

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الاولى/نظري / تنزيل دكتور

{{{ A to Z مكتبة }}}
A to Z Library

Maktabat A to Z
Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

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

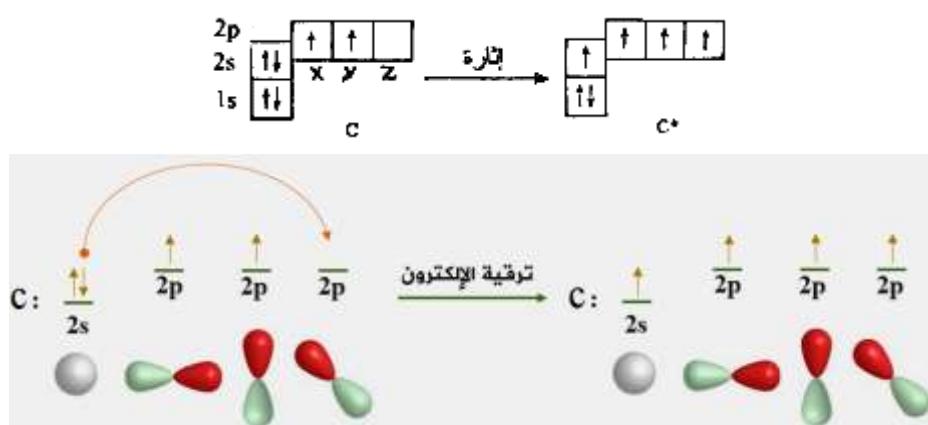
٩

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^2 و SP^3 .

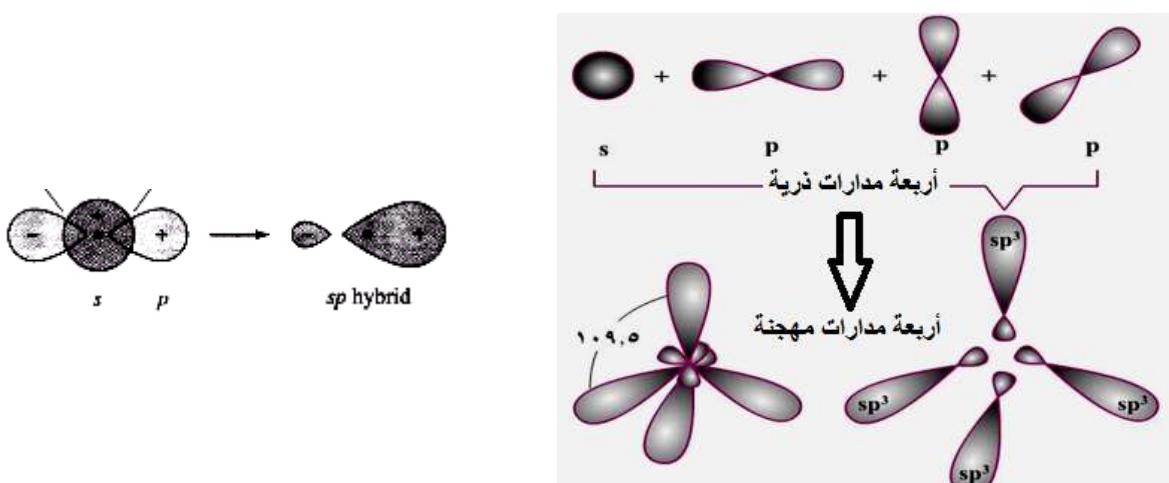
1-6-1 . الكربون رباعي الوجه - المدارات الهجينة SP^3 .

بعد الميتان أبسط الفحوم الهيدروجينية وتكون فيه ذرة الكربون مرتبطة بأربع ذرات هيدروجين بروابط متتماثلة ، غير أن الترتيب الإلكتروني لذرة الكربون الحرة (الحالة الغازية) - $1S^2, 2S^2, 2P_x^1, 2P_y^1, 2P_z^0$ - يوحى بأن لذرة الكربون تكافألاً ثانياً ، نتيجة وجود إلكترون غير متوازي (أعزب) فقط . الواقع يشير إلى غير ذلك فقد دلت الدراسات والتجارب أن روابط جزيء الميتان الأربع متتماثلة تماماً، ولحل هذا التناقض افترض باولينغ (Pauling) أن الطاقة الضرورية للكربون في حالته الأساسية ليرتبط مع ذرتين 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 الأربع عازبة (غير متوازجة) وجاهزة لتشكيل روابط مع ذرات الهيدروجين الأربع (عبر ثلاث مدارات من P ومدار واحد من S بالنسبة لذرة الكربون) .



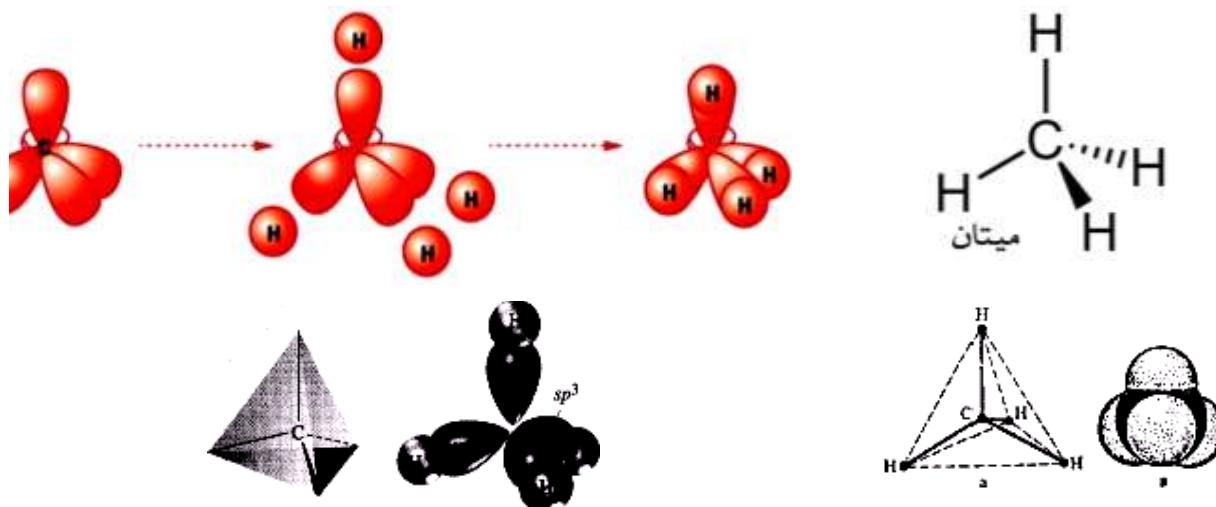
الشكل (1 - 5) ارقاء الإلكترون إلى المدار الذري $2p_z$ عند ذرة الكربون

واقتراح باولينغ أن المدارات الأربع 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 ومتوجهة في الفراغ بحيث تكون الزاوية بين كل اثنين منها 109° . الشكل (1 - 6) .



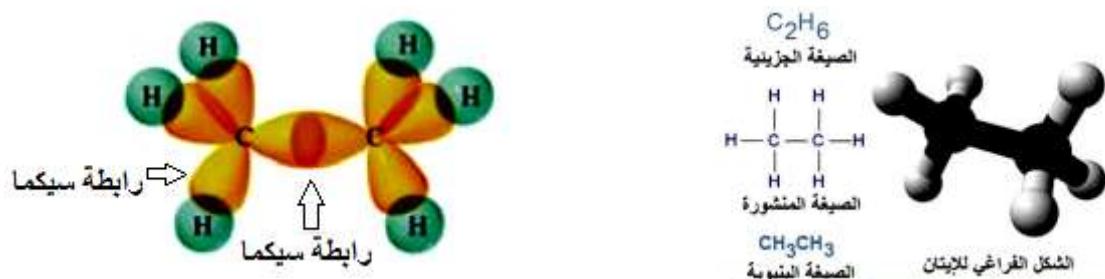
الشكل (1 - 6) التهجين sp^3 في الكربون

ت تكون الرابطة المشتركة الأحادية كربون - هيدروجين في الميتان من تداخل إلكترون المدار الهجين SP^3 مع إلكترون المدار 1S على الترتيب تداخلاً محورياً، وبين الشكل (1 - 7) بنية الميتان رباعية الوجه ، وكل رابطة C-H يمكن وصفها كرابطة σ :

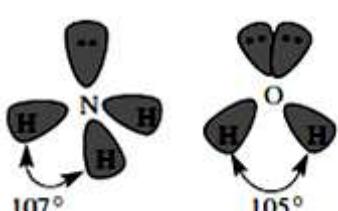


الشكل (1 - 7) الروابط الأربعية في الميتان

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



خطا!

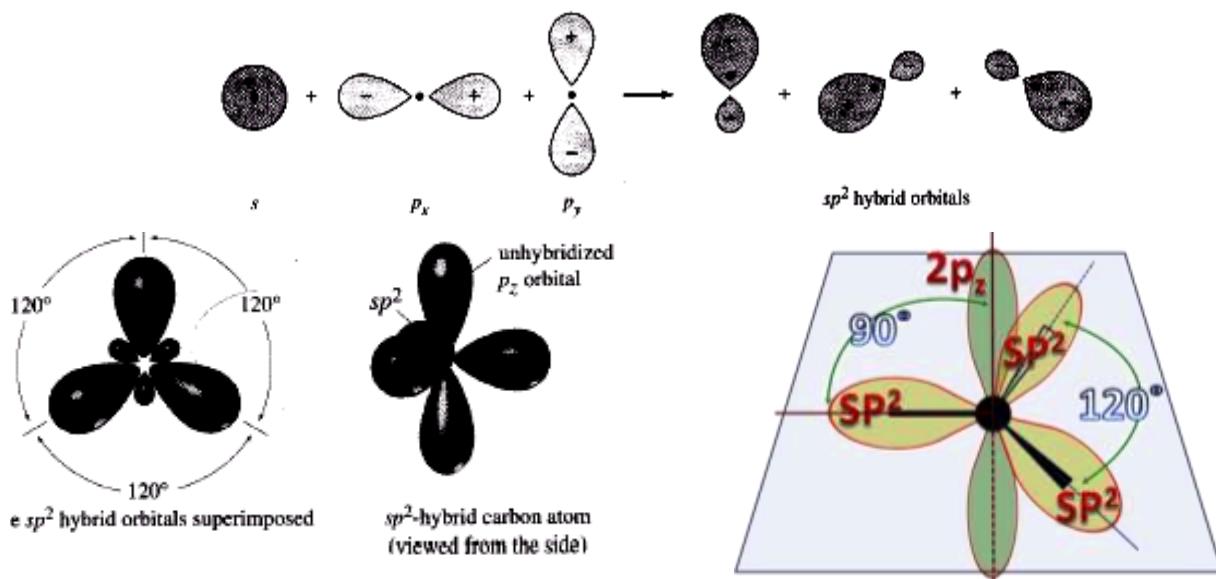


الرابط في الأمونيا والماء

التهجين حول ذرة الأكسجين والنتروجين في الماء والأمونيا هو أيضا من النوع SP^3 ، إذ يوجد عند الكربون أربعة إلكترونات في طبقة التكافؤ عند الأزوت خمسة إلكترونات في طبقة التكافؤ عند الأكسجين ستة إلكترونات في طبقة التكافؤ

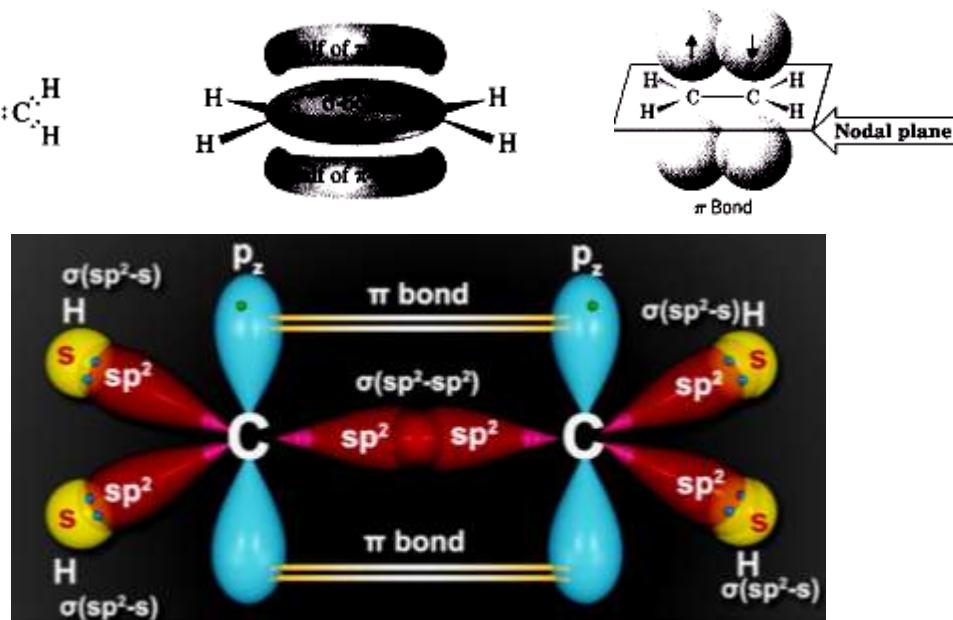
ينتج التهجين من نوع SP^2 عندما يكون هناك مداران فقط من $2P$ ($2Px$, $2Py$, $2Pz$) مسماهما بالتهجين مع المدار $2S$ أثناء إثارة ذرة الكربون ، وينتج عن ذلك ثلاثة مدارات ذرية هجينية متكافئة ، ويتميز كل منها بخصائص S , P ، حيث تبلغ نسبة p $2/3$ ونسبة S $1/3$) ، ولذلك يرمز لهذه المدارات بالرمز SP^2 ، وتأخذ المدارات SP^2 الثلاثة والمدار $2Pz$ غير المهيمن وضعها في الفراغ ؛ بحيث يكون التناقض فيما بينهما أقل ما يمكن ، كما يبدو في الشكل (1 - 8) . ويتوافق ذلك توضع معظم الكثافة الإلكترونية للمدارات الهجينية من النمط SP^2 في مستوى واحد وتكون الزوايا بين كل

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



الشكل (1 - 8) التهجين sp^2 في الكربون

يصادف هذا النوع من التهجين في المركبات العضوية غير المشبعة كالإيتلن $CH_2 = CH_2$ ، ويعطي تداخل المدارين الهجينين SP^2 (مدار من كل ذرة كربون) المدار الجزيئي للرابطة σ : C - C ، بينما ينتج المدار الجزيئي للرابطة π (پاي) من تداخل جانبي متوازي للمدارين $2P_z$ (مدار من كل ذرة كربون) لذرتى الكربون ، والذي يكون على شكل غمامه (سحابة) إلكترونية متعمدة مع مستوى المدار الجزيئي σ السابق ، أي واقعة فوق وتحت الرابطة σ أما الروابط المشتركة σ : C - H : الأربع في جزيء الإيتلن فتشكل من تداخل أربع مدارات هجينية من النمط SP^2 مع أربع مدارات $1s$ لذرات الهيدروجين الأربع (الشكل 1 - 9) .



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

ت تكون الرابطة الثانية إذن من رابطة مشتركة σ ورابطة مشتركة π ، حيث تكون الكثافة الإلكترونية التي تتوافق الرابطة π فوق المستوى (الذي يحوى ذرات الجزيء السنت) وتحته . أي تكون الرابطة π مكسوقة بشكل ملحوظ ، ويفسر ذلك الفعالية الكيميائية الكبيرة التي تتميز بها المركبات العضوية التي تحوى روابط ثنائية (مراكز غير مشبعة) وبذلك تدخل في تفاعلات الضم بسهولة ، فالوصول إلى الرابطة π سهل وميسير .

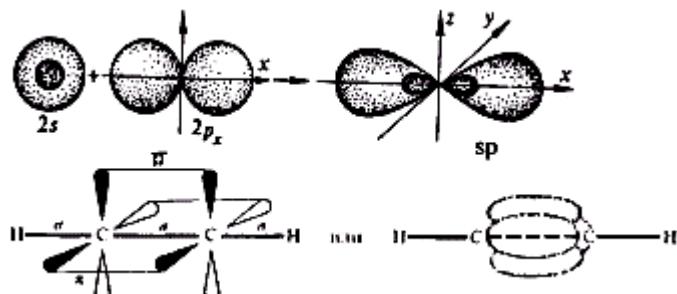
إن حرية الدوران النسبية المتاحة لذرات الكربون المرتبطة بروابط مشتركة أحادية ، تصبح غير متاحة في المركبات ثنائية الترابط كربون - كربون ، فدوران إحدى ذرتي الكربون بالنسبة للأخرى يتطلب في هذه الحالة كسر الرابطة π ، بحيث يتم التغلب على التداخل بين المدارين المتوازيين $2p_z$. لا يحدث ذلك في الشروط العادية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

تتوسط الذرات الست في جزيء الإيتلن (ذرتاً كربون وأربع ذرات هيدروجين) في مستوى واحد ، وتساوي الزاوية الرابطية $H-C-H$ 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

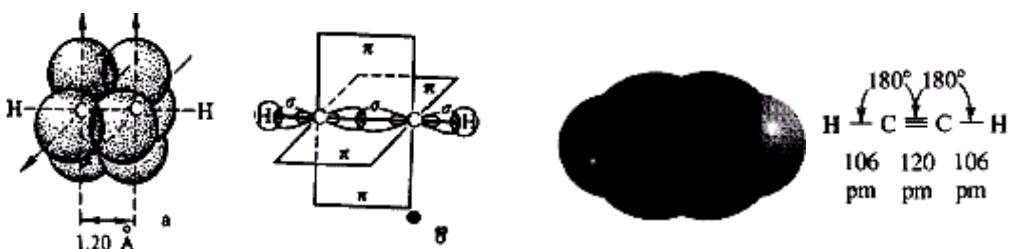
يكون التهجين في هذا النوع بين مدار $2S$ ومدار $2P_x$ في ذرة الكربون مما يؤدي إلى تشكيل مدارين هجينين SP ($50\% S$ و $50\% P$) بين محوريهما زاوية تساوي 180° .

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 ثلاثة روابط مشتركة واحدة من النوع σ ورابطتين من النوع π وكلها تقع في استقامة واحدة الشكل (10 - 1) .



الشكل (10 - 1) 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 (11 - 1) .



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

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

الألكنات والديينات

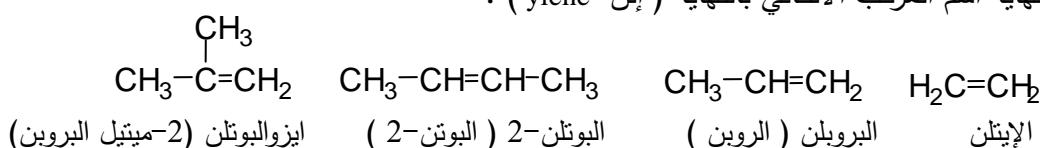
مقدمة

تصنف الألكنات والألكنات 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 ثانية تعرف بالديينات Dienes ، أما إذا كانت تحوي ثلاثة روابط ثنائية فتدعى بالتربيينات Trienes . وهكذا .

1. تسمية الألكنات

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



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

(1) ينتهي أطول تتبع ذري برابطة الثنائية ، ويعطى اسم الألكان المقابل مع إيدال النهاية " إن : ene " بالنهاية " آن : ane " (البنتن ، الهكسن ، الهيبتين ، حلقي الهكسن ، حلقي الأوكتن وهكذا ...) .

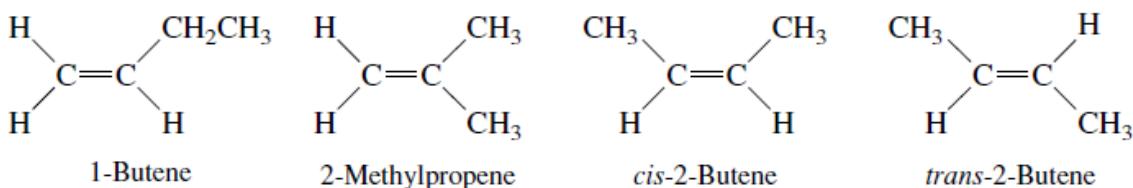
(2) ترقم ذرات كربون السلسلة ، بحيث يأخذ كربون الرابطة الثنائية الرقم الأدنى

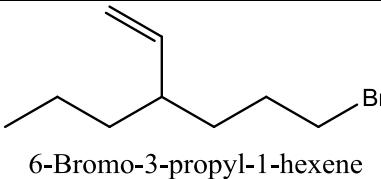
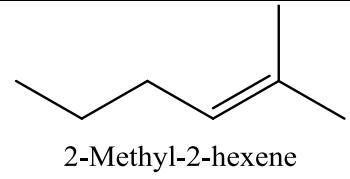
(3) تسمى المجموعات المرتبطة بالسلسلة التي تحوي الرابطة الثنائية ويسبق اسم كل مجموعة رقم الكربون الذي يحملها .

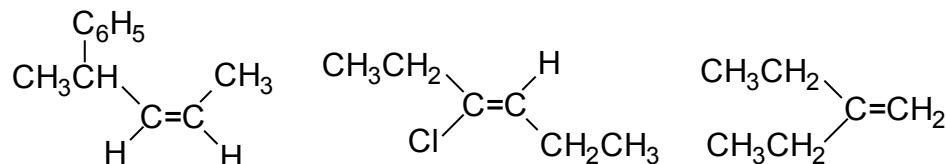
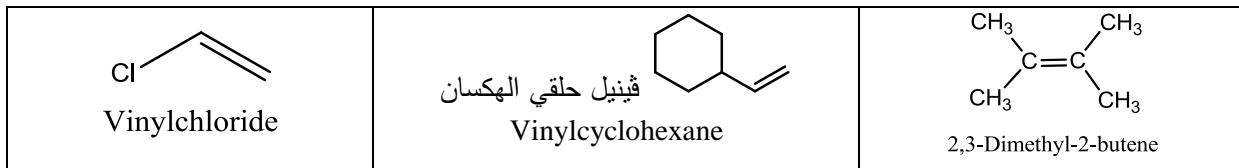
(4) تسمى المركبات الأحادية المشتقة من الإيتلن بالمركبات الفينيلية (اسم شائع) ، حيث تأخذ ($-CH_2-CH_2-$) اسم مجموعة فينيل (Vinyl group) .

(5) أما المجموعة ($-CH_2-CH=CH_2$) المشتقة من البروبولن فتدعى مجموعة أليل (Allyl group) . فمثلاً يدعى $CH_2Cl-CH=CH_2$ بـ كلور الأليل (Allyl chloride) .

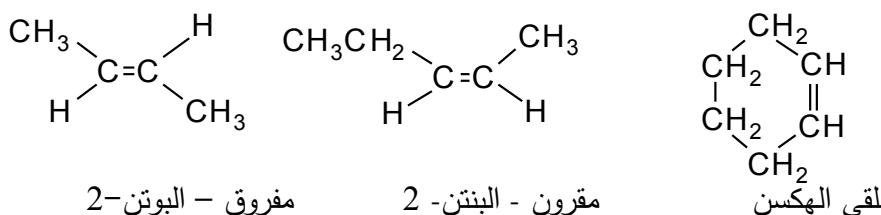
(6) ينبغي ألا تهمل مشكلة التماكم البهضي عند تسمية الألكن .



$CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_3$ 2-Hexene (not 4-hexene) الهاكسن-2	$CH_2=CHCH_2CH_3$ 1-Butene	$CH_3CH=CH_2$ propene Propylene	$CH_2=CH_2$ IUPAC name: ethene Common name: ethylene
$CH_2=CHCl$ Vinylchloride كلور الفينيل (فينيل كلورايد)	 6-Bromo-3-propyl-1-hexene	 2-Methyl-2-hexene	

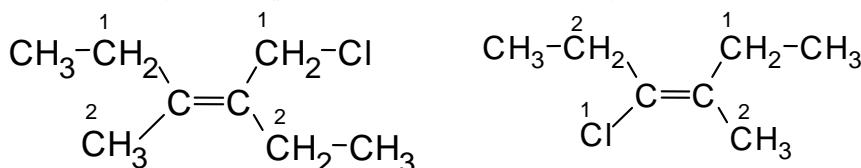


1- إيتيل البوتن - 2- مفروق - البوتن - 3- فينيل - مفروق - البوتني - 4- كلور - مفروق - البوتن .



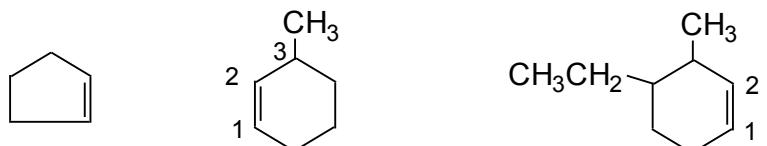
مفروق - البوتني - 2- مفروق - البوتن - 3- كلور - مفروق - البوتن - 4- فينيل - مفروق - البوتني .

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

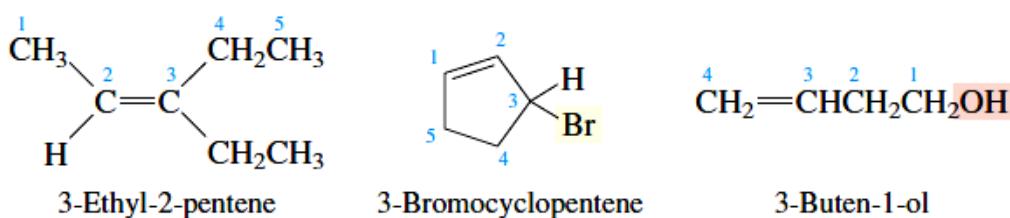


(Z)-3-Chlorometyl-4-methylhexene-3 (E)-3-Chloro-4-methylhexene-3

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

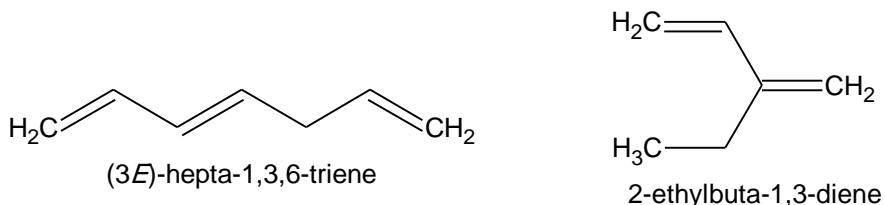


حلقي البوتني 3. ميتييل حلقي البوتن 4. إيتيل . 3. ميتييل حلقي البوتن



3-Ethyl-2-pentene 3-Bromocyclopentene 3-Buten-1-ol

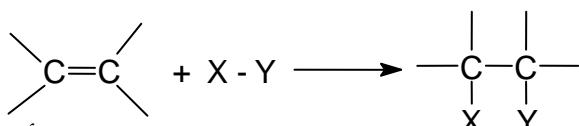
6) في حالة وجود أكثر من رابطة ثنائية كربون - كربون في السلسلة الكربونيلية تستخدم المقاطع دي (di) وترى (tri) ورباعي (tetra) للدلالة على عدد الروابط المضاعفة وذلك قبل النهاية إن (ene) مباشرة مع تحديد مكان الرابطة الثنائية في السلسلة بأقل عدد ممكن كما أشرنا إليه في حالة الرابطة الواحدة .



2. فعالية الألkanات

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

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



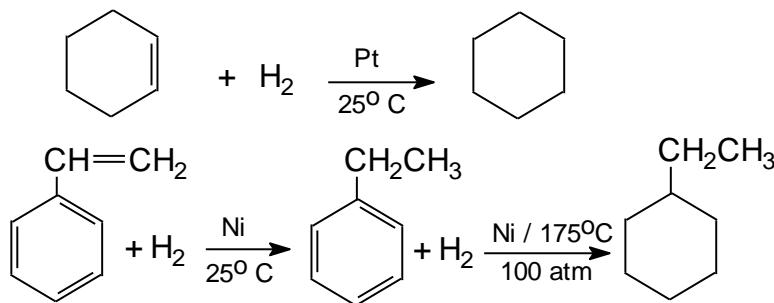
إن المجموعات والكواشف التي تبحث عن الإلكترونات (مجموعات إلكتروفilia أو حموض لويس) يمكنها أن تتضمن إلى الرابطة π في الألكنات.

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

هدرجة الألkanات (الهدرجة الحفزية)

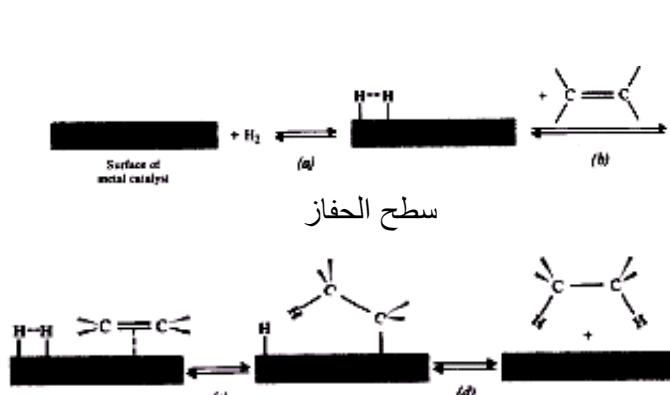
يعد هذا التفاعل في الحقيقة من التفاعلات المهمة جداً في الكيمياء العضوية ، وهو يتضمن انضمام الهيدروجين إلى الروابط الثنائية كربون - كربون في الألكنات ، والذي يؤدي إلى تشكيل الألكان الموافق مع انتشار كمية من الحرارة ، ومع ذلك لا يحدث التفاعل إذا مزجنا الهيدروجين والألكن معاً، ويعود السبب في ذلك إلى أن طاقة التنشيط لهذا التفاعل مرتفعة جداً، وبإضافة معدن نبيل (كحفاز) 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 تخفيف طاقة التنشيط للتفاعل الكلي كما هو مبين بالشكل (4 - 4). يسمى مثل هذا التفاعل بالهدرجة الحفزية (الوساطية) .

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

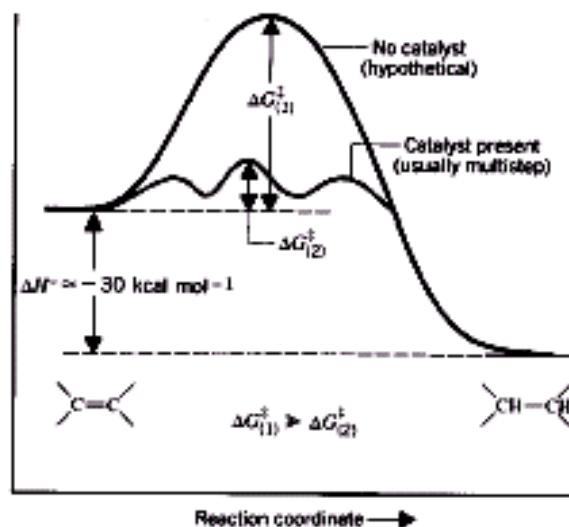


يكون الحفاز المستخدم البلاتين أو البالاديوم لإجراء تفاعل هدرجة الألكنات ، عند ضغط منخفض (4-1 ضغط جوي) وحرارة متوسطة (0-100°س) ، ويمكن استخدام أحد أشكال النيكل المنشط (النيكل رينية) كحفاز لتفاعلات الهدرجة تحت ضغط متوسط أو مرتفع .

يسهل الحفاز في مثل هذه التفاعلات إمكانية الالتقاء بين جزيئات الألكن وجزيئات الهيدروجين ، حيث يتم امتصاص 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 - 5) ضم الهيدروجين في تفاعل الهدرجة الحرارية للألكنات

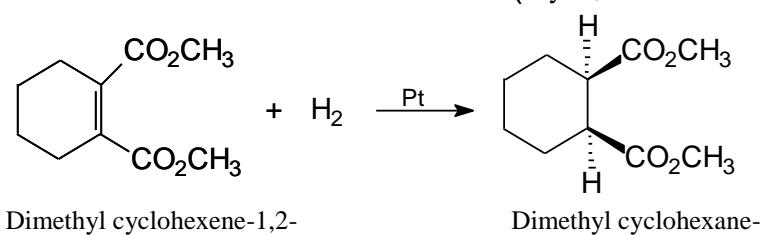


الشكل (4 - 4) منحني الطاقة لتفاعل هدرجة الألكنات

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

- كلما كان عدد المجموعات المرتبطة بذرتى كربون الرابطة الثانية أقل كان امتصاص الألكن على سطح المعدن أسهل ، وتكون وبالتالي 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 ثلاثة التبادل > رابطة ثنائية متبدلة كلية. يمكن في بعض الأحيان إنجاز الهدرجة الانتقائية لرابطة ثنائية واحدة في وجود روابط ثنائية أخرى .

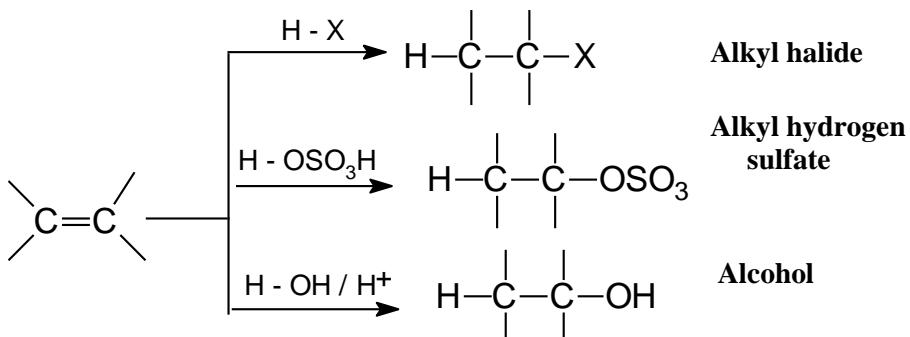
- ترتبط ذرتنا الهيدروجين بالألكن في جهة واحدة من الرابطة ، كما يوضح الشكل (4 - 5) ولهذا يسمى التفاعل بتفاعل الضم المفروض cis (أو التفاعل المساير Syn).



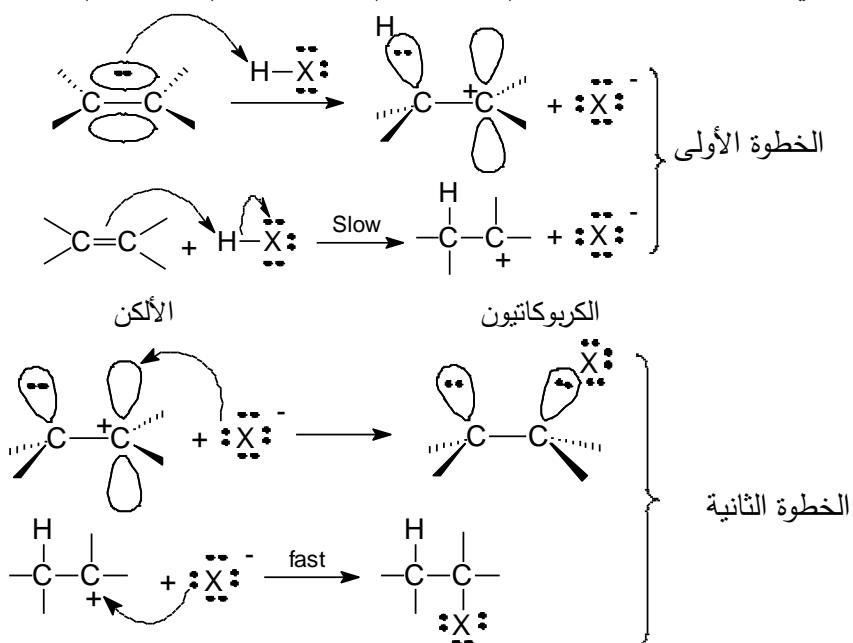
٤. تفاعلات الضم الإلكتروني

تعد الحموض من الشكل $H-Z$ من الكواشف الإلكتروفوليلية النموذجية التي تتضم إلى الألكنات ..

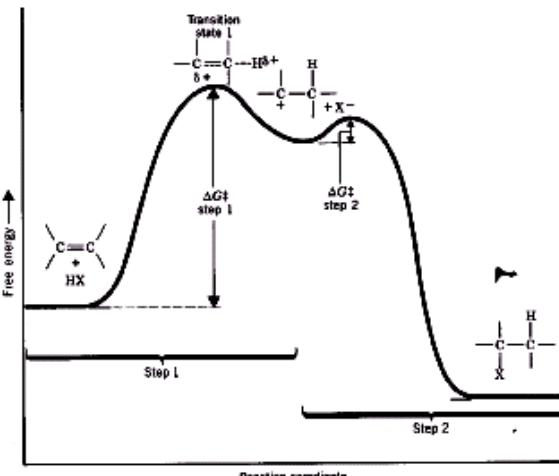
يتفاعل كل من حمض الكبريت $H-OSO_3H$ والحموض الهالوجينية $H-Cl$ ، $H-Br$ ، $H-I$ وثلاثي فلور حمض الخل CF_3COOH بسهولة مع الألكنات ، وأما الحموض الأضعف مثل الماء $H-OH$ وحمض الخل $H-CH_3COO-H$ فإنها تحتاج إلى وجود حمض قوي كحفاز حتى تتفاعل



لأخذ تفاعل ضم الحموض الهالوجينية $H-X$ إلى الألكنات لتوضيح آلية التفاعلات السابقة والتي تتتألف من خطوتين : تتضمن الخطوة الأولى إضافة البروتون (الإلكتروفيل) إلى الرابطة المضاعفة الغنية بالكتافة الإلكترونية (هذه الخطوة بطيئة وتعتبر الخطوة المحددة لسرعة التفاعل) ويشكل بنتيجة ذلك الكربوكاتيون المقابل وهو يمثل كاشفاً الكتروفيليًّا أيضًا ، يلي ذلك ارتباط هذا الكاشف (الكربوكاتيون) بالشاردة X^- (النوكليوفيل) بخطوة سريعة .



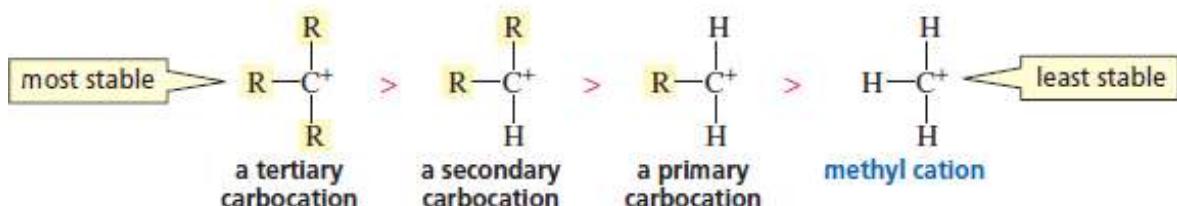
ليس من الصعب توضيح السبب الذي يجعل الخطوة الأولى خطوة بطيئة في هذا التفاعل ، فالكربوكاتيونات (وخاصة تلك الألكيلية البسيطة) وحدات فعالة جداً ، ومن الطبيعي أن تكون المرحلة التي تتضمن تحشك مثل هذه المركبات الوسطية ذات الطاقة العالية نسبياً ، مرحلة ماصة للحرارة مصحوبة بطاقة تنشيط عالية ، تفاعل بطيء الشكل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



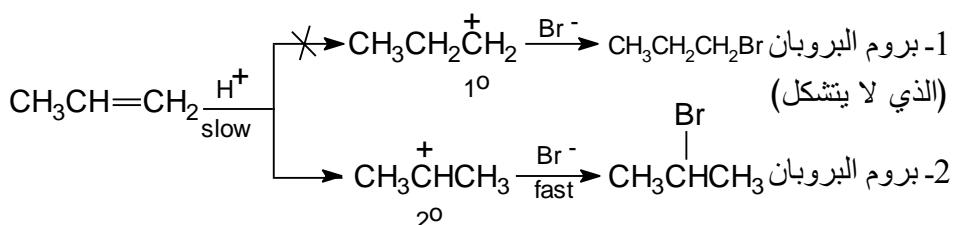
الشكل (2) آلة ضم HX إلى الألكنات

من الطبيعي أن تحدث برتة الألكنات غير المتاظرة بحيث تؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية ($1^{\circ} > 2^{\circ} > 3^{\circ}$). وفي هذه الحالة تكون الشحنة الموحدة على الكربون المرتبط بالمجموعات الألكيلية (الأكثر تادلاً).

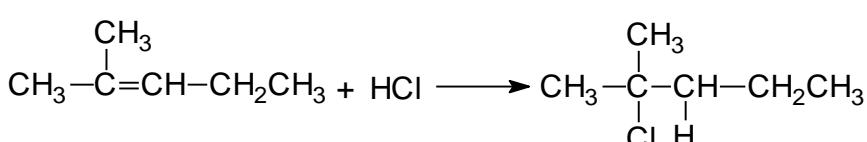
relative stabilities of carbocations



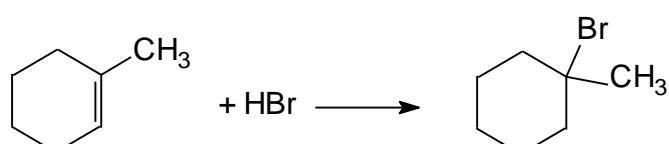
بعدها يرتبط الكربوكاتيون الناتج بالنکلیوفیل الموجود في الوسط (وهو في هذه الحالة Br^-) ، فيعطي ناتج التفاعل النهائي وهو 2-بروم البروبان .



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



-2- كلو -2- مبتل البوتازن

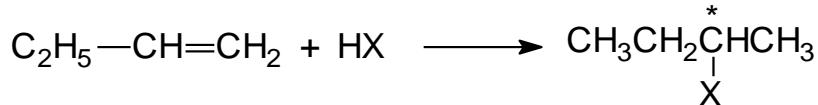


١ . مبتل حلق، الهاكسن

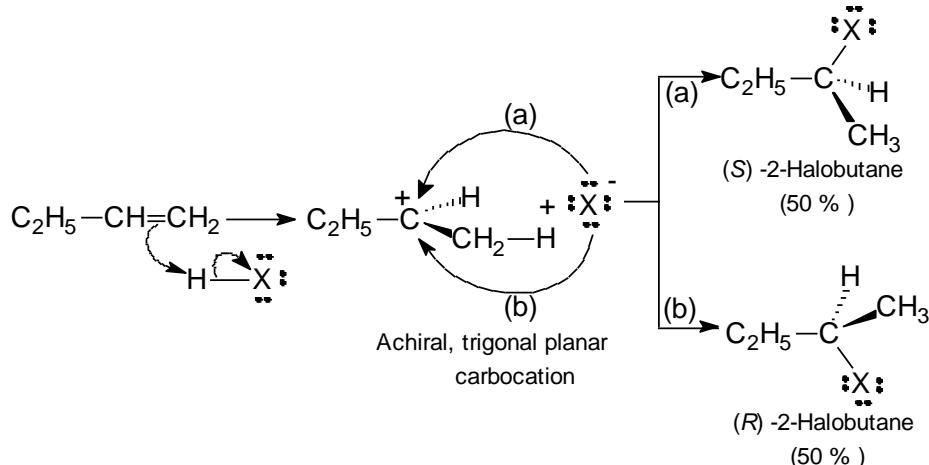
بروم - 1- ميتميل حلقي الهكسان

من الجدير ذكره أن الخطوة الأولى، من تفاعل الضم القطيبي تنتهي، بتشكيل الكريوكاتيون ، وتكون هذه الشاردة

الكريونية مستوية من الشكل SP^2 ، ولذا تتوضع المجموعات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية (الحاملة للشحنة الموجبة) بحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية (120°) فتحوي الشاردة الكريونية الموجبة إذن مستوى تناظر ، وبالتالي يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية أن يقترب من الكربوكساتيون من جهتي المستوى الذي يحويه وبالاحتمال 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 :

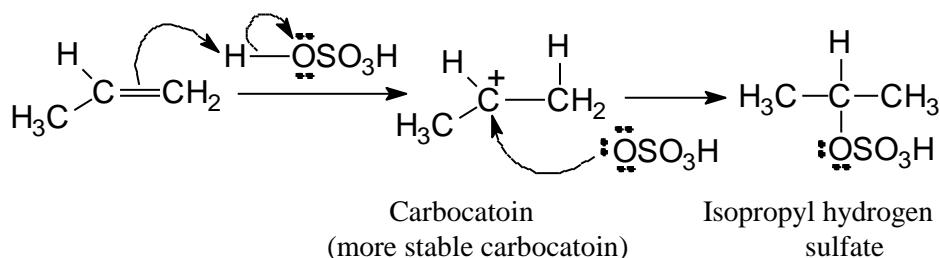


من الملاحظ أن ناتج التفاعل السابق (2 - هالو البوتان) يملك ذرة كربون غير متغيرة ، رغم ذلك هذا الناتج لا يحرف الضوء المستقطب ، لأنه عبارة عن خليط راسيمي ويتشكل وفق الآلية التالية :

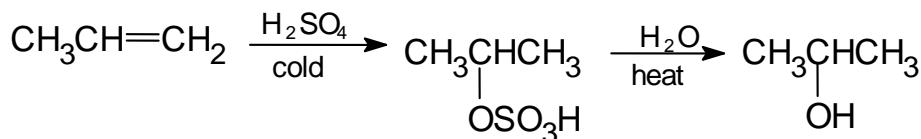


يعد تفاعل الاماهة (ضم الماء) بوجود حمض كحافز من أهم التفاعلات السابقة من وجهة النظر الصناعية ، حيث يمكن إماهة الألkanات النشطة بسهولة، إذا ما عولجت بمحلول مخفف من حمض الكبريت أو حمض الفوسفور ، أما بالنسبة للألكنات الأقل فعالية فإن تفاعل الاماهة يحتاج إلى حمض مركز .

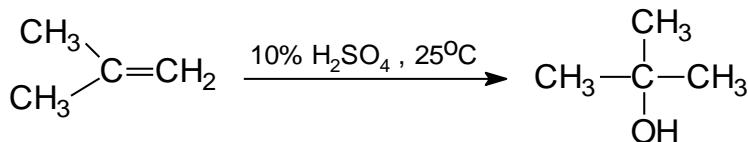
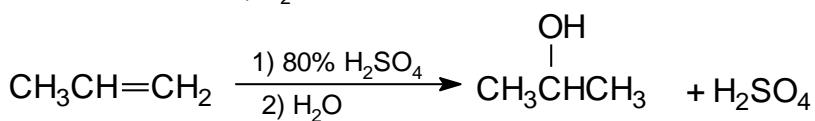
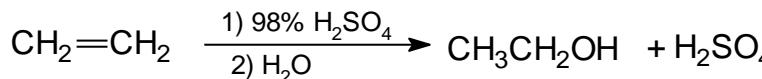
- يمزج الألken مع حمض الكربونيك ، فتشكل كبريتات الألken المهد وجبنية .



- يحلمه ناتج الضم بسهولة بالماء عند حرارة مرتفعة نسبياً .

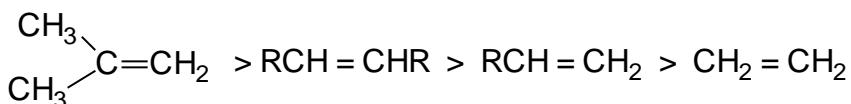


- يحضر صناعياً كل من الإيتانول والبروبانول-2 و 2- ميتييل البروبانول - 2 بهذه الطريقة وذلك باستخدام الألكن المناسب .

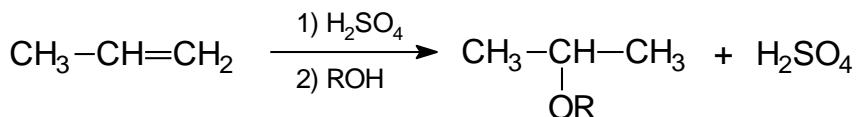


من الملاحظ أن الخطوة التفاعلية الأهم في هذا التفاعل تتضمن انتقال البروتون إلى الألكن ، بحيث يؤدي إلى تشكيل الكربوكاتيون الأكثر ثباتية .

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

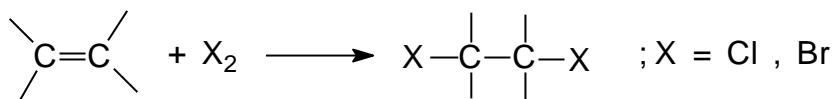


يقود التفاعل السابق إذا ما تم بحضور الأغوال ROH عوضاً عن الماء إلى تشكيل الایتيرات المواتقة :



ضم الهايوجينات .

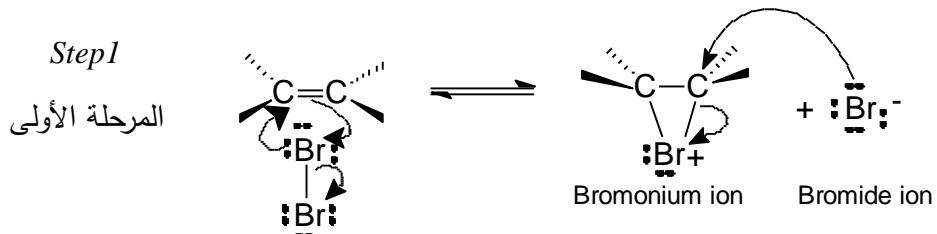
تفاعل الهايوجينات (الكلور والبروم) مع الألكنات بسهولة ، فتشكل المشتقات ثنائية الهايوجين 1،2 ، وينجز التفاعل في معظم الأحيان بمزج المتفاعلات في مذيب خامل مثل رباعي كلور الكربون أو الإيتير .



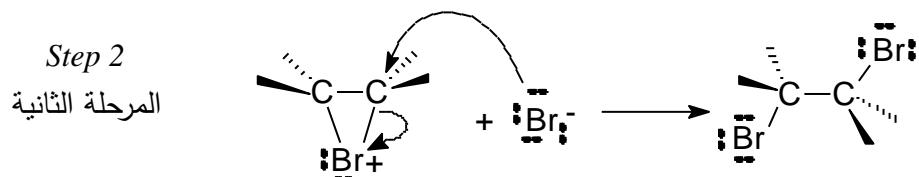
يستخدم تفاعل ضم البروم إلى الألكنات كثيراً للكشف عن وجود الرابطة الثنائية كربون . كربون في المركبات العضوية ، فإذا أضيف محلول البروم في رباعي كلور الكربون إلى المركب العضوي فإن لون هذا محلول يزول مباشرة إذا ما كان المركب المدروس يحوي روابط غير مشبعة . يحصل تفاعل الضم هذا بسهولة عند درجة حرارة الغرفة عبر آلية قطبية ، ولا يتفاعل اليود عادة مع الألكنات 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 ، يحدث هجوم إلكتروفيلي من البروم على الرابطة الثنائية كربون . كربون (من الممكن اعتبار هذه الخطوة أيضاً وكأنها ازاحة نكليوفيلية من الرابطة π على الهايوجين وأن الشاردة X^- هي المجموعة الراحلة) ، فيسبب ذلك فصماً غير متجانس للرابطة بروم . بروم وإلكترونات

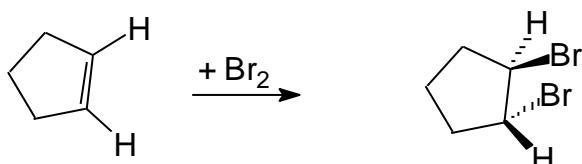
الرابطة π ، حيث يتشكل عن هذه الخطوة التفاعلية شاردة البرومونيوم الحلقي وشرسية البروم Br^- (الخطوة الأولى من تفاعل ضم الهالوجين إلى الألكنات) :



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

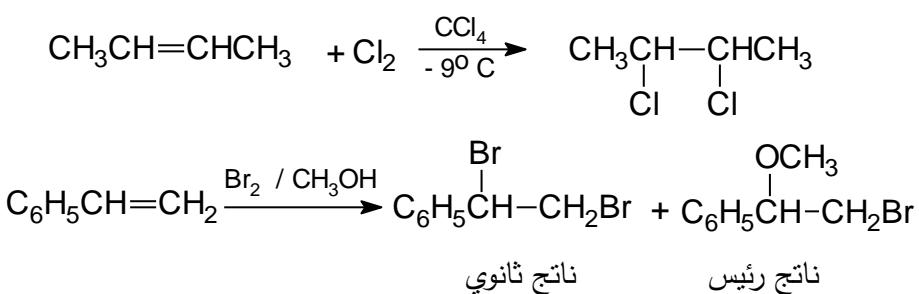


من الواضح أن الشاردة Br^- (وهي النكليوفيل الجاهز في وسط التفاعل) لا تستطيع الاقتراب من البرومونيوم لتشكل الناتج إلا من الجهة المعاكسة لذرة البروم الأولى . تتطلب هذه الآلية إذن أن يكون ناتج تفاعل الضم من التشكيل المفروق *trans* (تفاعل ضم مضاد *anti*) ، وهذا ما يحدث عملياً ، فجميع نواتج ضم البروم إلى الألكنات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



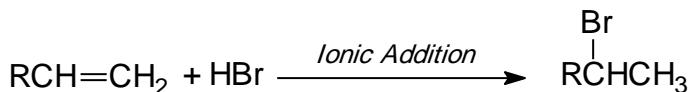
مفرق - 1، 2- ثانوي بروم حلقي البتان

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 تناقص بين أكثر من نكليوفيل خالٍ الخطوة الثانية من التفاعل :



تفاعلات ضم الجذور الحرة .

يضاف بروم الهيدروجين HBr في وسط قطبي بغياب فوق الأكسيد، إلى البروبيلن ببطء فيعطي 2- بروم البروبان ، تتفق هذه النتيجة تماماً مع الآلية القطبية ومع قاعدة ماركوفنوكوف .

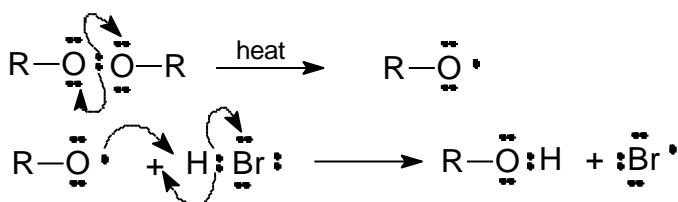


إذا ما وجد في وسط التفاعل أحد فوق الأكسيد أو الهواء أو أي مادة تعطي جذوراً حرة ، فإن تفاعل الضم يحدث بسرعة ولكنه في هذه الحالة يشكل 1- بروم البروبان . يحدث الضم في الحالة الأخيرة كما هو واضح بصورة معاكسة تماماً لتلك التي رأيناها في تفاعل الضم الإلكتروني .

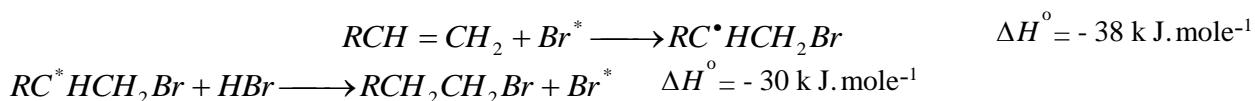


تتشكل الجذور الحرة خلال مراحل تفاعل ضم بروم الهيدروجين إلى الألكنات حينما ينجذب هذا التفاعل في الشروط المناسبة لتوليد هذه الجذور . يصنف هذا التفاعل ضمن التفاعلات الجذرية السلسلية التي تتم عبر ثلاث مراحل : (المبادرة ، الانتشار ، التوقف):

- 1) يتشكل الجذر الحر في مرحلة المبادرة ، وهو في هذه الحالة ذرة البروم ، نتيجة لقصم الرابطة H-Br فصماً متجانساً .
- $$\text{HBr} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Br}^\bullet + \text{O}_2^\bullet$$



- 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 ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ومولداً جذر بروم آخر يستطيع أن يتتابع التفاعل . إذا كانت خطوات مرحلة الانتشار سريعة فإنها تحتاج إلى عدد قليل من جذور البروم لانتاج عدد كبير من جزيئات الناتج ، وهذه هي الحال في تفاعل ضم بروم الهيدروجين إلى الألكنات ، حيث تلزم آثار من فوق الأكسيد لإنجاز توليد جذور البروم .



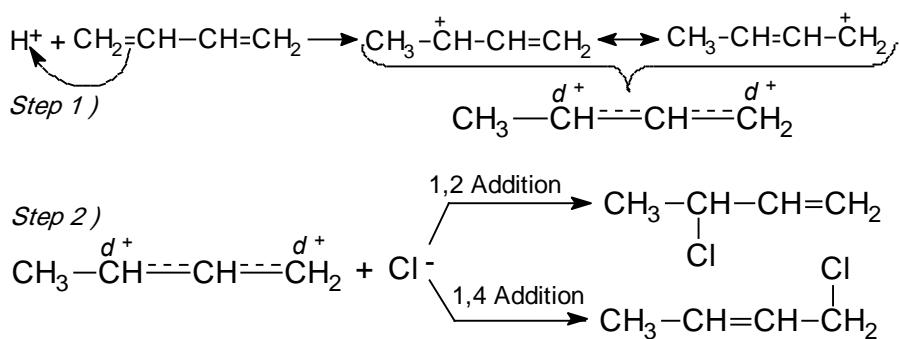
- 3) يتوقف التفاعل في مرحلة نهاية (حين لا يبقى في وسط التفاعل أية مادة يمكنها أن تعطي جذوراً حرة) عندما تتفاعل الجذور الحرة المتبقية بعضها مع بعض .

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



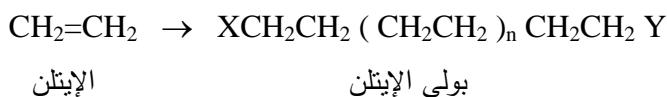
. تفاعلات الضم إلى الديينات المترافقه

تدخل الديينات المعزولة في جميع تفاعلات الضم التي تلاحظ مع الألكنات العاديّة ، مثل تفاعلات الهرجهة وتفاعلات الضم الإلكترونيّة والجذور الحرة ، ولكن الديينات المترافقه تسلك سلوكاً مختلفاً في هذه التفاعلات وذلك بسبب طبيعة التوافق في الكثافات الإلكترونيّة π بين الرابطتين المتضاعفتين، فعند تفاعل البوتادين-1،3 مع كلور الهيدروجين، يلاحظ تشكيل كل من ناتجي الضم -1،4 و -1،2. وتعتمد نسبة كل من الناتجين على المذيب ودرجة الحرارة و زمن التفاعل .



. بلمرة (تماثر) الألكنات

تعد البوليمرات 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 أحدى حد (Monomer) .
يتبلمر الإيتلن في شروط تفاعلية خاصة مشكلاً البولي الإيتلن .



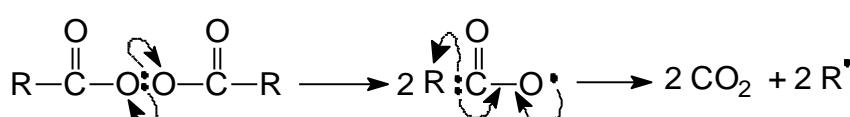
ويكون بولي البروبيلن أيضاً من تفاعل بلمرة البروبيلن ، وهو يتتألف من هيدروكربون ذي سلسلة طويلة مكونة من تتبع المجموعة

$$\text{---CH}_2-\overset{\delta^+}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$$

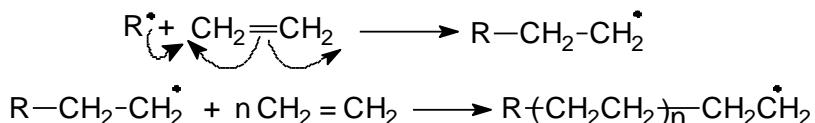
من الممكن أن تكون المركبات الوسطية لتفاعل البلمرة عبارة عن كريوكاتيونات (بلمرة كاتيونية) أو جذور حرة (بلمرة جذرية) أو كاربانيونات (بلمرة أنيونية) .

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

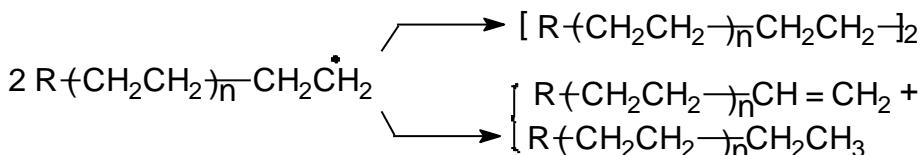
يتم تفاعل البلمرة الجذرية باستخدام كمية صغيرة من أحد المركبات الفوق أكسيد العضوية أو اللاعضوية أو أحد مركبات الآزو أو أي مادة تستطيع أن تنتج جذوراً حرة (عند تسخينها) وتدعى هذه الخطوة بمرحلة المبادرة .



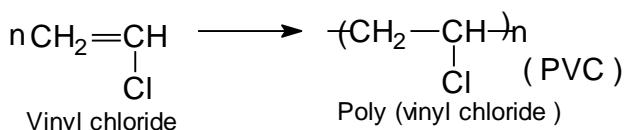
تهاجم الجذور الحرة الرابطة π في الأوليفين مما يؤدي إلى نمو السلسلة البوليمرية تدريجياً حتى تصبح ذات كتلة جزيئية مناسبة (مرحلة الانتشار) فمثلاً مع الإيتلن :



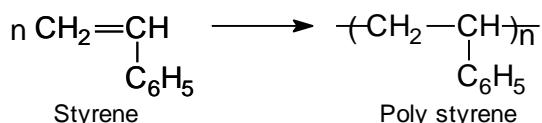
يستمر التفاعل حتى مرحلة النهاية مرحلة توقف التفاعل (انقطاع السلسلة) بواسطة الاتحاد بين سلسلتين أو بواسطة انتقال ذرة هيدروجين من سلسلة إلى أخرى (أو يتم إيقاف التفاعل عند الرغبة وذلك بقتل الجذور الفعالة)



بعد البولимер الناتج عن بلمرة كلور الفينيل $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ والتي تحدث بآلية الجذور الحرجة من البوليمرات الهامة والتي تصنع باستحلاب ملح لاعضوي $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ كمبادر للتفاعل . يمكن أن تصل الكتلة الجزيئية للبولимер الناتج حتى 1.5 مليون . ويكون بولي (متعدد) كلور الفينيل PVC الناتج مادة قاسية تحتمل الصدمات . يستخدم هذا البولимер في صنع الأنابيب والرقائق والألواح .



يتبلمر الستيرن $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}_2$ بواسطة الجذور الحرجة ويعطي بوليمرًا يعرف باسم بولي الستيرن وهو بوليمر قاس عديم اللون ذو خواص عزل كهربائية جيدة

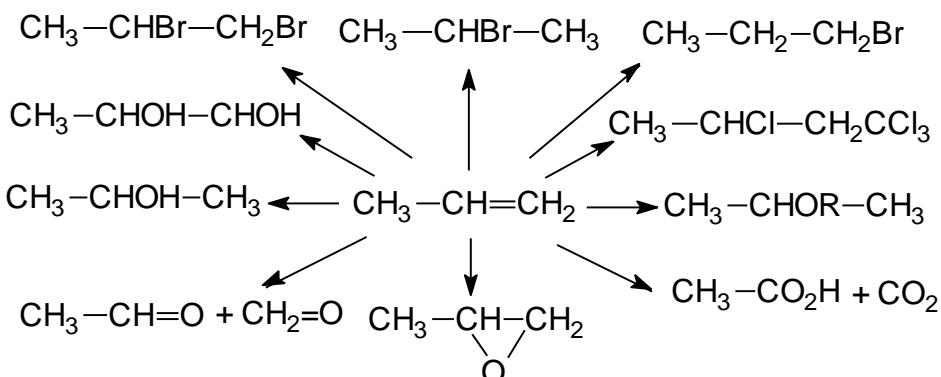


. الألكنات كمواد أولية للبتروكيماويات

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

تستخدم نسبة كبيرة (حوالي 45%) من الإيتلن المنتج عالمياً في تصنيع بوليمر البولي إيتلن ، ويستخدم الإيتانول بصورة أساسية كمادة أولية لإنتاج مركبات عضوية أخرى متعددة إضافة إلى استخدامه كمذيب .

تمرين : ما هي الكواشف التي تتيح التحولات التالية :





A to Z مكتبة