

الباب الثاني

ميكانيكية التفاعلات الكيماوية

في المركبات العضوية

- ١ - مقدمة .
- ٢ - أنواع ميكانيكيات التفاعلات الكيماوية العضوية .
- ٣ - النظرية العامة للتفاعلات الكيماوية العضوية .
- ٤ - ميكانيكية الانحياز الالكتروني .

الباب الثاني

هيكانيكية التفاعلات الكيماوية في المركبات العضوية

١ - مقدمة:

إن تفاعلات المركبات غير العضوية تفاعلات أيونية في جوهرها . فمثلا عملية خلط نترات الفضة بحامض إيدروكلوريك عبارة عن خلط أيونات فضة + أيونات نترات + أيونات كلوريد + أيونات إيدروجين ، فيتم التفاعل في التو واللحظة ويرسب المركب الذي يصل تركيزه إلى حاصل إذابته . معظم هذه الأنواع من التفاعلات تتم على درجة حرارة الغرفة أو ما دونها بكثير . وكذلك عند إجراء عمليات المعايرة المختلفة وعمليات التحليل الوصفي نجد أن التفاعلات تتم للتو واللحظة لأنها كلها تفاعلات أيونية .

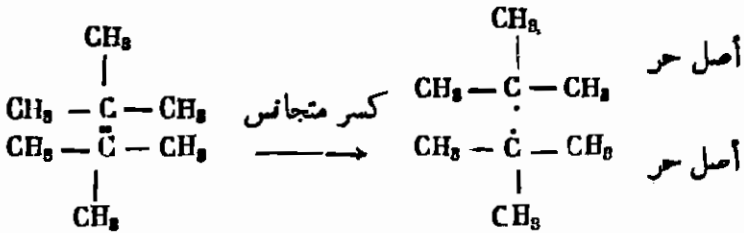
أما المركبات العضوية ، فإن الذرات فيها ترتبط بروابط تعاونية أى أن هناك عملية لإتحام فعلى بين الذرات وعلى هذا فإن التفاعل لا يتم إلا على حساب كسر روابط وبناء روابط جديدة ، ولو علمنا أن طاقة تكوين بعض الروابط في المركبات العضوية يصل إلى ٨٠ - ٩٠ كيلو سعر K Cal لكل رابطة ، لعرفنا أن طاقة الكسر والبناء في الجزىء العضوى ليست صغيرة ، وهذا هو السبب في أن كثيرًا من التفاعلات الكيماوية العضوية تحتاج للتسخين أو أى مصدر آخر من مصادر الطاقة .

٢ - أنواع هيكانيكيات التفاعلات الكيماوية العضوية :

من المعروف أن أى تفاعل كيمارى يعنى كسر روابط وإعادة بناء روابط

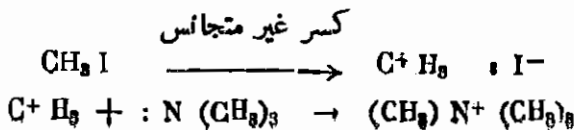
جديدة - ولهذا يمكن أن تنقسم التفاعلات من ناحية الطريقة التي يتم بها كسر الروابط إلى نوعين :-

أ - تفاعلات الأصول الحرة Free radical : في هذه الحالة تنكسر الروابط الكيماوية كسراً متجانساً homolytic fission بحيث تسترد كل ذرة الإلكترون الذي كانت تشترك به مع غيرها في الرابطة الكيماوية ، بمعنى آخر فكل ذرة عند الكسر تحتوي على عدد فردي من الإلكترونات كالآتي:

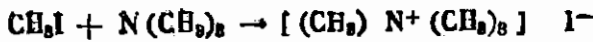


الأصول الحرة المتعادلة تتكون في صورة إنتقالية وتحول التفاعل كله إلى تفاعل سلسلي Chain reaction ، وهذه يشجعها وجود الإشعاعات وفوق الأكاسيد ، مثل هذا النوع من التفاعلات يمكن تسميته (وقفه) بواسطة موقفات التفاعل السلسلي Chain reaction inhibitors التي تتفاعل مع الأصول الحرة الموجودة بحيث لا يتولد عن ذلك أصول حرة نشطة جديدة وبذا يقف التفاعل السلسلي.

ب - تفاعلات يشترك فيها وحدات ذات مراكز مشحونة بشحنة ثابتة أو مؤقتة وتسمى باسم التفاعلات الأيونية ionic reactions وتشمل حدوث كسر غير متجانس heterolytic fission وذلك كما في تفاعل يوديد الميثايل مع ثالث ميثايل الأمين لتكوين يوديد رابع ميثايل الأمونيوم.



ويعبر عن التفاعل إجمالاً كما يلي :

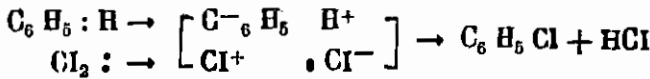


والغالبية العظمى للتفاعلات عبارة عن تفاعلات أيونية . ومن السهالاج الأخرى لنفس النوع من التفاعل ما يأتي :

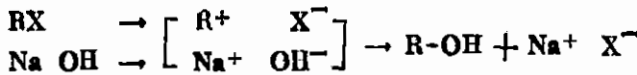
تفاعل الهالوجينات بعد كسر جزيئاتها كسراً غير متجانس في كثير من الأحوال إلى وحدات مشحونة كالآتي :



فاذا تفاعلت الهالوجينات (الكلور) مع البنزين فإن الكسر غير المتجانس يحدث مرتين كالآتي:



وكذلك تفاعل إيدروكسيد الصوديوم مع هاليدات الألكيل لتكوين الكحولات:



وفي المثل الأول فإن الكلور يهاجم المراكز السالبة لأنه يتفاعل عن طريق

(Cl^+) ولذا فإنه يسمى المحب للإلكترونات Electrophilic .

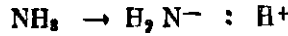
أما في المثل الثاني فإن إيدروكسيد الصوديوم يهاجم المراكز الموجبة ، لأنه

يتفاعل عن طريق (OH^-) ، ولذا يسمى باسم « المحب للمركز الموجب » .

Nucleophilic

كما سبق نستطيع أن نفهم أن كل جزيء يمتلك مراكز فعالة محددة وأن

له طريقة معروفة واضحة يتفاعل بمقتضاها ، ففي هاليدات الالكيل مثلا ، تنكسر الرابطة بين الالكيل وبين الهالوجين دائما بالطريقة التي سبق ذكرها ، أى بحيث تحتفظ ذرة الهالوجين بزواج الإلكترونات ، فتصبح مجموعة الالكيل موجبة ، وبهذا ففى لا تتفاعل إلا مع الجواهر المحبة للمراكز الموجبة (أى الجواهر التي تمتلك الكترولونات أو محملة بشحنة سالبة) مثل أيونات الايدروكسيل . هذه هى الجواهر التي تنكسر فيها الرابطة منتجة مجموعة سالبة نشطة كيميائيا ومن ذلك مثلا:



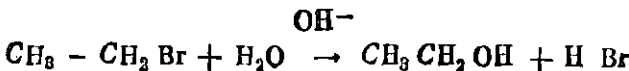
وهذا معناه أن هاليدات الالكيل لا تتفاعل مع جواهر محبة للشحن الموجبة على الاطلاق . ويسمى الالكيل بعد انفصال الهالوجين باسم الكايمون الكربوني Carbonium ion .

وكذلك الهالوجينات لا تتفاعل إلا مع الجزيئات التي تقدم مراكز سالبة نشطة مثل نواة البنزين ، والمركبات الايشيلينية . والسبب فى ذلك أن الهالوجينات تتفاعل بواسطة أيوناتها الموجبة كما سبق ذكره .

كما يمكن تقسيم هذا النوع من التفاعلات إلى الأقسام التالية :

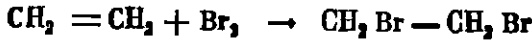
١ - تفاعلات الاستبدال Substitution reactions

وفىها يحدث استبدال لذرة أو مجموعة مرتبطة فعلا بذرة كربون بذرة أخرى أو مجموعة أخرى فى وجود مادة مساعدة كما فى التفاعل :



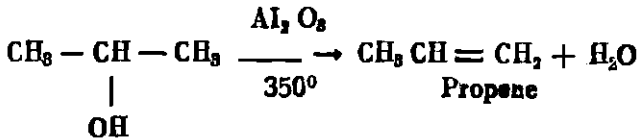
ب - تفاعلات الاضافة Addition reactions

وفيها تضاف الذرات أو المجموع إلى الرابطة المزدوجة أو الثلاثية بدون أن يحدث انفصال لاي من المجموع المرتبطة أصلا بذرات كربون الرابطة المزدوجة أو الثلاثية كما في التفاعل :



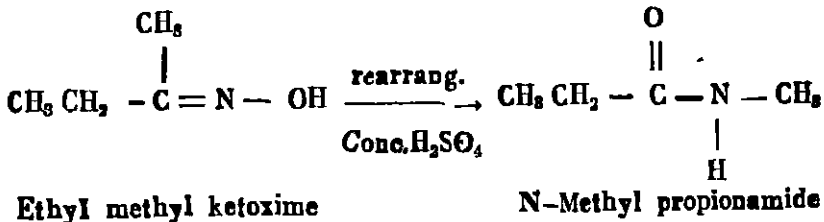
ج - تفاعلات الأزاحة Elimination reactions

وهي عكس تفاعلات الاضافة وفيها تنفصل ذرتين أو أربعة ذرات أو مجموعتين مرتبطة بذرتي كربون متجاورتين ويترتب على هذا الانفصال أو الأزاحة تكوين رابطة مزدوجة أو ثلاثية كما في التفاعل :



د - تفاعلات اعادة التنظيم Rearrangement reaction

في هذا النوع من التفاعلات فان بعض الذرات أو الجزيئات يتغير موضع ارتباطها بالجزيء من مكان إلى مكان آخر مما يترتب عليه تغير الشكل الهيكلى Structural في الجزيء كما في التفاعل التالي :



ولهذا نستطيع أن نقول إن ميكانيكية التفاعلات الكيماوية المعسوية ليست

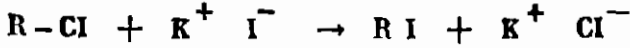
بالامر البسيط من جهة ، وليست من الأمور الاعتباطية من جهة أخرى ، وإن الفهم الدقيق للتركيب الإلكتروني للجزيئات ، والتحركات الإلكترونية بها ، والعوامل الموجهة لهذه التحركات ، كل ذلك مما يلقي ضوءاً كبيراً على ميكانيكية النشاط الكيميائي في المركبات العضوية ، ويساعد على التنبؤ بإمكان حدوث تفاعل بين المركبات المختلفة . من هنا نستطيع القول إن قطبية الروابط لها أثرها الكبير في تحديد مراكز النشاط الكيميائي في الجزيئات وتحددنا في فهم النشاط الكيميائي للمركب .

٣ - النظرية العامة للتفاعلات الكيميائية العضوية :

يمكننا التعبير عن عمليات الأكسدة والاختزال بطريقة عامة على أساس الإتصال الإلكتروني . ويمكننا أن نعتبر أن فقد إلكترون معناه الأكسدة وإكتساب الإلكترون معناه الاختزال . وقد أشار إنجولد Ingold سنة ١٩٣٤ إلى أن عمليات الأكسدة والاختزال ماهي إلا عمليات إعطاء أو إستقبال إلكترونات ، ولو نظرنا إلى التفاعلات الكيميائية بأنواعها المختلفة نجد أنها تقع تحت هذا التعريف العام للأكسدة . والتفاعلات الكيميائية غير المعتمدة على الأصول الحرة تسير وفق التعريف السابق ذكره . وبذا يمكننا أن نعبر عن التفاعلات كالتالي :-

إذا التقى نظامان أحدهما غني في الإلكترونات والآخر فقير في الإلكترونات ، فإن الإلكترونات تنتقل من الغني إلى الفقير . بشرط أن يكون الفقير له قوة جذب للإلكترونات أكثر من النظام الغني ، والنظام المذكور قد يكون ذرة ، أو جزيئاً ، أو أيوناً ، ويجب أن يكون التفاعل المذكور طرفياً عكسياً من وجهة نظر الحرارة الحركية ، والقدرة على جذب الإلكترونات هي خاصية

جذب الشحن السالبة electronegativity ، في التفاعل الآتي مثلا :



فنظرا لأن ذرة الكلور في كلوريد الألكيل أشد رغبة في جذب الإلكترونات من اليود ، لذلك فإنها تفضل أن تنفصل في صورة أيون سالب كامل الثماني الإلكترونى نتيجة لكسر غير متجانس لكلوريد الألكيل بينما يحل محلها أيون اليود السالب الذي يرتبط مع الألكيل الموجب ويتحول بذلك أيون اليود إلى ذرة يود متعادلة نظرا لانخفاض خاصية جذب الشحن السالبة . والعملية في النهاية عبارة عن أكسدة لأيون اليود بتحويله إلى ذرة متعادلة وإختزال لذرة الكلور بتحويلها إلى أيون سالب .

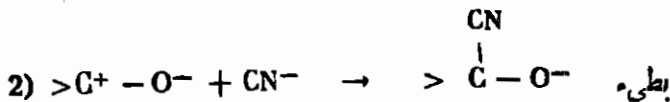
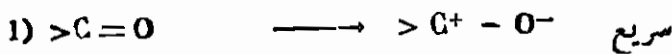
وعلى هذا يمكننا أن نضع القاعدة الآتية لتفاعلات المركبات العضوية كالاتى : « تفاعل المركبات نتيجة لجذبها للإلكترونات (فى محبة لجذب الإلكترونات Electrophilic) أو نتيجة لجذبها للشحن الموجبة أى الانوية (فى محبة للشحن الموجبة Nucleophilic) . وفى حالة التفاعل ثنائى الجزيء Bimolecular فان التفاعل يتبدى عند أماكن الجزيء التى هى أكثر المناطق جذبا للشحن السالبة أو أكثر الأماكس جذبا للشحن الموجبة ، وبحيث ينتهى الأمر بارتباط الأماكس المحبة للإلكترونات بالأماكس المحبة للشحن الموجبة . وبعد حدوث الإضافة المبدئية قد تحدث تفاعلات ثانوية أخرى .

ولكن لابورث Lapworth اعتقد فى بادىء الأمر أن انشقاق الجزيء إلى أيونات سالبة وأخرى موجبة يتم قبل دخول الجزيئات فى التفاعل ، ولكن الأبحاث أثبتت عدم صحة ذلك . وهناك أدلة عديدة على صحة القاعدة المذكورة سابقاً ومن ذلك حدوث التفاعلات ثنائية الجزيء على خطوات . ومن

أول هذه الأدلة ما قدمه لآبورت نفسه وهو إضافة سيانيد الأيدروجين إلى المجموعة الكربونيلية لتكوين السيانوهيدرين .



فلقد وجد لآبورت أن تفاعل الإضافة المذكورة يمكن إتمامه بواسطة القواعد أو أملاح الأحماض الضعيفة والقواعد القوية ، ولكن سرعة التفاعل لا تتأثر بالأملاح المتعادلة . كما أن التفاعل يبطؤ بواسطة الأحماض . هذا يدل على أن HCN ، لا تتم إضافته دفعة واحدة . ذلك بأنه إذا تمت الإضافة دفعة واحدة ، فإن التفاعل سيكون ثلاثي الجزيء (المركب الكربونيلي + نوعين من الأيونات H^+ ، CN^-) وبالتالي تكون سرعة التفاعل معتمدة على حاصل ضرب تركيزي الأيونين . غير أن الملاحظات التجريبية تدل على أن إضافة أيون السيانيد تتم ببطء أما إضافة الأيدروجين فتتم بسرعة بعد ذلك . وبهذا فإن لآبورت يمثل التفاعل كالتالي :



هذه الخطوات يفهم منها أن الكربون الموجب أكثر ميلا لتكوين روابط تعاونية من الأكسجين السالب . هذا يتماشى مع الملاحظات التجريبية . فهناك أيونات كثيرة تحتوي على أكسجين سالب في حالة ثبات ، بينما لا يوجد أيونات تحتوي على كربون موجب مصروفة تحت ظروف عادية . من ذلك

نفهم أن الروابط التعاونية يجب أن يبدأ تكوينها عند الكربون وهذه هي الحالة نفسها التي تحدث مع الألدهيدات والسكريات .

ومن المعروف أن الجواهر التي تضاف إلى الألدهيدات والسكريات لانضمام إلى الرابطة المزدوجة في الألكينات Alkenes - أي المركبات الإيثيلينية - والعكس بالعكس ؛ فإذا كانت المجموعة الكربونية محبة للجواهر السالبة ، فعلى هذا تكون المركبات الإيثيلينية محبة للجواهر الموجبة . وبينما نجد أن أكثر المراكز نشاطاً في المركبات الكربونية هي الكربون الموجب Carbonium ion وأكثر المراكز نشاطاً في المركبات الإيثيلينية هو الكربون السالب . وهذا أمر كبير لنظرية لابورث المذكورة في القاعدة الأولى وبهذا أستطعنا أن نفهم السبب في وجود قوة إختيار بين المركبات المختلفة للجواهر الفعالة المختلفة .

لاشك أن نظرية لابورث السابقة الخاصة بحدوث التفاعل ثنائي الجزيء Bimolecular على خطوات يصحبها التفكير في أي الخطوات تكون هي المحددة لسرعة حدوث التفاعل . أي أيها هي الأسرع . وأيها هي الأبطأ . وما دامت التفاعلات تتم بين أكثر المراكز إيجابية في جزيء . وأكثر المراكز سالبة في جزيء آخر ، فعنى ذلك أنه إذا حدث تغيير يزيد من سالبية المركز السالب أو يزيد من إيجابية المركز الموجب فإن هذا يزيد حتماً من سرعة التفاعل الكيماوى بين الجزيئات ، يمكننا إذن أن نذكر القاعدة الآتية :

إذا حدث عن طريق الإستبدال ، أو تغيير حالة الحرارة الحركية فيما حول المركز الفعال ، أن الكثافة الإلكترونية تزداد على ذرة الكربون المحبة للجواهر الموجبة في جزيء معين فإنه يحدث ازدياد في سرعة أي تفاعل تكون المهاجمة فيه عن طريق الجواهر المحبة للمراكز السالبة . أما أن كانت الذرة التي تزداد عليها الكثافة الإلكترونية محبة للجواهر السالبة ، فإن مهاجمتها بواسطة هذه

الجواهر يقل فتقل بذلك سرعة التفاعل .

١ - الجواهر المحبة للمراكز السالبة Electrophilic reagents

هذه الجواهر تسمى باسم (شبة الكاتيونات cationoid) ، وتشمل ما يأتي :

١ - الأيونات الموجبة : مثل أيونات الهيدروكسونيوم (H_3O^+)

والأمونيوم (NH_4^+) .

٢ - المواد المؤكسدة : هذه تعمل على أخذ الإلكترونات .

٣ - مجموعة الألكيل في هاليد الألكيل : في هذا الجزى يحدث كسر

غير متجانس وينفصل الألكيل كأيون موجب . والهالوجين كأيون سالب وذلك عند التفاعل .

٤ - الهالوجينات : ينكسر الجزى إلى أيون موجب نشط كياويا وأيون

سالب ضعيف النشاط الكيماوى .

٥ - مزيج حامضى النتريك والكبريتيك معاً : يتكون في هذا المزيج

أيون النيترونيوم (NO_2^+) الذى يهاجم المراكز السالبة فى جزى البنزين .

ب - الجواهر المحبة للمراكز الموجبة Nucleophilic reagents

هذه تسمى باسم شبة الأنيونات (anionoid) وتشمل ما يأتي :

١ - الأيونات السالبة : مثل OH^- ، والسيانيد CN^- ، وذرة الكربون

ألفا فى استر حامض المالتونيك مثلاً ، بعد فقدتها لذرة إيدروجين

$[HC^- H^+ (C_2H_5O_2G)]$ وهذا ما يسمى باسم الأنيون الكربونى Carbanion

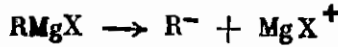
٢ - الماء والأمونيا ، والأمينات : فكل من هذه الجزئات يمكن أن ينشق

إلى إيدروجين موجب ، وباقى الجزى يكون الأيون السالب ، الذى يقوم

بنشاطه الكيماوى مع المركبات العضوية .

٣ - الجواهر الكشافة المختزلة حيث أنها تعطى إلكترونات .

٤ - جوهر جرينار : تنكسر الرابطة بين مجموعة الألكيل وذرة المغنسيوم بحيث ينتج أيون كربوني كآلاتي :



فنظراً لأن المغنسيوم معدن والكربون لافلز ، فإن المعدن يميل إلى فقد إلكترونات التكافؤ . لهذا تتنازل ذرة المغنسيوم عن زوج الإلكترونات بأكمله . وبهذا يكتسب الألكيل شحنة سالبة ، وهذا عكس ما يحدث في هاليدات الألكيل .

٥ - الكربون في الرابطة المزدوجة : في هذه الحالة ينتقل زوج إلكترونات الرابطة π إلى إحدى ذرتي الكربون حسب وجود توجيه معين في الجزيء والمركز السالب هو الذي يكون أشد نشاطاً مع أيون الكلور الموجب مثلاً ، أي مع الجواهر المحبة للمراكز السالبة . وهذا ولا شك عكس الكربون في المجموعة الكربونية الذي يتحمل بشحنة موجبة .

٦ - الكربون في نواة البنزين .

٤ - ميكانيكية الانحياز الإلكتروني Mechanism of electron shifting

إن الرابطة التعاونية تعتبر رابطة غير قطبية في أساسها ولا شك أن قطبية هذه الرابطة يقتضى إنحياز للإلكترونات التي تشترك بها الذرات في تكوين الروابط التي بينها . والعمليات التي يتم بواسطتها حدوث هذا الإنحياز الإلكتروني هي كآلاتي :

١ - التأثير الإيحائي Inductive effect : تتكون أقطاب في الجزيء نتيجة وجود فرق في خاصية جذب الشحن السالبة بين ذرتين ، في مثل هذا الجزيء

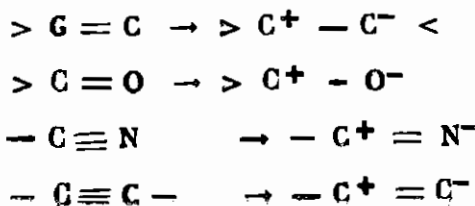
يحدث الانحياز الإلكتروني في اتجاه واحد محدد ولا يحدث تبادل لمواضع الأقطاب ، ويتناقص التأثير على طول الجزيء كلما بعدنا عن الذرة أو مجموعة الذرات المحدثة لهذا الاستقطاب. والأقطاب تكون موجودة في الجزيء العادي أي غير الواقع في مجال كهربائي أو مجال مغناطيسي ، فهي إذن حالة استقطاب دائمة Permanent وغير مؤقتة أي غير متوقفة على مؤثرات خارجية . واليك المثلين الآتيين :



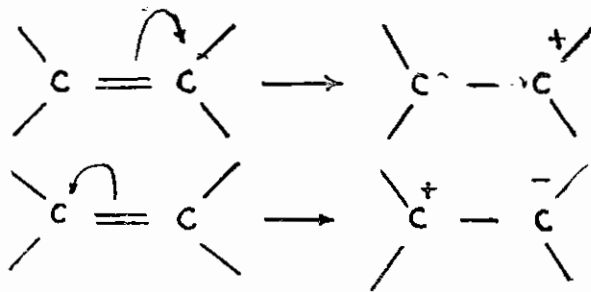
مثل هذا التأثير الإيحاءى ينتج ولا شك من إختلاف في القدرة على جذب الشحن السالبة بين الذرات المرتبطة . ولهذا تنشأ هذه القطبية بصفة دائمة . ولعل من أباكسر من اكتشاف تأثيرات مبنية على هذه الظاهرة لويس ولوكاس Lewis and Lucas . فلقد حاول هذان الملمان أن يفسرا القوى النسبية للاحماض والقواعد العضوية بناء على هذه الميكانيكية ألا وهي التأثير الإيحاءى الدائم .

٢ - التأثير الإلتقالى الإلكتروني *electromeric effect* : عندما توجد روابط متعددة بين ذرتين في الجزيء يحدث إلتقال إلكترونى للإلكترونات التى تكون روابط π المتحركة بحيث لا يترتب على ذلك أى كسر للجزيء .

هذا التحرك يحدث فى حالة المركبات الأيثلينية ، ومجموعات الكربونائل ، والنتريل والأسيتيلينات كما يلى :



والروابط المتعددة بين ذرتين تتكون من رابطة زوجا ورابطة أو أكثر من روابط π . والذرتان المذكورتان إما أن يتساويا في خاصية جذب الشحن السالبة ، وإما أن يختلفا فإن تساويا فإن فرصة إنحياز زوج إلكترونات رابطة باى إلى إحدهما تتساوى مع فرصة إنحياز نفس الزوج إلى الذرة الأخرى كالآتي:



والإنتقال الإلكتروني يؤثر في النشاط الكيماوى تأثيرا عميقا ، كما أن تأثيره ينتقل على طول سلسلة المركب خصوصا عند وجود النظام التبادلى .
conjugated system

وفي أغلب الاحوال نجد أن التأثير الإيحاءى والإنتقالى الإلكتروني يتعاونان معا في ميكانيكية زيادة أو نقص الكثافة الإلكترونية في أجزاء مختلفة من الجزيء .