

الفصل الأول

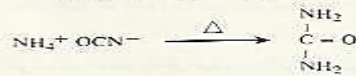
مدخل إلى الكيمياء العضوية

الكيمياء : علم يدرس تركيب المواد ، والعلاقة الكائنة بين البنية والسلوكية ، وطرق تحولات المواد فيما بينها ، وشروط هذه التحولات .

بدأت الكيمياء بملاحظة ثم وصفت ثم خضعت للتجربة فاستدعي ذلك نشوء التعليل المنطقي العلمي المتوافق مع الدراسات الرياضية والفيزيائية ، والمدعوم بالمعطيات التجريبية .

الكيمياء العضوية :

قسمت المركبات قديماً اعتماداً على منبع استحصالها : مركبات لا عضوية للمواد المستحصلة من الفلزات ، ومركبات عضوية للمواد المستحصلة من منشأ حيواني أو نباتي أي من المواد المتشكلة في العضوية الحية . وحتى عام ١٨٥٠ لم يتطرق الشك للكيميائيين بإمكانية اصطناع هذه المركبات العضوية دون مساهمة العضوية الحية ، أي بدون « قوة الحياة » . ١٨٢٤ اصطنع العالم الألماني فريدريك فوهلر حمض الخماض (حمض اكساليك) المستخلص عادة من نبات الخيضة ، مخبرياً ، انطلاقاً من السيانوجين . ثم أخفها ١٨٢٨ باصطناع البولة ، المستحصلة عادة من بول الحيوانات الثديية ، بتسخينه للملح اللاعضوي : سيانات الأمونيوم .



ثم تتالى اصطناع كولي لحمض الخجل CH_3COOH عام ١٨٤٥ بدءاً من عناصره .

- ٧ -

٢ - يمكن للجزيئات العضوية أن تكون بحجم كبير جداً ، وأحياناً صغيراً ولكن بتوضعات معقدة وغير بسيطة ، ولذلك كانت إحدى الصعوبات الأساسية الإجابة على التساؤل التالي : كيف تتوضع وتتوزع الذرات في الجزيئات ؟ بشكل آخر : ماهي بنية الجزيئات ؟

٤ - تتكون المركبات العضوية من الكربون بالضرورة ومن الهيدروجين بشكل عام . فما هي سمات هذين العنصرين ؟

أ - صغر نصف قطر ذرة الكربون يجعل روابطها مع الشريك الملائم الهيدروجين قوية وثابتة .

ب - تتأرب في الكيرالية بين الكربون والهيدروجين يقلل من القطبية المحسوسة للرابطة المشتركة المتشكلة منها .

ج - الكربون والهيدروجين ، العنصران الوحيدان اللذان لائلك ذراتهما ، بعد تشكيل جميع الروابط المشتركة الممكنة ، فراغات خارجية أو إلكترونات جاهزة لمزيد من التفاعل .

د - تكافؤ الكربون رباعي (تقريباً في كافة مركباته) .

هـ - يمكن للكربون أن يكون من أنماط نجيب مختلفة sp^1 ، sp^2 ، أو sp^3 ستعرف عليها فيما بعد تؤهل للميزة التالية .

و - تستطيع ذرات الكربون الارتباط ببعضها كما لا تستطيع ذلك ذرات أي عنصر آخر ، فتشكل أنماطاً عديدة من السلاسل أو الخلفات ، التي تستطيع بدورها أن تملك تفرعات أو روابط جانبية .

ي - كما يمكن لذرات الكربون الارتباط بذرات بعض العناصر الأخرى غير الكربون ، بالإضافة للهيدروجين ، هالوجين ، أكسجين ، أزوت ، كبريت ، فسفور ،... وكثير غيرها .

لذلك نجد أكثر من مليوني مركب عضوي بينما لا يتجاوز عدد مركبات العناصر

ثم تجربة برتلو في اصطناع نيترا C_6H_6 . وبدأت الكيمياء العضوية تدخل في سباق عالم الاصطناع ، وتبين أن جميع هذه المركبات تخوي بالضرورة الكربون . لهذا اقترح نسبة هذه المركبات أو بالنسبة العلم الذي يقوم بدراستها باسم « كيمياء مركبات الكربون » . ومع ذلك احتفظ حتى الآن بتسميتها « عضوية » . وظل التقسيم للمواد : عضوية ولا عضوية حتى الآن ، رغم عدم وجود حاجز أهم بينها . بين فيورتر في الجمعية الكيميائية الفرنسية منذ قرن في محاضرة له وحده هذين المضارين من الكيمياء ووحدة الثوابين الحاضرين لها . كما أدت أعمال فونر بعد عدة سنوات على المعقدات إلى تعميم هذا المفهوم على أساس الكيمياء الفراغية . ثم جاءت كوشف غرينيار ، المركبات العضوية المعدنية ذات الخدمات الجلي في مجال الاصطناع العضوي . وأخيراً جاء اصطناع الجزيئات العضوية العطرية لمسة بالسندويش أو الشطائر على يد عالين من غلاسكو هما كيلي Kealy وبأوسون Pearson عام ١٩٥٦ ، كالفروين Ferrocene .

حتى الآن قسم من المركبات العضوية يستحصل من نباتات والحيوانات إلا أن القسم الأكبر يصطنع في المختبر من مواد أولية قد تكون لا عضوية كالكربونات والسيانيدات إلا أن أغلبها يصطنع من مركبات عضوية أخرى يعتبر البترول والفحم الحجري منبعها الرئيسيين (وهن هما) لأنواتج لتحلل العضويات الحيوانية والنباتية خلال الزمن !) .

قد تتساءل ما هو المميز لمركبات الكربون الذي جعلنا ندرسها بشكل مستقل عن مركبات العناصر الأخرى للجداول الدوري ؟

١ - تميز المركبات العضوية بقلتها ثباتها ، سهولة تفككها بالتسخين ، قابلية جيدة للاشتعال ، وبظاهرة التآكب (الايزوميريه Isomerism) السائدة في المركبات اللاعضوية .

٢ - يمكن تقسيم المركبات العضوية إلى صفوف لا توجد مثيلاتها بين المركبات اللاعضوية .

الأخرى من الجدول الدوري ٨٠ ألف نوع كيميائي ! هذا مع الأخذ بعين الاعتبار لألوف المركبات العضوية التي تصطنع سنوياً في المحابر لتلبية تطور العلم وحاجيات العصر المتزايدة لها . فالكيمياه العضوية هي كيمياه الأصغه ، الشعرات ، المستحضرات الدوائية ، الورق ، الخبز ، الدهانات ، البلاستيك ، البترين والبرزين ، هي كيمياه المحاصيل الغذائية ، والملابس التي ترتديها سواء خيوط طبيعية أو صناعية ، مبيدات وأسمدة . تبرع الكيمياء العضوية أساس الطب والبيولوجيا . تتكون العضوية الحية باستثناء الماء من مركبات عضوية . وما العمليات البيولوجية إلا تحولات لها . فهل تتصور وجود تطور صناعي ، أو زراعي دون عجلة الاصطناع العضوي ؟

النظرية البنائية :

إنها أساس فهم الكيمياء العضوية . أدت إلى توحيد وتنظيم ملايين الحقائق عن مئات ألوف المركبات . تبين كيف تتوضع الذرات في الجزيئات ، وما هي القوى وما هو النظام الذي يربط هذه الذرات ببعضها ، والجزيئات ببعضها ، والالكترونات المتساكنة لهذه الذرات ببعضها ، وكيف تتوزع . إنها تساعدك في الإجابة على كثير من التساؤلات : كيف يصطنع المركب ؟ ما هي الخواص الفيزيائية المتوقعة لهذه البنية ؟ ما هو سلوكه الكيميائي ؟ ما نوع الكواشف التي ستتفاعل معه ؟ ما هي التوتيج ؟ هل يسير التفاعل بسرعة أم ببطء ؟ كيف يمكن التخلص من التوتيج الثانوية وتوجيهه لتفاعل للتأنيج المرغوب ؟ الإجابة ممكنة حين معرفتك للخصائص البنوية ، الفضل في إرساء أسس هذه النظرية لثلاثة كيميائيين عظماء في النصف الثاني من القرن التاسع عشر : كوبر ، كيكولسد ، بوتلرف (١٨٦١) ، ولأبحاث التفاعل للعلم الإنجليزي إنغولد .

الروابط الكيميائية :

كي ندخل إلى بنية الجزيئات علينا الإلمام بالروابط الكيميائية أي معرفة : ماهي القوى التي تمسك الذرات في الجزيئة ؟

سنبداً بفهوم الروابط الكيميائية قبل ظهور ميكانيك الكم عام ١٩٢٦ ، ثم الألفار الحديثة المعاصرة . للتبسيط لا نزال حتى الآن نستخدم التصور البسيط القديم .

وصف في عام ١٩١٦ نوعان من الروابط الكيميائية : الرابطة الشارديية Ionic bond لوالتر كوسل Walther Kossel - ألمانيا . والرابطة المشتركة للويس G.N. Lewis - جامعة كاليفورنيا (سمي الزوج الالكتروني بين ذرتي الهيدروجين في الجزيئة باسم الرابطة المشتركة) . وكل منها وضع أفكاره منطلقاً من المفهوم الثاني عن الذرات :

تحاط النواة المشحونة إيجابياً بالالكترونات التي تتوزع على غيات أو سويات قدروية متحدة المراكز . يمكن أن يتوضع على كل سوية قدروية عدد محدد أعظمي من الالكترونات : اثنين على السوية التقديرية الأولى ، ثمانية على الثانية ، ثمانية أو ثمانية عشر على الثالثة ... وهكذا . الأكثر استقراراً هو الذي فيه الطبقة الخارجية مملوءة بشكل مشابه لبنية الغازات الحاملة (على الطبقة الخارجية العدد الأعظمي لتوضع الالكترونات والتناسب مع الطبقة) . وما تشكل الرابطة ، سواء مشتركة أو شارديية إلا نتيجة طموح الذرات إلى تشكيل مثل هذا التوزيع الالكتروني المنتظم .

تتشأ الرابطة الشارديية نتيجة انتقال الالكترونات transfer of electrons . نأخذ كشال تشكل فلور الليتيوم : تملك ذرة الليتيوم الكتروين على السوية القدروية الأولى ، والكترون واحد على السوية القدروية الثانية الخارجية أو التكافؤية ، يؤدي فقدها إلى ليتيوم بطبقة خارجية ممتلئة بالكتروين . وملك ذرة الفلور الكتروين على السوية الأولى ، وسبعة الكترونات على الثانية أو الخارجية أو التكافؤية ، يؤدي استقبالها لالكترون واحد إلى تشكل فلور بغية خارجية ممتلئة بثمانية الكترونات (شبيهة بالغاز الحامل) . لذلك يتشكل فلور الليتيوم نتيجة انتقال الكترون واحد من الليتيوم إلى الفلور مما يؤدي إلى اكتساب الليتيوم للشحنة الموجبة (نتيجة الاختلال في التعادل بين الشحنات الموجبة في النواة وبين الشحنات السالبة المحيطة بها) ، واكتساب الفلور للشحنة السالبة . ينشأ بين الشارديتين التفاعلتين بالشحنة تجاذب كهروساكن يديعى « الرابطة الشارديية » .

وهنا أيضاً قوى جذب كهروساكنة بين كل الكترون وكلتا النواتين . ولقيل الرابطة المشتركة المركبات العضوية ، لذلك فهي الرابطة الأكثر أهمية في دراستنا الآن .

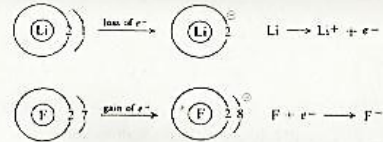
ميكانيك الكم :

اقترح ايرين شرودنغر E. Schrodinger (جامعة ميونيخ) عام ١٩٢٦ نظرية ميكانيك الكم أو ميكانيك الكوانتا بشكل ملائم للكيميائيين : أدخل تعابير رياضية لحركة الالكترونات تبعاً لطاقتها وتدعى « المعادلات الموجية wave equations » لأنها انطلقت من كون الالكترونات دقيقة ذات طبيعة موجية . ولكنها معقدة فكان من الضروري إيجاد طرق لاستحصاال حلول قريبة تسمى « الوظائف الموجية wave functions » يعود كل منها إلى اختلاف مستوى الطاقة للالكترون . يعطي ميكانيك الكم إجابات تتوافق مع المعطيات والحقائق لذلك ستجد ضرورة استنادنا إليها في فهم بنية الذرات والجزيئات .

المدارات الذرية :

لا نستطيع المعادلات الموجية أن تخبرنا عن موقع الالكترون تماماً بالبسيط في أي لحظة من الوقت أو على أي بعد يتحرك ، بشكل آخر لاتساعدنا على رسم مدار دقيق حول النواة ، إنما تعطي احتمال تواجد الالكترونات بسافة عن النواة . يدعى عامل المسافة لإحتمال الأكلبر لتواجد الالكترون « مداراً Orbital » . وتوجد نماذج مختلفة لمدارات بحجوم وأشكال مختلفة ، وبتوضعات معينة حول نوى الذرات . نوع المدار المشغول بالكترون يتعلق بطاقة الالكترون . شكل هذه المدارات وتوضعها نسبة لبعضها يمتنا لأنها تعين التوضع الفراغي للذرات في الجزيئة وتساعد حتى في تحديد خواصها الكيميائية .

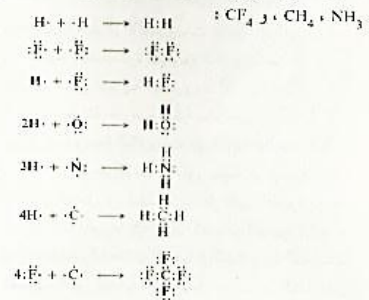
من الملائم تمثيل الالكترونات بشكل غيمة منتشرة . يمكن النظر لهذه الغيمة كمسورة غير واضحة للالكترونات سريع الحركة . شكل هذه الغيمة هو شكل المدار . والغيمة ليست متجانسة ، فهي بكثافة أكثر للمواقع ذات الاحتمال الأكلبر لتواجد

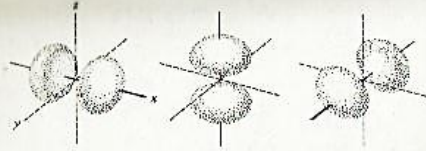


تميز الرابطة الشارديية أملاح المعادن (العناصر الكهرجائية) الواقعة في الجزء الأيسر من الجدول الدوري ، واللامعادن (العناصر الكهرسلبية) ، الواقعة في أقصى يمين الجدول الدوري .

تتشكل الرابطة المشتركة نتيجة تشارك الالكترونات ، مثل حالة جزيء الهيدروجين : تملك كل ذرة هيدروجين الكتروناً واحداً ، ويمكن لكل ذرة هيدروجين أن تفلأ غيتها بالكتروين ، فتحقق ذلك بالتشارك .

تملك كل من ذرتي فلور سبعة الكترونات تكافؤية . وبإمكان كل منها ملء غيتها للثمانية (طمعاً في الاستقرار) ، فيكون هذا ذلك على حساب الاستخدام المشترك لكليهما لزوج الالكترونات . وبشكل مماثل نوضح تشكل H_2O ، HF .





لكل مدار p شكل اهليلجي عبارة عن إجاصتين متساويتين متناظرتين في نقطة اتصالها الرأسية تتواجد النواة ؛ محور كل مدار عمودي على كل من محورَي المدارين الآخرين تدعى مدارات p هذه : $2p_x$ ، $2p_y$ ، $2p_z$ حيث x ، y ، و z هي المحاور الموافقة . (هذا ما يسمونه للمكببات العضوية مما درسته في الكيمياء العامة) .

التشكل الإلكتروني Electronic configuration :

مبدأ الاستبعاد لباليوي :

هناك مجموعة من القواعد تحدد توزيع الإلكترونات في الذرة ، وقد درستنا في الكيمياء العامة ، أي التشكل الإلكتروني للذرة . أكثر هذه القواعد أهمية هو « مبدأ الاستبعاد لباليوي »⁽¹⁵⁾ : لا يشغل المدار الذري لأكثر من إلكترونين بلقنين ذاتيين أو عزمين مختلفين « opposite spins » يدعيان متزاوجين ويشكلان مزدوجة . كأن الإلكترونات ذات العزم نفسه ، يحاول أحدهما البعد عن الآخر أكبر مسافة ممكنة . وهذه هي أكثر العوامل المحددة لشكل الجزيئة وخواصها ، أهمية . إليك الآن التشكل الإلكتروني للعناصر العشرة الأُوّل من الجدول الدوري :

لاحظ الجدول وتذكر مدرست في الكيمياء العامة :

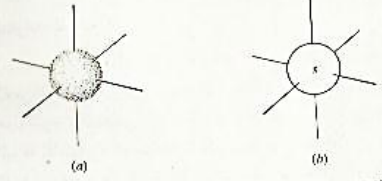
- يشغل المدار بالإلكترون واحد فقط بعد ملء المدار الأدنى بالطاقة ($2s$) بدلاً بعد امتلاء $1s$ ، و $2p$ بعد $2s$) .

(15) قوليات باولي Wolfgang Pauli ، 1925 ، معهد تعريبه النظرية ، هامبورغ ، ألمانيا .

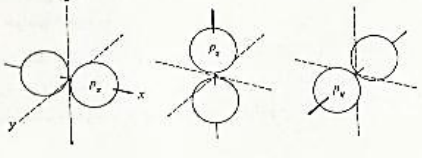
الإلكترون ، أي في تلك المناطق حيث متوسط الشحنة السالبة أكبر ما يمكن ، أو الكثافة الإلكترونية أكبر ما يمكن . تتابع الآن أشكال بعض هذه المدارات الذرية :

المدار الأدنى في سوية الطاقة ، المدار الأول حول النواة يدعى مدار $1s$ ، وهو عبارة عن كرة تتركزها النواة . ويملك المدار حدوداً معينة ما دام يوجد احتمال لوجود الإلكترون على مسافة محسوسة من النواة أو حتى عن ذرة أخرى . غير عن توزع الشحنة بالغبية الإلكترونية كما في (a) ، ويمكن التبسيط بخطوط متصلة تحيط بالمنطقة التي يتواجد فيها الإلكترونات القسم الأكبر من الزمن 90 ٪ مثل (b) .

ومن ثم يلي مدار $2s$ أيضاً كروي تتركزه نواة الذرة . من الطبيعي أنه أكبر من مدار $1s$ وأكثر طاقة (أقل استقراراً) ؛ فتوسط المسافة بين الإلكترون والنواة سيكون أكبر مما سيؤدي إلى تناقص الجذب الكهروساكن (حسب الجهد المصروف لزج إلكترون عن الشحنة المعاكسة لنواة) :



ومن ثم ثلاثة مدارات ذات طاقة متساوية (في حال غياب حقل مغناطيسي خارجي) تدعى مدارات $2p$:



الرابطة (أو اللازمة عند فكها) لجزيئة تواحدة تدعى « قوة الرابطة » :
كلما كانت التغطية بين المدارات الذرية أكبر ، كانت الطاقة المتحررة أكبر ، وبالتالي كانت الرابطة الناتجة عن ذلك أكثر ثباتاً واستقراراً .

ما هو ثبات الرابطة المشتركة ؟

هو مقدار الجذب الكهروساكن . كل إلكترون في الذرة قبل الارتباط ينجذب من النواة الموجبة الشحنة . أما في الجزيئة بعد الارتباط وتشكيل الرابطة المشتركة فإنه سينجذب من قبل نواتين موجبتين الشحنة .

مبدأ التغطية العظمى maximum overlap⁽¹⁶⁾ يوضح لنا الخطوة الانتقالية من المدارات الذرية إلى المدارات الجزيئية . تعني التغطية أن إلكترون (إحدى الذرتين) المشاركتين يستطيع أن ينقى - خد ما - على مداره الخاص المناسب نواته وفي الوقت نفسه يشغل الموضع المناسب لنواة شريكه ؛ والشئ نفسه عن إلكترون الذرة الثانية . لتوضيح هذه الفكرة سنبي معاً جزيء هيدروجين :

تملك كل ذرة هيدروجين إلكترونًا واحدًا⁽¹⁷⁾ يشغل مدار $1s$ الكروي الذي تتركزه النواة ، وهو المستوى الكمي الرئيسي والوحيد لدى ذرة الهيدروجين (محققاً بذلك تعادل الذرة كهربائياً . ولكن سعة هذا المستوى الكمي الإلكترونيان ؛ فالنواة ليست محمية تماماً بكثافة الإلكترون الواحد هذا . وتستطيع جذب إلكترون آخر من ذرة هيدروجين أخرى ذي لف ذاتي معاير . بتقارب للذرتين يسمح بحدوث التغطية . ذرات العناصر ك درست في الكيمياء العامة معشلة . يقابل عدد الشحنات الموجبة في النواة (البروتونات) عدد مماثل من الشحنات السالبة (الإلكترونات) تحيط بالنواة متوزعة على سويات قدروية مختلفة . أي اختلال في هذا التعداد نتيجة تغير في عدد الإلكترونات سيؤدي إلى شاردة . تدعى شاردة الهيدروجين الموجبة « بروتون » لأنها لا تحوي نوترونًا في نواتها متبيرة بذلك عن ذرة أي عنصر آخر في الجدول الدوري .

(16) وضع عام 1931 من قبل العالم لينوس باولنغ Linus Pauling . معهد كاليفورنيا لتقنية .
(17) الهيدروجين هو العنصر الوحيد الذي لا تحوي نوترونًا إلا للإلكترونات المستخدمة في تشكيل الرابطة ، ولذلك فهو العنصر الوحيد الذي لا تتأثر ثقافته بالانتشار بين غمامة الطبقة التكافؤية وعمامة الطبقة الداخلية . تحت التكافؤية ك عند العناصر الأخرى .

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↑		
C	↑↓	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

تُشغل المدارات المتساوية في الطاقة فردياً بالإلكترون واحد من ثم يبدأ ملؤها لتشكيل المزدوجة .

المدارات الجزيئية ، The covalent bond :

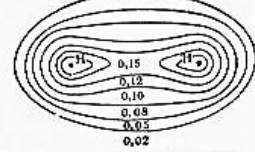
نتنقل الآن إلى تشكيل جزيئة . كي تشكل رابطة مشتركة يتم اندخال مدار ذري من ذرة مع مدار ذري من الذرة الأخرى ؛ ويجب أن يحوي كل مدار إلكترونًا واحدًا ؛ بالتغطية والاندخال يتم اتحاد المدارين الذريين وتشكيل مدار جزيئي واحد . يدعى المدار الرابط bond orbital مشغولاً بكلا الإلكترونين . الذي يجب أن يكونا متزاوجين أي ذي عزمين متعاكسين . يمكن النظر على أن كل إلكترون منهما على مدار لرابطة .. المدار المشترك .. المدار الجزيئي يعود إلى نواتي الذرتين معاً ، مثل حسا التوزع ذو طاقة أدنى ، وبالتالي أكثر استقراراً ، من التوزع على المدارات المعزولة قبل التشارك . نتيجة هذه التغطية أو الاندخال المؤدي إلى تشكل مدار الجزيئي تتحرر طاقة . كمية الطاقة المتحررة من هذه التغطية وتشكيل

بين المدارات الذرية ، تتحد الكثافتان الإلكترونيتان مشكلة غيمة الكترونية مستفزة مشابهة للبنية الخارجية للغاز الحامل الذي يليه - الهيليوم :



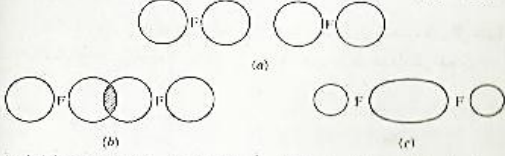
تتحور طاقة نتيجة هذه التغطية بين المدارين الذريين ، ويشكل مدار جزيئي يحيط بكثتا النواتين يتبع بطاقة أدنى من المدار الذري ولذلك فهو أكثر استقراراً . شكل هذا المدار الجزيئي الرابطة (كما هو متوقع لاندماج مداري s) شكل أصعب مرتديلاً بحدود طويل على طول الخط الرابط للنواتين ، يبدى المدار الجزيئي هذا تناظراً أسطوانياً بالنسبة للحدود . للقطع العرضي له شكل دائرة .

المسافة بين النواتين 0.74 Å وتدعى « طول الرابطة » . جزيئة الهيدروجين المتشكلة أقل طاقة من كلتا الذرتين المشكلتين لها ب 10.4 حرة / جزيء ! فنقول طول الرابطة H-H يساوي 0.74 Å واستقرار هذه الرابطة 10.4 حرة . يدعى هذا المدار الرابطة ، هذا المدار الجزيئي مدار « سينجا » الجزيئي وما هو إلا الرابطة المشتركة « . فجزيئة الهيدروجين عبارة عن نواتين في غيمة الكترونية بشكل أصعب المرتديلاً ، وتوضع الأكبر للكثافة الإلكترونية بين النواتين وذلك للجذب الأكبر للشحنة السالبة من قبل النواتين الموجبتين وهذا التواجد يمنع تنافر النواتين الموجبتين :



حجم جزيئة الهيدروجين 95 % أقل من حجم ذرة الهيدروجين الواحدة ! هذا مدهل للوهلة الأولى ، إلا أنه متوقع مثل هذا الانضغاط للغميمة الإلكترونية نتيجة الجذب القوي للكثافة الإلكترونية من قبل نواتين . هذا يعني توزع للإلكترونات أقرب للنوى مما هو عليه عند الذرات .

لنتنقل الآن إلى تشكيل جزيء فلور : فلور 2 من ذرتي فلور ، عند التوزيع الإلكتروني للفلور : نجد الكترونين على مدار 1s ، والكترونين على مدار 2s ، والكترونين على كل من مداري 2p ، والكترون واحد لامتناهات على مدار 2p الثالث ، نستطيع المساهمة في تشكيل رابطة . وتغطية بين المدارين الذريين 2p من ذرتي فلور ، وتنشأ مزدوجة الكترونية (الكترونات مختلفان في الف الذاتي) على المدار الجزيئي « ، له نفس شكل المدار الجزيئي « عند جزيئة الهيدروجين . رغم أن التغطية هنا بين مداري p ، هناك بين مداري s :



طول رابطة F-F تساوي 1.42 Å . استقرارها وثباتها (قوة الرابطة) 28 حرة .

إذن يمكن للرابطة المشتركة أن تتشكل نتيجة تغطية مدارين ذريين وتشكيل مدار جزيئي مشغول بالكترونين . وتتميز كل رابطة مشتركة بطول وثبات خاصين بها .

المدارات الهجينة Hybrid orbitals :

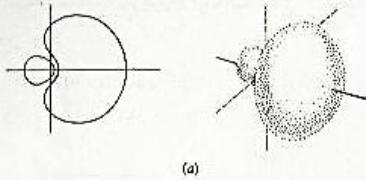
نمط تهجين sp :

انظر التوزيع الإلكتروني للبيريليوم : لايجوي الكترونات عازية :

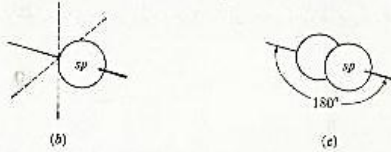


بانتقال الكترون من 2s إلى حبيبة فارغة من 2p يصبح للبيريليوم التوزيع التالي :

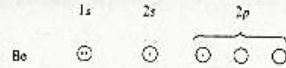
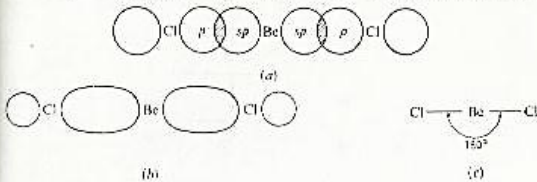
حصلنا في تهجين sp على مدارين هجينين متعادلين موضعياً أيهما يمكن من بعضها يتحقق بزوايا 180° ، شكل المدار الهجين مزيج من شكلي مداري « p و « s » كالآتي :



عادة للتبسيط يهمل الجزء الصغير الواقع خلف مستوى الورقة ، ويوضح فقط الجزء الواقع أمام المستوي وعادة يمكن التعبير عنه بكرة :

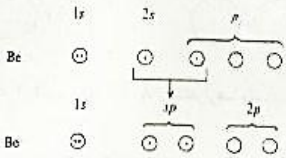


فجزيئة كور البيريليوم ستتوضع كالآتي : تقع نوات ذرتي الكور على طول محور مداري sp المتوسعين بشكل خط بزوايا 180° فيما بينها وذلك كي تكون التغطية عظمى بين كل مدار p من ذرة كور ومدار sp الهجين من ذرة البيريليوم . الزاوية بين روابط بيريليوم - كور ستكون بالآتي 180° وهي زاوية التكاؤف :



وفق التوزيع الجديد هذا يستطيع البيريليوم تشكيل رابطتين مختلفتين : رابطة مشتركة مستخدماً فيها مدار p ، والرابطة الثانية مستخدماً فيها مدار s ، إلا أن المعطيات تؤكد أن رابطتي البيريليوم مع الكلور في كور البيريليوم BeCl2 متعادلتين متكافئتين !

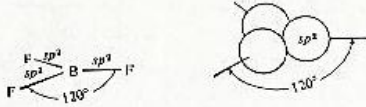
بامتزاج مداري 2s و 2p أي بالتهجين ينتج مداران متعادلان كل منهما 2p لمساهمة مدار واحد من s ومدار واحد من p . فإ هي ميزات هذا المدار الهجين :



حسبت رياضياً المزايج المختلفة لمدارات « s و « p » ، ووجدت أن المدارات الممزوجة أو الفجائز هي على درجة كبيرة من توجيهه . ودرست في الكيمياء العامة أن المدار الذري الأكثر توجيهاً في اتجاه تشكل الرابطة يحقق التغطية الأكبر وأنت تعلم أن التغطية الأكبر للمدارات الذرية تؤدي إلى تحرر أكبر للطاقة وبالتالي الرابطة المتشكلة من ذلك ستكون أكثر ثباتاً . فالحسابات تؤكد ما يلي :

- المدار الهجين أكثر توجيهاً من المدارات غير الهجينة (من مدار s أو مدار p) .
- المدارات الهجينة متعادلة متكافئة .
- تتوضع المدارات الهجينة أبعد ما يمكنها عن بعضها البعض (تذكر مبدأ الاستبعاد لباولي) .

سُمي هذا المدار الهجين sp^2 لتشكّله من مزيج مدار واحد s ومدارين من p . لتحقيق التباعد الأعظمي بين المدارات . ستتوضع هذه المدارات الهجينة الثلاثة المتعادلة sp^2 في المستوى الحائري على النوى ، تدرية بحيث تتركز النواة مثلثاً متساوي الأضلاع وتتجه المدارات الهجينة من النواة نحو رؤوس المثلث بزوايا بين كل مدارين قدرها 120° . يجب أن تتوضع ذرات الفلور الثلاث على رؤوس هذا المثلث من أجل التغطية العظمى بين كل مدار sp^2 هجين من البور ومدار p من كل فلور . انظر للتوضيح :



وفاً أثبتت الدراسات الفيزيائية أن جزيئة ثلاثي فلور البور مسطحة وأن نواة ذرة الفلور تتركز وفق مثلث متساوي الأضلاع حيث نوى ذرات الفلور في رؤوسه بزوايا تكافؤ قدرها 120° .

إنه توافق بين الدراسات الرياضية والفيزيائية والمعطيات الكيميائية التجريبية .

مستعود إلى هذا النمط من التهجين عند دراستك لبنية الجذر الحر ، شاردة الكربونيلوم وشاردة الكربانسيوم (أحياناً) ، و كربون الرابطة المضاعفة ، و كربون المركبات العطرية .

نمط تهجين sp^3 :

ستدرسه على جزيئة الميثان - إحدى أبسط الجزيئات العضوية CH_4 . يمكن الكربون إلكترونين عازبين على كل من مداري p الثلاثة كالتالي :

- ٢٣ -

أثبتت الدراسات الفيزيائية أن جزيء كلور البيريلوم يملك توضعاً خطياً حيث الذرات الثلاث تتوضع على خط مستقيم .

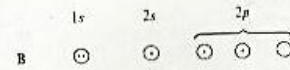
مثل هذا التهجين ستدرسه لكربون الرابطة الثلاثية في الألكينات .

نمط تهجين sp :

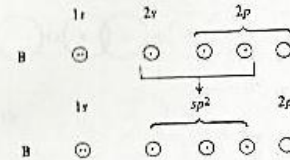
ثلاثي فلور البور BF_3 . يملك البور لتوزيع الإلكتروني الثنائي . ويملك فيه البور إلكترونات واحداً لا متزواجاً يشغل مدار $2p$:



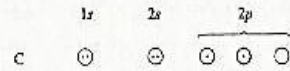
يحتاج البور كي يشكل ثلاث روابط مشتركة إلى ثلاثة إلكترونات عازبة ! يمكن ذلك بانتقال إلكترون من المزدوجة في $2s$ إلى حجرة فارغة من $2p$ مما يؤدي إلى الترتيب الإلكتروني التالي :



للحصول على الجزيئة الأكثر استقراراً يجب تشكل الروابط الأقوى . لتحقيق هذا يجب أن تكون المدارات الذرية أكثر توجيهاً ؛ والتهجين ينتج مثل هذه المدارات : مدار $2s$ ومداري $2p$ ، فتتجه المدارات الذرية الثلاثة هذه المتفاوتة في الطاقة لتعطي ثلاثة مدارات ذرية هجينة متعادلة متكافئة :

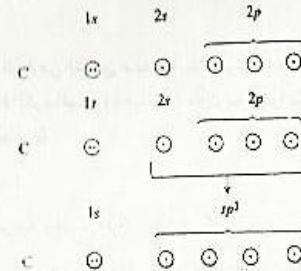


- ٢٢ -



يتلام هذا التوزيع مع كربون ثنائي القيمة الاتحادية أي CH_2 . ولكن بينت المعطيات التجريبية والتحليل الدقيق أن كربون الميثان يرتبط بأربع ذرات هيدروجين !

يمكن للإلكترون من مزدوجة $2s$ أن ينتقل إلى مدار p الفارغ (فك مزدوجة مستقرة يتطلب طاقة تأخذها ذرة الكربون من الوسط وتشكل ذرة كربون مهيجة . صحيح أن مثل هذا الانتقال غير مريح قدرورياً إلا أن النتيجة بعد تشكيل أربع روابط مشتركة محررة للطاقة يجعله مريحاً) . تشكل هذا الانتقال أربعة إلكترونات عازبة صالحة لتشكيل أربع روابط مع الهيدروجين ولكن نوعان من الروابط لوجود نوعين من المدارات . وهذا يتناقض مع المعطيات التجريبية التي تؤكد أن روابط الكربون الأربع في الميثان متعادلة متكافئة ! يمكن أن يحصل امتزاج هذه المدارات الأربعة المتفاوتة في الطاقة ينتج عنه أربعة مدارات متعادلة متكافئة هجينة ؛ كل منها هو المدار الأكثر توجيهاً ؛ يدعى كل منها مدار sp^3 لأنه نتج من مساهمة مدار واحد s وثلاثة مدارات p :

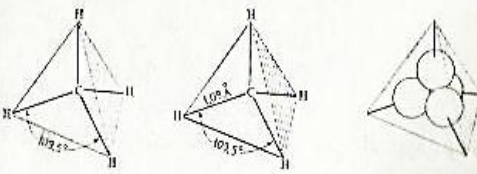


لتنبسط نهمل كالعادة الجزء الواقع خلف المستوى من مدار الهجين .

- ٢٤ -

كيف ستتوضع هذه المدارات الأربعة المتعادلة في الفراغ ؟ نواة الكربون في مركز رباعي وجوه منتظم والمدارات الهجينة المتعادلة نحو زواياها . الزاوية بين أي مدارين منهم هي زاوية رباعي وجوه 109.5° متحققاً بذلك التباعد الأعظمي للمدارات .

يجب أن تقع ذرات الهيدروجين الأربع في رؤوس رباعي الوجوه على محاور مدارات sp^3 كي تتحقق التغطية العظمى بين كل مدار sp^3 من الكربون ومدار s من الهيدروجين . لذلك الزاوية بين أي رابطتين كربون - هيدروجين 109.5° وهي زاوية التكافؤ لكربون من نمط تهجين sp^3 :



أعطت الدراسات الفيزيائية والنتائج التجريبية ما يلي : جزيئة الميثان في الفراغ وفق رباعي وجوه منتظم . كافة روابطه كربون - هيدروجين متعادلة متكافئة وبطول 1.10 \AA . والزاوية بين أي رابطتين 109.5° . لفك إحدى روابط الميثان تحتاج إلى 104 حرّة / جزيء .

إذن ؛ تتميز الرابطة المشتركة بطول محدد ، وبطاقة تشكل أو تفكك معينة ، تتميز أيضاً بزاوية تكافؤ ؛ وهي الزاوية الكائنة بين الروابط . أي بالتالي تتعلق بتوضع المدارات الذرية المساهمة في تشكيل الروابط . إذن تتعلق بالتهجين ؛ وتخفض لمبدأ الاستبعاد لبالي وعندئذ يلاحظ الميل للاحتلال الأعظمي لتباعد الإلكترونات العازبة عن بعضها ، وتمييزاً عن الرابطة الشاردية حيث الاستفزاز واحد لكل الاتجاهات ، فإن الرابطة المشتركة تملك صفة التوجيه .

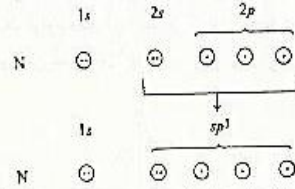
- ٢٥ -

الزوج الإلكتروني الحر أو اللامشترك Unshared pairs of electrons :

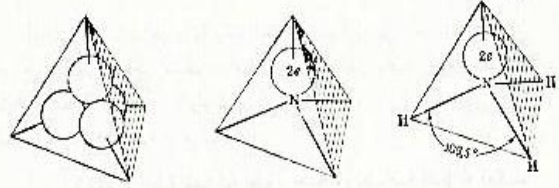
و NH₃ النشادر حيث الأمينات مشتقات نظرية له . والماء H₂O وتعتبر الكحولات والأيترات مشتقات نظرية له :

تهجين sp³ للأزوت :

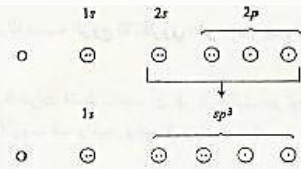
يقوم أزوت النشادر بتهجين sp³ (مثل كربون الميثان) :



لأن أحد المدارات الهجينة الأربعة سيحوي إلكترونين . التوضع للمدارات الهجينة الأربعة المتعادلة للأزوت سيكون نحو رؤوس رباعي وجوه تتركزه نواة ذرة الأزوت :

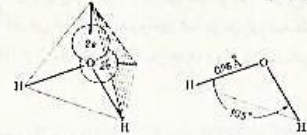


يملك الأزوت ثلاثة إلكترونات عازبة على كل من ثلاثة مدارات هجينة sp³ ، تؤدي التغطية بين كل منها مع مدار هيدروجين إلى تشكل جزيئة النشادر ؛ ومن أجل التغطية العظمى يجب أن يكون توضع ذرات الهيدروجين الثلاث على رؤوس ثلاث زوايا من رباعي الوجوه ، أما الزاوية الرابعة فالمدار الهجين الرابع sp³ مع



إذن من المتوقع زاوية تكافؤ ١٠٩.٥° .

وجد تجريبياً أن زاوية التكافؤ H-O-H تساوي ١٠٥° أقل من المتوقع . وهذا طبيعي حين نأخذ بعين الاعتبار الزوجين الإلكترونيين الحريين ؛ وجود هذه الكثافة الإلكترونية العالية على مدارين من المدارات الأربعة المتعادلة يؤدي إلى انضغاط زاوية التكافؤ .



طول رابطة أكسجين - هيدروجين ٠.٩٦ Å . فك إحدى هاتين الرابطتين في الماء يحتاج إلى ١١٨ جرة / جزيء .

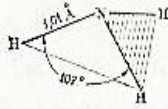
وجود الزوجين الحريين سبب الخواص الأساسية للماء . وهي أضعف مما هي عليه عند النشادر .

القوى داخل الجزيئة Intramolecular forces :

يقوم الكربون بتهجين من نمط sp³ أو sp² أو sp باستخدام هذه الأنماط الثلاثة يمكن بناء ألوف الجزيئات العضوية . وبنية الجزيئة ستكون نتيجة لتداخل قوى التنافس والجذب وتتعلق بشحنة الإلكترون ولفه الثاني .

زوج الكتروني لامشترك نسبة الزوج الإلكتروني الحر . إذن يجب أن تكون زاوية التكافؤ ١٠٩.٥° !

لو نظرت لنوى الذرات فقط ستجد أن جزيئة النشادر توضع هرمي ثلاثي الوجوه ، وترجع نواة الأزوت قته والهيدروجين في زوايا قاعدته .



المعطيات هي التالية : تلك جزيئة النشادر توضعاً هرمياً . زاوية التكافؤ ١٠٧.٥° أي أقل قليلاً من المتوقع ؛ فسر ذلك على ضوء وجود الزوج الإلكتروني الحر الذي يشغل مسافة أكبر من ذرات الهيدروجين مما يؤدي إلى ضغط زاوية التكافؤ قليلاً . طول رابطة N-H ١.٠١ Å . تتطلب إحدى روابط النشادر ثلاثتك ١٠٣ جرة / جزيء .

يشكل المدار الهجين الرابع المشغول بالزوج الإلكتروني الحر منطقة غنية بالكثافة الإلكترونية تجعل من النشادر مانعاً للكثافة الإلكترونية للذرات أو الجزيئات القادرة على استقبال هذا الزوج الإلكتروني الحر . وهذا هو سبب الخواص الأساسية للنشادر والأمينات .

تهجين sp³ للأكسجين :

أكسجين الماء بشكل مماثل لكربون الميثان ، ولأزوت النشادر ؛ الاختلاف هو وجود زوجين الكترونيين حريين ، يشغلا زاويتين من رباعي الوجوه الذي تتركزه نواة ذرة الأكسجين . على مدارين هجينين متعادلين sp³ . والمداران الهجينان sp³ الأخران يشغلا الروابط المشتركة مع ذرتي هيدروجين .

بشكل سريع ميسر نستعيد معلوماتنا في هذا المجال :

قوى التنافس : تطمح الإلكترونات لأكثر تباعد ممكن عن بعضها لتأثر الشحنة ، ومقابل العزم إذا لم يكونا متزاوجين (مبدأ الاستبعاد لبائولي) .

قوى التجاذب : تشد الإلكترونات من قبل نوى الذرات ابعاكس الشحنة ، وبالتالي تواجدتها أعظمي في المسافة بين النواتين . تؤدي العزوم المختلفة للإلكترونين إلى امتلاك المنطقة نفسها .

انظر الميثان . تتوزع الإلكترونات الثانية للروابط بحيث يشغل كل منها منطقة حول كلتا النواتين (المدار الرابط ، المدار الجزيئي) ، رابطة مشتركة (ويكون في أبعد احتمال ممكن عن الإلكترونات الأخرى ماعدا شريكه الملازم له ذو العزم المخالف .

قطبية الروابط :

تتميز الرابطة المشتركة بالإضافة للطول والثبات وزاوية التكافؤ « بالقطبية » .

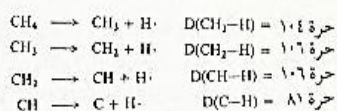
رأيت أن ذرتين مرتبطتين برابطة مشتركة تمسك الكترونيين مشتركين ، تمسك نواتها نفس الغبة الإلكترونية . ولكن في أغلب الحالات لاقتلك النواتان الإلكترونيين أو الكثافة الإلكترونية بنفس الدرجة . بحيث كثافة الغبة الإلكترونية حول إحدى النواتين ستكون أكبر مما هي عليه حول الأخرى . فتبدو إحدى نهايتي الرابطة سلبية نسبياً لوجود الشحنة الجزئية السالبة مشكلة حولها منطقة سالبة ، والنهائية الثانية ستكون بالتالي إيجابية نسبياً بشحنة موجبة جزئية فيشكل حولها منطقة موجبة . فيقال عن مثل هذه الرابطة المشتركة أنها « رابطة قطبية » أو تبدي استقطاباً .

للتعبير عن وجود هذه القطبية والشحن الجزئية يستخدم رمز δ⁺ (عشاً δ⁻) للشحنة الموجبة الجزئية و δ⁻ للشحنة السالبة الجزئية .

A:B → A· + B· ΔH = طاقة تفكك الرابطة		D(A-B)	
H-H 104	F-F 38	CH ₃ -H 104	
H-F 136	Cl-Cl 58	CH ₃ -F 109	
H-Cl 103	Br-Br 46	CH ₃ -Cl 84	
H-Br 88	I-I 36	CH ₃ -Br 70	
H-I 71		CH ₃ -I 56	
CH ₃ -H 104	CH ₃ -CH ₃ 85	CH ₃ -Cl 84	CH ₃ -Br 70
C ₂ H ₅ -H 98	C ₂ H ₅ -CH ₃ 85	C ₂ H ₅ -Cl 81	C ₂ H ₅ -Br 69
n-C ₃ H ₇ -H 93	n-C ₃ H ₇ -CH ₃ 85	n-C ₃ H ₇ -Cl 82	n-C ₃ H ₇ -Br 69
i-C ₃ H ₇ -H 95	i-C ₃ H ₇ -CH ₃ 84	i-C ₃ H ₇ -Cl 81	i-C ₃ H ₇ -Br 68
n-C ₄ H ₉ -H 91	n-C ₄ H ₉ -CH ₃ 80	n-C ₄ H ₉ -Cl 79	n-C ₄ H ₉ -Br 63
H ₂ C=CH-H 104	H ₂ C=CH-CH ₃ 92	H ₂ C=CH-Cl 84	
C≡C-CH ₂ -H 88	H ₃ C-C≡CH ₂ -CH ₃ 71	H ₃ C-C≡CH ₂ -Cl 65	H ₃ C-C≡CH ₂ -Br 47
C ₆ H ₅ -H 112	C ₆ H ₅ -CH ₃ 93	C ₆ H ₅ -Cl 86	C ₆ H ₅ -Br 72
C ₆ H ₅ CH ₂ -H 85	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃ 70	C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl 68	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br 51

لاحظ في الجدول رابطة ضعيفة مثل I-I ٣٦ حرة / جزئي ، ورابطة قوية مثل H-F ١٣٦ حرة / جزئي .

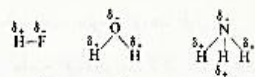
لا تخلط بين مفهوم D « طاقة تفكك الرابطة » وبين صفة أخرى لثانة الرابطة تدعى « طاقة الرابطة » ويرمز لها بـ E . ومنطبق على جزئي ، المتان لتوضيح : تفكك روابط المتان الأربع على التوالي ، ونضع طاقة تفكك كل رابطة بجانبها فنجد أنها مختلفة :



طاقة رابطة كربون - هيدروجين في المتان E(C-H) هي المقدار الوسطي للمقادير السابقة :

$$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H} \cdot \quad \Delta H = 297 \text{ حرة / جزئي} = E(\text{C-H}) = \frac{297}{4} = 74.25 \text{ حرة / جزئي}$$

لذلك كما لاحظت استخدام D ، طاقة تفكك الرابطة أصدق فائدة لنا . ماذا ينتج عند تفكك الرابطة ؟ وكيف تتفكك ؟ وماذا تشكل ؟ يتوقف هذا الانفكك على قطبية الروابط ، وينتج ذرتين أو ذرة ومجموعة ذرات ، فميز :



يمكنك توقع القطبية لرابطة مشتركة حين تتشكل من شريكين متفاوتين في جذبها للإلكترونات أي متفاوتين في الكهرسلبية . وتزداد القطبية بازدياد التفاوت في الكهرسلبية بين الشريكين .

توضع أكثر العناصر كهرسلبية (كما درست في الكيمياء العامة) في أعلى اليمين من الجدول الدوري . أكثر العناصر التي يمتد أمرها في الكيمياء العضوية - كهرسلبية هو الفلور . وبقية العناصر وفق الترتيب التالي : أزوت ، كلور ، بروم ، ثم كربون . يختلف الهيدروجين قليلاً عن الكربون حتى أنه يصعب القول بدقة هو أكثر أو أقل كهرسلبية :

$$F > O > Cl, N > Br > C, H$$

انظر ماذا يترتب على قطبية الرابطة :

- الخواص الفيزيائية .

- الخواص الكيميائية .

- نمط التفاعل الذي يتم من خلال هذه الروابط . وانفكك هذه الروابط .

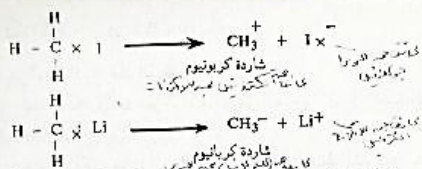
- كما تؤثر على نشاط وفعالية الروابط المجاورة .

- تؤدي قطبية الروابط أحياناً إلى قطبية الجزئية فينعكس ذلك على : الاخلال ، الانصهار ، الغليان ، عزم ثنائي الأقطاب ، الامتزاز ... الخ .

طاقة تفكك الرابطة :

التفكك المتجانس ، التفكك اللامتجانس .

درست أن كمية الطاقة المتحررة عند تشكل ، أو اللازمة عند انفكك ، رابطة مشتركة تدعى « طاقة تفكك الرابطة bond dissociation energy » ويرمز لها بـ « D » وهي مميزة لكل رابطة مشتركة . إليك جدولاً بطاقتك تفكك مفاصة لبعض الروابط (حرة / جزئي) :



شحنة الكربون الموجبة (شحنة كربونيوم) هي شحنة موجبة ولذلك تسعى لكسب هذه الإلكترونات لتحقيق ثنائيتها فهي تبحث عن إلكترونات (الكتروليل) لذلك تتفاعل مع كواشف غنية بهذه الإلكترونات ترغب بإعطائها لشحنة الكربونيوم أي كواشف محبة للنوى (نوكلوفيل) .

بشكل مماثل فإن شحنة الكربانيون كواشف محبة للنوى لوجود فائض الكتروليتات عندها ، لذلك تتفاعل مع كواشف محبة لهذه الإلكترونات التي تملكها ، أي كواشف محبة للإلكترونات أو الكترولوفيلية .

والجذر الحر أيضاً يطمح لتحقيق ثنائيته . يحتاج لتحقيق هذه الغاية إلى الكترولون واحد (باعتبار أن لديه إلكترونات عازياً) . يستقر بتفاعله مع جذور حرة مماثلة .

الجذور الحرة ، شوارد الكربونيوم ، وشوارد الكربانيون دقائق انتقالية نشيطة تطمح للاستقرار ومن خلالها تم كافة التفاعلات العضوية .

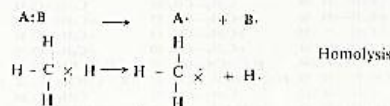
في الطور الغازي انفكك متجانس للرابطة . في المحاليل الشاردية انفكك لامتجانس .

حساب شحنة ذرة :

قلنا أن الجذر الحر يحوي إلكترونات عازياً ، وقمنا أنه دقيقة معتدلة ! عندما فقد الكترولون الكترولون وضعنا عليه شحنة موجبة . بشكل عام كيف يمكنك أن تعرف أن ذرة هذا العنصر سواء كربون أو أزوت أو أكسجين .. الخ ، معتدلة أو مشحونة ؟ وما هي شحنتها ؟

يمكنك ذلك بتطبيق العلاقة التالية :

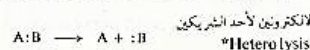
١ - انفكك رابطة متجانس : يقسم الشريكان المساهمان في الرابطة المشتركة الكترولوني الرابطة المساهمين بها . ينتج فسان يحتفظ كل منهما بأحد الكترولوني الرابطة ، تاركاً القسم الآخر مثله وشحنة الكترولونية معتدلة والكترولون عازب ، ندعوها الجذور الحرة :



يميز هذا الانفكك الروابط المشتركة الفوجية مثل C-C ، N-N أو الضعيفة الاستقطاب مثل C-H . وذلك لتجانس الكثافة الكترولونية . وهذا يحتاج انفكك مثل هذه الروابط إلى طاقة عالية : كالسخن إلى درجات حرارة عالية أو تأثير الأشعة فوق البنفسجية . ونواتج الانفكك : الجذور الحرة - دقائق معتدلة نشيطة غير مستقرة عمرها الحظي لطاقتها العالية وطموحها الكترولوني في التشارك والاستقرار .

٢ - الانفكك اللامتجانس أو تشرذم الرابطة :

تقوم به الروابط المشتركة القطبية ويؤدي إلى دقائق مشحونة : شوارد موجبة وأخرى سالبة . ذلك لأن الكترولوني الرابطة هما للشريك الأكثر كهرسلبية الذي يتشرذم حاملاً معه الكترولون والكترولون شريكه بشكل شحنة سالبة ، تاركاً شريكه بشكل شحنة موجبة . يتطلب تباعد هذه الدقائق مقداراً كبيراً من الطاقة ١٠٠ حرة / جزئي أكثر مما يحتاجه تباعد الدقائق المعتدلة :



تسمى شحنة الكربون الناتجة عن مثل هذا الانفكك إذا كانت موجبة شحنة كربونيوم . وإذا كانت سالبة شحنة كربانيون .

(١) lysis تفكك homo متجانس hetero مختلف . وبذلك تصبح hydro-lysis تفكك بناء . وقس على ذلك .

$$z - (y + \frac{n}{2} + u) = \text{شحنة ذرة}$$

حيث z هو العدد الذري لهذه الذرة .
 y : عدد الالكترونات الموجودة في الهيكل الداخلي أي على الطبقات الداخلية للهيكل الالكتروني .
 n : عدد الالكترونات المساهمة في تشكيل الروابط المشتركة لهذه الذرة .
 u : عدد الالكترونات اللامشركة الموجودة على الهيكل الالكتروني الخارجي .

ونترك لتطبيق لهذه العلاقة للمحاضرات .

قطبية الجزيئات :

تكون الجزيئة قطبية عندما لا ينطبق مركز الشحنات السالبة على مركز الشحنات الموجبة ، وتبدو عندها الجزيئة « ثنائية أقطاب » : شحنتين متعادلتين مختلفتين بالإشارة متوزعتين في الفراغ ، ويعبر عادة عن ثنائي الأقطاب بالرمز : μ . حيث يتجه السهم من النهاية الموجبة لثنائي الأقطاب نحو النهاية السالبة . وتبدي مثل هذه الجزيئة عزمًا ثنائي الأقطاب μ (يقاس بالديباي D) يساوي مقدار الشحنة e مضروباً بالمسافة a بين مركزي الشحنتين :

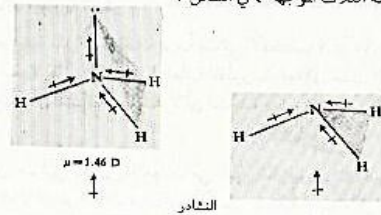
$$\mu = e \times a$$

من الممكن قياس عزم ثنائي الأقطاب للجزيئات . إليك بعض المقادير المحسوبة :

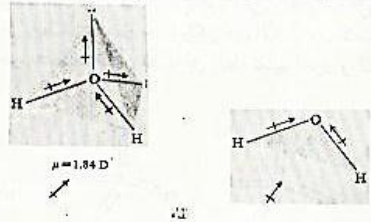
H ₂ 0	HF 1.75	CH ₄ 0
O ₂ 0	H ₂ O 1.84	CH ₃ Cl 1.86
N ₂ 0	NH ₃ 1.46	CCl ₄ 0
Cl ₂ 0	NF ₃ 0.24	CO ₂ 0
Br ₂ 0	BF ₃ 0	

- ٢٢ -

إذن لا تتعلق قطبية الجزيئة فقط بقطبية كل رابطة على حدة ، وإنما تتعلق أيضاً باتجاه هذه الروابط في الفراغ أي بتشكيل الجزيئة .
 عزم ثنائي الأقطاب لجزيئة النشادر D ١,٤٦ . يمكن النظر له كمحصلة لثلاثة عزم وروابطه الثلاث الموجهة كما في الشكل .



وبشكل مماثل الماء ، حيث يملك عزمًا ثنائي الأقطاب يساوي D ١,٨٤ .



كثير من المركبات لم يقس لها عزم ثنائي الأقطاب إلا أنه يمكن التنبؤ بقطبيتها اعتماداً على البنية .

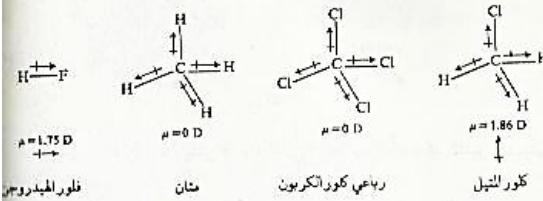
تملك جزيئة NF₃ عزمًا ثنائي الأقطاب يساوي D ٠,٢٤ فقط ! إنها أقل بكثير مما للنشادر . يعود ذلك لتأثير الزوج الالكتروني الحر :

- ٢٦ -

تنسب قيمة عزم ثنائي الأقطاب عن معدل القطبية ، وكما ترى جزيئات مثل H₂ ، O₂ ، N₂ ، Cl₂ تملك عزمًا ثنائي الأقطاب يساوي الصفر أي جزيئات لا قطبية ؛ ذرتان متماثلتان تملكان الكهرسلبية نفسها سيكون تملك كل منهما للالكترونات بنفس الدرجة ، والشحنة e متساوي الصفر وبالتالي ستكون قيمة عزم ثنائي الأقطاب مساوية الصفر .

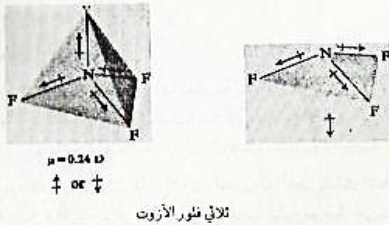
بينما جزيئة مثل H-F تملك عزمًا ثنائي الأقطاب كبيراً D ١,٧٥ . رغم أن جزيئة HF صغيرة إلا أن الكهرسلبية العالية للفلور ستدفعه إلى جذب الالكترونات بشدة . صحيح أن المسافة a قليلة إلا أن الشحنة e كبيرة ومن هنا ينتج العزم الكبير .

لكل من جزيئتي الميثان CH₄ ورباعي كلور الكربون CCl₄ عزمًا ثنائي الأقطاب مساوياً صفر . لانستغرب ذلك للميثان بضالة قطبية كل رابطة C-H والتوضع المتناظر وفق رباعي وجوه منتظم مما يؤدي إلى قطبية مهابا كانت ضئيلة تقضيها أخرى نتيجة التناظر . أما رباعي كور الكربون فللوهلة الأولى نستغرب لشدة قطبية كل رابطة C-Cl على حدة ولكن حين الأخذ بعين الاعتبار للتوضع وفق رباعي وجوه منتظم سنجد أن قطبية كل رابطة تقضيها أخرى وبالتالي ستكون المحصلة صفر :



بينما نجد أن جزيئة كلور الميثيل CH₃Cl قطبية ، لأن قطبية C-Cl لا تكافئ وبالتالي يملك عزمًا ثنائي الأقطاب قيمته D ١,٨٦ .

- ٢٥ -



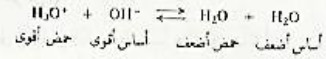
تحدد قطبية الروابط بكمهسلبية الذرات المتشاركة . بعد معرفة الزوايا بين الروابط يمكن معرفة قطبية الجزيئة بأخذين بعين الاعتبار الأزواج الالكترونية الحرة .

البنية والخواص الفيزيائية :

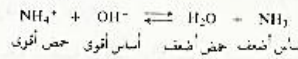
عزم ثنائي الأقطاب خاصة فيزيائية كدرجة الانصهار ، الانحلال ، درجة الغليان وغيرها . لن ندخل هنا في هذه المفاهيم لأنها استوفت حقها في الجزء العملي . وإنما بشكل عام نقول : الخواص الفيزيائية لمركب جديد مفتاح لمعرفة بنيته والعكس صحيح ؛ تؤدي معرفة البنية إلى استنتاج الخواص الفيزيائية . وستلص هذه التبعية لدى دراستك لكل وظيفة . إنها تنطه هامة عند اصطناع مركب جديد ؛ توضع خطة عمل لإتمام التفاعل اللازم للحصول على هذا المركب . ثم توضع طريقة لفصله عن المركبات الأخرى الموجودة في المزيج المتفاعل ؛ مواد خام لم تتفاعل ، نواتج ثانوية ، محل ، وسيط . يتطلب عادة الفصل والتنقية جيداً وزمنياً أكثر بكثير من الزمن والجهد اللازم لتشكيل المركب . وكما درست في العملي لفصل مادة سائلة نعتد على التقطير والتقطير بدوره يعتمد على تفاوت درجة غليان المادة ودرجات غليان الشوائب . وإذا كان المركب صلباً ستعتمد على البلورة ويعتمد ذلك على انحلال المركب وانحلال الشوائب المرافقة في المحلات المختلفة ، إنج مما درستہ بالتفصيل في الجزء العملي ، وكما ترى يتعلق النجاح في هذه الخطوات على ما تملكه

- ٢٧ -

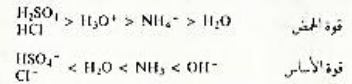
بمزج محاليل مائية لـ H_2SO_4 و $NaOH$ تغطي شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ (المذكورة أعلاه) بروتوناً للأساس OH^- مشكلة بذلك حمضاً جديداً H_2O وأساساً جديداً H_2O :



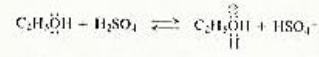
بمزج محاليل مائية لـ $NaOH$ و NH_4Cl يقوم الحمض NH_4^+ بإعطاء بروتوناً للأساس OH^- مشكلة حمضاً جديداً H_2O وأساساً جديداً NH_3 :



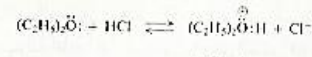
إذا رتبنا هذه المحوض وفق تناقص حوضتها نلاحظ أن قوة الأسس المرافقة (الموافقة) تتغير بالاتجاه العكس :



كثير من المركبات العضوية الحايوية على الأكسجين تسلك كذاه كأساس ضامة البروتون ؛ الكحول الايتيلي ، ثنائي ايتيل ايتير مشكلة شوارد اوكسونيوم . لاحظ الكحول ذا البروتون والايتير ذا البروتون :



شاردة كسونيوم
كحول تيب
الكحول ذو البروتون



شاردة اوكسونيوم
الايتير ذو البروتون

٢ - وفق لويس :

الأساس : هو المادة القادرة على منح زوج الكتروني برابطة تساندية

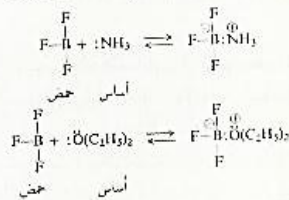
(مشتركة) والحمض : هو المادة القادرة على استقبال الزوج الالكتروني المنوح من قبل الأساس . فالحمض هو مستقبل زوج الكترونات والأساس مانحها .

البروتون H^+ هو حمض لويس لفقده بالالكترونات وحاجته إلى الزوج الالكتروني كي يشكل عبة الكترونية مستقرة (تشبه بنية اقرب غاز خامل له) .

شاردة الهيدروكسيل OH^- ، الشادير NH_3 ، والماء H_2O هي أسس لويس لامتلاك كل منها على زوج الكتروني تستطيع منحه وتشكيل رابطة .

انظر الآن جزيئة ثلاثي فلور البور BF_3 ، يملك البور ستة الكترونات على طبقته الخارجية (حوله ثلاث روابط مشتركة) ويطمح إلى زوج الكتروني كي يحقق الثمانية الالكترونية (بنية شبيهة بنية اقرب غاز خامل) ، فهو إذن حمض وفق لويس ، ويتفاعل مع أسس كالشادر وثنائي ايتيل ايتير .

لنفس السبب فإن ثلاثي كلور الألتنيوم أيضاً حمض لويس .



القصدير في كلور القصدير $SnCl_4$ يملك الثمانية الالكترونية ولكن يستطيع استقبال زوج الكتروني وتشكيل $(SnCl_4)^{-2}$ فهو إذن أيضاً حمض لويس .

أراك تتساءل وأنتي لي أن أعرف : هذا حمض بروستيد - لسوري أم حمض لويس ؟ بكمات أخرى ما الذي يجب توفره في بنية الجزيئة كي تتوقع لها الحموضة أو الأساسية ؟

وفق بروستيد - لسوري يجب أن تحوي هيدروجيناً ، وتتوقف الحموضة على نوع

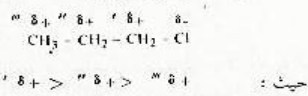
نحو اليسار . لدى دراستنا لنوظائف سندرس البنية والتفاعلات التي تتعرض لها ثم سنوجه النظر إلى العلاقة بين أي تغيرات في هذه البنية والتغيرات في قابلية التفاعل . لهذا نحتاج إلى تحديد مركز التفاعل في البنية ، الذي سيهاجم من قبل الكواشف والمحدد لتوعية هذه الكواشف . وهذا ما يحدد نوعية التفاعل ونظله . لذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار لتأثيرين هاميين على البنية هما :

١ - التأثير التحريضي Inductive effect :

أشار بوتلرف عام ١٨٦١ أن تأثير عنصر على ذرات العناصر الأخرى في الجزيئة يقل بالابتعاد عنه في سلسلة ارتباط هذه الذرات . وضح هذه الفكرة فيما بعد العالم إنغولد .

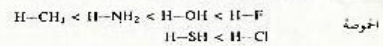
خذ كلور ايتيل CH_3-CH_2-Cl نجد أن الرابطة $(C-Cl)$ مستقطبة لانزياح الكشافة الالكترونية للرابطة نحو الكلور الشريك الأكثر كهربية من الشريك الآخر الكربون . مما يؤدي إلى تشكل شحنة سالبة جزئية δ^- على الكلور وشحنة موجبة جزئية على الكربون δ^+ .

انتقل الآن إلى جزيئة كلور البروبان : $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$. فقيرة بالكشافة الالكترونية للسبب السابق . ولكن هل تقع C_1 بذلك ؟ لا . إنها ستحاول سحب الكشافة الالكترونية لرابطتها مع C_2 . والأخيرة C_2 أيضاً ستحاول سحب الكشافة الالكترونية من رابطتها مع مجاورتها C_3 . إلا أن سحب الكلور للكشافة الالكترونية من C_1 أكبر من سحب وتأثير C_2 على C_1 . والنشيء نفسه يقال عن تأثير C_2 على مجاورتها C_3 . فالشحنات الجزئية δ^+ و δ^- والمعبرة عن هذا الاستقطاب نتيجة سلسلة انزياحات في الكشافة الالكترونية في سلسلة الروابط ستنتقل من C_1 إلى C_3 :

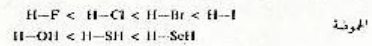


الذرة المشاركة لهذا الهيدروجين ، وبشكل خاص على قابلية هذه الذرة المشاركة ، على الإمساك بالكتروني رابطتها مع الهيدروجين عندما سيشرذم على شكل بروتون ، ويتعلق هذا :

أ - بكهربية الذرة شريكة الهيدروجين لذلك درست في الكيمياء العامة أن الحموضة في الجدول الدوري تزداد بازدياد الكهربية :



ب - حجم الذرة شريكة الهيدروجين . هذا تزداد الحموضة في المجموعات بازدياد حجم الذرات المشاركة للهيدروجين :



يمكنك توقع حموضة معتبرة للمركبات العضوية الحايوية على مجموعات : $S-H$ و $N-H$ و $O-H$:

وفق لويس كي تكون المادة حمضاً يجب أن تكون فقيرة بالالكترونات ؛ وخاصة تحوي ذرة تملك ستة الكترونات فقط . وكي تكون أساساً (توافق في هذه النقطة بين لويس و بروستيد - لسوري) يجب أن تملك زوجاً الكترونياً صالحاً للتعب وتشكيل رابطة ، ويتعلق ذلك بكهربية ، حجم ، وشحنة الذرة الأساسية الحاملة لهذا الزوج الالكتروني ؛ كلما أمسكت هذه الذرة بالزوج الالكتروني بقوة كلما صعب الحصول عليه وتشكيل رابطة معه .

فالحموضة والأساسية ، كالخواص الكيمائية الأخرى ، تتعلق ببنية الجزيئات .

التأثيرات الالكترونية :

يقوم مركب معين بتفاعل معين ، فن الطبيعي أن تقوم مركبات أخرى شبيهة ببنيته بالتفاعل نفسه إما بشكل أسرع أو أبطأ ، أو يترافق التوازن أسرع نحو اليمين أو

الأخرى المعروفة المشابهة لها ، أو الجديدة .

كما أن معرفة آلية التفاعل تساعد في تغيير الشروط ، منطقياً ، لزيادة مردود النواتج المرغوبة ، أو لتغيير وجهة التفاعل إلى الوجهة المرغوبة .

معرفة آلية التفاعل تجعله تحت قبضتنا للتحكم فيه .

آلية التكوّن ، الجذور الحرة :

ندرسها لأنها توضح المبادئ العامة والخطوط الأساسية لكثير من التفاعلات العضوية . لنبدأ في مناقشة هذا التفاعل :

لدينا المعطيات التجريبية التالية :

١ - لا يتفاعل الميثان مع الكلور في الظلام ، أو في درجة حرارة الغرفة !

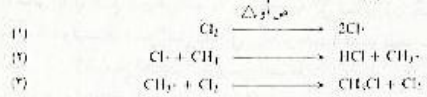
٢ - يتم التفاعل بتأثير الأشعة البنفسجية في درجة حرارة الغرفة .

٣ - يتم التفاعل بالظلام بدرجة أعلى من ٢٥٠ م .

٤ - إذا تم التفاعل بتأثير الضوء فإن لكل فوتون متص من قبل الجملة المتفاعلة يتشكل كمية كبيرة - عدة ألوف - من جزيئات كلور المتيل !

٥ - يتباطأ التفاعل لبعض الوقت إذا وجدت كمية قليلة من الأكسجين ! ثم يسير مستمراً بشكله الطبيعي ! وتتوقف كمية التباطؤ على كمية الأكسجين الموجودة في وسط التفاعل .

إنها معطيات التجارب الخيرية ، أما التعليل فلا فائدة الآن ، لنتعرف على آلية هذا التفاعل عند نجد الإجابات من خلالها :



١ - المرحلة (١) هي انشكاك جزيء الكلور وتشكيل ذرتي كلور . يحتاج انشكاك الرابطة المشتركة في جزيء الكلور Cl-Cl إلى كمية طاقة ٥٨ حره / جزيء

تؤخذ هذه الطاقة اللازمة لانشكاك من التسخين أو من الضوء :



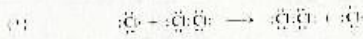
إنها رابطة مشتركة فزوجية لاستقطبية لتأثر الشريكين لذلك انشكاكها متجانس وتحتفظ عند الانشكاك كل ذرة كلور بالكترون من الكتروني الرابطة (هو نفس الالكترون الذي كانت مساهمة به لتشكيل الرابطة المشتركة) ، إننا نملك بعد الانشكاك الكترونات عازياً .

تدعى الذرة أو المجموعة التي تملك الكترونات عازياً « بالجذور الحرة » .

يوضع عادة نقطة بجانب الجذر الحر تعبر عن هذا الالكترون العازب أهميتها أهمية إشارة + للتعبير عن الشاردة الموجبة أو - للتعبير عن الشاردة السالبة .

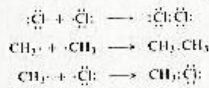
ذرات الكلور كثيرها من الجذور الحرة : دقائق معدنة شديدة التفاعلية تطموحها في التشارك لتحقيق ثنائيتها . كما أنها نتجت من تفكك جزيء الكلور بتأثير الطاقة فأصبحت غنية بها ، صالحة لنحيا ، بتشكيل رابطة كيميائية جديدة . كي تحقق هذا الهدف عليها الاصطدام بذرات أو جزيئات أخرى . من ؟ ماهي التصادمات الأكثر احتمالاً ؟ هي التصادمات مع الدقائق الموجودة أمامها بتركيز عالية ، أي مع جزيئات الكلور Cl₂ وجزيئات الميثان CH₄ :

لتفرض أنها اصطدمت بجزيء كلور ! ماذا ينتج ؟ لا جديد ولا يسبب ذلك تغييراً ، لأن الناتج هو أيضاً ذرة كلور ، أي استبدال ذرة كلور بأخرى :



بقي احتمال تصادم ذرة الكلور بجزيء الميثان . ماذا ينتج ؟ جذر حر جديد ، لأن ذرة الكلور المصغمة سائتان ستنتزع هيدروجيناً مشكلاً HCl ومبقية من جزيء الميثان على مجموعة متيل بالكترون عازب . انخفضت ذرة الكلور الشبيطة ولكن ولدت بدلاً عنها جذر حر جديد هو جذر المتيل CH₃ . إنها المرحلة الثانية من التفاعل .

المتيل فترداد نعرض تصادمها ببعضها :



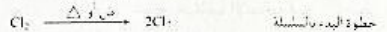
وصلنا إلى مرحلة اختفاء دقائق نشيطة دون توليد أخرى .

إن أهمية الضوء أو التسخين هو لملك جزيئات الكلور الأولى إلى ذرات الكلور التي كل منها يسير وفق الخطوات السابقة .

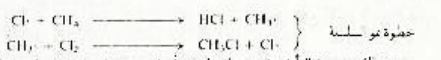
التفاعل المتسلسل :

تفاعل يتم على مراحل ، تولد كل مرحلة دقائق نشيطة تستدعي ظهور المرحلة التالية . مع شدة تنوع هذه التفاعلات إلا أنها تتميز بصفات محددة لها :

المرحلة الأولى هي مرحلة بداية السلسلة ، فيها يتم امتصاص الطاقة لتشكيل دقائق نشيطة (في مثالن السابق تفكك جزيء الكلور إلى ذرتيه - مرحلة ١) .

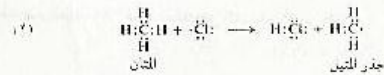


خطوة البدء بالسلسلة
توجد عادة مرحلة أو عدة مراحل نحو السلسلة . في كل مرحلة تختفي إحدى الدقائق النشيطة لتظهر أخرى (في مثالننا تفاعل ذرة الكلور مع الميثان وتشكل جذر المتيل - مرحلة ٢ . وتفاعل جذور المتيل مع جزيئات الكلور وتشكيل ذرات كلور - مرحلة ٣) :



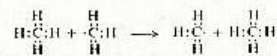
وهناك مرحلة أخيرة هي انقطاع أو انتهاء السلسلة . اختفاء الدقائق النشيطة دون توليد جديدة (التفاء ذرات الكلور ببعضها ، جذور المتيل ببعضها أو ذرات الكلور مع جذور المتيل) :

١٥١٠٠٠٠ جزيء كلور متيل لكل فوتون ضوء متص ، يفكك الفوتون جزيء الكلور إلى ذرتين ، يسبب كل منها سلسلة تفاعل . تتكون كل سلسلة متوسط من ٥٠٠٠ دورة متكررة لمرحلة أو سلسلة قبل أن تنتهي .

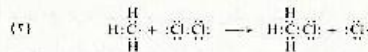


ما هو سلوك جذر المتيل ؟ إنه جذر حر سيكون مثل ذرة الكلور : نشيطاً ، فعلاً بطمح إلى تحقيق ثنائيته بتشكيل رابطة يحتاج منها لالكترون مع الكترونه العازب . ولكن مع من ؟ ماهي احتمالات التصادم أمامه ؟ مع الموجود في الوسط : جزيئات الميثان ، جزيئات الكلور ، ذرات كلور ، وجذور متيل مثله . إلا أن احتمال تصادمه مع جزيئات الميثان وجزيئات الكلور ذات التراكيز الأعلى ، أكبر من احتمالات تصادمه مع ذرات الكلور أو جذور المتيل ذات التراكيز الأقلية .

لتفرض أن جذر المتيل اصطدم بجزيء ميثان ! سينتزع منه هيدروجيناً مؤدياً بذلك إلى استبدال جذر متيل بجذر متيل آخر . (إن لا جديد هنا :



إلا أن اصطدام جذر المتيل بجزيئات الكلور أكثر أهمية . سيقوم جذر المتيل بانتزاع ذرة كلور مشكلاً جزيء كلور المتيل ومولداً ذرة كلور جديدة :

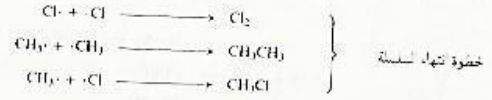


إنه تصادم مجدي الختفي فيه جذر حر نشيطة هو جذر المتيل ولكن تولدت جذر حر نشيطة آخر جديد هو ذرة الكلور . إنها المرحلة (٣) من التفاعل .

ذرة الكلور الجديدة إذا هاجمت جزيء كلور ولدت نفسها ، إذا هاجمت جزيء ميثان ولدت جذر المتيل الذي بدوره باصطدامه بجزيء كلور يولد ذرة كلور .

وتتكرر هذه الخطوات مرات ومرات ، وفي كل دورة ، تختفي دقائق نشيطة لتولد دقائق نشيطة أخرى مع تشكيل جزيئات نواتج كلور المتيل وكلور الهيدروجين .

إلى متى يسير هذا التكرار ؟ باستمراره تزداد تراكيز ذرات الكلور وجذور



المعوقات أو المشبطات Inhibitors :

لماذا أعاق الأوكسجين هذا التفاعل لفترة من الزمن ؟ لأنه معيق !

يستطيع الأوكسجين أن يتفاعل مع جذر المتيل المتشكل معضياً جذراً حراً جديداً هو : $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$. هو جذر حراً أقل نشاطاً بكثير من $\text{CH}_3\cdot$ ، كما لا يمكنه الاستمرار بالسلسلة كجذر متيل . فالأوكسجين يمثل هذا الارتباط مثل جذور المتيل الحرة عن القيام بوظيفتها في نمو السلسلة وهذا سبب إبطاء التفاعل . إلا أنه بعد انتهاء ارتباط كل الأوكسجين الموجود في الوسط على النحو السابق . تتكسر جذور المتيل الجديدة من الاستقرار بالتفاعل المعتاد لعدم وجود المعيق ، ويعود عندها التفاعل لسرعته الطبيعية .

تدعى المواد التي تطبق أو توقف تفاعل ، حتى لو وجدت بكميات قليلة ، بمعوقات أو مشبطات . وتدعى لفترة التي تحمل خلالها الإعاقة قبل أن يستمر التفاعل بسيره الطبيعي بفترة التشبيط أو فترة الإعاقة .

تميز المعوقات ، المضافة بكميات قليلة ، للتفاعلات التسلسلية من أي نوع ، وتساعد في تحديد طبيعة وخواص التفاعلات المتسلسل . يستخدم الأوكسجين عادة لإعاقة الجذور الحرة .

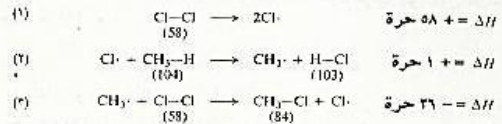
هل لديك إثبات أن ما قلناه هو بالفعل ما يحصل في وقع الأمر ؟ ما الذي

يثبت صحة آلية السابقة ؟

ما هو جوهر ولب الموضوع في هذه الآلية ؟ إنه تشكل ذرات الكلور الأولى التي بدأت هذا التفاعل المتسلسل . ليس كذلك ؟ إذاً كان هذا صحيحاً فإن توليد ذرات الكلور الأولى بأي طريقة كانت ، سيؤدي إلى حدوث هذا التفاعل وإلى تشكل هذه النواتج . لنحاول إذن أن نجد طريقة أخرى غير الضوء أو التسخين لتوليد ذرات الكلور الأولى ، وتدعى هل سيتشكل عندها التفاعل السابق المتسلسل أو لا ؟

- ٥٨ -

أخرى ΔH يملك إشارة سالبة (في حال التفاعلات الماصة للحرارة ، يزداد المحتوى الحراري للجزيئات وبالتالي تنك ΔH إشارة موجبة) . المقدار الحسابي - ٢٥ حرة هو محصلة لكل التفاعل ، ولكن يمكننا حساب مقدار ΔH لكل مرحلة من مراحل التفاعل السابق . كالآتي :



نأمل هذه المعادلات . من الواضح الآن أن هذا التفاعل رغم كونه ناشر للحرارة ككل ، إلا أنه يتم في درجات الحرارة العالية لأن مرحلة بدء السلسلة والتي بدونها لا يبدأ التفاعل ، كما ترى ، شديدة الامتصاص للحرارة وتم فقط في درجات الحرارة العالية . بعد تشكل ذرات الكلور الأولى فإن مرحلة نمو السلسلة ناشرة للحرارة وتم بسهولة مادامت السلسلة لم تنقطع . إذن انفكك جزيئات الكلور هو العتبة الضرورية اجتيازها قدرورياً قبل نشوء المراحل الأسهل .

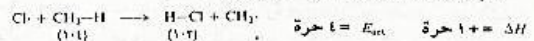
من المعروف حتى الآن ، أن التفاعل الناشر للحرارة يتم بسهولة - أي بسرعة كافية في درجات الحرارة الاعتيادية . في الوقت نفسه فإن التفاعل الماص للحرارة أصعب ، أكثر بطأً ويتم في درجات الحرارة العالية .

هذه العلاقة بين ΔH وسرعة التفاعل صحيحة ومفيدة .

طاقة التنشيط Energy of activation :

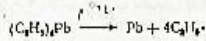
إنها صفة قدرورية أخرى أكثر علاقة بسرعة التفاعل . نلتمهما لا يدل لنا من أن تدخل في مجرى تفاعل كيميائي بشكل واضح :

نعود لمثال نفسه - مهاجمة ذرة الكلور لجزيئات الميثان :



- ٦٠ -

يمكن لرباعي تيل الرصاص $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ أن يتفكك بدرجة ١٤٠ م إلى معدن الرصاص وجذور الأيتيل الحرة :



إذا هاجمت جذور الأيتيل الحرة جزيئات كلور ستولد ذرات كلور دون الحاجة لضوء أول ٤٠٠ م :



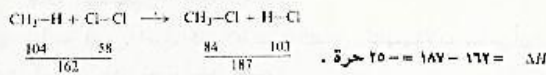
وبالتالي لو وضعنا الميثان وجزيئات الكلور مع قليل من رباعي ايتيل الرصاص في درجة ١٤٠ (وليس ٢٥٠ - ٤٠٠ م) ، يجب أن نحصل على نفس النتائج السابقة . وهذا بالفعل ما حصل . تبين أنه يكفي ٠.٢ % من رباعي ايتيل الرصاص لإتمام هذا التفاعل المتسلسل وبشروط اللطف .

حرارة التفاعل :

يجب أن نأخذ بعين الاعتبار في كل تفاعل ، تغيرات الطاقة خلال مجرى التفاعل ، لأنه العامل المحدد لكون التفاعل سيم أو لا ، وبسرعة أم ببطء .

نعمد لحساب تغيرات الطاقة على طاقة تفكك الروابط . انظر كيف :

عندما نحول الميثان إلى كلور المتيل انفكك رابطتان هما CH_3-H و $\text{Cl}-\text{Cl}$. يحتاج انفككهما (عد للجداول السابق لطاقة تفكك الروابط) إلى $104 + 58 = 162$ حرة / جزيء . وتشكلت رابطتان جديدتان هما : $\text{H}-\text{Cl}$ و CH_3-Cl ، مما يحرر طاقة قدرها : $103 + 84 = 187$ حرة / جزيء :



وفق المعادلة يتحرر من كل جزيء ميثان يتحول إلى كلور المتيل ٢٥ حرة / جزيء . فالتفاعل إذن ناشر للحرارة exothermic reaction ، عندما تنتشر حرارة ، ينخفض المحتوى الحراري للجزيئات نفسها . وبالتالي تبذل المحتوى

- ٥٩ -

إنه تفاعل بسيط ، يتم في الطور الغازي وبهذا لا يتعقد بوجود محلول . يتم بتأثير ذرة على أبسط جزيئة عضوية . بغض النظر عن هذا ، سنحاول توضيح الوضع العام الأساسي الذي يمكنك تعميمه على أي تفاعل :

ما هو الضروري كي يتم هذا التفاعل ؟

١ - من الضروري أن يتم التصادم بين ذرة الكلور وجزيء الميثان . تظهر القوى الكهربية المتبادلة بالمسافات القليلة جداً . لذلك فإن رابطة الكلور بالهيدروجين تنشأ فقط عندما تكون الذرات متقاربة جداً (شرط) .

٢ - يجب أن يكون التصادم مجدياً . ويكون ذلك عندما تتحرر كمية دنيا من الطاقة محددة . وفق المعادلة السابقة $\Delta H = 1 + 103 = 104$ حرة أي الحاجة إلى ١ حرة إضافية كي يحصل التفاعل . ولكن ليس هذا ما يحدث ! انفكك رابطة وتشكل رابطة ليس تماماً عملية تبادل هكذا . والطاقة المنحرة من عملية ليست لوحدها كافية لعملية أخرى ، فقد ثبت بالنجربة أنه كي يتم هذا التفاعل يجب تزويده ليس بـ ١ حرة وإنما بـ ٤ حرة / جزيء ! تحققت التصادمات الجديدة .

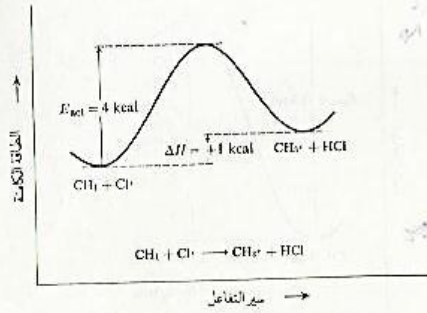
تدعى الكمية الدنيا من الطاقة ، التي يجب أن تتحرر عند التصادم لكي يتم التفاعل « طاقة التنشيط » ويرمز لها بـ E_{act} .

منبع هذه الطاقة هو الطاقة الحركية للذرات المتحركة .

أغلب التصادمات في الوسط تعطي طاقة أقل من تلك العتبة المطلوبة وذلك هي تصادمات غير مجدية . لأن الذرات تتبعثر في اتجاهات مختلفة ؛ وقطع التصادمات القوية للذرات التي إحداها أو كلاهما تتحرك بسرعة سبدي الطاقة الكافية ليده التفاعل . في مثلنا المعطى تصادم من ٤٠ تصادم في درجة ٢٧٥ م يعطي الطاقة الكافية للوصول للعتبة اللازمة للتفاعل ، أي التصادم المجدي المعطى E_{act} .

٣ - يجب أيضاً أن يتم التصادم عندما تكون الذرات « موجهة » بالشكل اللازم ؛ في لحظة التصادم بين ذرة الكلور وجزيء

- ٦١ -



نقطة البداية هي مستوى الطاقة الكامنة لجزيئة الميثان وذرة الكلور . تبدي هذه الدقائق نتيجة حركتها ، طاقة حركية بالإضافة للكامنة . تختلف كمية الطاقة الحركية لزوج دقائق عن غيرها ، لأن سرعة تحركها ليست واحدة . تصادم الدقائق فتتحول الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة . بهذه الزيادة في الطاقة الكامنة يبدأ التفاعل . يتحول كمية كافية من الطاقة الحركية نصل إلى قمة المنحني . تعود الطاقة الكامنة بالعكس لتتحول إلى طاقة حركية فنبدأ بالانحدار حتى يصل مستوى الطاقة الكامنة لنواتج التفاعل . تحوي النواتج طاقة كامنة أكثر قليلاً مما هي عليه للمواد المتفاعلة ، فنجد أنفسنا بمستوى طاقة أعلى قليلاً من الذي تركناه .

تتطير الدقائق الجديدة في كافة الاتجاهات . وما دامت تتحرك أسرع من الدقائق التي تشكلت منها يلاحظ ارتفاع في الحرارة . تعطي هذه الحرارة للوسط المحيط .

نتنقل الآن إلى التفاعل مع البروم ولاحظ الشكل التالي :

- ٦٢ -

سترى أن سرعة تفاعل تتعلق بارتفاع المنحني أي بـ E_{act} ، وليس بالفرق بين مستوى البدء ومستوى النهاية ΔH .

في التفاعلات الماصة للحرارة يجب أن يكون E_{act} على الأقل بقدر ΔH .

سرعة التفاعل :

قلنا أن التفاعل الكيميائي يتم نتيجة التصادمات الجديدة للجزيئات ذات التوجيه الملائم .

تحدد سرعة التفاعل ، بالتالي ، بالسرعة التي تتم بها هذه التصادمات الجديدة (المبدئية للطاقة الكافية كمتبة دنيا ، بالمعطية E_{act}) ، وبعده هذه التصادمات الجديدة التي تتم خلال كل ثانية في كل ١ مليلتر من الوسط المتفاعل . أي يمكن التعبير عن سرعة التفاعل كنتيجة لهذه العوامل . وكل شيء يؤثر على هذه العوامل سيؤثر بالتالي على سرعة التفاعل :

(يدعى الرقم المعبر عن احتمال تصادمات الدقائق ذات التوجيه الملائم بعامل الاحتمال) .

عدد التصادمات = العدد الكلي لتصادمات × عدد التصادمات الجديدة × عدد التصادمات ذات المبدئية في ١ مل في ١ ثا
السرعة = تواتر التصادم × عامل الطاقة × عامل الاحتمال (أو عامل التوجيه)

أ. تواتر التصادم :

ويتعلق بالأمر لتالية :

- ١ - على أي قرب تتواجد الدقائق ، أي يتعلق بالتركيز أو الضغط .
- ٢ - حجم هذه الدقائق .
- ٣ - بأي سرعة تتحرك . وهذا يتعلق بوزن الدقائق وبدرجة الحرارة . غير

- ٦٥ -

الميثان يجب أن يكون جزيء الميثان موجهاً بحيث يقع هيدروجينه ضمن القوة الضاربة للتصادم كي يحصل التفاعل . وفي مثلنا صدمة من ثنائي صدمات تملك مثل هذا التوجيه الملائم واللازم للتفاعل .

يتطلب التفاعل الكيميائي التصادم المبدئي للطاقة الكافية E_{act} ، للجزيئات ذات التوجيه الملائم .

طاقة التنشيط ضرورية لكل تفاعل فيه انفلاك للروابط ، حتى للتفاعلات الناعمة للحرارة (نتيجة لتشكل الروابط ، تحرر للطاقة أكبر من تلك التي يتطلبها فك الروابط) .

بيننا تفاعل البرومة تفاعل ماص للحرارة :

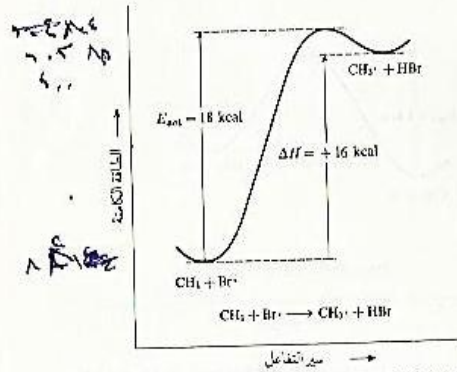


يتطلب لفنلاك رابطة CH_3-H ١٠٤ حرة كما مر ، إلا أن تشكل $H-Br$ يحرر ٨٧ حرة / جزيء فقط ؛ لو فرضنا أن هذه الطاقة كلها ذهبت لفك الرابطة الأولى فإنها لا تكفي ، نحتاج على الأقل لـ ١٦ حرة إضافية تحصل عليها من التصادم . بكميات أخرى : في تفاعل ماص للحرارة يجب أن تكون طاقة التنشيط E_{act} على الأقل مثل ΔH . وفي مثلنا مع البروم طاقة التنشيط E_{act} ١٨ حرة ضد ما أكثر من ΔH (١٦ حرة) .

سير تفاعل . تغيرات الطاقة :

يمكنك متابعة تغيرات الطاقة على أشكال كالتالية ، حيث مثل سير التفاعل يخط أفتي يبدأ من المواد المتطلق منها في التفاعل من اليسار نحو النواتج إلى اليمين . يمكنك متابعة الطاقة الكامنة (كل الطاقة عدا الحركية) بارتفاع المنحني . انظر للشكل التالي :

- ٦٢ -



يجري هذا التفاعل كسابقه إنما نصل لقمة أعلى وننتهي بمستوى أعلى . الزيادة في الطاقة الكامنة - تناقص موافق في الطاقة الحركية ، أكبر بكثير مما هو عليه في الكورة السابقة . الطاقة الكامنة لنواتج التفاعل أكبر مما هي للمواد الداخلة في التفاعل ، فالمستوى القدروي النهائي أعلى من مستوى البدء . فالطاقة الحركية للدقائق الجديدة أقل مما للدقائق التي شكلتها (إذن حركتها أبطأ ؛ لذلك يلاحظ انخفاض في درجات الحرارة نتيجة امتصاص الحرارة ؛ التي لا بد من أخذها من الوسط المحيط .

في أي تفاعل ، كثير من التصادمات المشككة لطاقة ، قليلة جداً لا تكفي للوصول إلى قمة المنحني ؛ هذه التصادمات غير مجددة وتبقينا في المستوى الأصلي ، وتبقي طاقة الجملة دون تغيير . وكثير من التصادمات تعطي كمية الكافية من الطاقة إلا أنها تتم عندما الجزيئات تكون موجهة بالشكل غير الملائم ، تزداد عندها طاقة الجملة المتفاعلة إلا أن التفاعل لا يتم بالاتجاه المطلوب .

الفرق بين مستوى البدء ونهاية التفاعل ، هو طبعاً ΔH . الفرق بين مستوى طاقة المواد الداخلة في التفاعل وقمة المنحني هو طاقة التنشيط E_{act} .

- ٦٢ -

التركيز والحرارة ماذا يحصل ؟ تغير السرعة ، لماذا ؟

لأنه يزيد التركيز يزيد تواتر التصادم ، ويزيد الحرارة يزداد تواتر التصادم ويزداد عامل الطاقة لدرجة كبيرة نهمل معها تأثير الحرارة على تواتر التصادم .

حجم الجزيئات ووزنها خاص بكل تفاعل ولا يمكن تغييرها . ورغم أنها تختلف كثيراً من تفاعل إلى آخر ، إلا أن هذا الاختلاف لا يؤثر على تواتر التصادم ؛ لماذا ؟ لأن الوزن الأكبر يجعل الدقيقة أقل حركة وبالتالي سيؤدي ذلك إلى انخفاض تواتر التصادم . إلا أن الدقيقة الأثقل وزناً ، عادة ، أكبر حجماً - والحجم الأكبر يؤدي إلى تواتر تصادم أكثر ، فأحد العاملين يلغي تأثيره تأثير العامل الثاني .

ب- عامل الاحتمال :

يتعلق بالشكل الفراغي للذرات ، وبطبيعة التفاعل الكيميائي ، ولا يختلف كثيراً للتفاعلات المتشابهة^(٥) .

ج- عامل الطاقة :

أهم عامل محدد لسرعة التفاعل ، هو عدد التصادمات المبدية للطاقة اللازمة . يتعلق هذا العامل بدرجة الحرارة ، ويمكن التحكم بها ؛ وبطاقة التنشيط المميزة لكل تفاعل .

فذلك جزيئات مركب معين ، في درجة حرارة معطاة ، متوسط سرعة ، وتبهر الجملة بطاقة حركية وسطى . الجزيئات تتحرك بسرعات متفاوتة بعضها أسرع وبعضها أبطأ من هذا المتوسط . يمكن التعبير عن العلاقة بين طاقة التنشيط وعدد التصادمات المبدية كما يلي :

$$k = E_{act} \cdot e^{-E_{act}/RT}$$

(٥) ليست الطاقة الحركية ، للذرات المتحركة هي المنبع الوحيد للطاقة الضرورية لتفاعل . يمكن لطاقة أن تستعمل أيضاً من حركة الذرات داخل الجزيء نفسه . لذلك يؤخذ عامل الاحتمال بعين الاعتبار ، تغير الذرات الأخرى أثناء التصادم ، بالإضافة لتلك الذرات السامة في التصادم .

حيث $E = 2,718$ (أساس اللوغاريتم الطبيعي) .

$R = 1,987$ (ثابت الغازات) .

$T =$ درجة الحرارة المطلقة .

وباستخدام P لعامل الاحتمال و Z لتواتر التصادم تصبح معادلة سرعة تفاعل كما يلي :

$$PZ e^{-E_{act}/RT} = \text{سرعة التفاعل}$$

١ - تبين هذه العلاقة أن تغيراً ولو ضئيلاً في E_{act} يؤثر بقوة على عدد التصادمات المبدية وبالتالي على سرعة التفاعل . باراقفاج E_{act} يتناقص عدده التصادمات المبدية :

- في درجة حرارة 270°C من مليون تصادم ١٠٠٠٠ تصادم مجدي إذا $E_{act} = 0$ حرارة ، و ١٠٠ تصادم مجدي إذا $E_{act} = 10$ حرارة ، وتصادم واحد مجدي إذا $E_{act} = 15$ حرارة . هذا يعني (بتأثير الشروط الأخرى) أن التفاعل الذي يملك طاقة تنشيط $E_{act} = 5$ حرارة سيتم ١٠٠ مرة أسرع من التفاعل الذي يملك طاقة تنشيط $E_{act} = 10$ حرارة ، و ١٠٠٠٠ مرة أسرع من التفاعل الذي $E_{act} = 15$ حرارة .

٢ - كما يؤدي ازدياد درجة الحرارة إلى زيادة عدد التصادمات المبدية وبالتالي زيادة سرعة التفاعل . تقود العلاقة الأسية السابقة ، من جديد ، إلى تغير كبير في سرعة التفاعل :

- يؤدي رفع درجة الحرارة من 250°C إلى 300°C إلى زيادة في سرعة التفاعل إلى ٥٠٪ إذا $E_{act} = 5$ حرارة ، إلى ضعف السرعة إذا $E_{act} = 10$ حرارة ، وإلى ثلاثة أضعاف السرعة إذا $E_{act} = 15$ حرارة . يؤدي ازدياد E_{act} إلى ازدياد تأخير تغيرات الحرارة .

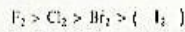
كنتيجة نهائية : لزيادة سرعة تفاعل يمكن استخدام أي عامل من العوامل المحددة لسرعته . إما برفع درجة الحرارة ، أو بزيادة تركيز الكواشف ، أو

الاختلاف في بنية الجزيئات .

لا ننس أن هذا للتفاعلات المتقاربة جداً حيث أهمل عامل تواتر التصادم وعامل الاحتمال .

سبب اختلاف فعالية المألوجينات مع المتان :

مرمك أن الترتيب لفعالية المألوجينات مع المتان كالآتي :



وحسب ما مر أصبح واضحاً لديك ازدياد فعالية الكلور عن البروم . نظرح الآن التساؤل التالي : لماذا لا يتفاعل اليود مع المتان ؟

باعتبار أن E_{act} مقياس فقط لبعض التفاعلات التالية ، سنحاول التفسير والإجابة على ضوء ΔH لكل من مراحل المثلثة الثلاث . لذلك نعود إلى طاقة تفكك الروابط ونحسب ΔH :

	X = F	Cl	Br	I
(١) $X_2 \rightarrow 2X\cdot$	$\Delta H = +38$	+38	+46	+36
(٢) $X\cdot + CH_4 \rightarrow HX + CH_3\cdot$	-32	+1	+16	+33
(٣) $CH_3\cdot + X_2 \rightarrow CH_3X + X\cdot$	-70	-26	-24	-20

نبدأ بمرحلة (١) : مرحلة انفكك جزيئة هالوجين إلى ذرتين . يمكن القول في هذه الحالة أن ΔH مساوية E_{act} . لاحظ أن الكلور يملك أكبر E_{act} إذن يجب أن يتفكك أيضاً الجميع . لليود أقل E_{act} وبالتالي يجب أن يتفكك جزيء اليود إلى ذرتين أسرع الجميع ! إذن ليست هذه هي المرحلة المحددة للفعالية وفق الترتيب السابق .

مرحلة (٢) : وهي هجوم جذر المثيل على المألوجين . إنه تفاعل ناشر للحرارة لكل المألوجينات و ΔH واحدة تقريباً للكلور والبروم واليود . E_{act} في هذه التفاعلات ضئيلة من المحتمل أنها أقل من ١ حرارة .

وقد أثبت أن اليود يتفاعل مع جذر مثيل مستحصل بطريقة أخرى ، كالسرخين مع رباعي مثيل الرصاص . حتى أحياناً يستخدم اليود كمصيدة أو

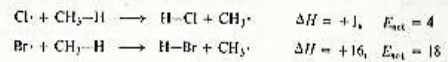
تخفيض E_{act} .

السرعات النسبية :

أصبحت الآن تعرف أن :

$$\text{سرعة تفاعل} = \text{تواتر التصادم} \times \text{عامل الطاقة} \times \text{عامل الاحتمال}$$

بتفاوت تفاعلان بالسرعة نتيجة اختلاف أحد أو كل هذه العوامل . لنقارن بين قابلية تفاعل كل من ذرات الكلور وذرات البروم مع المتان . أي مقارنة سرعة تفاعلين متقاربين في شروط متائلة :



درجة الحرارة والتركيز واحدة . ننظر لعامل تواتر التصادم : أي تغيير فيه يكون نتيجة اختلاف الحجم أو الوزن للذرات المتفاعلة :

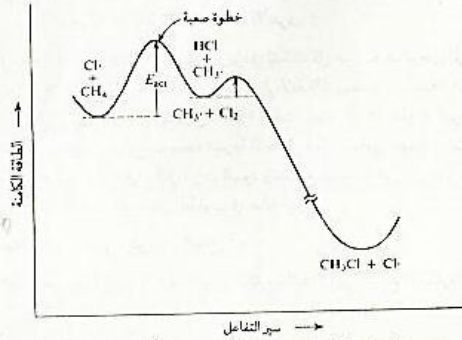
صحيح ذرة البروم أثقل وأكبر من ذرة الكلور ولكن كما مر معنا قبل قليل بأن هذين العاملين يلغي تأثير أحدهما الآخر .

ننتقل لعامل الاحتمال . مادام التفاعل متشابهان فهذا العامل متائل لكليهما . وثبتت التجربة فعلاً أن تصادم واحد من ثمانية تصادمات مع المتان فملك التوجيه الملائم سواء كانت ذرة كلور أو ذرة بروم . إذن ليس هو السبب في اختلاف قابلية التفاعل .

بقي لنا عامل الطاقة . في درجة حرارة معينة ، يتعلق عدد التصادمات المبدية أي التصادمات المبدية للطاقة اللازمة ، بمقدار هذه الطاقة ، أي يتعلق بطاقة التنشيط E_{act} ، $E = 4$ حرارة للتفاعل مع الكلور و ١٨ حرارة للتفاعل مع البروم . ورأيت أن مثل هذا الاختلاف في E_{act} يؤدي إلى اختلاف كبير في عامل الطاقة ، كما سبق ، وبالتالي على سرعة التفاعل .

إذن تختلف فعالية الكلور عن البروم في تفاعله مع المتان فقط نتيجة الاختلاف في E_{act} . ويمكن لهذا الاختلاف ، في كثير من الحالات ، أن يوضح

النشر لدرجة حرارة ΔH - ١٠٢ حرة . وصعوبة التحكم في الحرارة المنتشرة أحد أسباب صعوبة التحكم في الفلورة .
انظر إلى هذا المنعني :



من مرحلتي نو التسلسلة تم مرحلة (٢) بصعوبة أكثر من مرحلة (٣) : تفاعل جذور التمثيل في (المرحلة ٣) المشككة بسهولة مع أي هالوجين . وتتحدد سرعة التفاعل ككل بسرعة تشكل جذور التمثيل :

- ١ - تنتزع ذرات الفلور هيدروجين المثان مولدة جذور التمثيل بسرعة .
 $E_{act} = ١$ حرة لذلك تم الفلورة بسرعة .
 - ٢ - لا تعيش ذرات اليود وبالتالي لا تستطيع انتزاع هيدروجين المثان وتشكيل جذور التمثيل لذلك لم تتم اليودنة .
- قيم E_{act} للمرحلة ٢ تتغير تبعاً لتغيرات ΔH . لأن هذه المرحلة هي لكل الهالوجينات عبارة عن الفكك نفس الرابطة وهي CH_3-H . فالاختلاف في ΔH يعكس اختلاف طاقة تفكك روابط : هالوجين - هالوجين .

- ٧١ -

كاستقبال للجذور الحرة عند دراسة آليات التفاعل . (ذو المرحلة ٣) ليست هي السبب أيضاً في الاختلاف الملاحظ للفعالية .

بقي لدينا مرحلة (٢) : وهي نزع ذرة الهالوجين لهيدروجين من المثان . لاحظ التفاوت الكبير في مقادير ΔH . تفاعل ذرة الكلور يملك E_{act} غير كبيرة تساوي ٤ حرة . تفاعل ذرة البروم ماض للحرارة ، أبعد احتمال يجب أن تكون E_{act} معادلة لـ ΔH أي ١٦ حرة وهي في واقع الأمر ، كما مر ، ١٨ حرة . وبالتالي في درجة حرارة معينة سيكون عدد التصادمات الجديدة للكلور مع المثان أكبر بكثير منها للبروم مع المثان (في درجة ٢٧٥ م هي تصادم من ٤٠ للكلور ومن ١٠ مليون للبروم) أي ستصدم ذرة البروم في الوسط بجزيئات مثان كثيرة قبل أن تحقق التصادم الجدي وتتزع ذرة الهيدروجين من المثان . بينما نسبياً تصدم ذرة الكلور بعدد غير كبير . لذلك يمكن لذرة البروم خلال هجومها الطويل على جزيئة المثان وقبل أن تحقق تصادمها الجدي ، أن تقابل دقائق أخرى أقل تواجداً (ذرات هالوجين أخرى ، أو جذور ميثيل) أو قد تترن من قبل وعاء التجربة وبالتالي ستكون دورات التسلسل (التكرار) أقل مما هي عليه للكلور . وفعلاً أثبتت التجارب أن متوسط التكرار للكلورة عدة ألاف أما للبرومة فهو أقل من ١٠٠ . مع أن ذرات البروم تتشكل أسرع (مرحلة ١) من ذرات الكلور لتسدي E_{act} مرحلة (١) ، إلا أن البرومة أبطأ وتؤدي لقصر تكرار التسلسل .

تفاعل اليود مع المثان ، تفاعل ماض للحرارة . لا يمكن أن تكون E_{act} أقل من ٢٢ حرة . مع هذه الكمية من طاقة التنشيط يترتب على ذرة اليود أن تصطدم بعدد هائل من جزيئات المثان (١٠ في ٢٧٥ م) قبل أن تحقق التصادم الجدي وتحقق E_{act} طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل . وتكون ذرات اليود لا تعيش طويلاً . فيجمع تشكل جزيئات يود . صحيح أن ذرات اليود تشكل بسهولة إلا أنها لن تعيش حتى انتزاع الهيدروجين من المثان . وهذا لاقتم اليودنة .

لاحظ الرابطة F-F إنها رابطة ضعيفة انفككها سهل . فذرات الفلور تتشكل أسرع من ذرات الكلور . تفاعل الفلورة يتم بتكرار أطول . وتفاعل ككل شديد

- ٧٠ -

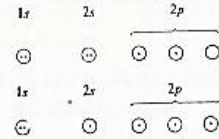
بقي أمامنا غموض واحد يتطلب التوضيح . اعتمادنا على أن $E_{act} = ٣٣$ حرة (مرحلة ٢) وهي كبيرة جداً ، كي يتم التفاعل بين ذرات اليود والمثان . ولكن كل تفاعل هلجنة ، في المرحلة (١) أيضاً يملك طاقة تنشيط E_{act} كبيرة ! إذن لماذا في حالة اليود لم يستمر التفاعل واليودنة لم تتم . بينما في الهلجنة يعقب مرحلة (١) مرحلة (٢) و (٣) ويستمر التفاعل للهالوجينات الأخرى ؟

لأن تفاعل الهلجنة تفاعل متسلسل . ويؤدي تفكك كل جزيئة هالوجين إلى نشوء كثير من جزيئات ميثيل هالوجين . فحق لو تم الانفكك ببطء في المرحلة (١) فإن التفاعل ككل سيتم بسرعة . بينما المرحلة (٢) ذات $E_{act} = ٣٣$ حرة في اليود هي مرحلة نو التسلسل ، وإذا تم ببطء فسرعة التفاعل ككل ستكون بطيئة بحيث يحصل تلاقى الجذور الحرة أي تلاقى ذرات اليود وتنقطع التسلسل دون أن تنمو . وبالتالي لا يحصل التفاعل التسلسل المطلوب في حالة اليود .

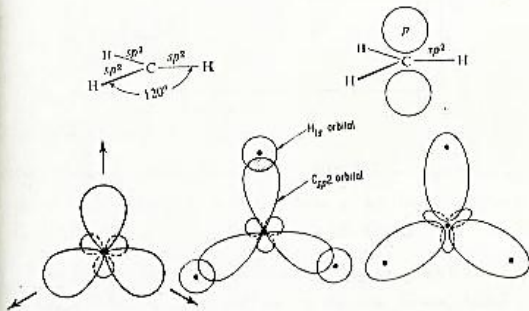
بنية جذر الميثيل . كربون تهجين sp^3 :

ما هو جذر الميثيل CH_3 ؟ كيف تتوزع إلكتروناته ؟ أين يتوضع الإلكترون العازب ؟ (جابتنا على جذر الميثيل تشمل أي جذر حر حتى المعقد منها .

يقوم كربون جذر الميثيل بتحقيق تهجين sp^3 . يتداخل مدار $2s$ مع مدارين $2p$ من ذرة الكربون المهجنة ، امتزاج ثلاثة مدارات متفاوتة في الطاقة ينتج ثلاثة مدارات متعادلة متكافئة كل منها sp^3 . تتوضع بأبعد ما يمكن عن بعضها (مبدأ الاستبعاد لبولي) وبأكبر توجيه فراغي (أكبر من توجيه مدار p أو مدار s) في مستوى نواة الكربون المركزية وفق مثلث متساوي الأضلاع وتوجه المدارات المهجنة نحو زواياها بزواياها بين كل مدارين هجينين 120° .



لتحقيق التنظية العظمى بين كل مدار هجين sp^3 ومدار s الكروي لذرة هيدروجين ، يجب أن تتوضع ذرات الهيدروجين الثلاث وفق رؤوس المثلث المتساوي الأضلاع على امتداد محاور مدارات sp^3 المهجنة .
أين الإلكترون العازب ؟ إنه على مدار p الذي لم يساهم في التهجين والتوضع عموماً على مستوى روابط σ المشتركة بين الكربون والهيدروجين أي عمودياً على مستوى النوى :



لم تترك حسابات الكم (الكوانتا) مجالاً لتأكيد هذا التوضع عن التوضع المرمرى المقترح . إلا أن الدراسات الطيفية أثبتت هذا التوضع .

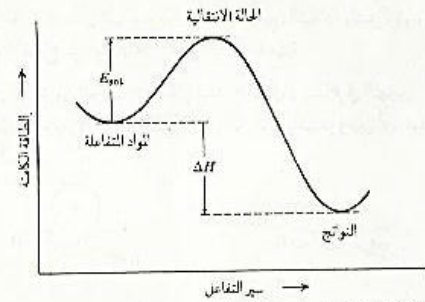
- ٧٢ -

- ٧٢ -

الحالة الانتقالية :

يم التفاعل الكيميائي بانتقال تدريجي ، دون توقف ، من المواد الداخلة في التفاعل إلى المواد الناتجة عنه . ووجد أنه من المفيد اعتبار ترتيب الذرات في المرحلة الانتقالية كالوأيها جزيئات حقيقية فتدعى مثل هذه البنية الانتقالية : الحالة الانتقالية .

توافق طاقة الحالة الانتقالية قمة المنحني في المخطط التالي :



فالتفاعل عادة هو :

(مواد متفاعلة) مواد داخلة في التفاعل ← حالة انتقالية ← مواد ناتجة عن التفاعل (نواتج نهائية) و ΔH هو الفرق في الطاقة بين المواد المتفاعلة والناتج . أما E_{act} فهو الفرق في الطاقة بين المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية .

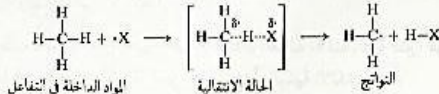
أي عامل يؤدي إلى استقرار الحالة الانتقالية - بالمقارنة مع المواد المتفاعلة - سيخفض طاقة التنشيط E_{act} . بشكل عام ؛ أي عامل يخفض قمة منحنى الطاقة ، يخفض العتبة العامة اللازم قهرها في سير التفاعل . والاستقرار للحالة الانتقالية هو الأساس لبحث فعالية أي تفاعل .

تملك الحالة الانتقالية توزع مؤقت للذرات ، بأعلى طاقة كامنة ، وبالتالي

- ٧٤ -

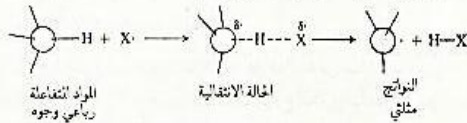
لا يمكن عزلها ودراستها فكيف تحدد بنيتها ؟

لتوضيح تنظر للحالة الانتقالية الناتجة عن نزع تقوم به ذرة الهالوجين لذرة هيدروجين من الميثان ؛ رابطة كربون - هيدروجين في طريق الانفكك ، رابطة هيدروجين - هالوجين في بداية التشكل ولكن الأولى لم تنفك والثانية لم تتشكل :



تشير الخطوط المنقطعة إلى انفكك جزئي أو تشكل جزئي لرابطة .

ما هو التوزيع الفراغي لمجموعة الميثيل عند هذه الحالة الانتقالية ؟ كربون الميثان من نمط تهجين sp^3 ؛ كربون جذر الميثيل - الناتج النهائي - تهجين sp^2 ؛ كربون الحالة الانتقالية ، هنا ، وسطاً من التهجينين ، ومجموعة الميثيل جزئياً ، وليس كلياً ، مسطحة ؛ وزوايا التكاثر أكثر من $109,5^\circ$ وأقل من 120° :



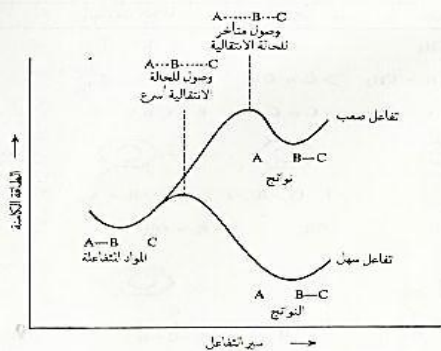
أين الإلكترون العازب ؟ في المواد الداخلة في التفاعل موجود في الكور ، وفي الناتج موجود في جذر الميثيل ، أما في الحالة الانتقالية فهو حصة مشتركة بينها رمز لها بإشارة δ . استلمت مجموعة الميثيل ، جزئياً ، الإلكترون العازب الذي ستملكه في الناتج النهائي ، كبدية لحواص الجذر الحر الذي ستتحول إليه .

فهي نواتج انتقالية من حيث الوقت ومن حيث البنية . ولكن ليست كل الحالات الانتقالية هي انتقالية أو وسيطية بالبنية . (ستر على حالة كربون مرحلة انتقالية بحس روابط ، في المشتقات الهالوجينية) .

الفعالية في الحالة الانتقالية :

يتحقق تشابه للحالة الانتقالية والنواتج النهائية في التفاعلات التي يتشكل

- ٧٥ -



١ - التحليل العنصري الكيفي . أي ماهي العناصر التي تسدخل في تركيب الجزيئة .

٢ - التحليل العنصري الكمي - تحديد كمية ذرات العناصر المكونة للجزيئة .

٣ - تحديد الوزن الجزيئي . وهو بالإضافة للوزن التجريبي السابق بين الكمية الحقيقية للذرات المختلفة .

دراسة كل من البنود السابقة ضروري ولكن لا يتسع وقت المقرر لأكثر من هذا التعداد .

الوظيفة العضوية :

يقسم هذا العدد الضخم من المركبات العضوية إلى صفوف تبعاً لبنيتها . ويؤدي هذا التصنيف إلى صفوف مركبات يتشابه فيها الصف الواحد بالخواص الفيزيائية والكيميائية لعلاقتها مع البنية كما درست . إلا أنه يمكن للخواص أن تتغير قليلاً في الصف الواحد تغيراً يتناسب مع التغيرات الطفيفة في البنية بين الأفراد .

- ٧٧ -

فيها جذور حرة ، أو إشارة كربونيم أو إشارة كربانيم . ولكن إلى أي حد سيكون هذا التشابه ؟

تذكر مايلي ؛ بازدياد طاقة التنشيط E_{act} (في التفاعلات المتماثلة) يتأخر الوصول إلى الحالة الانتقالية . وأن اختلاف توزيع الإلكترونات يؤدي إلى اختلاف في البنية وهذا يتوافق مع اختلاف في الطاقة .

عندما تكون E_{act} منخفضة لا تختلف الحالة الانتقالية كثيراً عن المواد الداخلة في التفاعل ، بالطاقة ومن المهمل أيضاً بالبنية الإلكترونية .

نزع ذرة الكلور لهيدروجين من الميثان تفاعل شديد النشاط ويملك E_{act} منخفضة . وبالتالي الوصول إلى الحالة الانتقالية سيكون مبكراً . وكما سبق أعلاه فإن بنية الحالة الانتقالية تحوي كربوناً لا يزال تقريباً وفق رباعي الوجوه ، فمجموعة الميثيل لم تبد بعد صفة الجذر الحر .

عندما تكون E_{act} عالية ، تختلف الحالة الانتقالية كثيراً عن المواد الداخلة بالتفاعل ، بالطاقة وبالبنية الإلكترونية .

نزع ذرة البروم لهيدروجين من الميثان أقل فعالية من سابقه ، ويملك E_{act} عالية جداً والحالة الانتقالية قريبة بترتيبها وتوزيع الكتلوناتها من النواتج النهائية وكربونها قريب من البنية الثلاثية ، فمجموعة الميثيل فيها بدأت بإبداء صفة الجذر الحر - الناتج النهائي - إلى درجة معتبرة .

عند هجوم كاشف شديد الفعالية ، تلمح الحالة الانتقالية للتوافق مع المواد الداخلة في التفاعل . بهجوم كاشف أقل فعالية تتوافق الحالة الانتقالية مع المواد الناتجة عن التفاعل . لاحظ الشكل في الصفحة ٧٧ .

التصنيف الجزيئية

قبل كتابة صيغة بنوية مركب نحتاج إلى معرفة صيغته الجزيئية . فكيف نحصل على المعلومات التي تساعدنا في هذه الغاية ؟

- ٧٦ -

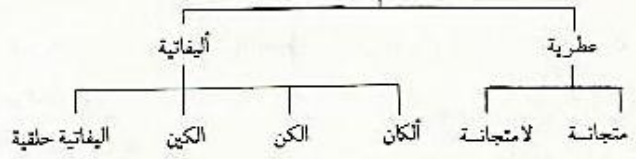
$-NH_2$	$R-NH_2$	أولية الأمينات
$>NH$	R_2-NH	ثانوية الأمينات
$>N$	R_3-N	ثالثية الأمينات
$CH_3-C \equiv N$	$R-C \equiv N$	النتريلات
	$(Ar)-R-NO_2$	مركبات نيترو
مركبات الكبريت : ١٦		
CH_3-SH	$R-SH$	الثيولات
$CH_3-S-CH_2CH_3$	$R-S-R$	السلفيدات
CH_3-S-CH_3	$R-S-S-R$	ثنائي سلفيد
$CH_3-SO_2-CH_3$	$R-SO_2-R$	السلفونيك
CH_3-SO_2OH	$R-SO_2-OH$	حموض السلفونيك

عدد الروابط التي يمكن تشكيلها بعض العنصرات المساعدة في بنية المركبات العضوية :

$C =$	$-C-$	$-C \equiv$	$>C =$	$-C-$	الهيدروجين
				$\begin{matrix} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{matrix}$	الكربون
$-N^+$	$-N^-$	$N \equiv$	$-N =$	$\begin{matrix} \cdot\cdot \\ \\ -N- \\ \\ \cdot\cdot \end{matrix}$	الأيون
$-O^-$	$-O^+$	$-O-$	$-O-$	$-O-$	الأكسجين
$-S^-$	$-S^+$	$-S-$	$-S-$	$-S-$	الهالوجين
$-P^-$	$-P^+$	$-P-$	$-P-$	$-P-$	الكبريت
$-K$	$-Na$	$-Hg-$	$-Zn-$	$-Mg-$	الفسفور
					المعادن

الصفة العامة	المجموعة الوظيفية المميزة	مثال	الصف
$R-H$		CH_3-CH_3	١ - الألكانات
$R_1 > C = C < R_2$ R_3		$CH_3-CH=CH_2$	٢ - الألكينات
$R-C \equiv C-R$		$C \equiv C-CH_3$	٣ - الألكينات
$(Ar)-R-X$			٤ - الحلقة العطرية
	$-F, -Cl, -Br, -I$		٥ - هاليدات الألكيل أو الأريل
	$-OH$		٦ - الكحولات
	$Ac-OH$		٧ - الفينولات
	$-C(=O)H$	$CH_3-C(=O)H$	٨ - الألدهيدات
	$-C(=O)-$	$CH_3-C(=O)-CH_3$	٩ - الكيتونات
	$-C(=O)OH$	$H-C(=O)OH$	١٠ - الحموض الكربوكسيلية
	$-O-$	$CH_3-O-CH_2CH_3$	١١ - الأثيرات
			١٢ - مشتقات الحموض الكربوكسيلية:
	$-C(=O)O-$	$CH_3-C(=O)O-C_2H_5$	الإسترات
	$-C(=O)NH_2$	$CH_3-C(=O)NH_2$	الأميدات
	$-C-X$	CH_3-C-Cl	هاليدات الألكيل

الفنوم الهيدروجينية



☆ ☆ ☆

الفصل الثاني

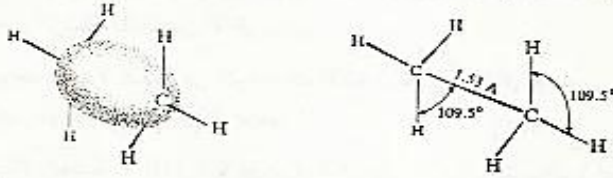
الألكانات

استبدال بآلية الجذور الحرة

درسنا بالتفصيل أول وأبسط فرد منها وهو الميثان .

بنية الإيثان :

إنه الفرد التالي . ترتبط كل ذرة كربون بذرة الكربون الأخرى وبثلاث ذرات هيدروجين . بما أن كل ذرة كربون فيه مرتبطة بأربع ذرات أخرى فالكربون من نمط تهجين sp^3 . تنشأ روابط كربون - هيدروجين من تداخل مدارات sp^3 من كل كربون مع مدار s الكروي لكل هيدروجين . وتنشأ رابطة كربون - كربون من التغطية بين مداري sp^3 من كل ذرة كربون ؛ وتلك المدار الجزئي الأسطواناني المتناظر المحيط بنواقي الكربون - رابطة σ المشتركة .



إليك نتائج الدراسات الطيفية والانعراج الإلكتروني : زاوية التكافؤ 109.5° . طول الرابطة C-H 1.10 \AA . طول الرابطة C-C 1.53 \AA . وينت الدراسات أنه يمكن تعميم هذه المقادير على الألكانات مع استثناءات ضئيلة .

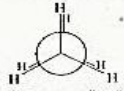
- ٨١ -

الانتقال في التوضع ينتج عن دوران كربون هيدروجيناته الثلاثة (بينما الكربون الآخر هيدروجيناته الثلاثة ثابت) حول محور رابطة كربون - كربون لذلك يقال : يوجد حرية دوران حول محور رابطة كربون - كربون المشتركة البسيطة .

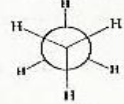
تدعى التوضعات المختلفة ، التي يستطیع أن يتحول أحدها للأخر بالدوران حول محور روابط كربون - كربون البسيطة : « امتثالات فراغية » .

إذا أخذت مسقط لجزئية الإيثان على مستوي بالنظر إليها من ذرة كربون على طول رابقتها مع الكربون الآخر المتجه للأقبل ، تحصل على مرتبتات تدعى : مساقط نيومان (نسبة لـ : م . س . نيومان مقترحها ، جامعة أوهايو) :

تدعى البنية التثالية : التوضع المكسوف أو الوضعية المتقاربة eclipsed conformation وفيها ذرات الهيدروجين أقرب ما يمكن لبعضها :



وتدعى البنية التثالية : الوضعية المتباعدة أو المتناوبة staggered conformation وتكون فيها ذرات الهيدروجين أقصى ما يمكن عن بعضها :



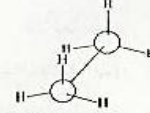
إلا أن الخواص الفيزيائية تشهد أن الدوران حول محور رابطة كربون - كربون ليس هذا هو الحرية ؛ إذ يوجد حاجز طاقة ولكنه ضئيل حوالي 3 حرة / جزيء . طاقة الوضعية المتباعدة أقل من طاقة الوضعية المتقاربة لأن الأخيرة تحتزن قليلاً من الطاقة لتقاوم تدافع ذرات الهيدروجين المتقاربة . فالشأن يتواجد بالشكل الأكثر استقراراً (الجزء الأكبر من جزيئاته) . كأن ضائفة حاجز الطاقة يسمح بالانتقال

- ٨٢ -

الدوران الحر حول محور الرابطة المشتركة كربون - كربون . الامتثال الفراغي conformation :

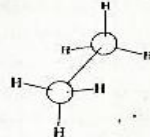
كيف تتوضع ذرات الهيدروجين بالنسبة للكربون وذرات الهيدروجين الأخرى ؟

من الممكن التوضع التالي :



لاحظ كيف تتوضع ذرات الهيدروجين باتجاهات متماثلة أحدها خلف الآخر .

ومن الممكن التوضع التالي :



لاحظ أن توضع ذرات الهيدروجين في أحد الكربونين ، يتوسط توضع ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون الآخر .

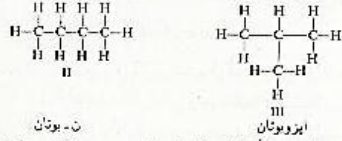
ويوجد عدد لا محدود من التوضعات الانتقالية . ولكن أي توضع من هذه التوضعات يعبر عن واقع الإيثان ؟ جميعها !

تملك رابطة σ المشتركة بين ذرتي الكربون ، الشكل المتناظر (اصعب المرتديلا) ، وثبات الروابط واحد في كل هذه التوضعات . عندها لا تختلف توضع الذرات في الجزئية ، للتوضعات المختلفة ، عن بعضها بالطاقة ، والجزئية ليست محددة بتوضع معين وبالتالي يمكنها الانتقال من توضع إلى آخر ؛ وبما أن هذا

- ٨٢ -

تحصل عليه باستبدال لأحد هيدروجينات الإيثان بجذر ميثيل .

البوتان C_4H_{10} . باستبدال هيدروجين من البروبان بجذر ميثيل نجد أمامك
عجلاً للثلاثة استبدالات : إثنان منها متطابقان تعتبرهما ناتجاً واحداً . فالنتائج عن
هذا الاستبدال هو البنتان التاليتان :



البنتان مختلفتان لأنها لا تتطابقان بالتدوير . وتؤكد معطياتها الفيزيائية
على ذلك . يسمى ذو السلسلة المستقيمة بنظامي البوتان (ن - نظامي) والآخر ذو
السلسلة المتفرعة إيزو البوتان (إيزو تعني مماثل أو مشابه) .

	ن - بوتان	إيزو بوتان
درجة الغليان	0°	-12°
درجة الانصهار	-138°	-139°
الاحتلال في 100 مل كحول	1813 ml	1320 ml

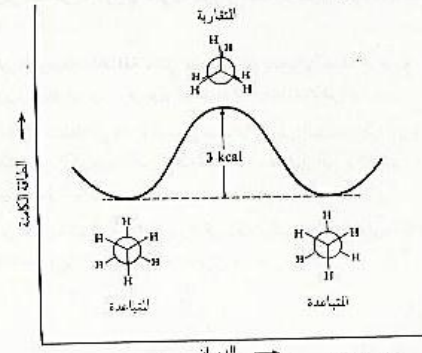
الألكانات العليا . سلسلة الأقران :

يزيد البوتان عن البروبان - سابقه - بذرة كربون وذرتي هيدروجين .
وتختلف البروبان بدوره عن سابقه الإيثان بذرة كربون وذرتي هيدروجين ...
وهكذا .

تدعى سلسلة المركبات التي يختلف كل عضو منها عن سابقه وعن لاحقته ،
بوحدة بنوية ثابتة « سلسلة الأقران » . أعضاؤها أقران وفردا قرين .

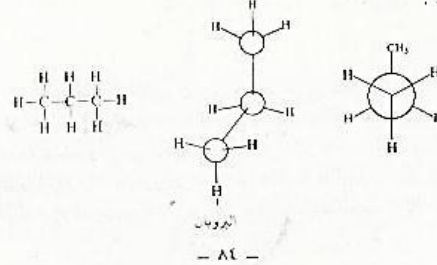
هذه الوحدة البنوية الثابتة في سلسلة أقران الألكانات هي مجموعة CH_2 ،
بجيث يمكن كتابة صيغة عامة لأفراد هذا الصف : C_nH_{2n+2} . توافق مع هذه
الصيغة العامة نشق الفرد الخامس وهو البنتان : C_5H_{12} ثم المكسان C_6H_{14}

بينها حتى في درجة حرارة الغرفة . ولهذا كان من الصعب فصل متراكبات من هذا
النوع ، مستقرة للإيثان . إلا أن ارتباط أحد الكربونين بتبادلات كبيرة الحجم يقيد
هذا الدوران وبالتالي الانتقال .



تدعى الطاقة الضرورية للدوران حول رابطة كربون - كربون : torsional energy

البروبان والبوتان :
البروبان C_3H_8 . كل هيدروجين يشكل رابطة ، وكل كربون يشكل أربع
روابط :

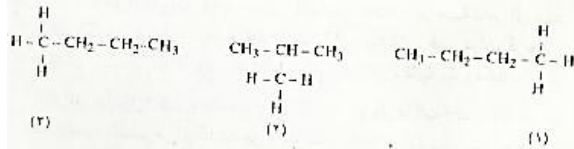
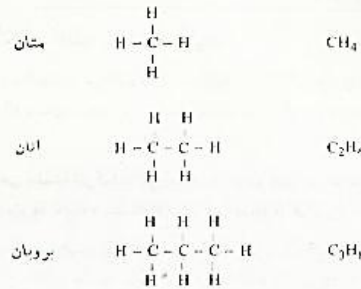


والهبتان C_7H_{16} ... وهكذا .

يزداد احتمال التوزع بازدياد عدد ذرات الكربون ؛ ويزداد عدد المتراكبات
للأقران الأخيرة بسرعة مذهلة : يوجد ثلاثة متراكبات للبنتان ، خمسة للمكسان ،
تسعة للهبتان ، ٧٥ مآكب للديكان ، ٣٦٦٣١٩ مآكب للإيكوزان (C_{20}) .

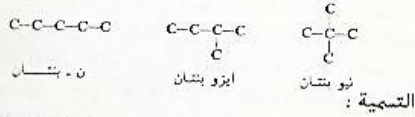
تساءل وكيف يمكن معرفة المتراكبات لصيغة عامة ؟

انتقلت من اللتان إلى قرينه الإيثان باستبدال أحد هيدروجينات اللتان المتعادلة
المتكافئة بجذر ميثيل ، فحصلت على ناتج وحيد لهذا الاستبدال الواحد - وهو
الإيثان - بجوي الإيثان كربونين أوليين وست ذرات هيدروجين أولية ؛ وباستبدال
أحد هذه الهيدروجينات المتعادلة بجذر ميثيل تحصل على ناتج وحيد هو البروبان .
بجوي البروبان كربونين أوليين مرتبطين بست ذرات هيدروجين أولية ، وكربون
ثانوي هيدروجين ثانويين ، لذلك هناك بوتانين لاحتالين ناتجين من استبدال
نوعين من الهيدروجين في البروبان . ضع كافة الاحتمالات لاستبدال هيدروجين من
كل كربون فتحصل على :



لاحظ تطابق الشكلين (١) و (٣) فهما ناتج واحد . وبالتالي يوجد بوتانان
هما : (١) أو (٣) ذو السلسلة المستقيمة ، ن - البوتان . و (٢) ذو السلسلة المتفرعة
إيزوالبوتان . هذا هو التآكب السلسلي .

نحاول الآن وضع كافة الاحتمالات في كتابة البنتان منطلقين من كل بوتان من
البوتانين مستبدلين ذرة هيدروجين من كل كربون بجذر ميثيل . ونعتبر كل
متطابقين شكلاً واحداً فنجد ثلاثة متراكبات للبنتان هي :



تستخدم تسمية ميثان ، إيثان ، بروبان ، بوتان ، بنتان للألكانات الحاوية على
ذرة ، ذرتين ، ثلاث ، أربع ، وخمس ذرات على التوالي .

احفظ الأقران التالية :

CH_4 ميثان	C_5H_{12} نيو بنتان
C_2H_6 إيثان	C_6H_{14} ديكان
C_3H_8 بروبان	C_7H_{16} إندسينان
C_4H_{10} بوتان	C_8H_{18} فودينان
C_5H_{12} بنتان	
C_6H_{14} هكسان	
C_7H_{16} هبتان	
C_8H_{18} أوكتان	

واحد وبالتالي لاقضية ، ومشاركة بين C-H أي بين ذرتين قليتي التساوت في الكهرسلبية وبالتالي قطبية نسبياً مهملة . ماهو التوضع الفراغي لجزئية الألكان ؟ كل كربون من تسط تهجين sp³ تتوضع الفراغي وفق رساعي وجوه منظم : فالروابط متناظرة وقطبية رابطة إذا وجدت تقنياً أخرى . إذن جزئيات لاقضية . ماهي القوى التي تسك أو تشد هذه الجزئيات اللاقطبية لبعضها ؟ قوى فاندرفالس الضعيفة ، ذات التأثير في المسافات الصغيرة (نصف قطر فاندرفالس) التي تتعلق بسطح الجزئيات . فمن المتوقع إذن أن تلك الجزئيات الأكبر قوى بين جزئية أكبر .

الاسم	الصيغة	درجة الانصهار م	الكثافة درجة الغليان (at 20°) م
Methane	CH ₄	-183	-162
Ethane	CH ₃ CH ₃	-172	-88.5
Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-187	-42
n-Butane	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-138	0
n-Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-130	36
n-Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69
n-Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-90.5	98
n-Octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126
n-Nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-54	151
n-Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174
n-Dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	-26	196
n-Tetradecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	-10	216

لاحظ الجدول السابق : ترتفع درجات الغليان والانصهار بزيادة عدد ذرات الكربون . درست في العملي أن عملية الانصهار أو الغليان هي إعطاء الطاقة اللازمة لتغلب على القوى بين الجزيئية .

ترتفع درجة الغليان (باستثناء الألكانات لدنياً) بمقدار ٢٠ - ٣٠ م لازدياد طول السلسلة بذرة كربون واحدة . ويمكن تعميم ذلك على سلاسل الأقران الأخرى .

لا تلاحظ مثل هذه المساعدة لدرجات الانصهار : لماذا ؟ لأن القوى بين الجزيئية للمادة الصلبة لا تتعقن بحجم الجزئيات تتعلق أيضاً بطريقة التوضع في الشبكة البلورية .

الأقران النظامية حتى C₄ غازات ، C₅-C₁₇ سوائل ، C₁₈ وما فوق مواد صلبة .

يملك الماكب ذو السلسلة المتفرعة ، درجات غليان أخفض من الماكب ذي السلسلة المستقيمة : وبازدياد التفرع يزداد هذا الانخفاض .

وهذه العلاقة بين التفرع ودرجة الغليان تعمم على سلاسل الأقران الأخرى . ما السبب ؟ لأن شكل الجزئية المتفرعة يقرب من الكروي مما يقلل سطح التماس ويؤدي بالتالي إلى تناقص في القوى بين الجزيئية ، وكتيجة منطقية انخفاض الطاقة اللازمة لتغلب عليها .

توافقاً مع القاعدة : المحل حسب طبيعة المحل (أيضاً الانحلال يتم نتيجة عملية مرعبة قدرسياً) تنحل الألكانات في المحلات السلاقطبية : بنزين ، اتر ، كلوروفورم . ولا تنحل في الماء وفي المحلات الشديدة القطبية . إذا أردت استخدام الألكانات كمحلات لاقضية تذكر أنها تستطيع حل المركبات اللاقطبية والفضيلة لاقضية فقط .

تترايد الكثافة حتى ٠.٨ بزيادة حجم الألكان - هي إذن أخف من الماء . لا عجب أن كل المركبات العضوية - تقريباً - تملك كثافة أقل من الماء لأنها على الأغلب من كربون وهيدروجين ؛ وكحالة عامة كي يكون المركب أخف من الماء يجب أن يحوي ذرة ثقيلة مثل البروم ، أو اليود ، أو عدة ذرات كلور .

استحصاها :

المنبع الرئيسي للألكانات هو البترول ومرافقه الغاز الطبيعي . تحولت المركبات العضوية المعقدة من النباتات والحيوانات ، بفعل التحلل خلال الأحقات الجيولوجية إلى مزيج الكانات محوي في بنيتها من ذرة كربون واحدة إلى ٣٠ - ٤٠ ذرة كربون . مع تشكل لألكانات حلقيية (تختلف نسبتها باختلاف مواضع البترول) .

يحوي الغاز الطبيعي الألكانات الأكثر تطورا أي ذات الوزن الجزيئي

الأدنى ، بشكل رئيسي الميثان وقليل من إيثان ، بروبان وألكانات أعلى . يفصل البروبان والبوتان من الكوانات الأكثر تطورا ، بضغط ويوضع في البالونات المستخدمة . إليك جدولاً لنواتج تقطير البترول تقطيراً مجزأ :

عدد ذرات الكربون في الناتج	درجة الحرارة م	حالة
C ₁ -C ₄	أدنى من ٢٠	غاز
C ₅ -C ₆	٢٠ - ٢٠٠	البترول
C ₇ -C ₁₁	١٠٠ - ٢٠٠	بنزين
C ₁₂ -C ₁₆	٢٠٠ - ٢٤٠	غازولين طبيعي
C ₁₇ -C ₂₁	٢٤٠ - ٢٧٥	كيروسين
C ₂₂ وأعلى	أعلى من ٢٧٥	زيت الغاز
سلاسل متوتلة من المحل أن تكون مرتبطة بحلقات	نواتج صلبة غير متطايرة	زيت الشحم
بنات حلقيية متعددة التماضع	نواتج صلبة غير متطايرة	اسفلت والفحم البترولي

بما أن درجات الغليان تتعلق بالوزن الجزيئي فيسأجراء التقطير الجزأ للبترول يمكن فصل الألكانات تبعاً لعدد ذرات الكربون . كل جزء من القطارة مزيج الكانات بأعداد كربونية مختلفة ، ولكل ألكان عدة مماكيات . الجزء الغازي ، والأجزاء اللامتطايرة تستخدم كوقود . ويستخدم البنزين أيضاً كوقود في المحركات ذات الاحتراق الداخلي . الكيروسين في التراكسورات ، زيت الشحم (زيت الزئوق) في الديزل ، وكوقود مع الكيروسين .

يحوي الزيت الشحمي غالباً الكانات بسلسلة طويلة C₂₀-C₃₄ تملك درجات انصهار عالية في الطقس البارد تتبلور كواد صلبة . لتجنب ذلك يرد هذا الزيت ويفصل الشحم بالترشيح ، فيحصلوا على البارافين الصلب (شمع البارافين) ذي درجة الانصهار ٥٠ - ٥٥ ، والذي يستخدم في الحصول على الفازلين .

يستخدم الاسفلت في عملية بناء السقوف والطرق .

يتألف الفحم البترولي من محوم هيدروجينية معقدة . يستخدم كوقود ولغايات صناعية مثل صنع الألكانات الإبرية في الصناعات الكيماوية

الالكترونية .

يعتبر الأتر البترولي والليغروين محلات جيدة لكثير من المركبات العضوية الفضيلة القطبية .

تستخدم بعض الأجزاء من تقطير البترول للانطلاق منها إلى مركبات أخرى بالاصطناع العضوي .

تتحول الألكانات العليا بالتحطيم أو التحلل الحراري إلى ألكانات بوزن جزئي أدنى وألكانات ، وهذا يزداد مردود البنزين . كما تستخدم الألكانات الناتجة في عمليات اصطناع .

يمكن بعملية « الشطير catalytic reforming » التحول من الكانات وألكانات حلقيية إلى محوم هيدروجينية عطرية ومن الأخيرة إلى عطرية أخرى . لها أهميتها الخاصة في مجال صناعة الأدوية .

طرق الاصطناع

نستخدم اصطلاح R- للتعبير عن مجموعة الكيل ، بشكل عام دون تحديد .

١ - بدرجة الألكان :

$$C_nH_{2n} \xrightarrow{H^+, Pt, or Ni} C_nH_{2n+2}$$

ألكان

٢ - بإرجاع الكيل هاليد :

أ - حاسة كاشف غرينيار :

$$RX + Mg \longrightarrow RMgX \xrightarrow{H_2O} RH$$

كاشف غرينيار

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

بروم ثانوي البوتيل

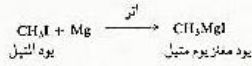
ب - الإرجاع بمعدن وخض :

$$RX + Zn + H^+ \longrightarrow RH + Zn^{++} + X^-$$

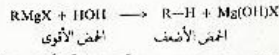
$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{Zn, H^+} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

بروم ثانوي البوتيل

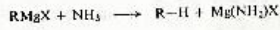
يملك كاشف غرينييار الصيغة RMgX هالوجين مغزيوم ألكيل ، رابطة كربون - مغزيوم مشتركة ولكنها شديدة الاستقطاب . رابطة مغزيوم - هالوجين شاردية :



تكن أهمية هذا الكاشف في فعاليته الشديدة ، يتفاعل مع مركبات لاعضوية مختلفة بما فيها : الماء ، ثاني أكسيد الكربون ، الأكسجين ، ومع عدد كبير من المركبات العضوية . يؤدي تفاعله مع الماء إلى ألكان (علاقة هذا الكاشف مع الحموض) :

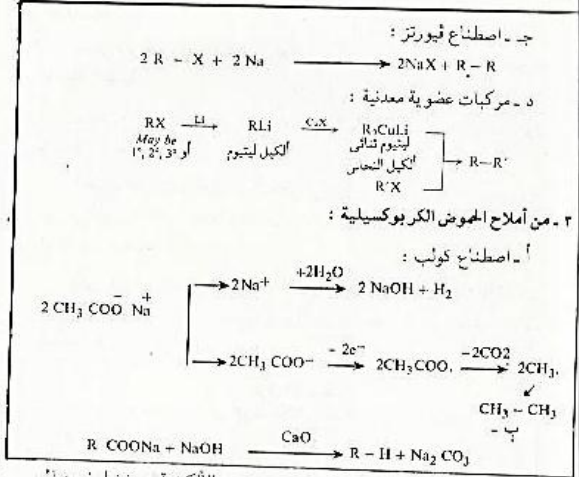


بشكل عام أي مركب يحوي هيدروجيناً مرتبطاً بأكسجين أو أزوت سيكون حمضاً أقوى من الألكان ، يستطيع بالتالي تحريبه من كاشف غرينييار ، كالنشاير والكحول المتيلي :



تفاعلات الألكانات :

تدخل الألكانات بعدد قليل نسبياً من التفاعلات . وتم كلها في شروط قاسية ، وتؤدي - كقاعدة - إلى مزيج نواتج . وهي عادة تفاعلات متسلسلة بالية الجذور الحرة . فالشروط القاسية هي لتشكيل الجذور الحرة - اندفاعي الفعالة جداً ، الذي يؤدي هجومها إلى نزع هيدروجين من الألكان ، محولاً إياه إلى جذر حر فعال يقوم بالاستمرار بالتفاعل . ولكن ! تحوي جزيئة الألكان عدداً كبيراً من ذرات الهيدروجين ، لذلك يتعلق الناتج على ذرة الهيدروجين المتزعة .



١ - بهدرجة الألكانات : تتم بمزج الهيدروجين مع الألكان تحت ضغط غير عادي بوجود كمية قليلة من الوسيط . يتحول كل الألكان إلى ألكان بنفس الميكل .

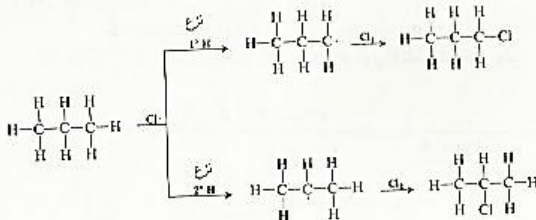
٢ - بارجاع المشتقات الهالوجينية بشكل غير مباشر بكاشف غرينييار أو مباشرة معدن في الحمض . هو عبارة عن استبدال هالوجين بهيدروجين دون المساس بالميكل الكربوني .

كاشف غرينييار :

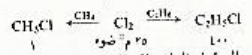
يحصل لدى إضافة محلول المشتق الهالوجيني في أنيل أثر الجفاف (C₂H₅)₂ إلى المغزيوم المعدني مع التحريك فتفاعل عنيف ، يتعكر المحلول ، ويبدأ بالعليان ، ويختفي المغزيوم المعدني تدريجياً ، ويدعى المحلول الناتج كاشف غرينييار (فيكتور غرينييار - جامعة ليون - نال جائزة نوبل على عمله عام ١٩١٢) .

مرحلة فو السلسلة
(١) X• + RH → HX + R•
(٢) R• + X₂ → RX + X•
تكرار ل (٢) و (٣) و (٤) ... حتى انقطاع وانتهاء السلسلة .

(١) يتوقف الناتج على جذر الألكيل الحر المتشكل :

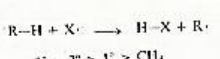


(٢) كما يتوقف الناتج على الألكان المتفاعل :

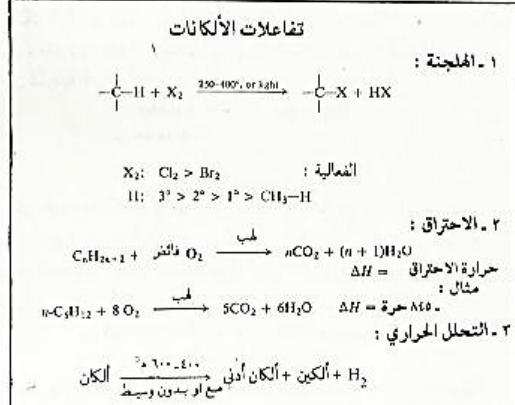
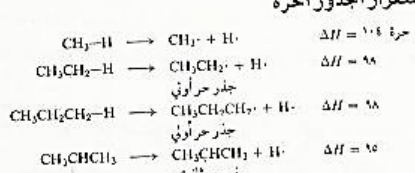


يعود اختلاف الفعالية في الواقع إلى الاختلاف في فعالية الهيدروجين تبعاً لنوعه وليس على الألكان المهاجم . نعطيكم النتائج النهائية :

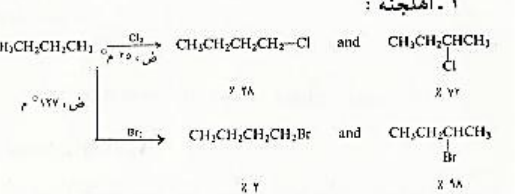
سهولة نزع الهيدروجين :



استقرار الجذور الحرة



١ - الهلجنة :



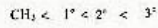
تعطي البرومة المشتقات البرومية الموافقة ولكن بشروط أسمى كما نلاحظ في المعادلة السابقة .

آلية الهلجنة

بشكل مماثل لما درسته للثمان .

مرحلة بداية السلسلة
(١) X₂ → 2X•
أو أشعة فوق بنفسجية

وكما كان استقرار الجذور الحرة أكبر كلما كان تشكله أسهل . فسهولة تشكل الجذور الحرة إذن :

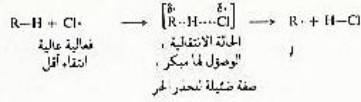


لا تحصل إعادة ترتيب في الجذور الحرة الانتقالية .

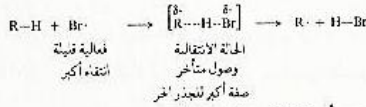
تساعد معرفتك لاستقرار الجذور في معرفتك لتوجيه وفعالية الكثير من التفاعلات المشكل فيها جذور حرة .

إليك بنية الحالة الانتقالية عند هليجة الألكانات :

الكلورة



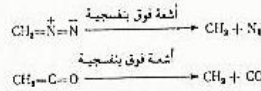
البرومة



٢ - التوسع أو التفلفل . المثيلان CH_3 :

ليست مجموعة المثيل وحدة بنائية نظرية لبناء الألكانات وحسب . إنها جزئية حقيقية ! دراستها من أكثر الحالات تطوراً في الكيمياء العضوية الحديثة .

يتشكل المثيل عند التحلل الضوئي لسدي أرومتان $CH_2=N_2$ أو الكيتين $CH_2=C=O$:



- ١٠١ -

والأمم وهو تجر طاقة .

الآلية معقدة ولم تثبت بشكل قاطع حتى الآن ، إلا أن مما لا شك فيه أنها تتفاعل متسلسل بالية الجذور الحرة ، التفاعل شديد النشو لحرارة . ولكن كي يبدأ يتطلب حرارة عالية جداً من هب ، وذلك لتشكل الدقائق الفعالة الهابذة للتفاعل المتسلسل ، وبعد اجتياز هذه العتبة القدرية تم المراحل التالية بسهولة بحرة الطاقة^(١٠) .

٤ - التحلل الحراري . التكسير :

pyrolysis - تحلل حراري وتعني تفكك مركب بالتسخين (من ثلاثينية lysis - فقد) . عندما يسدور التحديث عن البترول فتسعى العملية لتكسير Cracking .

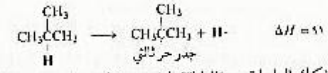
تتحول الألكانات العليا بدرجات الحرارة العالية إلى الألكانات أدنى ، والألكانات وهيدروجين . وبشكل رئيسي من الألكانات يتشكل الإثلان C_2H_4 .

يمكن بالتسخين حتى 700 - 900 م مع بخار الماء ومن ثم تبريد سريع ، أن نحصل على : إثلان ، بروبيلن ، بوتادي ان ، أيزوبيلن ، حلقي بنتادي إن ،

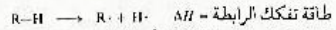
يمكن بوجود الميديروجين وضغط عالي ودرجات حرارة أخفض ، حوالي 250 - 450 م أن نحصل على ألكانات تفيدينا في اصطناع مركبات أليفاتية أخرى .

(١٠) صنعت محركات حديثة باستخدام ضغط عالي ولكن نشأت مشكلة الانفجار . حلت هذه المشكلة باختيار لعنم الفيسروجيني الملائم كوقود وإضافة رسامي إثيل الرصاص . تعرف القابلية للفسادة للانفجار لوقود باسم رقم الأوكتان ؛ ووضع سلم تمييزه بين ٠ - ١٠٠ هيتان يتفجر بسرعة وضع له رقم اوكتان صفر . ٠ ، ٢ ، ٤ ، ٦ ، ٨ ، ١٠ ، ثلاثي مثيل بنثال (ابرو اوكتان) الذي وضع له رقم اوكتان ١٠٠ . وفي الوقت الحاضر يوجد بوقود بنزواس مصادرة للانفجار أفضل من مواصفات ايزو اوكتان . أُطلق مدغن وبويد ١٩٩٢ عند أبحاث ، مونورات جمال ، أن رقم اوكتان وقود يشتمل كثيراً بإضافة قليل من رباعي إثيل الرصاص $(C_2H_5)_4Pb$. يدعى البنزين المشتق له هذه المادة ؛ البنزين المؤيل .

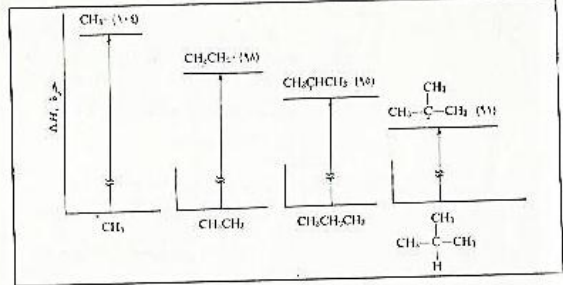
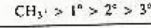
- ١٠٢ -



طاقة تفكك الرابطة هي الطاقة الضرورية لتحويل ١ جزئية الألكان إلى جذور حر وذرة هيدروجين .

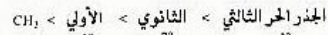


لاحظ أن الطاقة الضرورية لتشكيل أنماط الجذور المختلفة تتناقص وفق الترتيب التالي :



عندما يتطلب تشكيل أحد الجذور الحرة حرارة أقل من اللازمة لتشكيل الجذور الحرة الأخرى ، فهذا يعني أنه ، بالمقارنة مع الألكان المتشكل منه ، هو جذر بحوي طاقة أقل وبالتالي أكثر استقراراً .

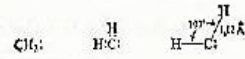
نسبة للألكان المتشكل منه كل جذر ، نضع التسلسل التالي لاستقرار الجذور الحرة :



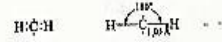
بما أن سهولة نوع الميديروجين يخضع للترتيب : ثاني < ثانوي < أولي < CH_3 فسهولة تشكل الجذور الحرة ستخضع لنفس الترتيب .

- ١٠٠ -

أثبت وجود المثيل بالدراس الطيفية عام ١٩٥٩ ؛ وتبين أنه يوجد بمجالين مختلفين ، محددين بطييف مميزة لكل منهما ؛ المثيل الأحادي حيث الالكترونات الحرة متزاوجة :



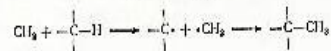
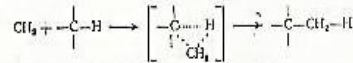
والمثلن الثلاثي حيث الالكترونات الحرة ليست متزاوجة :



ويختلف الاثنان بالشكل والخواص كيميائية لاختلاف التوضع الإلكتروني :

الأحادي أقل استقراراً ، حراراً ، طاقة عالية ، وقابلية تتفاعل عالية . الثنائي طاقة أدنى ، قابلية تتفاعل أدنى (وبالتالي الانتقاء أعلى) . ويتعلق تشكل أحدهما بطرق الحصول عليه ؛ بالكاشف المستحصل منه ، بطول موجبة الضوء المستخدم ، ووسط التفاعل (طور سائل ، أم طور غازي بوجود غاز حامل) .

أهم تفاعلات المثيلن هو إطالة السلسلة ويمكن أن يتم باليتين مختلفتين :



يتفاعل المثيلن الأحادي وفق النمط الأول ، والثلاثي (ثنائي الجذر) وفق النمط الثاني .

٢ - الاحتراق :

يقود تفاعل الألكانات مع الأكسجين إلى تشكل ثاني أكسيد الكربون والماء ،

- ١٠٢ -

التفصيل الثالث

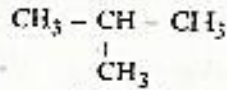
الكيمياء الفراغية

التماكب

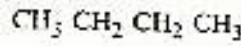
١ - تماكب بنيوي Structural isomerism

أ - وهو إما تماكب بحث ويشمل :

١ - تماكب سلسلي . Chain iso . ويعود إلى هيكل السلسلة وقد تعرفت عليه عند الألكانات :



ايزو بوتان

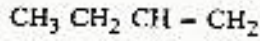


ن - بوتان

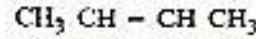
ن - بوتان بسلسلة مستقيمة ، وايزو بوتان بسلسلة متفرعة . إنها متماكبان سلسليان .

٢ - تماكب موضعي . Positional iso . مركبات تملك الوزن الجزيئي نفسه ،

والوظيفة نفسها ، إنما الاختلاف في موضع هذه الوظيفة :

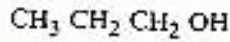


بوتين - ١

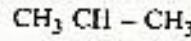


بوتين - ٢

لاحظ الاختلاف في موضع الرابطة المضاعفة .



كحول أولي



|

OH
كحول ثانوي

الفصل الرابع

الألكينات

الفحوم الهيدروجينية اللامشبعة

الألكينات صف من الفحوم الهيدروجينية أقل عدداً بذرات الهيدروجين من الألكانات وتحول إليها بضم الهيدروجين .

تحتوي هيدروجيناً أقل من الاحتمال الأعظمي ولذلك تدعى لامشبعة .

بنية الإثيل ، رابطة كربون - كربون المضاعفة :

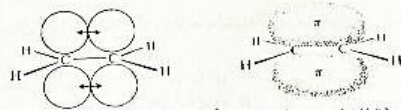
أبسط أفراد الألكينات هو الأتيلن C_2H_2 . يمكن كتابته :



وفق ميكانيك الكم ، الكربون هنا من غمط تهجين sp^2 . يستخدم كل كربون للارتباط مع الذرات الأخرى الثلاث ، مداراته الهجينة المتعادلة الثلاثة sp^2 ، المتوضعة في مستوي واحد مع نواة الكربون ، (المتركزة ثلث متساوي الأضلاع) وموجهة نحو رؤوس المثلث المتساوي الأضلاع بزاوية قدرها 120° ، محتقة بذلك التباعد الأعظمي فيما بينها . لنأخذ ذرتي كربون من نفس غمط التهجين sp^2 وفق الموضوع المذكور . ماذا يحصل ؟ نواة كل ذرة كربون تتركز المثلث المتساوي الأضلاع . تتشكل روابط « المشتركة بين كل كربون وهيدروجينين متوضعين على

- ١٢٧ -

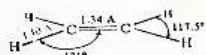
السفليتين . وتحرر من ذلك طاقة . تدعى هذه الطاقة الالكترونية المساهم بها الكتروني مداري π رابطة « π » (بي) ، التغطية أو التداخل هنا جانبي وليس أعظمي وبالتالي فان الطاقة المتحررة من هذه التغطية قليلة وانفكاكها سيكون أسهل من انفكاك « σ » التي تحتاج إلى نفس الطاقة التي حررتها عند التشكل من تداخل مدارين هجينين توجيهاً أعظمي والتغطية عظمي .



فالرابطة المضاعفة بين كربونين تتألف من « σ » الثابتة (83° حرة) و « π » الأقل شباتاً (62° حرة) . الطاقة الكلية للرابطة المضاعفة 145 حرة . بما أن ذرات الكربون في الأتيلن أقرب لبعضها (تداخل مدارين هجينين sp^2) من توضعها في الأتيلن فإن الرابطة المضاعفة أقصر من الأحادية .

إليك ماقدمته الدراسات الطبيعية وطرق الانعراج الالكتروني وقارن مدى ملاءمته لمعطيات ميكانيك الكم :

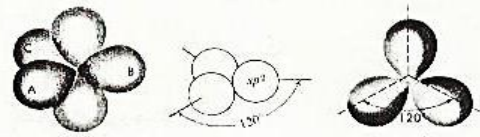
جزيئة الأتيلن مسطحة ، بزوايا تكافؤ 120° . طول الرابطة $C-C$ 1.34 \AA بينما في الأتيلن 1.54 \AA . كما بينت أن مسافة $C-H$ في الأتيلن 1.086 \AA أقل من $C-H$ في الأتيلن 1.092 \AA . هذا يدل أن التهجين ليس واحداً .



تدم هذه المعطيات النتائج التجريبية : ١ - ارتفاع فعالية الرابطة المضاعفة ، ٢ - صعوبة الدوران حول محور الرابطة المضاعفة مما أدى إلى نشوء التاكب الهندسي . مسالسبب أن رابطة $C-C$ في الأتيلن أقصر من $C-C$ في الأتيلن ؟ بشكل آخر ماهي علاقة التهجين بطول الروابط ؟

- ١٢٩ -

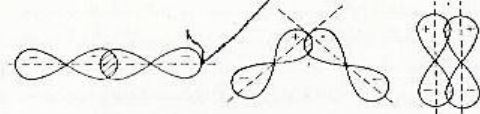
رأسي كل مثلث متساوي الأضلاع على امتداد محاور المدارات الهجينة sp^2 لكربون . وتعمل التغطية بين كل مدار هجين sp^2 من الكربون ومدار s الكروي من كل هيدروجين (التغطية العظمي) بالإضافة إلى ذلك تتشكل رابطة « σ » مشتركة بين الكربونين يساهم فيها مدار sp^2 الهجين من كل كربون . فنحصل على مايلي :



بقي لكل ذرة كربون مدار p . الإيجابي المضاعف المتناظر العمودي على المستوى المتوضعة بوجهه النوي وروابط « σ » والذي لم يساهم في التهجين .



تفرض استوائية روابط « σ » توازي مداري p العموديين . تحصل بين كل إيجابيتين متوازيتين من مداري p تغطية جانبية .



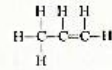
كل مدار p مشغول بالكربون . تتشكل غبة الكترونية نصفها أعلى المستوى من تداخل الإيجابيتين العلويتين ونصفها أسفل المستوى من التغطية بين الإيجابيتين

- ١٢٨ -

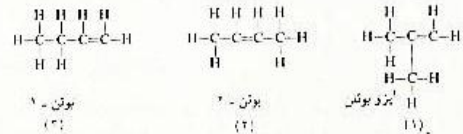
نسبة المدار s في المدار الهجين sp^3 هي $\frac{1}{4}$ بينما في المدار الهجين sp^2 هي $\frac{1}{3}$ ،
فمدار sp^3 تغلب عليه صفة مدار s أكثر من مدار sp^2 ، وصفة مدار p أقل من sp^2 ،
وماذا يعني هذا ؟

مدار s يتوضع أقرب للواة من مدار p ، وبالتالي فإن المدار الهجين الذي تغلب
عليه صفة مدار s سيكون حجمه أصغر والرابطة التي سيشكلها ستكون أقصر .

البروبيلين الفرد الثاني C_3H_6 ، نكتبه باستبدال هيدروجين من الأتلن بجذر
مثيل :



البيوتلين C_4H_8 ، قم باستبدال هيدروجين بجذر مثيل من البروبيلين مرة من
 C_3 ومن C_2 ومن C_1 فتحصل على الصيغ الخمسة التالية :



تبين تجريبياً وجود تماكب رابع أيضاً ، إليك الخواص الفيزيائية للمركبات
الأربعة للصيغة C_4H_8 :

الاسم	درجة الانصهار درجة التجمد	الاسم	درجة الانصهار درجة التجمد
بروبون	-7	-141	
يون - ١	-6	-195	
يون - ٢	+1	-106	
يون - ٣	+4	-139	

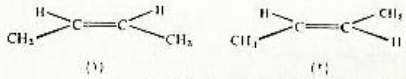
المركب (١) بسلسلة متفرعة .

المركب (٢) و (٣) بسلسلة مستقيمة فالتمالك بين (١) و (٢) و (٣) هو تماكب
سلسلي .

المركب (٢) يختلف عن المركب (٣) بموضع الرابطة المضعفة فهو تماكب

موضعي .

المركب (٢) هو في الواقع تماكبين :



بشكل مقرون وبشكل مفروق . إنه التماكب الهندسي .

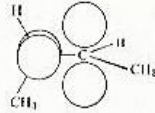
التماكب الهندسي :

جزئية الأتلن ، كما درست ، مسطحة رابطة مضعفة إحداهما π والثانية
 π وذرتي الكربون المشكلة للرابطة المضعفة - في جزئية أي الكن - والذرات
الأربع المرتبطة بها تقع في مستوى واحد .

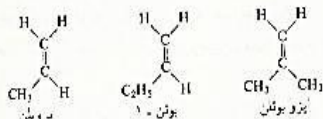
هل يمكن فصل الماكبين يون - ٢ مقرون - مفروق ؟ أم بسهولة يتحول
أحدهما للآخر مثل الامتثالات الفراغية التي درستها للاتان ؟ ما الذي يتطلبه تحول
تماكب (١) إلى تماكب (٢) ؟

إنه يتطلب الدوران حول محور الرابطة المضعفة بين الكربونين . فما هو مقدار
الطاقة بين الشكلين لمعرفة سهولة هذا الدوران ؟

درست أن رابطة π تتشكل من التغطية الجانبية لمداري p غير المساهمين في
التجهين ، العموديين على مستوى روابط σ ، والمتوازيين . للانتقال من الشكل
(١) إلى الشكل (٢) - نظرياً - عليك تثبيت كربون من كربوني الرابطة المضعفة
وتدوير الكربون الآخر . وهذا يؤدي إلى تغيير اتجاه وضع مدار p المساهم في غبة
رابطة π . أي تدوير أحد كربوني الرابطة المضعفة سيؤدي إلى انفكاك
رابطة π .



لا يوجد تماكب هندسي إذا كانت المتبادلات لذرة كربون واحدة :



لا يوجد تماكب هندسي

يوجد التماكب الهندسي في أي صف مركبات يحوي رابطة مضعفة (كربونية
أو غيرها) . وتجده أيضاً في المركبات الخلفية لأن الدوران والانتقال للمركب الآخر
يؤدي إلى انفكاك الخلفة . وهنا أيضاً يتجمد وضع المجموعات في الفراغ فإذا كان
المتبادلان إلى جهة واحدة من مستوى الخلفة سمي مقرون ، وإذا كانا إلى جهتين
مختلفتين من مستوى الخلفة يدعى مفروق .

يملك الماكبين الهندسيين ، أي مماكبين ديستيريين ، خواصاً فيزيائية
مختلفة . لذلك يمكن فصلها بالتقطير الجزئاً لتفاوت درجتي الغليان ، أو بالبلورة
المتكررة لتفاوت الانحلال ، أو بالكروماتوغرافيا لاختلاف الامتزاز .

كما يملك الخواص الكميائية نفسها لانتقالها إلى نفس الصف . ولكن قد يختلفا
في سرعة التفاعل .

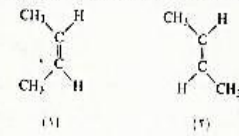
الألكنات العليا :

يتم الانتقال في سلسلة الأقران في صف الألكنات بزيادة مجموعة CH_2 بين كل
قرين والذي يبيته . المصيغة العامة C_nH_{2n} . الألكنات أكثر غنى بالتماكب من
الألكانات ! لماذا ؟

التسمية الشائعة :

تدعى الأقران الأولى : ثلث ، بروبلين ، يوتلين . ويمكن استخدام α ،
 β ، γ ، δ ، ϵ ، ζ ، η ، θ ، ι ، κ ، λ ، μ ، ν ، ξ ، \omicron ، π ، ρ ، σ ، τ ، υ ، ϕ ، χ ، ψ ، ω ،
المعطى في نسبة الألكنات الأعلى .

ولكن عندما تشكلت هذه الرابطة نتيجة التغطية الجانبية حررت طاقة
مقدارها حوالي ٦٠ حرمة وبالتالي تحتاج الآن إلى هذه الكمية نفسها كي تنفك . وفي
درجة حرارة الغرفة فقط كمية قليلة من التصادمات تبدي الطاقة الكافية وبالتالي
احتمال مثل هذا التدوير قليل تماماً ، لذا نقول أن حاجز الطاقة وهو ٦٠ حرمة يفت
حائلاً دون إمكانية الدوران الحر حول محور الرابطة المضعفة بين الكربونين . وهذا
يحدد وضع واتجاه المجموعات في الفراغ . لذلك يمكن فصل مماكبي مقرون ومفروق .

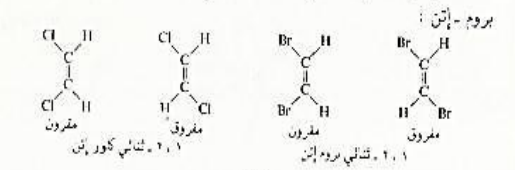


يختلف هذان الماكبين فقط بموضع الذرات في الفراغ (يملك نفس الترتيب
لروابط الذرات) ، فهما إذن مماكبين فراغيين . ولكن ليس أحدهما خيال للآخر
فهما ليسا متخايلان ، إذن هما مماكبين ديستيريان .

المركبات الديستيرية التي تنشأ نتيجة صعوبة الدوران حول رابطة
كربون - كربون المضعفة تدعى « تماكبات هندسية » .

تذكر أن توزيع الذرات للميز تماكب معين يدعى « توضعته التشكيلي »
فالوضع التشكيلي لبيوتن - ٢ هو وفق (١) مقرون cis- حيث مجموعتي المثيل إلى
جهة واحدة من الرابطة المضعفة ، وفق (٢) مفروق trans- حيث مجموعتي المثيل إلى
جهتين مختلفتين من الرابطة المضعفة .

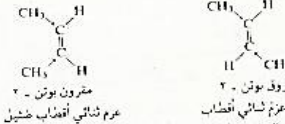
انظر الآن التماكب الهندسي لـ ٢ ، ١ ، ثنائي كلور - ، ١ ، ٢ ، ثنائي





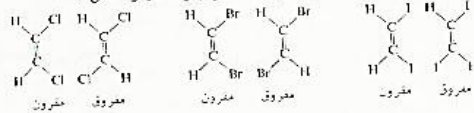
مجموعة الألكيل مانعة للكثافة الإلكترونية لكاربون الرابطة المضاعفة . وعزم ثنائي الأقطاب لرابطة مجموعة الألكيل مع كاربون الرابطة المضاعفة لا يبقى بعزم ثنائي أقطاب معاكس بالآتجاه لذلك النتيجة عزم ثنائي أقطاب للجزئية .

انظر مقرون بوتن - ٢ نجد مجموعتي متيل إلى جهة واحدة من الرابطة المضاعفة ويملك عزمًا ثنائي أقطاب غير كبير . بينما في مفروق بوتن - ٢ نجد مجموعة متيل في كل جهة من الرابطة المضاعفة وعزم الروابط يبقى أحدها الآخر فعزم ثنائي الأقطاب للجزئية يساوي الصفر .

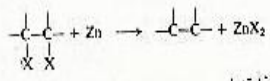


لا يوجد عزم ثنائي أقطاب
توجد مثل هذه العلاقة لكثير من المتماكبات الهندسية . حيث يملك الشكل المقرون نتيجة قطبيته درجات أعلى من عمالة المقروق . المقرون أقل نشاطاً ولذلك يكون انضغاطه أقل في الشبكة البلورية مما يؤدي كعاعدة إلى درجات انصهار أدنى .

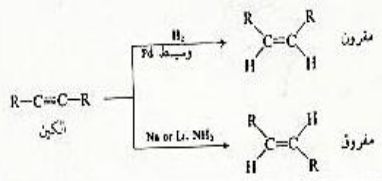
عندما يوجد في الألكن متبادلات أكثر كهيدروجينية من الكاربون . ينتج عن اختلاف القطبية اختلاف كبير لدرجات الغليان والانصهار . مثل :



٤ - نزع X-X من المشتقات ثنائية الهالوجين المتجاورة :



٥ - من إرجاع الألكينات :



أهم طرق الاستحصال هي (٢) و (٣) . ولكليهما تقائصهما : يمكن أن ينتزع الهيدروجين من أي ذرة كربون مجاورة للكاربون المرتبط ب X أو ب OH ، لذلك ينتج متماكبات . ولكن مادام الفرق بين هذه المتماكبات الموضعية هو مكان الرابطة المضاعفة فإن هذا الفرق سيؤول بعد الهدرجة والحصول على الألكان الموافق .

الطريقة ٤ : تستحصل عادة المشتقات ثنائية الهالوجين المتجاورة من المضم الرابطة المضاعفة . ولذلك يمكن استخدام هذه الطريقة لحفظ ووقاية الرابطة المضاعفة بضم X-X إلى ركنيتها ثم إجراء التفاعلات الخاصة بالأقسام الباقية من الجزئية ، ثم ينتزع X-X بالتوتيهاء فتنشكّل الرابطة المضاعفة في مكانها من جديد . تدعى : حفظ الرابطة المضاعفة .

الطريقة ٢ ، نزع H-X :

نزع X و H المجاور . ليس مستغرباً أن ينتزع حمض بأساس قوي ؛ ويتم بتسخين الكبريت هاليد محلول كحولي لـ KOH . نحصل أحياناً على ألكن واحد ، وأحياناً على مزيج ألكينات .

ألية التفاعل :

مهمة شاردة الهيدروكسيل من قلوي هي نزع شاردة هيدروجين من ألكيل

تسمية IUPAC :

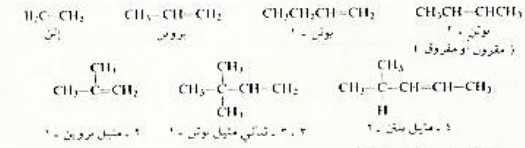
١ - تختار أطول سلسلة كربونية تحوي الرابطة المضاعفة الكربونية . وينظر لمركب كمشق لهذه السلسلة الأم باستبدال هيدروجيناتها منها بمجموعات الألكيل المختلفة .

٢ - تسمى السلسلة الأم كاللكان الموافق ثم تستبدل النهاية أن من اسم الألكان بالنهاية إن الخاصة بالألكن .

٣ - ترقم السلسلة من الطرف الخفيف للرابطة المضاعفة العدد الأصغر . وتقع الرابطة المضاعفة بين كربونين يشار إلى وجودها في النسبة بأصغرهما . ويوضع بعد النهاية إن : بوتن - ١ ، ٢ بوتن - ٢ .

٤ - يشار في النسبة إلى أرقام ذرات الكاربون الحاملة للفروع .

٥ - تسمى الفروع كجذور الألكيل وينطبق عليها كل ما درسته عند تسمية الألكينات .



الخواص الفيزيائية :

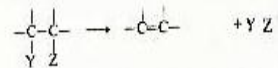
لا تنحل في الماء للألكينات . جيدة الانحلال في المحلات اللاقطبية : بترن ، اتر ، كلوروفورم كثافتها أقل من الماء . تزداد درجات الغليان بازدياد عدد ذرات الكاربون . وكما عند الألكانات ، بنسبة ٢٠ - ٣٠ م فزيادة السلسلة بذرة كربون واحدة . مركبات لا قطبية إلا أن بعضها نتيجة التآك الهندسي يملك عزمًا ثنائي الأقطاب غير كبير . كما أن وجود ألكيل مرتبط بكاربون الرابطة المضاعفة يسبب قطبية قليلة (لا يوجد ما يفتنيها) :

هذه العلاقة بين التوضع الفراغي ودرجات الغليان والانصهار - قاعدة عامة :

طرق الاستحصال :

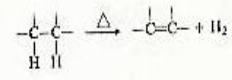
من تكسير البترول ، وبالتقطير الجزئي يمكن الحصول على الأقران الدنيا التي يمكن استخدامها كمواد خام في الاصطناع العضوي لعدد كبير من المركبات الأليفاتية ، الأقران العليا التي يصعب فصلها بالتقطير تدخل كككونات أساسية في البتزين . تستخدم الألكينات - ١ ذات العدد الزوجي للكربون بكيات كبيرة في صناعة المنظفات وذلك ببلارة شاردة للأتلن بطريقة زيغلر - ناتا .

يمكن الحصول على رابطة مضاعفة واحدة بتفاعل نزع لذرات أو مجموعات من كاربونين متجاورين :

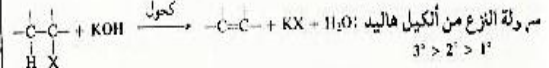


استحصال الألكينات

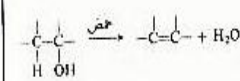
١ - في تفاعلات التكسير فإن المنتزع هو الهيدروجين :



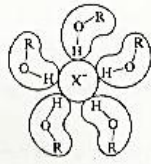
٢ - نزع HX من ألكيل هاليد :



٣ - نزع H-OH من الكحولات :



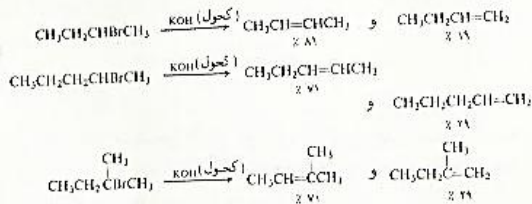
سهولة النزع من الكحول : ٣° > ٢° > ١°



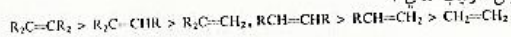
لاحظ أن الجذور الحرة احتاجت إلى وسط غازي ، وأن التفاعلات الشاردية هنا تتم في المحلات .

التوجيه :

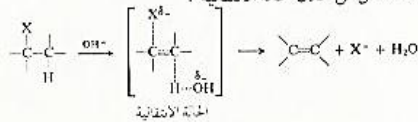
سيطرة مماكب في النواتج عند وجود عدة احتمالات ، يشير إلى اتجاه التفاعل الممليق بالسرعة النسبية :



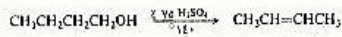
اتجاه تفاعل النزاع يتعلق بالبنية ؛ وسهولة تشكل واستقرار الألكينات الناتجة وفق الترتيب التالي :



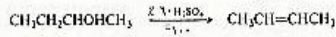
كلما كان الألكين أكثر استقراراً كلما تشكل أسهل في تفاعلات النزاع ؛
إليك التفاعل من خلال الحالة الانتقالية :



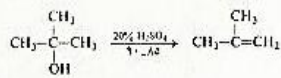
- ١٢٩ -



نتائج رئيسية



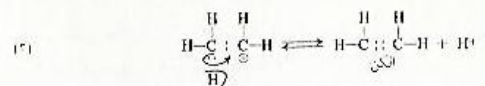
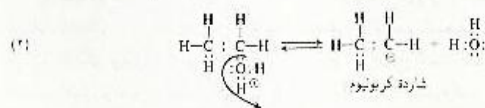
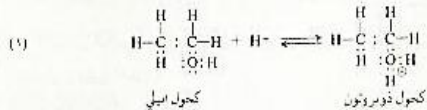
نتائج رئيسية



إذا كان هناك إمكانية تشكل عدة ألكينات متماكية فالتفوق للماكب واحد .

آلية نزاع الماء من الكحولات :

لننسى تأخذ الكحول الاتيبي :

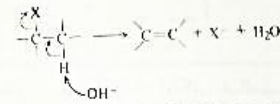
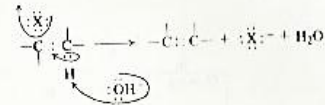


(١) - يتقبل الكحول ذوروتون الحمض مشكلاً الكحول ذوروتون الذي يتفكك .

(٢) - يتفكك الكحول ذوروتون متخليباً عن هيدروكسيل الكحول بشكل جزئية ماء ويبقى شاردة كربونيوم .

- ١٣١ -

هاليد - من الكربون ، في نفس الوقت تخرج شاردة الهالوجين (الاكثر كهربية من الكربون) بشكل شاردة سالبة حاملة معها الكروني الرابطة . أما الكروني رابطة الهيدروجين المتزعج بشكل بروتون فيشكل رابطة π بين الكربونين :



من أين تتأتى الطاقة اللازمة لتلك روابط π المشتركة هذه ؟

١- من تشكل رابطة بين البروتون المتزعج وشوارد الهيدروكسيل لسالبة من الفلوي .

٢- نتيجة هذا النزاع تتشكل رابطة π وتتشكلها تحرر طاقة حوالي ٦٠ حره / جزيء .

٣- شوارد الهالوجين السالبة تنبيه (الكحول كالماء محل قطبي صالحي لتغليفي) محيطة نفسها بجزيئات الكحول مثل إحاطة نفسها بجزيئات الماء عند الإماعة وحدث التفلل . صحيح أن قوى الربط هذه ضعيفة ولكن مجموعها تحرر طاقة لا بأس بها .

كما تسحب شاردة الهيدروكسيل من الفلوي شاردة الهيدروجين من ألكيل هاليد ، تقوم جزيئات المحل بسحب شاردة الهالوجين من ألكيل هاليد .

(٥١) تذكر أن تشكل قوى ربط شاردة - ثنائيات أقطاب عند إماعة شوارد الموديوم والكور بحرر كمية طاقة كافية تكفي لتفكيك الشبكة البلورية عند كور الموديوم . هذا العمل الذي يؤديه عملية الانصهار (دون الماء ، يتم بدرجة انصهار ٨٠٠ م) .

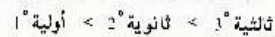
- ١٣٨ -

في الانتقال من المشتقات الهالوجينية ألكيل هاليد الأولية إلى الثانوية إلى الثالثية نلاحظ ما يلي : تتوزد كثرة التزعج حول الكربون المرتبط بالهالوجين إلى :

١- اختفاء عدد كبير من الهيدروجينات يجعل احتمال النزاع أمام الأساس أكبر .

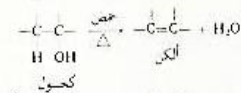
٢- يتشكل ألكين أكثر تفرعاً وبالتالي أكثر استقراراً .

لذلك تتناقص قابلية تفاعل ألكيل هاليد في تفاعل النزاع وفق الترتيب التالي :



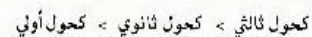
الطريقة ٢ ، نوع ١-OH من الكحولات :

فد تكون الكحولات ROH أولية ، ثانوية ، أو ثالثية تبعاً لذرة الكربون المرتبط به الهيدروكسيل . يتم نزاع الماء من جزيئية الكحول بوجود حمض وبالتسخين :



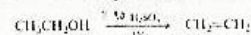
ويتم عادة إما بتسخين الكحول مع حمض الكبريت أو حمض الفسفور بدرجة حوالي ٢٠٠ م ، أو بمرار أجرة الكحولات فوق أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 بدرجة ٢٥٠ - ٤٠٠ م ، يقوم أكسيد الألمنيوم بدور كحمض لويس .

سهولة النزاع من الكحولات وفق الترتيب التالي :



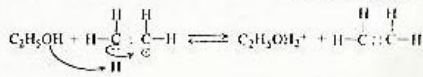
يتم النزاع في بعض الكحولات الثالثية بسهولة كبيرة بحيث يكفي تقطيرها بجو من الهواء في انخراط شباب عادة بالحموض .

فأمر اختلاف فعالية الكحولات في لتفاعلات الثالثية :

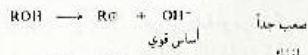


- ١٤٠ -

في تشكيل رابطة مضاعفة .



يمكننا تبسيط الآلية كالتالي :



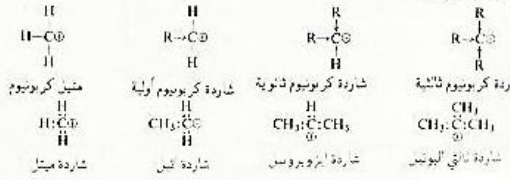
أساس ضعيف

وتستقر شاردة الكربونيوم :



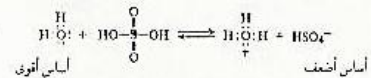
شوارد الكربونيوم

لتفسير الحقائق الملحوظة عند دراسة كيمياء الألكانات والكحولات والأكيل هاليدس ، وكثير من المركبات العضوية ، اقترح وجود دقائق نشطة ، غير الجذور الحرة ، سميت شاردة كربونيوم وهي عبارة عن مجموعة ذرات تحوي ذرة كربون محبة بستة إلكترونات فقط وتنقسم إلى أولية ، ثانوية ، ثالثية تبعاً للكربون حامل الشحنة الموجبة :



(٣) - تستقر شاردة الكربونيوم بالتخلي عن هيدروجين مجاور للكربون حامل الشحنة الموجبة ، بشكل بروتون ، مشكلةً لكن .

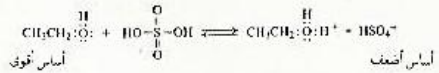
المرحلة (١) ألا تذكر بتوازن حمض - أساس وفق برونستد - لوري ، لدى حل حمض الكبريت في الماء :



أساس أقوى

أساس أضعف

قارن الآن مع الكحول :



أساس أقوى

أساس أضعف

أكسجين الكحول مثل أكسجين الماء يحوي أزواجاً إلكترونية حرة صالحة لاستقبال بروتون الحمض .

يتطلب تشكل شاردة الكربونيوم نتيجة تشرذ الكحول ذو البروتون وفصل R^+ عن الماء المعتدل ، ضيقة أقل من نزع OH^- عن R^+ ، خروج الأساس الضعيف - الماء من شاردة لكاربونيوم (حمض لويس) ، أسهل بكثير من خروج الأساس القوي شارسية الميذروكسيل . بكميات أخرى : يمكن إزاحة مجموعة الميذروكسيل من الكحول ، بشكل ماء عن طريق الكحول ذي البروتون .

من الضروري أن نذكر أن تفكك الكحول ذو البروتون يصبح ممكناً بفضل تيمه شوارد الكربونيوم . تؤخذ الطاقة اللازمة لتفك الرابطة $C-OH$ على حساب تشكل عدد كبير من قوى ربط - شاردة - ثنائي أقطاب ، بين شاردة الكربونيوم وجزيئات محل التقصية .

عند دراستك شوارد لكاربونيوم عرفت أنها تستقر بأخذها لزوج الكترونيات كي تحقق الثباتية الإلكترونية للكربون . تحقق ذلك هنا بالتخلي عن بروتون مجاور للكربون الموجب مستفيدة من الكتروني ارتباط هذا البروتون مع الكربون المجاور

الشحنة ، وبالتالي فإن أي عامل يؤدي إلى توزيع الشحنة على بقية الشاردة ، سيؤدي إلى استقرار شاردة الكربونيوم . الاختلاف بين شوارد الكربونيوم ، أولية ، ثانوية أو ثالثية هو في مجموعات الأكيل المرتبطة بالكربون الحامل للشحنة الموجبة :

توجد معطيات فيزيائية وكيميائية كثيرة عن تأثير مجموعات الأكيل في استقرار شوارد الكربونيوم ، مقارنة مع الميذروجين هي مالحات للكثافة الإلكترونية ، وازدياد مجموعات الأكيل حول الكربون الموجب يخفف ، حد ما ، من الشحنة الموجبة وتصبح مجموعات الأكيل بدورها إلى حد ما مشحونة إيجابياً وبالتالي سيؤدي هذا التوزيع للشحنة إلى استقرار شاردة الكربونيوم . فالثالثية بمجموعات الأكيل الثلاث المباحة بهذا الشكل ستكون أكثر استقراراً من الثانوية بجذري أكيل . وهذه بدورها أكثر استقراراً من الأولية بجذر أكيل واحد .. وهكذا .

وعرفت في التأثير التحريضي أن التأثير الناتج عن طموح ذرة أو مجموعة ذرات في سحب أو إعطاء الإلكترونات هو التأثير التحريضي . إذن مجموعات الأكيل في شوارد الكربونيوم موجبة التأثير التحريضي .

وجود ذرات أو مجموعات ساحبة للكثافة الإلكترونية ، أي سالبة التحريض ، يؤدي إلى ازدياد الشحنة الموجبة على كربون شاردة الكربونيوم وبالتالي ينقص من استقرارها .

يتعلق استقرار شوارد الكربونيوم بوجود متبادلات موجبة أو سالبة التحريض .

سهولة تشكل شوارد الكربونيوم :

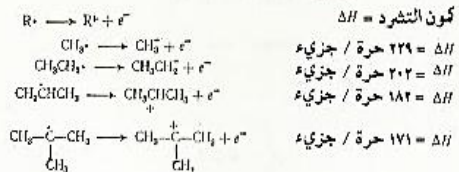
رأيت أن سهولة النزاع من الكحول تتناقص من الثالثي حتى الأولي وهذا يعود إلى استقرار شاردة الكربونيوم المتشكلة من هذا الكحول ، وسهولة تشكلها .

كلما كان استقرار شاردة الكربونيوم أكبر كلما كان تشكلها أسهل .

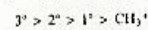
نفس دافع الجذور الحرة ، فإن شوارد الكربونيوم دقائق شديدة الفعالية ، لطموحها في ملء الثاينة الإلكترونية للكربون ، وبذلك شحنة موجبة . يصعب ملاحظتها مباشرة لفعاليتها وحياتها القصيرة إلا أنها درست بالطرق الطيفية بشكل لا يترك مجالاً للشك .

استقرار شوارد الكربونيوم . توزيع الشحن :

تدعى كمية الطاقة اللازمة لنزع الكترون من جزيئة أو ذرة : كون التشرذ (هي في الواقع طاقة التشرذ) . هي ΔH لتحويل جذر حر إلى شاردة كربونيوم :



كما ترى أن المقدار يتناقص وفق النتائج التالي :



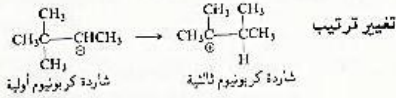
وقد مررنا مع جدول طاقة تفكك الروابط أن مقدار الطاقة الضوري لتشكل الجذور الحرة من الألكانات الموافقة ، يتناقص بنفس التسلسل : $CH_3 \cdot$ ، أولي ، ثانوي ، ثالثي . وبالمقارنة ينتج أن استقرار شوارد الكربونيوم هو وفق الترتيب التالي :

شاردة كربونيوم ثالثية > ثانوية > أولية > CH_3^+

الاختلاف بين شوارد الكربونيوم بالاستقرار أكبر من الاختلاف في الاستقرار بين الجذور الحرة : فحذر ثاني البوتيل أكثر استقراراً من جذر تيليد بـ ١١ حرارة ؛ بينما ثنائي بوتيل كربونيوم أكثر استقراراً من مثيل كربونيوم بـ ٧٠ حرارة ؛ ما السبب ؟

موافقة مع الفيزيائيين ، يزداد استقرار جمنة مشحونة بتوزيع هذه

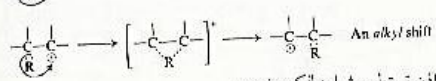
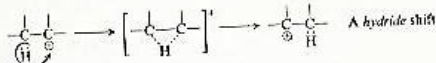
والآن ننقل للحالة الثالثة :



في كل من الحالات السابقة تم تغيير الترتيب للتحويل إلى شاردة الكربونيوم الأكثر استقراراً . كيف يتم هذا التحول أو تغيير الترتيب ؟

فرانك وتور (جامعة بنسلفانيا) اقترحا ما يلي : تهاجر ذرة هيدروجين بشكل هيدريدي أي بالكهروني رابطتها ، أو مجموعة ألكيل بالكهرونيين . من ذرة الكربون المجاورة (التي تصبح بهذا الانتقال موجبة الشحنة) ، إلى الكربون الموجب الشحنة .

انتقال هيدروجين بالكهروني يعرف باسم « الانتقال الهيدريدي ١ ، ٢ » .
وانتقال مجموعة ألكيل بالكهرونيين يعرف باسم « الانتقال الألكيلي ١ ، ٢ » .



إذن تستطيع شوارد الكربونيوم :

- ١ - التحي عن أقرب بروتون من الكربون الموجب مشكلة ألكن .
- ٢ - تغيير ترتيبها إلى شاردة الكربونيوم الأكثر استقراراً .

أما بقية تفاعلات شاردة الكربونيوم فستتعرف عليها في حينها .
اتجاه التفاعل . وقابلية التفاعل في تفاعلات النزح :

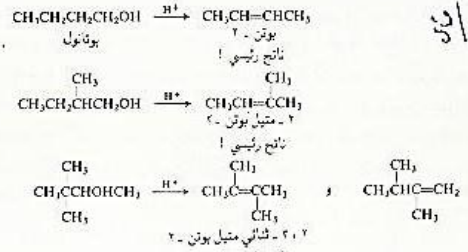
تبين من تفاعلات النزح للكحوليات :

- ١ - يتم من خلال تشكل شاردة الكربونيوم . تتعلق سرعة التفاعل بسرعة تشكل شاردة الكربونيوم وحاددة باستقرارها ، واستقرار شاردة الكربونيوم يتعلق

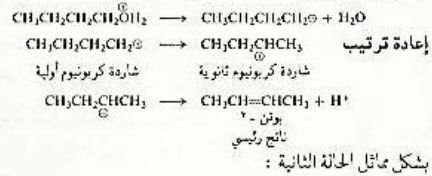
- ١٤٧ -

تغيير ترتيب شوارد الكربونيوم :

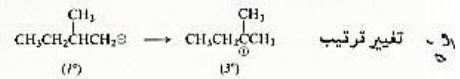
تعودنا أحياناً تفاعلات نزح الكحوليات إلى أكتنات لاتتوافق للوهلة الأولى مع ما نعرفه ، إذ قد تظهر الرابطة المضاعفة في أماكن لا متوقعة ! وأحياناً يتم تغير لهيكل الكربوني :



وهذا الكثير من الأمثلة المشابهة . نستنتج من كل منها أن الألكن الناتج هو من شاردة كربونيوم نيسب هي شاردة الكربونيوم المتشكلة من الكحول ! يفسر ذلك بإمكانية شاردة الكربونيوم على تغيير الترتيب للوصول إلى شاردة الكربونيوم الأكثر استقراراً ، للتوضيح سنأخذ حالة الأولى - البوتانول :



بشكل مماثل الحالة الثانية :



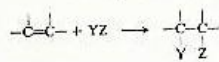
- ١٤٦ -

فور أخذ الأساس (المحل) للبروتون ، يتوضع الكهروني رابطته بين ذرتي كربون لتشكيل رابطة π .

تفاعلات الرابطة المضاعفة :

ضم الكواشف الهبة للالكهرونيات ، وللمجذور الحرة :

تكون الرابطة المضاعفة من π المتينة و π الأقل ثباتاً . فمن المتوقع أن التفاعلات تتضمن انفكك رابطة π . وهذا ما يحصل في الواقع : التفاعلات النبذجية المميزة للرابطة المضاعفة هي تفاعلات الضم أي التفاعلات المؤدية إلى انفكك رابطة π وتشكل بدلاً عنها رابطتي π :



التفاعلات التي يتم فيها ربط جزيئين وتشكيل جزيئة واحدة جديدة هي تفاعلات الضم . وهي خاصة بالروابط القصيرة .

ماهي الكواشف التي تستطيع الانضمام إلى الرابطة المضاعفة بين كربونين ؟ لاحظ الشكل التالي :

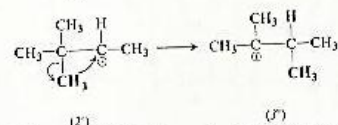
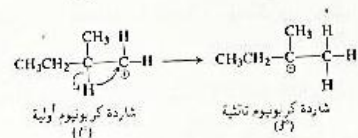
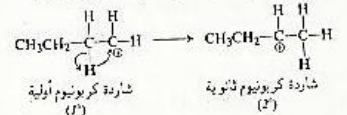


كيف تشكلت غمة π ؟ إلكترونات غمة π ، قليلاً المساهمة في ربط نواتي الكربون ، وبالتالي إمساك النواتين بها أقل ، لذلك يمكن أن تطلها الكواشف الفقيرة بالالكهرونيات . لهذا ليس غريباً أنه في هذه التفاعلات ، تقوم الرابطة المضاعفة بدور مانع للالكهرونيات أي تسلك كأساس لويس ، فتتفاعل مع المركبات الفقيرة بالالكهرونيات أي حوض لويس . تدعى هذه الحوض الفقيرة بالالكهرونيات : كواشف هبة للالكهرونيات .

- ١٤٩ -

يتوزع الشحنة الموجبة وهذا يتحدد بطبيعة المتبادلات حسب كونها ساحبة أو مانحة للكثافة الالكهرونية .

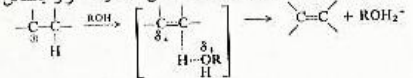
٢ - تغير شاردة الكربونيوم ترتيبها بانزياح ١ ، ٢ هيدريدي أو ألكيلي لتشكيل شاردة كربونيوم أكثر استقراراً ، إذا أمكنها ذلك :



٣ - تخلي شاردة الكربونيوم ، المتشكلة في البدء ، أو المتشكلة بعد تغيير ترتيبها ، عن أقرب بروتون من كربون مجاور ، مشكلة ألكن .

ولكن إذا كان هناك إمكانية في تشكيل متاكبات فمن الغلبة والتفوق ؟ التفوق للأكن الأكثر استبداداً أي الأكثر استقراراً .

كأن دراسة الحالة الانتقالية تبين أن الألكن الأكثر استقراراً بشكل أسرع .



- ١٤٨ -

١ - فالتفاعلات المميزة للألكينات هي تفاعلات ضم مخبات الالكترولونات - أو للكواشف المحضية .

يوجد كواشف أخرى فقيرة ولكن بالكثرون واحد هي الجذور الحرة :

٢ - تدخل الألكينات أيضاً في تفاعلات ضم للجذور الحرة .

كثير من الألكينات تحوي بالإضافة للرابطة المضاعفة في جزئيتها ، على مجموعات الألكيل هي بقايا الألكانات لذلك :

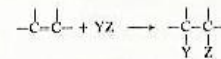
٣ - يمكن للألكينات أن تقوم بتفاعلات استبدال مع الجذور الحرة المميزة للألكانات .

من المعروف أن نفس الكاشف يمكن أن ينضم كحمض وكجذر حر وعندها تتشكل نواتج مختلفة . يوجد كواشف مخصصة للانضمام للرابطة المضاعفة ، وتدخل في تفاعلات الاستبدال ؛ تغيير الشروط يحدد سلوكية الكواشف : كجذبات الكترولونات أو جذور حرة للضم أو للاستبدال .

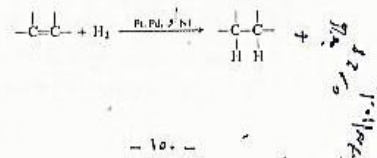
تؤثر جذور الألكيل المرتبطة بكر بون رابطة مضاعفة على خواص الرابطة ، والرابطة المضاعفة بدورها تؤثر على جذور الألكيل .

تفاعلات الألكينات

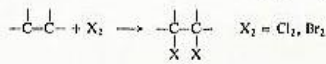
١ - تفاعلات الضم :



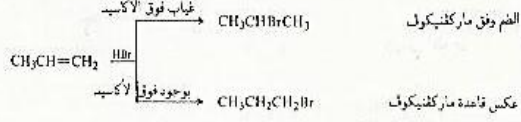
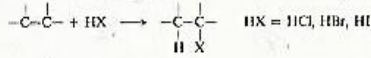
١ - ضم الهيدروجين :



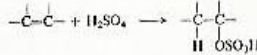
٢ - ضم الهالوجين :



٣ - ضم HX :



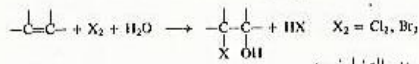
٤ - ضم حمض الكبريت :



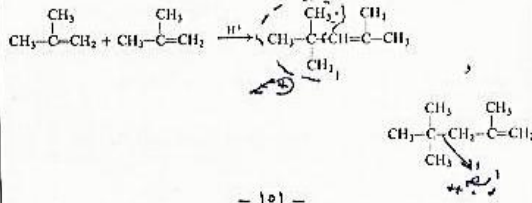
٥ - ضم الماء :



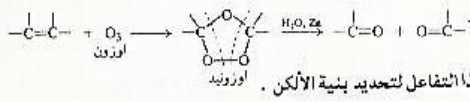
٦ - ضم (X_2, H_2O) HOX :



٧ - التضاعف :



١٥ - التحلل الاوزوني :



يستخدم هذا التفاعل لتحديد بنية الألكن .

١ - تفاعلات الضم :

١ - الهدرجة . حرارة الهدرجة :

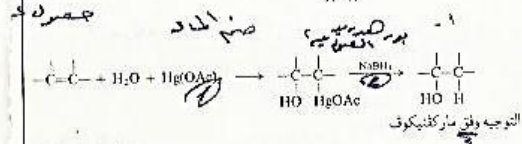
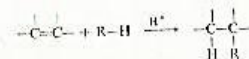
أفضل الطرق للحصول على الألكانات . وطريقة عامة لتحويل الرابطة المضاعفة أينا وجدت إلى رابطة أحادية بضم الهيدروجين ؛ باستخدام نفس الوسيط والشروط يمكن تحويل الألكين إلى ألكان ، والكحول اللامشبع إلى مشبع ... إلخ . بما أن المردود نموذجي ويمكن قياس كمية الهدروجين المستهلكة ، يستخدم هذا التفاعل لأغراض تحليلية لمعرفة عدد الروابط المضاعفة في بنية ما .

أثناء هذا التفاعل يتم فك لرابطة π . ويحتاج إلى ٦٠ حرة ، ولرابطة H-H التي تحتاج ١٠٤ حرة . ويشكل رابطتان C-H كل منها تحترق ٩٧ حرة . فيتحرر بالنتيجة حوالي ٣٠ حرة .

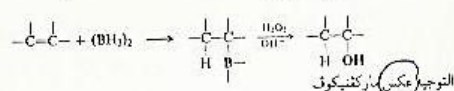
تدعى كمية الحرارة المنطلقة عند هدرجة ١ جزيئة لمركب لامشبع ؛ حرارة الهدرجة . إن ΔH التفاعل ولكن دون إشارة - المشيرة إلى أنه تفاعل ناسثر للحرارة . حرارة هدرجة كل الألكينات تقريباً حوالي ٣٠ حرة لكل رابطة مضاعفة في الجزيئة .

الهدرجة تفاعل ناسثر للحرارة . إلا أنها بدون وسيط تم بسرعة ضئيلة حتى مع رفع درجة الحرارة . هذا التفاعل بدون وسيط يمتلك E_{act} - طاقة تنشيط كبيرة جداً . فنور الوسيط هو تخفيض طاقة التنشيط E_{act} بحيث يمكن أن يتم التفاعل حتى في درجة حرارة الغرفة . الوسيط لا يؤثر على محصلة الطاقة لكل التفاعل ، إنه فقط يخفض العتبة التدرؤية بين المواد الداخلة في التفاعل ووقت المنحي :

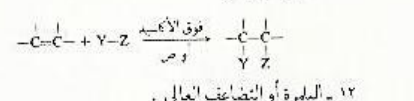
٨ - الألكلة :



١٠ - هيدرات البور - الأكسدة : ضم الماء

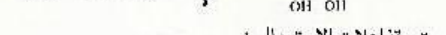


١١ - ضم الجذور الحرة :



١٢ - البلمرة أو التضاعف العالي :

١٣ - ضم جذري هيدروكسيل . تشكل جليكول :



٢ - تفاعلات الاستبدال :

١٤ - الملمجة . الاستبدال الأليلي :

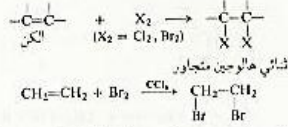


٢ - تفاعلات القضم . انفكك رابطة π ومراقبتها :

ويشكل الناتج نفسه وهون - بوتان . فالماكب المنفوق أكثر استقراراً من المنفون ب ١ حرة .

٢ - ضم الهالوجينات :

تتفاعل الهالوجينات بسهولة مع الألكين (الكلور أو البروم) مشكلة ناتج مشبع ، مشتق ثنائي الهالوجين متجاور ، اليود عادة لا يتفاعل :

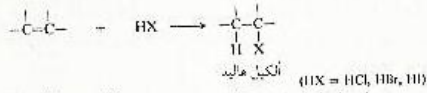


يتم التفاعل ، عادة ، بسهولة بترجح لمتفاعليين في محل عاقل مثل رباعي كلور الكربون . يحصل الانضمام بسرعة في درجة حرارة الغرفة وحتى أقل ، ولا يتطلب ضوءاً ، بل من الضروري تجنب الضوء والدرجات العالية من الحرارة وفائض الهالوجين ، كي لا تحصل تفاعلات استبدال جانبية .

يستخدم عادة ضم البروم للكشف عن وجود الروابط المضاعفة الكربونية ؛ لأن محلول البروم في رباعي كلور الكربون لونه أحمر ، وكل من الألكين وناتج التفاعل عديم اللون ؛ فالاختفاء السريع للون محلول البروم يشير إلى وجود رابطة مضاعفة ضخت البروم إلى ركنها . (الألية ص ١٦٦) .

٣ - ضم HX ، قاعدة ماركنيكوف :

تتفاعل الألكينات مع HCl ، HBr ، HI مشكلة المشتقات الهالوجينية الموافقة :

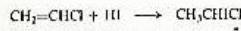
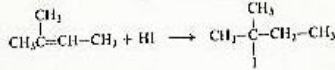


يتم عادة التفاعل بمرار هالوجين هيدروجين الغازي بشكل مباشر في الألكين . ويستخدم أحياناً محل متوسط القطبية هو حمض الحل (محل HX القطبي والألكين

- ١٥٥ -

هيدروجين الحمض ينضم إلى كربون الرابطة المضاعفة الأكثر عدداً بذرات الهيدروجين .

اعتاداً على هذه القاعدة يمكن التنبؤ بالناتج :



في بنتان - ٢ مثلاً من كربوني الرابطة المضاعفة يملك نفس العدد من ذرات الهيدروجين بحيث لا تتوقع نفوقاً لأي ناتج . وبالفعل حصل تجريبياً على كميات متساوية من كليهما .

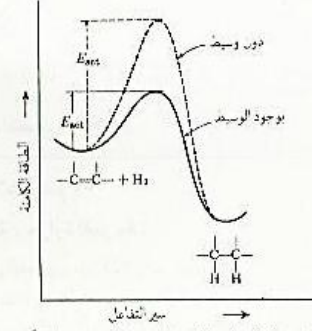
ضم HBr ، تأثير فوق الأكسيد :

يتم ضم HCl و HI إلى الألكين وفق قاعدة ماركنيكوف ، أما ما يتعلق بضم HBr فتحق عام ١٩٢٣ لم تكن الصورة واضحة ؛ بعضهم أعين عن انضمام موافق لقاعدة ماركنيكوف ، آخرون أعلنوا عن انضمام عكس القاعدة وكثير من الآراء المتضاربة . ١٩٣٢ قدم مايو وكراش توضيحاً في مجال ضم HBr ؛ الضم وفق ماركنيكوف أو العكس يتعلق بوجود فوق الأكسيد .

فوق الأكسيد العضوية مركبات تحوي -O-O- . لا تصادف عادة إلا بكميات ضئيلة كشوائب مع كثير من المركبات العضوية حيث تتشكل ببطء بتأثير الأكسجين . تصطبغ بعض فوق الأكسيد خصيصاً لاستخدامها في بعض التفاعلات .

بين مايو وكراش أنه إذا عزلت آثار فوق الأكسيد من وسط التفاعل ، أو بإضافة معوقات لها محددة مثل هيدروكينون أو ثنائي فينيل أمين . يتم ضم HBr للألكين وفق قاعدة ماركنيكوف . وإذا تم تزج فوق الأكسيد ، أو بإضافتها خصيصاً عندما نشأ ، فالضم يحصل عكس قاعدة ماركنيكوف . إنها قاعدة جديدة تدعى « تأثير فوق الأكسيد » ويمكن اعتبارها تبة للقاعدة الأولى لماركنيكوف ؛ وأيضاً تساعدنا بالتنبؤ بالناتج وذلك حسب الشروط المطبقة :

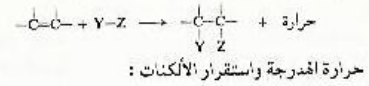
- ١٥٧ -



تمتد الكواشف على السطح الكبير للبعدين المسحوق ناعماً حيث يتم التفاعل ، يختلف تفاعل الجزيئات المنزعة ، كثيراً عن تفاعل الجزيئات العادية . يتم على سطح الوسيط انفكك رابطة ، للألكين ثم يحصل التفاعل مع الهيدروجين .

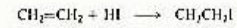
الوسيط يسرع التفاعل ولكنه لا يزيح لتوازن لأنه يسرع التفاعل ذهاباً وإياباً ؛ لذلك يقوم التبريد ، أو الإلادوم ، أو البلاتين في الشروط الموافقة بدور وسيط أيضاً لنزع الهيدروجين .

ضم الكواشف الأخرى للرابطة المضاعفة ، أيضاً كالهدرجة ، تفاعلات ناشرة للحرارة . دوماً ، تقريباً ، الطاقة المنتجة لثبات رابطة C-X ورابطة C-H أقل من الطاقة المنحرفة من تشكل رابطتي : C-Z و C-Y :

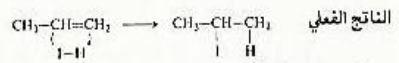
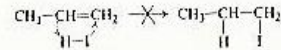


تعطي حرارة الهدرجة معلومات قيمة عن الاستقرار النسبي للمركبات لتلامسها ؛ مثلاً مراكبات بوتن - ٢ ؛ يملك المنفون حرارة هدرجة ٢٨.٦ حرة ، ويملك المنفوق ٢٧.٦ حرة ؛ في كلا التفاعلين يحصل ضم لجزيئة هيدروجين واحدة - ١٥٤ -

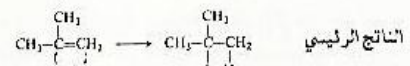
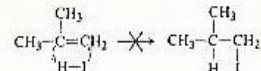
الالاقطي) . لا تستخدم المحاليل المائية ل HX كي لا يحصل تفاعل ضم للماء إلى الألكين بواسطة الحمض .



انضم الهالوجين إلى كربون والميسدروجين إلى الكربون الأخر للرابطة المضاعفة . ولكن يمكن للبروبان أن يعطي ناتجين حسب وجهة الضم . بكميات أخرى ؛ من سبب الضم ولن سيكون الانضمام عندما يكون الألكين لامتنظراً مثل البروبان :



وايزو بوتان يمكن أن يعطي ناتجين :



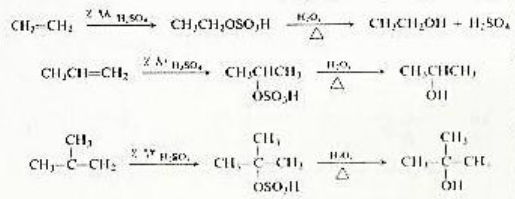
تتعلق نواتج الاستبدال في الألكينات على ذرة الهيدروجين المستبدلة (أولية ، ثانوية ، أو ثالثية) . فهذا يتعلق بالتوجه هنا ؟

بعد دراسة عدد كبير من التفاعلات السابقة من قبل الكيميائي الروسي فلاديمير ماركنيكوف (جامعة كازان) توصل إلى ؛ عند إمكانية تشكل ناتجين متماكين فالنتوق لأحدهما . وهذا التفوق يتفق مع القاعدة التي وضعها والتي تسمى باسمه : ١٨٦٩

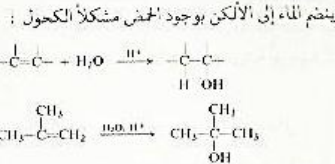
لدى انضمام الحموض إلى الرابطة المضاعفة بين كربونين في الألكين ، فبأن

- ١٥٦ -

تتمثل حادثة ويتشكل الكحول الموافق :



5 - ضم الماء :

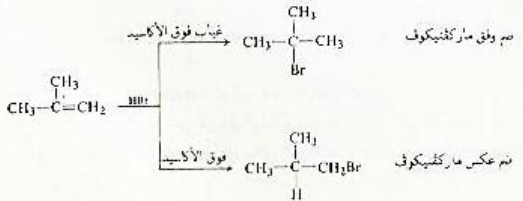
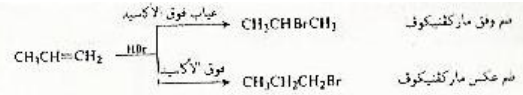


يتم ضم الماء إلى الألكين بوجود الحمض مشكلاً الكحول :

ألية تفاعل الضم مع الكواشف المحبة للإلكترونات
الحمض H₂Z :

المرحلة الأولى : ينتقل بروتون الحمض تاركاً Z⁻ ، ليشكل رابطة مشتركة مع أحد كربوني الرابطة المضاعفة على حساب الكربوني π ، مما يجعل من كربون الرابطة المضاعفة الآخر شاردة كربونيوم .

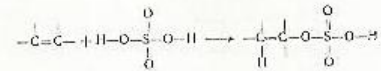
انتقال هذا البروتون هو من أساس إلى آخر ، فالألكين يمنحه لالكربوني رابطة لبروتون قام بدور أساس لويس :



هذا التأثير لفوق الأكسيد معروف فقط عند ضم HBr ، لا يؤثر فوق الأكسيد على توجيه تفاعل HCl أو HI ، حمض الكبريت أو الماء .

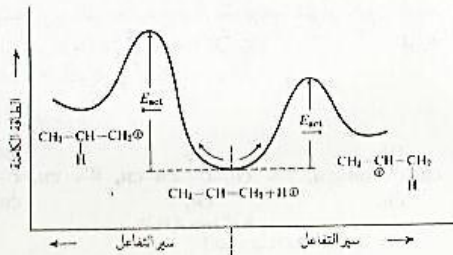
6 - ضم حمض الكبريت :

تتفاعل الألكينات بالبارد مع حمض الكبريت المركز مشكلة ألكيل سلفات حمضية H₂OSO₄ ، وذلك بضم هيدروجين لكربون رابطة مضاعفة والمشيقي شاردة ثاني كبريتات إلى الكربون الآخر (الرابطة تتشكل مع O وليس مع S) .



يجري التفاعل بسهولة ، يمكن أن يمر الألكين الغازي في الحمض ، أما الألكين للسائل فيمزج مع الحمض ، بما أن ألكيل سلفات الحمضية الناتجة من الضم تتحلل في حمض الكبريت ، فإننا نحصل على محلول رائق شفاف ، من الصعب فصل ألكيل سلفات الحمضية ، يتوقف تركيز حمض الكبريت على الألكين المتفاعل .

بإضافة ماء أو بالتسخين لحوال ألكيل سلفات الحمضية في حمض الكبريت

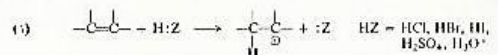


تدريب على تفاعلات الضم :

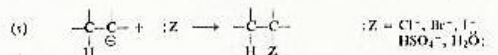
- 1 - ضم HCl :
- (I) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}:\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + :\text{Cl}^-$
- (II) $\text{CH}_3-\underset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + :\text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
شاردة كربونيوم ثانوية
- 2 - ضم حمض الكبريت :
- (I) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}:\text{OSO}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + :\text{OSO}_3\text{H}^-$
- (II) $\text{CH}_3-\underset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + :\text{OSO}_3\text{H}^- \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{OSO}_3\text{H}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
- 3 - ضم الماء :
- (I) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}:\text{OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3-\underset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + :\text{OH}_2$
- (II) $\text{CH}_3-\underset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + :\text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\underset{\text{OH}_2^+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$
- (III) $\text{CH}_3-\underset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + :\text{OH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 + \text{H}:\text{OH}_2^+$

ضم الكواشف المحبة للإلكترونات . تغيير الترتيب :

مساعد التفاعل يتم من خلال شوارد الكربونيوم ، ودرست أن شوارد



المرحلة الثانية : تستقر شاردة الكربونيوم الموجبة بضم المتبقي السالب - الأساس Z :



تم المرحلة (I) بصعوبة : وتحدد سرعتها التامة لتفاعل الضم ،

(I) البروتون هو حمض لويس ينقله الكترولونات ، لذلك هو الكاشف المحب للإلكترونات ؛ ولذلك سمي هذا التفاعل بتفاعل ضم الكواشف المحبة للإلكترونات (الكتروفييل) ، ليس من الضروري أن يكون محب الإلكترونات حمضاً مانحاً لبروتون بمفهوم حمض برونستد - لوري ؛ إذ يمكن لأي جزيئة أو بنية كحمض لويس أن تبدأ هذا التفاعل .

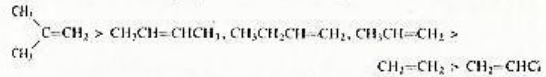
(II) أضف لتفاعلات شاردة الكربونيوم التي درستها التفاعل التالي :

يمكن لشاردة الكربونيوم أن تستقر بضم شاردة سالبة ، وبشكل عام أساس ، وهذا يتشكل : هاليد ألكيل ، أو ثاني كبريتات ، أو كحولات .

التوجيه . قابلية التفاعل للضم الألكتروفييل :

يتم تفاعل الضم لمحبات الإلكترونات من خلال شوارد الكربونيوم الأكثر استقراراً . لذلك فإن سرعة ضم البروتون للرابعة المضاعفة يتعمق باستقرار شاردة الكربونيوم التي ستتشكل . وهذا يحدد وجهة الضم وقابلية تفاعل الألكين .

قابلية فعالية الألكينات مع الحموض في تفاعل الضم هي وفق الترتيب التالي :



انظر المخطط التالي :

كيف يمكن نلاحظ أن يأخذ هالوجيناً موجباً وجزئية الهالوجين X-X هي جزئية لافقطبية ؟

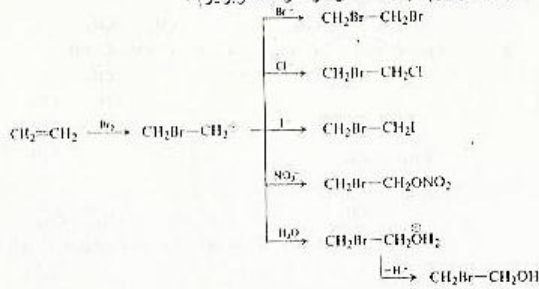
الكثافة الالكترونية لرابطة « X-X » والمتوزعة بتجانس بين الشريكين المتباعدتين في الكهرسلبية ، تختل عندما تقع تحت تأثير الساحة الكهرسلبية القوية عند اقترابها من الغنية الالكترونية لرابطة « » يحصل تسافر يجعل الهالوجين الأقرب لغنية « » موجب جزئياً ، والهالوجين الأبعد سالب جزئياً .

يدعى اختلال توزيع الكثافة الالكترونية في جزئية بتأثير جزئية أخرى ، تحريض أو حرض على الاستقطاب . الألكن حرض جزئياً الهالوجين على الاستقطاب .

إثبات أن التفاعل يتم من خلال شوارد الكربونيوم :

إذا كان ناسج الخطوة الأولى من تفاعل حم مع الالكترولونات هو شاردة كربونيوم ، وشاردة الكربونيوم تستقر بضم المتبقي لسالب ، كما درست حتى الآن ، ما الذي يمنع شاردة الكربونيوم أن تستقر بضم أي متبقي سالب أمامها ؟

مَرز الأتكن في محلول البروم ، وكور الصوديوم . تشكل ثنائي بروم ، و بروم كلور - و بروم هيدرين - الأتكن . مع العلم أن الأتكن لا يتفاعل مع المحلول المائي لكور الصوديوم . إذن المتفاعل هو شاردة الكربونيوم :



- ١٦٣ -

لاحظ الآن أن الألكن نتاسج يحوي ضعف العدد من ذرات الكربون والهيدروجين نسبة لايزو بوتان الذي انطلقنا منه لذلك سمى التفاعل : تضاعف . وبشكل مماثل يتم تضاعف الألكينات الأخرى .

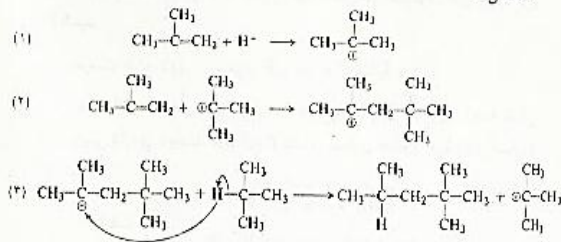
توسط الحمض هذا التفاعل بتقدمه بروتوناً ، اتجه وفق ماركفنيكوف وشكل شاردة كربونيوم (١) ، في مرحلة (٢) قامت شاردة الكربونيوم بدورها ككاشف محب لالكترولونات وتفاعلت مع جزئية ثانية من الألكن وفق ماركفنيكوف : فتشكلت شاردة كربونيوم جديدة أكبر . مرحلة (٣) هي استقرار شاردة الكربونيوم بالتخلي عن أقرب هيدروجين (مجاور) بشكل بروتون مستفيدة من الكروني ارتياضه في تشكيل رابطة مضاعفة والاستقرار بشكل ألكن (مضاعف) . وبما أنه يوجد مجاوران فهناك ناتجان وذلك حسب موقع الهيدروجين المجاور المستغنى عنه بشكل بروتون .

أضف لتفاعلات شاردة الكربونيوم :

يمكن لشاردة الكربونيوم أن تنضم إلى الرابطة المضاعفة في الألكن ككاشف محب للالكترولونات مشكلة شاردة كربونيوم أكبر .

٨ - ضم الألكانات . الألكنة :

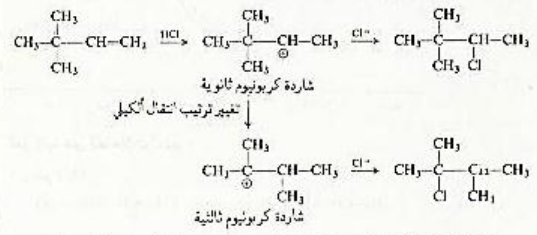
التفاعل في مواقع ضم ألكان إلى ألكن . الوسط حمضي . إليك خلفية هذا التفاعل :



- ١٦٥ -

الكربونيوم تستطيع أن تقوم بتغيير ترتيب بانتقال هيدريدي أو ألكيلي ، عندما تستطيع ، للوصول إلى شاردة الكربونيوم الأكثر استقراراً ، ولا تنس أن استقرارها هو وفق : ثالثة < ثانوية < أولية :

لاحظ الآن ما يلي :

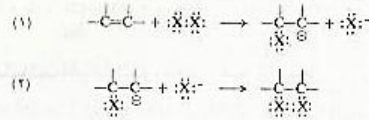


لذلك فإنتاج مزيج من : ٢ - كلور - ٣ ، ٣ - ثنائي متبيل بوتان و ٢ - كلور - ٢ - ثنائي متبيل بوتان (الذي لأول وهلة تحسبه ناتجاً غير متوقع إذا لم نأخذ بعين الاعتبار تغيير الترتيب لشاردة الكربونيوم من ثانوية إلى ثالثة) .

٢ - ضم الهالوجين X₂ (وقد مررنا معك التفاعل العام) :

يتم تفاعل ضم بشكل مماثل تماماً لضم H-X . في مرحلة (١) يشكل الهالوجين شاردة موجبة (مثل البروتون للحالات السابقة) تنضم لكربون الرابطة المضاعفة فيشكل شاردة كربونيوم .

مرحلة (٢) هي استقرار شاردة الكربونيوم بضم الهالوجين السالب :

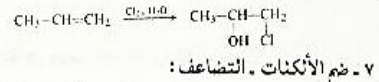


- ١٦٢ -

وبشكل مماثل تفاعل الأتكن مع البروم في محلول مائي ليود الصوديوم أو نترات الصوديوم . عوامل الألكن بالمحلول المائي للبروم فتشكل ثنائي بروم ألكن و بروم هيدرين الألكان .

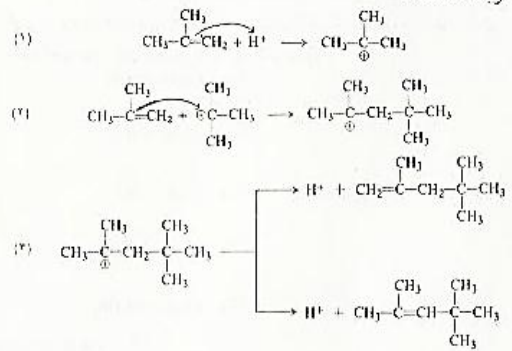
٦ - تشكل هالوجين هيدرين :

بضم الألكن الكلور أو البروم بوجود الماء مشكلاً ناتجاً يحوي هالوجين وهيدروكسيل متجاورين يدعى هالوجين هيدرين . هناك إثبات أن التفاعل يحصل نتيجة تفاعل الهالوجين في الماء وليس ضم H₂O . ولكن الكثير من المراجع تنظر هذا التفاعل وكأنه ضم HOX :



٧ - ضم الألكانات . التضاعف :

يتحول ايزو بوتان في شروط معينة . بتأثير حمض الكبريت أو حمض النفسور إلى مزيج الألكينين بصفة عامة C₄H₁₀ . تؤدي هدرجتها إلى الألكان نفسه : ٢ ، ٢ ، ٤ - ثلاثي متبيل بنتان ، إذن هما متاكبان موضعياً يختلفان بوضع الرابطة المضاعفة :



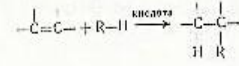
- ١٦١ -

إنه ٢، ٤، ٦ - ثلاثي متيل بنزان ، المستخدم كوقود للطيران . ويمكن الحصول عليه بطرق كثيرة .

تفاعل أيزو بوتان وأيزو بوتان بوجود وسيط حمضي . مرحلة (٣) من التفاعل هي تفاعل جديد لشاردة الكربونيوم :

يمكن لشاردة الكربونيوم أن تستقر بنوع هيدريد (هيدروجين مع الكترونية) من ألكان . تعرفت على انتقال هيدريدي . داخل جزئي . هذا انتقال هيدريدي بين الجزئيات .

يمكنك كتابة التفاعل السابق بالشكل التالي :

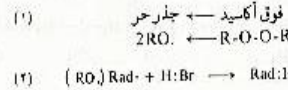


١١ - الضم بالجذور الحرة :

ينضم HBr بغياب فوق الأكسيد ، إلى الألكن وفق قاعدة ماركنيكوف ؛ بوجود فوق الأكسيد ينضم عكس ماركنيكوف . شرح ما يؤيد كراش بأن الضم يتم باليتين مختلفتين تماماً ؛ (١) ضم لحب الإلكترونات بأية شاردة وفق ماركنيكوف حين غياب فوق الأكسيد أو بإضافة معيقات لها . (٢) ضم للجذور الحرة بأية الجذور الحرة عكس ماركنيكوف حين وجود فوق الأكسيد .

درست الحالة الأولى . سنتعرف الآن على الحالة الثانية :

جوهر الآلية هنا أن البروم والهيدروجين سينضمان للرابطة المضاعفة بشكل ذري وليس شاردي ، ولذلك فالنتائج الانتقالي سيكون جذوراً حرة وليس شاردة كربونيوم :

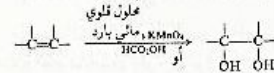


بداية السلسلة }

- ١٦٦ -

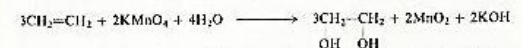
١٢ - ضم جذري هيدروكسيل . تشكل غليكول :

تحول المؤكسدات العادية الألكن إلى غليكول ، الغليكول هو كحول ثنائي يتشكل بضم جذري هيدروكسيل إلى ركني رابطة مضاعفة :

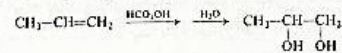


من كثير من المؤكسدات المعروفة المؤدية إلى تشكيل غليكولات ، نستخدم عادة محلول قلوي بارد لـ KMnO₄ أو فوق حمض الخلل HCOOOH .

يتم التفاعل مع البرمنغنات في درجة حرارة الغرفة بجزء للألكن مع المحلول المائي المعتدل أو ويفضل (قلوي للبرمنغنات) ، وتحذر التسخين أو إضافة حمض لمنع التأكسد اللاحق المؤدي إلى انفكك . مراقبة بـ أي كي لا يحصل ضم وقصم !



إذا أردنا استخدام فوق حمض البيل ، نترك الألكن مع شوائب H₂O₂ وحمض البيل HCOOH لعدة ساعات ، ثم يجمد الناتج الانتقالي الناتج بتسخينه مع الماء :



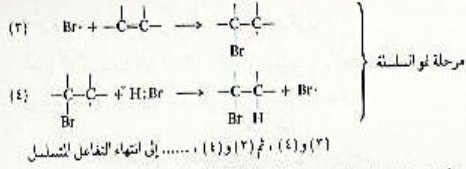
تعرف الأكسدة بيرمنغنات البوتاسيوم باسم اختبار باير . وأول من قام به هذا التفاعل هو العالم فاغنز .

٢ - تفاعلات الاستبدال :

١١ - المحلجة . الهيدروجين الأليلي :

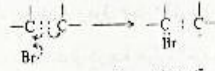
بأن مجموعات الألكيل ، الموجودة في أغلب الألكانات ، تلك بنية الألكانات فهي تدخل في التفاعلات المميزة للألكانات ؛ مثل تفاعلات استبدال مع الهالوجينات . ولكن في جزئية الألكن مركزان يمكن للهالوجين مهاجمتهما ؛ لرابطة المضاعفة وجذر الألكيل ؛ فهل يمكن توجيه التفاعل لأحدهما ؟ نعم .

- ١٦٨ -



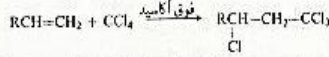
مرحلة نواتجة (٣) و (٤) ، ثم (٢) و (١) ، إلى انتهاء التفاعل للسلسلة

بشكل عام يحتاج الضم بالجذور الحرة إلى فوق الأكسيد وإلى ضوء بطول موجة معروف . ويمكن التعبير عنه بشكل عام كالتالي :

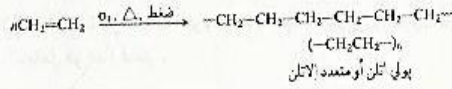


تفاعلات ضم أخرى بألية الجذور الحرة

بين كلاً من أن كواشف كثيرة تنضم إلى الألكن بوجود فوق الأكسيد أو الضوء وتم أيضاً بألية الجذور الحرة . مثل انضمام رباعي كلور الكربون للألكن :



١٢ - كما أن تفاعل زيغلر في التضاعف العالي - البلمرة ، تفاعل له أهميته في الحصول على المواد البلاستيكية ، أيضاً بألية الجذور الحرة .



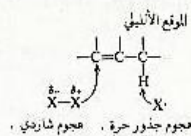
بولي إتن أومتمدد لإتن

(مير) وتعني قسم أو جزء ، مونومر وتعني واحد ، إذن مونومير تعني قسم واحد . دي تعني اثنين ، إذن ديمر تعني ثنائي القسم أو ثنائي الحد أو تضاعف . تري - ثلاثة إذن تريمر هي ثلاثي الحد أو جزء متكرر ثلاث مرات . بولي تعني متعدد فبولي مير تعني متعدد الحد أو تضاعف عالي أي الوحدة الأساسية مكررة عدة كبير من المرات . البلمرة هي ربط عدة كبير من جزئيات صغيرة مع بعضها البعض مشكلة جزئية كبيرة جداً هي عبارة عن تكرار لهذه الجزئيات الصغيرة . الجزئية الكبيرة هي بولي مير ، والجزئية الصغيرة مونومير .

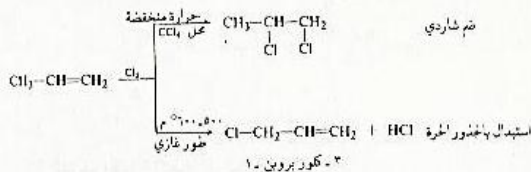
- ١٦٧ -

بتحقيق شروط تجريبية معينة :

أصبحت تعرف أن الألكن يتهلجن بدرجات الحرارة العالية أو بتأثير الأشعة فوق البنفسجية ، وبشكل أساسي بالطور الغازي ؛ وأن تفاعل الضم للألكن يتم في درجات الحرارة المنخفضة وفي الظلام وبشكل أساسي بالطور السائل . وبالتالي أي شروط تحقق التفاعلات الشاردي لن تكون صالحة لتشكيل جذور حرة :



إذا أردت هلجنة الموقع الأليلي من الألكن يجب أن تجري التفاعل في الشروط اللانمة للاستبدال بالجذور الحرة ، بين كيميائي شركة « شل » أن مزيج غاز البروبيلن والكلور في درجات ٥٠٠ - ٦٠٠ م يعطي بشكل رئيسي ناتج استبدال هو ؛ ٣ - كلور بروبين - ١ أو يسمى كلور الأليل لأن ؛ CH₂=CH-CH₂ يدعى جذر الأليل . أعطى البروم نتائج مماثلة :



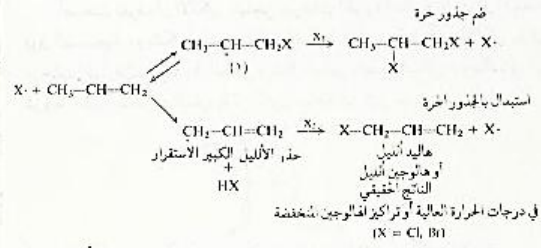
٣ - كلور بروبين - ١

قد تتساءل ؛ لماذا لم تتم ذرة الكلور بانضمام للرابطة المضاعفة ، وإنما نزع هيدروجين للاستبدال ؟

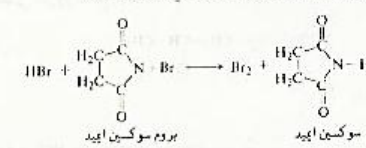
اقترح براون (جامعة لافاييت) أنه يحصل في البدء انضمام ولكن بتأثير الحرارة

- ١٦٩ -

العالية ينتزع قبل أن تحصل الخطوات اللاحقة للجذور الحرة التي هيأتها شروط التجربة :



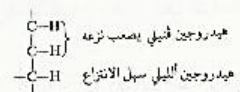
وقد اقترح براون استخدام تركيز منخفض من الهالوجين بدلاً عن الحرارة العالية كي يحصل الاستبدال قبل النضم للجذور الحرة . ضم ذرة الهالوجين يؤدي إلى الجذر (1) الذي يتفكك إذا كانت درجة الحرارة عالية أو إذا لم يجتمع مع جزيئة هالوجين كي يتم عملية النضم . لتأمين التركيز المنخفض من الهالوجين يستخدم لبرومة الموقع الأليلي في الألكينات : N - بروم سوكسين اميد : كل جزيئة HBr تتشكل من المخلجة بجوها هذا الكاشف إلى جزيئة Br₂ من جديد :



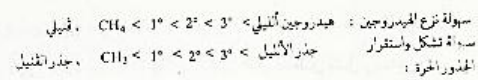
التوجه وقابلية التفاعل في تفاعلات الاستبدال :

هناك تأثير متبادل بين مجموعات الألكيل في الألكن وبين الرابطة المضاعفة . بينت هلجنة الألكينات المختلفة أن ذرات الهيدروجين المرتبطة بكاربون الرابطة المضاعفة (الموقع القليلي) صعبة الاستبدال ؛ بينما ذرات الهيدروجين التابعة

لكربون مجاور لكربون الرابطة المضاعفة (الموقع الأليلي) استبدال بسهولة . بكميات أو تعبير آخر : الهيدروجين القليلي أقل حركية من الهيدروجين الأليلي .

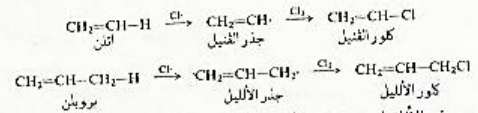


سنوسع الآن ترتيب استقرار الجذور الحرة بعد توسيع المفهوم السابق لسهولة نزع الهيدروجين :



يتطلب تشكل جذر الفينيل من 1 جزيئة اثلن 1٠٤ - ١٢٢ حرة ، بينما يتطلب تشكل جذر الميثيل من المثلثان ١٠٢ حرة ؛ فجذر الفينيل يحوي طاقة أكثر إذن هو أقل استقراراً من جذر الميثيل .

ومن الجدول نفسه لطاقة تفكك الروابط ، نجد أن تشكل جذر الأليل من جزيء البروبيل يتطلب ٧٧ حرة فقط ؛ بينما يتطلب تشكل جذر ثالثي البوتيل ٨١ حرة ؛ فجذر الأليل ، مقارنة مع الفهم الهيدروجيني للمشكل منه ، يحوي طاقة أقل إذن هو أكثر استقراراً من جذر ثالثي البوتيل .



جذر الأليل هجين من شكلين طينيين . قسار بين استقرار جذر الميثيل واستقرار جذر الأليل :

عد لهذا التعريف الموجز بعد دراستك لنظرية الطين فقدر المقصود .

٢ - تفاعلات الفصم

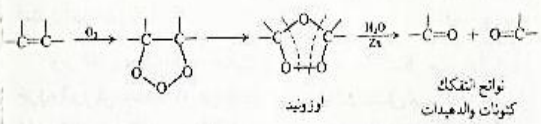
١٥ - التحلل الأوزوني . تحديده بنية الألكن بتفاعلات التفكك أو الفصم .

الفصم كما درست هو انفكك رابطة C=C . أما الفصم فهو انفكك لكل من π ومرافقتها σ ، أي تفكك الجزئية الألكينية في مكان الرابطة المضاعفة ، وتحولها إلى جزئيتين أصغر .

يتم التحلل الأوزوني (وتفاعلات الفصم) على مرحلتين : ١ - انفكك لرابطة π أي تفاعل ضم ، حيث ينضم الأوزون إلى ركني الرابطة المضاعفة ويشكل أوزونيد .

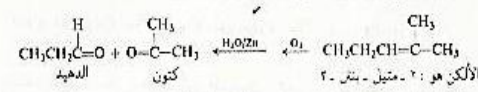
٢ - الخطوة الثانية هي انفكك σ المرافقة لـ π ويتم ذلك بحمأة الأوزونيد .

يمر الأوزون من خلال مخلول الألكن في محل عاطل مثل رباعي كلور الكربون . يتخير المخل يبقى زيت لزج هو الأوزونيد . لا ينظف الأوزونيد لأنه منجز وإنما يعامل بالماء بوجود عامل مرجع :



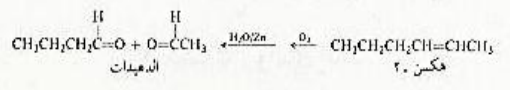
وجد أن الكربون المرتبط برابطة مضاعفة مع الأكسجين في لنواتج هو كربون الرابطة المضاعفة في الألكن !

انظر ما يلي بدقة كي تتضح الفكرة في ذهنك :

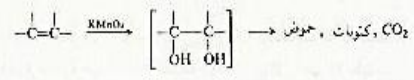


المركبات التي تحوي C=O تدعى كيتونات أو الدهيدات . نستخدم عامل مرجع كالنيتروبنز أو غيار النيكل لأنه يشكل من الماء وأكسجين الأوزونيد ماء

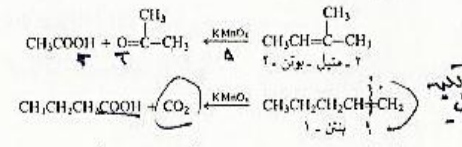
أكسجيني H₂O₂ يستطيع أن يؤكسد النواتج إلى الحموض الكربوكسيلية الموافقة ؛ والعامل المرجع يسل الماء الأكسجيني فيحافظ على النواتج الألكيدية والكنتونية السهلة الفصل . تخضع لنواتج هذه للتجليل ويعرفه عدد وتوضع ذرات الكربون فيها نستطيع معرفة الألكن الذي تشكلت منه :



١٦ - الفصم بالبرمنغنات :



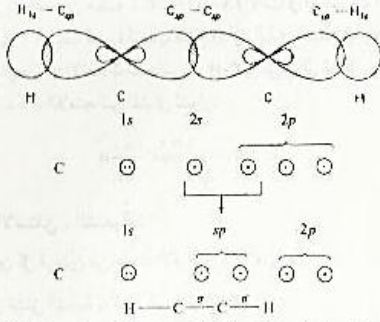
يمكن أكسدة الألكن بالبرمنغنات (اختبار باير) في شروط قاسية ، وتم من خلال تشكل غليكول (تفاعل ضم جذري الهيدروكسيل) ثم الفصم (انفكك) الذي نواتجه RCOOH بدلاً من الأدهيد في الأعلى ؛ ومجموعات CH₃ التي في نهاية السلسلة هي التي تتأكسد إلى CO₂ :



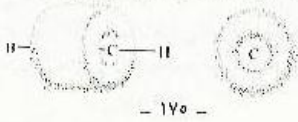
وهنا أيضاً نستطيع من معرفة النواتج أن تحدد بنية الألكن .

☆ ☆ ☆

التغطية العظمى بين كل كربون والهيدروجين ، تتوضع مدارات s الكروية لكل هيدروجين على محور الامتداد الخطي لتوضع المدارات المهجنة sp ، وتحصل بينها تغطية ينتج منها رابطة σ المشتركة C-H :



بعد تشكل روابط σ بقي لكل كربون مداري p ، لم يساهموا في التجهين ؛ متعامدين وعموديين على محور توضع المدارات المهجنة sp ، وكل مدار p مشغول بالكترون . يمكن لكل من مداري p من ذرة كربون أن يقوم بتغطية جزئية جانبية مع مدار p الموازي له (من مداري p ذرة الكربون الأخرى) . تحصل التغطية بين كل أجاصتين متوازيتين . يحصل تزاوج للإلكترونات بين كل مداري p من كربونين فتتشكل رابطتي π : رابطة π تشكل غمامة أعلى (من الأجاصتين العلويتين) وغمامة أسفل (من تغطية الأجاصتين السفليتين) الخط الرابط بين النواتين ؛ وغمامة رابطة الثانية ستكون : غمامة أمام (من الأجاصتين الأماميتين) وغمامة خلف (من الأجاصتين الخلفيتين) الخط بين النواتين . مما يؤدي إلى تشكل اسطوانة من الكثافة الإلكترونية حول الخط الرابط بين النواتين .



الفصل الخامس

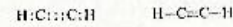
الألكينات . والدي إينات

الصيغة العامة للألكينات هي C_nH_{2n-2} ، ولألكينات C_nH_{2n} . ستعرف الآن على فحوم هيدروجينية تلك الصيغة العامة C_nH_{2n-2} هي الألكينات ، ثم الذي إينات أو الديقينات ، وكما ترى من الصيغة فهي تحوي هيدروجيناً أقل من الألكن فهي أكثر في عدم الإشباع .

رغم الصيغة العامة المتماثلة إلا أن الألكينات والديقينات بنيات مختلفة وبالتالي خواصها مختلفة .

بنية الأمثلن الرابطة الثلاثية بين كربونين :

الأمثلن C_2H_2 ، أول فرد من الألكينات :

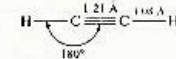


سندخل الآن في بنية الرابطة الثلاثية كالعادة ، ومن وجهة نظر ميكانيك الكم :

فقط تهجين كل كربون sp ، امتزاج مدار 2s ومدار واحد من مدارات p ؛ ينتج عنه مداران متعادلان sp ، يتوضعان بشكل خطي بزواوية 180° ، فها بينها تحقق لها التسايع الأعظمي . يرتبط كل كربون مع نظيره برابطة σ مشتركة تنتج من التداخل بين مداري sp ، من كل منها ، المبالكين للتوجيه الأعظمي . ومن أجل

فالرابطة الثلاثية بين كربونين تتكون من رابطة σ المتينة و رابطتي الأقل متساوية . ثباتها 198 حرة . وهي رابطة قصيرة .

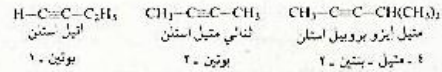
الآن نبيك معطيات الانعراج الإلكتروني ، أشعة رونتجن ؛ والضرق الطيفية ؛ جزيئة الأمثلن خطية . $C-C$ 1.20 \AA (كانت في الاتن 1.34 \AA ، وفي الأتان 1.54 \AA) رابطة قصيرة لتغلب طابع مدار s الذي نسبته في تهجين sp هي $\frac{1}{4}$. يصعب تهجين sp الانفكك المتجانس لـ C-H ، المؤدي إلى تشكل جذور حرة بينما يسهل الانفكك للامتجانس الشكل لشوارد .



أقران الاستلن . التسمية :

الفرق بين كل قرنين من سلسلة الأقران $-CH_2-$.

يمكن أن تشتق التسمية للأقران الدنيا نسبة للاستلن :



يفضل التسمية وفق IUPAC خاصة للأقران العليا . تسمى كما سميت الألكن رجوعاً للألكان الموافق ، ثم استبدال أن من الألكان بـ 'ين' النهاية الخاصة بالألكينات . ويكون ذلك باختيار أطول سلسلة كربونية تحوي الرابطة الثلاثية . وهي السلسلة الأم التي سترقبها من الطرف الذي يحقق للرابطة الثلاثية الرق الأصفر . والرابطة المتضاعفة ، فإن الرابطة الثلاثية تقع بين رقمين تشير لوجودها بأصفرهما .

الخواص الفيزيائية :

جزيئات قليلة القطبية فهي تشبه بالخواص الفيزيائية الألكينات والألكانات . لا تتحلل في الماء ؛ جيدة الانحلال في المحلات العضوية العادية الضعيفة القطبية :

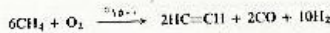
ليغروين ، اتر ، بنزن ، رباعي كلور الكربون . اكتشافها أقل من الماء . تزداد درجات الغليان بازدياد عدد ذرات الكربون ، والفروع كالعادة تخفض بوجودها درجات الغليان ، لماذا ؟

طرق استحصال الأمثلن :

1 - بتأثير الماء على كربيد الكالسيوم CaC_2 يتحرر غاز الأمثلن .



2 - بالأكسدة الجزئية للميثان ، المتوفر بكثرة في البترول ، في درجات الحرارة العالية :



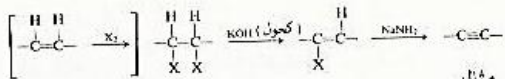
أول من عمل على كيباء الأمثلن ومشتقاته هو « فافورسكي » في نهاية القرن التاسع عشر .

طرق استحصال الألكينات :

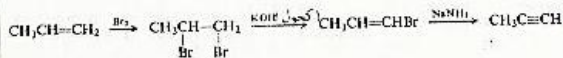
الرابطة الثلاثية ، كالمضاعفة ، يمكن الحصول عليها بتفاعلات الازع ، لذرتين أو لمجموعتين مرتبطتين بكربونين متجاورين ، (وقد وفيينا هذا التفاعل حقه في بحث الألكينات) .

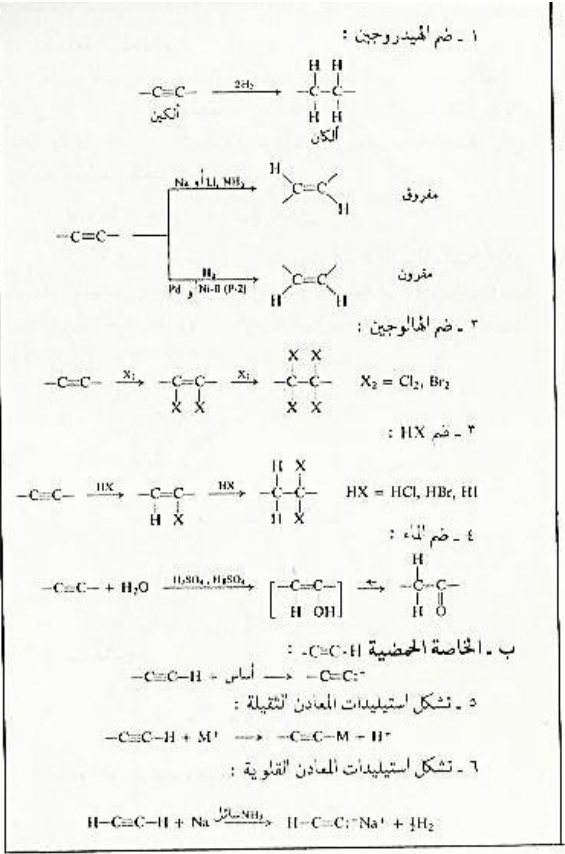
طرق استحصال الألكينات

1 - بزئع HX :



مثال

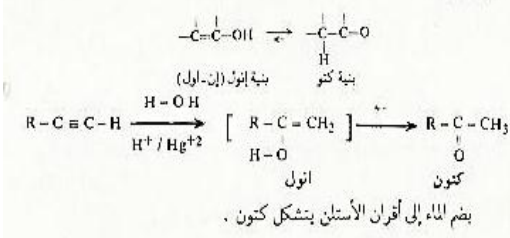
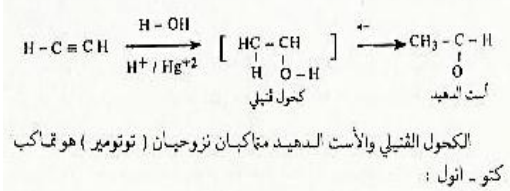




٤ - ضم الماء . تفاعل كوجريف :

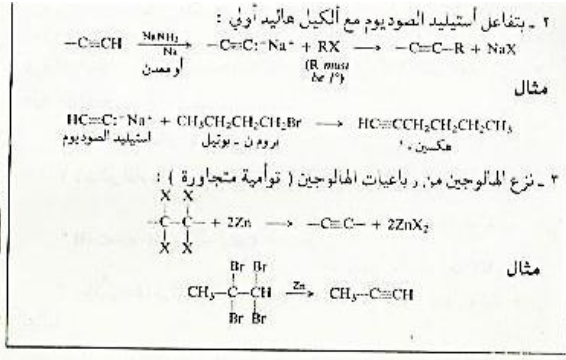
$$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$$

لاحظ أن ناتج ضم الماء إلى الأستين هو الأست الدهيد ومن خلال الكحول الفينيلي :



ب - حموضة الألكينات :

الحموضة وفق برونستد - لوري هي مقدار طموح بنية في منح شاردة أهدروجين الموجبة - البروتون . وتميز الحموضة العالية ، عادة ، للركب الذي يحوي هيدروجيناً مجاوراً لذرة شديدة الكهرسلبية : N ، O ، S ، X ، ... ، لاستقطاب الرابطة الذي يهيئ للميدروجين الموجب جزئياً للارتفاع بشكل بروتون ، والذرة المجاورة العالية الكهرسلبية تستطيع الإمساك بالكتروني رابطةها مع البروتون . وعلى ضوء التسلسل التالي للكهرسلبية :



تفاعلات الألكينات :

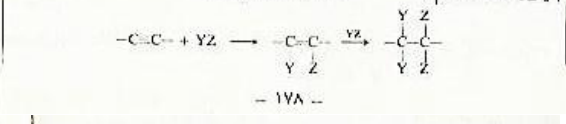
رأيت أن كيباء الألكينات هي كيباء الرابطة المضاعفة ، وكيباء الألكينات هي كيباء الرابطة الثلاثية :

١ - الرابطة الثلاثية . كرابطة المضاعفة ، تدخل بتفاعلاً ضم مع الكواشف الحبة للإكترونات لوجود رابطيني π ، لا يعرف سبب فعاليتها الأقل من الرابطة المضاعفة في هذا المجال .

٢ - الرابطة الثلاثية - تتميز بذلك عن الرابطة المضاعفة - قادرة على تفاعل ضم مع الكواشف الحبة للنوى (توكيوفيلات) .

٣ - تقوم بتفاعلات استبدال للمهدروجين المرتبط بكاربون رابطة ثلاثية $\text{C}-\text{H}$ خاصة المحضية .

تفاعلات الألكينات :

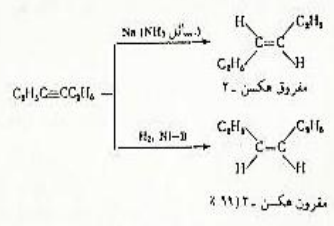


أ - تفاعلات الضم :

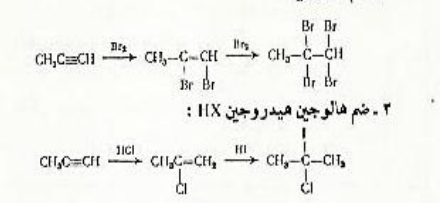
يتم ضم الهيدروجين ، الهالوجين ، والهالوجين هيدروجين HX للألكينات بشكل مماثل لما درسته عند الألكينات مع الاحتياج لجزئتين من الكاشف . ويمكن التحكم بشروط التفاعل للتوقف في المرحلة الأولى - أي مرحلة تشكل ألكين . ويضع الضم لنفس قاعدة ماركنيكوف :

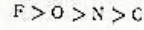
١ - الهدرجة : إرجاع الألكينات إلى ألكن .

إرجاع الألكينات بالصوديوم أو الليثيوم في السائل يشكل الألكن المفروق . باستخدام وسيط من البالاديوم المحضر بطريقة خاصة ويُدعى وسيط ليندلار ، أو وسيط فوق بروم النيكل ويُدعى وسيط p-2 (مقترح من قبل X ، براون وأبنه ج ، براون) تحصل على المفروق :



٢ - ضم الهالوجين :



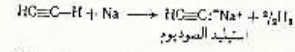


لأن تسنفر أن HF هو حمض قوي ، و H_2O ضعيف نسبياً ، و NH_3 أضعف أما CH_4 فأضعف من أن تذكره حموضة .

مركبات عضوية كثيرة حمضية ، ولكن لا تغير لون المشعرات ، ولا تلك المذاق الحامض ، فهي ضعيفة الرغبة في إعطاء البروتون . لتقدير حوضتها نلجأ عادة للمقارنة .

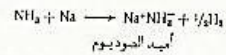
يسلك كربون رابطة ثلاثية وكأنه أكثر كهربية من كربون رابطة مضاعفة أو أحادية ، فالمهدروجين المرتبط يمثل هذا الكربون $C-H$ يبدى حموضة تتجلى بالتفاعل التالي :

يتفاعل الصوديوم مع الأستين ويتحرر غاز الهيدروجين ويتشكل أستيليد الصوديوم :

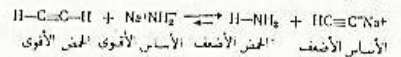


تقدير حموضة الأستين . تقارنه بمركبين معروفين : الماء والنشادر .

يتفاعل النشادر مع معدن الصوديوم مشكلاً أميد الصوديوم كتح حمض ضعيف هو $H \cdot NH_2$:



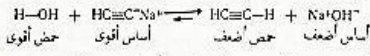
إذا أضفنا أستين لحلول أميد الصوديوم في الإيتر ، يتحرر النشادر ويتشكل أستيليد الصوديوم :



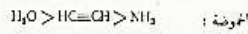
حُرر الحمض الأضعف $H-NH_2$ من ملح أميد الصوديوم بتأثير الحمض الأقوى الأستين . بشكل آخر : جذب الأساس الأقوى (NH_2^-) البروتون من الأساس الأضعف $(HC \equiv C^-)$.

بأن NH_3 تسنفر بالبروتون أقوى من $HIC \equiv C^-$ فإن $H-O-NH_2$ يجب أن يكون بالضرورة حمض أضعف من $HC \equiv C-H$:

بإضافة ماء لأستيليد الصوديوم يتشكل : ماءات الصوديوم ويتحرر الأستين . حُرر الحمض الأضعف الأستين $HC \equiv C-H$ من ملح بتأثير الحمض الأقوى $H-OH$:



فالأستين حمض أقوى من النشادر وأضعف من الماء :



تبدي مثل هذه الحموضة الكينيات أخرى برابطة ثلاثية في طرف السلسلة .

المقارنة السابقة طريقة عامة في تحديد الحموضة النسبية للحموض الضعيفة جداً . الحمض الأقوى يحرر الحمض الأضعف من أملاحه :



بماذا تعلق الخاصية الحمضية لهيدروجين كربون رابطة ثلاثية ؟

كيف تفسر كون الأستين أكثر حموضة من الأتان ؟

عد للبيئية الإلكترونية للنشادر :

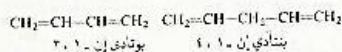
درست أن الحمض القوي يرافقه أساس ضعيف ، والحمض الضعيف يرافقه أساس قوي . إذا كان الأستين حمض أقوى من الأتان ، فإن شارسية الأستيليد أساس أضعف من شارسية الأثيل $C_2H_5^-$ يوجد في شارسية الأستيليد زوج إلكترونات غير مرتبطة تشغل مدار sp ، هذا الزوج للامتزاج في شارسية الأثيل يشغل مدار sp^3 . قارن بين مداري sp و sp^3 : مدار sp يمتلك صفة مدار s أكثر وصفة مدار p أقل ، والآنكترون الذي يكون على مدار p أبعد عن النواة وإمسك بالآنكترون أقل ، بينما الآنكترون على مدار s أقرب للنواة وإمسك به أكبر ، فشارسية الأستيليد أساس أضعف من شارسية الأثيل لأن إلكترون في المدار sp أكثر شدة من قبل النواة .

دي إينات

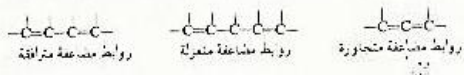
ديين (الديينات)

البنية والتسمية :

تشير إن في التسمية للرابطة المضاعفة . دي - اثنين - أي « دي إن » تعني وجود رابطتين مضاعفتين :



وتقسم إلى صنفين رئيسيين حسب توضع الرابطتين المضاعفتين ، إذا تساوت الرابطت المضاعفة مع البسيطة يقال أنها مترافقة : إذا تباعدتا يقال عنها رابطتان منعزلتان . يوجد صف ثالث أقل أهمية : الروابط المضاعفة المتجاورة أو اللتات :



وعلى هذا التصنيف تتوقف كيمياء الديينات :

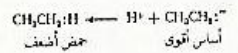
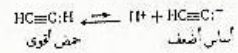
المنعزلة : تسلك كل رابطة مضاعفة بمعزل عن تأثير الأخرى البعيدة . سلوكها الذي درست في الألكينات .

المترافقة : تتميز بما يلي : (١) ارتفاع فعاليتها . (٢) أكثر استقراراً . (٣) تدخل بالإضافة لتفاعلات ضم ١ ، ٢ ، بتفاعلاً ضم ١ ، ٤ .

بالرجوع إلى مفهوم sd المترافقة للروابط المضاعفة للديينات وجد أن المقادير المقاسة لتجعل المترافقة أقل حرارة هندرجة من المحسوب لها نظرياً . فهي أكثر استقراراً .

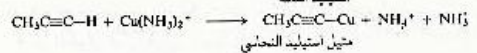
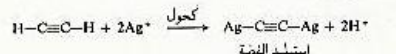
ضم عجبات الآنكترونات للديينات المترافقة . ضم ١ ، ٤ :

تفاعل بنتادي إن - ١ ، ٤ مع البروم في رباعي كلور الكربون فتشكل ثنائيات



٥ - تشكل أستيليدات المعادن الثقيلة :

تتفاعل الأستينات الحمضية مع بعض شوارد المعادن الثقيلة ، بشكل رئيسي Ag^+ و Cu^+ معطية أستيليدات لا منحلة . ويمكن استخدام هذا التفاعل - للخاصة الحمضية ، لتبميز موقع الرابطة الثلاثية :

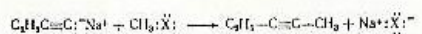
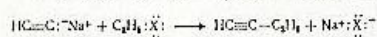


لا يوجد تفاعل كذلك $CH_2=C=CH_2$

إذا جففت أستيليدات المعادن الثقيلة تنفجر : لذلك ينصح بتفكيكها بالتسخين مع حمض الأزوت وهي رطبة (الحموض الأقوى تحرق الحمض الأضعف من ملحها : الأستيليد) .

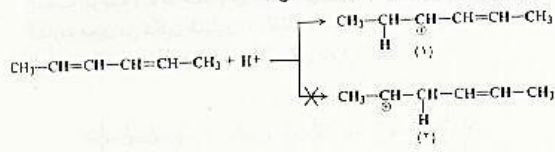
٦ - تفاعل أستيليدات الصوديوم مع ألكيل هاليد للحصول على الألكينات العليا :

تستخدم أستيليدات الصوديوم للحصول على الأقران العليا :



أستيليد الصوديوم ملح الحمض الضعيف جداً الأستين ، فشارسية الأستيليد أساس قوي جداً (أقوى من شارسية الهيدروكسيل . لماذا ؟) تستطيع إزاحة الهالوجين من $R-X$ لتكبير هاليد أوني مشكلة قرين أعلى .

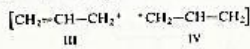
على حسابي الكهروني رابطة π مما يجعل الكربون الآخر للرابطة المضاعفة موجبة أي تتشكل شاردة كربونيوم . صحيح ؟ طبق هذا على هكسادي إن ٢ ، ٤ . ولا تنس أن ذلك يتم وفق ماركفنيكوف من خلال شوارد الكربونيوم الأكثر استقراراً . سيكون الناتج :



كل من شاردتي الكربونيوم (١) و (٢) هما شاردة كربونيوم ثانوية ، إلا أن الشاردة (١) هي أليل كربونيوم لأن الحامل للشحنة الموجبة هو كربون مجاور لكربون الرابطة المضاعفة . وممكن من طاقة تفكك الروابط أن جذر الأليل أكثر الجذور استقراراً ؛ وشاردة الأليل كربونيوم أكثر شوارد الكربونيوم استقراراً :

استقرار شوارد الكربونيوم : $\text{CH}_3^+ > 1^\circ > \text{أليل} > 2^\circ$

شاردة الأليل ، كجذر الأليل ، هي من شكين طنينيين متكافئين :



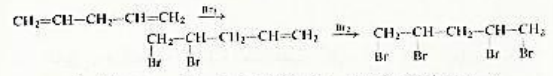
تغير عن الهجين : $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$

الشحنة الموجبة لا تلاحظ غير مثبتة على ذرة معينة .

يتشكل دوماً من الخطوة الأولى - انضمام عب الالكترونات إلى السدين المترافق - شاردة الأليل كربونيوم :

لا فرق في الانضمام إلى أي طرف :

الهالوجين المتجاورة أي حصل ضم ١ ، ٢ بانفكك رابطة مضاعفة واحدة وكان الناتج هو : ٤ ، ٥ - ثنائي بروم بنتن - ١ . وضم كمية أكبر لبروم أي بانفكك الرابطة المضاعفة الثانية تشكل : ١ ، ٢ ، ٤ ، ٥ - رباعي بروم البنتان :

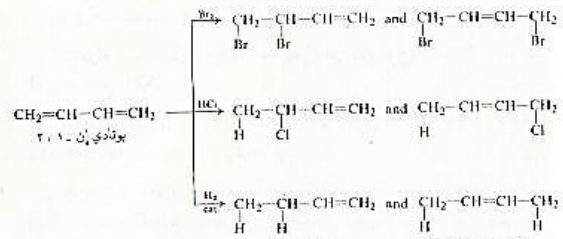


تتسجم تفاعلات الضم للروابط المضاعفة المنفصلة مع تفاعلات الضم عند الأكتات .

عومل بوتادي إن - ١ ، ٣ مع البروم في الشروط نفسها فتشكل كالسابق : ٢ ، ٤ - ثنائي بروم بوتن - ١ ، وتشكل معه أيضاً : ١ ، ٣ - ثنائي بروم بوتن - ٢ :

عرض نفس المركب لتأثير HCl فكان الناتج : ٢ - كلور بوتن - ١ وأيضاً ١ - كلور بوتن - ٢ :

هدج فصلوا على بوتن - ١ ، وعلى بوتن - ٢ :



نواتج متوقعة ؛ نواتج متوقعة ؛ كيف تفسر الحصول على هذه النواتج ؟

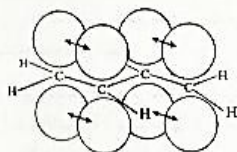
يتقدم عب الالكترونات إلى أحد كربوني الرابطة المضاعفة مشكلاً معه رابطة

تطبيق ثاني . ضم HBr . فبه كندريب .

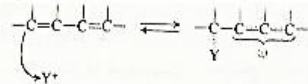
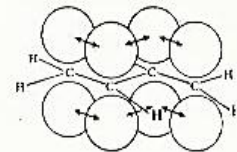
يمكن للديينات المترافقة أن تقوم أيضاً بتفاعلات ضم بالجذور الحرة . وهي في هذا المجال أكثر نشاطاً من الأكتات .

الديينات المترافقة أدنى طاقة أي أكثر استقراراً ب ٢ - ٤ حره من المتكافئات الموافقة للامترافقة ؛ ما السبب ؟

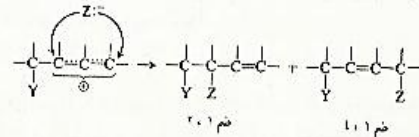
تركز عادة اهتمامنا على أربع ذرات كربون من الجملة المترافقة على ذرات الكربون التي روابطها متناوبة (ثنائية - أحادية - ثنائية ...) ونرمز لها C₂-C₁ لرابطة مضاعفة و C₃-C₄ للرابطة المضاعفة الثانية . أي بما معناه : الإشارة إلى روابط π الناتجة عن التغطية الجانبية بين مداري p العاصدين ل C₂ و C₃ وعموديين على المستوى المتوضعة بموجبه النوى وروابط σ (كل كربون تهجين sp²) والمتوازيين ، وبين مداري p ل C₃ و C₄ أيضاً من نفس التوضع :



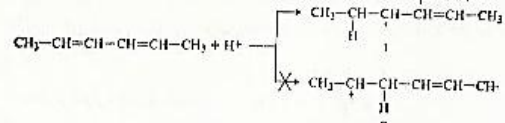
صدام كل كربون C₁ C₂ C₃ C₄ هو من نمط تهجين sp² وتكامل منها مدار p عمودي على المستوى فمدارات p الأربعة إذن متوازية ، ماالذي يمنع من حصول تغطية جانبية بين مداري p ل C₂-C₃ أيضاً :



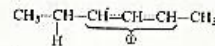
حتى تدرس نظرية اطنين (في فصل المركبات العطرية) نكتفي القول أن الشحنة الموجبة (كما نلاحظ) غير مثبتة على كربون واحد وإنما موزعة (لأن الشاردة هجين من شكين طنينيين) ، لذلك لا فرق أمام الشاردة السالبة في الانضمام إلى أي من الكربونين الموجبين مما يعطي ناتج ١ ، ٢ و ٤ ، ٥ :



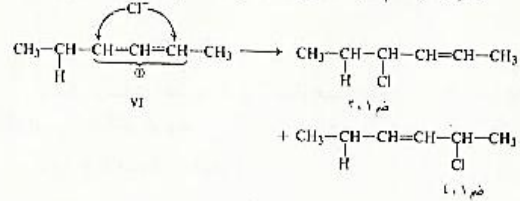
تطبيق ضم H-Cl إلى جملة مترافقة



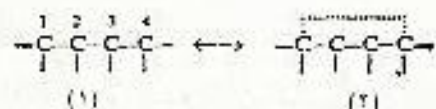
ويمكننا كتابة الشاردة الهجينية كالآتي :



لا فرق الآن أمام شاردة الكلور السالبة في الانضمام إلى أي من الكربونين :



أي كل من مداري C_{2p} و C_{3p} يقوم بتغطية جانبية مزدوجة (مما يحرق طاقة أكبر) وينتج الكترونات π أربعة. لا يمكن أن نقول أن هذا الالكترون هو لذرة الكربون هذه أو لتلك .. غيمة الكترونية منتشرة على المواقع الكربونية الأربعة والالكترونية لكل رابطة π هما الآن عائدان لأربع نوى لأربع مراكز ... فهي الكترونات لامتركرة . والديينات المترافقة هجينة من أشكال طينية (١) و (٢) :



يشير الخط المنقط في البنية (٢) إلى رابطة شكلية تدل على أن الالكترونات في C_1 و C_4 معزوم مختلفة أي مزدوجة .

يؤدي التشكل الأكبر للروابط إلى تحرير أكبر للطاقة مما يؤدي إلى ناتج أدنى طاقة فهو أكثر استقراراً . تلك البنية (٣) عشر روابط (لا تحسب الرابطة الشكلية) وتحتوي البنية (١) إحدى عشر رابطة ، فالبنية (١) أدنى طاقة فهي أكثر استقراراً وأكثر مساهمة في الهجين . طاقة الطنين لهجين من بنيات غير متعادلة أقل من طاقة الطنين لهجين من بنيات متعادلة في الطاقة .

بيئت الدراسات الفيزيائية أن طول الرابطة في الديينات المترافقة وسط بين الرابطة الأحادية والرابطة الثنائية (هجين منها) ، وطاقة الطنين ٢ - ٤ حرة (أقل بكثير من البنزن مثلاً) .

هناك التضاعف العالي بالجذور الحرة والتضاعف العالي الشاردي وفق زيغلر - ناتا . لضيق الوقت لن ندخل في هذه التفاعلات .

☆ ☆ ☆