مقدمة :

يتناول مقرر الكيمياء العضوية /2/ لمحة عن بعض التفاعلات الكيميائية العضوية و آلية حدوث هذه التفاعلات إضافة لمخططات اصطناع بعض المركبات الدوائية كتطبيق لهذه التفاعلات إضافةً الى إعطاء لمحة عن الكيمياء الفراغية. أما القسم الأخير يتناول دراسة إثبات صيغة المركبات العضوية باستخدام الطرائق الكروماتوغرافية و الطيفية .

** **مفهوم التفاعل الكيميائي العضوي :**

يتطابق مفهوم التفاعل الكيميائي العضوي مع غيره من التفاعلات بأنه تحطيم الروابط بين المواد المتفاعلة و تشكيل روابط جديدة و تشكيل المواد الناتجة .

* و بمعنى آخر يتم التفاعل العضوي بين المادة المتفاعلة العضوية / الركازة / و الكاشف للحصول على ناتج التفاعل .

ويمكن أن تصنف التفاعلات حسب عدد النواتج :

** تفاعلات انتقائية : نحصل بها على منتج واحد فقط .

** تفاعلات نحصل بها على منتج رئيسي ونواتج ثانوية .

** تفاعلات تحوي على مزيج من النواتج التفاعلية .

كما يمكن تصنيف التفاعلات العضوية من حيث عدد المراحل التفاعلية :

** تفاعلات تتم على مرحلة واحدة .

** تفاعلات تتم على مرحلتين .

** ما المقصود بألية التفاعل؟

آلية التفاعل : وصف الطريق الذي تسلكه المواد المتفاعلة للوصول إلى النواتج أو يسمى أحياناً عدد مراحل التي يسلكها التفاعل للتحول من المواد الأولية إلى النواتج .

أما آلية التفاعل فهي وصف للطريق الذي تسلكه المواد المتفاعلة للوصول إلى النواتج. ويتطلب وصف آلية تفاعل ما نقطتين أساسيتين :

- النقطة الأولى والأكثر أهمية هي: تحديد التغيرات البنيوية الحاصلة خلال المراحل التفاعلية والمركبات الوسطية المتشكلة .

- أما النقطة الثانية فهي وصف تغيرات الطاقة الموافقة لهذه المراحل وإعادة التوزع الإلكتروني المرافق لتغير البنية.

لو فرضنا لدينا التفاعل الآتي :

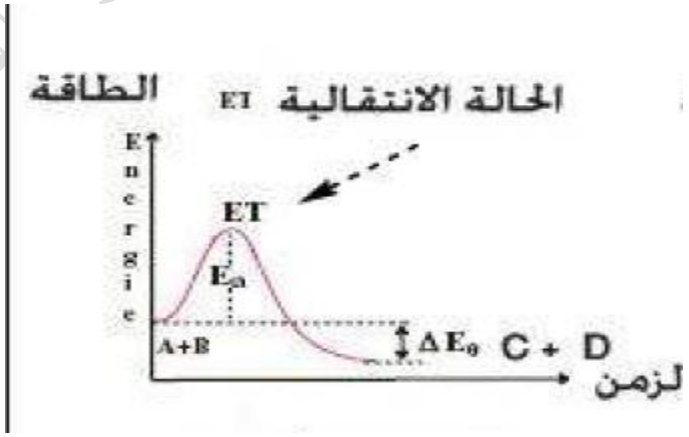
$$A + B \longrightarrow D + C$$

وأردنا رسم المخطط الطاقي المرافق الذي يقصد به دراسة تحولات الطاقة المرافقة للتفاعل الكيميائي حيث أنه خلال التفاعل الكيميائي يتم التحول من حالة أقل استقراراً / أكثر طاقةً / إلى حالة أكثر استقراراً و أقل طاقة .

تمر التفاعلات في أثناء سيرها بحالة انتقالية أو وسطية حيث أنه كلما كان التحول من الحالة الانتقالية الى النواتج أسرع كان التفاعل كله أسرع .

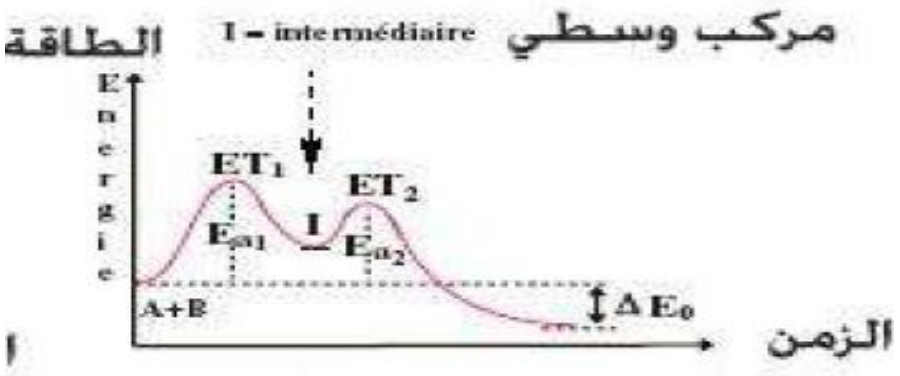
يوضح الشكل الآتي المخطط الطاقي لتفاعل يمر بحالة انتقالية واحدة

يمر التفاعل بين المادتين A و B بمرحلة انتقالية (ET)، تزداد فيها طاقة المواد الوسطية ثم تنخفض هذه الطاقة مع مرور الزمن عندما تتشكل نواتج التفاعل C و D. يتوافق هذا الوصف مع التفاعلات التي تتم على مرحلة واحدة .



الشكل (1) : المخطط الطاقي لتفاعل يحدث على مرحلة واحدة

كما يوجد تفاعلات تحوي أكثر من حالة انتقالية كما في الشكل /2/ وهذا يعني أن التفاعل يتم بأكثر من مرحلة .

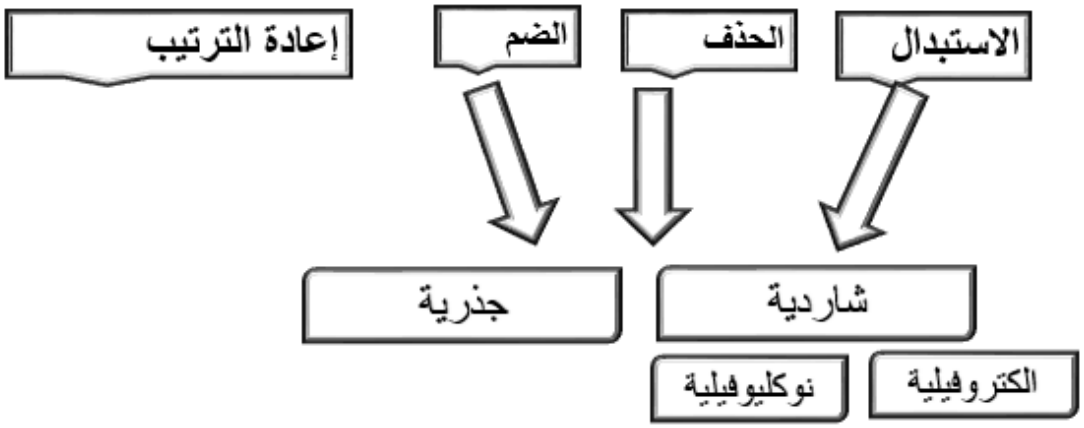


الشكل (2) : المخطط الطاي لتفاعل يحدث على مرحلتين

**التصنيف العام للتفاعلات العضوية :

بسبب تنوع التفاعلات في الكيمياء العضوية وتسهيلاً لدراستها، فقد صنفت بطرائق عدة تختلف باختلاف المقاييس المطبقة والغاية المرجوة، وقد اعتمدت بعض هذه التصنيفات التغيرات الحاصلة في الهيكل الكربوني، في حين اعتمد بعضها الآخر طبيعة الكاشف ... الخ. ولذلك فقد قامت هذه التصنيفات عموماً على التمييز بين فرقاء التفاعل أو المواد المتفاعلة إلى ركازة، وهي الجزيء العضوي المدروس، والكاشف وهو العنصر أو العامل الكيماوي القادر على إحداث التفاعل، وسنقتصر في هذا الفصل على ذكر تصنيفين، هما التصنيف حسب طبيعة الكاشف، والتصنيف حسب طبيعة التحولات الحاصلة في الركازة .

مخطط تصنيف التفاعلات العضوية حسب نمط التفاعل .



** و بالتالي حسب المخطط السابق فإن كل تفاعل يختلف باختلاف الكاشف المتفاعل فيكون لدينا :

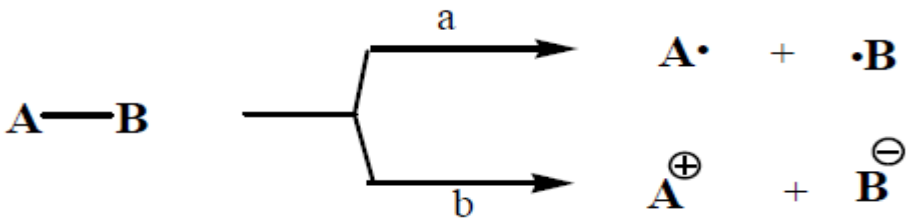
تفاعلات استبدال نوكليوفيلية و تفاعلات استبدال الكتروفيلية وتفاعلات استبدال جذرية

تفاعلات ضم الكتروفيلية و نوكليوفيلية و جذرية

تفاعلات حذف الكتروفيلية و نيوكليوفيلية و جذرية

** لكن لنتذكر كيف تتشكل الدقائق الثلاث السابقة / الكتروفيلات و نوكليوفيلات و جذور حرة / ؟

يحدث في التفاعلات كما آسلفنا فصم لعدة روابط وتشكل روابط جديدة، يمكن أن يتم هذا الفصم بشكل متجانس أو متغاير، وتتشكل في الوسط التفاعلي، حسب نمط الفصم المتبع، إما دقائق مشحونة أو معتدلة أو جذور. لذلك يمكن أن نميز الفصم المتناظر للرابطة الذي يؤدي إلى تشكل جذور حرة (التفاعل a) عن الفصم غير المتناظر الذي يؤدي إلى تشكل الشوارد (التفاعل b):



تكون التفاعلات وفق الطريق (a) هي تفاعلات جذرية، وتكون وفق الطريق (b) تفاعلات شاردية.

**** لمحة عن التفاعلات الجذرية / أو التي تتم بآلية جذرية / :**

1 – التفاعلات الجذرية سريعة دائماً ومتسلسلة و تكون متفجرة إذا لم يتم التحكم بها أحياناً.

2 – لا تعتبر طبيعة المحلات ذات أهمية كبيرة هنا بعكس التفاعلات الشاردية .

3 – تتشكل مزائج راسيمية لإمكانية مهاجمته من جانبي المستوي .

4 – يمر التفاعل الجذري بعدة مراحل و هي :

1) مرحلة التحريض: وهي المرحلة التي يتولد فيها الجذر الحر.

2) مرحلة الانتشار: حيث تحدث التفاعلات المتسلسلة نتيجة هجوم الجذر على جزيء معتدل وتشكل جذر جديد.

3) مرحلة التوقف يحدث فيها اختفاء للجذر.

مثال : على مراحل سير التفاعل الجذري : تفاعل كلورة المتان الذي يتم بوجود الضوء كمحرض لهذا التفاعل .

****

1) $Cl{-}Cl \xrightarrow{h\nu} 2\,\dot{Cl}$ طور التحريض

2) $\dot{Cl} + H{-}CH_3 \longrightarrow \dot{C}H_3 + HCl$

$\dot{C}H_3 + Cl{-}Cl \longrightarrow CH_3{-}Cl + \dot{Cl}$ طور الانتشار

3) $\dot{Cl} + \dot{Cl} \longrightarrow Cl{-}Cl$ طور الانتهاء

**** لمحة عن التفاعلات الشاردية :**

ينتقل الزوج الإلكتروني في هذا النمط من الفصم إلى إحدى الذرتين دون الأخرى، مما يؤدي إلى تشكيل شوارد موجبة وأخرى سالبة. (2-7)

يمكن أن يقود هذا التفاعل إلى نوعين من التفاعلات :

- التفاعل النكليوفيلي: وذلك إذا كان الكاشف المهاجم مشحوناً سلباً أو يملك زوجاً إلكترونياً لا رابطاً قادراً على مهاجمة مداراً شاغراً في الركازة، وتسمى الشاردة في هذه الحالة كاشفاً نكليوفيلياً:

$$\overset{\ominus}{OH},\ \overset{\ominus}{RO},\quad \overset{\ominus}{RS},\quad \overset{\ominus}{X},\quad \overset{\ominus}{CN},\quad \overset{\ominus}{R}$$

- التفاعل الالكتروفيلي: عندما يكون الكاشف المهاجم مشحوناً إيجاباً أو يملك مداراً شاغراً قابلاً لاقتناص زوج الكتروني من الركازة ونذكر بعض الكواشف الالكتروفيلية التي يمكن مصادفتها في الكيمياء العضوية :

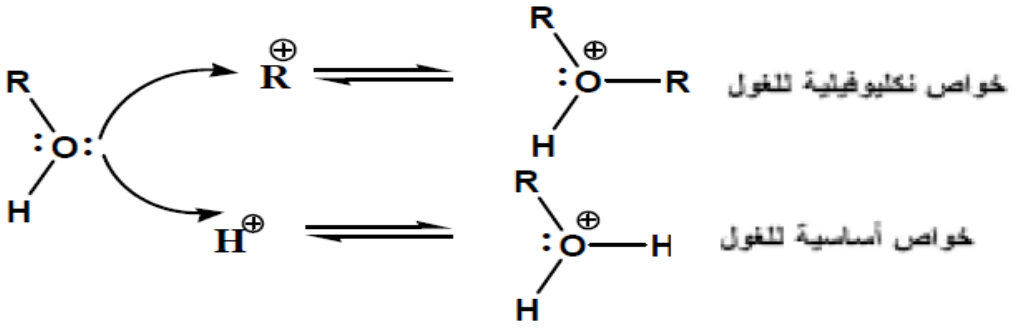
$$\overset{\oplus}{H},\ \overset{\oplus}{NO_2},\quad BF_3,\quad AlCl_3$$

يمكن اعتبار الكواشف الالكتروفيلية كحموض لويس والكواشف النكليوفيلية كأسس لويس.

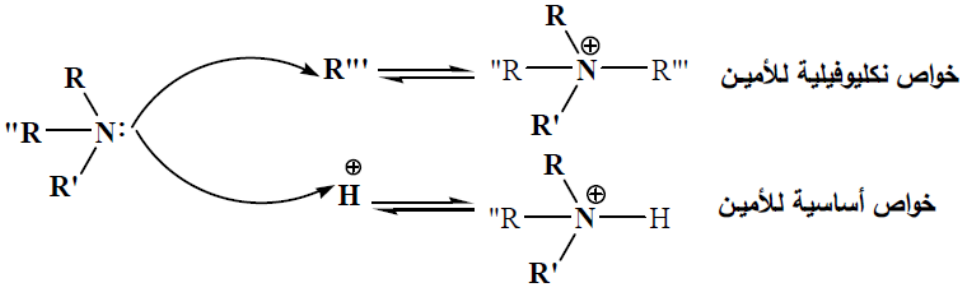
**** ما المقصود بالخاصة النوكليوفيلية ؟** هي الألفة تجاه المواقع الفيرة بالالكترونات أي الألفة تجاه الكرباكاتيون .

**** ما المقصود بالخاصة الأساسية ؟** هي الألفة تجاه البروتونات .

مثال 1 : ذرة الأوكسجين الغول تبدي خواص نوكليوفيلية و أساسية معاً : وذلك كونه يتفاعل مع الشرجبات الكربونية/ يبدي عندها خواص نوكليوفيلية / و تتشكل الإيترات ، كما أنه يتفاعل مع الحموض/ يبدي خواص أساسية / لتتشكل شرجبة الأوكسونيوم كما في المخطط الآتي :



مثال 2 : الأمينات مركبات تبدي خصائص أساسية و نوكليوفيلية قوية معاً كما في المخطط الآتي :



ملاحظة :

ليس من الضروري أن تتطابق الأساسية والنيكليوفيلية، قد تكون بعض الكواشف نيكليوفيلات قوية وأسساً ضعيفة والعكس بالعكس، وقد تلعب بعض المركبات كالماء والنشادر دوراً مضاعفاً، أي مانحة للإلكترونات وقابلة لها، وتدعى مثل هذه المركبات "المركبات المذبذبة ".

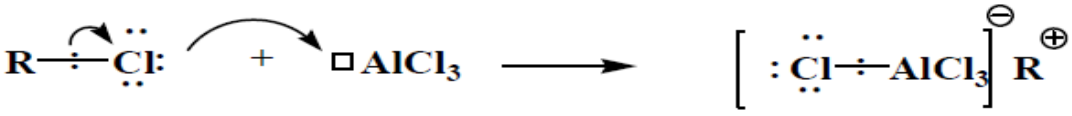
**** ما المقصود بالمراكز النوكليوفيلية ؟**

يعتبر كل موقع غني بالإلكترونات موقعاً نكليوفيلياً مثل ذرات الآزوت في الأمينات والأكسيجين في الأغوال والكبريت في التيولات، وكذلك تعتبر الروابط المزدوجة والثلاثية والذرات المشحونة بشحنة سالبة (كربانيون) مراكز نكليوفيلية أيضاً.

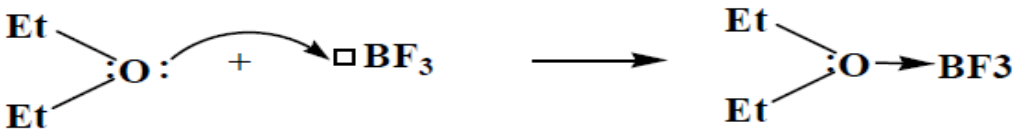
**** ما المقصود بالكواشف الالكتروفيلية ؟**

تعتبر الالكتروفيلات على العكس من النكليوفيلات كواشف فقيرة بالإلكترونات (أي تعاني من نقص الكتروني)، وهي تقبل أزواجاً إلكترونية لتشكل روابط مشتركة مع ذرة ذات كثافة الكترونية عالية أو مع مركز نكليوفيلي. يمكن أن تملك الالكتروفيلات شحنة موجبة محمولة على ذرة مغايرة مثل (NO_2^+، Br^+ ،$R-N=N_2^+$...) أو تكون الشحنة الموجبة محمولة على ذرة كربون (R_3C^+) وتسمى في هذه الحالة كربوكاتيون، أو تملك مركزاً فقيراً بالإلكترونات، كما هو الحال في حموض لويس ($AlCl_3$، $ZnCl_2$ ، BH_3).

مثال 1 : تفاعل هاليدات الألكيل مع كلوريد الألمنيوم :

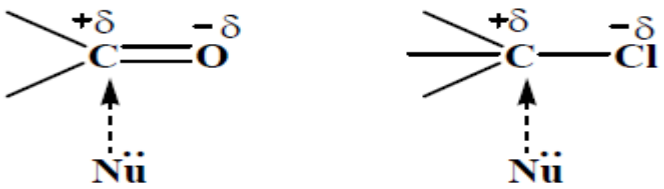


مثال 2 : تفاعل الإيترات مع فلوريد البروم حيث ينتج مركب تساندي:



**** ما المقصود بالمراكز الالكتروفيلية ؟**

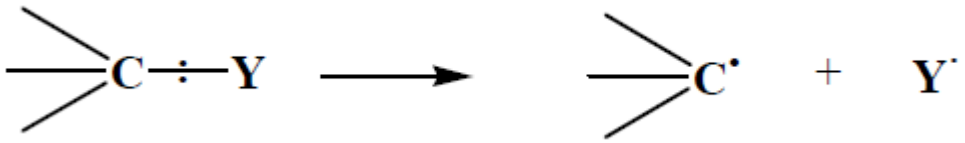
تعتبر ذرات الكربون في الكربونيلات وتيوالكربونيلات (C=S<) والنتريلات (CN–) والايمينات (C=N<) مراكز الكتروفيلية ناتجة عن وجود ذرات ذات خواص كهرسلبية، مثل (O,S, N). يمكن أن تنتج الخواص الالكتروفيلية أيضاً من ارتباط الكربون بزمر ذات أفعال الكترونية ساحبة تحريضياً (I–) مثل الهالوجينات (X^-) وكذلك الزمرة $-SO_3H^-$ التي تتواجد في زمرة الميزيلات ($CH_3SO_3^-$) وفي زمرة التريفلات ($CF_3SO_3^-$) وفي زمرة التوزيلات (*P*–$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$)، ولذلك تهاجم هذه المراكز بالنكليوفيلات (Nu:).



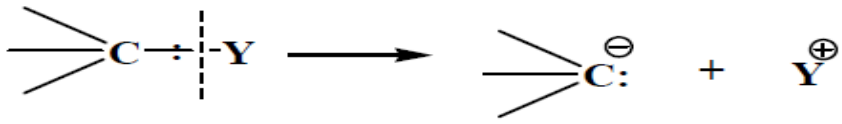
ما المقصود بالمركبات الوسطية ؟

يتوسط العديد من التفاعلات العضوية مركبات وسطية انتقالية تؤدي وظيفة مهمة في آلية التفاعل الكلية، وتمتاز هذه المركبات بأن عمرها قصير جداً قد يصل حتى (10–12) من الثانية وتنتج هذه المركبات الوسطية، إما من تأثير الكواشف المختلفة في الركازات أو بفصم بعض الروابط. يمكن أن يتم كسر الرابطة المشتركة بين الكربون والعناصر الأخرى المشتركة في تشكيل هذه الرابطة بشكل متجانس أو غير متجانس، ففي الحالة الأولى يأخذ كل عنصر الكتروناً من إلكترونات الرابطة ويؤدي ذلك إلى تشكل جذرين حرين:

حيث يوضح المخطط الاتي توضيحاً للفصم المتجانس و تشكيل الجذور الحرة.



وأما في الحالة الثانية أي عندما يحدث انقطاع غير متجانس للرابطة المشتركة، فإن العنصر الأكثر كهرسلبية يحمل شحنة سالبة والعنصر الآخر سيحمل شحنة موجبة. وفي هذه الحالة يمكن أن نحصل على شرجبة كربونية (كربانيوم) أو على شرسبة كربونية (كربانيون) حسب الذرة المرتبطة بالكربون، ويترافق ذلك بالجسيم المشحون إما إيجاباً Y^+ أو سلباً X^-.



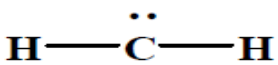
إذاً من هذه الدقائق المتشكلة نذكر :

الشرجبات الكربونية ، الشرسبات الكربونية ، الجذور الحرة ، الكربنات .

مر معنا في مقرر الكيمياء العضوية 1 تعريف كل من الشرجبات و الشرسبات و الجذور الحرة

أما **الكربنات** :

هي مركبات الكربون ثنائي التكافؤ وهي دقائق معتدلة وشديد الفعالية .تحتوي على زوج الكتروني لا رابط:



ملاحظات : 1- نمط تهجين ذرة الكربون في الجذور الحرة : SP^2

2 – تذكر إن ثبات الشرجبات الكربونية يتعلق بإحاطتها بمجوعة وظيفية مانحة للالكترونات . كلما ازداد عدد هذه المجموعات تزداد ثباتية الشرسبات .

3 – يزداد ثبات الشرسبات الكربونية تتعل بلأفعال الالكترونية الساحبة التي يزداد ثبات الشرسبة بثباتها كما تزداد ثباتية الشرسبات بازدياد عدد الصيغ الطنينية للشرسبة .

4- ما المقصود بكلمة مزيج راسيمي ؟ المزيج الراسيمي هو المحلول الذي يحتوي على مزيج متساوي التركيز من المماكبين وهو مزيج غير فعال ضوئيا/ سنتعرف لاحقاً على الفعالية الضوئية / .

**** العوامل المؤثرة في التفاعلات الكيميائية :**

يوجد العديد من العوامل المؤثرة في سير و سرعة التفاعل الكيميائي و التي تختلف من تفاعل لآخر من أهمها :

1 – وسط التفاعل : إن كان وسط التفاعل متجانساً أو غير متجانس

تتم أغلب التفاعلات العضوية في وسط متجانس ليسهل التماس بين المركبات المتفاعلة وتتم غالباً عندها بوجود مذيب مناسب .

يمكن أحياناً استخدام أوساط غير متجانسة عند استخدام مركبات غير منحلة باالمحلات العضوية كالمركبات المعدنية ، في هذه الحالة لا يتم التفاعل الا على سطح التماس بين المواد المتفاعلة الذي يجب تحسينه من خلال طحن المواد المتفاعلة على شكل بودرة مثلاً .

2 – المحلات / المذيبات / : لها دور مهم جداً حيث يجب اختيار المذيب ليتوافق مع طبيعة المواد المتفاعلة حيث تصنف إلى:

محلات لا قطبية	محلات قطبية	محلات قطبية بروتونية	محلات قطبية لابروتونية
بنزن ، هكسان حلقي هكسان	كلورفورم ، أسيتون الماء ، خلات الإيتيل	أغوال	دي متيل سلفوكسيد DMSO أسيتونتريلCH3CN

3- درجة الحرارة .

4- كمية المواد المتفاعلة

****

5- طبيعة المواد المتفاعلة .

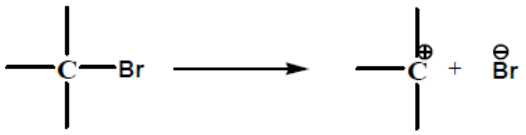
6- استخدام حفازات أو تفاعلات بدون تحفيز .

7- زمن التفاعل .

** تمارين **

س1 – ما المقصود بكلٍ مما يلي : الوسط المتجانس ، الوسط غير المتجانس ، الحالة الانتقالية ، طاقة التنشيط ، كربونيوم

س2- قارن بين ثباتية الكربانيوم التي يتم الحصول عليها من خلال التفاعل العام التالي في الحالات الأربع التالية:



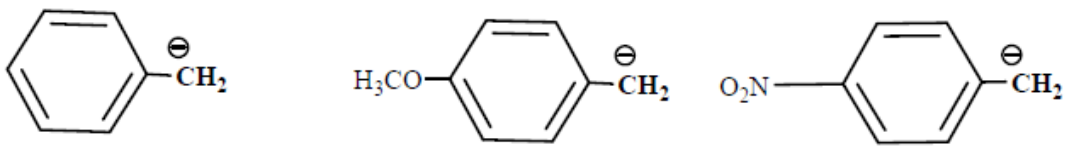
✓ 2- بروم – متيل بروبان

✓ 3- بروم – 1- كلور – 3- متيل بوتان

✓ 2- بروم 3- كلور -2 – متيل بوتان

✓ 3- بروم- 3- متيل بوتن-1

س3 : رتب الشرسبات الآتية حسب تزايد ثباتها .



****