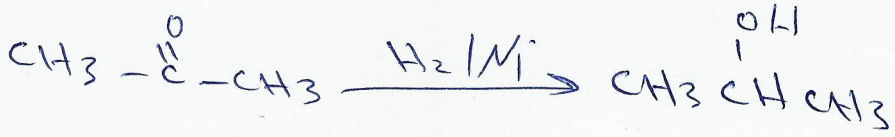
٣- إرجاع الألدهيدات والكيتونات :

أ- الإرجاع إلى الكحولات :

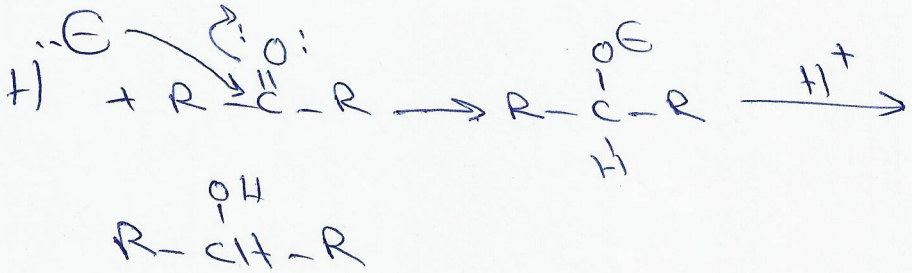
ترجع الألدهيدات إلى الكحولات الأولية أما الكيتونات فترجع إلى الكحولات الثانوية ، ويتم ذلك بواسطة المرجعة المساعية أو هيدريدات المعادن مثل $LiAlH_4$ أو $NaBH_4$ وفق مايلي :

* الإرجاع بواسطة المرجعة المساعية :

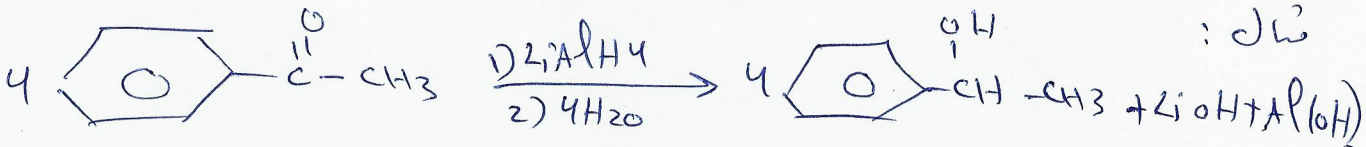
$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2CH_2OH$$



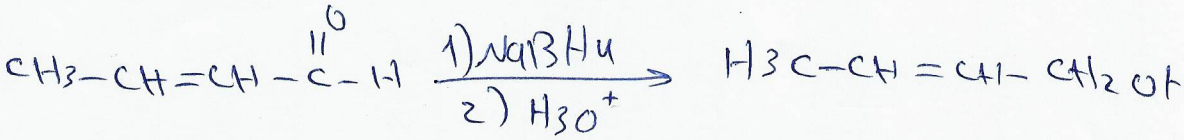
* الارجاع بواسطة هيدريدات المعادن :



مثال :



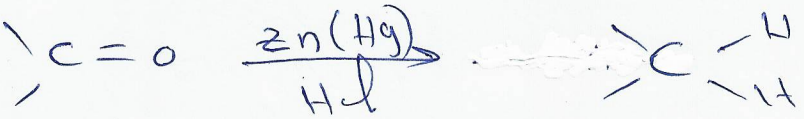
ومن الكواشف المرجعة شيوعاً عادة بورو هيدريد الصوديوم NaBH4 حيث يرجع الالدهيد والكيتونات بسرعة دون أن يؤثر على روابط المضاعفة، فلاناً لبقية الكواشف المرجعة، مما يجعله يتمتع بانتقائية جيدة جداً.



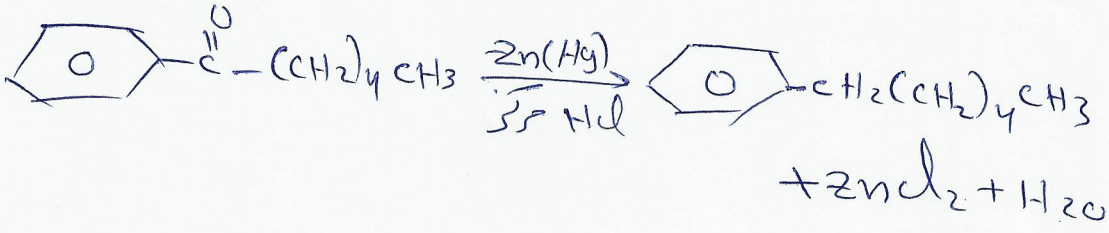
ب- الارجاع إلى الهيدروكربونات :

يمكن ارجاع الالدهيدات والكيتونات إلى الهيدروكربونات وفق العوامل المرجعة التالية :

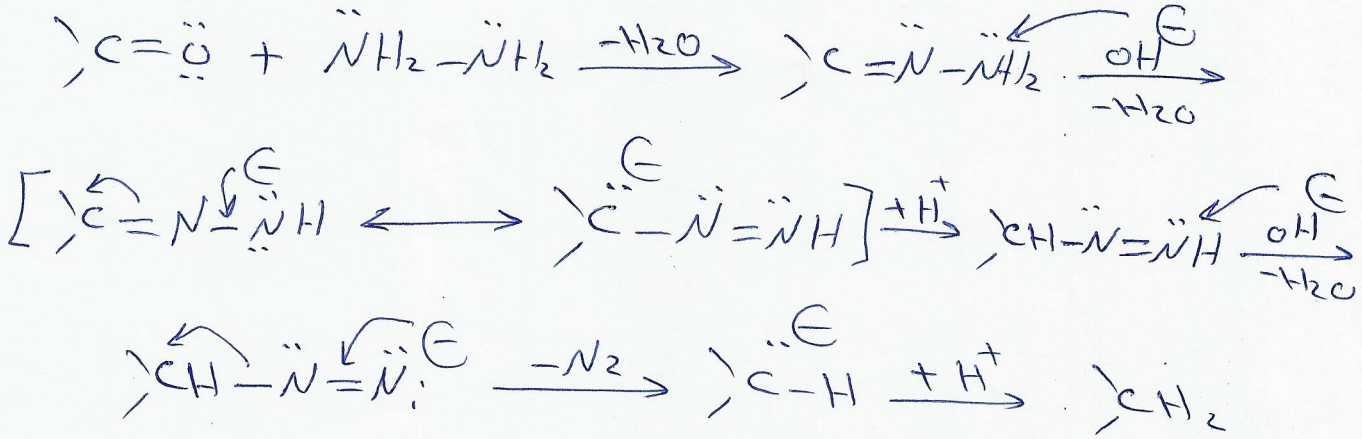
أ- باستخدام ملغمة الزنك والزئبق وبوجود حمض كلور الماء. ويسمى هذا التفاعل بتفاعل كليمنسن.



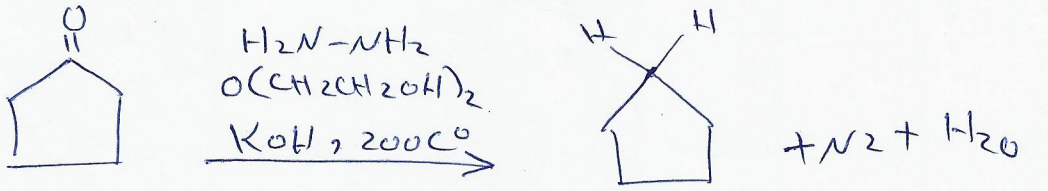
مثال:

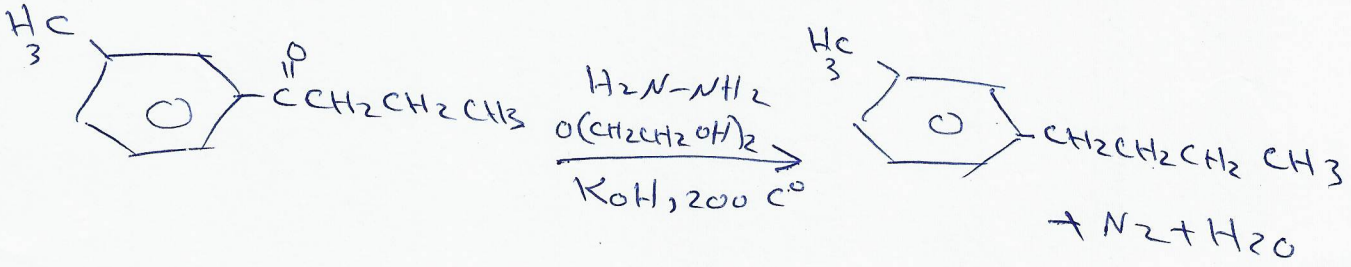


ج- باستخدام الهيدرازين في وسط قلوي، يمر هذا التفاعل بـ دولف-كيشنر بإعطاء النواتج وفق الآلية التالية:



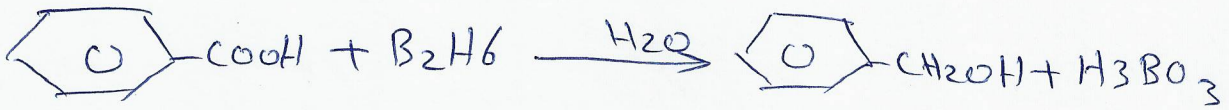
مثال:





٤- إرجاع الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها:

أ- يتم إرجاع مجموعة الكربوكسيل إلى الكحول وذلك باستخدام البوران B_2H_6:



مكتبة A to Z