

## انقلاب فعالية المركبات الكربونيلية باستخدام مركبات الكبريت العضوية

الدكتور عبد الكريم الحمد\*

(تاريخ الإيداع 10 / 6 / 2018. قُبِلَ للنشر في 10 / 9 / 2018)

### □ ملخص □

استخدمت مركبات الكبريت العضوية في انقلاب فعالية المركبات الكربونيلية، حيث تحث الذرات الغير متجانسة المرتبطة في السلاسل العضوية فعالية محددة لذرات الكربون في المركب المدروس، تكون الذرات الغير متجانسة أكثر كهربية من الكربون (-I effect)، وتأثيرها الميزوميري المانح (+M effect) يساهم في تثبيت الشحنة الموجبة على ذرة الكربون المجاورة ذات الطبيعة الآخذة. .  
تهاجم الكواشف النيكلوفيلية المواقع  $C^{1,3,5...}$  في المركبات الكربونيلية. بينما تهاجم الكواشف الالكتروفيلية المواقع  $C^{2,4,6...}$ ، يتم تغيير الطبيعة الالكترونية للمواقع سابقة الذكر عن طريق تحويل زمرة الكربونيل الى زمرة اسيل تكون فيها ذرة الكربون ذات طبيعة مانحة. بعد إجراء التحولات السابقة من الضرورة أن يكون تفاعل إعادة تشكيل زمرة الكربونيل سهلاً. أطلق D.Seebach على ما تمثله العمليات السابقة مصطلح كلمة umpolung.

الكلمات المفتاحية: انقلاب القطبية. نكلوفيل. اليكتروفيل

\*أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

## Inversion of Reactivity (umpolung) of Carbonyl Compounds Using Organosulfur Compounds Reagents

Dr.abdel karim Al-Hamad\*

(Received 10 / 6 / 2018. Accepted 10 / 9 /2018)

### □ ABSTRACT □

Organosulfur compounds have been exploited to reverse the reactivity of carbonyl compounds. The heteroatom produces a reactivity pattern in a carbon skeleton. Its electronegativity, being greater than that of carbon (-I effect) and its ability to stabilize an adjacent positive charge (+M effect) makes the sites susceptible to be attacked by reagents possessing a given "philicity".

Nucleophiles attacks the odd C atoms ( $C^{1,3,5...}$  attack) whereas electrophiles attacks the even C atoms ( $C^{2,4,6...}$  attack) of the carbonyl compounds. If the reactivity of a carbonyl could be reversed, the acyl carbon would become nucleophilic, and if this transformation can be accomplished, the carbonyl should be regenerated. Seebach termed this process "umpolung".

**Key words:** umpolung. Electrophiles. nucleophiles

---

\* Associate professor.Department of chemistry.Faculty of science.Tishreen university.Lattakia.Syria

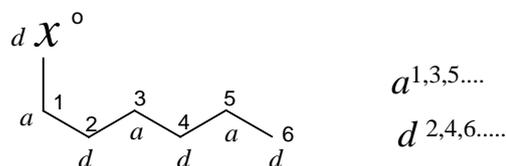
## مقدمة :

تتميز ذرات الكربون  $C^{1,3,5...}$  في السلسلة العضوية  $X(C)_nL$  بخصائص مستقبلية donor acceptor properties وذلك بصورة معاكسة للذرات  $X \square C^{2,4,6...}$  ذات الخصائص المانحة للالكترونات donor properties وذلك بالنظر للفعالية العادية . normal reactivity . الجديد هو إمكانية التغير الكامل في الطبيعة الألكترونية لعناصر السلسلة الكيميائية بحيث يصبح المانح آخذاً، والذرة المستقبلية مانحة . كان أول من كتب في هذا الموضوع E.J.Corey [1] ودعى العملية بقلب الفعالية الكيميائية Inversion of reactivity كما وضع ست طرق لتحقيق التغير المنتظر في الفعالية "Symetrization of reactivity"، كما استخدم D.A. Evans [2] انقلاب الألفة الألكترونية Charge affinity inversion تعبيراً مفضلاً عن التغير في الخصائص الألكترونية للذرات، أما D.Seebach [3] فقد قام بإدخال الكلمة الألمانية Umpolung كتعبير مفضل عن تلك الظاهرة . إضافة لذلك فقد قام هذا الباحث بتطبيق هذه النظرية مستخدماً مركبات عضوية مرتبطة بذرات غير متجانسة عديدة . قبل دراسة طرائق انقلاب الفعالية، لابد من معرفة بعض المسلمات والإشارات المستخدمة في مجال البحث أثناء التطرق للحالات التركيبية الحاصلة وفق مبادئ انقلاب الفعالية .

## المسلمات والتسميات : Postulates and Nomenclature

1-تحصل معظم التفاعلات العضوية التي يتم بنتيجتها تحطيم وإعادة تشكيل للروابط الكيميائية بصورة قطبية شاردية polar وتتم بين وحدات بنائية Synthons سواء كانت نيكليوفيلات مانحة للالكترونات nucleophile or donor (d) ومراكز الكتروفيلية مستقبلية للألكترونات electrophile or acceptor (a).  
2-تحتوي معظم المركبات العضوية موضوع الدراسة على ذرات غير متجانسة ( Hetroatoms أو كسجين، آزوت، كبريت ....) بصورة زمر وظيفية مختلفة .  
3-تفرض الذرات الغير متجانسة المرتبطة مع ذرات الكربون نمطاً متميزاً من الفعالية الكيميائية لكل ذرات الهيكل العضوي فالذرات  $C^{1,3,5...}$  ذات خصائص الكتروفيلية بينما تملك الذرات  $C^{2,4,6...}$  فعالية نيكليوفيلية، أما الذرة الغير متجانسة فهي ذات خصائص نيكليوفيلية مانحة للالكترونات يشار إليها بالحرف  $d \square$  حيث تمثل الصيغة (1) الفعالية الاعتيادية لذرات الهيكل الكربوني [4] المرتبط بذرة غير متجانسة.

الفعالية الكيميائية الاعتيادية



(1)

$$X = O, N, S, \dots$$

4-تحصل تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلي المضاعف على السلسلة الكربونية في المركب (1) في المواقع

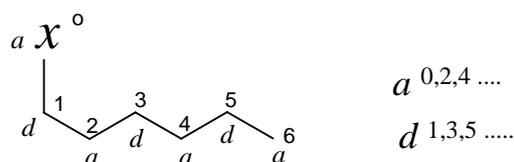


الجدول - (1) تحضير الألدريد  $R-CH_2-CH_2-CHO$

الوحدات البنائية المستخدمة	الكواشف	المراجع
$1-R-CH_2-CH_2-CHO$	كواشف متكافئة $R-CH_2-CH_2-MgX + CH_2O$ <sup>[a]</sup> $\psi C(OCH_3)_3$ <sup>[b]</sup> $\psi CO[N(CH_3)_2]$	[7]
$2-R-CH_2-CH_2-CHO$	كواشف متكافئة $R-CH_2-CH_2-OTos$ $\psi NaCN$ <sup>[c]</sup> $R-CH_2-CHO$ $\psi CH_3$ $\psi OCH$ $\psi P(Ph)_3$ <sup>[b]</sup>	[8]

[a] يتبع التفاعل أكسدة النواتج، [b] يتبع التفاعل حملة للنواتج، [c] يتبع التفاعل إرجاع للنواتج.

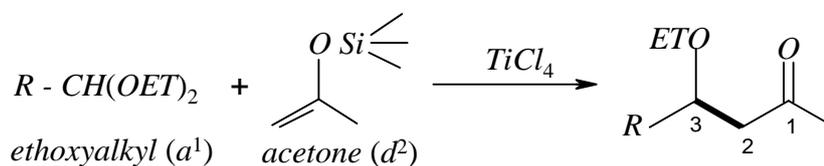
8- يملك المركب العضوي فعالية اعتيادية عندما تماثل بنيته الألكترونية المركب (1)، ويحصل انقلاب في الفعالية Inversion of reactivity (umpolung) عندما تتحول الذرات الآخذة إلى مانحة، والمانحة إلى آخذة وذلك بالمقارنة مع فعالية الذرات في المركب (1)، مثال ذلك (7b,8b) أو كما في المركب (9).  
 الفعالية المعكوسة



(9)  $X = O, N, S, \dots$

تتطابق الفعالية الاعتيادية مع القانون  $d^{2n}$  و  $a^{2n+1}$  مثال التفاعل 1 من الجدول (1).  
 وتتطابق الفعالية المعكوسة مع القانون  $a^{2n}$  و  $d^{2n+1}$  مثال التفاعل 2 من الجدول (1).

9- عند شرح التحولات الكيميائية، تستخدم الأسماء العلمية للوحدات البنائية مع وضع إشارات دلالة الفعالية ويشار للروابط الجديدة بشكل واضح Bold type [9]. مثال .

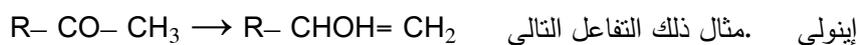


### أهمية البحث وأهدافه:

ان الهدف الاساسي من بحث انقلاب الفعالية هو تحضير مركبات عضوية جديدة لا يمكن تحضيرها اعتمادا على الطرق التقليدية المعروفة.

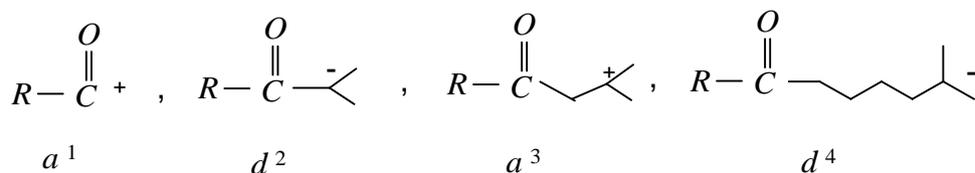
## عكس فعالية المركبات الكربونيلية:

يملك كربون الكربونيل بالحالة الاعتيادية خصائص آخذة والكربون  $\square$  خصائص مانحة وذلك لوجود التوازن الكيتو-

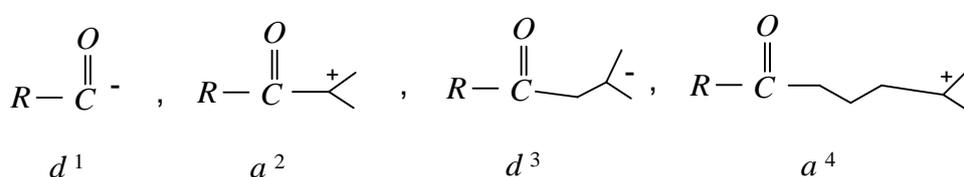


عندما يتم تحويل الذرات الآخذة إلى مانحة في المركب الكربونيلي نقول إن لدينا

Reversal of Reactivity فعلى سبيل المثال المركبات الآتية تملك فعالية اعتيادية .

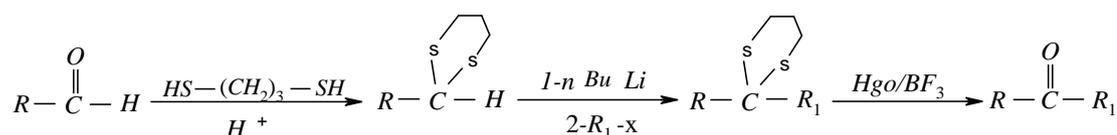


بينما تملك المركبات التالية فعالية مقلوبة :

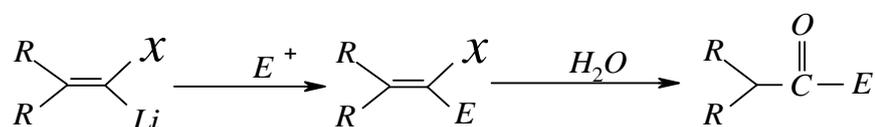


## 1- مكافئات أسيل انيون acyl anion equivalents :

يتم الحصول على أسيل انيون  $d^1$  من تفاعل مشتقات ثنائي ثيان 1-3 dithiane derivatives مع نظامي بوتيل ليثيوم [10]. الذي يقوم بحذف البروتون الأكثر حمضية. بعد ذلك يضاف هاليد الألكيل، وذلك من أجل أكلة كربون الكربونيل ثم يعالج الناتج بحمض لويس وأكسيد الزئبق .



كما تلعب مركبات الكينيل ليثيوم alkynyllithium compounds دوراً مكافئاً لشرسبة أسيل وتؤدي لعكس فعالية زمرة الكربونيل. [11]

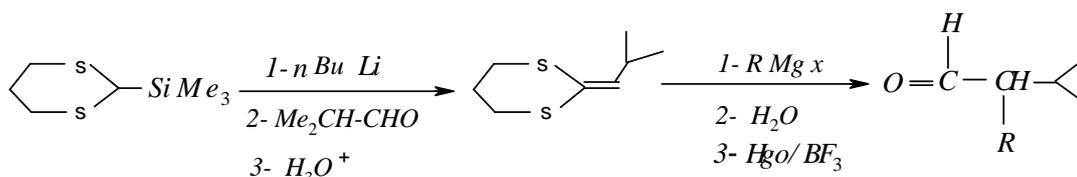


يزداد ثبات الشحنة السالبة فوق ذرة الكربون كلما ازداد صفات المدار s في تهجين ذرة الكربون يسلك الهيدروجين المرتبط بذرة كربون  $sp^2$  سلوكاً حمضياً أكثر من الهيدروجين المرتبط بذرة كربون ذات تهجين  $sp^3$  ، وتزداد الفعالية النيكلوفيلية عند ذرة الكربون [12].  $sp^2$  وذلك عندما تكون  $\uparrow \square x$  .

umpolung equivalent



تحضر هذه المركبات انطلاقاً من 2-trimethylsilyl-1,3-dithiane، يضاف إليها في المرحلة الأولى نظامي بوتيل ليثيوم ومن ثم الألدheid المناسب [13] حيث يتشكل الأوليفين المناسب، الذي تسلك فيه ذرة الكربون □ سلوك آخذ.

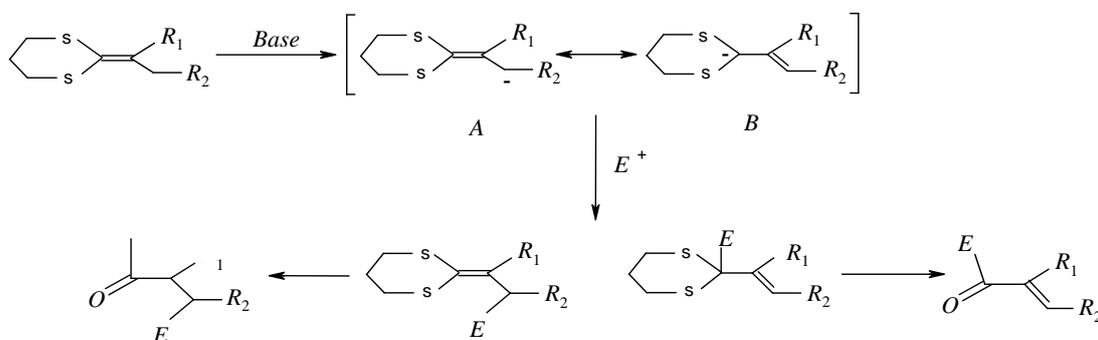


umpolung equivalent



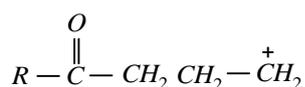
يتم تحويل  $C_{\square}$  إلى مركز مانح للألكترونات بصعوبة وذلك لزيادة المسافة الفاصلة بين تلك الذرة وكربون الكربونيل . يستخدم في هذه الحالة Ketene dithioacetal possesses an allylic Hydrogen معالجة هذا المركب بأساس

Base قوي يعطي شرسبة ثابتة عبارة عن هجين طنيني للصيغتين A و B.



حيث تكون الصيغة الثانية B ثابتة بوجود ذرتي كبريت مجاورتين، أما الصيغة A فتباتها يخضع لطبيعة الزمرة  $R_2$  . ويتطلب وشرط تحقق انقلاب الفعالية لـ  $C_{\square}$  أن تكون  $R_2$  زمرة ساحبة للألكترونات

electron withdrawing group [14] أما الصيغة B فلا تؤدي لانقلاب فعالية  $C_{\square}$ .

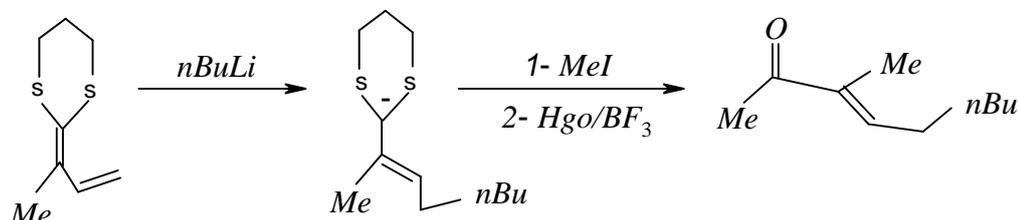


4- المكافئات المعكوسة الفعالية للمركب الوسطي

umpolung equivalent

يتم في هذه الحالة عكس فعالية  $C_4$  وتحويلها إلى مركز آخذ للألكترونات . حيث يستخدم لهذه الغاية [15] كيتين ثنائي

ثيو اسيتات Ketene dithioacetal مع نظامي بوتيل ليثوم. يشترط لنجاح هذه العملية عدم وجود أي هيدروجينات حمضية في المركب. بعد ذلك يضاف هاليد ألكيل وبعدها يتم رفع الحماية عن زمرة الكربونيل .



### النتائج والمناقشة :

بينما فيما سبق أن الفعالية الكيميائية الاعتيادية لعناصر المركبات الكربونيلية هي  $a^1, d^2, a^3, d^4$  بشكل مطابق لفعالية السلسلة (1) أما عندما تتحول الفعالية السابقة إلى  $d^1, a^2, d^3, a^4$  وتتطابق مع فعالية السلسلة (9) يحصل عكس مباشر في الفعالية الكيميائية direct umpolung وذلك نتيجة التغير المؤقت في الذرات المتغايرة . يمثل أول أكسيد الكربون Carbon mon-oxide حالة خاصة. فهو يشبه في المسلكية الكيميائية إذ يعطي في الأوساط الحمضية مع الماء والأوليغينات الحموض الكربوكسيلية [16].

وتسلك ذرة الكربون في أول أكسيد الكربون سلوك مذبذب فمع شرجبة الكربينيوم Carbenium ion تكون مانحة  $[d^1]$  بينما مع الهيدروكسيد تكون آخذة  $[d]$ .

-تتفاعل الألهيدات مع بروبان ثنائي ثيول 1-3 propanedithiol وبوجود حمض لويس اينترات  $BF_3$  [17] etherate- مشتقات ثنائي ثيان 1-3 dithiane derivative وهذه المركبات ثابتة في الأوساط الحمضية والقلوية ومقاومة لتأثير الكواشف المعدنية والعضوية، والهيدريدات، وتزيد ذرتا الكبريت في مشتقات ثنائي ثيان 1-3 dithiane derivative من حموضة البروتون  $H-C-X$  نتيجة التأثير التحريضي الساحب حيث تكون شرسبة الكاربانيون الناتجة عن حذف البروتون ثابتة نتيجة للتغطية الألكترونية الناتجة عن تأثير مدارات  $d$  في الكبريت [18].

وتتفاعل مع الجذور الألكيلية في هاليد الألكيل، والألهيدات والكيثونات والأيبوكسيدات [19]. وتكون ذرة كربون الكربونيل في هذه الحالة  $(d^1)$  بعد ذلك يتم رفع الحماية عن الزمرة الكربونيلية بواسطة  $MgO/BF_3$  [16].

### الاستنتاجات والتوصيات:

تلعب مركبات الكبريت العضوية دوراً فاعلاً في انقلاب فعالية المركبات الكربونيلية عن طريق التغيير المؤقت للذرات الغير متجانسة .

## المراجع:

- [1]. E.J.Corey, pure. Appl. Chem,14, 1967 , 19
- [2]. D.A.Evans and G.C.Andreus, Accounts. Chem. Research, 7, 1974,147 .
- [3]. D.Seebach, Angew. Chem. Int.Ed.Engl, 18, 1979,239 .
- [4].M.B.Smith ,organic Synthesis ,2nd Ed ,Mc Graw .Hill ,New York . 2016, p 10
- [5]. B.T.Gröbl, Angew.Chem.Int.Ed.Engl,12, 2007,69 .
- [6].Braun, Angew.Chem.Int.Ed.Engl,3 , 2008, 30
- [7]. R.C.Larock ,Comprehensive Organic Transformations ,2nd ed .Wiley-VCH,New York 2012 ,p 1389-
- [8]. T.S.Hu,Y.L.Wu,Y.Wu,Org .Lett,2, 2017,887 .
- [9]. Reference 4,2016.p 4-5.
- [10]. M.B.Smith ,J.March ,March's Advanced Organic Chemistry ,5th ed , Wiley , New York . 2001 , p 155 .
- [11]. M.Braun, Angew.Chem.Int.Ed.Engl,37 , 2015,430 .
- [12]. M.Piffl, J.Weston, and E.Anders, J.Org.Chem,65, 2016,5942 .
- [13]. H.J.Cristau , .K.AL-hamad and .E.Torreilles ,phosphorus ,Sulfur ,and Silicon ,66, 1992,47
- [14]. B.T.Gröbl, and.D.Seebach, Synthesis, 1975,357
- [15]. D.Seebach, and. B.T.Gröbl, Angew.Chem.Int.Ed.Engl,12, 1973 .69
- [16]. J.Mathieu and J.Weill-Rynol, Formation of C-C bonds Vol I theime Stuttgart, 2017,303 .
- [17]. Olsen and Currie, in patai “the chemistry of the thiol group” Pt2. P 521 Wiley. New York. 2016 .
- [18].H.J.Cristau, .K.AL-Hamad.E.Torreilles,C.R.Acad.Sci.paris t.314,serie II,1992. p 1423
- [19]. D.Seebach,and E.J.Corey, J.Org.Chem,40, 1975,231