كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

مكتبة A to Z للخدمات الجامعية

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : السابعة/نظري/د.سمر

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Z مكتبة

٤

2026

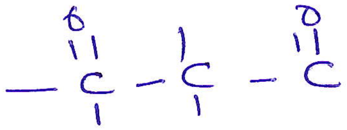
كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

د. عمر دقر

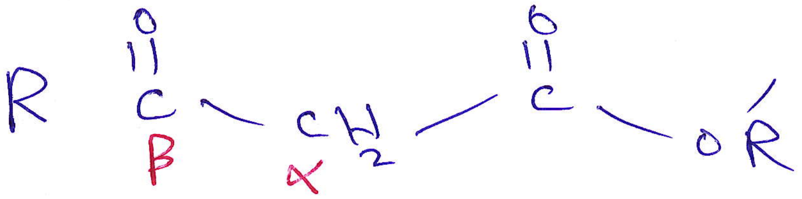
عنوان المحاضرة:
إنولات الاستر -١-
(إستر أسيتو أسيتيك)

مركبات ثنائية الكربونيل: هي المركبات المحتوية على مجموعتين كربونيل مفصولة بذرة كربون



وتعد إنولات الاستر من الكواشف الهامة في الاصطناع العضوي وسندرسها من المشتقة من β-كيتو الاسترات حيث تُعرّف

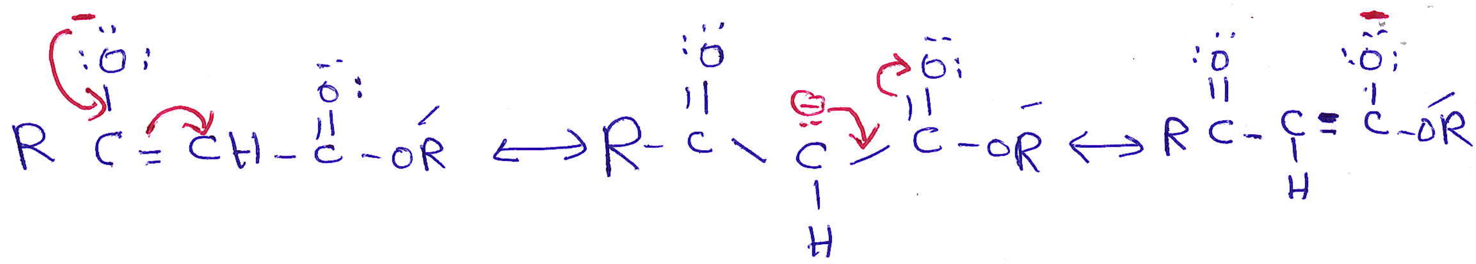
β-كيتو الاسترات: مركبات تحتوي على زمرة كيتونية في الموقع β بالنسبة للزمرة الاسترية:



إن البروتون المرتبط بذرة الكربون في β-كيتو الاستر حمضي نسبياً وهذا يوضح سهولة فقد هذا البروتون ليعطي في النهاية شاردة الإنولات.

وبما أن ذرة الكربون محصورة بين زمرتين كربونيليتين ساحبتين للالكترونات لذلك يكون الكربانيون المتشكل ثابتاً جداً.

تمكن تمثيل عدم التموضع الالكتروني في الأيون المتشكل من β-كيتو الاستر بالصيغ الطنينية التالية:



سيكون محور الدراسة هو:

أ- تحضير وخواص β-كيتو الاسترات

2- دراسة تطبيقاتها في الاصطناع العضوي

- تحضير β-كيتو الاسترات:

تحضر وفق تكاثف كلايزن حيث تخضع الاسترات عند معاملتها بأسس ألكوكسيدية إلى تكاثف ذاتي ثم يتم اضافة محلول حمضي إلى المزيج ⇐ سيتشكل كيتو الاستر والغول:

$$2\,RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR' \xrightarrow[2)\,H_3O^+]{1)\,NaOR'} RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{R}{\underset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR'$$

أمثلة:

- تحضير المركب (استر أسيتو أسيتيك)

ايثيل أسيتو أسيتات

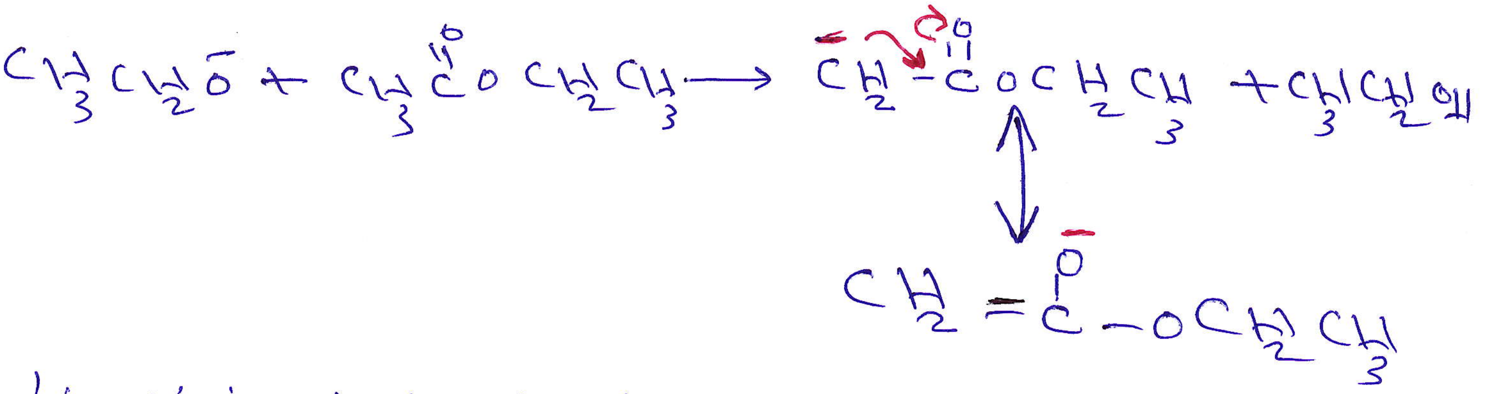
ايثيل -3- أوكسو بوتانوات

المعادلة العامة للتحضير: يحضر من تكاثف كلايزن لـ ايثيل أسيتات بوجود ايتوكسيد الصوديوم

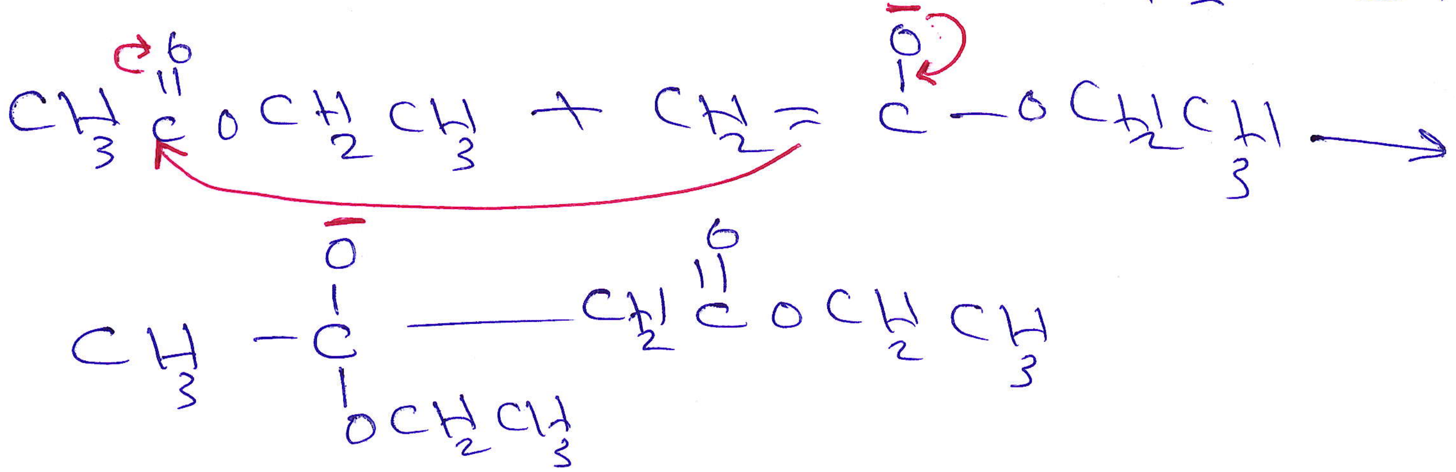
$$2\,CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3 \xrightarrow[2)\,H_3O^+]{1)\,NaOCH_2CH_3} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$$

الآلية العامة لتحضير المركب ايثيل اسيتو اسيتات :

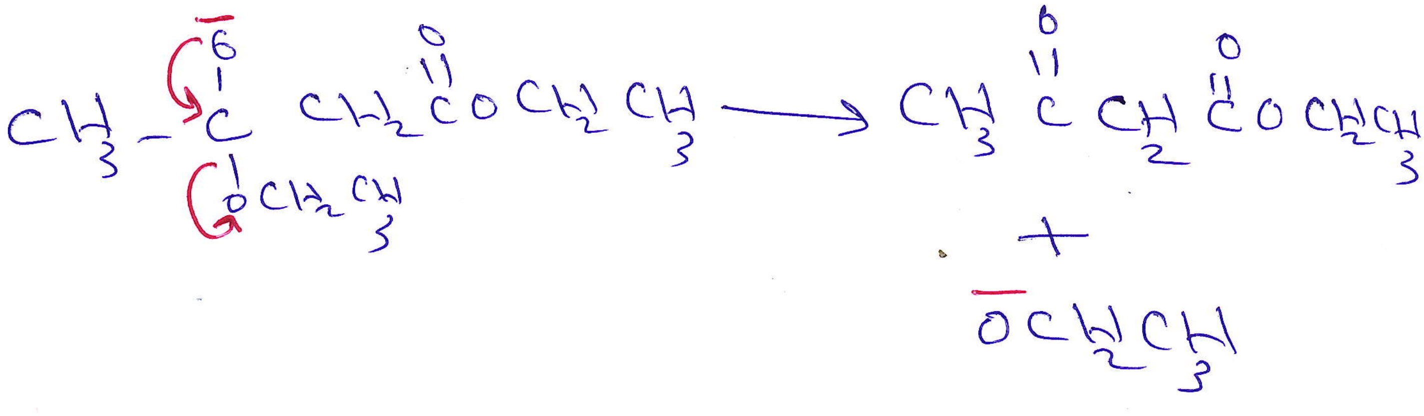
1- المرحلة الأولى : تقوم ايثوكسيد الصوديوم تنزع بروتون ذرة الكربون α لـ ايثيل اسيتات وتتشكل شاردة الانولات الثابتة بالطنين :



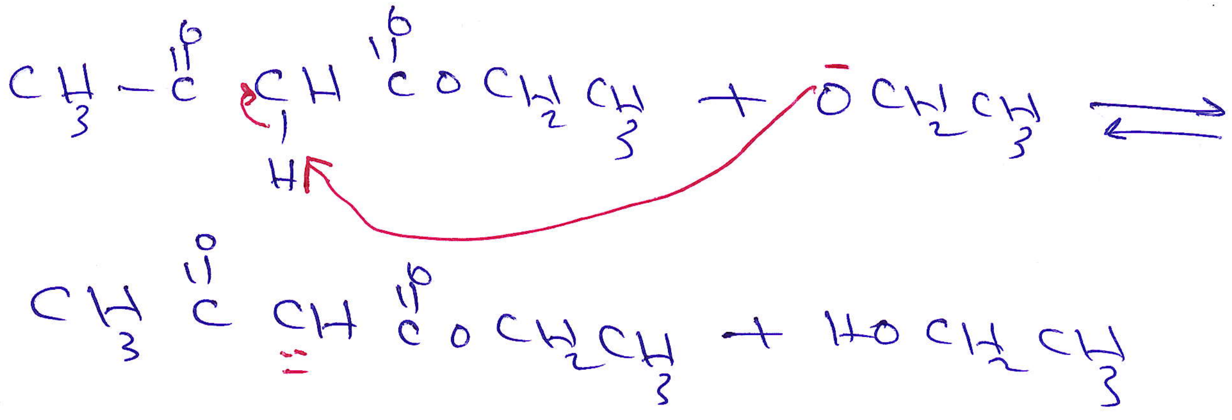
2- المرحلة الثانية : تخضع شاردة الانولات إلى الاضافة النيكليوفيلية مع جزيئة الاستر الثانية وتتشكل وسطية رباعية الوجوه الجهد الشاردي :



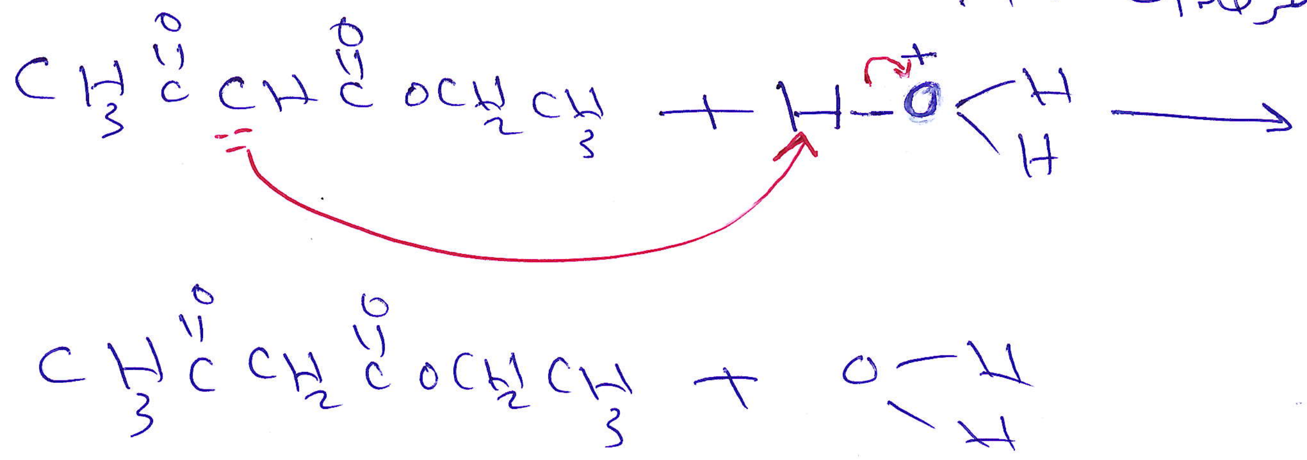
3- المرحلة الثالثة: تتحطم الوسطية السابقة وتنفصل شاردة الايتوكسيد وتتجدد الزمرة الكربونيلية لتتشكل β- كيتو استر :



4- المرحلة الرابعة: يتم حذف بروتون من C-2 للمركب β-كيتو استر

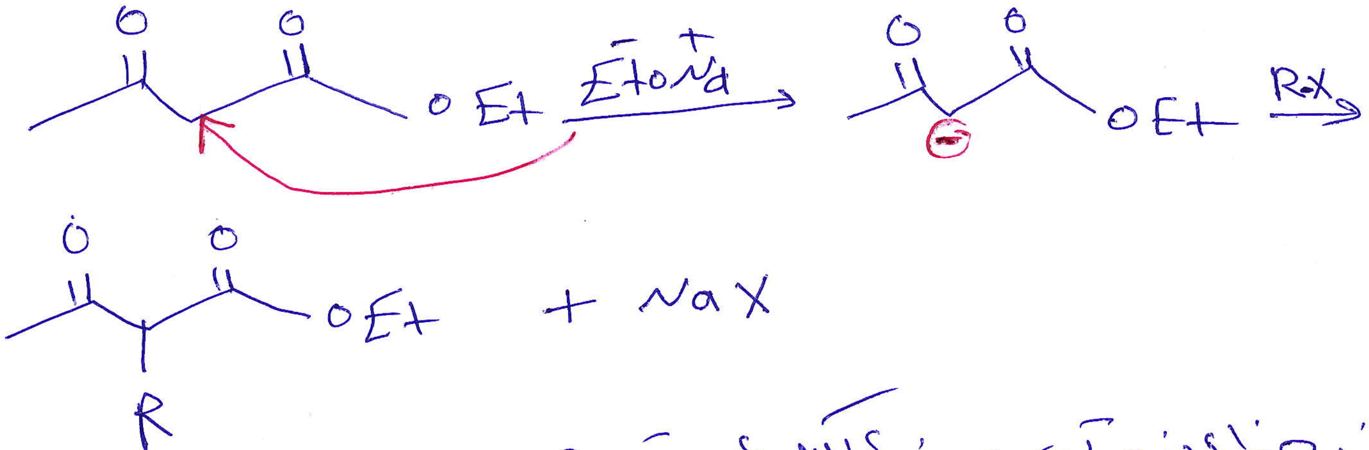


5- المرحلة الخامسة: اضافة الحامض الى المزيج

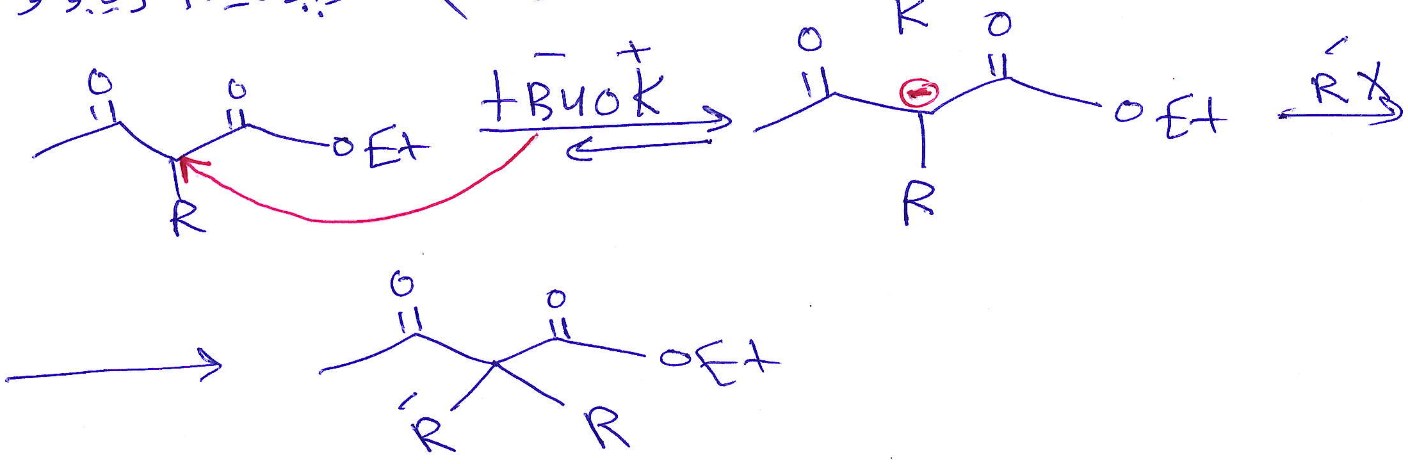


يستخدم هذا الاصطناع لتحضير مركبات ميثيل كيتون المستبدلة أو لتحضير كيتونات تحوي زمرة ألكيل في الموقع α بالنسبة لزمرة الاستر حيث يمكن أن يكون هناك استبدال أحادي أو ثنائي

تكون مجموعة الميثيلين الواقعة بين مجموعتي الكربونيل ذات نشاط كيميائي ومن السهل اجراء تفاعل الألكلة لها.



ونلاحظ أن مركب مونو ألكيل أسيتو أسيتات لا يزال يملك هيدروجين حامضي وبالتالي يمكن اجراء عملية الألكلة ثانية باستخدام أساس أقوى من ايتوكسيد الصوديوم وهو بوتاسيوم ثري بوتوكسيد



حيث تتم الآلية وفق ما يلي :

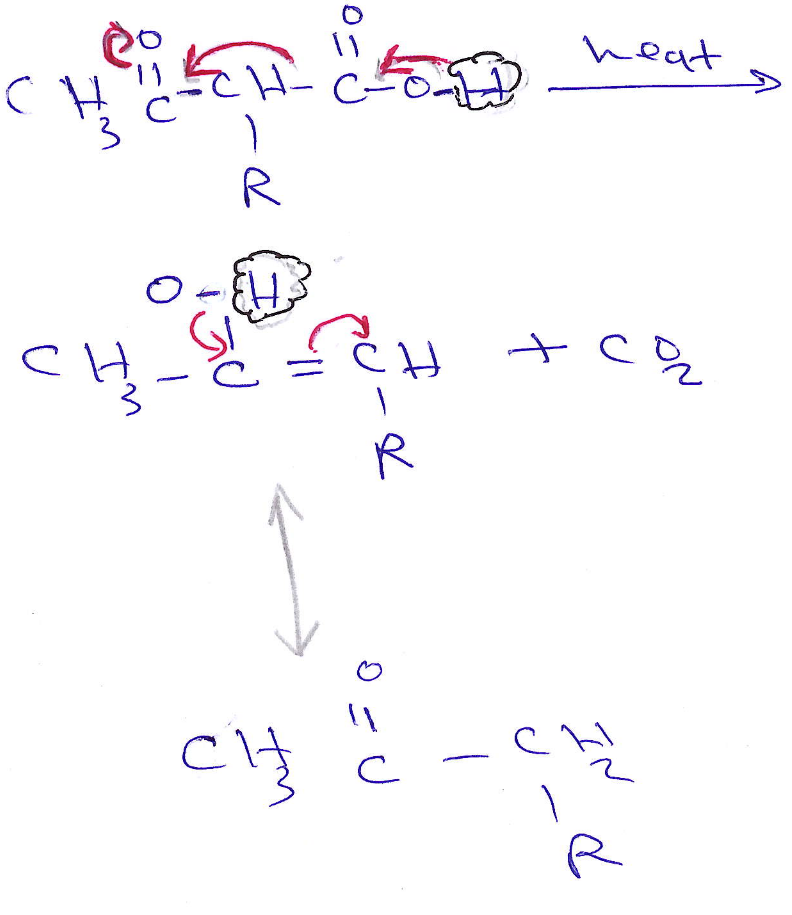
أ- تقوم ألوكسيد الصوديوم بنزع بروتون [illegible] زمرة الميثيلين (CH_2)
أو بروتونات الكربون α بالنسبة لزمرة الاستر معطياً شاردة
الانولات النشيطة التي تحتاج للألكلة:

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3 \xrightarrow[2):\ R-X]{1):\ Na^+\bar{O}Et} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{R}{\underset{|}{CH}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$$

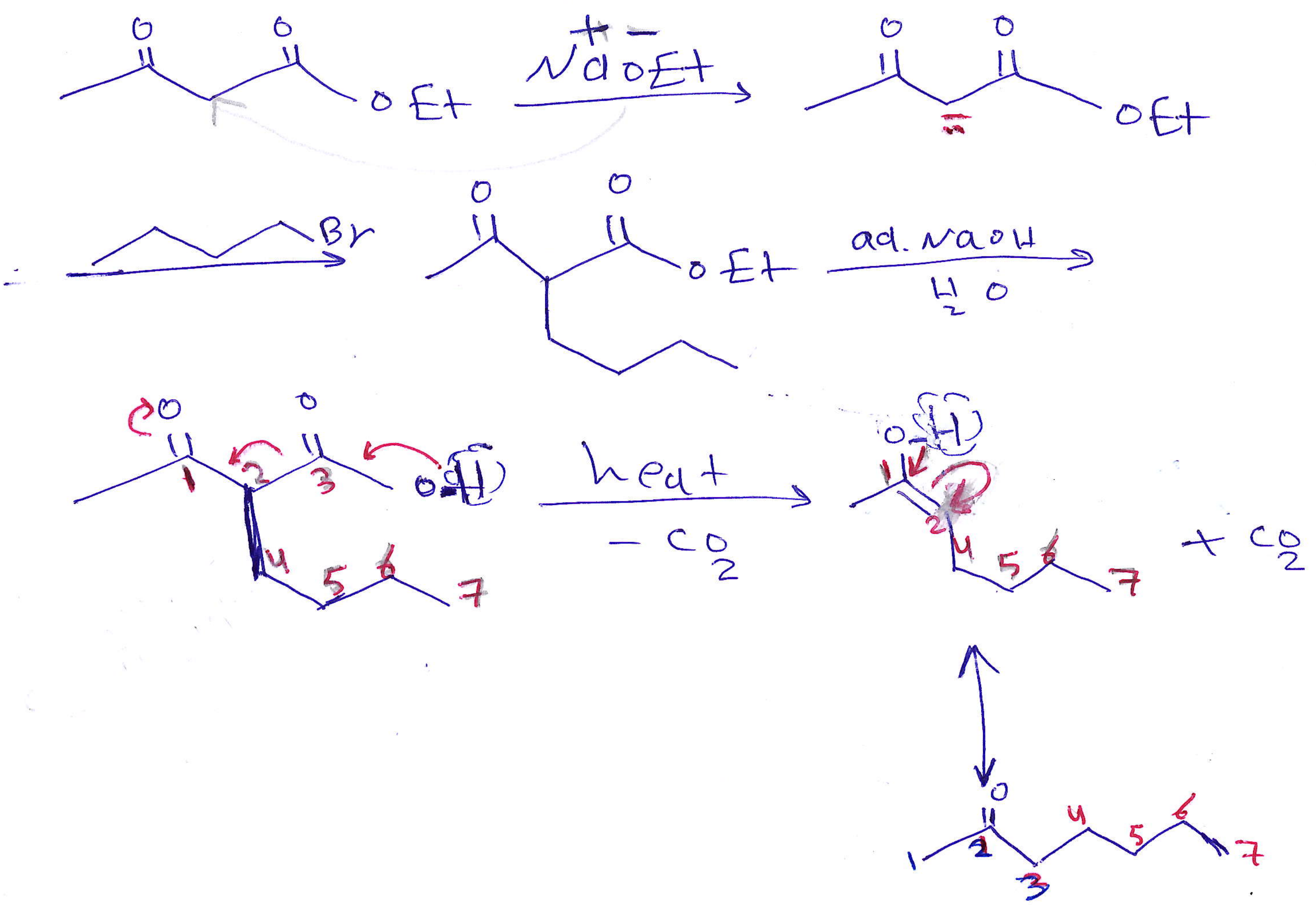
2- تتم الحلمهة بوساطة حمضية أو قلوية لإعطاء الحمض الكربوكسيلي الموافق.

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{R}{\underset{|}{CH}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3 \xrightarrow[H^+ or \bar{O}H,\ \Delta]{H_2O} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{R}{\underset{|}{CH}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + C_2H_5OH$$

3- تتم نزع الزمرة الكربوكسيلية وتشكل كيتون مستبدل:



احضـﻨا ع المركب 2_هيبتانون انطلاقاً من المركب استر استيو اسيتيل :



2-Heptanone