

جامعة الانبار/ كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء/مفردات المنهاج (النظري) الكيمياء العضوية-المرحلة الثالثة

تسلسل المحاضرة	عنوانها
1	الوسيطات الفعالة /ايون الكاربونيوم وطرق الحصول عليه
2	العوامل المؤثرة على الاستقرارية النسبية لايون الكاربونيوم
3	تفاعلاته واعداد الترتب على ذرة كاربون ناقصة الكترونيا
4	الكيمياء الفراغية لاعداد الترتب
5	تفاعلات اعادة الترتب الى ذرة نتروجين ناقصة الكترونيا
6	تفاعلات اعادة الترتب الى ذرة اوكسجين ناقصة الكترونيا
7	ايون الكاربون السالب (الكاربانيون) وطرق الحصول عليه
8	العوامل المؤثرة على الاستقرارية النسبية لايون الكاربانيون
9	تفاعلات الاضافة لايون الكاربانيون
10	تفاعلات الانتزاع والازاحة لايون الكاربانيون
11	انواع تفاعلات اعادة الترتب على ذرة كاربون غنية بالالكترونات
12	الجدور الحرة وطرق الحصول عليها
13	العوامل المؤثرة على الاستقرارية النسبية للجدور الحرة
14	تفاعل الاضافة والازاحة للجدور الحرة
15	تفاعل اعادة الترتب للجدور الحرة

ت	أنواع المراجع	اسم المؤلف	اسم المرجع	الناشر
1	كتب منهجية	1. د. فاضل كمونة	1. دليل الى ميكانيكية التفاعلات العضوية	جامعة بغداد
		2. د. عبد الجبار عبد القادر	2. الكيمياء العضوية للصفوف الثالثة	جامعة بغداد
2	كتب مساعدة	Graham Solomon	Organic Chemistry	الولايات المتحدة الامريكية
		Jerry March	Advanced Organic Chemistry	الولايات المتحدة الامريكية

الكيمياء العضوية 1
المرحلة الثالثة-الفصل الاول

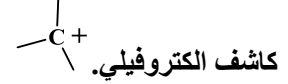
الوسيطات الفعالة

REACTIVE INTERMEDIATES

1- أيون الكربون الموجب (ايون الكربونيوم):

(Carbonium ion) Carbocation

ويوصف بأنه ذرة كربون تتصل بها ثلاثة اواصر وتحمل شحنة موجبة أي تحاط بستة الكترونات (6e)، وتعتبر

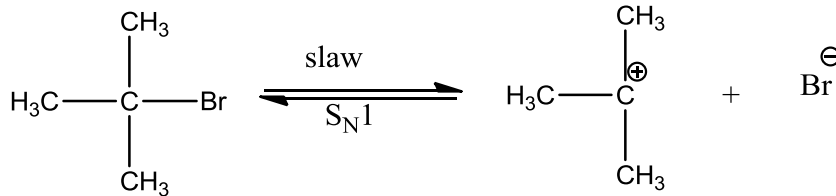


* أيونات الكربون الموجبة (الكربونيوم) وذرات O,N الناقصة الكترونيا (electronically at) (Deficient C, N and O atoms)

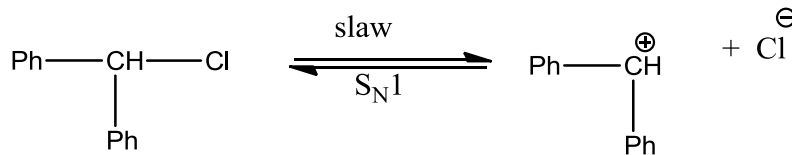
* طرق تكوين الكربوكتيون (ايون الكربونيوم)

- 1- إنشطار لامتجانس لفصائل متعادلة
- 2- إضافة أيونات موجبة الى فصائل متعادلة
- 3- من أيونات موجبة أخرى

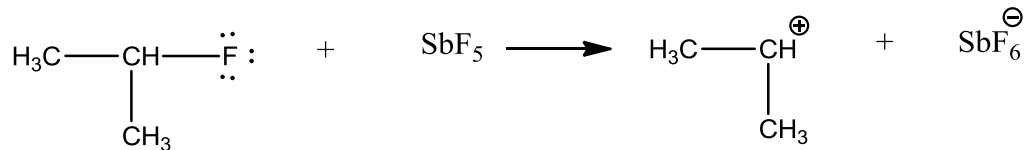
1- إنشطار لامتجانس لفصائل متعادلة



2-bromo-2-methylpropane

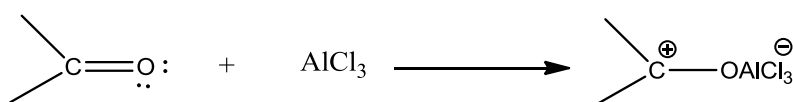
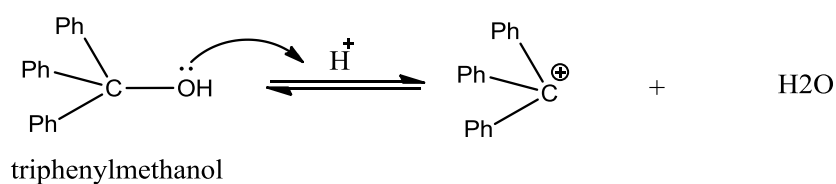
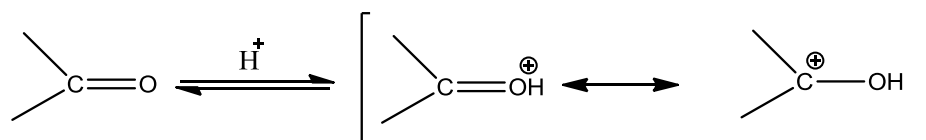
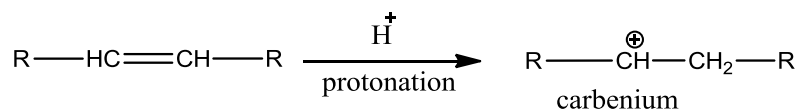


(chloromethylene)dibenzene

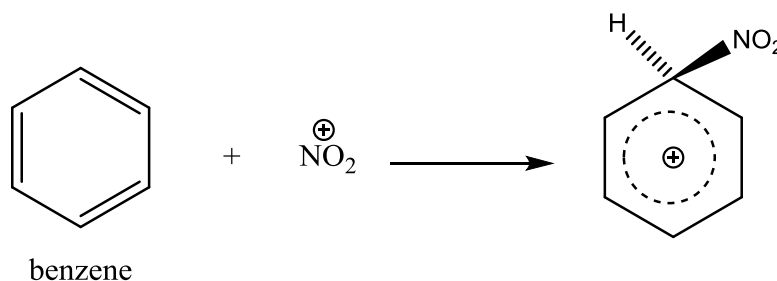


2-fluoropropane

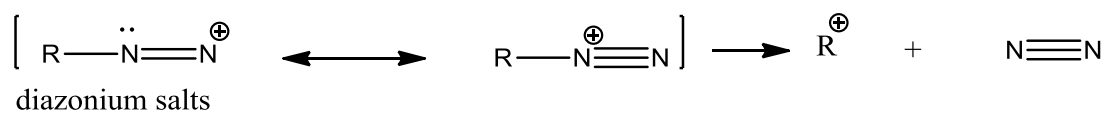
2- إضافة أيونات موجبة الى فصائل متعادلة:



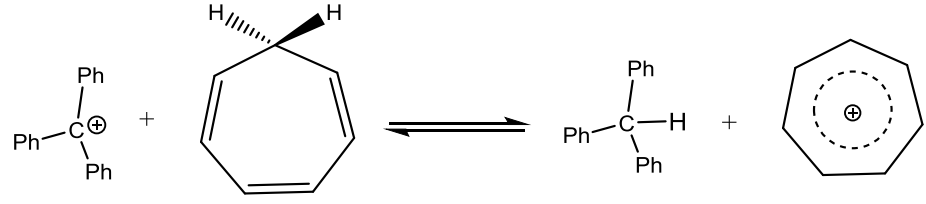
ومثل نترتة البنزين



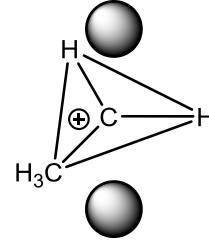
3- من يونات موجبة أخرى مثل تفكك أيونات الديازونيوم الموجبة الناتجة من تفاعل NaNO_2/HCl مع الأمينات.



من الممكن إستعمال أيونات كاربون موجبة سهلة التكوين لتكوين أيونات كاربون موجبة أخرى صعبة التكوين.

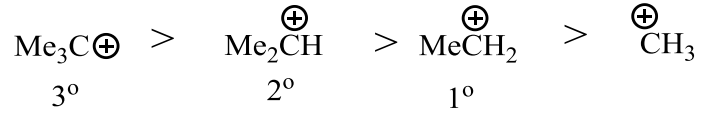


ان أيون الكربون الموجب شكله الهندسي مثلث مستوي **trigonal planer** وتهجين أوربيتالات ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة هو sp^2 حيث ذرة الكربون المركزية ينقصها زوج من الألكترونات فهي تحتوي على ست الكترونات الغلاف الخارجي وهذه الألكترونات الستة تستعملها في تكوين أواصر تساهمية سكما مع ذرات الهيدروجين او مع مجاميع الألكيل اما في الأوربيتال p فلا يحتوي على الألكترونات.

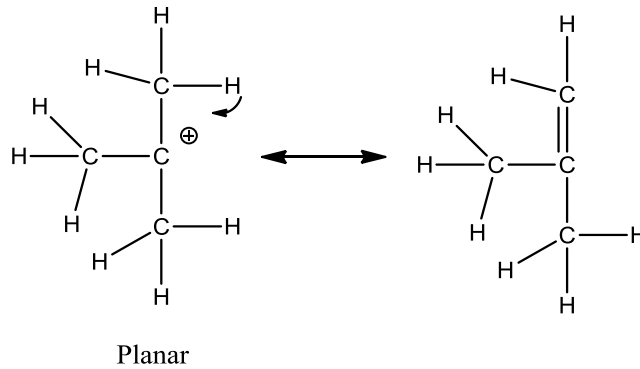


* الأستقرار النسبي لأيون الكاربون الموجب:

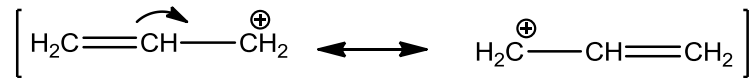
تتبع أيونات الكاربون الموجبة الألكيلية ترتيب الأستقرارية الآتية :-



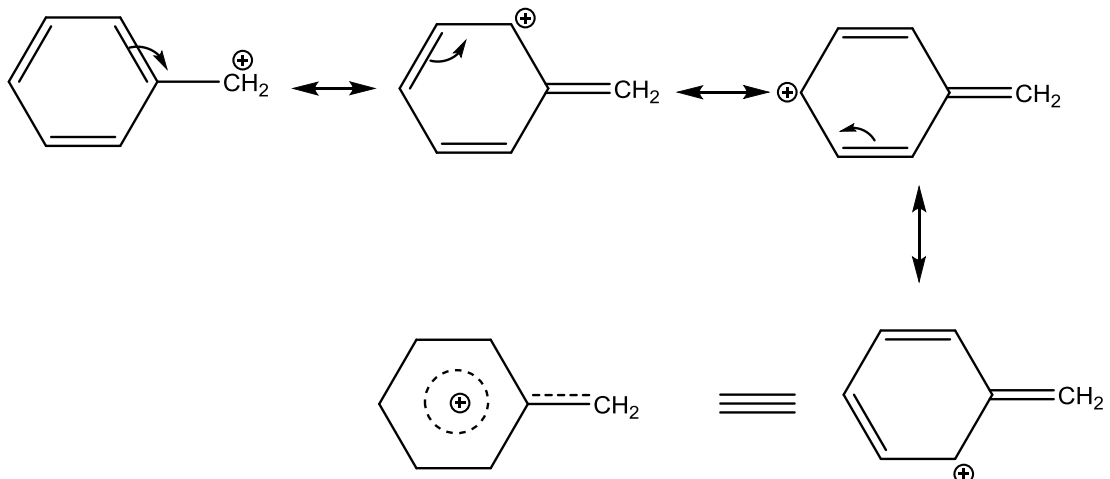
كلما يزداد تعويض مجاميع الألكيل على ذرة الكاربون تزداد الأستقرارية بسبب إنتشار الشحنة الموجبة الناتج عن الحث وفوق التعاقب والذي يزداد عندما يكون أيون الكاربون الموجب مستويا planar حيث تحصل لاموضعية (انتشار الشحنة الموجبة) عالية في التوزيع الفراغي لأيون الكاربون الموجب.



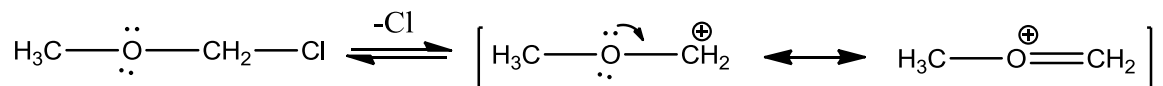
لذلك فإن أيون الكاربون الموجب الأليلي يكون مستقر والسبب هو انتشار الشحنة الموجبة على أوربيتالات π بالرزونانس لتعطي مساهمات رنينية متكافئة لها أقل طاقة وأكبر أستقرار.



ولنفس الأسباب يكون إستقرار أيون الكاربون الموجب البنزيلي **Benzylic carbocation**.

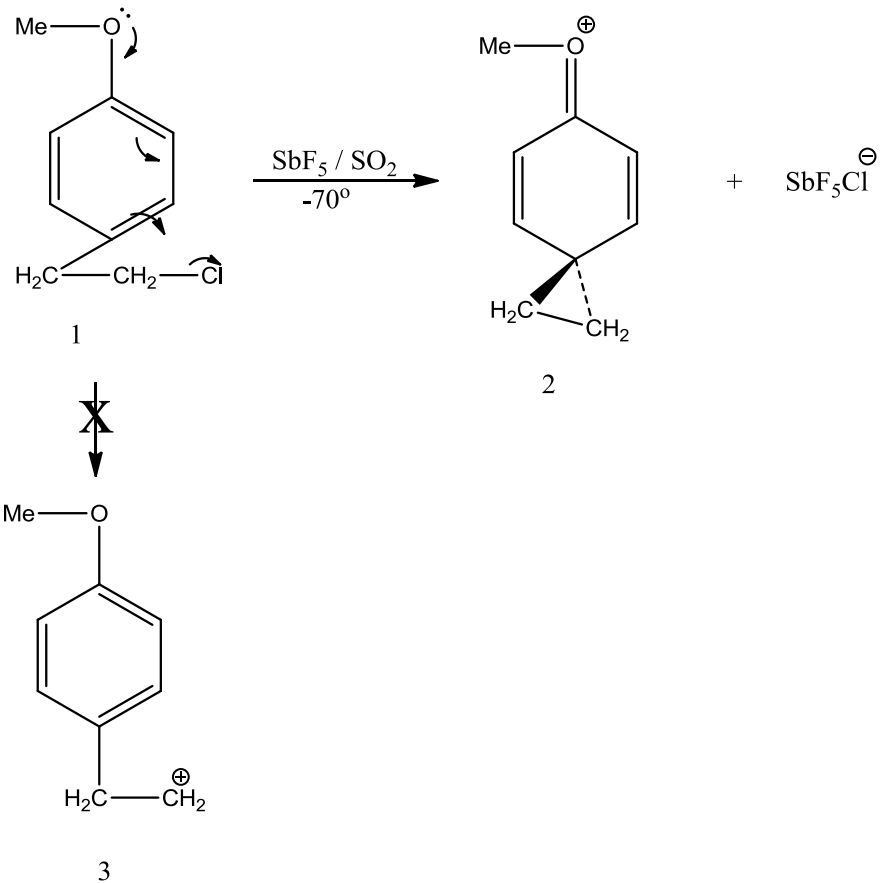


ان شرط استقرار أيون الكربون الموجب هو ان يكون مستويا (sp^2) وذلك وفقا للحسابات الكمية الميكانيكية التي اثبتت ان التوزيع المستوي sp^2 اكثر استقرارا من الهرمي sp^3 ومن الملاحظ ان يتحلل المركب CH_3OCH_2Cl بالمذيب بمقدار 10^4 اسرع من المركب CH_3Cl والسبب واضح حيث يستقر أيون الكربون الموجب باللاموضعية الناتجة عن المزدوج الألكتروني الغير مشترك على ذرة الأوكسجين.

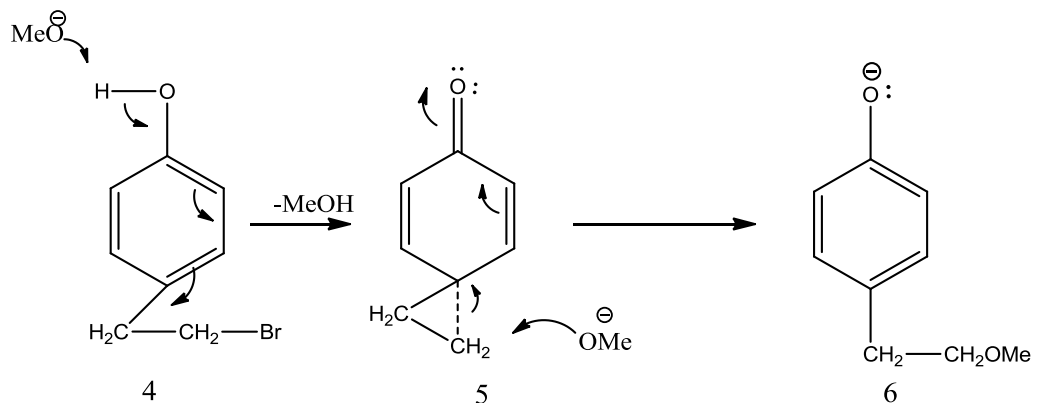


* الأستقرار عبر اللاموضعية **Delocalization stability**:

يحصل من خلال تأثير فعل المجموعة المجاورة المؤدية الى تكوين أيون كربون موجب **carbocation جسري (Bridged)**.



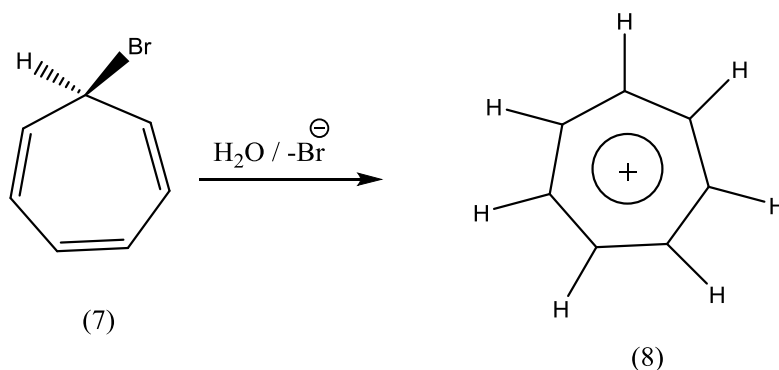
ان تأثير الـ **super acid** (SbF_5) على المركب (1) يؤدي الى تكوين المركب رقم (2) وليس الأيون الموجب (3) بسبب تأثير المجموعة المجاورة الـ **phenyl** ولو أستبدلنا مجموعة الميثوكسي ($-\text{OMe}$) بمجموعة ($-\text{OH}$) فسيكون التحلل المذبذب في حالة ($-\text{OH}$) اسرع بحوالي 10^6 من ($-\text{OMe}$) وتحت نفس شروط التفاعل حيث ان مجموعة ($-\text{OMe}$) ساحبة بالحث ودافعة ميزوميري (بالرنين) وأن مجموعة ($-\text{OH}$) ايضا ساحبة بالحث ودافعة ميزوميري (بالرنين) لكنه يتكون أيون الفينوكسايد **phenoxide** السالب الأكثر استقرارا.



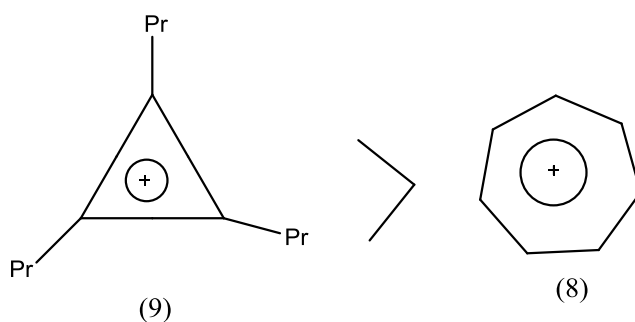
* الأستقرارية عبر الاروماتية (الأرومة) **Aromatisation** :

المركب (7) هو **Tropylium bromide** غير أروماتي لأن الجزيئة غير مستوية وتهجين ذرة الكربون الحاملة للهاليد sp^3 وليس sp^2 وعند الذوبان في الماء تلتف أيون البروميد في المحلول لتعطي الأيون الموجب **carbocation** (8) المستوي والذي تهجينه sp^2 لديه $6\pi e$ يمكن احتواءها في ثلاثة أوربيتالات جزيئية منتشرة

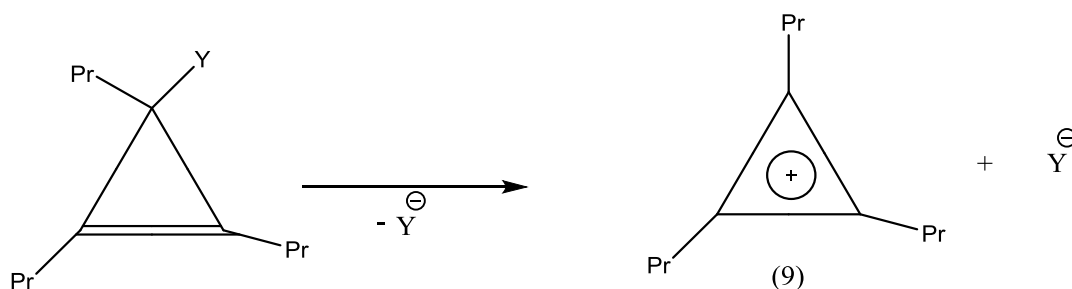
على ذرات للكربون السبعة اي له نظام هيوكل (Huckel's Rule $4n+2$ rule) $n=1$ مشابه للبنزين ، ويظهر استقرارية شبه أروماتية ان أيون الكربونيوم المستوي يستقر هنا من خلال الاروماتية.



وبذلك سيكون الأيون الموجب Cyclopropenyl cation (9) أكثر استقرار من الأيون الموجب (8) Troplium cation لكون المركب (9) مستوي تنطبق عليه قاعدة هيوكل $n=0$ وله لاموضعية عالية .



ويتكون الأيون (9) من تحلل المركب 1,2,3-tripropylcycloprop-1-ene



* تفاعلات أيون الكربون الموجب :Reactions of Carbocation

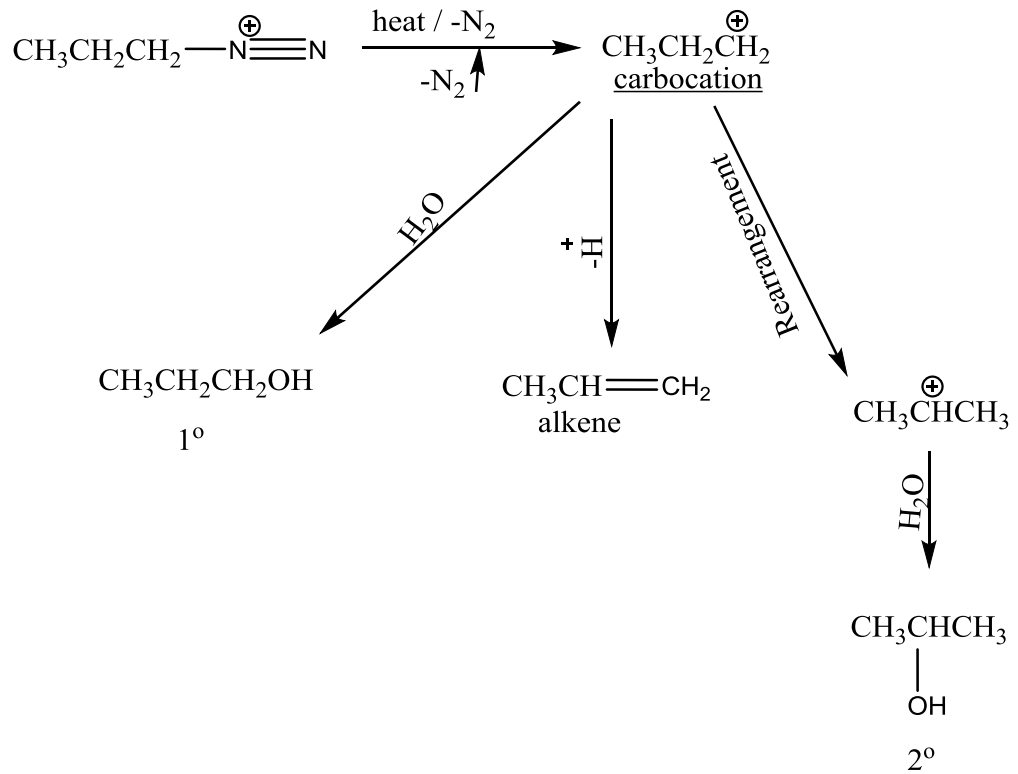
تمر أيونات الكربونيوم بأربعة أنواع من التفاعلات هي كالاتي:

(أ) الأتحاد مع نيوكلوفيل (يعطي ناتج مستقر) مثل تفاعل إضافة.

(ب) لفظ بروتون (يعطي ناتج مستقر) تفاعل حذف وأنتزاع.

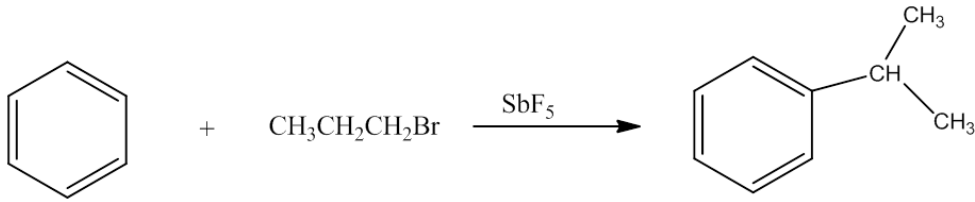
(ج) إضافة الى أصرة غير مشبعة (يعطي أيون كربون موجب جديد).

(د) إعادة ترتيب أيون الكربون الموجب (يعطي أيون كربون موجب جديد اكثر استقرار).

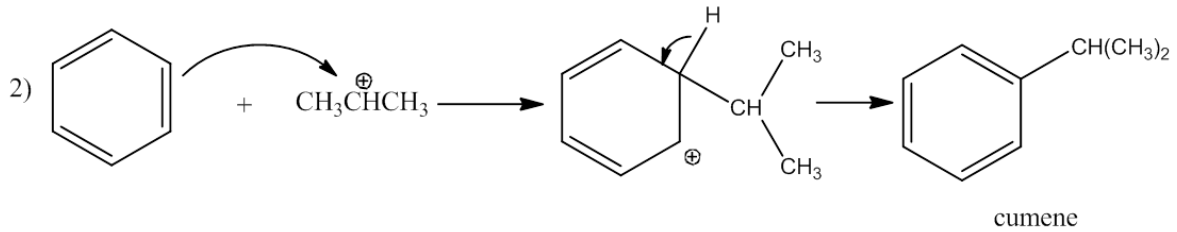


إعادة ترتيب أيون الكربونيوم Rearrangement of Carbocation

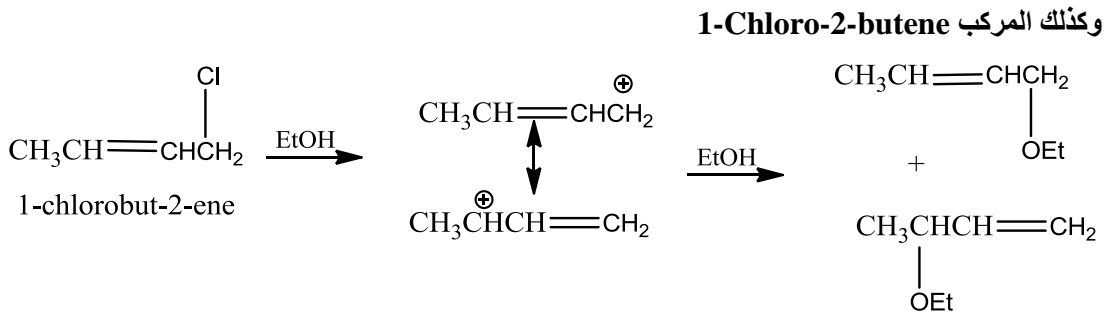
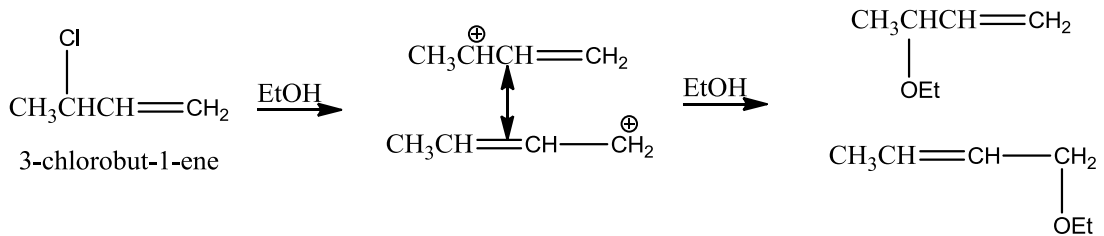
(أ) إعادة ترتيب دون تغيير في هيكل الكربون



Mech

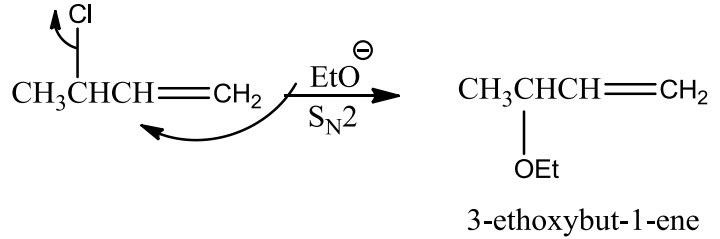


إن التحلل المذبذبي للمركب 3-chloro-1-butene في الأيثانول (EtOH) لا يتكون إيثر واحد بل مزيج من إيثرين وبالنسب نفسها تقريبا بسبب لاموضعية الأصرة المزدوجة في الأيون الأليلي اللاموضعي الموجب المستقر لذا يعطي إيثرين بنسب متشابهة وهذا يحدث أيضا للمركب 1-Chloro-2-butene



لكن عند استعمال أيون الأيثوكسيد EtO⁻ وبتكريز عالي كنيوكلو فيل قوي بدلا من الأيثانول EtOH سينتج من إيثر واحد

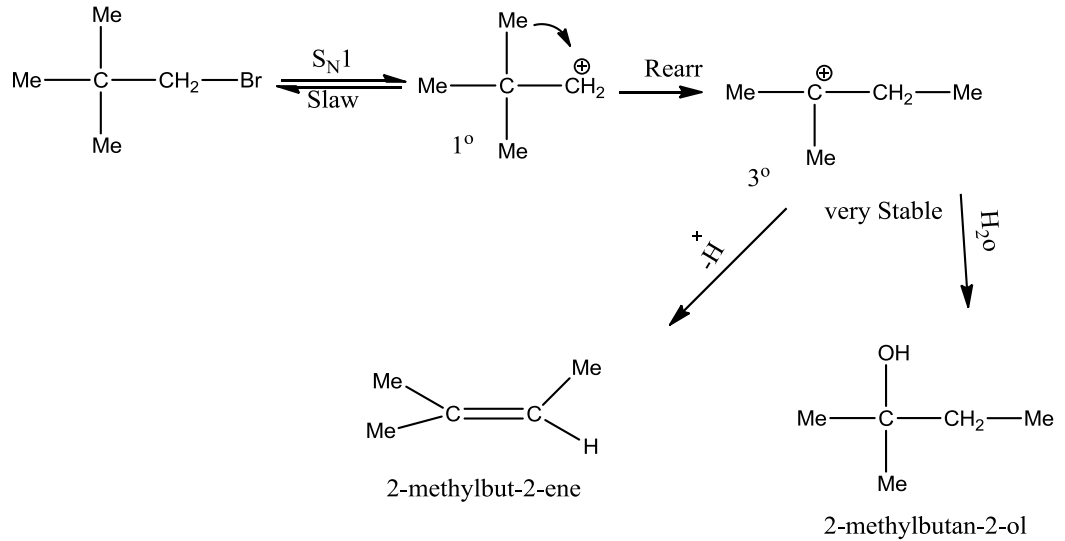
3-chlorobut-1-ene



2 إعادة الترتيب مع تغيير في الهيكل الكربوني with change in carbon skeleton

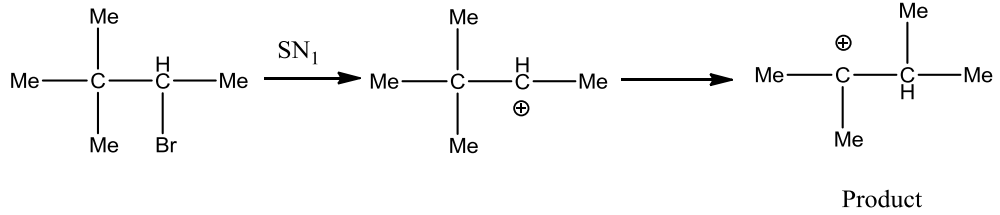
(a) Neopentyl Rerrangement – إعادة ترتيب النيوبنتيل

تتضمن إعادة الترتيب هذا أنتقال مجموعة R أو Me أو التحلل المائي للمركب 1- (neopentyl) bromide تنضم إعادة الترتيب هذا أنتقال مجموعة Me أو R bromo – 2,2-dimethylpropane يكون بطيء عبر مسار S_N2 والسبب هو الأعاقة الفراغية لذلك فإن هذا التفاعل سيكون عبر مسار S_N1 وهذا يزيد من سرعة التفاعل ولكن الكحول الناتج سيكون 2-methylbutan-2-ol وليس المركب (2,2-dimethylpropanol) وهذا يدل على حصول إعادة الترتيب

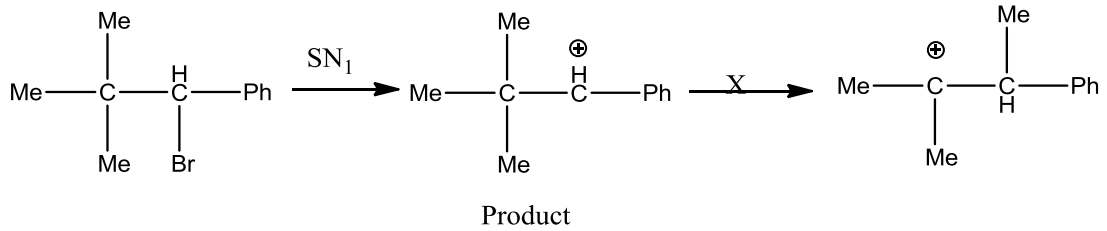


ان الأستقرارية العالية للكرب كتيون الثالثي 3° مقارنة مع الأولي 1° هي أعطت القوة المسيرة لكسر الأصرة me-c وهجرة مجموعة me migration مع المزدوج الألكتروني wanger meerusein rearrangement

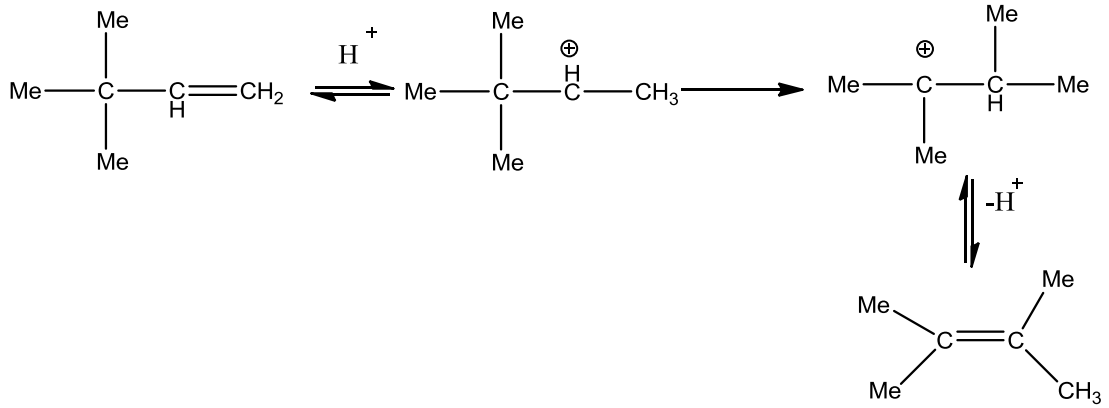
اما الدليل الثاني على حصول إعادة الترتيب هو تكوين الكين 2-methylbut-2-ene عن طريق فقدان H⁺ وهذا لا يحصل مع الأولي 1° ومن الجدير بالذكر ان التحلل المائي عبر مسار S_N1 للمركب neopentyl-type bromide هو كيميائي حيث يتحول 2° ← 3° نتيجة إعادة الترتيب



أما المركب المقابل والذي يحتوي على مجموعة فنيل Ph بدل المثل me فإن التحلل المائي عبر مسار SN_1 لا يتضمن إعادة الترتيب وهجرة المجموعة me بالرغم من كون الكارب كتيون المتكون هو 2° أن السبب في عدم الترتيب الى 3° هو الأستقرارية العالية التي وفرتها أوربيتالات π من خلال المشاركة في عدم نموقع الشحنة الموجبة



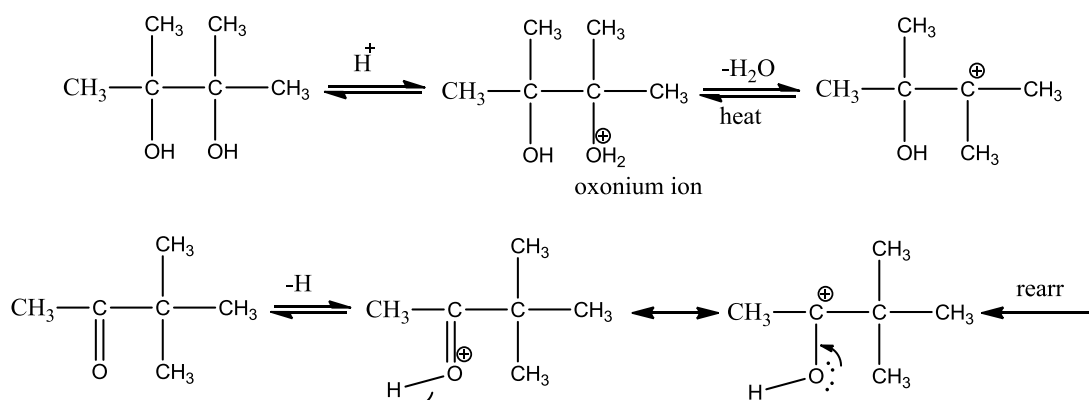
(b) - إعادة ترتيب الهيدروكربونات **Rearrangement of hydrocarbons**
 أناعادة ترتينو W.M.R أو Neopentyl rear. ممكنأنتحصلعندالتكسيرالحراريللهيدروكربونات **Cracking of petroleum hydrocarbons** المحفزبحوامضلوبيس
 إعادة الترتيبالأكينيتحصلسرعةبوجودالحامض



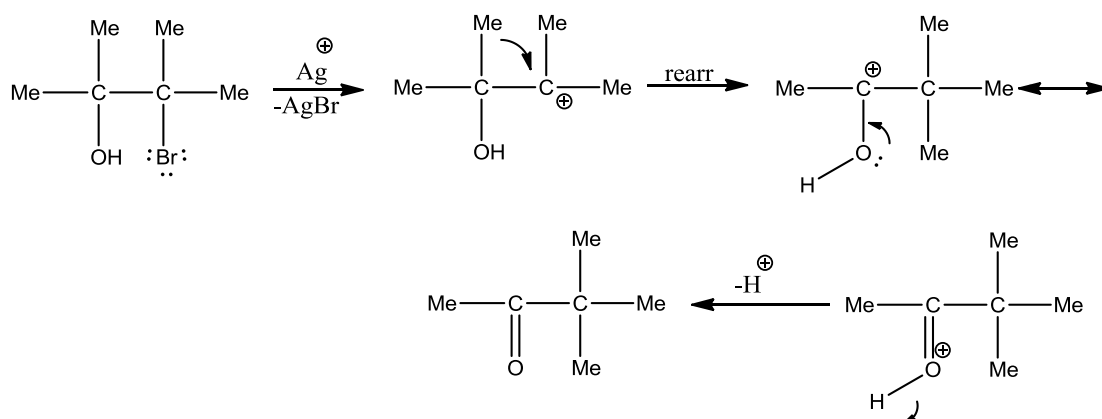
هذا النوع من الترتيب الذي يتضمن تغيير هيكل الكاربون وذلك بكسر الأصرة $\text{C}-\text{CH}_3$ اللازمة لهجرة مجموعة المثل مع الألكترونات ليتكون أيون كاربون موجب أكثر أستقرار تعرف بأعدادات ترتيب واكنر- ميروين - Wagner **meerwin rearrangement** حيث يتكون الكحول الثالثي 2-methyl-2-butanol والألكين 2-methyl-2-butene

إعادة ترتيب بيناكول / بيناكولون **Pinacol / Pinacolon rearrangement**

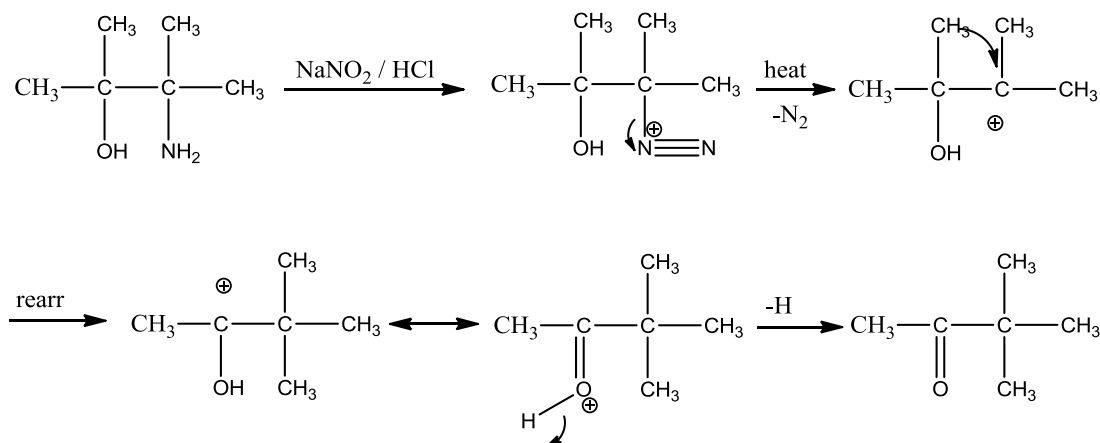
وهو إعادة ترتيب دايلولات ويتضمن هجرة R الى ذرة كاربون الايون الموجب وهو تفاعل 1,2diols (مثل pinacol) المسرع بالحامض ليتكون كيتونات (pinacolone)



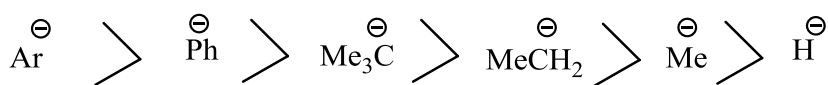
يمكن حصول تفاعل pinacol / pinacolone من مركبات أخرى كثيرة قادرة على تكوين أيون الكاربون الموجب وليس فقط في مركبات 1,2-diols وكمثال على ذلك المركب 1,2-bromohydrine عند معاملته مع Ag^+



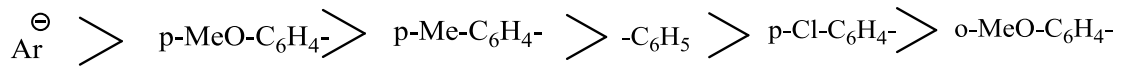
وكذلك المركب 1,2-aminoalcohol تكون بيناكولون عند معاملته مع $NaNO_2 / HCl$



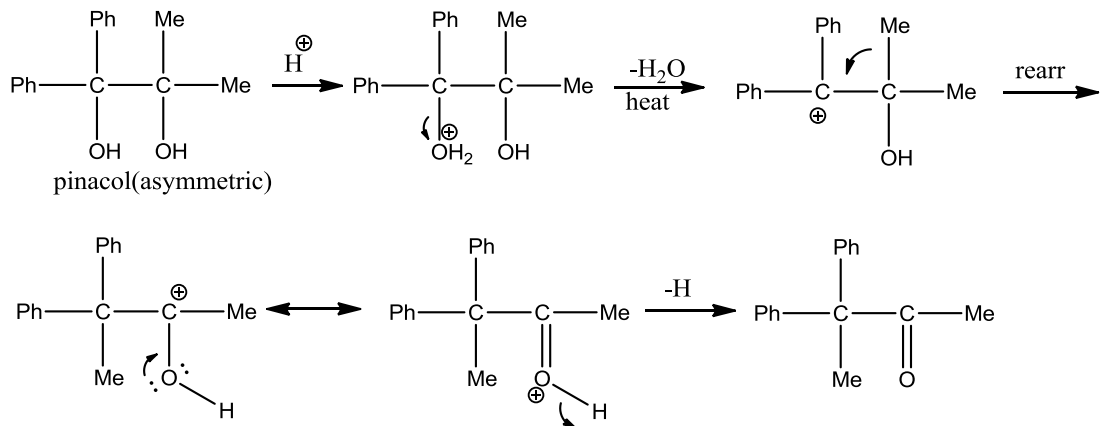
في إعادة الترتيب من نوع pinacol / pinacolone وجد أن نسبة سهولة هجرة المجاميع تتبع الترتيب



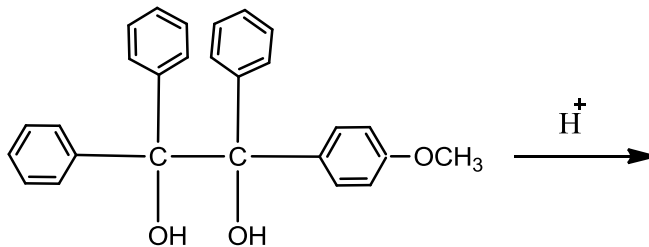
وكذلك

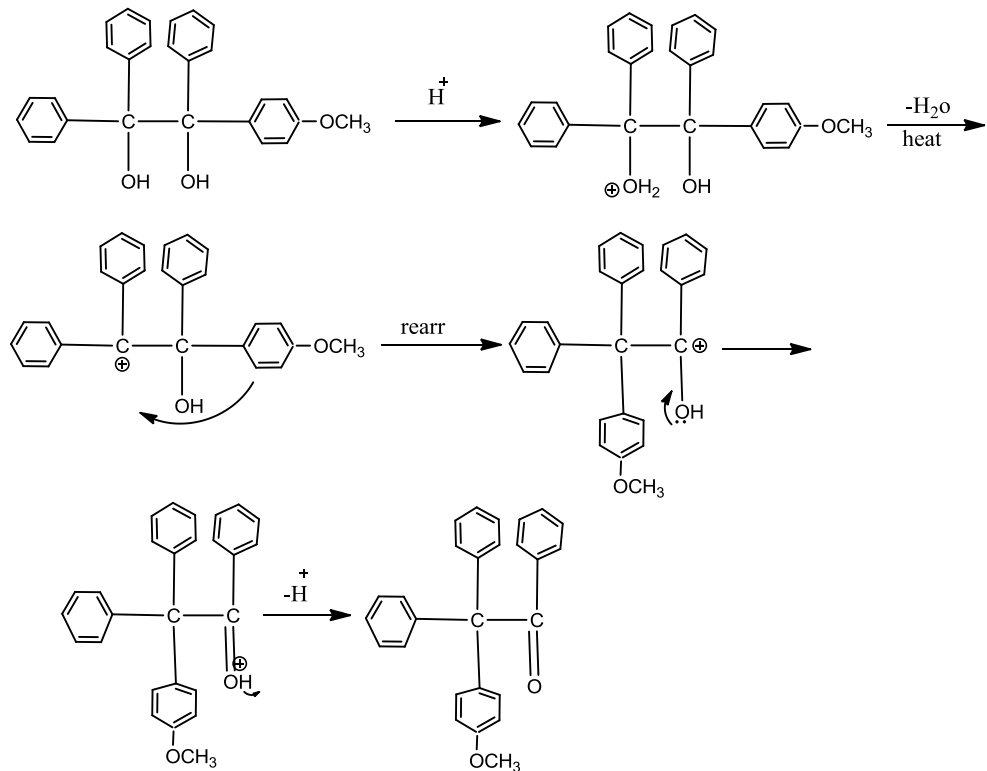


عند إستعمال دايولات-1,2 غير متناظرة فأي المجموعات ستغادر برتنة على مجموعة OH وتتحول الى مجموعة مغادرة سهلة (ماء) التي تؤدي الى تكوين carbocation ثم تهاجر R[⊖] من C₁ الى C₂ لتكوين carbocation أكثر إستقرار عبر اللاموضعية العالية

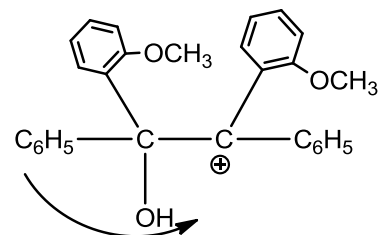


وعند إجراء تفاعل pinacol / pinacolone للتفاعل التالي فإن المجموعة المهاجرة هي $\text{p-OC}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ وليس $\text{-C}_6\text{H}_5$

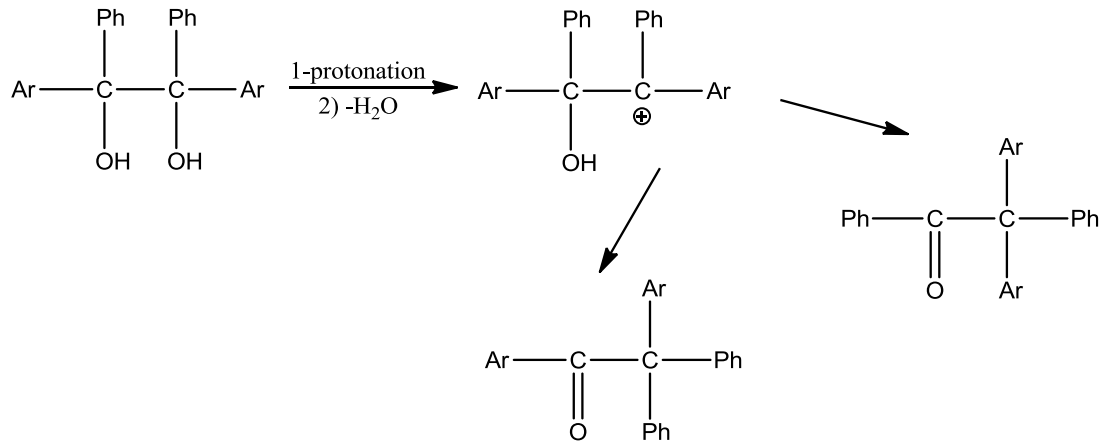




ان مجموعة $o\text{-Me-C}_6\text{H}_4$ الواهبة للألكترونات تهاجر ببطئ وإذا ماقورنت بمجموعة الفينيل C_6H_5 فستكون ابطأ منها بحدود 1000 مرة بسبب نقصان قدرة الوهب الألكتروني في المجموعة المهاجرة مع مزدوجها الألكتروني الى أيون الكربون الموجب لأزدحام الحالة الانتقالية المحتملة والأعاقة الفراغية



ان مجموعة $p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ أسرع هجرة من $m\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ والسبب هو نفسه لذا يكون تسلسل الهجرة كمايلي $p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > m\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > o\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ والآن لنلاحظ كيف يمكن إعادة الترتب الآتي

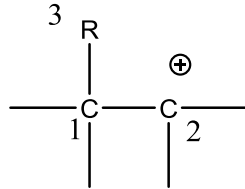


الذي يقرر اي من الحالتين تحصل هو أي من المجاميع Ph أو Ar واهب الالكترونات هو الذي يهاجر

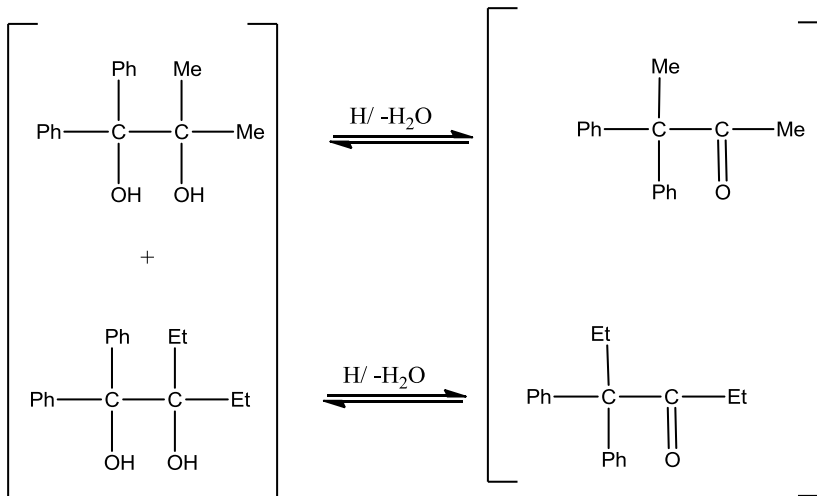
الكيمياء الفراغية لإعادة الترتيب Stereo chemistry of rearrangement

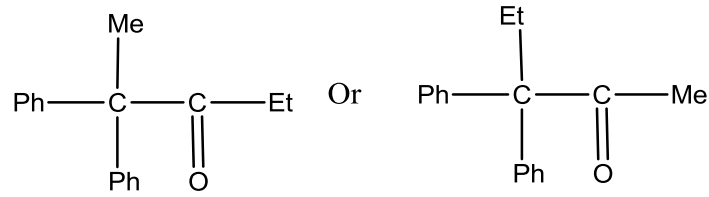
هناك ثلاث نقاط أساسية في الكيمياء الفراغية لإعادة ترتيب الكربكتيون

- 1- التوزيع الفراغي على ذرة الكربون التي تحصل منها الهجرة migration origin
- 2- التوزيع الفراغي على ذرة الكربون التي يحصل عليها الهجرة migration terminus
- 3- التوزيع الفراغي للمجموعة المهاجرة migration group

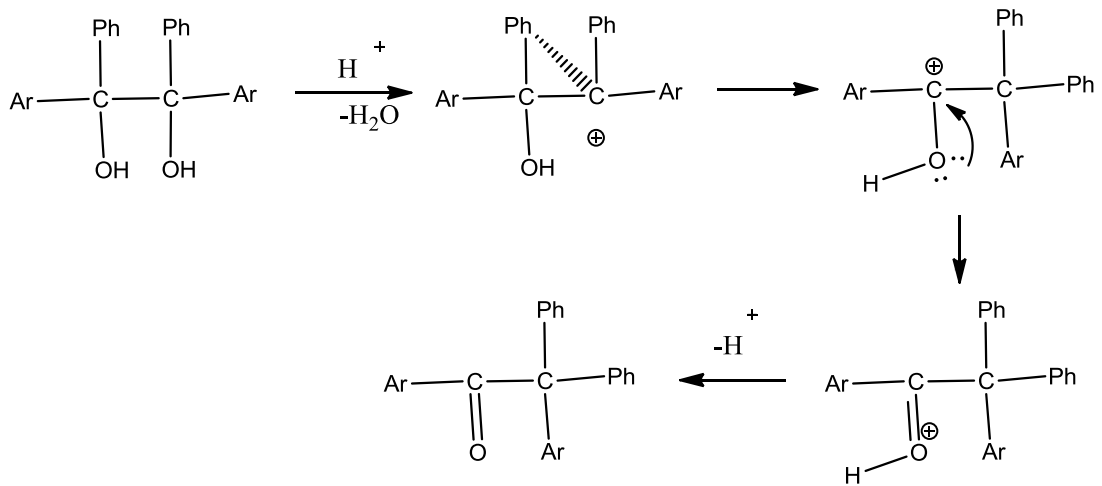


أثبتت التجارب بأن المجموعة المهاجرة لاتصبح حرة طليقة خلال إعادة الترتيب ويمكن أثبات ذلك من خلال تفاعلات **Crossover Experiment** التقاطع

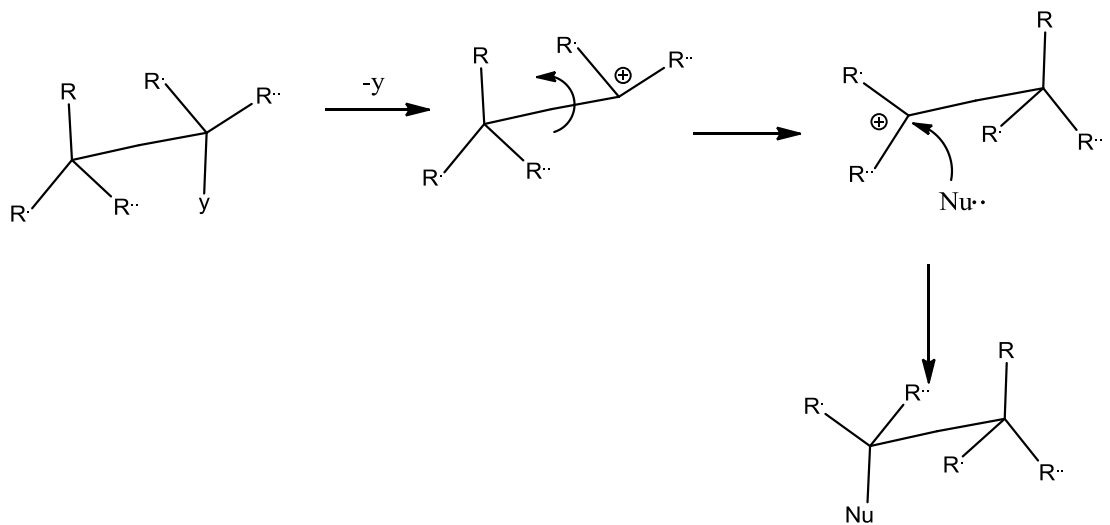




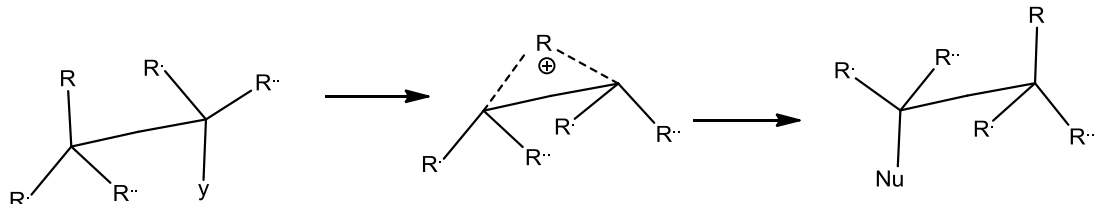
ولانحصل مطلقا على الأستنتاج، ان إعادة الترتب في كلتا الحالتين هي ضمنية الجزيئية (intermolecular) أي أن المجموعة المهاجرة لاتنفصل عن بقية الجزيئية لتصبح أيونا حرا بل تكون مايشيه الجسر بينها و C^{\oplus} لذلك لا نتوقع تغيير توزيعها الفراغي بل تحافظ على التوزيع الفراغي لمجموعة R



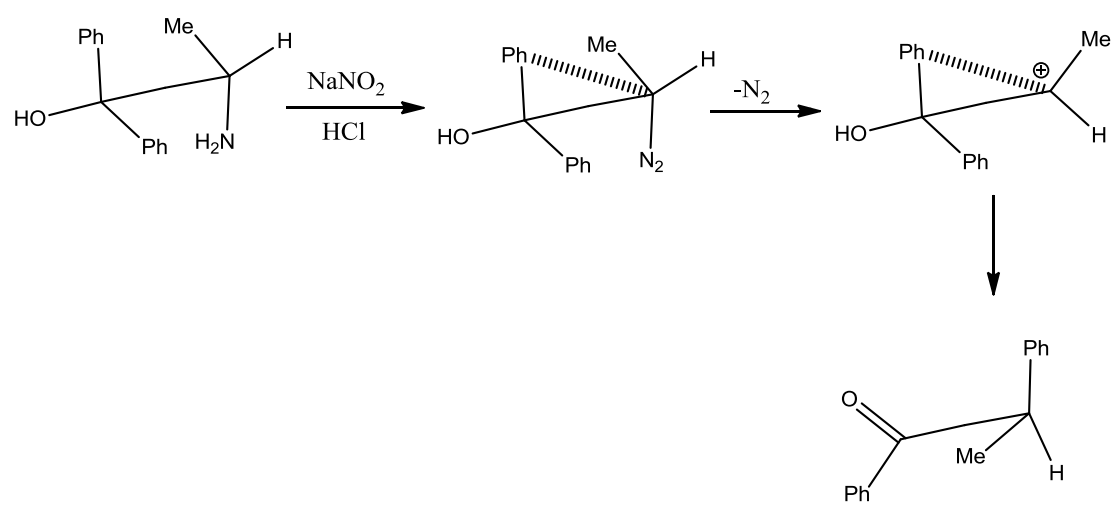
ولتفسير ان إعادة الترتب ضمنية الجزيئية للتفاعل :



بسبب تكون وسطي جسري أنتقالي

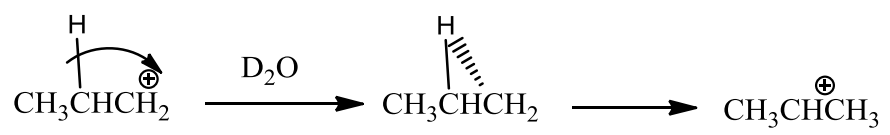


وسطي جسري مع تدوير الأصرة $C_1 \rightarrow C_2$ وتكون المجموعة المغادرة دائما **trans** نسبة للمجموعة المهاجرة
 والمثال التالي يوضح ذلك



أعادة الترتيب هي ترتيب فراغي تكون فيه المجموعة التي ستلفظ N_2 لتكوين أيون C^+ والمجموعة المغادرة (Ph) بعضها لبعض ضدية الأتجاه بالمستوى نفسه **Anti periplanar** في هذا المثال مجموعة Ph الضدية **trans** فقط هي التي تهجر مكونة الكيتون أي التفاعل له أنتقائية فراغية **stereoselective**

س :- أثبت بتجربة ان إعادة الترتيب هي ضمنية الجزيئة **intramolecular** وان المجموعة المهاجرة لا تنفصل من بقية الجزيئة وتصبح أيونا حرا
 ج :- اجريت اعدادات الترتيب التي تشمل انتقال هيدريد في مذيب ديوتيري مثل (MeOD, D₂O) لوحظ ان الديوتيريم لا يدخل الى الأصرة الجديدة (D) C-H في الناتج المعاد ترتيبه
 اذا إعادة الترتيب هي ضمنية الجزيئة **intramolecular** اي ان المجموعة المهاجرة لا تصبح منفصلة عن بقية الجزيئة ولا تصبح أيونا حرا في المحلول

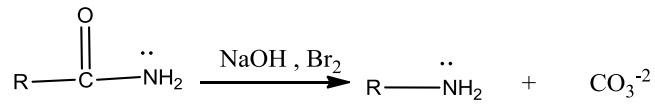


الهجرة الى نتروجين ناقصة للألكترون migration to electron -deicient nitrogen

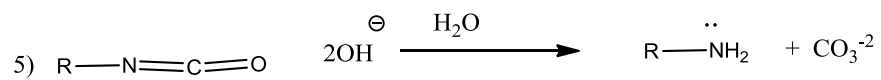
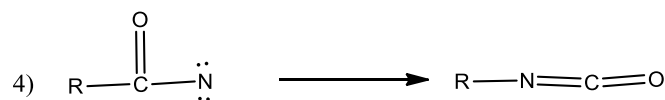
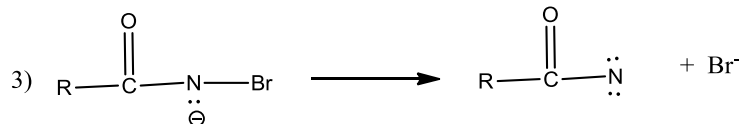
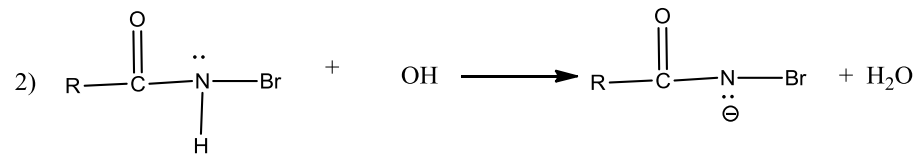
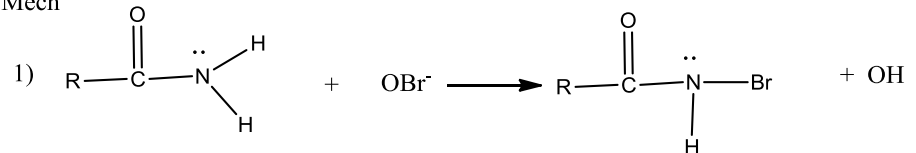
هي اعادة ترتيب تشمل هجرة مجموعة الألكيل (R) او الفينيل (Ph) مع مزدوجها الألكتروني الى ذرة نتروجين ناقصة للألكترونات مثل نترين $R-\ddot{N}^{\ominus}$, $R_2\ddot{N}^{\oplus}$

Hofmann reaction تفاعل هوفمان

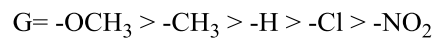
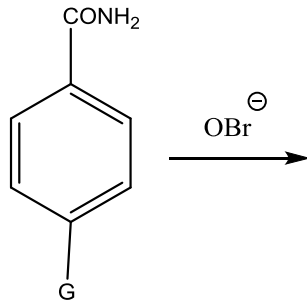
هو تفاعل تحضير الأمينات amines من الأميدات amides يحوي ذرة كاربون واحدة بفعل الهايبروميت القاعدي (OBr^-)



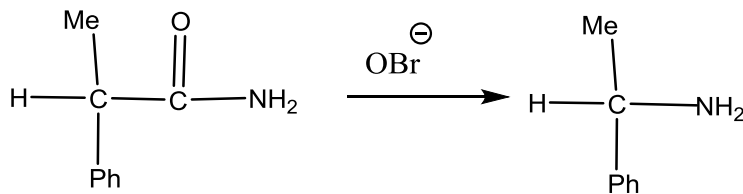
Mech



س :- اكمل تفاعل

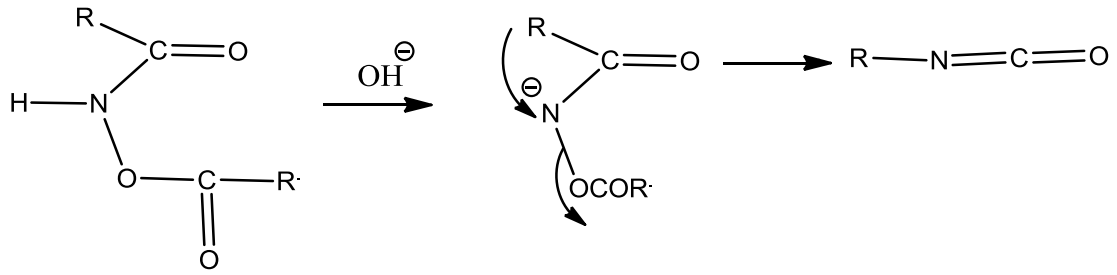


س :- اكتب ميكانكية التفاعل



هناك مجموعة تفاعلات مقاربة جدا للتفاعل هوفمان تشمل جميعها على تكوين الوسيطى isocyanate

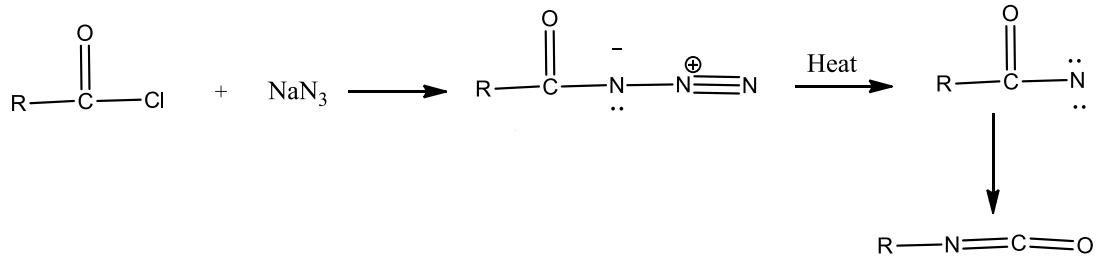
1- اعادة ترتيب لوسن (Lossen reaction (rearrangement):



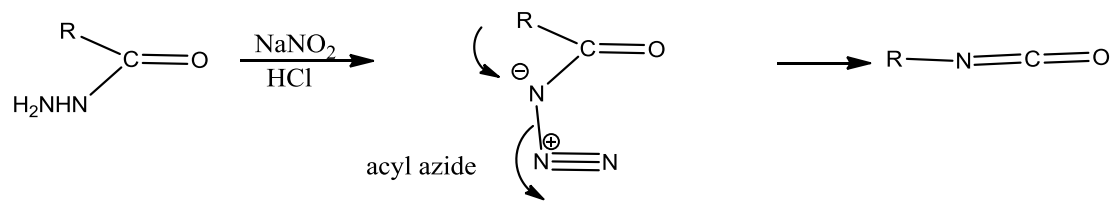
α -acyl-hydroxamic acid

2- إعادة ترتيب كورتيس (Curtius reaction rearrangement):

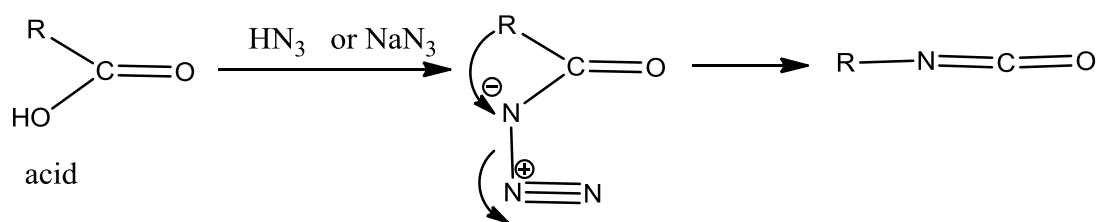
هو تفاعل أسد كلورايد (RCOCl) مع صوديوم أزيد NaN_3 للحصول على أزيد RCON_3 والذي يتم تسخينه ليعطي الأمين



كذلك من تفاعل حامض هايدروزويك مع حامض النتروز

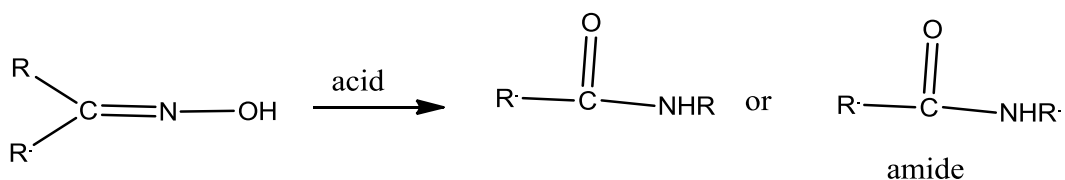


3- تفاعل شميت (Schmidt reaction):



4- اعدادات ترتب بكمان Bekmann rearrangement

هو تفاعل اعادة ترتيب فيه ترحل مجموعة الألكيل R من ذرة كربون الى ذرة نيتروجين في الكيتوكزيمات (Ketoximes) لتعطي اميدات معوضة N-substituted amides



س :- كيف يسرع التفاعل ؟

ج :- بكواشف حامضية مثل BF_3 , PCl_5 , P_2O_5 , SO_3 , SOCl_2 , H_2SO_4

س :- يعد ترتيب بكمان من أشهر اعدادات الترتب ؟

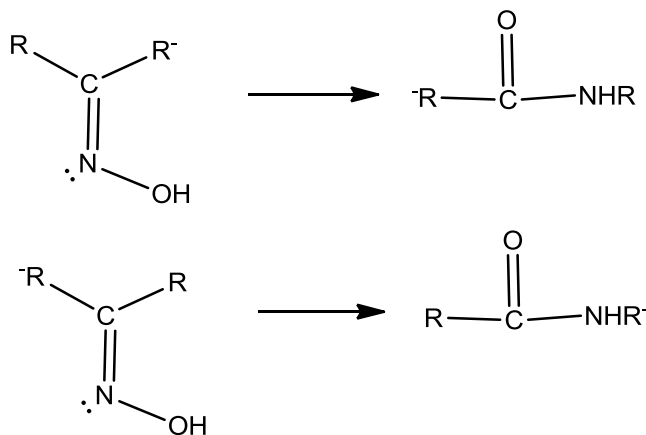
ج :- لأن طبيعة المجاميع R⁻ , R (واهبة ام دافعة للألكترونات) لا تتحكم بالهجرة

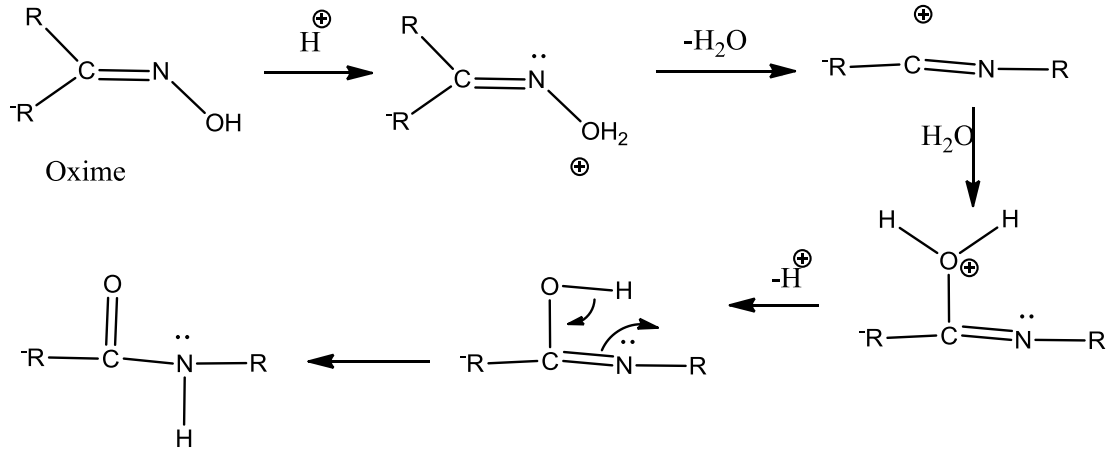
س :- من يحدد هجرة المجاميع R⁻ , R في الأوكزيم Oxime ؟

ج :- التوزيع الفراغي لجزيئة Oxime هو الذي يحدد ذلك حيث ان المجموعة R التي هي ضدية (anti) الى

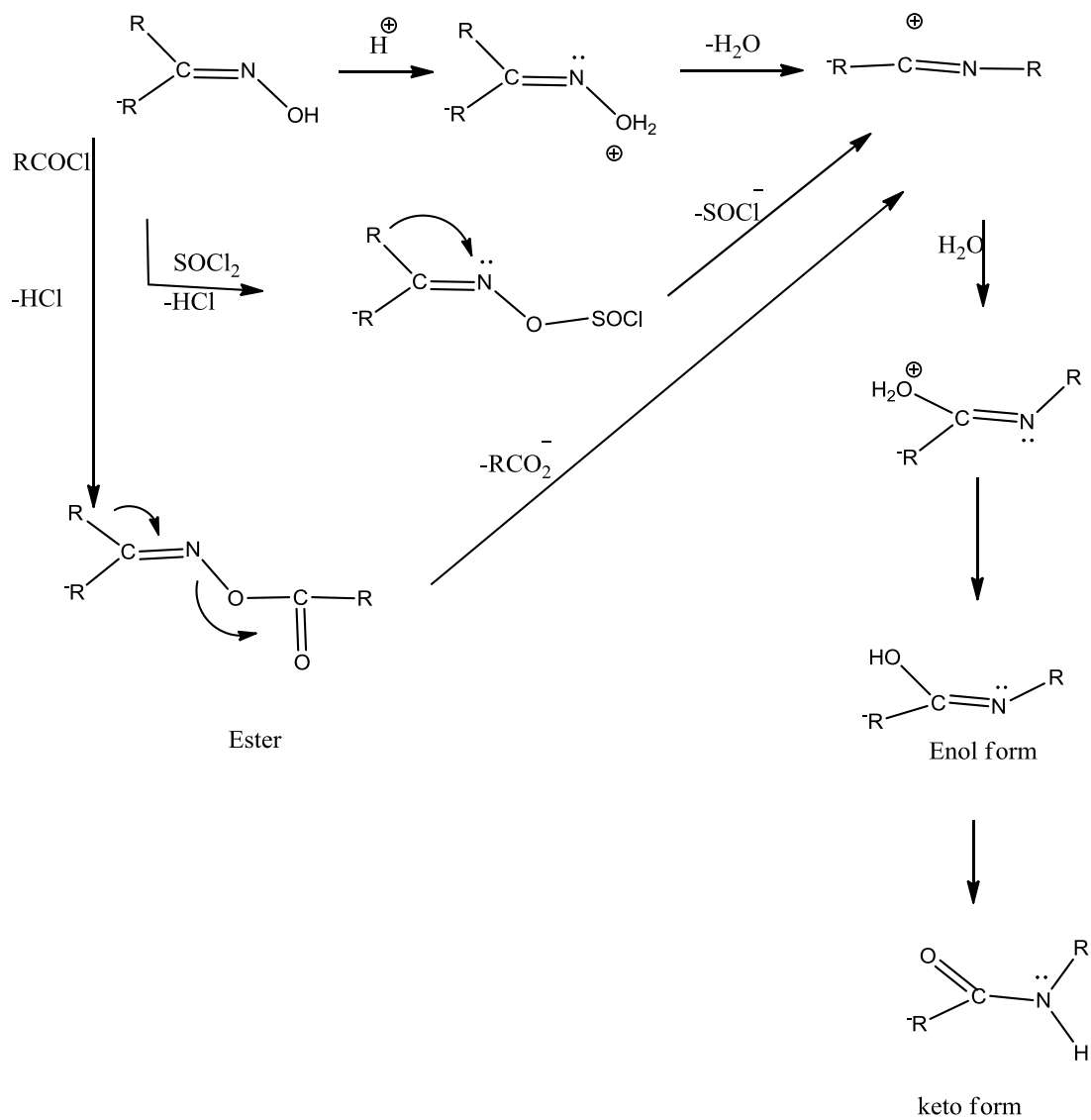
مجموعة OH هي التي تهجر من الكربون الى النيتروجين

مثال/





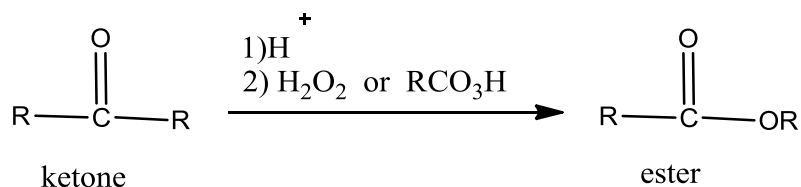
س :- ماذا يجب أن تتضمن ميكانيكية إعادة الترتيب لبكمان ؟
 ج :- يجب ان تتضمن فقدان مجموعة OH في الأوكزيم وذلك بالبرتنة لتحويلها من مجموعة مغادرة صعبة الى مجموعة مغادرة سهلة .



Migration to electron – deficient oxygen للألكترونات ناقصة

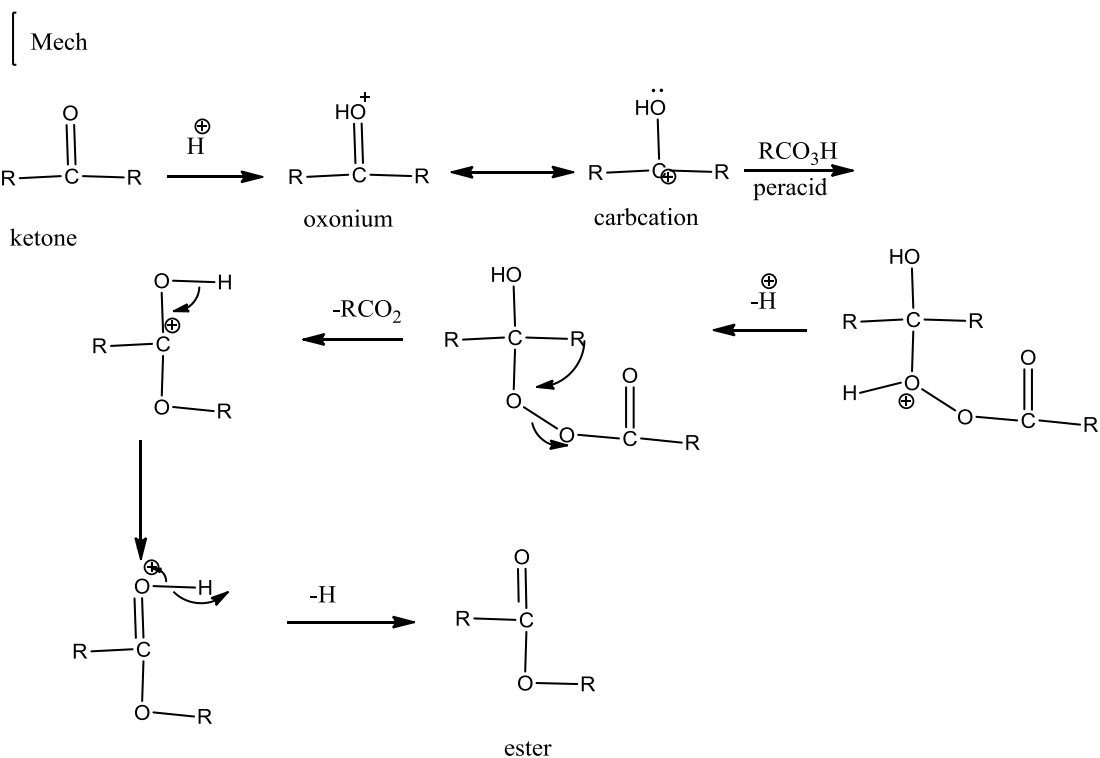
هو إعادة ترتيب تهاجر فيها مجموعة الألكيل R مع الأصرة من ذرة كربون الى ذرة اوكسجين O ناقصة للألكترونات

1-اكسدة باير – فلكر للكيونات:- هو اكسدة الكيونات مع بيروكسيد الهيدروجين HOOH او مع حامض بيروكسي (peroxy acid) RCOOH وتحويلها الى استرات



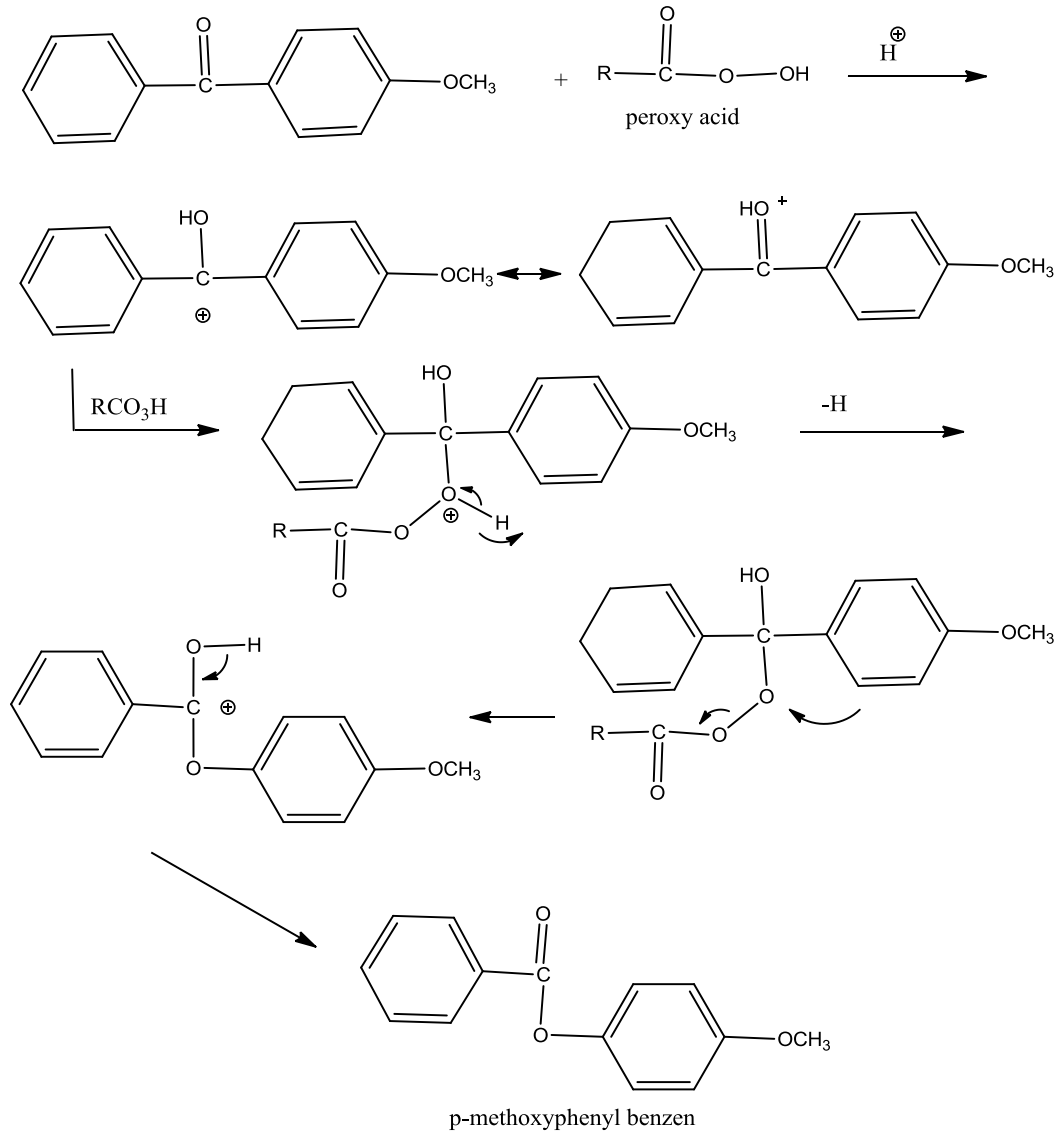
تتضمن الميكانيكية مايلي :-

- 1- برتنة اوكسجين الكيتون لتقوية الألكتروفيل
- 2- اضافة البير حامض (peracid) نيوكوفيل
- 3- فقدان المجموعة المغادرة السهلة RCO_2^-
- 4- هجرة R مع الأصرة من C الى O ناقصة للألكترونات توافقية للحصول على الأستر



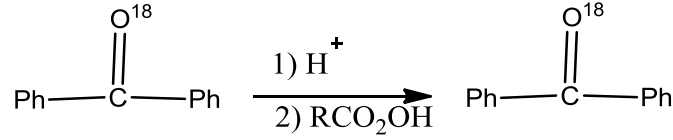
س:- ما شروط التفاعل

- ج :- 1- ان فقدان المجموعة المغادرة الجيدة RCO_2 وهجرة R مع الأصرة توافقية تحدثان في آن واحد
 - 2- تزداد سرعة التفاعل كلما زادت المعوضات الساحبة للألكترونات في المجموعة المغادرة وكلما زادت المعوضات الواهبة للألكترونات في المجموعة المهاجرة
 - 3- ان خطوة التحول التوافقي هي المحددة لسرعة التفاعل
 - 4- اذا كانت R مهاجرة كيرالية فانها تهجر دون تغيير توجهها الفراغي
 - 5- اذا تم اكسدة كيتون غير متناظر RCOR^- فالمجموعة الأكثر نيوكلوфильية (الأكثر قدرة على استقرار الأيون الموجب) هي التي تهجر
- مثال/



س :- كيف تثبت أن ميكانيكية التفاعل توافقية ؟

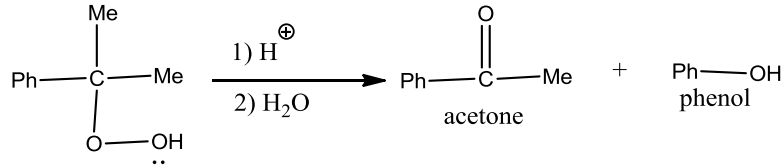
ج :- تم إجراء تجربة يؤكسد فيها كيتون به نظير الأوكسجين ($\text{O}^{18} \text{Ph-CO}^{18}\text{OPh}$) بالحامض البيراسد (Peracid) فأعطت الأستر $\text{Ph-CO}^{18}\text{OPh}$ فقط اي ليس هناك تبعثر في الأوكسجين المؤشر في أستر الناتج مما يثبت أن فقدان المجموعة R-CO_2^- وهجرة Ph هي توافقية



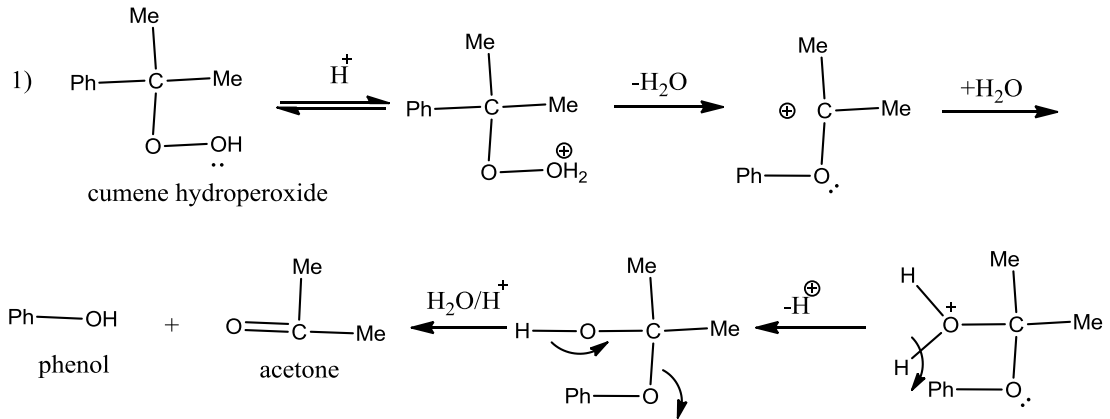
2- إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيد Rearrangement of hydroperoxides

هو تفاعل تفكك الهيدروبيروكسيد (Hydroperoxides) RO-OH المسرع بالحامض كمحفز شرط التفاعل /

ان تكون R ذرة كربون ثانوية او ثالثية وتحمل مجاميع الكيل او أريل



Mech



تتضمن ميكانيكية التفاعل :-

1- برتنة Hydroperoxide للحصول على مجموعة مغادرة جيدة (OH_2)

2- هجرة Ph مع الأصرة الى ذرة الأوكسجين الناقصة للألكترونات والميكانيكية توافقية جسرية bridge concerted mechanism

3- إضافة الماء الى carbocation يؤدي الى تكوين الهيميكيتال الذي يعاني تحلل مائي سريع مكونا اسيتون +

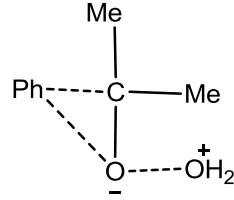
فينول

4- يستعمل هذا التفاعل لتحضير الأسيتون والفينول في مجال الصناعة

5- مجموعة R المهاجرة هي الأكثر نيوكلوفيلية $\text{Ph}^- > \text{Me}^-$

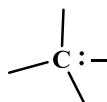
6- تزداد سرعة التفاعل إذا المجموعة المغادرة الجيدة تحوي معوضات واهبة للألكترونات

7- أفضلية هجرة الفينيل Ph بسبب هجرتها عبر حالة أنتقالية جسرية (bridged)

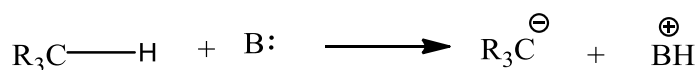


2- أيون الكربون السالب (الكاربأنيون) Carbanion:

ويوصف بأنه ذرة كربون تتصل بها ثلاثة اواصر وتحمل شحنة سالبة أي تحاط بثمانية الكترونات (8e)، وتعتبر كاشف النيوكلو فيلي.



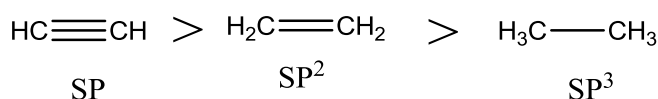
وهو ايونات الكربون السالبة وتتكون خلال الكسر (الانقسام) غير المتجانس للرابطة التساهمية في المركبات العضوية. وتتكون ايونات الكاربانيون عند تفاعل الكربوهيدرات مع قواعد قوية أو اثناء تفاعلها مع بعض الفلزات . يتطلب تفاعل الهيدروكربون مع القاعدة القوية ان تكون قوة القاعدة المستخدمة مساوية او اكبر من قوة الكاربانيون المتكون



* الأستقرارية لأيون الكربون السالب :

هناك عدد من الصفات التركيبية في R-H التي تعزز من سهولة إزالة H بواسطة القواعد من خلال جعله أكثر حامضية ، كما وأن هناك عدد من الصفات التي تعمل على إستقرار الأيون السالب R^{\ominus} الناتج ومن أهم الصفات التي تعمل على إستقرار أيون الكربون السالب (الكاربأنيون) وهي كما يلي :-

1- زيادة الصفة S على ذرة كربون الكاربأنيون :- إن هذا التأثير يلاحظ من خلال زيادة حامضية ذرات الهيدروجين حسب التسلسل الآتي



إن الأوربيبتالات S هي اقرب الى النواة من الأوربيبتالات المقابلة P وفي مستوى طاقة أقل وهذا الفرق ينتقل الى الأوربيبتالات الهجينة الناتجة عن دمجها سوية لذلك فان المزدوج الألكتروني في الأوربيبتال SP يكون منجذبا بصورة أقوى وأقرب نحو ذرة الكربون مقارنة بالمزدوج الألكتروني في أي من الأوربيبتال SP² أو SP³ (زيادة كهروسالبية ذرة الكربون فعليا) ان هذا

يعمل على جعل ذرة الهيدروجين أسهل للفقدان وبدون مزدوجها الألكتروني

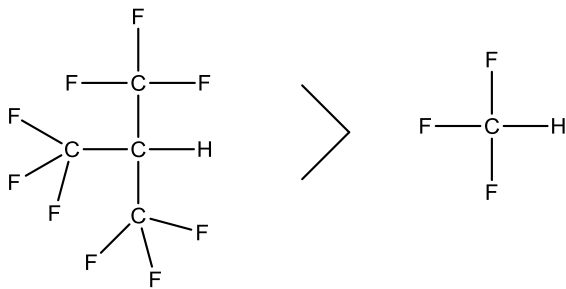
$$\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus} > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}^{\ominus} > \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^{\ominus}$$

(حامضية أكثر) ويعمل أيضا على أستقرار أبون الكربون السالب لذلك فإن أستقرار الكارون السالب تنازليا

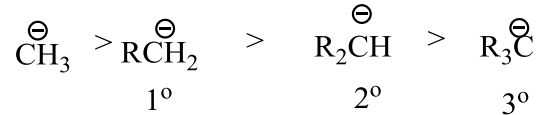
2- تأثيرات الحث الألكتروني الساحب :-

وجد أن قيمة $pka = 28$ للمركب CHF_3 اما للمركب $CH(CF_3)_3$ $pka = 11$ وللميثان CH_4 $pka = 43$ وسبب هذا الأختلاف يعود الى الحث الألكتروني الساحب والقوي جدا لذرات الفلور التي تؤدي الى جعل ذرات الهيدروجين أكثر حامضية وتؤدي أيضا الى أستقرارأيون الكربون السالب CF_3^- ، $C(CF_3)_3^-$ عبر السحب الألكتروني ، أن تأثير السحب الألكتروني في $CH(CF_3)_3$ أكثر بسبب إسهام تسع ذرات F مقارنة بثلاث ذرات في

CHF_3



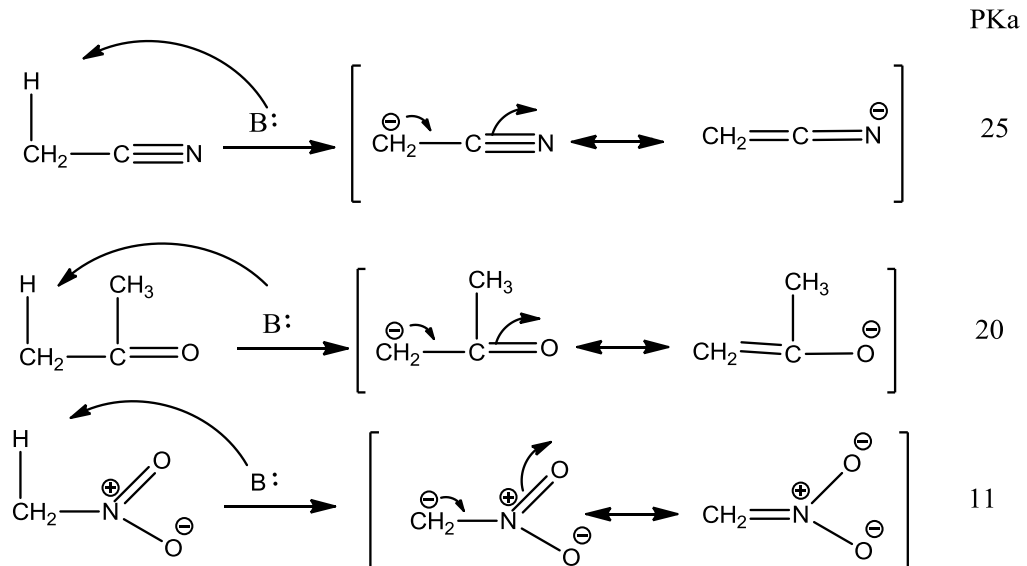
أما تسلسل أستقرارية الكاربأنيون لمجاميع الألكيل تنازليا



ان مجاميع الألكيلالمعوضة تعمل على تقليل أستقرارية الكاربأنيون لأنها مجاميع دافع للأكترونات

3- تعاقب المزدوج الألكتروني المنفرد للكاربأنيون مع أصرة غير مشبعة :-

ان هذا التأثير هو من أكثر صفات الأستقرار شيوعا كما موضح في أدناه



ومما تجدر الإشارة اليه ومن خلال ملاحظتنا لقيم pka يكون تسلسل حامضية المركبات أعلاه تنازليا

$CH_3NO_2 > CH_3COCH_3 > CH_3CN$ نرى في كل حالة من الحالات الثلاث السابقة هناك تأثير حث

الكروني ساحب يزيد من حامضية الهيدروجينات على ذرات الكاربأنيون البادئة بالتكون والأيون السالب

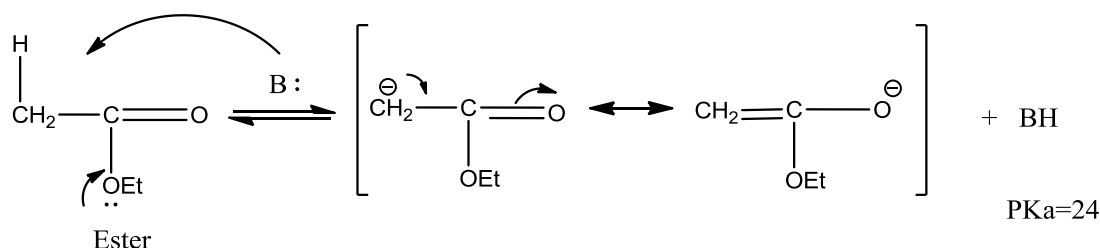
(الكاربانيون) مستقر من خلال لاموضعية الشحنة السالبة وهو الأكثر أهمية وبصورة عامة فإن مجموعة NO_2 -

هي أكثر المجاميع الساحبة قوة ثم $\text{C}=\text{O}$ وأخيرا $\text{C}\equiv\text{N}$ ولقد وجد أيضا أن قوة $\text{CH}(\text{CN})_3$ و

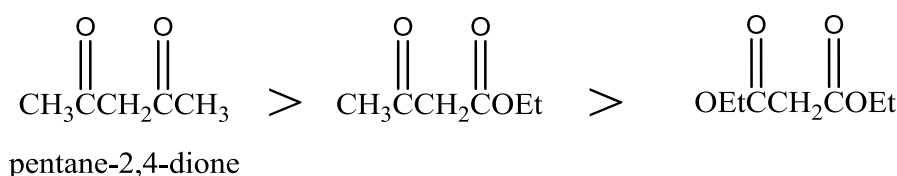
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ كحوامض في الماء مماثلة الى قوة HCl , HNO_3

وأن مجموعة الكربوكسيلات مثل COOEt - هي أقل تأثيرا على استقرار الكاربانيون من مجموعة CO - في الأليدهايداتوالكيتونات بسبب قابلية الدفع الإلكتروني التعاقبي للمزدوجات الألكترونية المنفردة على أوكسجين

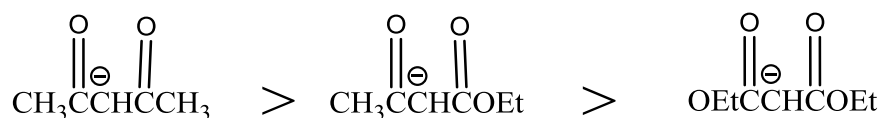
مجموعة EtO



تسلسل حامضية المركبات التالية تنازليا

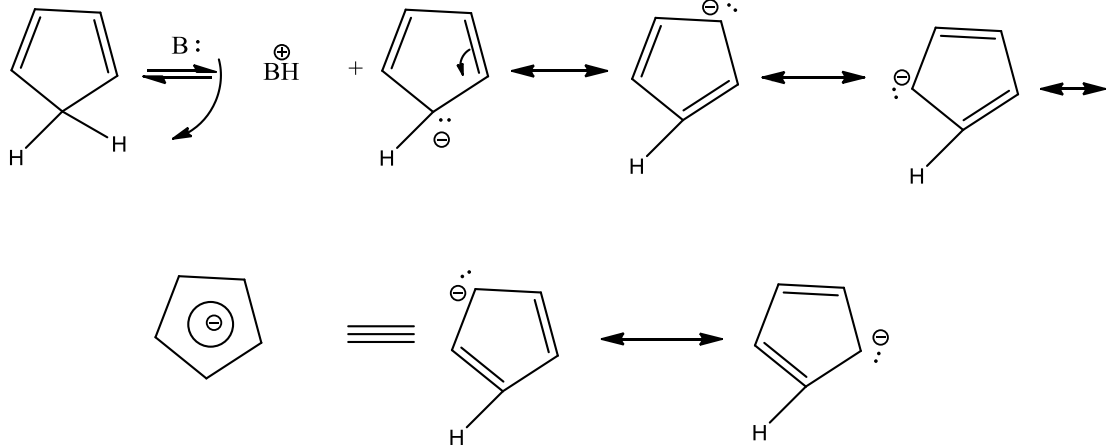


وتسلسل استقرارية أيون الكاربانيون تنازليا يكون



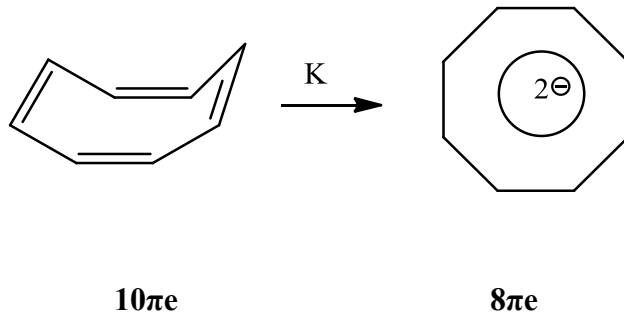
4- عبر الأرومة :-

أن هذا التأثير يلاحظ في السايكلوبنتا ديين Cyclopentadiene الذي له قيمة $\text{pka} = 14.5$ مقارنة بالقيمة $\text{pka} = 37$ لأيون السايكلوبنتا ديانيل Cyclopentadienyl anion السالب له نظام 6π الكترون لاموضعي أي بمعنى له نظام هيوكل $(4n+2)$ حيث $n=1$ له صفات استقرار شبه أروماتية أي يكون مستقر عبر الظاهرة الأروماتية كما مبين في أدناه



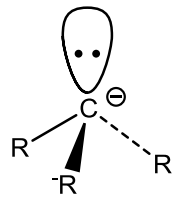
ومن الممكن أيضا إزالة بوتونين من سايكلوأوكتاتتراين Cyclooctatetraene غير المستوي وغير الأروماتي عند معاملته بالصوديوم وتحويله الى ملح متأين متبلور لثنائي الأيون السالب

Cyclooctatetraenyldianion وأيضا هذا هو نظام الكترولونات هيوكل $4n+2$ ($n=2$) ويظهر صفات شبه اروماتية ومستقر عبر الأروماتية



كيمو فراغية أيونالكاربأنيون :-

ان أيون الكربون السالب البسيط R_3C^- يمكن أن يتخذ توزيعا فراغيا هرميا SP^3 أو مستويا SP^2 ويمكن تطبيق المثال التالي :-



SP^3 هو $R R' R'' C^{\ominus} M^{\oplus}$

أما SP^2 هو $\left[\text{PhC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH} \\ \ominus \end{array} \text{Me} \right] M^{\oplus}$ كاربأنيونات لها معوضات قادرة على التعاقب اللاموضعي للمزدوج الألكتروني ستكون بحكم الظروف مستوية SP^2 لكي تسمح بأكثر تشابك ممكن بين الأوربيتال P وأوربيتالات المجموعة المعوضة

تفاعلات أيونات الكربون السالبة (الكاربأنيونات) :-

تدخل أيونات الكربون السالبة التفاعلات الرئيسية الآتية :-

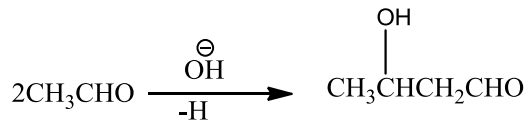
1- الأضافة Addition 2- الأنتزاع Elemenation 3- الأزاحة

1- إعادة الترتب Rearrangement

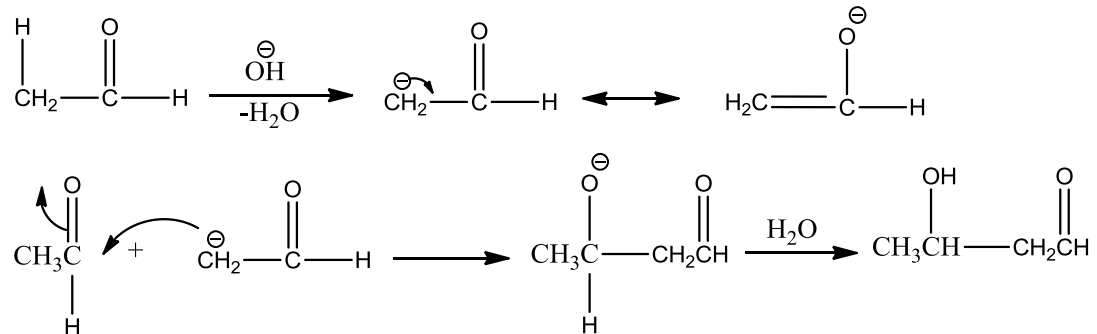
1- الأضافة :- وهي إضافة أيون الكربون السالب الى مجموعة الكاربونيل C=O وهناك عدة تفاعلات من هذا النوع أهمها مايلي :-

(a) - تفاعل ألدول :- وفي هذا التفاعل يضاف أيون الكربون السالب المتكون بفعل القاعدة (OH) على ذرة ألفا هيدروجين H-α جزئية مركب كاربونيل الى كاربون الكاربونيل أخرى حيث يتكون مركب β- هيدروكسي

كاربونيل β- hydroxyl carbonyl

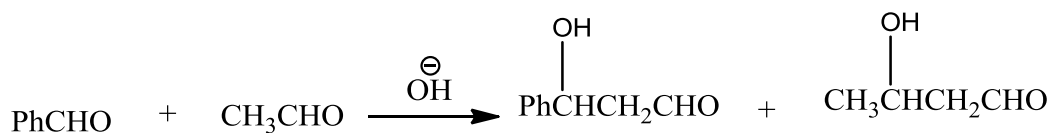


Mech/

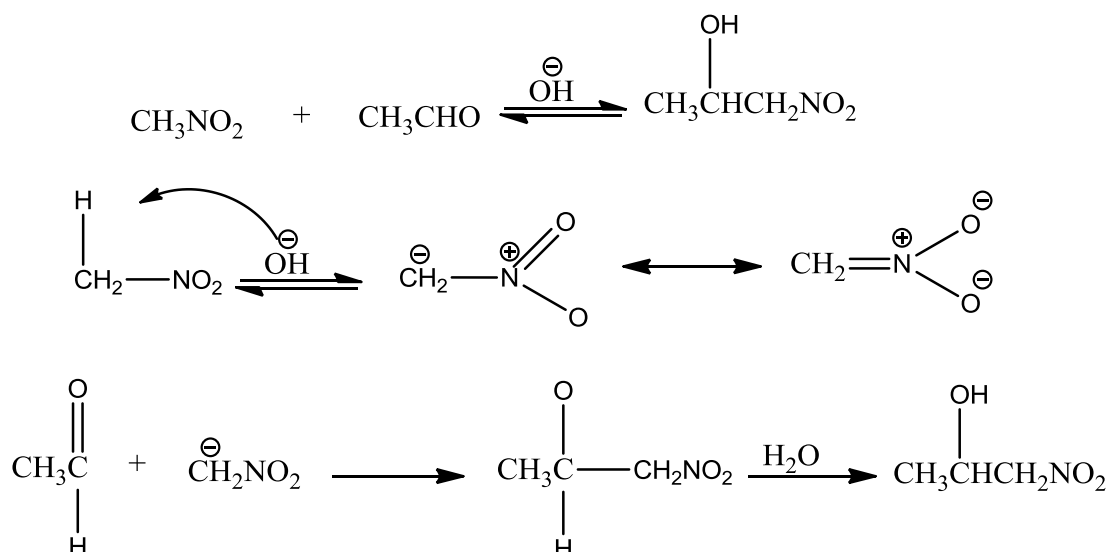


تكتاف الدول المتقاطع Crossed aldol حيث يكون لدى كل الألديهيدات (او مركبات كاربونيل اخرى ملانمة)

ذرات H-α حيث يحتمل تكون مزيج من أكثر من ناتج واحد

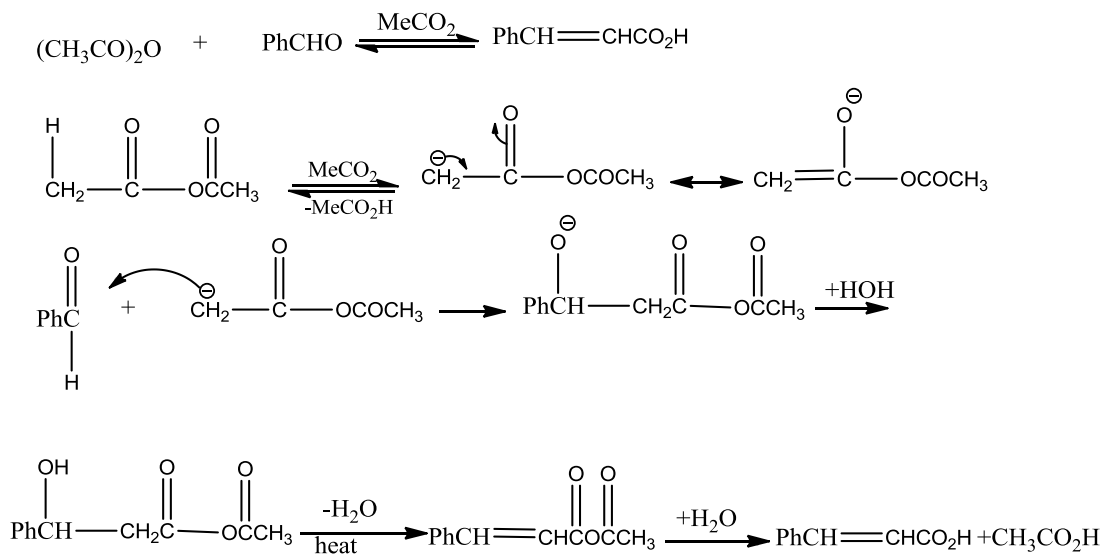


b- ننترو الكانات :- يتضمن إضافة أيونات كاربون سالبة والمشتقة من مركبات ننترو اليفاتية مثل ننترو ميثان nitromethane الى الألديهيداتوالكيتونات

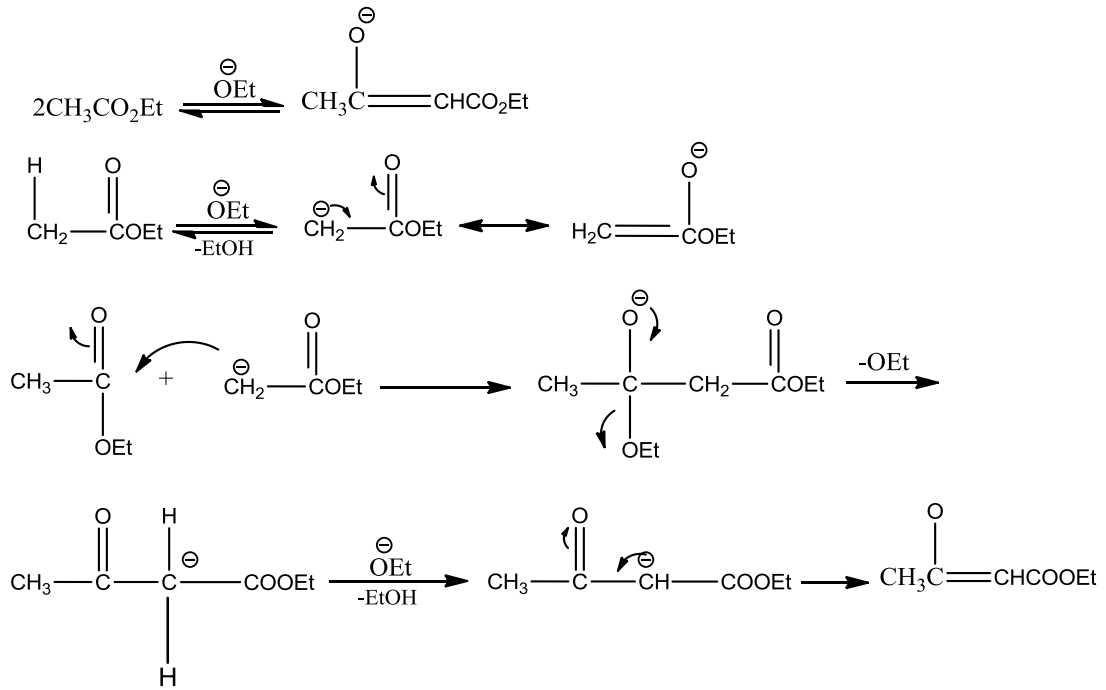


c- تفاعل بيركن :- يتكون الكاربأنيون في هذا التفاعل بأزالة ذرة الفا هيدروجين من جزيئة أنهريد حامض **acid anhydride** بواسطة قاعدة والقاعدة المستخدمة هي الأيون السالب للحامض المقابل للأنهريد يضاف الكاربأنيون الى كاربون كاربونيل الألديهيد اروماتي والنتاج هو حامض الفا ، بيتا غير المشبع ولناخذ المثال تحضير حامض 3-

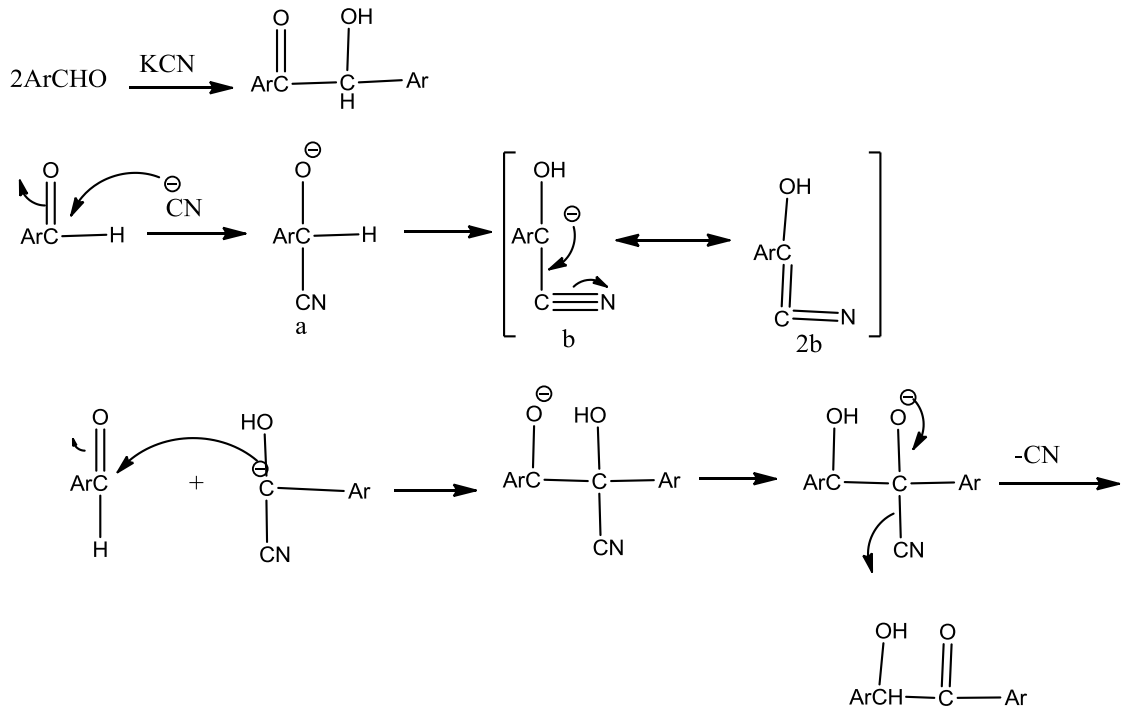
3-Phenylpropenoic acid فنييل بروبينوك



d- تكاتف استر كلايسن :- في هذا التفاعل يضاف الكاربأنيون المشتق من أستر يحتوي على ألفا هيدروجين بفعل القاعدة الى ذرة كاربون كاربونيل جزيئة أستر اخرى ويتكون بيتا كيتو أستر **β- keto ester**



E- تكاتف بنزوين :- هو تفاعل الديهايدأروماتية ArCHO بوجود CN^- حيث يهجم CN^- على ذرة كاربون كاربونيل احدى الجزينات ويتكون أيون الكاربون السالب ككيان وسطي ويضاف أيون الكاربون السالب الى ذرة كاربون كاربونيل جزينة أخرى من ArCHO ويتكون 2-هيدروكسي كيتون **2-hydroxyl ketone**



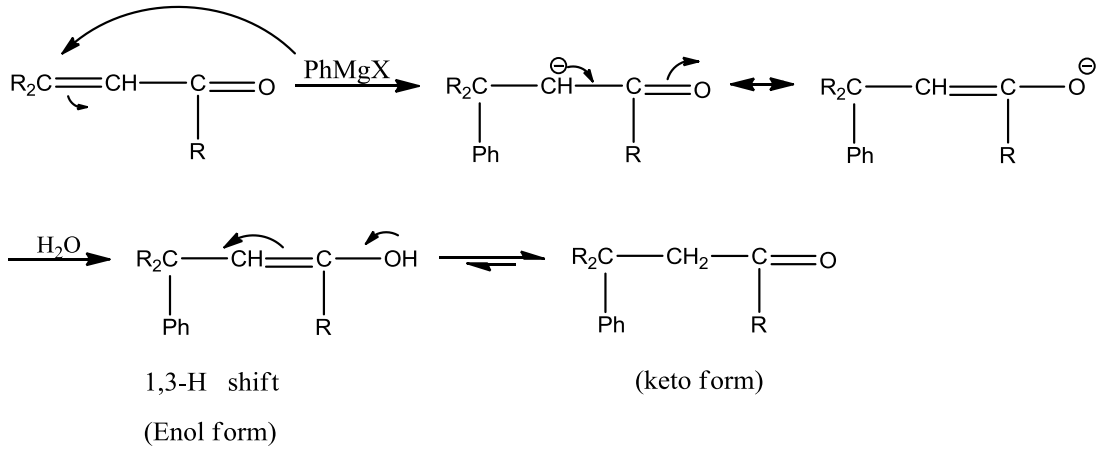
س :- ما سبب استخدام CN^- في هذا التفاعل؟

ج :- 1- نيوكلو فيل جيد

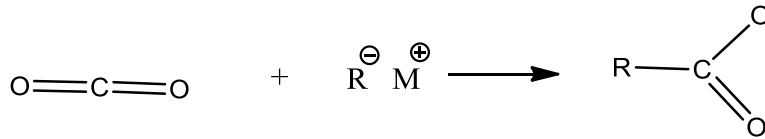
2-مجموعة مغادرة جيدة

3- وهو السبب الأهم قدرته على سحب الألكترونات التي ستزيد من حامضية (H) في (a) وتسرع في تكوين أيونالكاربانيون(b) الذي يوسع مجموعة CN ان تجعله مستقرا من خلال اللاموضعية للشحنة السالبة (b) (2b)

أضافة 4,1 :- وهو أضافة أيون الكاربانيون الى النظام $C=C-C=O$ (نظام غير مشبع متعاقب)

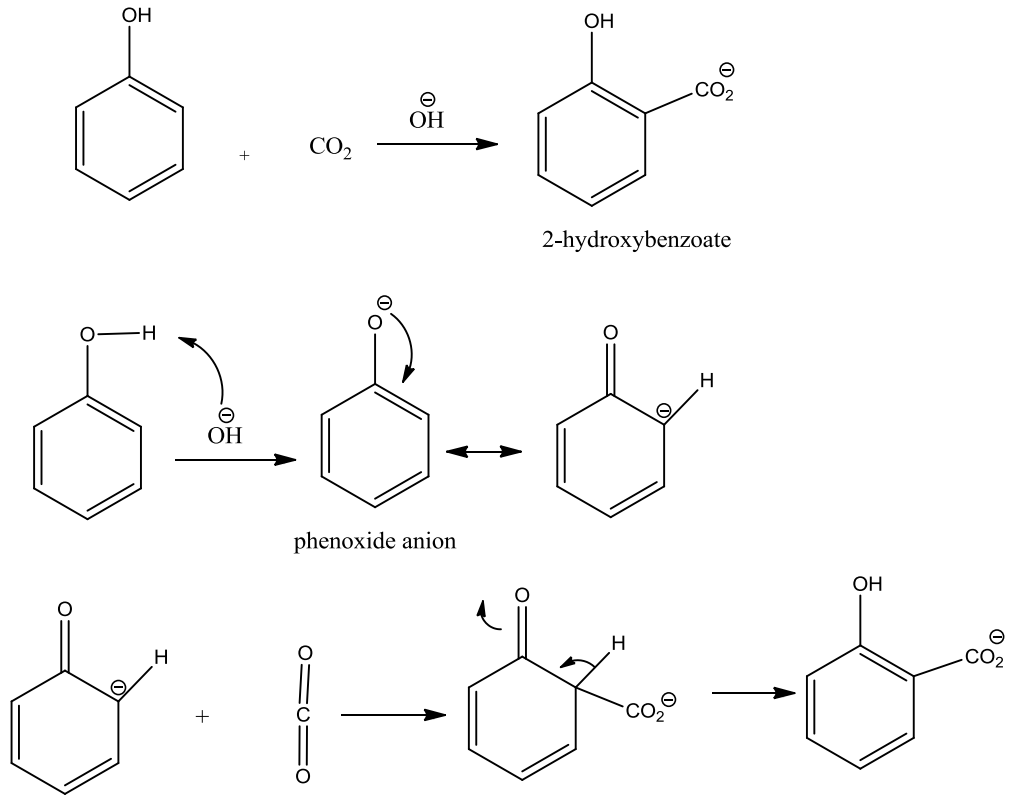


الكرينة:- وهو أضافة أيونالكاربانيون الى الألكتروفيل الضعيف جدا CO_2 ليعطي أيونالكاروكسيالات السالب المقابل - كرينة

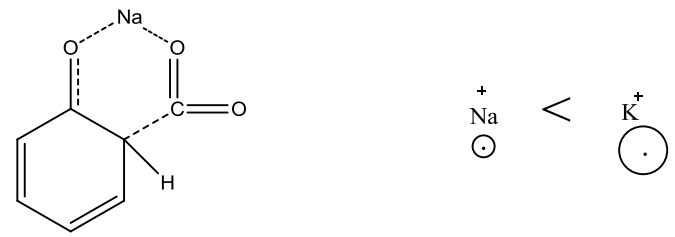


ويحصل هذا التفاعل مع الكيلات أو أريلات أو أستيليدات المعادن الأكثر كهروأيجابية من المغنسيوم وتضم ايضا كواشف كرينارد ويجري التفاعل غالبا بأضافة محلول المركب العضوي المعدني مثل $R^- M^+$ في مذيب خامل الى كمية كبيرة من مسحوق CO_2 الصلب وهو طريقة مهمة خصوصا في تحضير الحوامض الأستيلينية

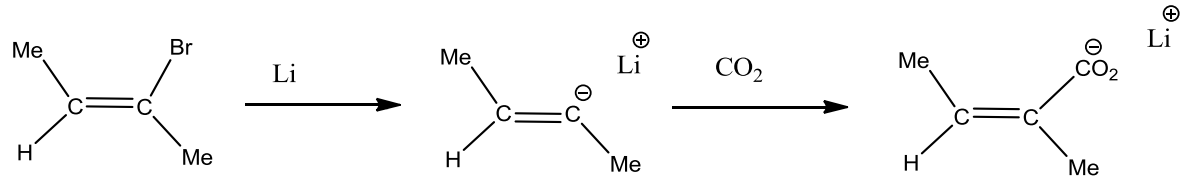
تفاعل كولب - شممت :- هو تفاعل فينول مع ثنائي أوكسيد الكربون في محيط قاعدي (OH) ان أريل كاربانيوناللاموضعي يتحد مع كاربون ثنائي أوكسيد الكربون



عند اجراء التفاعل في محيط قاعدي (NaOH) فإن الناتج هو أورثو هيدروكسي بنزوات الصوديوم مع كمية قليلة جدا من الأيزومر - بارا ولكن عند اجراء التفاعل في محيط قاعدي KOH (على فينوكسيد البوتاسيوم) فإن الناتج الرئيسي يكون ملح الحامض - بارا (بارا -هيدروكسي بنزوات البوتاسيوم) وأن سبب أفضلية الهجوم على الموقع أورثوفينوكسيد الصوديوم ناتج عن استقرار الحالة الانتقالية بواسطة Na^+ في المزدوج الأيوني

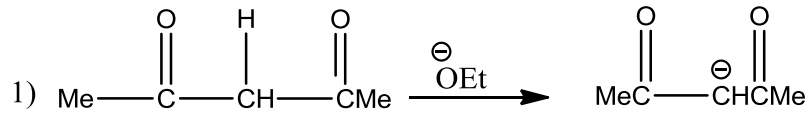
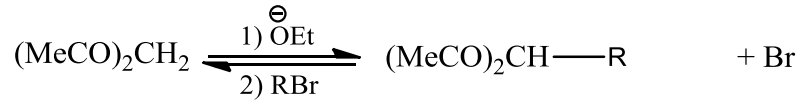


$\text{Na}^+ < \text{K}^+$ الأيون الموجب هو أكبر وبالتالي يحتمل ان يكون دوره اقل تأثيرا في الأستقرار هذا وبذلك يصبح الهجوم على الموقع بارا اكثر منافسة لقد أستخدم تفاعل الكربنة بصورة واسعة لدراسة ايونات الكربون السالبة (الكاربانيونات) من خلال تحسس تكوينها بعد تحويلها الى نواتج مستقرة يمكن تشخيصها فمثلا لوحظ مقدار كبير من ابقاء التوزيع الفراغي في كاربانيونالالكينيل عند تفاعل المركب (1) مع فلز الليثيوم

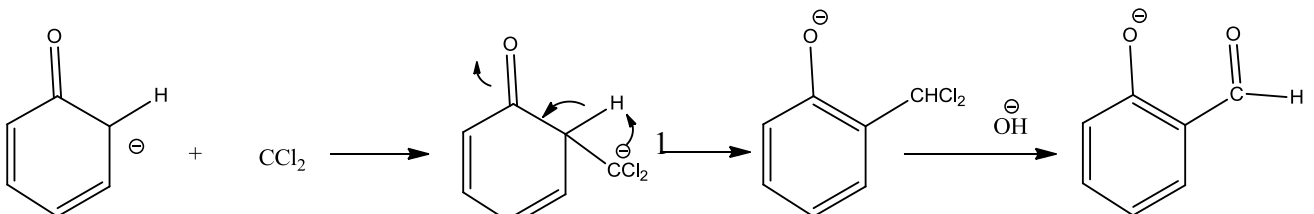
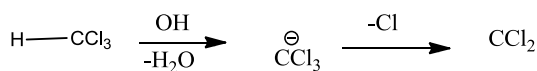
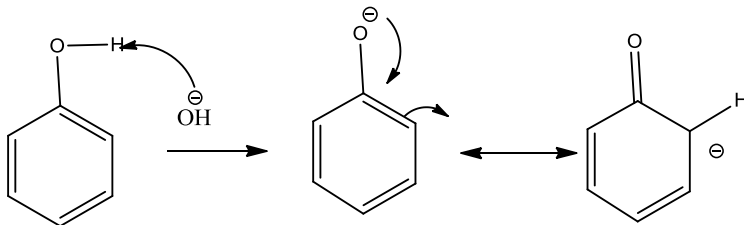
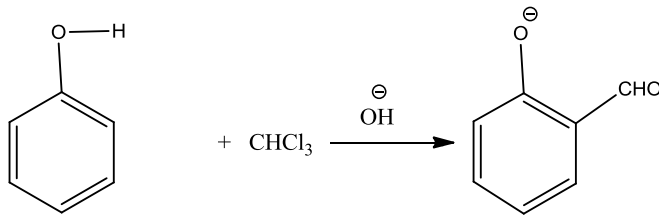


2- تفاعلات الأزاحة (التعويض)

a- نيوكوفيلات الكربانيون



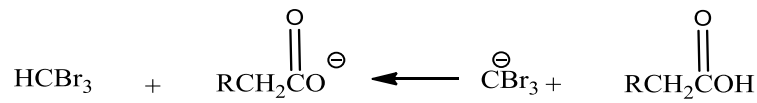
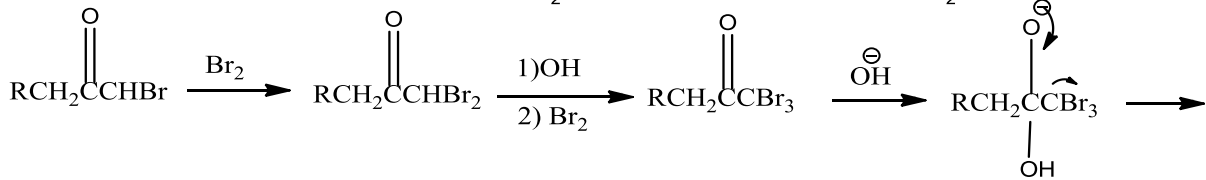
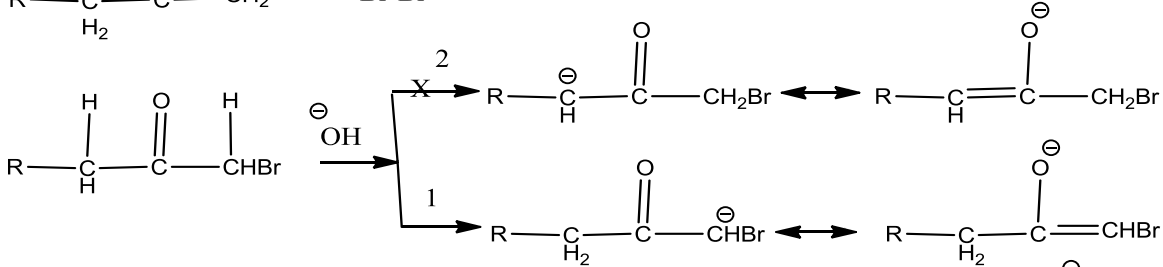
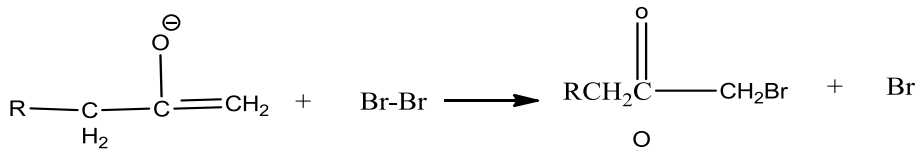
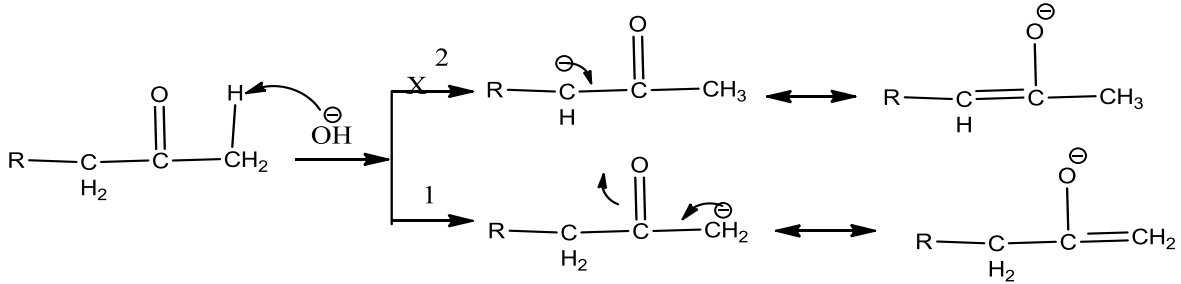
b- تفاعل رايمر - تايمان:- هو عبارة عن تفاعل الفينول مع الكلوروفورم في محيط قاعدي قوي لينتج ساليسيديهيد و هو يشمل أريل كربانيونلاموضعييتكون اريل كربانيونلاموضعي وكذلك CCl_3^- بفعل القواعد القوية على الفينول و CHCl_3 على التوالي و CCl_3^- يتفكك بسرعة الى CCl_2 الذي هو اليكتروفيل شديد النقص للإلكترونات ويهاجم الحلقة الأروماتية



c- تفاعل كولب- شمدت: سبق وأن ورد في تفاعلات الأضافة

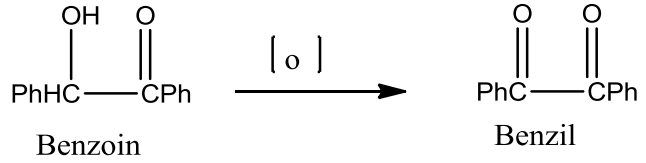
d- هلجنة الكيتونات: تفاعل الكيتون مع الهالوجين في محيط قاعدي OH يتكون أيونالكاربأنيون كوسطي في هذا

التفاعل



3- إعادة الترتيب :-

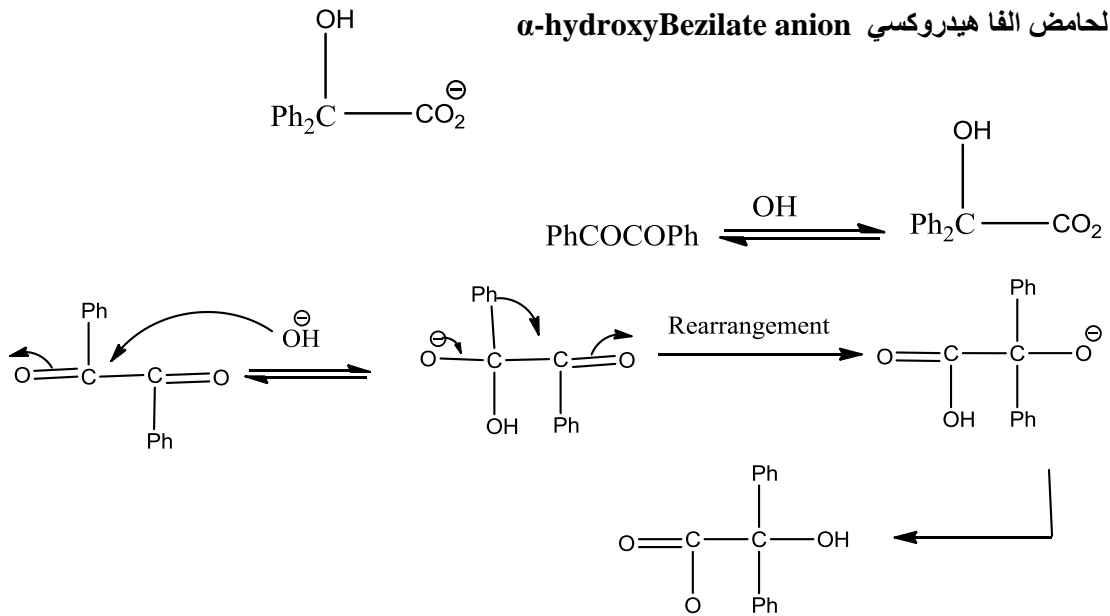
إعادة ترتيب حامض البنزويك :- أكسدة البنزوين تؤدي الى تكوين البنزل Benzil



ليكون الأيون السالب

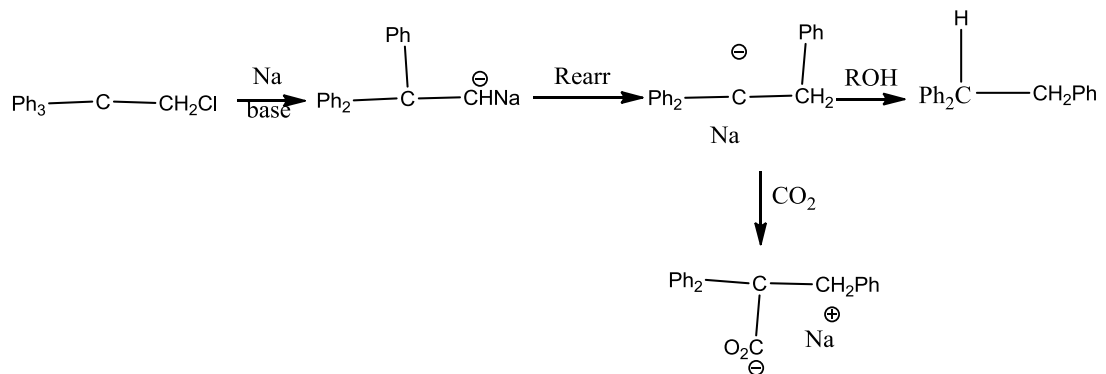
والبنزل يعاني من إعادة ترتيب في محيط قاعدي (OH)

لحامض الفا هيدروكسي α -hydroxyBenzilate anion



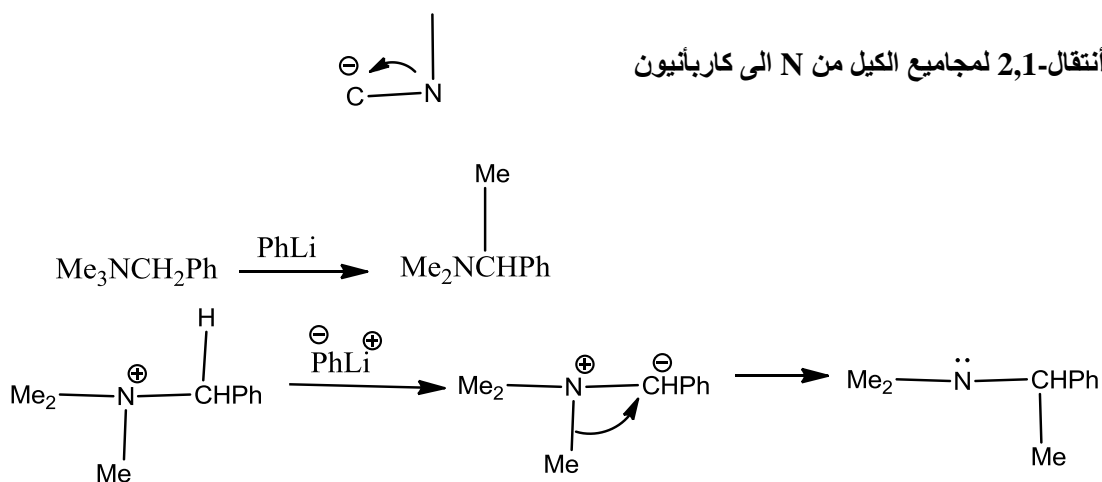
انتقال 2,1- لمجاميع أريل من ذرة كاربون

مثال تفاعل الصوديوم مع الكلوريد

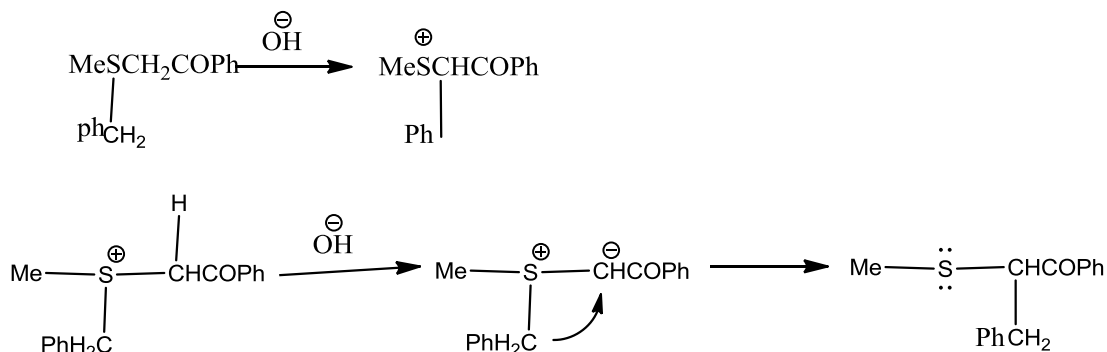


انتقالات 2,1- لمجاميع الكيل من كاربون الى كاربون حاملة للشحنة السالبة (كاربون الكاربانيون) لاتحصلكن
انتقال 2,1- لمجاميع الكيل من ذرات أخرى مثل O,S,N الى ذرات الكاربانيوناتهي معروفة (إعادة ترتيب ستيفس)

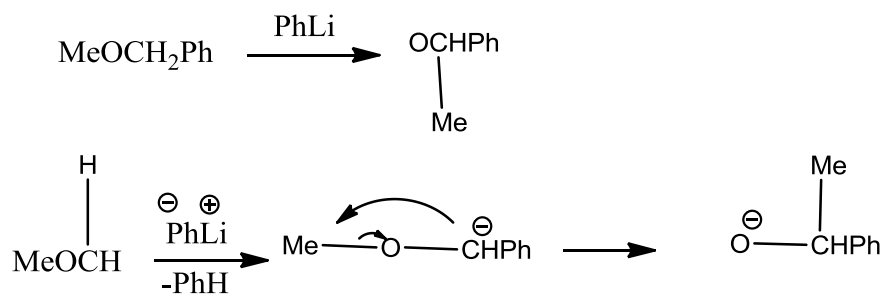
انتقال-2,1 لمجاميع الكيل من N الى كربانيون



انتقال 2,1- لمجاميع الكيل من S الى كربانيون

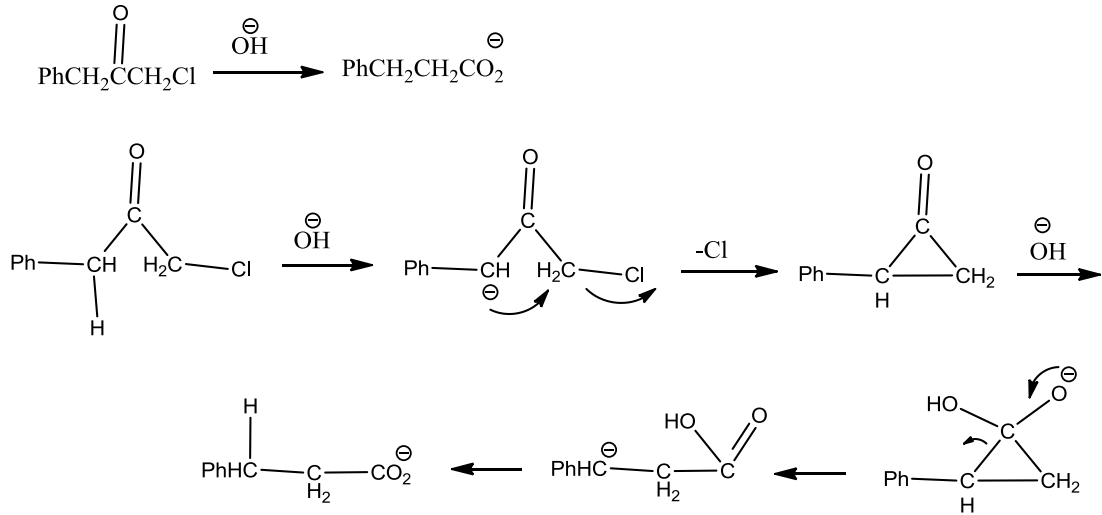


انتقال 2,1- لمجاميع الكيل من O الى كربانيون



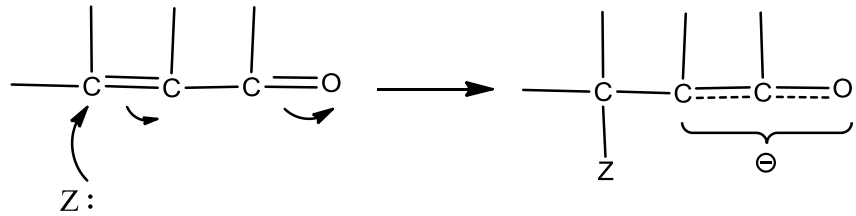
أعادة ترتيب فافورسكي Favorskii rearrangement

أعادة ترتيب محفزة بالقاعدة تشمل أنتزاع-3,1 وتكوين بروبانون حلقي وسطي ويعاني البروبانون الحلقي الوسطي بعد ذلك من إضافة (OH) ثم فتح الحلقة لتكوين الكربانيون الأكثر استقرار ثم يعقب بعد ذلك أستبدال بروتون وتكوين أيونالكاروكسيلات السالب المعاد ترتيبه كنتاج أخير

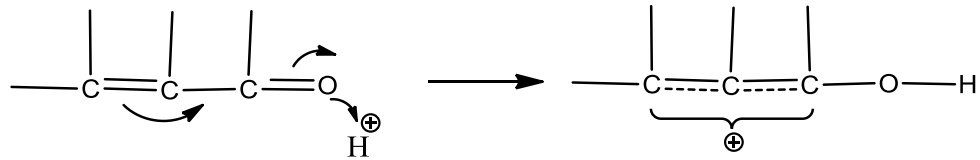


س ك- ما الفرق بين الأضافة النيوكوفيلية والأضافة الألكتروفيلية؟

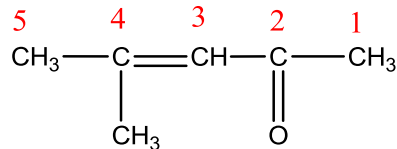
ج :- الأضافة النيوكوفيلية



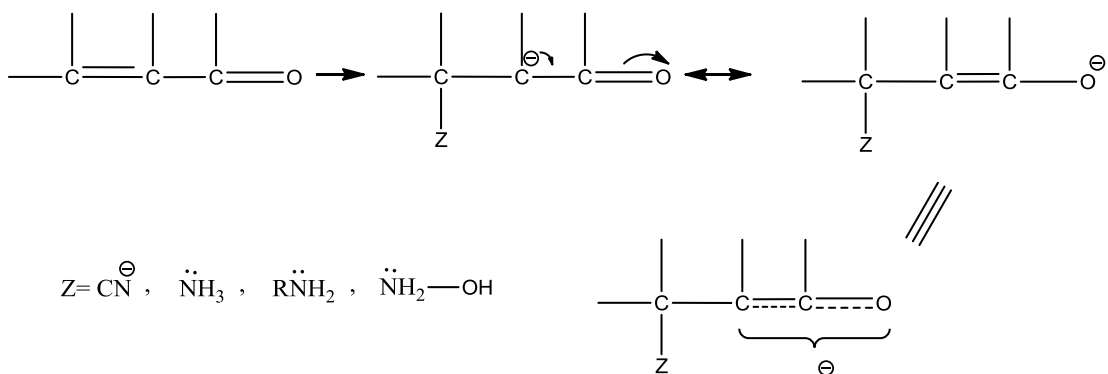
الأضافة الألكتروفيلية



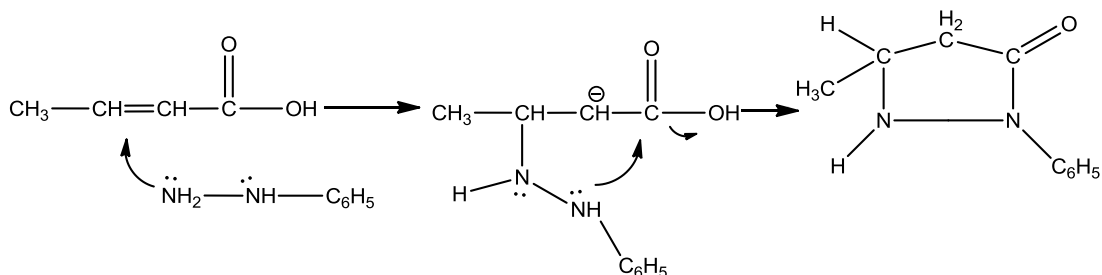
عند تفاعل محلول NaCN المائي مع كيتون غير مشبع من نوع الفا ، بيتا α, β -unsaturated ketone



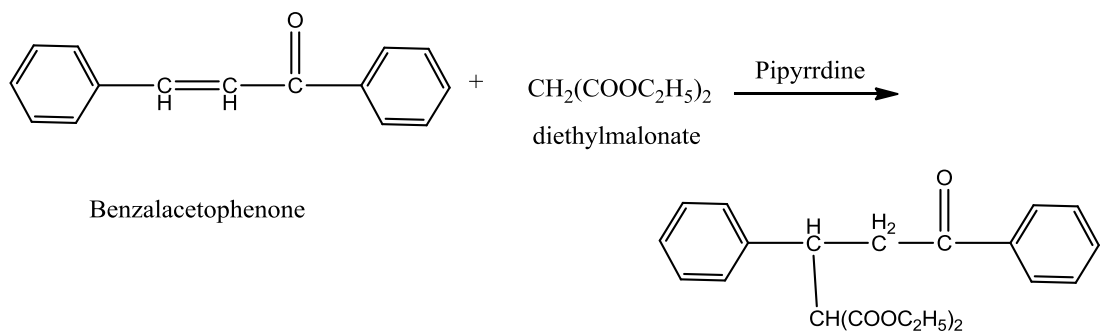
فيضاف أيون السيانو (CN) ليس إلى C_2 بل إلى C_4 (أو β -C) أن الأنيون القاعدي CN يضاف إلى الأصرة المزدوجة $\text{C}=\text{C}$ للكربونيلات الغير المشبعة (الألديايد أو الكيتون) لتكوين وسطي مستقر



س (ما نتائج تفاعل Crotonic acid مع Phenyl hydrazine ؟

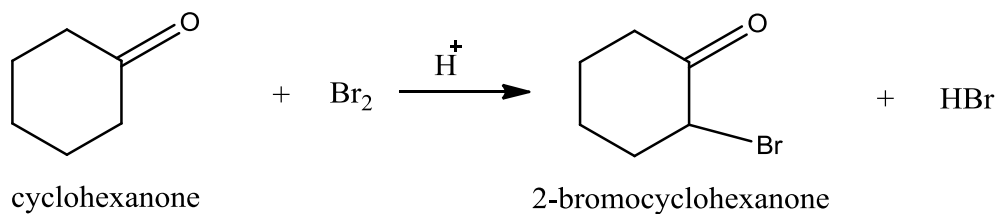


إضافة مايكل Michael addition :- هو تفاعل إضافة نيوكوفيلية للكربأنيون الى مركبات كاربونيل غير مشبعة من نوع α,β -unsaturated



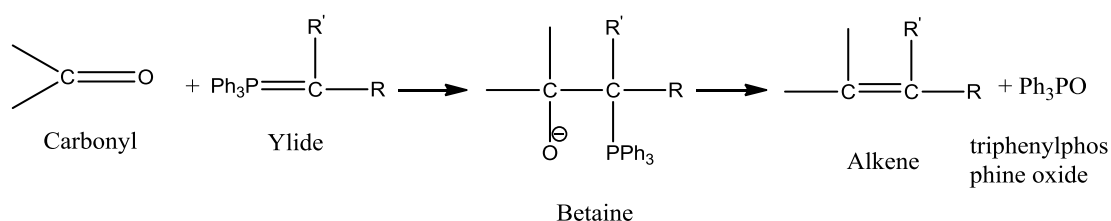
:- Reactions involving Carbanions

Halogenation of ketones -1

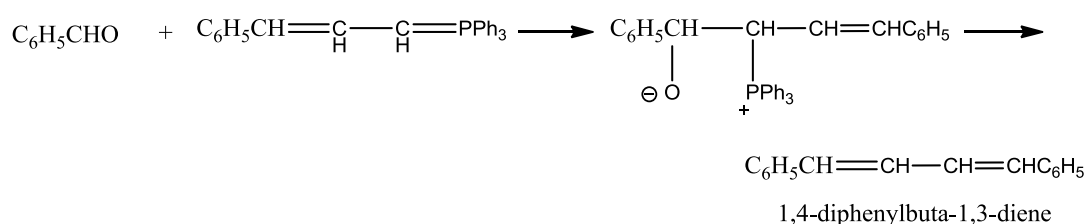
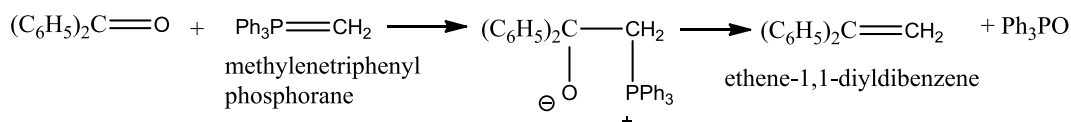


2- تفاعل Wittig :-

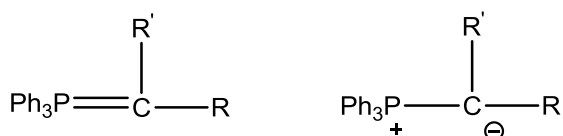
في عام 1954 توصل العالم الألماني George Wittig لتحضير الألكينات من مركبات الكربونيل وذلك باستبدال أوكسجين الكربونيل إلى المجموعة (=CRR') يتضمن التفاعل الهجوم النيوكلوفيلي على كربون الكربونيل بواسطة ييليدات لتكوين بيتاين والذي يعاني حذف لتكوين الناتج



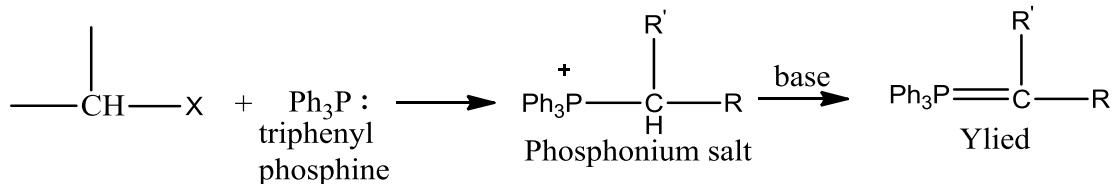
أمثلة /



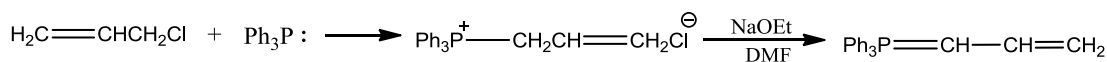
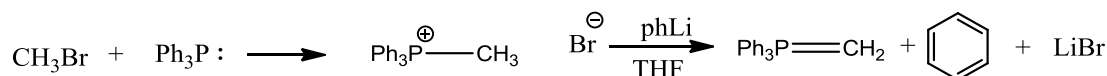
يتم إجراء التفاعل تحت شروط معتدلة وأن موقع (C=C) أينما كان يحصل التفاعل إن مركبات الكربونيل المعوضة لها تأثير على سرعة التفاعل وأن (Ylide) هو الذي يعطي الناتج النهائي لأنه وسطي كلما يستقر كلما يعطي ناتج أسرع وأفضل ، ان ييليدات الفسفور phosphorus ylides له تراكييب هي



حيث تظهر شحنة سالبة على الكربون (Carbanion) ويسلك كنيوكلو فيل يهاجم كربون الكربونيل (إضافة نيوكلو فيلية) ويتم تحضير Ylides بعمليتين الأولى هي الأضافة النيوكلو فيلية على هاليد الألكيل ثم استخلاص بروتون بواسطة القاعدة

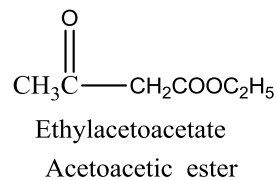
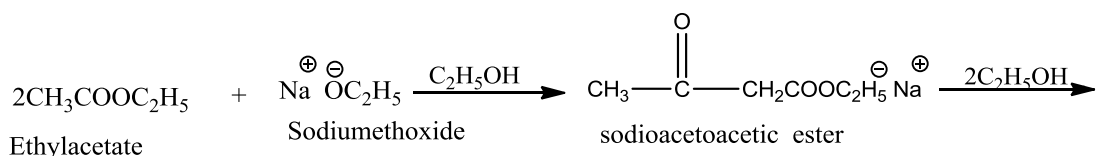


القواعد المستخدمة هي الألكوكسيد والقواعد العضوية الفلزية وأستعمال مذيبات مختلفة

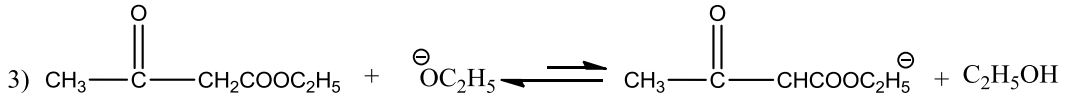
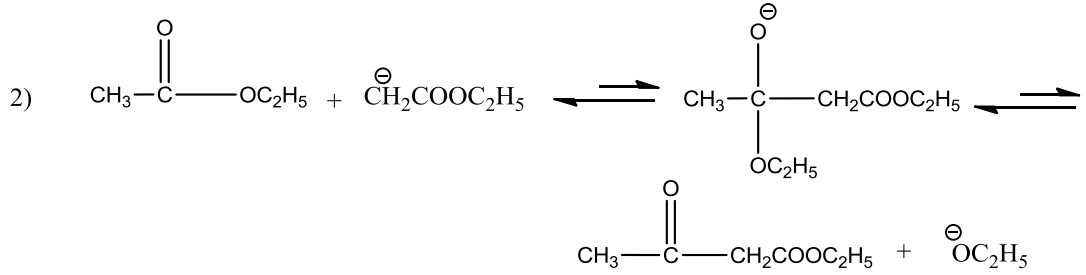
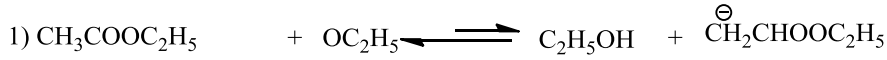


كثائف كليزن Claisen condensation :-

طريقة لتحضير الأسترات الكيتونية من نوع (β-Formation of β-keto esters) ان ذرة الهيدروجين الفا α-H في الأستر تشبه α-الألديهيد أو الكيتون وهي حامض ضعيف لأن مجموعة الكربونيل الساحبة للألكترونات تجعل α-H حامض ضعيف يسهل إستخلائه بواسطة القاعدة ليتكون الواسطي carbanion



الميكانيكية

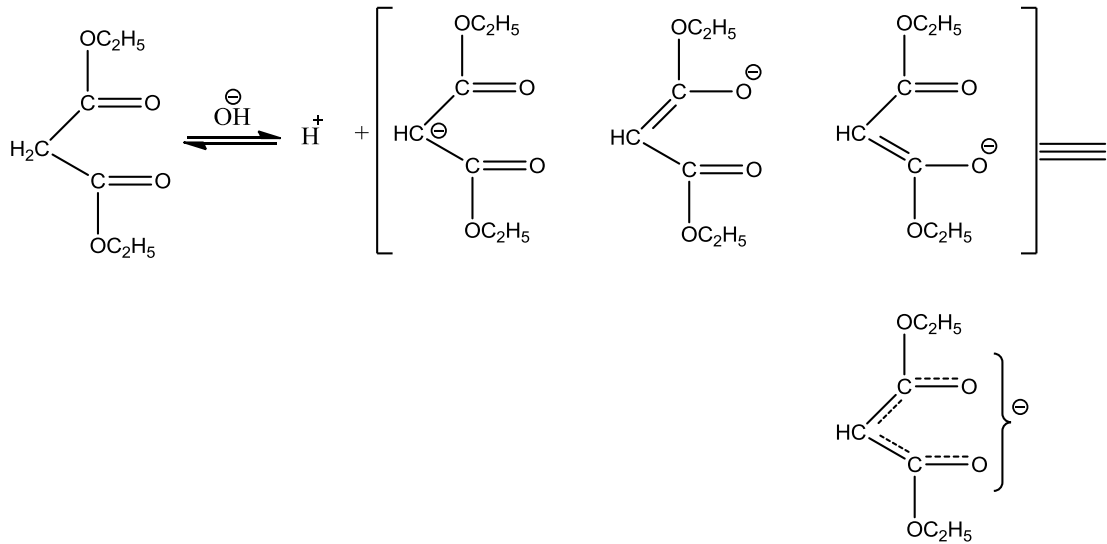


في الخطوة (1) يستخلص أيون الأيثوكسيد أيون الهيدروجين من ذرة الفا - كاربون (C- α) في الأستر لتكوين كارب أنيون Carbanion الذي يسلك كنيوكلو فيل قوي ومستقر يهاجم كاربون الكاربونيل في الخطوة (2) في جزيئة الأستر الثانية وتكوين الأستر الكيتوني keto ester وأيون الأيثوكسيد ومثلما في تكاثف الدول والتكاثفات الشبيهة به فإن تكاثف كليزن يتضمن هجوم نيوكلو فيلي من قبل carbanion على الكاربون الناقص الكترونيًا في مجموعة الكاربونيل

في تكاثف الدول :- الهجوم النيوكلو فيلي من قبل الكاربانيون يؤدي الى إضافة وهو أساس لتفاعل الألديهيدات والكيتونات

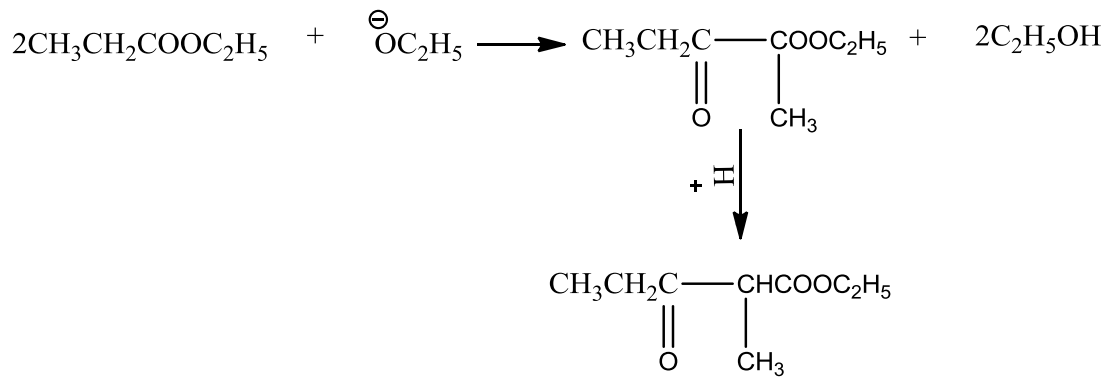
في تكاثف كليزن :- الهجوم النيوكلو فيلي من قبل الكاربانيون يؤدي الى تعويض وهو أساس لتفاعل مركبات الأسيل Acyl compounds وبعد انتهاء من تفاعل كليزن سنحصل على الأستر acetoacetic وعلى ملح الصوديوم sodioacetoacetic ester

أن ذرة الفا - هيدروجين للأستر α -Hacetoacetic ester هو الفا α لمجموعتي الكاربونيل وان تأين α -H هذه يعطي كاربانيون وسطي ومستقر لأن يجاوره مجموعتي كاربونيل (أي أكثر حامضية من التي تجاوره مجموعة كاربونيل واحدة)



ان تكاتف كليز للأسترات المختلفة يعطي نواتج ناتجة عن تايين ذرة الفا هيدروجين للأستر α -H وكنتيجة لهذا التفاعل فإن α -C دائما لأحدى الجزينات تهاجم وترتبط بأصرة سكما مع كاربون كاربونيل الجزينة الثانية

مثال :-



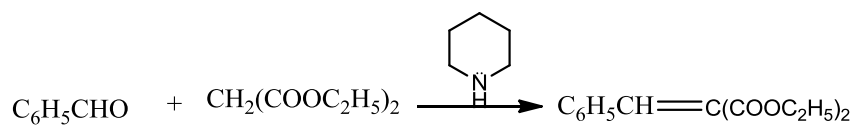
ethyl 2-methyl-3-oxopentanoate

B-keto ester

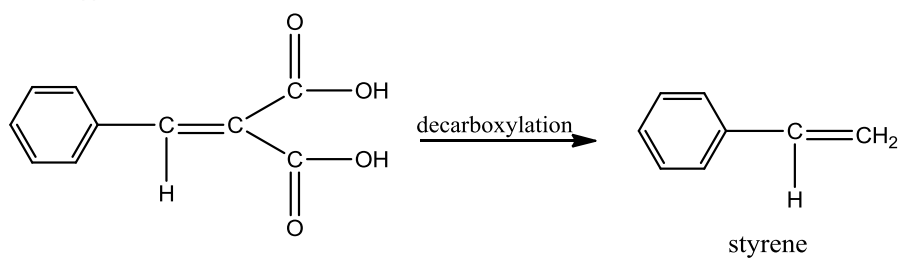
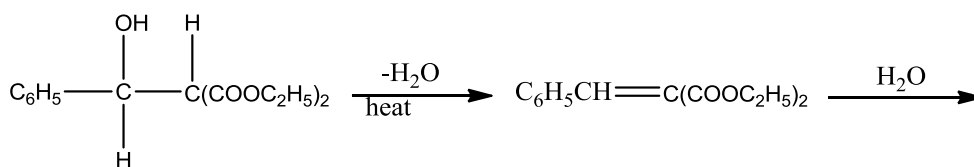
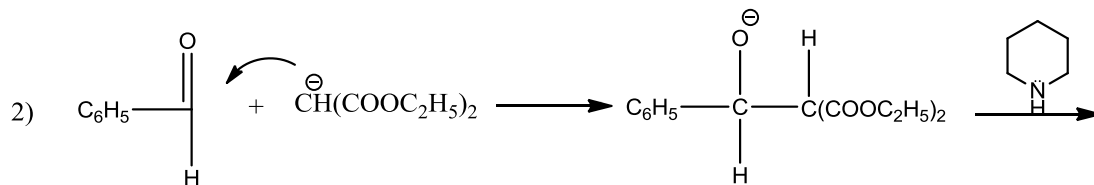
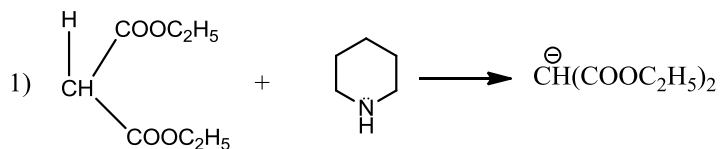
تفاعل نوفيناجيل Knoevenagel reaction :-

يتفاعل الأستر (Malonic ester) مع بنزالديهيد بوجود piperidine (أمين ثانوي) ليعطي ناتج صيغته

الجزينية $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$

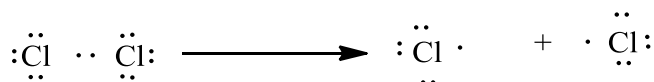


Mech/



3- الجذور الحرة : Free Radicals

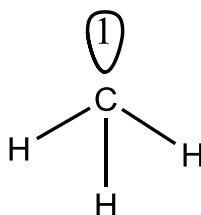
هي ذرة أو مجموعة تحمل الكترون منفرد حر ، لا يحمل شحنة سالبة أو موجبة فعال تجاه التفاعلات ، يتكون من الأنشطار المتجانس للأصرة التساهمية بفعل الضوء أو الحرارة
مثال/ الأنشطار المتجانس لجزينة الكلور



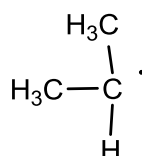
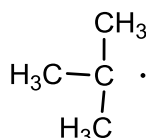
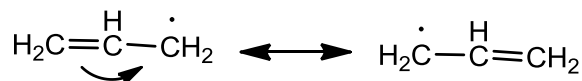
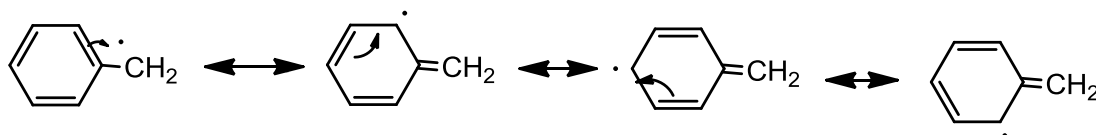
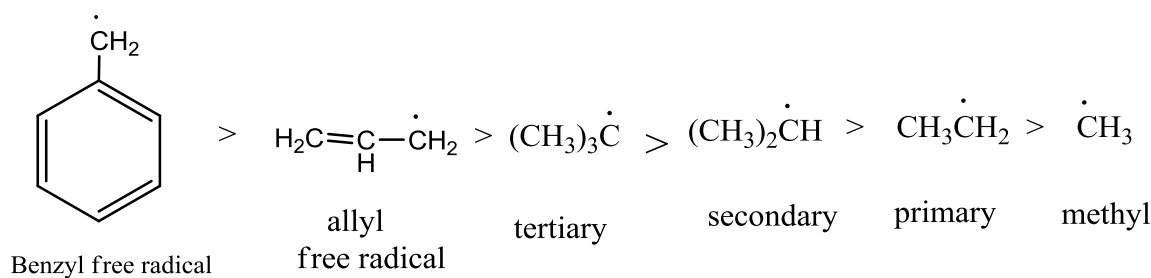
لتعطي ذرتي كلور متعادلة كهربائيا لا تحمل شحنة موجبة أو سالبة

س) ماشكل الجذر الحر ؟

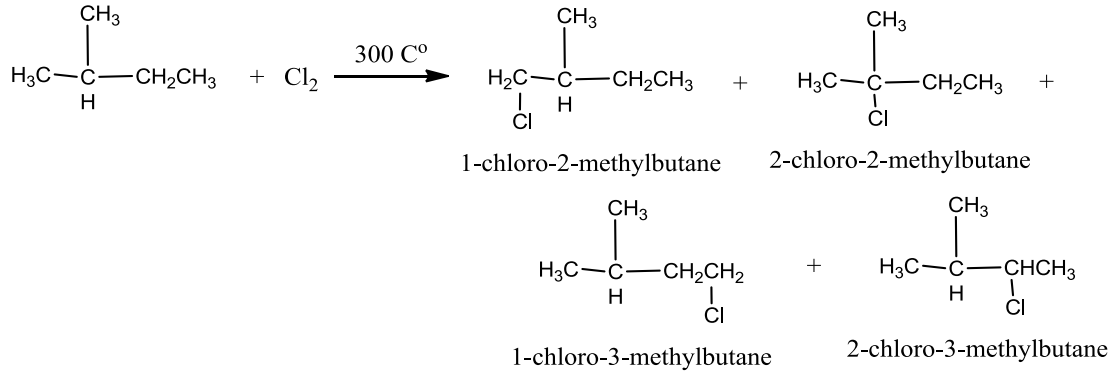
ج / التهجين sp^3 والشكل هرم



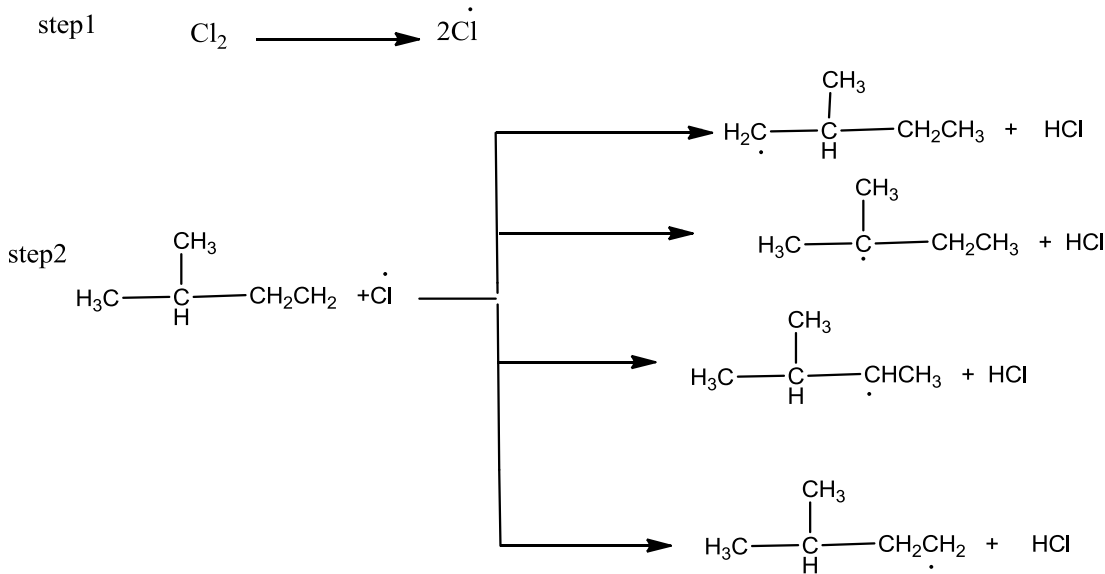
* الأستقرار النسبي للجذور الحرة :Relative stabilites of free radicals



مثال (تفاعل كلورة 2- ميثيل بيتان لتتكون أربعة أيزومرات أحادية التعويض

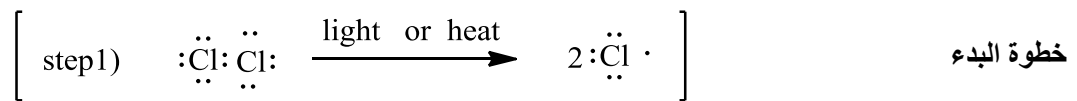


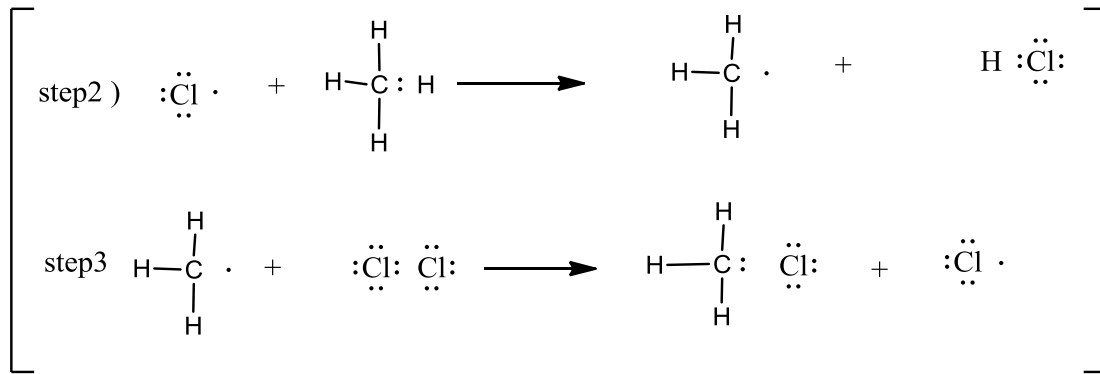
أي نسبة ذرات الهيدروجين القابلة للأستبدال هي للثاني ذرة واحدة وللثانوي ذرتان وللثالثي تسع ذرات . حيث توجد ذرات هيدروجين أولي متكافئ عند C_1 وثلاث ذرات هيدروجين أولي غير متكافئ عند C_4 وذرتي هيدروجين ثانوي عند C_3 وذرة هيدروجين ثالثي عند C_2 ، وعليه يكون أستقرارية المركب المعوض الثالثي هي الأكبر من الثانوي ومن الأولي ذو النسبة الأقل في التكوين (أولي > ثانوي > ثالثي C^\cdot) وتتبع ميكانيكة الهلجنة للألكان الخطوات التالية :-



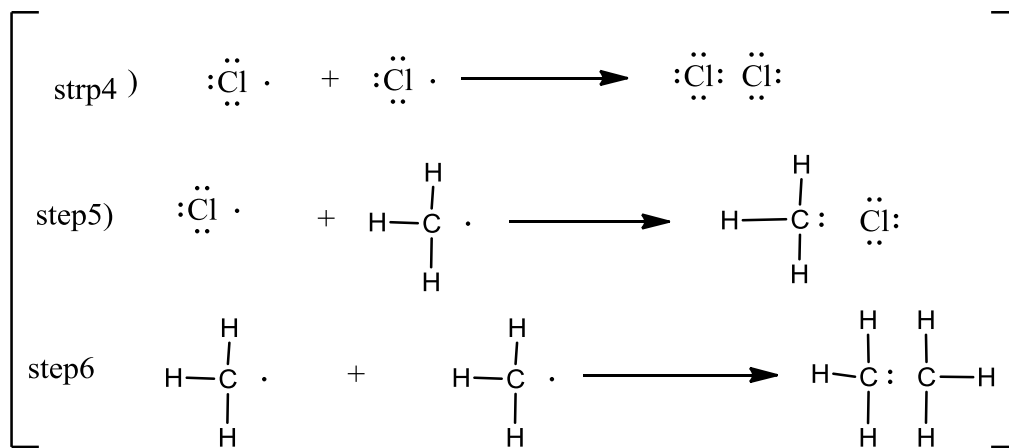
تكوين الجذر الحر وتفاعله **Formation of free radical**

يتكون الجذر الحر من الأنتشار المتجانس **hemolytic cleavage** للأصرة التساهمية كما يحدث في كلورة الميثان ويحدث اما بالتحلل الضوئي أو بالتحلل الحراري





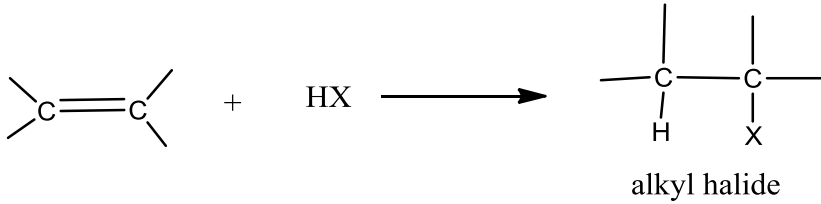
خطوة النمو



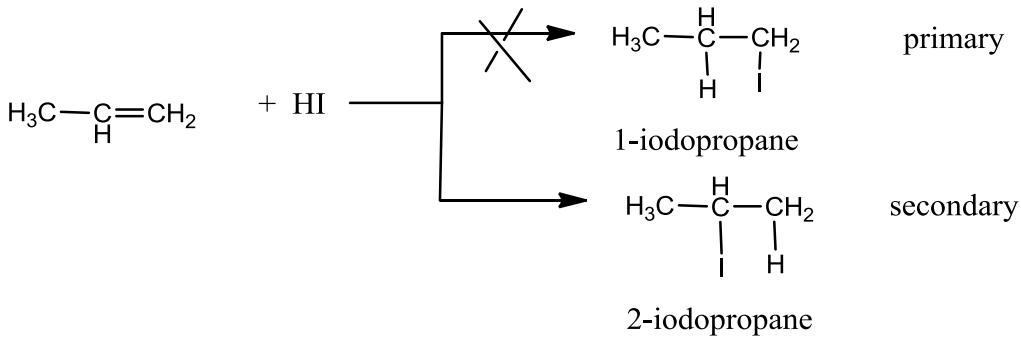
خطوة الإنتهاء

إضافة هاليدات الهيدروجين الى الألكينات :- Addition of hydrogen halides

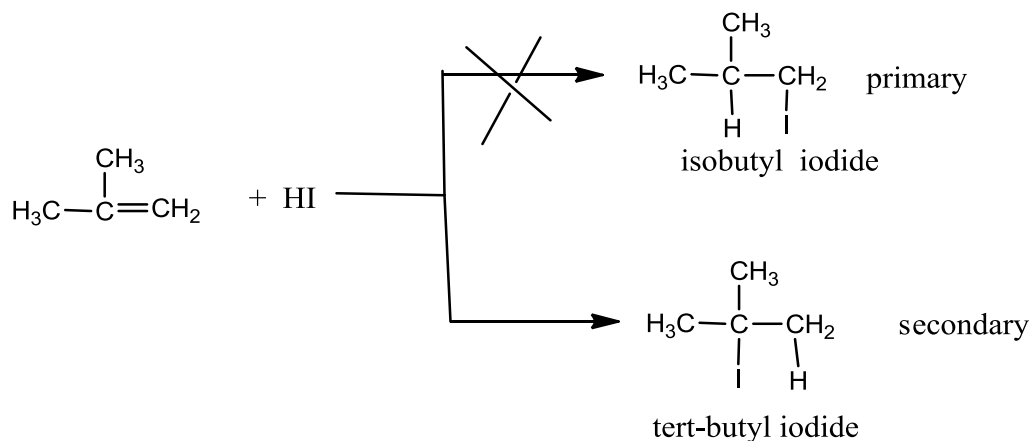
يتم إضافة هاليد الهيدروجين HX (الأضافة الأيونية) حيث $HX = HCl, HBr, HI$ الى الألكينات وفقا لقاعدة ماركونيكوف اعتمادا على شروط التفاعل ، ويعد هذا التفاعل من التفاعلات الأنتقائية **Regioselective reaction** لتكوين هاليدات الألكيل .



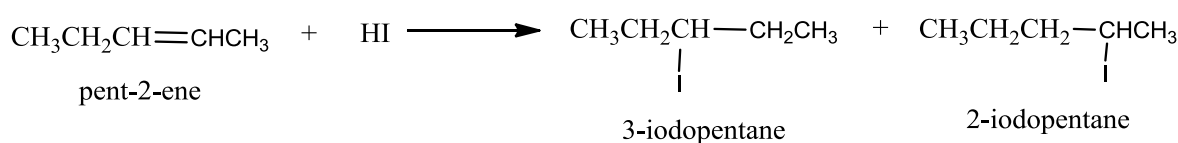
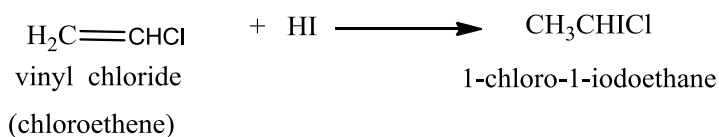
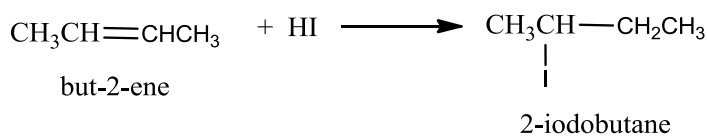
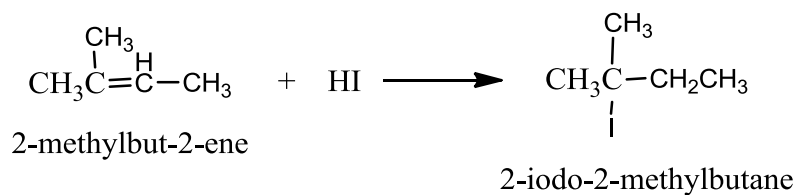
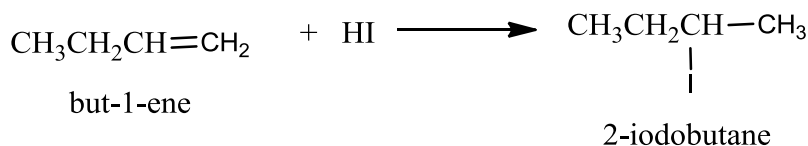
مثال) يتفاعل البروبلين propylene مع HI لتكوين أيزومرين أحدهما مستقر والآخر غير مستقر اعتمادا على نوع الأضافة الأيونية



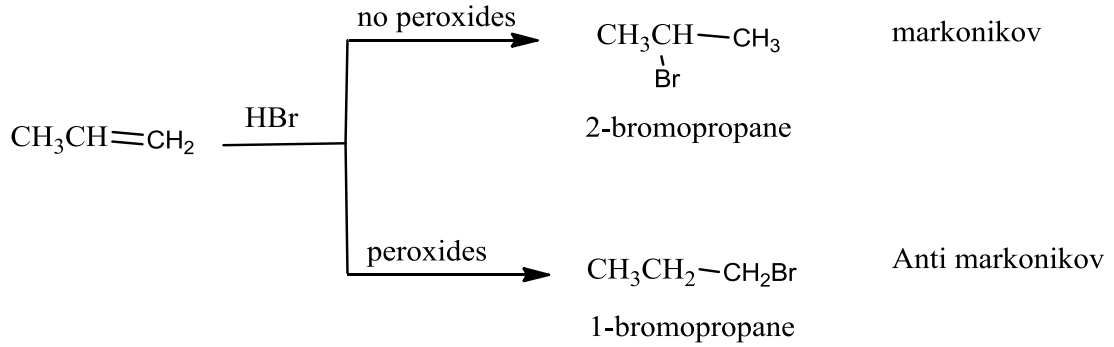
وكذلك يتفاعل أيزوبوتيلين isobutylene يعطي أيزومرين وأيضا يعتمد التفاعل على طريقة توجيه التفاعل



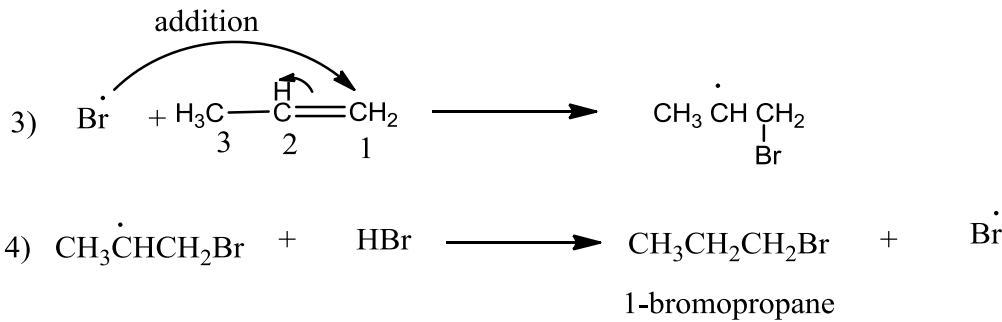
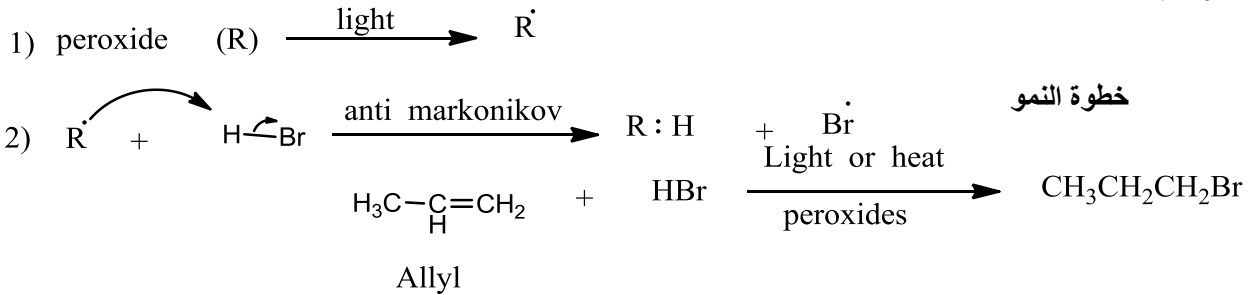
حيث تعتمد إضافة HX للأصرة المزدوجة وفقاً لقاعدة ماركونيكوف (markonikov rule) والتي تنص (يتم إضافة الحامض HX إلى C=C بحيث يضاف H إلى ذرة الكربون الحاملة لأكبر عدد من ذرات الهيدروجين) أمثلة :-



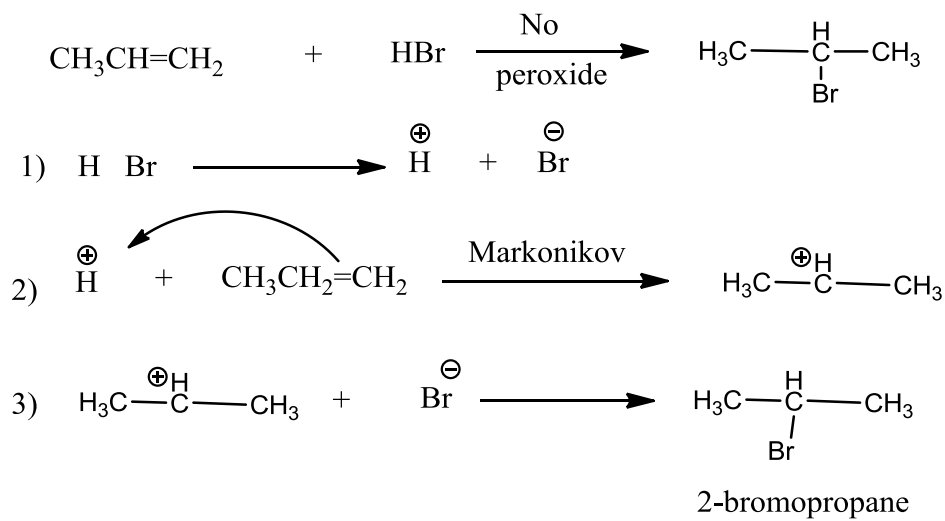
كل التفاعلات السابقة الذكر ذات إنتقائية نوعية regioselective أي تعطي أيزومر بنسبة عالية دون الآخر (س) ماتأثير البيروكسيد peroxide effect عند إضافة HBr للألكين
 ج/ يتم إضافة HCl , HI الى الألكين وفقا لقاعدة ماركونيكوف (الأضافة الأيونية)
 أما إضافة HBr الى الألكين فتكون مع أو ضد قاعدة ماركونيكوف اعتمادا على وجود أو غياب البيروكسيد (ROOR)



يتم الأضافة عكس قاعدة ماركونيكوف Anti Markonikov rule ليتكون الوسطي (الجزرالحر) الأكثر أستقرار والأقل طاقة
 مثال (إضافة HBr , الى الألكين بوجود البيروكسيد
 خطوة البدء



وعندما يضاف حسب قاعدة ماركونيكوف يتم إضافة HCl , HBr , HI الى الألكين بغياب البيروكسيد

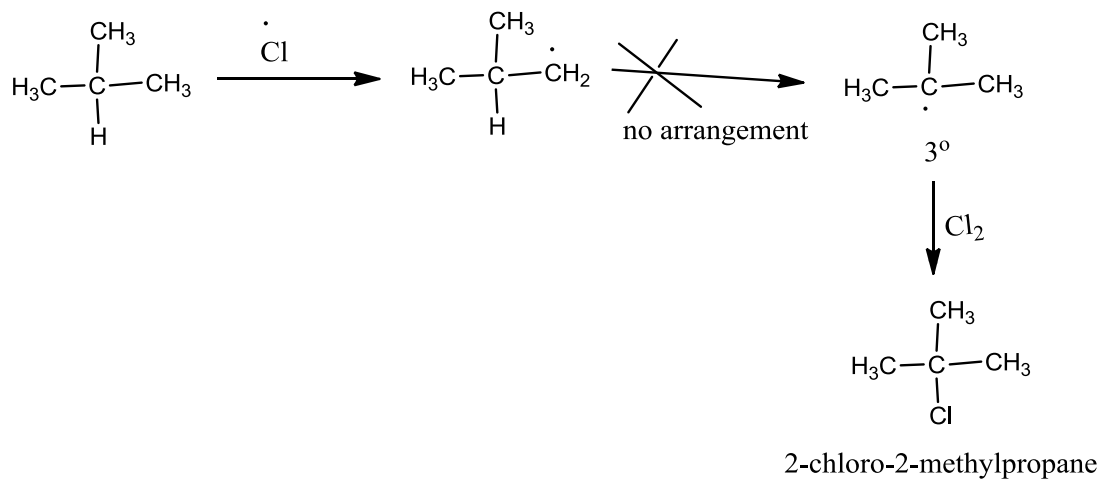


ملاحظة مهمة :- يضاف HBr بوجود البيروكسيد وتكون الأضافة ضد قاعدة ماركونيكوف وبغياب البيروكسيد تكون الأضافة حسب قاعدة ماركونيكوف .

HI , HCl كلاهما يضاف للألكين وفقا لقاعدة ماركونيكوف فقط

س) هل تحصل إعادة ترتيب في الجذر الحر ؟

ج / لا تحصل إعادة ترتيب في الجذر الحر



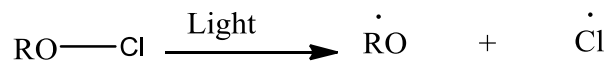
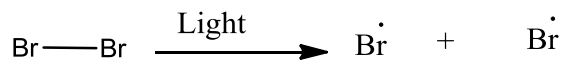
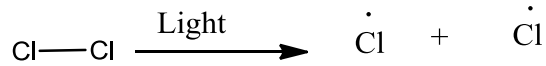
* طرق تكوين الجذر الحر:

1- التحلل الضوئي photolysis

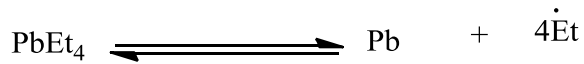
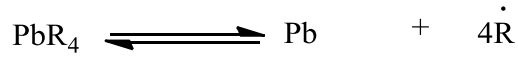
2- التحلل الحراري Thermolysis

3- تفاعل ريدوكس Redox reaction

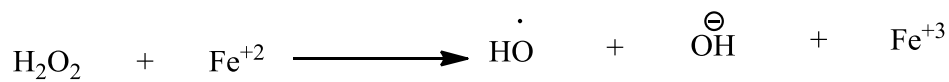
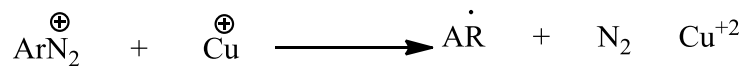
مثال على التحلل الضوئي :-



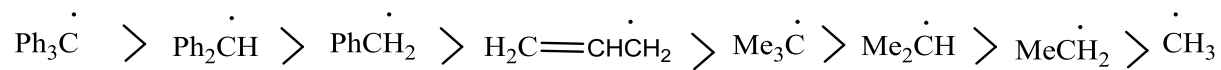
مثال على التحلل الحراري :-



مثال على تفاعل ريدوكس (أكسدة - إختزال)



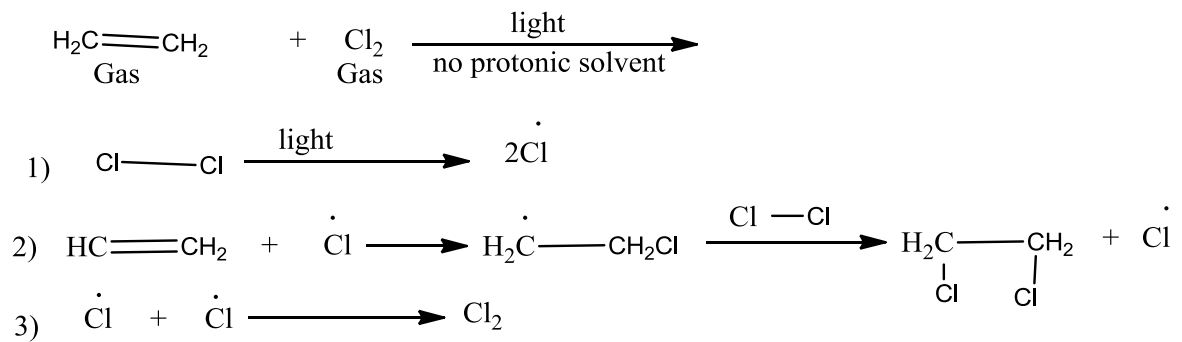
س) ترتيب إستقرارية الجذر الحر



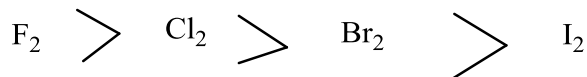
Reactions of Free radical تفاعلات الجذر الحر

- (1) الأضافة
- (2) الأزاحة
- (3) إعادة الترتب

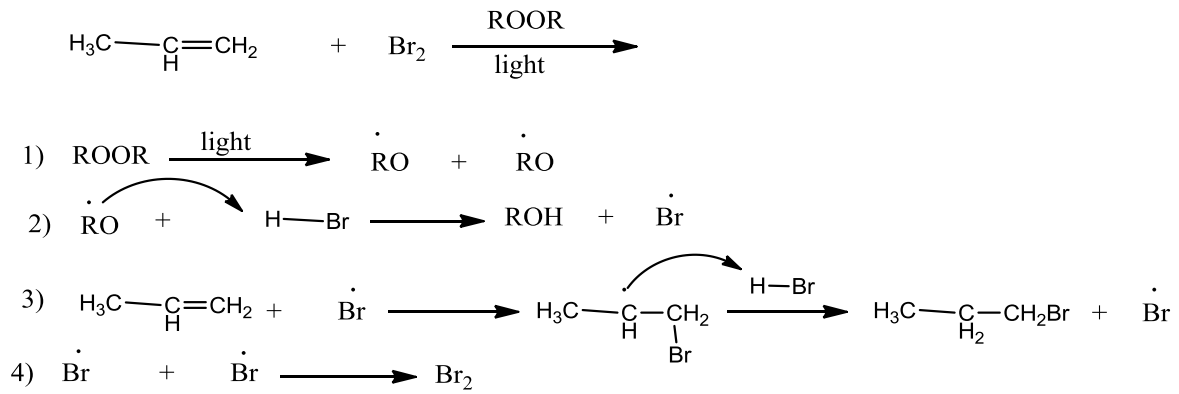
تفاعل الأضافة :- هو إضافة الهالوجين X_2 الى الألكين عبر الجذر الحر الوسطي



تكون فعالية الهالوجينات عند تفاعلها مع الألكينات في ميكانيكية الجذور الحرة



مثال) على تفاعل الأضافة



تفاعل إعادة الترتيب :- هو انتقال مجموعة phenyl (-ph) أو Aryl (-Ar) من نوع 1,2-

مثال)

