الكيمياء العضوية (المرحلة الثالثة)

Free Radicals

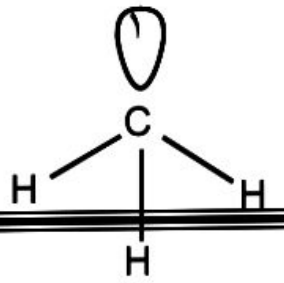
الجذور الحرة Free Radicals

هي ذرة أومجموعة تحمل الكترون منفرد حر ، لايحمل شحنة سالبة أوموجبة فعال تجاه التفاعلات ، يتكون من الأنشطار المتجانس للأصرة التساهمية بفعل الضوء أو الحرارة

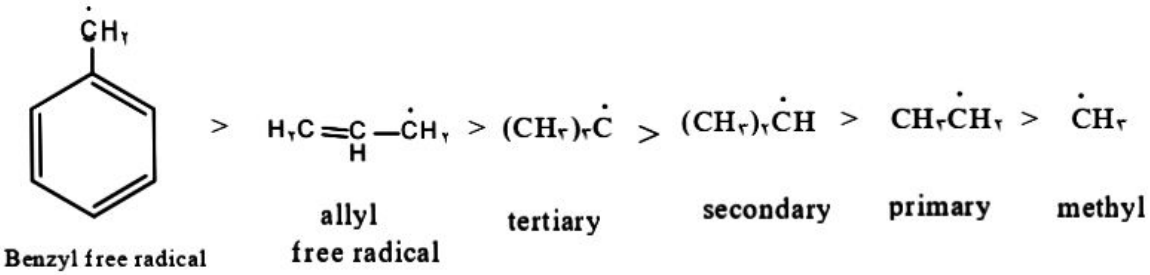
مثال :- الأنشطار المتجانس لجزيئة الكلور

لتعطي ذرتي كلور متعادلة كهربائيا أي لاتحمل شحنة موجبة أوسالبة

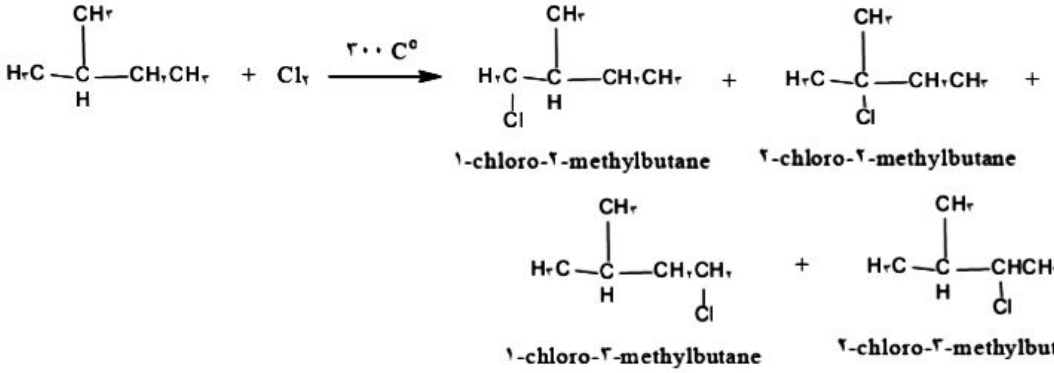
س) ماشكل الجذر الحر ؟



الأستقرار النسبي للجذور الحرة:- Relative stabilites of free radicals



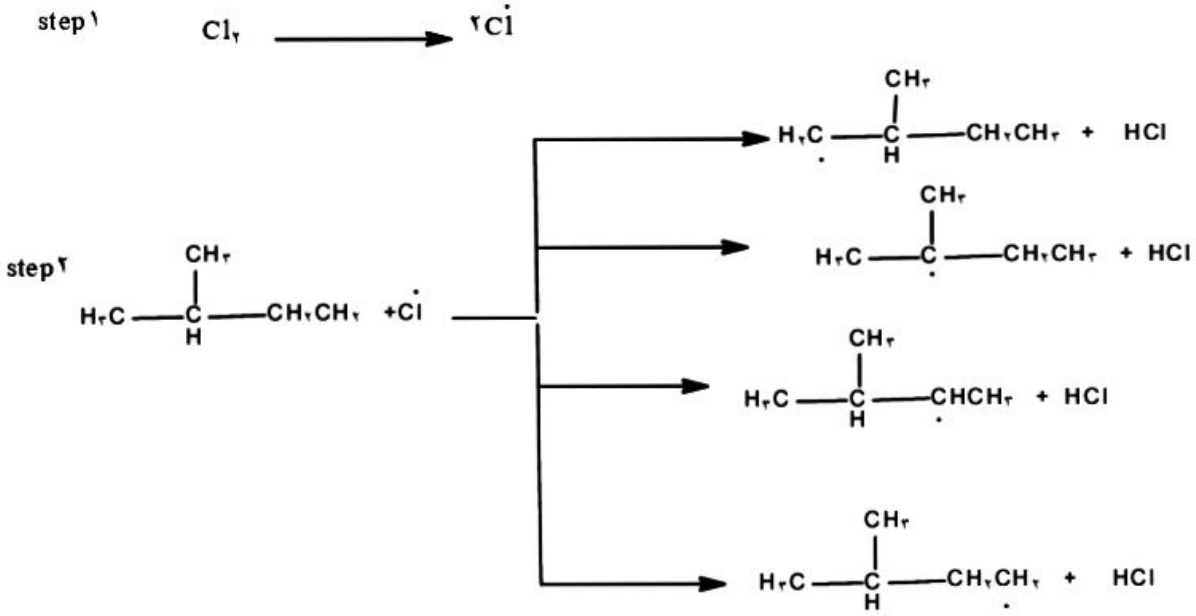
مثال) تفاعل كلورة 2 – مثيل بيتان لتتكون أربعة آيزومرات أحادية التعويض



أي نسبة ذرات الهيدروجين القابلة للأستبدال هي للثالثي ذرة واحدة وللثانوي ذرتان وللثالثي تسع ذرات .

حيث توجد ذرات هيدروجين أولي متكافئ عند C_1 وثلاث ذرات هيدروجين أولي غير متكافئ عند C_4 وذرتي هيدروجين ثانوي عند C_3 وذرة هيدروجين ثالثي عند C_2 ، وعليه يكون أستقرارية المركب المعوض الثالثي هي الأكبر من الثانوي ومن الاولي ذو النسبة الأقل في التكوين (أولي < ثانوي < ثالثي < C·)

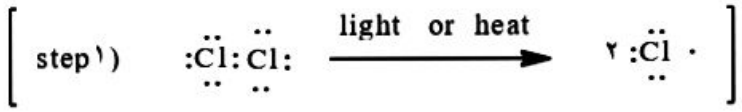
وتتبع ميكانيكية الهلجنة للألكان الخطوات التالية :-



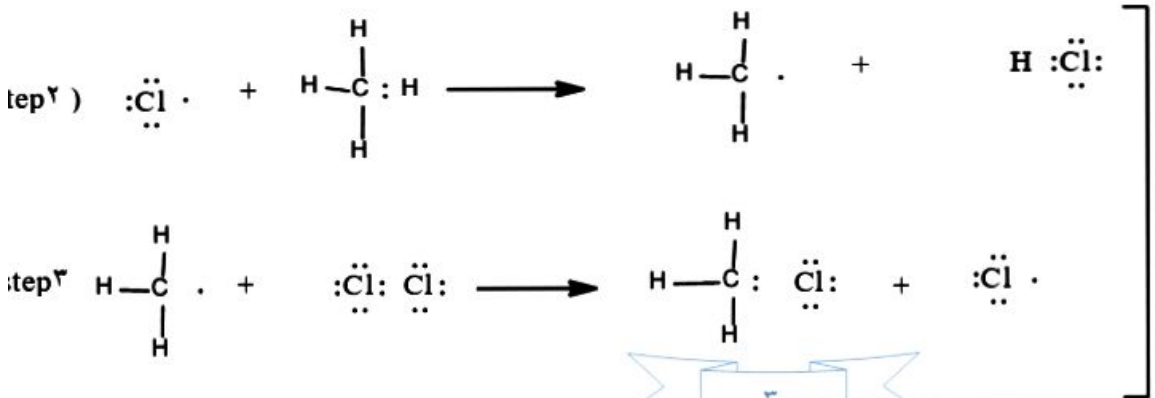
تكوين الجذر الحر وتفاعله Formation of free radical

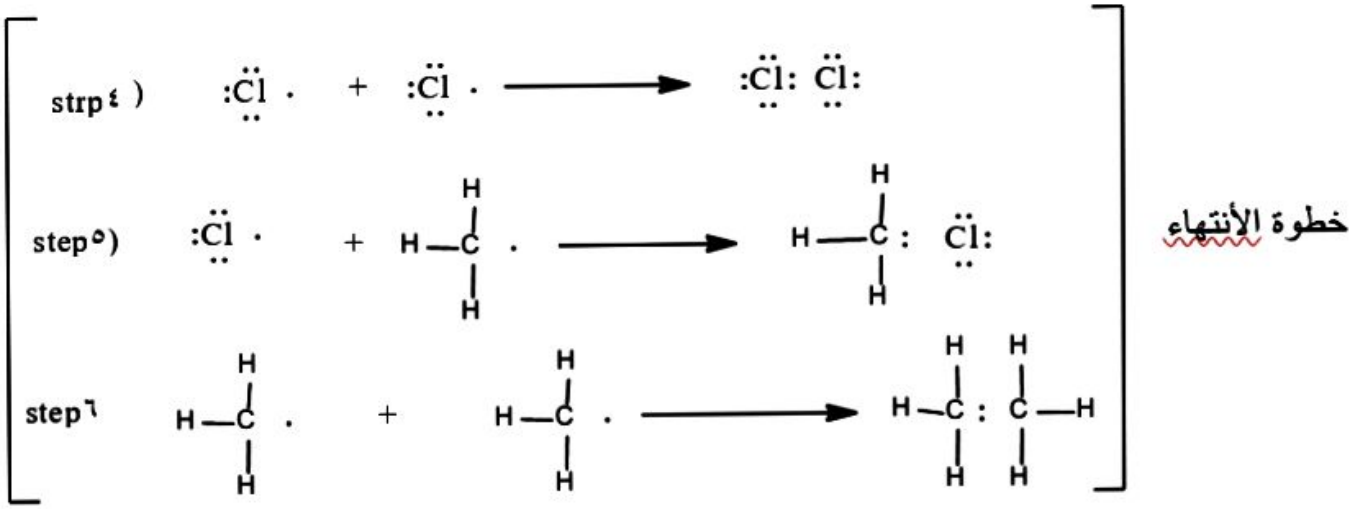
يتكون الجذر الحر من الأنشطار المتجانس hemolytic cleavage للأصرة التساهمية كما يحدث في كلورة الميثان ويحدث اما بالتحلل الضوئي أوالتحلل الحراري

خطوة البدء



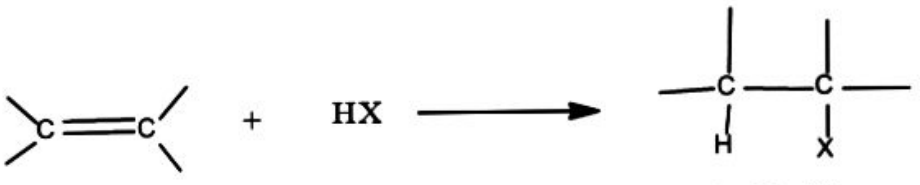
خطوة النمو





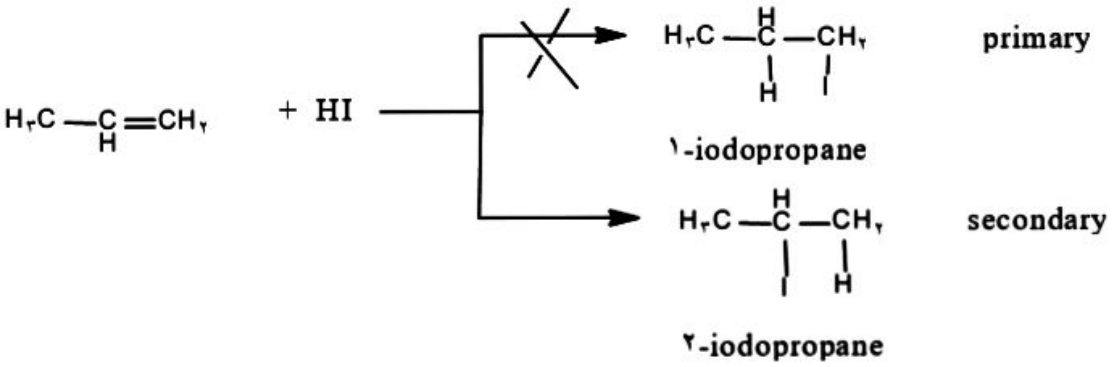
إضافة هاليدات الهيدروجينالى الألكينات :- Addition of hydrogen halides

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

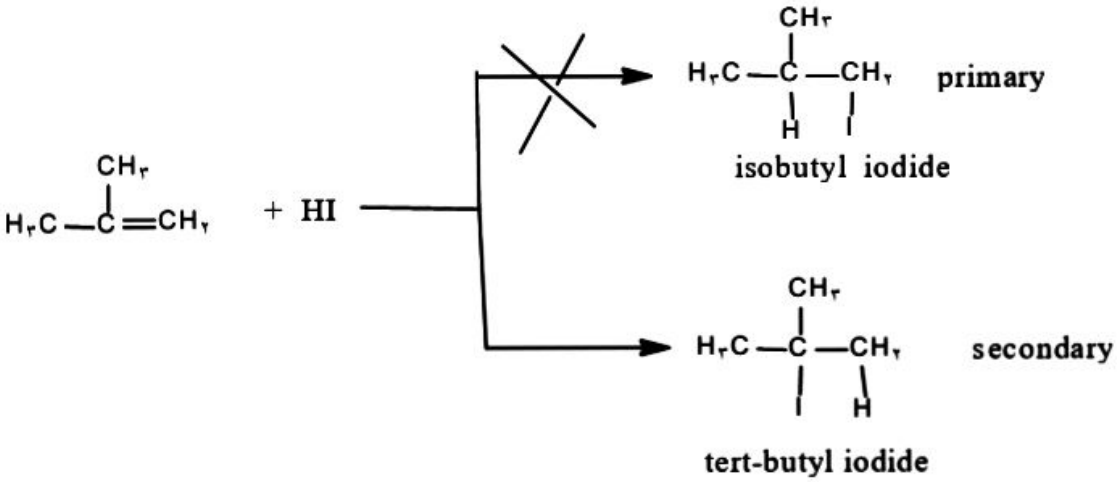


alkyl halide

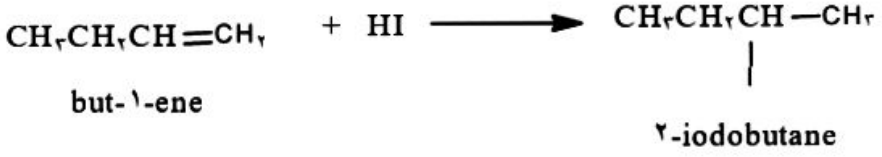
مثال) يتفاعل البروبلين propylene مع HI لتكوين آيزومرين أحدهما مستقر والآخر غير مستقر إعتمادا على نوع الأضافة الأيونية



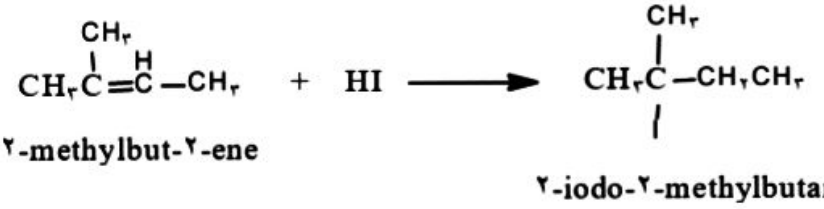
وكذلك يتفاعل آيزوبيوتيلين isobutylene يعطي آيزومرين وأيضا يعتمد التفاعل على طريقة توجيه التفاعل

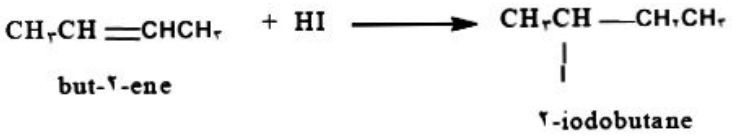


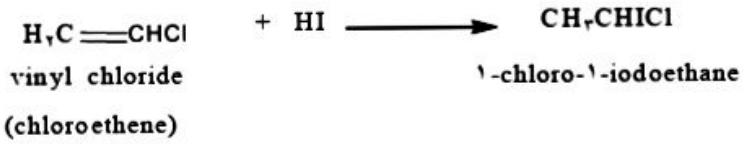
حيث تعتمد إضافة HX للأصرة المزدوجة وفقا لقاعدة ماركونيكوف (markonikov rule) والتي تنص(يتم إضافة الحامض HX الى C=Cبحيث يضاف Hالى ذرة الكاربون الحاملة لأكبر عدد من ذرات الهيدروجين)

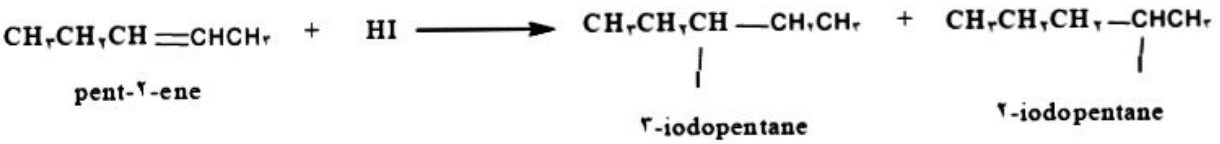


أمثلة :-





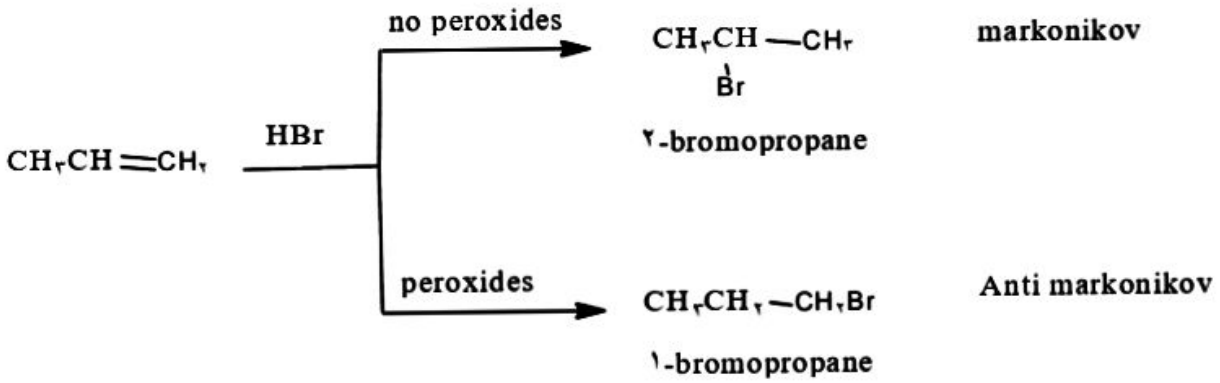




كل التفاعلات السابقة الذكر ذات إنتقائية نوعية regioselective أي تعطي آيزومر بنسبة عالية دون الآخر

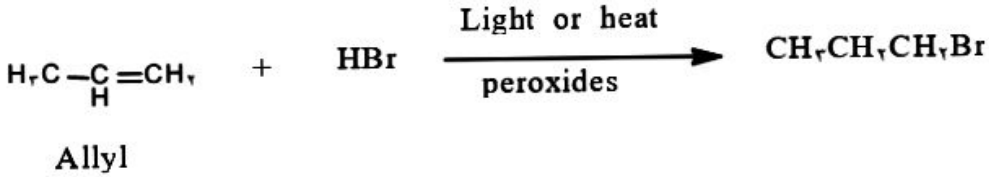
س) ماتأثير البيروكسيد peroxide effect عند إضافة HBr للألكين

ج/ يتم إضافة HI , HCl الى الألكين وفقا لقاعدة ماركونيكوف (الأضافة الأيونية)
أما إضافة HBr الى الألكين فتكون مع أو ضد قاعدة ماركونيكوف إعتمادا على وجود أوغياب البيروكسيد (ROOR)

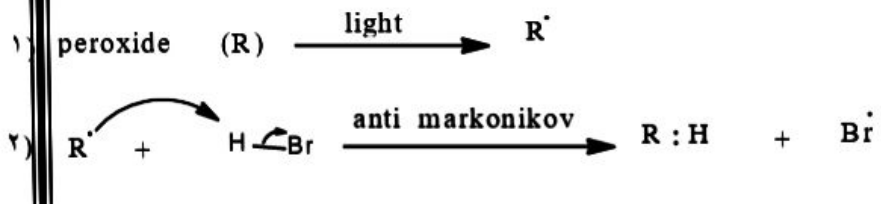


يتم الأضافة عكس قاعدة ماركونيكوف Anti Markonikov rule ليتكون الوسطي (الجذرالحر) الأكثر أستقرار والأقل طاقة

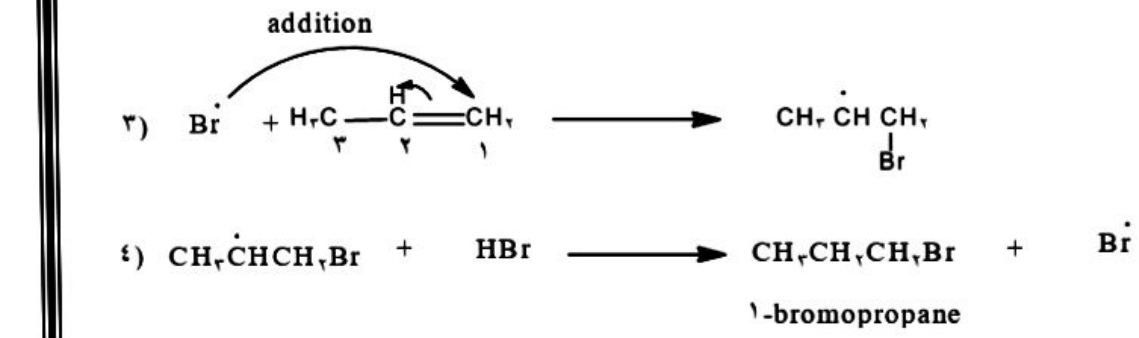
مثال) إضافة HBr , الى الألكين بوجود البيروكسيد



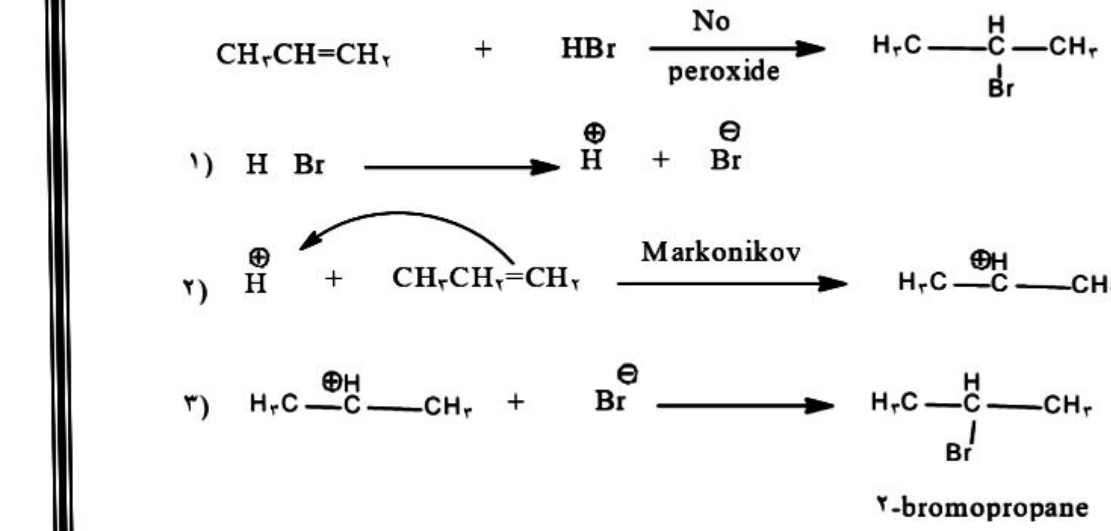
خطوة البدء



خطوة النمو



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

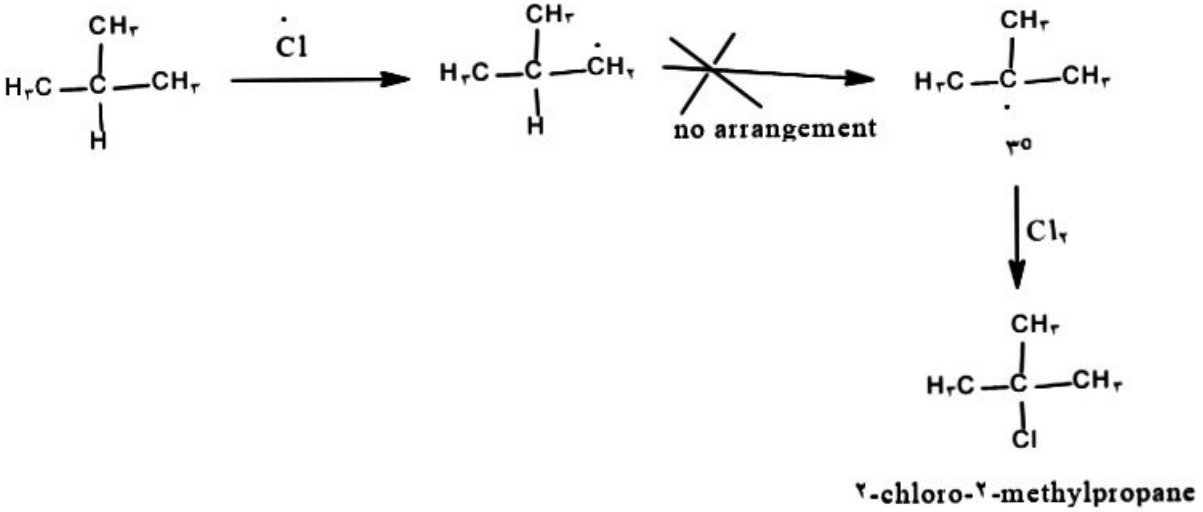


ملاحظة مهمة :- يضاف HBrبوجود البيروكسيد وتكون الأضافة ضد قاعدة ماركونيكوف وبغياب البيروكسيد تكون الأضافة حسب قاعدة ماركونيكوف .

HI , HCl كلاهما يضاف للألكين وفقا لقاعدة ماركونيكوف فقط

س) هل تحصل إعادة ترتب في الجذر الحر ؟

ج / لاتحصل إعادة ترتب في الجذر الحر



٢-chloro-٢-methylpropane

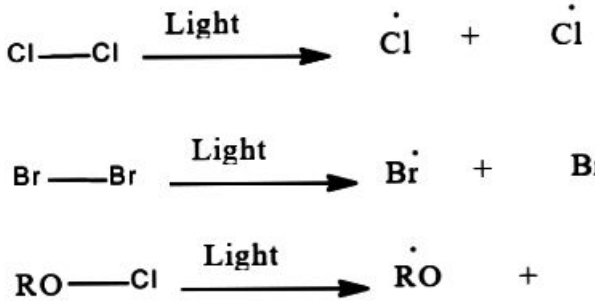
س) ماطرق تكوين الجذر الحر ؟

١- التحلل الضوئي photolysis

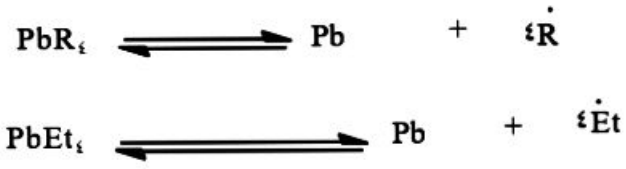
٢- التحلل الحراري Thermolysis

٣- تفاعل ريدوكس Redox reaction

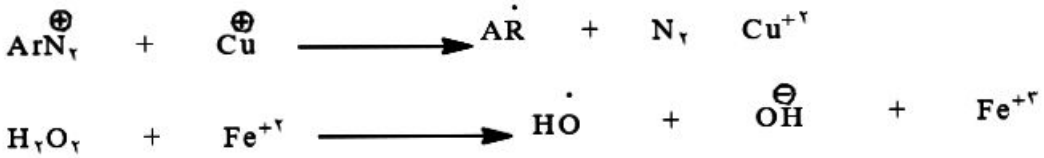
مثال على التحلل الضوئي :-



مثال على التحلل الحراري :-



مثال على تفاعل ريدوكس (أكسدة – إختزال)



س) ترتيب إستقرارية الجذر الحر

$$Ph_2\dot{C} > Ph\dot{C}H_2 > PhCH_2\dot{} > H_2C{=}CH\dot{C}H_2 > Me_2\dot{C} > Me\dot{C}H_2 > MeCH_2\dot{} > \dot{C}H_3$$

تفاعلات الجذر الحر Reactions of Free radical

١) الأضافة ٢) الأزاحة ٣) إعادة الترتب

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

$$H_2C{=}CH_2\ (Gas) + Cl_2\ (Gas) \xrightarrow[\text{no protonic solvent}]{\text{light}}$$

١) $Cl{-}Cl \xrightarrow{\text{light}} 2\,Cl\dot{}$

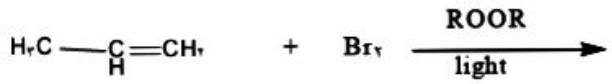
٢) $HC{\equiv}CH_2 + \dot{Cl} \longrightarrow H_2\dot{C}{-}CH_2Cl \xrightarrow{Cl{-}Cl} H_2C(Cl){-}CH_2(Cl) + \dot{Cl}$

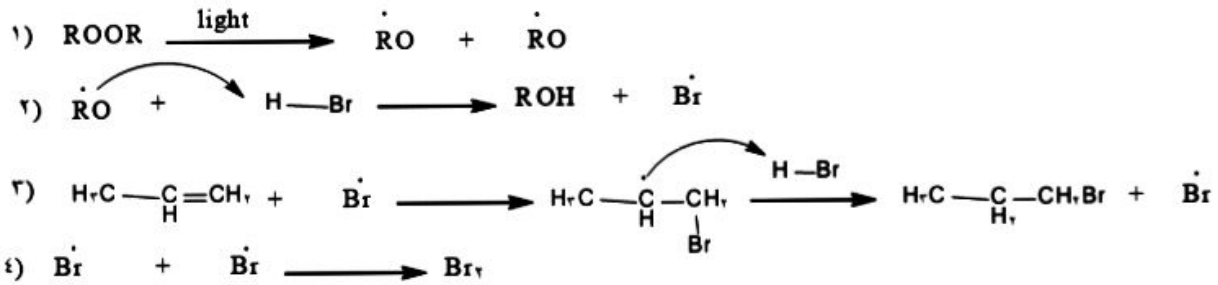
٣) $\dot{Cl} + \dot{Cl} \longrightarrow Cl_2$

تكون فعالية الهالوجينات عند تفاعلها مع الألكينات في ميكانيكية الجذور الحرة

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

مثال) على تفاعل الأضافة





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

مثال)