



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الاولى / نظري / تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

9

2025

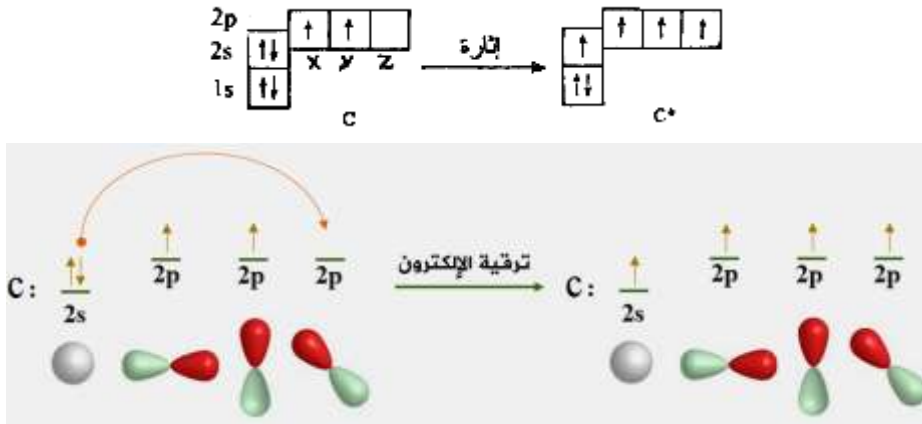
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

مقدمة في المدارات الهجينة والترابط

إن الروابط المشتركة الموجودة في مركبات بعض العناصر مثل C, B, Be لا يمكن وصفها وفق تداخل المدارات الذرية البسيطة ، لذا طورت صورة معدلة للترابط بعد إدخال فكرة المدارات الهجينة، ونصادف ثلاثة أنواع من المدارات الهجينة لذرة الكربون في مركباتها وهي : sp, sp^2 و sp^3 .

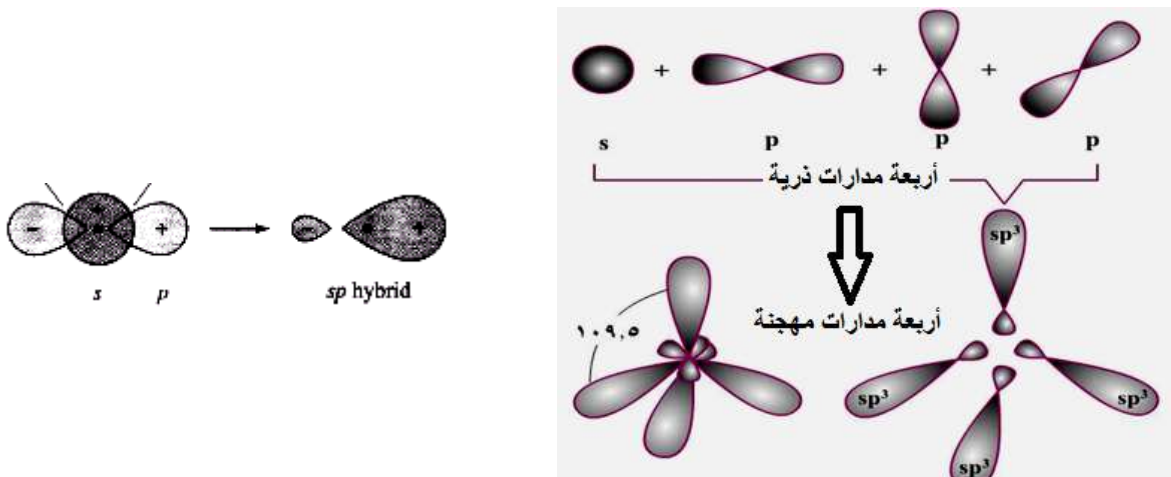
1-6-1 . الكربون رباعي الوجوه - المدارات الهجينة sp^3 .

يعد الميثان أبسط الفحوم الهيدروجينية وتكون فيه ذرة الكربون مرتبطة بأربع ذرات هيدروجين بروابط $C-H$ متماثلة ، غير أن الترتيب الإلكتروني لذرة الكربون الحرة (الحالة الغازية) $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ - يوحي بأن ذرة الكربون تكافؤاً ثنائياً ، نتيجة وجود إلكترونين غير متزاوجين (أعزبين) فقط . والواقع يشير إلى غير ذلك فقد دلت الدراسات والتجارب أن روابط جزيء الميثان الأربع متماثلة تماماً، ولحل هذا التناقض افترض باولينغ (Pauling) أن الطاقة الضرورية للكربون في حالته الأساسية ليرتبط مع ذرتي الهيدروجين الآخرين تعمل على إثارة إلكترون واحد ويقفز من المدار $2s$ ويستقر في المدار $2p_z$ ، (الشكل 1 - 5) ، وتكون الطاقة المنتشرة عن تشكيل رابطتين إضافيتين $C-H$ كافية لتعويض الطاقة المقدمة (طاقة الإثارة) . وبذلك تصبح جميع إلكترونات الكربون الأربعة عازبة (غير متزاوجة) وجاهزة لتشكل روابط مع ذرات الهيدروجين الأربع (عبر ثلاث مدارات من P ومدار واحد من S بالنسبة لذرة الكربون) .



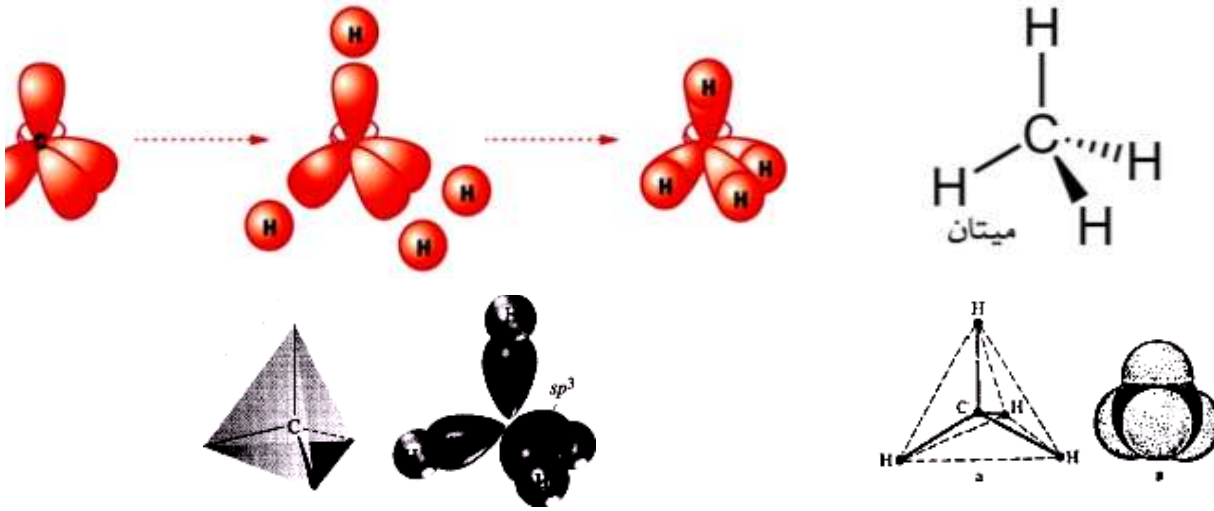
الشكل (1 - 5) ارتقاء الإلكترون إلى المدار الذري $2p_z$ عند ذرة الكربون

واقترح باولينغ أن المدارات الأربعة لذرة الكربون تندمج نتيجة الإثارة وفق عملية يقال لها عملية التهجين (Hybridization) لتعطي أربعة مدارات ذرية هجينة sp^3 (ويتكون كل مدار منها من 75 % من P و 25 % من S) جاهزة للتفاعل فوراً ومتجهة في الفراغ بحيث تكون الزاوية بين كل اثنين منها $109^\circ, 28'$. الشكل (1 - 6) .



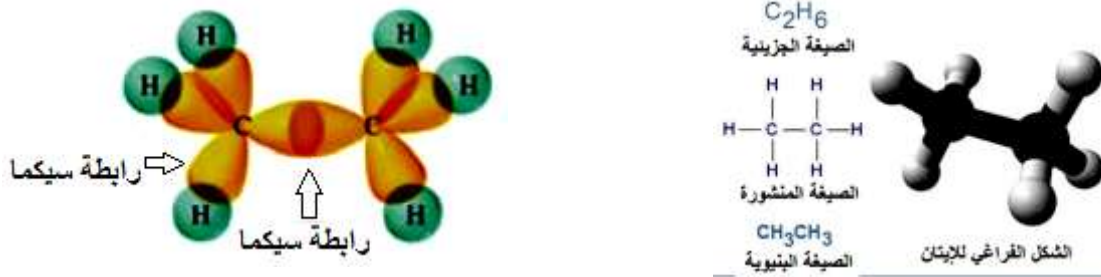
الشكل (1 - 6) التهجين sp^3 في الكربون

تتكون الرابطة المشتركة الأحادية كربون - هيدروجين في الميثان من تداخل إلكترون المدار الهجين SP^3 مع إلكترون المدار $1s$ على الترتيب تداخلاً محورياً، ويبين الشكل (1 - 7) بنية الميثان رباعية الوجوه ، وكل رابطة $H-C$ يمكن وصفها كرابطة $\sigma : C_{SP^3} - H_{1s}$.

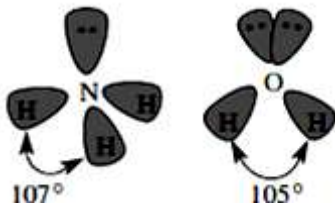


الشكل (1 - 7) الروابط الأربعة في الميثان

أما الرابطة المشتركة الأحادية σ كربون - كربون في الفحم الهيدروجينية الأخرى فتنتج عن تداخل المدار الهجين SP^3 من الكربون مع المدار الهجين SP^3 من كربون آخر .



خطأ!



التربط في الأمونيا والماء

التجهين حول ذرة الأكسجين والنيتروجين في الماء والأمونيا هو أيضاً من النوع SP^3 ، إذ يوجد عند الكربون أربعة إلكترونات في طبقة التكافؤ

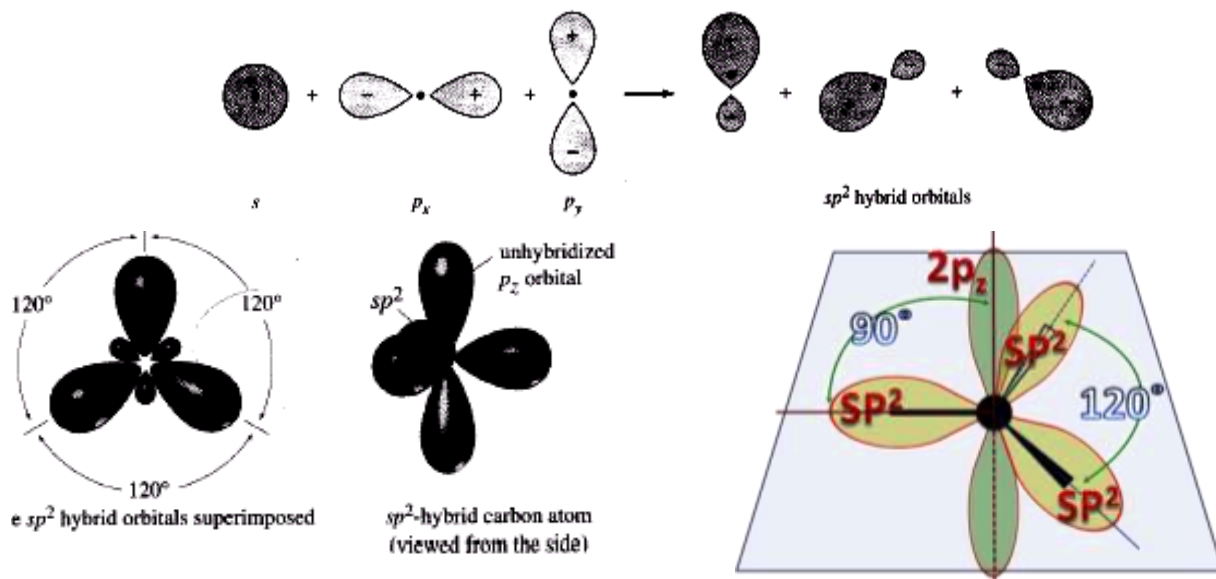
عند الآزوت خمسة إلكترونات في طبقة التكافؤ

عند الأكسجين ستة إلكترونات في طبقة التكافؤ

1-6-2 . التجهين من النوع SP^2

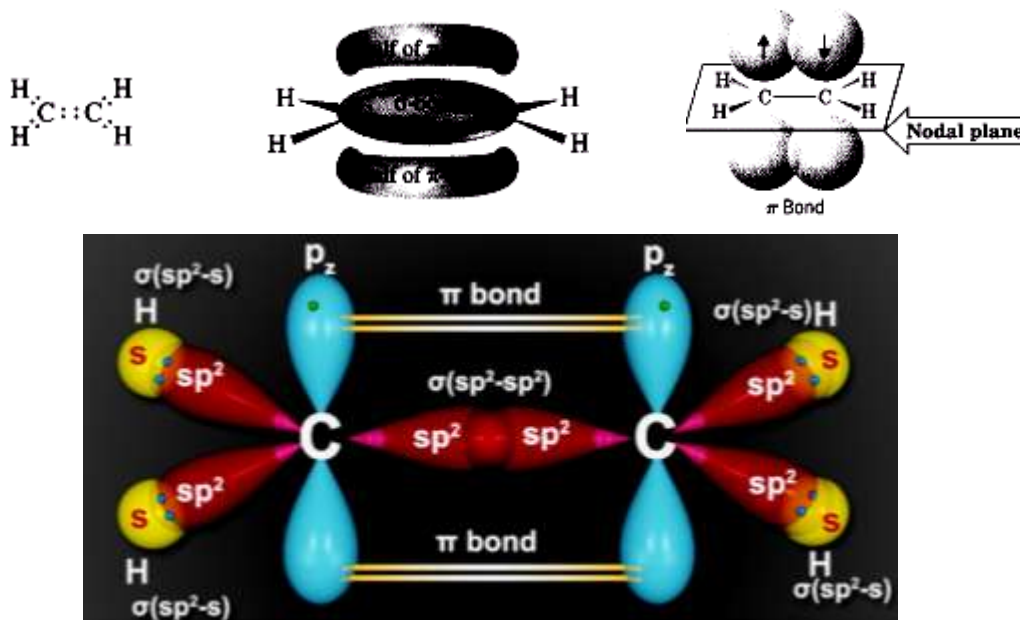
ينتج التجهين من نوع SP^2 عندما يكون هناك مداران فقط من $2P$ ($2P_x$, $2P_y$) مسموحاً لهما بالتجهين مع المدار $2S$ أثناء إثارة ذرة الكربون، وينتج عن ذلك ثلاثة مدارات ذرية هجينة متكافئة ، ويتميز كل منها بخصائص P , S (حيث تبلغ نسبة p 2/3 ونسبة s 1/3) ، ولذلك يرمز لهذه المدارات بالرمز SP^2 ، وتأخذ المدارات الثلاثة والمدار $2P_z$ غير المهجن وضعها في الفراغ ؛ بحيث يكون التناظر فيما بينهما أقل ما يمكن ، كما يبدو في الشكل (1 - 8) . ووافق ذلك توضع معظم الكثافة الإلكترونية للمدارات الهجينة من النمط SP^2 في مستوٍ واحد وتكون الزوايا بين كل

مدارين تساوي 120° ويكون المدار الذري غير المهجن $2p_z$ عمودياً على مستوى المدارات الثلاثة sp^2 .



الشكل (8 - 1) التهجين sp^2 في الكربون

يصادف هذا النوع من التهجين في المركبات العضوية غير المشبعة كالأيثين $CH_2 = CH_2$ ، ويعطي تداخل المدارين الهجينين sp^2 (مدار من كل ذرة كربون) المدار الجزيئي للرابطة σ : C - C ، بينما ينتج المدار الجزيئي للرابطة π (باي) من تداخل جانبي متوازي للمدارين $2p_z$ (مدار من كل ذرة كربون) لذرتي الكربون ، والذي يكون على شكل غمامة (سحابة) إلكترونية متعامدة مع مستوى المدار الجزيئي σ السابق ، أي واقعة فوق وتحت الرابطة σ أما الروابط المشتركة σ : C - H الأربعة في جزيء الإيثين فتتشكل من تداخل أربع مدارات هجينية من النمط sp^2 مع أربع مدارات $1s$ لذرات الهيدروجين الأربعة (الشكل 1 - 9) .



الشكل (9 . 1) المدارات الجزيئية σ و π في الإيثين وكيفية تداخل المدارات الذرية

تتكون الرابطة الثنائية إذن من رابطة مشتركة σ ورابطة مشتركة π ، حيث تكون الكثافة الإلكترونية التي توافق الرابطة π فوق المستوي (الذي يحوي ذرات الجزيء الست) وتحتة . أي تكون الرابطة π مكشوفة بشكل ملحوظ ، ويفسر ذلك الفعالية الكيميائية الكبيرة التي تتميز بها المركبات العضوية التي تحوي روابط ثنائية (مراكز غير مشبعة) وبذلك تدخل في تفاعلات الضم بسهولة ، فالوصول إلى الرابطة π سهل وميسر .

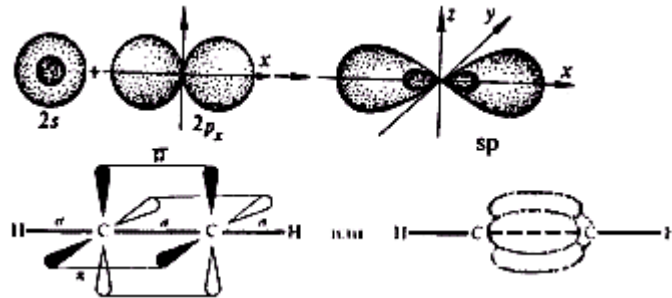
إن حرية الدوران النسبية المتاحة لذرات الكربون المرتبطة بروابط مشتركة أحادية ، تصبح غير متاحة في المركبات ثنائية الترابط كربون . كربون ، فدوران إحدى ذرتي الكربون بالنسبة للأخرى يتطلب في هذه الحالة كسر الرابطة π ، بحيث يتم التغلب على التداخل بين المدارين المتوازيين $2p_z$. لا يحدث ذلك في الشروط العادية ، إلا أنه يمكن حدوثه بعد تزويد الجزيء بمقدار كاف من الطاقة.

تتوضع الذرات الست في جزيء الإيثيلن (ذرتا كربون وأربع ذرات هيدروجين) في مستوٍ واحد ، وتساوي الزاوية الرابطة H-C-H أو C-C-H 120° تقريباً. يساوي طول الرابطة الثنائية كربون . كربون 134 بيكومتر وهي أقصر من الرابطة المشتركة الأحادية كربون - كربون (154 بيكومتر).

1 - 6 - 3 . التهجين من نوع SP

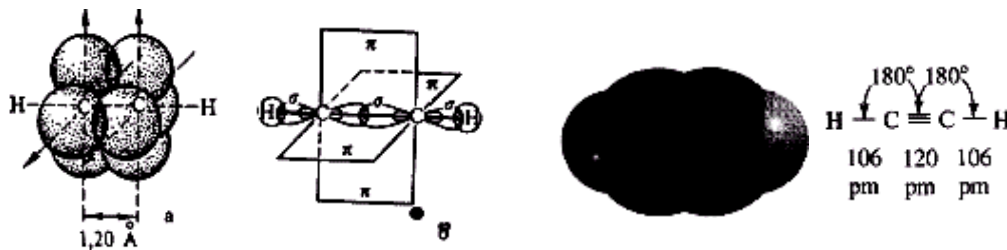
يكون التهجين في هذا النوع بين مدار $2s$ ومدار $2p_x$ في ذرة الكربون مما يؤدي إلى تشكيل مدارين هجينين SP (50 % S و 50 % P) بين محوريهما زاوية تساوي 180° .

ويبقى المداران $2p_y$, $2p_z$ غير مهجنين، متوضعين على محوريهما، أي بزاوية مقدارها 90° فيما بينهما ، وعلى أن يكون كل منهما عمودياً على المدار SP . وبأخذ الاستيلين $HC \equiv CH$ كمثال ، نجد أنه يتكون من ثلاث روابط مشتركة واحدة من النوع σ ورابطتين من النوع π وكلها تقع في استقامة واحدة الشكل (1 - 10) .



الشكل (1 - 10) التهجين sp والمدارات الجزيئية في الاستيلين

ينتج المدار الجزيئي σ عن تداخل مدارين SP (مدار من كل ذرة كربون). أما التداخل المتوازي للمدارين $2p_y$ (مدار من كل ذرة) فإنه يعطي مداراً جزيئياً لرابطة مشتركة π تكون عمودية على المدار الجزيئي π الآخر الذي يتشكل عبر تداخل المتوازي للمدارين $2p_z$ ، الشكل (1 - 11) .



الشكل (1-11) الشكل الفراغي للمدار σ والمدارين π في الاستيلين

هذا وتتعامد كل من الرابطتين π مع محور الرابطة σ . كما تتشكل الرابطة الأحادية σ : C - H من تداخل المدار الهجين SP من ذرة الكربون والمدار $1s$ من ذرة الهيدروجين .

الألكينات والديينات

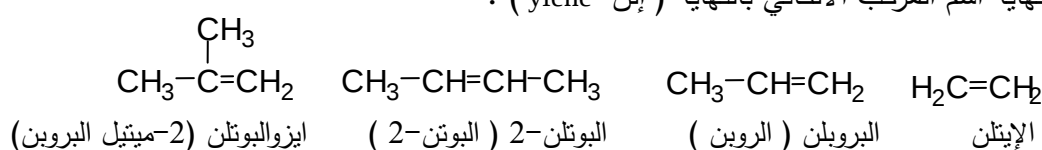
مقدمة

تصنف الألكينات والألكينات الحلقية ضمن الهيدروكربونات غير المشبعة لأن جزيئاتها تحوي رابطة ثنائية $C = C$ تكون ذرتا الكربون في حالة تهجين من النوع $(C_{sp^2} - C_{sp^2})$.

تسمى المركبات التي تحوي أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون بمتعددات الألفين . وإذا كانت السلسلة الهيدروكربونية تحوي رابطتين ثنائيتين تعرف بالديينات Dienes ، أما إذا كانت تحوي ثلاث روابط ثنائية فتدعى بالتريينات Trienes . وهكذا .

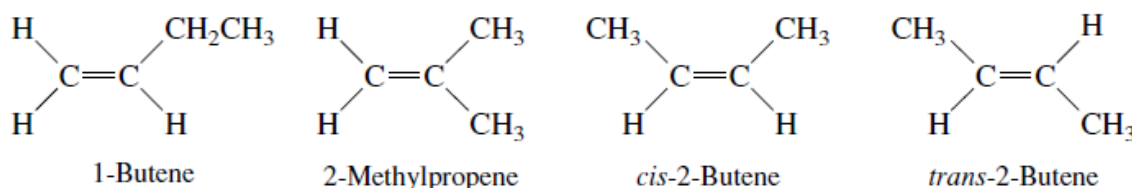
1 . تسمية الألكينات

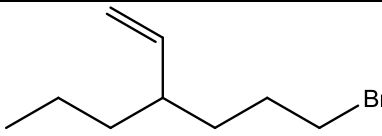
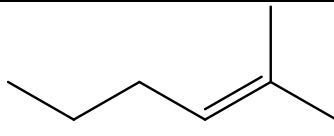
تستخدم التسمية الشائعة في حالة الألكانات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة وذلك باستبدال النهاية (ane) الموجودة في نهاية اسم المركب الألكاني بالنهاية (ylene) .

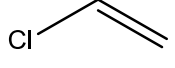
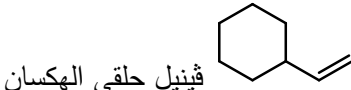
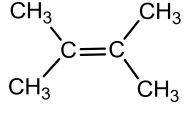


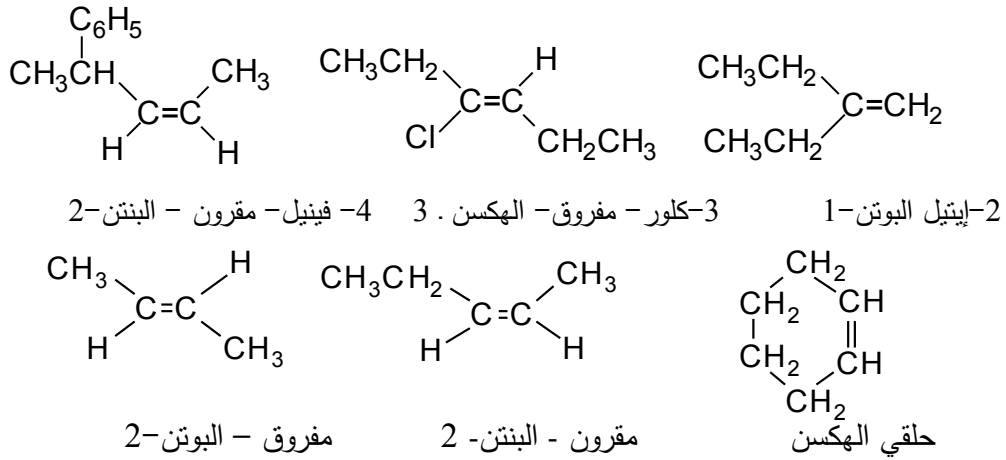
عند ازدياد حجم الجزيئات تم إتباع نظام التسمية المنهجية (IUPAC) وفق ما يلي :

- 1) ينتقى أطول تتابع ذري يحوي الرابطة الثنائية ، ويعطى اسم الألكان المقابل مع إبدال النهاية " ane " بالنهاية " ene " (البنتن ، الهكسن ، الهيبتن ، حلقي الهكسن ، حلقي الأوكتن وهكذا) .
- 2) ترقم ذرات كربون السلسلة ، بحيث يأخذ كربون الرابطة الثنائية الرقم الأدنى
- 3) تسمى المجموعات المرتبطة بالسلسلة التي تحوي الرابطة الثنائية ويسبق اسم كل مجموعة رقم الكربون الذي يحملها .
- 4) تسمى المركبات الأحادية المشتقة من الإيتلن بالمركبات الفينيلية (اسم شائع)، حيث تأخذ $(-CH=CH_2)$ اسم مجموعة فينيل (Vinyl group) .
- 5) أما المجموعة $(-CH_2-CH=CH_2)$ المشتقة من البروبلن فتدعى مجموعة أليل (Allyl group) . فمثلاً يدعى $CH_2Cl-CH=CH_2$ بـ كلور الأليل (Allyl chloride)
- 6) ينبغي ألا تهمل مشكلة التماكب الهندسي عند تسمية الألكن .

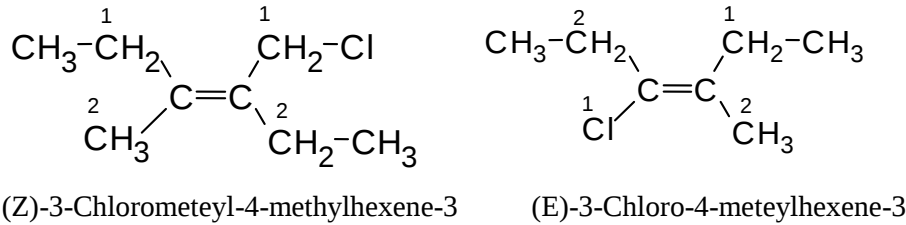


$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 2-Hexene الهكسن-2 (not 4-hexene)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 1-Butene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ propene Propylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ IUPAC name: ethene Common name: ethylene
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ Vinylchloride كلور الفينيل (فينيل كلورايد)	 6-Bromo-3-propyl-1-hexene		 2-Methyl-2-hexene

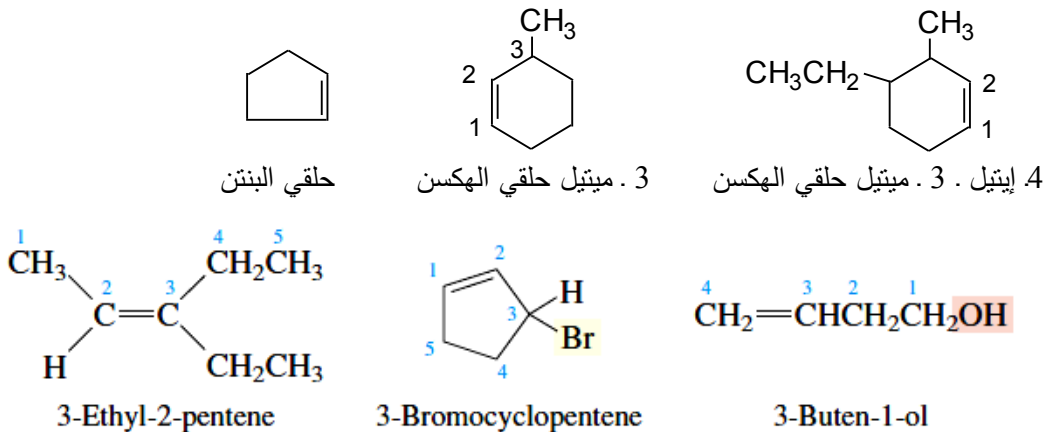
 Vinylchloride	 فينيل حلقي الهكسان Vinylcyclohexane	 2,3-Dimethyl-2-butene
--	---	--



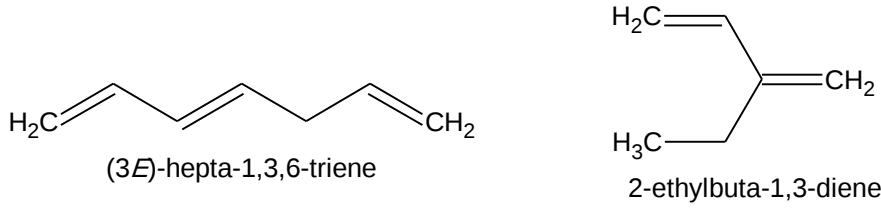
بالرغم من أن تسمية المماكبات الفراغية حول الرابطة الثنائية مقرون ومفروق واضحة في حالة الألكينات البسيطة ، إلا أن بعض الصعوبات تظهر أحيانا عند تسمية الصيغ التي تكون فيها المجموعات المعنية مختلفة كثيراً . لهذا أدخلت طريقة جديدة ، وفق قواعد التسمية المنهجية " اليويك " ، للتفريق بين هذا النوع من التماكبات منعاً لأي التباس . تحدد هذه الطريقة أولوية المجموعتين المرتبطتين بكل ذرة من ذرتي كربون الرابطة الثنائية ، حيث تعطى إحداها الرقم (1) والأخرى الرقم (2) وفقاً لترتيب الأفضلية (الذرات ذات العدد الذري الأعلى ترتب أولاً) ، ثم تقارن المجموعتين صاحبتا الأولوية على الذرتين : إذا وقعت المجموعتان المفضلتان على الجهة نفسها من الرابطة الثنائية فالتشكيل حينئذ يسمى بالمماكبات Z (من الألمانية zusammen : وتعني في جهة واحدة) . أما إذا وقعت هاتان المجموعتان على جانبي الرابطة الثنائية ، فالتشكيل حينئذ يسمى بالمماكبات E (من الألمانية Entgegen : وتعني متعاكس) .



(5) تتم تسمية الألكينات الحلقية (صيغتها العامة $C_n H_{2n-2}$) ؛ بحيث تقع الرابطة الثنائية بين ذرة الكربون رقم (1) وذرة الكربون رقم (2) بشكل دائم ، وعند وجود مجموعات (متبادلات) مرتبطة بالحلقة ، فإن الترقيم يستمر بحيث تأخذ هذه المجموعات أصغر الأرقام .



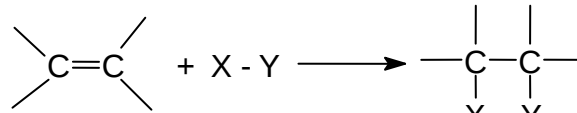
(6) في حالة وجود أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون في السلسلة الكربونية تستخدم المقاطع دي (di) وتري (tri) ورباعي (tetra) للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل النهاية إن (ene) مباشرة مع تحديد مكان الرابطة الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة .



2. فعالية الألكينات

رأينا سابقاً كيف أن الرابطة الثنائية كربون . كربون تتكون من الرابطة القوية سيغما σ والرابطة π الضعيفة . تكون الكثافة الإلكترونية لهذه الرابطة الأخيرة موزعة فوق مستوى المستقيم الواصل بين النواتين وتحتته ، ولهذا تعد المدارات الجزيئية للروابط الثنائية كربون - كربون من المراكز الغنية نسبياً بالإلكترونات التي يمكن أن تهاجمها الكواشف الإلكتروفيلية بسهولة .

تحدث تفاعلات هجوم الكواشف الإلكتروفيلية على الروابط المزدوجة بحيث تتضمن تحويل الرابطة π إلى رابطتين جديتين σ ، و تدعى هذه التفاعلات بتفاعلات الضم ، ويمكن تمثيلها بالمعادلة العامة التالية :



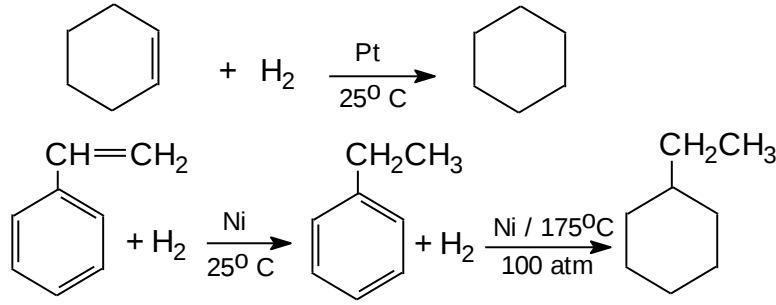
إن المجموعات والكواشف التي تبحث عن الإلكترونات (مجموعات إلكتروفيلية أو حموض لويس) يمكنها أن تتضمن إلى الرابطة π في الألكينات .

تعد هذه التفاعلات حجر الأساس في كيمياء هذه المركبات (غير المشبعة) ، وبعد البروتون من أكثر الإلكتروفيلات الشائعة التي تظهر في تفاعلات الضم الإلكتروفيلية هذه ، لا تبدي الكواشف النكليوفيلية فعالية ملحوظة اتجاه الأوليفينات ، بينما تستطيع الجذور الحرة أن تتضمن إلى كربون الرابطة الثنائية .

مدرجة الألكينات (الهدرجة الحفزية)

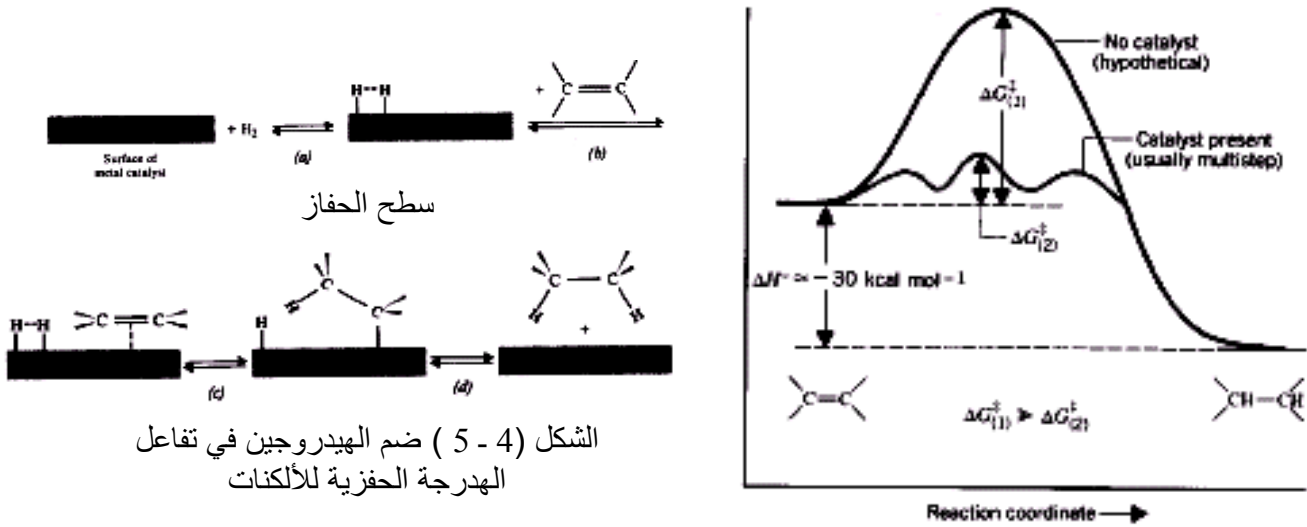
يعد هذا التفاعل في الحقيقة من التفاعلات المهمة جداً في الكيمياء العضوية ، وهو يتضمن انضمام الهيدروجين إلى الروابط الثنائية كربون - كربون في الألكينات، والذي يؤدي إلى تشكيل الألكان الموافق مع انتشار كمية من الحرارة ، ومع ذلك لا يحدث التفاعل إذا مزجنا الهيدروجين والألكن معاً، ويعود السبب في ذلك إلى أن طاقة التنشيط لهذا التفاعل مرتفعة جداً، وبإضافة معدن نبيل (كحافز) مثل البلاتين أو البالاديوم أو أحد أشكال النيكل المنشط (نيكل رينية) إلى المواد المتفاعلة فإنه يلاحظ تحول هذه المواد إلى منتج التفاعل (الألكان الموافق) . يعمل المعدن الحفاز هنا على تخفيض طاقة التنشيط للتفاعل الكلي كما هو مبين بالشكل (4 - 4). يسمى مثل هذا التفاعل بالهدرجة الحفزية (الوساطية) .

لا تتأثر غالبية الزمر الوظيفية الأخرى بشروط الهدرجة هذه ، ولهذا يمكن بسهولة تحويل غُول غير مشبع أو سوى ذلك إلى المركبات المشبعة المقابلة . ومن الجدير بالذكر أن نشير هنا إلى أن الإلكترونات π في المركبات العطرية تقاوم شروط الهدرجة أكثر من الروابط الثنائية البسيطة .



يكون الحفاز المستخدم البلاتين أو البالاديوم لإجراء تفاعل هدرجة الألكينات ، عند ضغط منخفض (1-4 ضغط جوي) وحرارة متوسطة (0 - 100 °س) ، ويمكن استخدام أحد أشكال النيكل المنشط (النيكل رينية) كحفاز لتفاعلات الهدرجة تحت ضغط متوسط أو مرتفع .

يسهل الحفاز في مثل هذه التفاعلات إمكانية الالتقاء بين جزيئات الألكن وجزيئات الهيدروجين ، حيث يتم امتزاز هذه الجزيئات على سطحه (الشكل 4 - 5) ، فينتقل الهيدروجين بعد ذلك إلى ذرات الكربون غير المشبعة ، ثم يحدث ترحيل الألكان المتشكل عن سطح المعدن مباشرة .

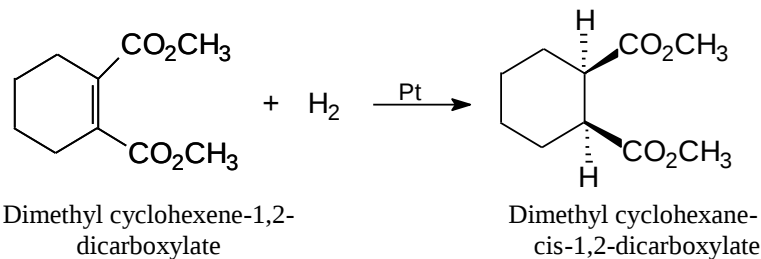


الشكل (4 - 4) منحنى الطاقة لتفاعل هدرجة الألكينات

إن حقيقة حدوث تفاعل الهدرجة على سطح حبيبات المعدن الحفاز تسمح لنا باستنتاج نقطتين مهمتين :

- كلما كان عدد المجموعات المرتبطة بذرتي كربون الرابطة الثنائية أقل كان امتزاز الألكن على سطح المعدن أسهل ، وتكون بالتالي سرعة تفاعل الهدرجة أعلى ، هذا وتلاحظ النتيجة ذاتها في سرعة التفاعل كلما كانت المجموعات صغيرة الحجم نسبياً. أي تتناقص سرعة هدرجة الألكانات حفزياً في الاتجاه التالي : الإيتلن < رابطة ثنائية أحادية التبادل < رابطة ثنائية ثنائية التبادل < رابطة ثنائية ثلاثية التبادل < رابطة ثنائية متبادلة كلياً. يمكن في بعض الأحيان إنجاز الهدرجة الانتقائية لرابطة ثنائية واحدة في وجود روابط ثنائية أخرى .

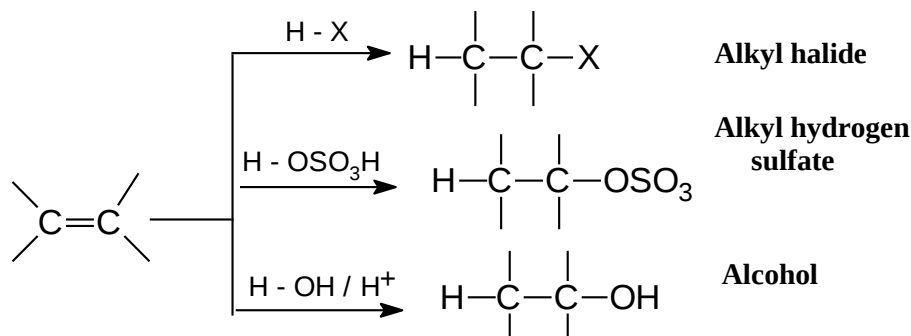
- ترتبط ذرتا الهيدروجين بالألكن في جهة واحدة من الرابطة ، كما يوضح الشكل (4 - 5) ولهذا يسمى التفاعل بتفاعل الضم المقرون cis (أو التفاعل المسير Syn).



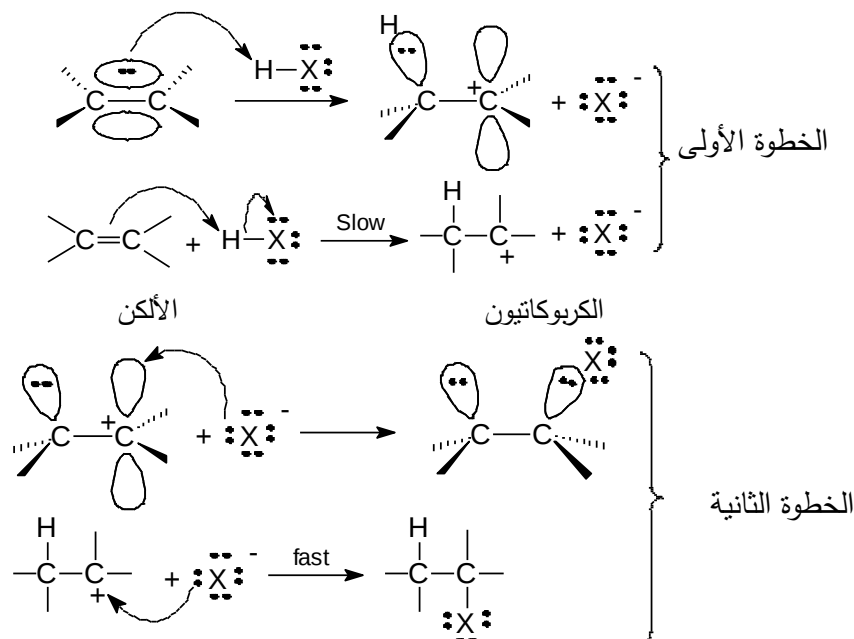
. تفاعلات الضم الإلكتروفيلي

تعد الحموض من الشكل H-Z من الكواشف الإلكتروفيلية النموذجية التي تنضم إلى الألكينات ..

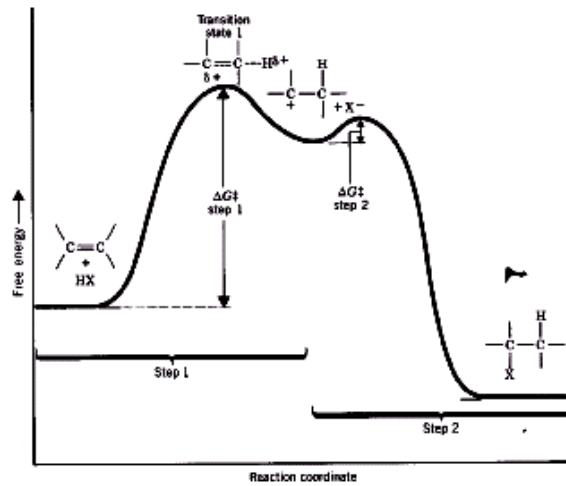
يتفاعل كل من حمض الكبريت H-OSO₃H والحموض الهالوجينية H-Cl ، H-Br ، H-I وثلاثي فلور حمض الخل CF₃COOH بسهولة مع الألكينات ، وأما الحموض الأضعف مثل الماء H-OH وحمض الخل CH₃COO-H فإنها تحتاج إلى وجود حمض قوي كحفاز حتى تتفاعل



لنأخذ تفاعل ضم الحموض الهالوجينية HX إلى الألكينات لتوضيح آلية التفاعلات السابقة والتي تتألف من خطوتين : تتضمن الخطوة الأولى إضافة البروتون (الإلكتروفيل) إلى الرابطة المضاعفة الغنية بالكثافة الإلكترونية) هذه الخطوة بطيئة وتعتبر الخطوة المحددة لسرعة التفاعل) ويتشكل بننتيجة ذلك الكربوكاتيون المقابل وهو يمثل كاشفاً الكتروفيلياً أيضاً ، يلي ذلك ارتباط هذا الكاشف (الكربوكاتيون) بالشاردة X⁻ (النكليوفيل) بخطوة سريعة .



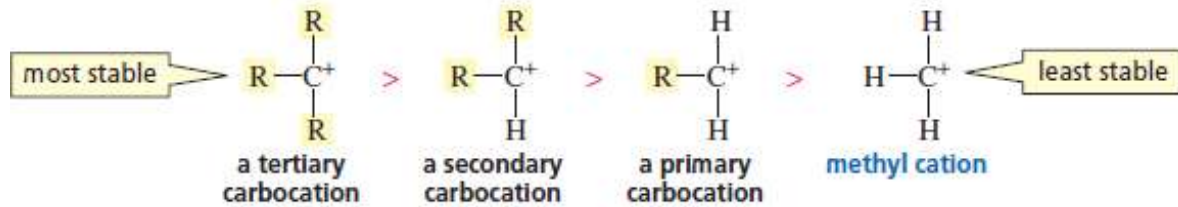
ليس من الصعب توضيح السبب الذي يجعل الخطوة الأولى خطوة بطيئة في هذا التفاعل ، فالكربوكاتيونات (وخاصة تلك الألكيلية البسيطة) وحدات فعالة جداً ، ومن الطبيعي أن تكون المرحلة التي تتضمن تشكل مثل هذه المركبات الوسيطة ذات الطاقة العالية نسبياً ، مرحلة ماصة للحرارة مصحوبة بطاقة تنشيط عالية ، تفاعل بطيء الشكل (2) . أما مرحلة تفاعل الكربوكاتيون مع النكليوفيل التي تؤدي إلى تشكيل ناتج التفاعل النهائي فهي مرحلة ناشرة للحرارة مصحوبة بطاقة تنشيط منخفضة نسبياً ، تفاعل سريع .



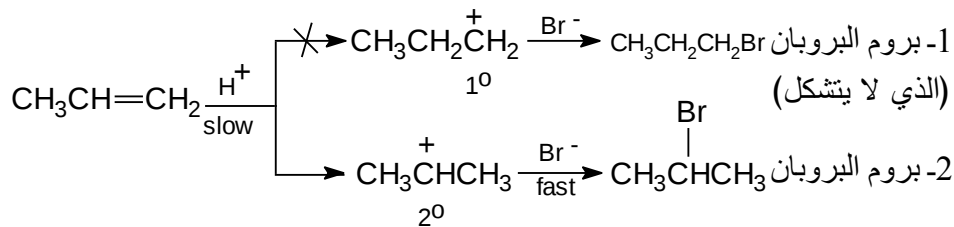
الشكل (2) آلية ضم HX إلى الألكينات

من الطبيعي أن تحدث برتنة الألكينات غير المتناظرة بحيث تؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$). وفي هذه الحالة تكون الشحنة الموجبة على الكربون المرتبط بالمجموعات الألكيلية (الأكثر تبادلاً).

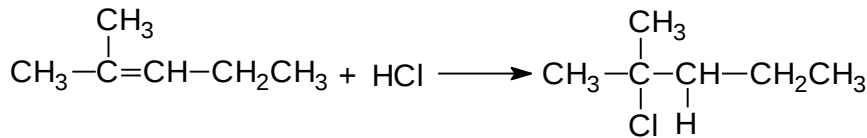
relative stabilities of carbocations



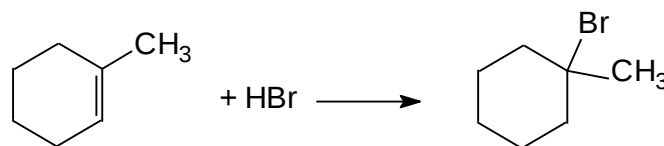
بعدها يرتبط الكربوكاتيون الناتج بالنكليوفيل الموجود في الوسط (وهو في هذه الحالة Br^-) ، فيعطي ناتج التفاعل النهائي وهو 2 - بروم البروبان .



تعرف هذه القاعدة العامة بقاعدة ماركوفنكوف ، ولقد وضعت تجريبياً من قبل العالم الروسي ماركوفنكوف قبل تطور الأفكار الخاصة بآلية التفاعل والتي وضحت تماماً هذه القاعدة بعد ذلك، وهي تقول إن تفاعل ضم حمض ما $\text{H}-\text{X}$ إلى رابطة ثنائية كربون - كربون غير متناظرة يتم بالشكل الذي يرتبط فيه هيدروجين الحمض بكربون الرابطة الثنائية المرتبطة بالعدد الأكثر من ذرات الهيدروجين .



2- كلور - 2-ميتيل البوتان

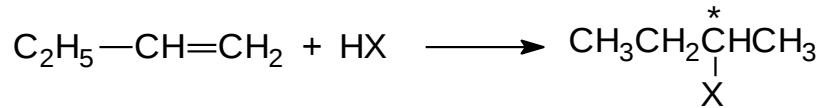


1. ميتيل حلقي الهكسن

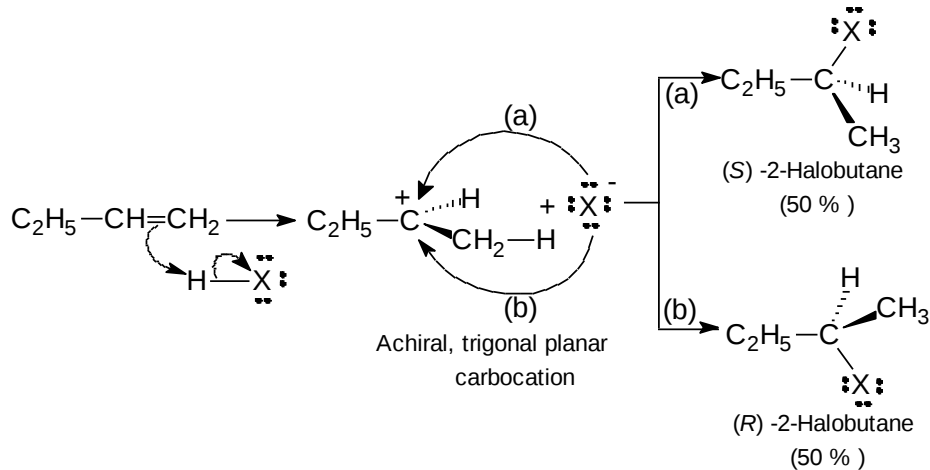
1- بروم - 1- ميتيل حلقي الهكسان

من الجدير ذكره أن الخطوة الأولى من تفاعل الضم القطبية تنتهي بتشكيل الكربوكاتيون ، وتكون هذه الشاردة

الكربونية مستوية من الشكل SP^2 ، ولذا تتوضع المجموعات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية (الحاملة للشحنة الموجبة) بحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية (120°) فتحتوي الشاردة الكربونية الموجبة إذن مستوي تناظر ، وبالتالي يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية أن يقترب من الكربوكاتيون من جهتي المستوي الذي يحويه وبالاختمال نفسه ، أي أن ناتج الضم يكون عبارة عن خليط راسيمي (في حالة النواتج التي تحوي ذرة كربون لامتناظرة) ، فمثلاً عند إضافة HX إلى البوتن - 1 يتشكل 2 - هالو البوتان :

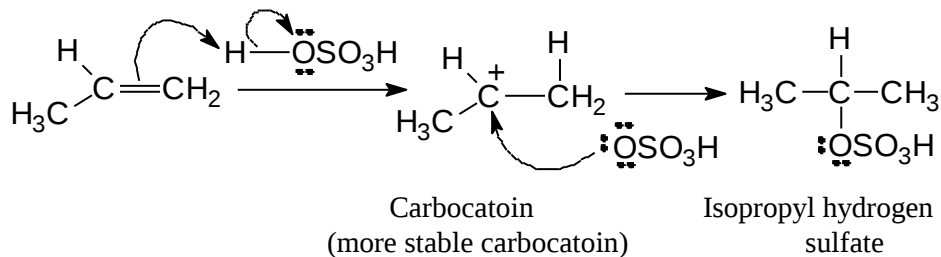


من الملاحظ أن ناتج التفاعل السابق (2 - هالو البوتان) يملك ذرة كربون غير متناظرة ، رغم ذلك هذا الناتج لا يحرف الضوء المستقطب ، لأنه عبارة عن خليط راسيمي ويتشكل وفق الآلية التالية :

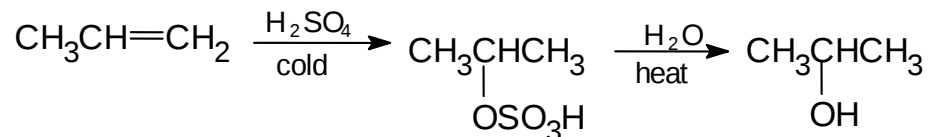


يعد تفاعل الإماهة (ضم الماء) بوجود حمض كحفاز من أهم التفاعلات السابقة من وجهة النظر الصناعية ، حيث يمكن إماهة الألكينات النشيطة بسهولة، إذا ما عولجت بمحلول مخفف من حمض الكبريت أو حمض الفوسفور ، أما بالنسبة للألكينات الأقل فعالية فإن تفاعل الإماهة يحتاج إلى حمض مركز .

- يمزج الألكن مع حمض الكبريت المركز ، فتتشكل كبريتات الألكيل الهيدروجينية .

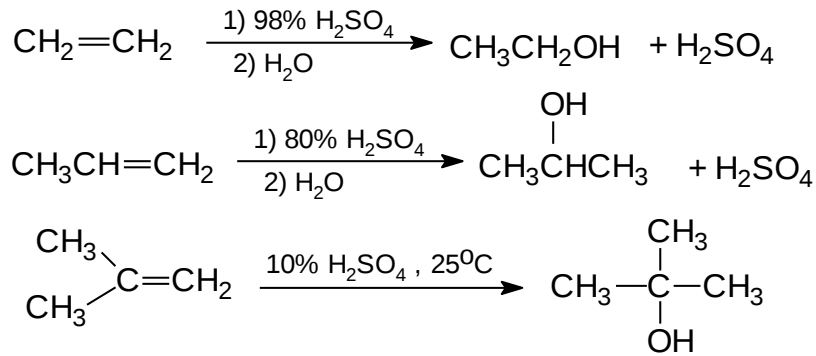


- يحلمه ناتج الضم بسهولة بالماء عند حرارة مرتفعة نسبياً .



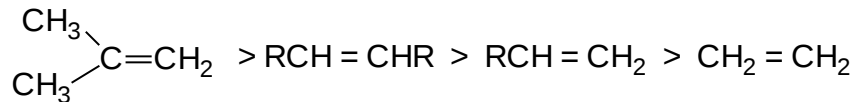
- يحضر صناعياً كل من الإيتانول والبروبانول-2 و 2- ميثيل البروبانول-2 بهذه الطريقة وذلك باستخدام

الألكن المناسب .

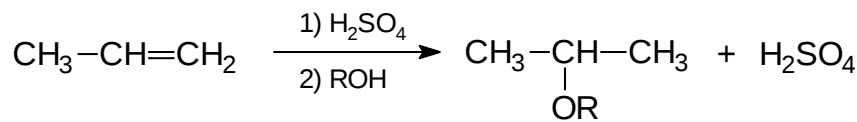


من الملاحظ أن الخطوة التفاعلية الأهم في هذا التفاعل تتضمن انتقال البروتون إلى الألكين ، بحيث يؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية .

المعروف أن الثباتية النسبية للشوارد الكربونية الموجبة تتدرج وفق الترتيب : $(1^\circ > 2^\circ > 3^\circ)$. لذا تختلف فعالية الألكينات المختلفة تجاه الكواشف الإلكتروفيلية ، حيث إن هذه الفعالية تعكس حتماً الثباتية النسبية للمركبات الوسيطة للتفاعل (الكربوكاتيونات) .

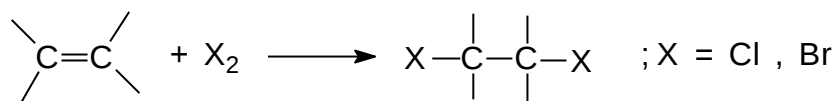


يقود التفاعل السابق إذا ما تم بحضور الأغوال ROH عوضاً عن الماء إلى تشكيل الايتيرات الموافقة :



. ضم الهالوجينات

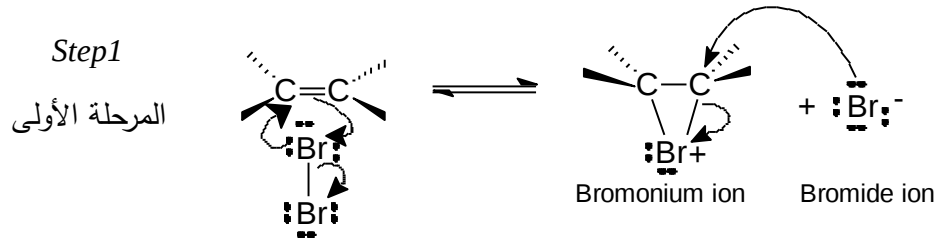
تتفاعل الهالوجينات (الكلور والبروم) مع الألكينات بسهولة ، فتشكل المشتقات ثنائية الهالوجين 1،2 ، وينجز التفاعل في معظم الأحيان بمزج المتفاعلات في مذيب خامل مثل رباعي كلور الكربون أو الايتر .



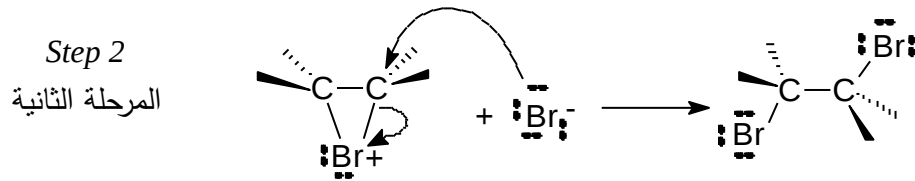
يستخدم تفاعل ضم البروم إلى الألكينات كثيراً للكشف عن وجود الرابطة الثنائية كربون . كربون في المركبات العضوية ، فإذا أضيف محلول البروم في رباعي كلور الكربون إلى المركب العضوي فإن لون هذا المحلول يزول مباشرة إذا ما كان المركب المدروس يحوي روابط غير مشبعة . يحصل تفاعل الضم هذا بسهولة عند درجة حرارة الغرفة عبر آلية قطبية ، ولا يتفاعل اليود عادة مع الألكينات بهذه الطريقة .

يستطيع جزيء البروم أن يقوم بتفاعل ضم قطبي إلى الرابطة الثنائية ، حيث تستقطب الرابطة المشتركة بين ذرتي جزيء البروم بسبب التأثيرات المتبادلة بينها وبين إلكترونات الرابطة الثنائية، ويحدث هجوم إلكتروفيلي من البروم على الرابطة الثنائية كربون . كربون (من الممكن اعتبار هذه الخطوة أيضاً وكأنها ازاحة نكليوفيلية من الرابطة π على الهالوجين وأن الشاردة X^- هي المجموعة الراحلة) ، فيسبب ذلك فصماً غير متجانس للرابطة بروم . بروم وإلكترونات

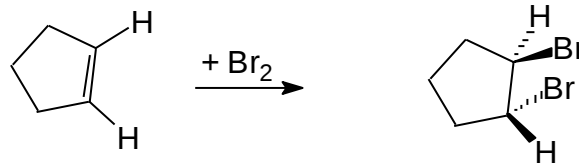
الرابطة π ، حيث يتشكل عن هذه الخطوة التفاعلية شاردة البرومونيوم الحلقية وشرسبة البروم Br^- (الخطوة الأولى من تفاعل ضم الهالوجين إلى الألكينات :



والخطوة الثانية من هذا التفاعل تتضمن هجوم النكليوفيل Br^- على شاردة البرومونيوم وارتباطه بها ، فيؤدي هذا إلى تشكل ناتج التفاعل النهائي .

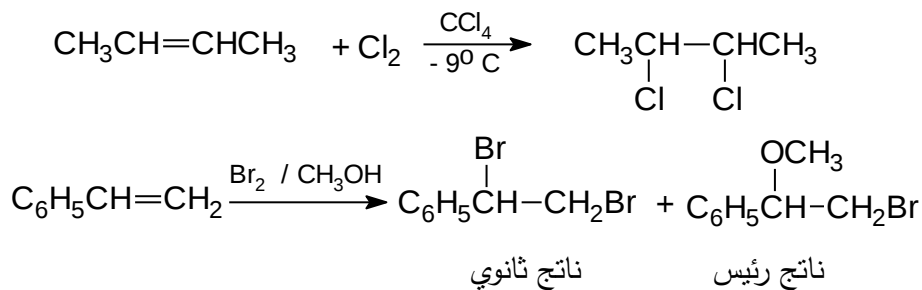


من الواضح أن الشاردة Br^- (وهي النكليوفيل الجاهز في وسط التفاعل) لا تستطيع الاقتراب من البرومونيوم لتشكل الناتج إلا من الجهة المعاكسة لذرة البروم الأولى . تتطلب هذه الآلية إذن أن يكون ناتج تفاعل الضم من التشكيل المفروق trans (تفاعل ضم مضاد anti) ، وهذا ما يحدث عملياً ، فجميع نواتج ضم البروم إلى الألكينات تكون من التشكيل المفروق حينما تكون الكيمياء الفراغية ذات تأثير في هذه المنتجات .



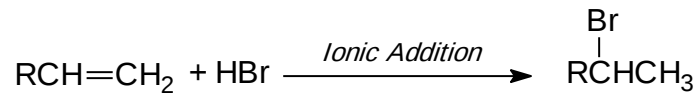
مفروق -1،2- ثنائي بروم حلقي البنتن

عندما يتم الضم هذا في مذيب خامل مثل CCl_4 ، تكون الشاردة X^- هي النكليوفيل الوحيد الموجود في الوسط ، وأما في المذيبات الهيدروكسيلية (الأغوال مثلاً) - وهي نكليوفيلات طبعاً - فهناك تنافس بين أكثر من نكليوفيل خلال الخطوة الثانية من التفاعل :

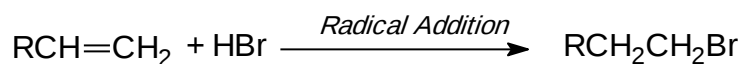


. تفاعلات ضم الجذور الحرة

يضاف بروم الهيدروجين $H - Br$ في وسط قطبي بغياب فوق الأكاسيد، إلى البروبيلين ببطء فيعطي 2-بروم البروبان ، تتفق هذه النتيجة تماماً مع الآلية القطبية ومع قاعدة ماركونكوف .

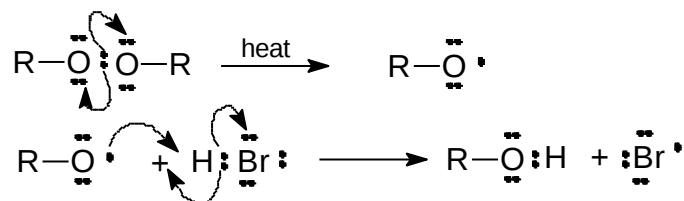
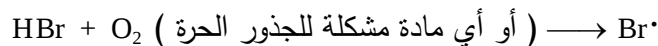


إذا ما وجد في وسط التفاعل أحد فوق الأكاسيد أو الهواء أو أي مادة تعطي جذوراً حرة ، فإن تفاعل الضم يحدث بسرعة ولكنه في هذه الحالة يشكل 1-بروم البروبان . يحدث الضم في الحالة الأخيرة كما هو واضح بصورة معاكسة تماماً لتلك التي رأيناها في تفاعل الضم الإلكتروفيلي .



تتشكل الجذور الحرة خلال مراحل تفاعل ضم بروم الهيدروجين إلى الألكانات حينما ينجز هذا التفاعل في الشروط المناسبة لتوليد هذه الجذور . يصنف هذا التفاعل ضمن التفاعلات الجذرية السلسلية التي تتم عبر ثلاث مراحل : (المبادرة ، الانتشار ، التوقف):

1[°] يتشكل الجذر الحر في مرحلة المبادرة ، وهو في هذه الحالة ذرة البروم، نتيجة لفصم الرابطة $H-Br$ فصماً متجانساً.

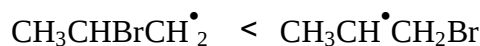


2[°] تعد مرحلة الانتشار في التفاعلات الجذرية السلسلية من أهم مراحل هذه التفاعلات لأنها تؤدي إلى تشكيل الناتج النهائي ، وهي تتضمن ضم ذرة البروم إلى الرابطة الثنائية ، فيؤدي ذلك إلى تشكيل جذر كربوني يتفاعل مع جزيء آخر من بروم الهيدروجين ، مشكلاً الناتج (RCH_2CH_2Br) ومولداً جذر بروم أخرى يستطيع أن يتابع التفاعل . إذا كانت خطوات مرحلة الانتشار سريعة فإنها تحتاج إلى عدد قليل من جذور البروم لإنتاج عدد كبير من جزيئات الناتج، وهذه هي الحال في تفاعل ضم بروم الهيدروجين إلى الألكانات، حيث تلزم آثار من فوق الأكاسيد لإنجاز توليد جذور البروم .



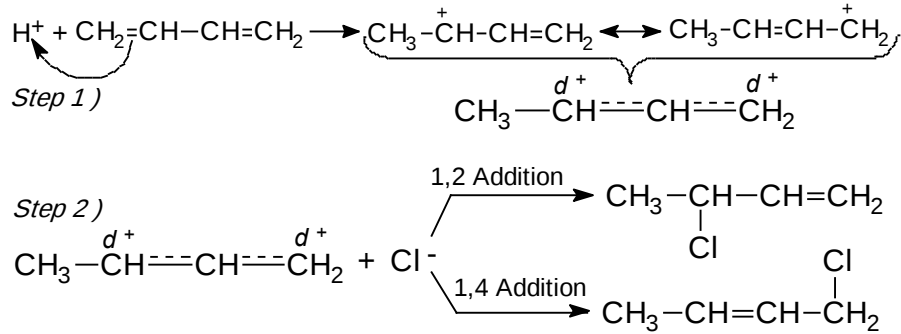
3[°] يتوقف التفاعل في مرحلة نهايته (حين لا يبقى في وسط التفاعل أية مادة يمكنها أن تعطي جذوراً حرة) عندما تتفاعل الجذور الحرة المتبقية بعضها مع بعض .

من الواضح أن تفاعل ضم $H-Br$ عبر آلية الجذور الحرة يعطي منتجات لا تتفق وقاعدة ماركونكوف ، لأن إضافة ذرة البروم في مرحلة الانتشار ينبغي أن تتم بحيث تشكل جذراً حراً أكثر تبادلاً ، وهو الجذر الحر الأكثر ثباتية (ثباتية الجذور الحرة الألكيلية تتناقص من الثالثة إلى الثانية فالأولى .



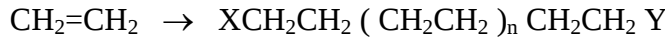
. تفاعلات الضم إلى الديينات المترافقة

تدخل الديينات المعزولة في جميع تفاعلات الضم التي تلاحظ مع الألكينات العادية ، مثل تفاعلات الهدرجة وتفاعلات الضم الإلكتروفيلية والجذور الحرة ، ولكن الديينات المترافقة تسلك سلوكاً مختلفاً في هذه التفاعلات وذلك بسبب طبيعة الترافق في الكثافات الالكترونية π بين الرابطتين المتضاعفتين، فعند تفاعل البوتاديين-1،3 مع كلور الهيدروجين، يلاحظ تشكل كل من ناتحي الضم -1،4 و -2،1. وتعتمد نسبة كل من الناتجين على المذيب ودرجة الحرارة وزمن التفاعل .



. بلمرة (تماثر) الألكينات

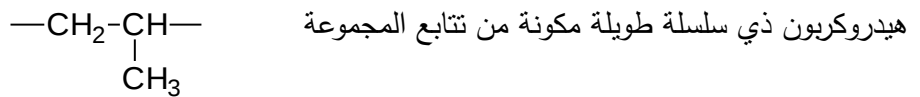
تعد البوليميرات polymers (المتماثرات) من المنتجات المهمة في الصناعة الكيميائية العضوية ، وهي عبارة عن مركبات ذات كتل جزيئية مرتفعة مؤلفة من وحدات بنائية متكررة ، يدعى كل منها أحادي حد (Monomer) . يتبلر الإيثيلن في شروط تفاعلية خاصة مشكلاً البولي الإيثيلن .



الإيثيلن

بولي الإيثيلن

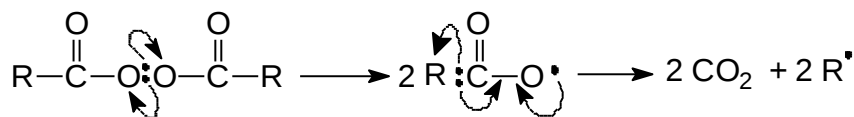
ويتكون بولي البروبيلن أيضاً من تفاعل بلمرة البروبيلن ، وهو يتألف من



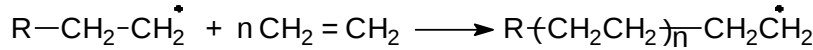
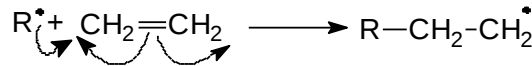
من الممكن أن تكون المركبات الوسيطة لتفاعل البلمرة عبارة عن كربوكاتيونات (بلمرة كاتيونية) أو جذور حرة (بلمرة جذرية) أو كاربانيونات (بلمرة أنيونية) .

غير أن البلمرة الكاتيونية في معظم الأحيان لا تكون ممكنة عملياً من أجل تحضير البوليمرات ذات الأهمية، بل تؤدي إلى تشكيل ثنائي الحد أو ثلاثي الحد.

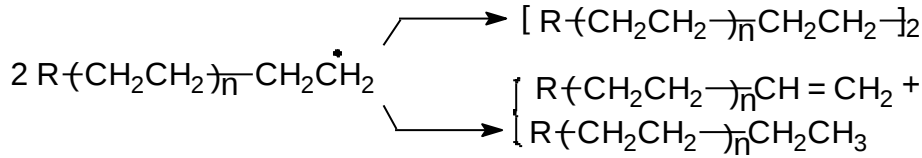
يتم تفاعل البلمرة الجذرية باستخدام كمية صغيرة من أحد المركبات فوق أكسيد العضوية أو اللاعضوية أو أحد مركبات الآزو أو أي مادة تستطيع أن تنتج جذوراً حرة (عند تسخينها) وتدعى هذه الخطوة بمرحلة المبادرة .



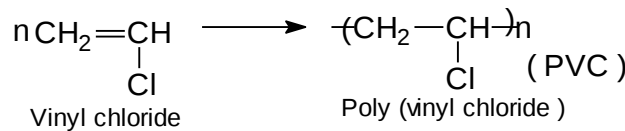
تهاجم الجذور الحرة الرابطة π في الأوليفين مما يؤدي إلى نمو السلسلة البوليمرية تدريجياً حتى تصبح ذات كتلة جزيئية مناسبة (مرحلة الانتشار) فمثلاً مع الإيثيلن :



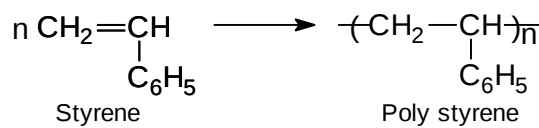
يستمر التفاعل حتى مرحلة النهاية مرحلة توقف التفاعل (انقطاع السلسلة) بواسطة الاتحاد بين سلسلتين أو بواسطة انتقال ذرة هيدروجين من سلسلة إلى أخرى (أو يتم إيقاف التفاعل عند الرغبة وذلك بقتل الجذور الفعالة)



يعد البوليمر الناتج عن بلمرة كلور الفينيل $CH_2 = CHCl$ والتي تحدث بآلية الجذور الحرة من البوليمرات الهامة والتي تصنع باستحلاب ملح لاعضوي $K_2S_2O_8$ كمبادر للتفاعل . يمكن أن تصل الكتلة الجزيئية للبوليمر الناتج حتى 1.5 مليون . ويكون بولي (متعدد) كلور الفينيل PVC الناتج مادة قاسية تحتمل الصدمات . يستخدم هذا البوليمر في صنع الأنابيب والرقائق والألواح .



يتبلر الستيرين $C_6H_5CH = CH_2$ بواسطة الجذور الحرة ويعطي بوليمراً يعرف باسم بولي الستيرين وهو بوليمر قاس عديم اللون ذو خواص عزل كهربائية جيدة

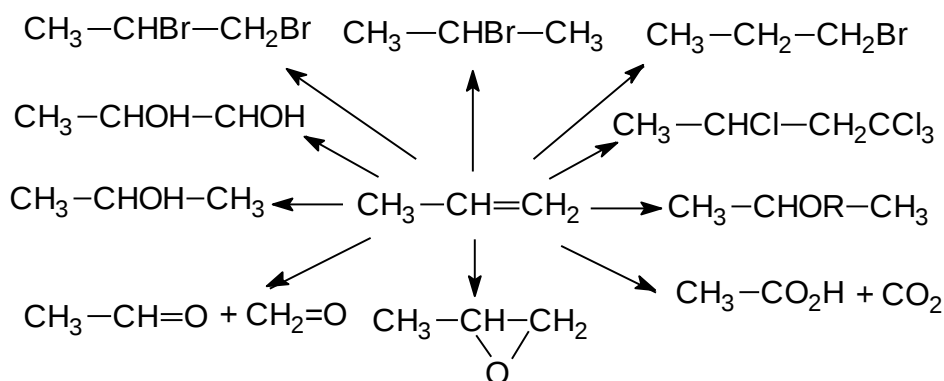


الآلكنات كمواد أولية للبتروكيماويات

تلعب المركبات ذات الرابطة كربون - كربون غير المشبعة دوراً هاماً في الصناعات الكيميائية ، وذلك نتيجة الفعالية الكيماوية الشديدة التي تتميز بها هذه المركبات والتي تسمح لنا بتحويلها إلى مركبات عضوية وسطية صناعية هامة جداً ، فمثلاً تستعمل في تحضير الأغوال وتحضير المنظفات الصناعية والكثير من البوليميرات (اللدائن) .

تستخدم نسبة كبيرة (حوالي 45%) من الإيثان المنتج عالمياً في تصنيع بوليمير البولي إيثيلن ، ، ويستخدم الإيثانول بصورة أساسية كمادة أولية لإنتاج مركبات عضوية أخرى متنوعة إضافة إلى استخدامه كمذيب .

تمرين : ماهي الكواشف التي تتيح التحولات التالية :





مكتبة
A to Z