كلية الصيدلة – جامعة حماة

مقرر الكيمياء العضوية /2/- السنة الثانية

د.غدير محمد رضوان الحسن

عنوان المحاضرة :

تفاعلات الضم الالكتروفيلي

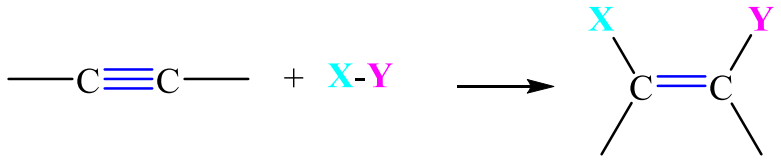
موضوع المحاضرة :

- تعريف تفاعلات الضم الالكتروفيلي.
- العوامل المؤثرة فيه .
- تصنيف تفاعلات الضم.
- أمثلة على تفاعلات الضم.

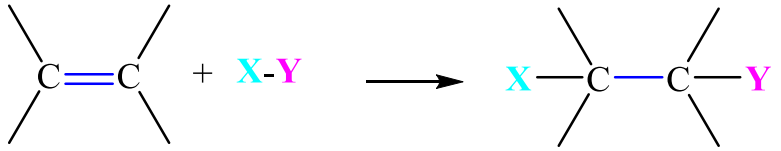
كيمياء عضوية

ما المقصود بتفاعلات الضم :

هي تفاعلات خاصة بالركازات العضوية غير المشبعة الحاوية على الكترونات π حيث تتفاعل الكواشف الالكتروفيلية مع الركازات غير المشبعة لنحصل بالنتيجة على نواتج الضم مشبعة جزئياً كما المعادلة /1/ أو مشبعة كلياً كما في المعادلة/2/ .



المعادلة (1) : الحصول على نواتج ضم مشبعة جزئياً



المعادلة (2) : نواتج ضم مشبعة كلياً

ماهي أهم الركازات العضوية الخاضعة لتفاعلات الضم ؟

- الألكنات / الأولفينات/.
- الأستلينات / الألكينات/.
- الدينات
- المركبات الكربونيلية/ آلية تفاعلات الضم مختلفة هنا نسبياً /

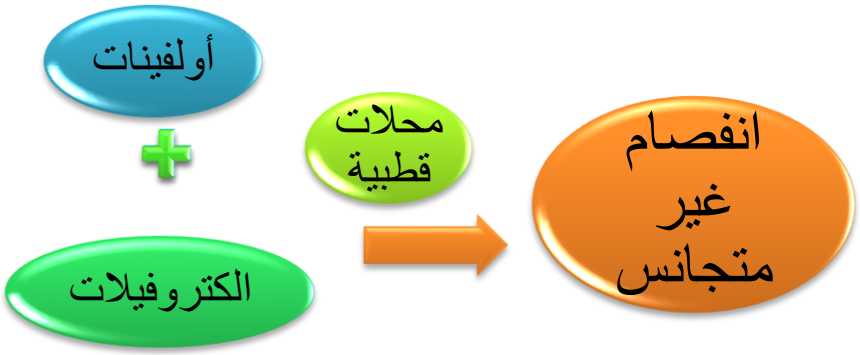
لماذا سميت هذه التفاعلات بتفاعلات الضم الالكتروفيلية ؟

لأنها تتم على الركازات غير المشبعة الحاوية على روابط ثنائية أو ثلاثية / الكترونات π / حيث تمثل هذه الركازات مركزاً نوكلوكليوفياً تهاجمه الالكتروفيلات المختلفة ؟

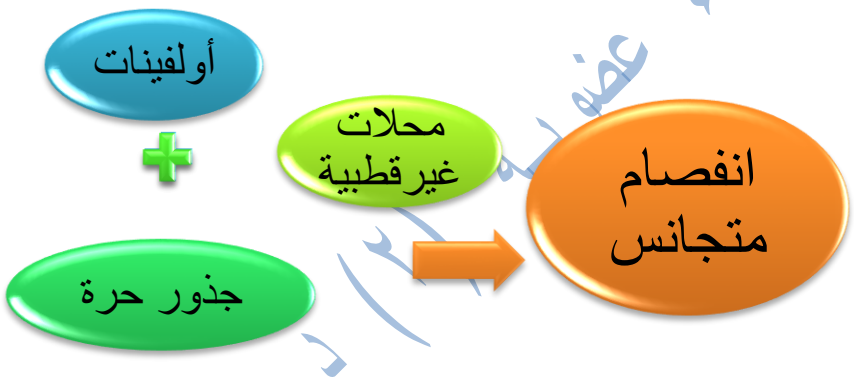
ما الفرق بين الانفصام المتجانس و غير المتجانس الذي تخضع له الأولفينات ؟

عندما تتفاعل المركبات غير المشبعة مع الكواشف المختلفة قد يكون ذلك وفق طريقين : انفصام متجانس أو انفصام غير متجانس للروابط المشتركة فمن الذي يتحكم في إحدى الطريقين ؟ يوجد عدة عوامل نكتفي فقط بذكر طبيعة الكاشف المتفاعل ولدينا حالتين :

- عندما تتفاعل المركبات غير المشبعة مع الكواشف الاكتروفيلية فيكون الانفصام غير متجانس و يكون هذا سائداً في المحاليل و الأوساط القطبية.



وعندما تتفاعل الألكِنات مع الجذور الحرة يكون الانفصام متجانساً و يكون هذا سائداً في المحاليل غير القطبية و خصوصاً بوجود الضوء .



**ماهي أهم الكواشف المستخدمة في تفاعلات الضم و أهم الالكتروفيلات ؟

الحموض الهالوجينية ، الماء ، الأغوال ، الهالوجينات ، الكربنات ..

أما أهم الالكتروفيلات و أبسطها فهو البروتون الذي يتوفر مثلاً في الحموض البروتونية :

HY :Y = Cl , Br , I ,$HOSO_3H$

** آلية و سرعة تفاعلات الضم :

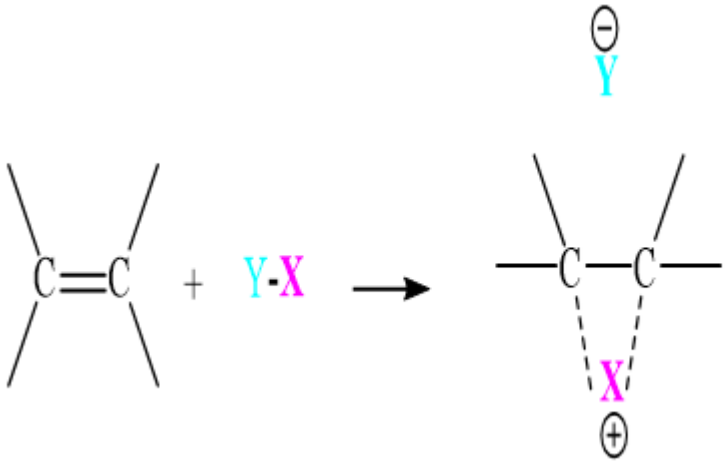
إن آلية تفاعلات الضم قد تكون بآلية شاردية أو آلية جذرية

الآلية الشاردية : تتم وفق مرحلتين :

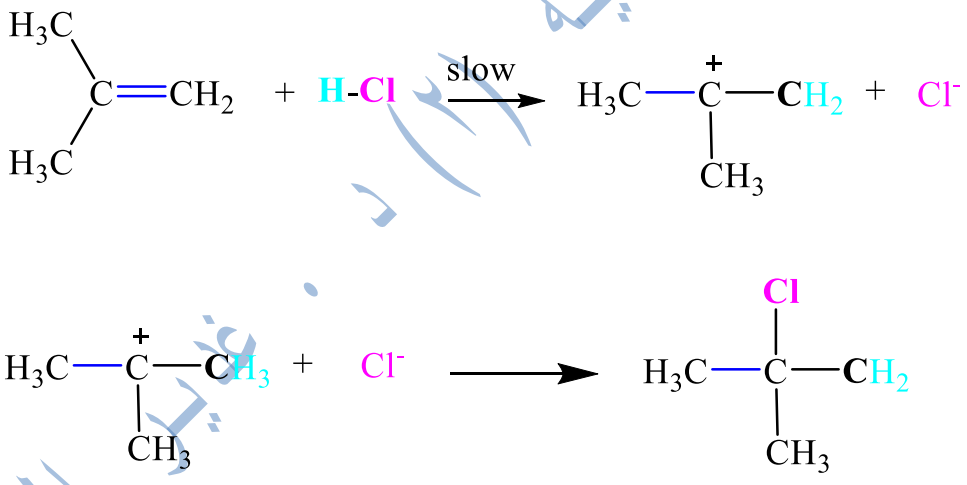
المرحلة الأولى :ضم الكاشف الالكتروفيلي إلى الرابطة المضاعفة لتشكيل شرجبة وسطية .

المرحلة الثانية : هجوم الكاشف النكليوفيلي لتتم عملية الضم الالكتروفيلي .

قد تكون الشرجبة الوسطية إضافة الى شكل الشرجبة الكربونية المعتاد قد تكون شاردة جسرية تسمى شرجبة هالونيوم تتشكل هذه عندما تكون الشاردة : X^+ هي الالكتروفيل لوكانت بروم تسمى برومونيوم لها الصيغة الآتية :



** تفاعلات الضم إلى الألكنات من المرتبة الكلية الثانية و المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل هي المرحلة التي تُقام رابطة بين الكاشف الالكتروفيلي و إحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية .مثال : حمض كلور الماء مع 2– متيل البوتِن–1: كما في المعادلة /3/ :



المعادلة /3/ : آلية تفاعلات الضم الالكتروفيلي

**التوجيه الفراغي لتفاعل الضم :

عندما لايوجد متبادلات على طرفي الرابطة الثنائية فتكون احتمالات الضم متشابهة / مثال ضم حمض بروميد الهيدروجين إلى الألكِن / ، أما عندما يكون اختلاف في عدد المتبادلات على طرفي الرابطة الثنائية فإنه لدينا احتمالين للضم :

الضم يتم وفق قاعدة ماركوفينكوف أو عكس ماركوفينوف / فعل كاراش/ ، نبين في المخطط /1/ الفرق بين الحالتين .

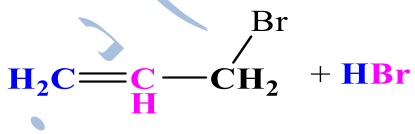
توجيه الضم	
فعل كاراش	قاعدة ماركوفينكوف
ضم البروتون إلى ذرة الكربون الأقل هيدروجيناً	ضم البروتون إلى ذرة الكربون أكثر هيدروجيناً
يتم ضم النوكليوفيل إلى الذرة الأخرى	يتم ضم النوكليوفيل إلى الذرة الأخرى
تتشكل شرجبة كربونية وسطية	تنتج الشرجبة الأكثر ثباتاً
تتم بالآلية الجذرية أو نكليوفيلية	تتم بالآلية الشاردية /ضم الكتروفيلي/
تتم بوجود فوق الأكاسيد	تتم بغياب فوق الأكاسيد

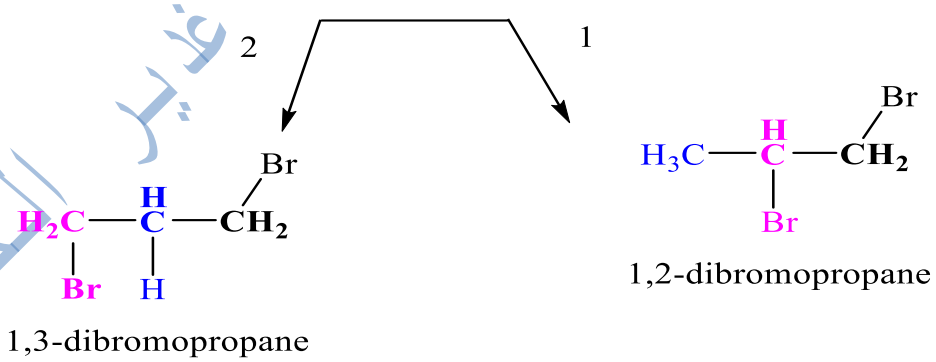
المخطط / 1/ : الفرق بين ضم ماركوفينكوف و عكس ماركوفينكوف

مثال : عند تفاعل ضم بروم الهيدروجن إلى بروم الأللیل يتشكل لدينا مزيج من منتجين وذلك حسب شروط التفاعل/ المخطط 2 /

الطريق 1 : يسلكه التفاعل عند يتم التفاعل بغياب فوق الأكاسيد / حفازات/ فالتفاعل يتم كتفاعل ضم الكتروفيلي و يتم وفق قاعدة ماركوفينكوف و ينتج 1،2-ثنائي بروموالبروبان .

الطريق 2: يسلكه التفاعل بوجود فوق الأكاسيد ، يتم بآلية جذرية عكس قاعدة ماركوفينكوف / فعل كاراش/ و ينتج 1،3- ثنائي بروموالبروبان .



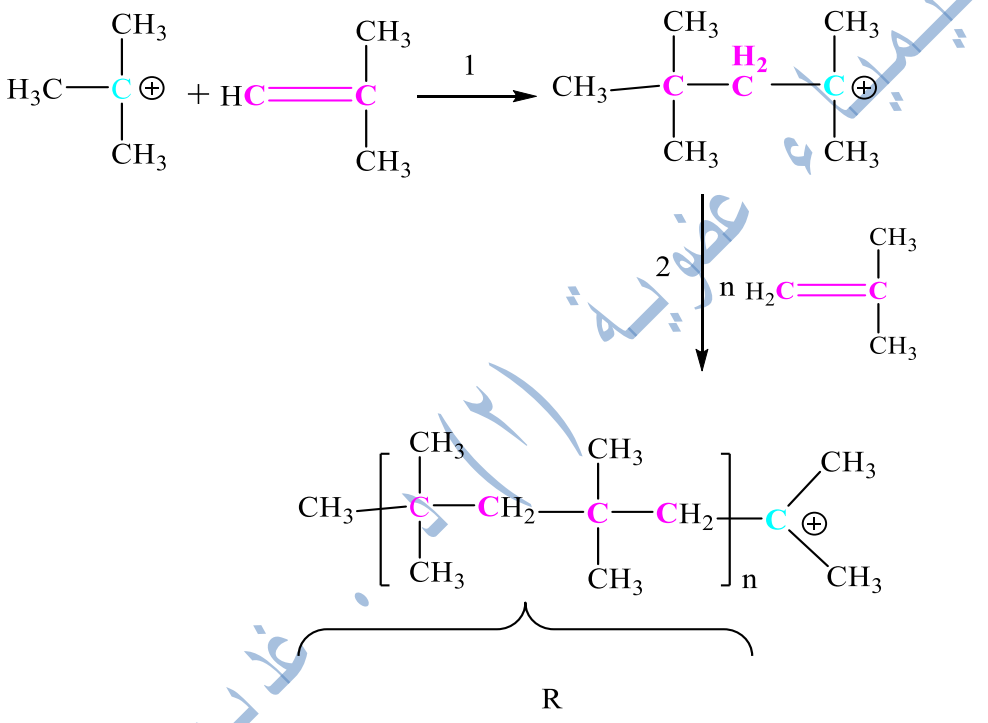


المخطط / 2/ : تفاعل ضم برومید الهيدروجن إلى بروم الأللیل

****التنافسية التفاعلية في تفاعلات الضم الالكتروفيلي :**

كونه تتشكل شرجبة كربونية وسطية بالتالي توجد 3 تفاعلات منافسة لتفاعلات الضم الالكتروفيلي يتفوق إحداها على الآخر أو على التفاعل الأساسي حسب شروط التفاعل وهي :

- **تفاعلات إعادة الترتيب** : حيث قد تخضع المركبات الوسطية المتكونة وفق الآلية الشاردية إلى تفاعلات إعادة الترتيب عندما تكون بنيتها مشجعة لذلك مؤدية إلى تكوين نواتج تماكبية .
- **تفاعل النوكليوفيلات الموجودة بوسط التفاعل مع الشرجبة الكربونية** : يمكن أن تنشأ تفاعلات بين النوكليوفيلات الموجودة في وسط التفاعل وبين الشرجبة الكربونية المتكونة في الخطوة الأولى / كما في تفاعل الماء مع الألكِنات بوساطة حمضية / و لتجنب ذلك يتم اختيار حفازات حمضية التي لديها شرسبات ضعيفة النوكليوفيلية حتى لا تتنافس مع النوكليوفيل المهاجم في تفاعلات الضم .
- **البلمرة الشاردية** : تتفاعل الشرجبة الكربونية الوسطية مع الأوليفين المتشكل وفق قاعدة ماركوفينكوف مؤدية إلى ما يسمى البلمرة الشاردية / **المخطط 3/** ، **لنحصل بالنهاية على بوليمر**.



المخطط / 3/ : تفاعل البلمرة الشاردية

التفاعل 1 : يعبر عن تفاعل بين الأولفين و الشرجبة الوسطية المتشكلة.

التفاعل 2 : يعبر عن تفاعل البلمرة حيث يعتبر المونومير هنا / الوحدة البنائية المتكررة/ هو الأولفين المتفاعل

و لاستقرار الشرجبة الكربونية يكون أما من خلال إضافة الشق النوكليوفيلي / هالوجين غالباً / . أو من خلال حذف هيدروجن .

****العوامل المؤثرة في تفاعلات الضم :**

1 – طبيعة الركازة المتفاعلة :

المتبادلات المانحة/ زمرة الأمين ، الألكوكسي ، الهيدروكسيل ، الجذور الألكيلية / تزيد سرعة تفاعلات الضم الالكتروفيلي : السبب لأنها تزيد الكثافة الالكترونية على ذرتي كربون الرابطة الثنائية أما الساحبة تخفض سرعة تفاعلات الضم الالكتروفيلي.

2 – طبيعة الكاشف :

** تختلف طبيعة الناتج باختلاف طبيعة الركازة و الكاشف .

مثلاً : عند تفاعل الضم مع الإيتلِن تكون لدينا منتج ضم وحيد أما عند وجود متبادلات غير متماثلة على طرفي الرابطة المزدوجة يؤدي ذلك إلى ناتجين مختلفين حيث أنه يلعب دور في تفوق أحدهما على الآخر الثبات النسبي للشرجبة المتشكلة وسطياً / ذكرناها سابقاً : الضم حسب ماركوفينكوف و عكس ماركوفينكوف /.

3– طبيعة المحل :

4– طبيعة الشرسبة المتفاعلة :

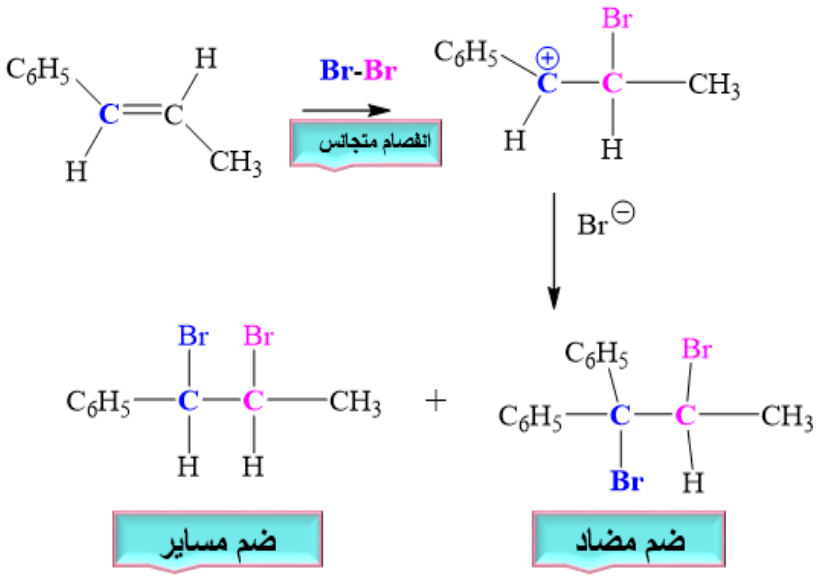
عند وجود أكثر من شرسبة في وسط التفاعل فهناك قد يكون أكثر من منتج والذي يتحكم المنتج الرئيسي : تركيز الشرسبات و خواصها النوكليوفيلة و المحل ..

5– العامل الفراغي : تنشأ تأثيرات متبادلة بين الكربون الذي يحمل شحنة موجبة و بين الكاشف المتفاعل لتتشكل شاردة جسرية وسطية لها عدة صيغ حدية و لذلك يمكن للكاشف المهاجم أن يهاجم ذرة الكربون من أعلى و أسفل المستوي باختلاف الصيغ الحدية المتشكلة / لا داعي لذكرها هنا /، الشكل الذي يؤدي إلى استقرار الشرجبة الكربونية / **يزداد استقرار الشرجبة الكربونية بوجود الطنين وزيادة قطبية المذيب /**

نحصل بالمجمل على حالتين :

- ضم مساير : إذا كانت المتبادلات المتفاعلة مع الرابطة الثنائية بنفس الجهة .
- ضم مضاد : إذا كانت المتبادلات المتفاعلة مع الرابطة الثنائية متعاكسين بالجهة.

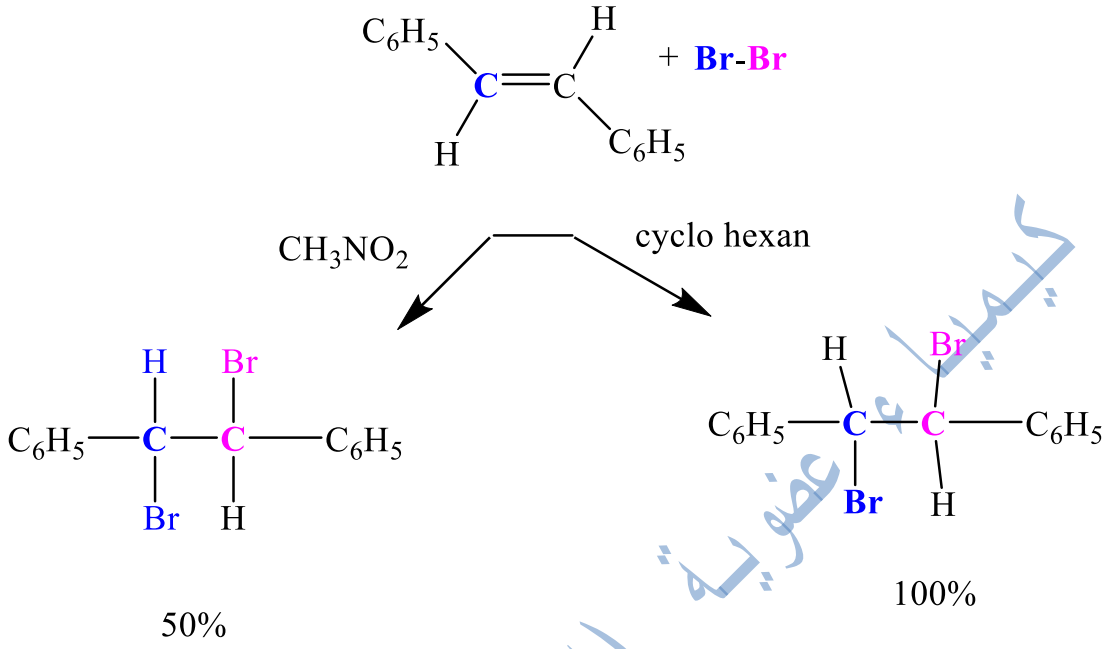
مثال : تفاعل إضافة البروم إلى مفروق 1– فنيل البروبِن ، حيث تتشكل الشرجبة الكربونية كمركب وسطي و وبسبب وجود الطنين في المركب مما يجعلها أكثر استقراراً المخطط 4 ، حيث كما يتضح من المعادلة لدينا منتجين مضاد ومساير و تكون هنا نسبة المضاد أكثر / 70%/ .



المخطط /4/ : تفاعل البروم مع فنيل البروبِن

****

** توضيح أثر المذيب في توجيه التفاعل فراغياً نحو / مضاد أو مساير/ : تفاعل ضم البروم إلى 1,2- ثنائي فنيل الإيتن : عند إجراء التفاعل بوجود المحلات غير القطبية مثل حلقي الهكسان فإن نسبة الضم المضاد تكون بين /90-100%/ أما عندما إجراء التفاعل بوجود المذيبات القطبية / مثل نترو الميتان / فإن نسبة الضم المضاد تنخفض إلى 50% . المخطط /5/ .



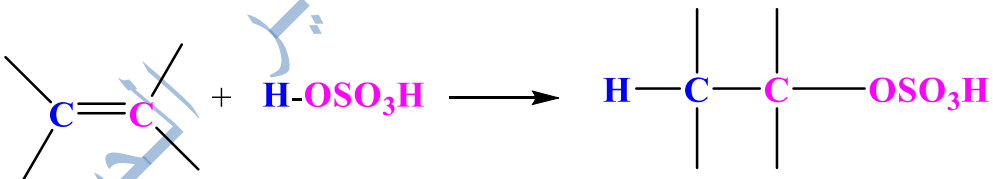
المخطط /5/ : تفاعل البروم مع ثنائي فنيل الإيتلِن

** **أمثلة على تفاعلات الضم :**

أولاً :تفاعلات الضم إلى الروابط الثنائية :

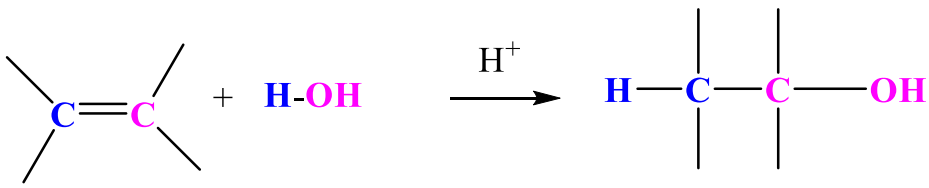
1- ضم الحموض الهالوجينية H-X وتحت الحموض الهالوجينية: يتم الضم وفق قاعدة ماركوفينكوف على مرحلتين المرحلة الأولى تشكل شرجبة كربونية وسطية كما المعادلة /3/ .

2-ضم حمض الكبريت : H_2SO_4= H-OSO3H

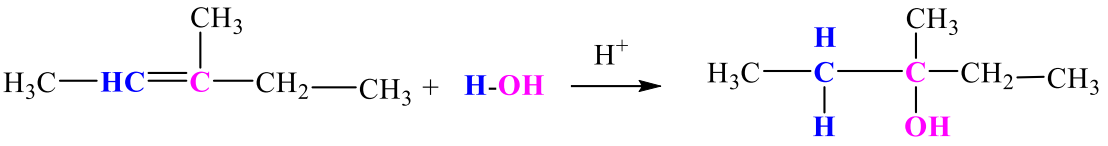


3-ضم الماء : ضم الماء إلى الألكنات يتم بوسط حمضي وفق قاعدة ماركوفينكوف و ينتج عنه أغوال ، يعتبر هذا التفاعل من أهم التفاعلات المستخدمة في الصناعة للحصول على الأغوال .

المعادلة العامة :



مثال :



3-methylpent-2-ene

3-methylpentan-3-ol

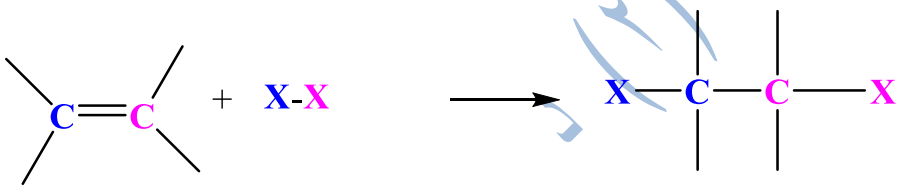
4 – **ضم الهالوجينات** : يعتبر تفاعل ضم الهالوجينات إلى الروابط الثنائية من التفاعلات المميزة للروابط الثنائية حيث إن اختفاء لون ماء البروم دليل على وجود روابط مضاعفة في المركب ، يختلف سرعة تفاعل الضم حسب طبيعة الركازة و حسب نوع الهالوجين المتفاعل :

* بعض الألكنات تتفاعل بسهولة وبعضها ببطء و بعضها لا يتفاعل أبداً : كلما كانت الكثافة الالكترونية على الروابطπ أقل كلما انخفضت سرعة التفاعل ، الزمر الساحبة كما ذكرنا تخفض الكثافة الالكترونية وتخفض سرعة التفاعل ، أو لأسباب فراغية .
* **حيث يمكن ترتيب الهالوجينات حسب سرعتها لتفاعل الضم كما يلي :**

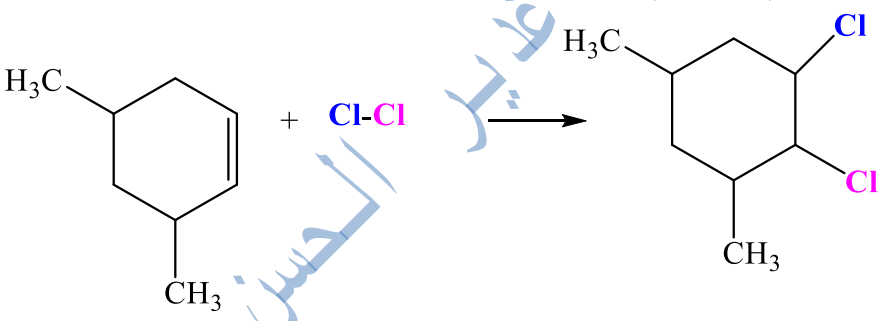
F> Br > Cl > I

لايتم ضم اليود إلى الألكنات بسبب فعاليته المنخفضة / الأقل كهرسلبية و الأكبر حجماً / ، بينما يعتبر الفلور الأكثر فاعلية لكهرسلبيته المرتفعة إذا يؤدي تفاعله الشديد مع الرابطة الثنائية إلى تحطيم الروابط الثنائية .

المعادلة العامة :



مثال : ضم الكلور إلى 3،5 ثنائي ميتل حلقي الهكسِن :



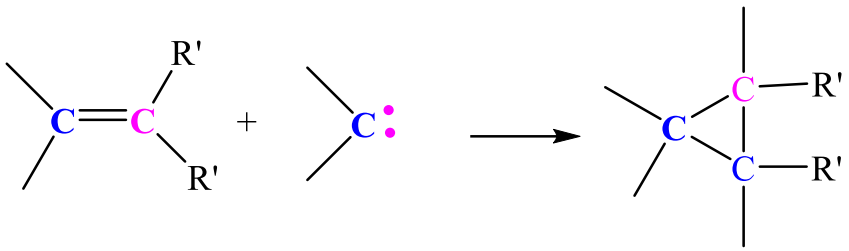
3,5-dimethylcyclohex-1-ene

1,2-dichloro-3,5-dimethylcyclohexane

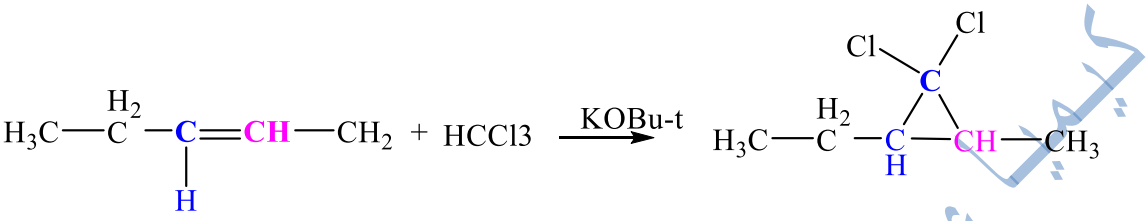
5 – **ضم هيدريد البور** : تضم الألكنات بسهولة هيدريد البور/ BH3 / وفق قاعدة ماركوفينكوف معطياً ألكيلات البور الأحادية التي تستمر بالتفاعل لتعطي ثلاثي ألكيل البور .

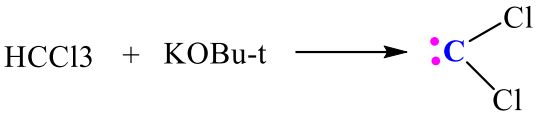
6– **ضم الكربن** : تنضم الكربنات إلى الألكنات بسهولة وف آلية ضم مسايرة لتعطي حلقي البروبان ،

المعادلة العامة :

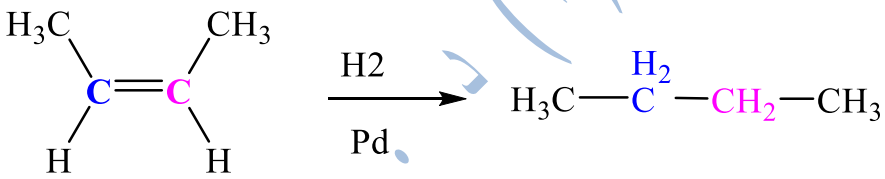


7- **مثال :** تعتبر الكربنات مركبات شديدة الفعالية لا يمكن عزلها من وسط التفاعل لذلك يعمد إلى أجراء التفاعل معه فور تشكله .





8- **ضم الهيدروجين / الهدرجة الوساطية / :** يعتبر ضم الهيدروجين إلى المركبات غير المشبعة من أكثر تفاعلات الضم شيوعاً و هي تتم بحضور المعادن مثل: Ni , Pt , Pb

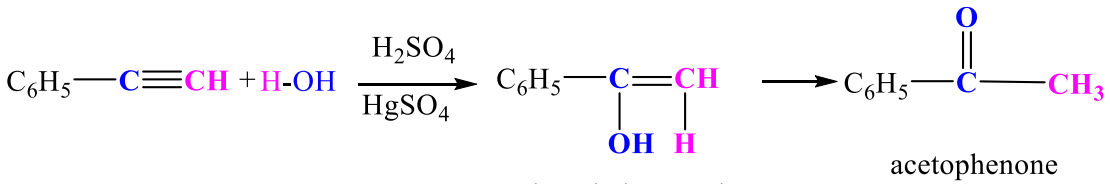


9- **ضم الأورزون / الأوزونة / :**

ثانياً : تفاعلات الضم إلى الروابط الثلاثية : يمكن ضم المركبات السابقة إلى الروابط الثلاثية أيضاً إضافةً إلى ضم الأغوال و الحموض الكربوكسيلية و الأمينات . نورد بعض الأمثلة على تفاعلات الضم إلى الرابطة الثلاثية .

- **ضم الماء إلى الاستلينات :**

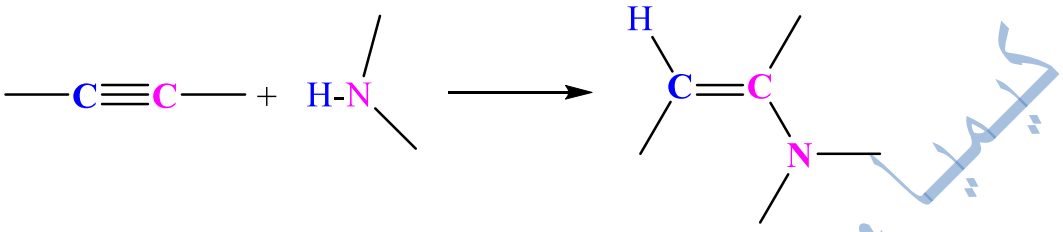
كما مر معنا في مقرر العضوية / 1/ يتم ضم الماء الى الألكينات بسرعة بوجود حمض الكبريت و كبريتات الزئبق وفق قاعدة ماركوفينكوف لنحصل أولاً على الشكل الإينولي/ أو تسمى الأغوال القنيلية / الذي يتحول بدوره من خلال تفاعلات إعادة الترتيب و هجرة البروتون إلى الشكل الأكثر ثباتاً الشكل الكيتوني .



ethynylbenzene 1-phenylethen-1-ol acetophenone

في حال كان الألكين المتفاعل هو الإستلين نحصل على ألدهيد أمن من أجل باقي الألكينات نحصل على الكيتونات .

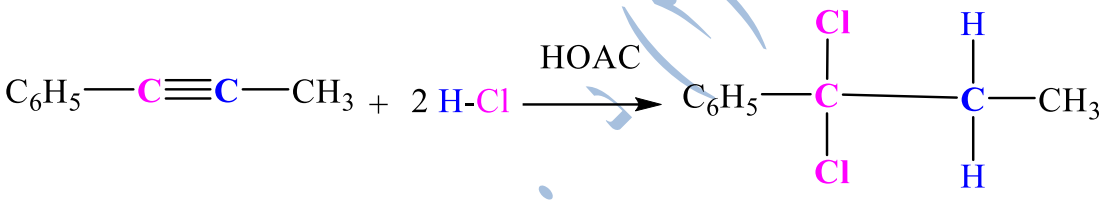
- **ضم الأمينات إلى الأستلينات :**



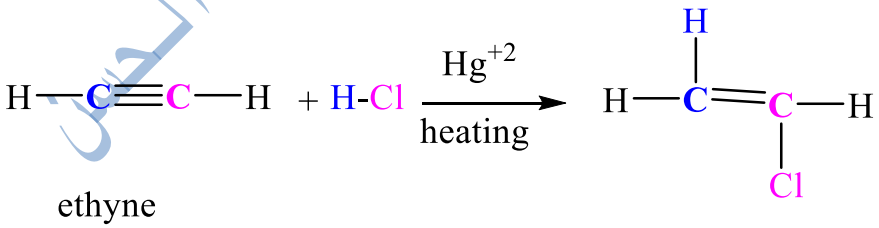
- ضم الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية .
- ضم الهالوجينات إلى الروابط الثلاثية .

دُرست سابقاً .

- **ضم الحموض البروتونية/ H-X /** : يتم تفاعل ضم هذه الحموض إلى الروابط الثلاثية بآلية مشابهة لتلك في الروابط الثنائية وتتم هذه التفاعلات بوجود وسطاء مثل أملاح الزئبق و النحاس .



هذا التفاعل من التفاعلات الهامة جداً صناعياً حيث يستخدم لاصطناع مادة تسمى كلوريد القنيل الذي يعتبر حجر الأساس لنوع هام من البوليمرات التي تسمى بولي قنيل كلورايد / PVC / المستخدمة في صناعة اللدائن و البلاستيك .



ethyne chloroethene

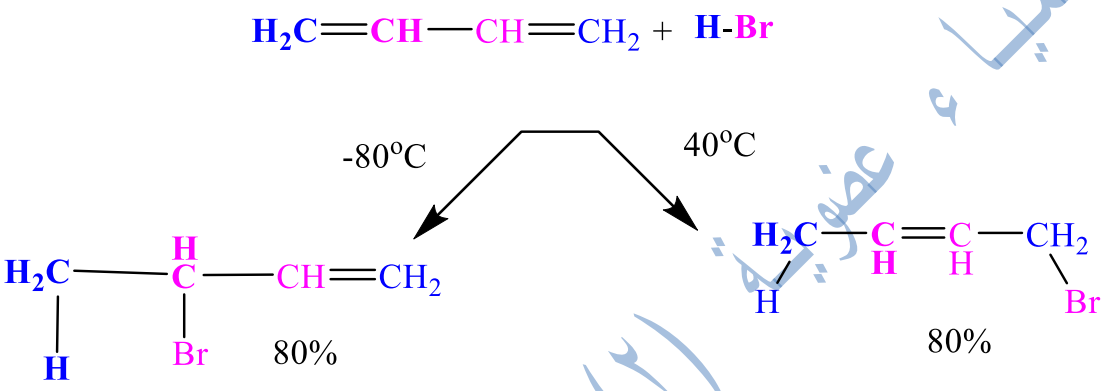
ثالثاً : تفاعلات الضم إلى الروابط الثنائية المتناوبة :

تتميز تفاعلات الضم إلى المركبات ذات الروابط الثنائية المتناوبة :

- ❖ الدينات أكثر ثباتاً من المركبات أحادية الرابطة المزدوجة .
- ❖ تدخل الدينات المتناظرة في تفاعلات الضم 1،4 أو 1،2 .

- ❖ الدينات أكثر قدرة على التفاعل
- ❖ تتشكل شرجبة وسطية
- ❖ يتشكل لدينا غالباً مزيج من المركبات الناتجة تتعلق نسبة النواتج النهائية بعدة عومل مثل : درجة حرارة وطبيعة المذيب .
- ❖ يختلف الأمر بعض الشيء في حالة الدينات المترافقة غير المتناظرة في طبيعة التوجيه الفراغي وثبات المركب الناتج .

مثال : عند درجة الحرارة المنخفضة يتشكل مزيج تفاعلي يحتوي 20% من ناتج الضم 1،4 و 80% من ناتج الضم 1،2 ، أما عند درجة حرارة مرتفعة نسبياً يتشكل مزيج من 80% من ناتج الضم 1،4 و 20% من ناتج الضم 1،2 .



المخطط /5/ تفاعل بروميد الهيدروجين مع البوتاديين–1،3

**** ما الفرق بين الروابط σ و الروابط π ؟

الصفة	الروابطπ	الروابط σ

انتهت محاضرة الضم

المحاضرة القادمة : الكيمياء الفراغية