تفاعلات الإضافة Addition Reactions

ما المقصود بتفاعلات الإضافة؟

وما المركبات العضوية التي تحدث فيها هذه التفاعلات؟

درست سابقًا؛ أن المركب العضوي يحتوي على ذرة أو مجموعة ذرات في صيغته الكيميائية؛

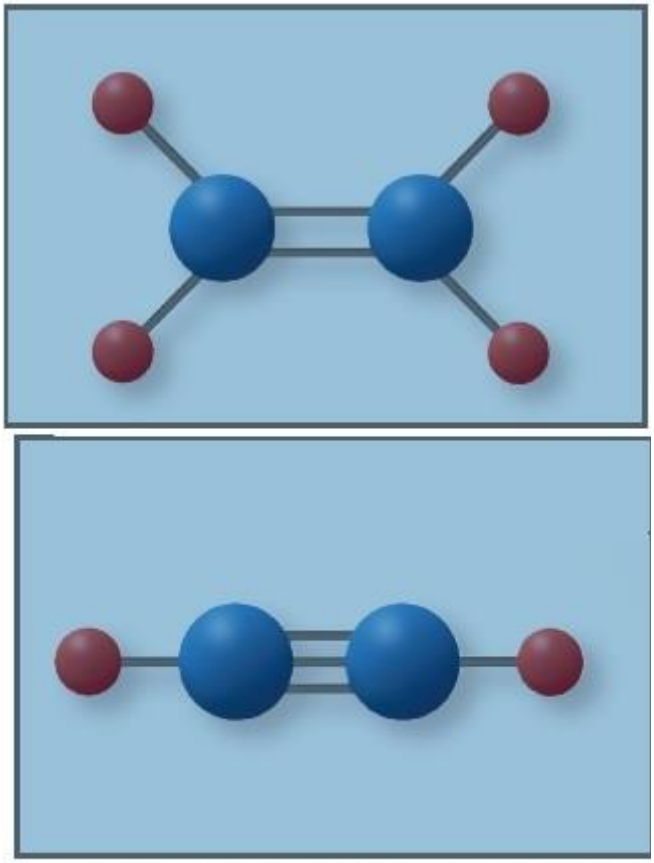
وتكون مسؤولة عن خصائصه ونشاطه الكيميائي،

وتسمى المجموعة الوظيفية.

وتختلف المركبات العضوية في مجموعاتها الوظيفية؛

وتختلف تفاعلاتها تبعًا لذلك.

ورغم أن هذه التفاعلات كثيرة جدًا؛ إلا أنها صنّفت إلى تفاعلات **الإضافة، والحذف،**



الشكلُ(1) الرابطة الثنائية في الايثين
والرابطة الثلاثية في الإيثاين

والاستبدال، والتأكسد، والاختزال؛ وذلك لتسهيل دراستها.

عرفت سابقًا؛ أن المركبات العضوية غير المشبعة تحتوي رابطة ثنائية
أو ثلاثية، وأن الرابطة التساهمية الثنائية أو الثلاثية تتكون من نوعين من

الروابط هما سيجما σ القوية، وباي π الضعيفة. ولذلك تعدّ هذه المركبات نشطة كيميائيًا، ومن أشهر تفاعلاتها الإضافة.

وفي هذا الدرس سوف ندرس تفاعلات الإضافة في كل من الألكينات والألكاينات ومركبات الكربونيل:

تعتمد تفاعلات الإضافة في المركبات العضوية على طبيعة الروابط المكونة لها، فمثلاً؛ يحتوي الألكين على رابطة تساهمية ثنائية بين ذرتي كربون C = C ، في حين يحتوي الألكاين على رابطة تساهمية ثلاثية C ≡ C أنظر الشكل(1). أمّا مركب الكربونيل (الألديهايد أو الكيتون)؛ فيحتوي على رابطة تساهمية ثنائية بين ذرة الكربون وذرة الأكسجين C = O. **فما المقصود بتفاعل الإضافة؟**

يُعرَف تفاعل الإضافة Addition Reaction ؛ **بأنه تفاعل بين جزيئين يحتوي أحد الجزيئين المتفاعلين على الرابطة الثنائية أو الثلاثية لتكوين جزيء واحد جديد.**

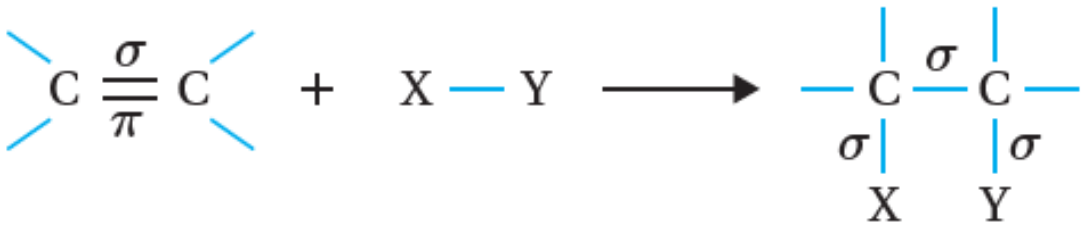
وعند حدوث التفاعل يتحول المركب العضوي غير المشبع إلى مركب عضوي مشبع.

تفاعلات الإضافة في الألكينات Addition Reactions in Alkenes

كيف تحدث تفاعلات الإضافة في الألكينات؟

يتفاعل الألكين بإضافة جزيء إلى ذرتي كربون الرابطة الثنائية الموجودة فيه؛ فتنكسر رابطة π الضعيفة، وتتكون -بدلاً منها- رابطتان من النوع σ الأقوى؛

كما هو موضّح في المعادلة العامة الآتية:



ويمكن تفسير التفاعل؛ بأن الرابطة الثنائية منطقة ذات كثافة إلكترونية عالية سالبة الشحنة،

تقوم بجذب الطرف الموجب للجزيء المضاف مكوّنةً معه رابطة تساهمية،

ويطلق على الرابطة الثنائية والأيونات السالبة مثل: OH^-, Br^- اسم نيوكليوفيلات Nucleophiles ،

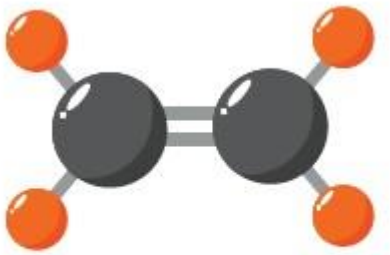
كما يطلق على الأطراف الموجبة للجزيئات، مثل H^+ اسم إلكتروفيلات Electrophiles ، وهي أطراف

محبّة للإلكترونات، تنجذب إلى منطقة الكثافة الإلكترونية السالبة؛ وذلك لحاجتها إلى زوج إلكترونات.

ومن الأمثلة على هذه التفاعلات إضافة جزيء كلّ من **الهيدروجين،أو الهالوجين، أو هاليد الهيدروجين، أو الماء**، إلى الرابطة الثنائية في الألكين.

الألكين المتماثل والألكين غير المتماثل

يعدّ الألكين متماثلاً عندما ترتبط كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة الثنائية بذرات أو مجموعات

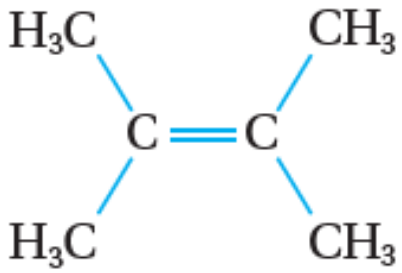


الشكلُ(2)؛ الكين متماثل

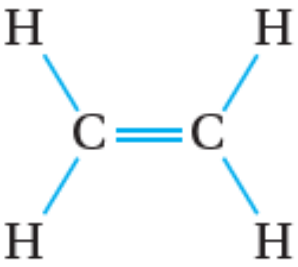
متماثلة أنظر الشكل(2)؛

فمثلاً؛ ترتبط كل ذرة كربون في جزيء الإيثين بذرتي هيدروجين،

وكذلك في المركب 2، 3-ثنائي ميثيل - 2-بيوتين؛ترتبط كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة الثنائية بمجموعتي ميثيل، كما يأتي:

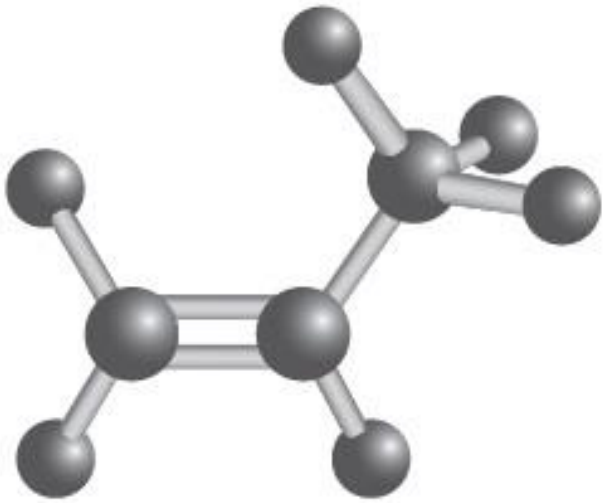


2، 3– ثنائي ميثيل –2– بيوتين



إيثين

أما في الألكين غير المتماثل أنظر الشكل(3) فتكون الذرات أو المجموعات المرتبطة

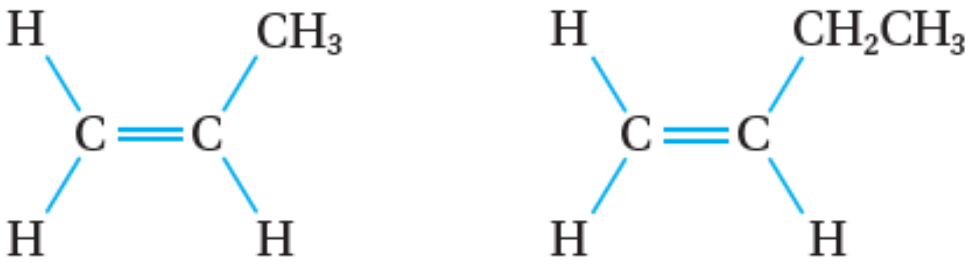


الشكلُ(3): الكين غير متماثل

بذرتي كربون الرابطة الثنائية غير متماثلة.

فمثلاً؛ في البروبين ترتبط إحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية بذرتي هيدروجين، وترتبط ذرة الكربون الأخرى بذرة هيدروجين ومجموعة ميثيل.

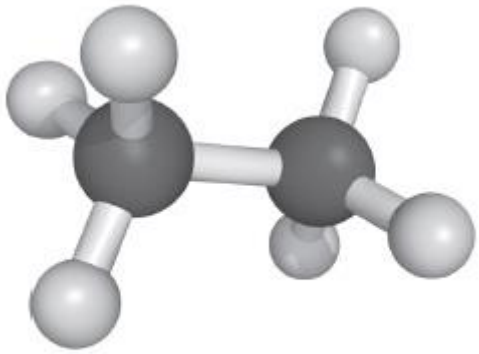
وفي المركب 1- بيوتين؛ ترتبط إحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية بذرتي هيدروجين،وترتبط الأخرى بذرة هيدروجين ومجموعة إيثيل كما يأتي:



برويين 1– بيوتين

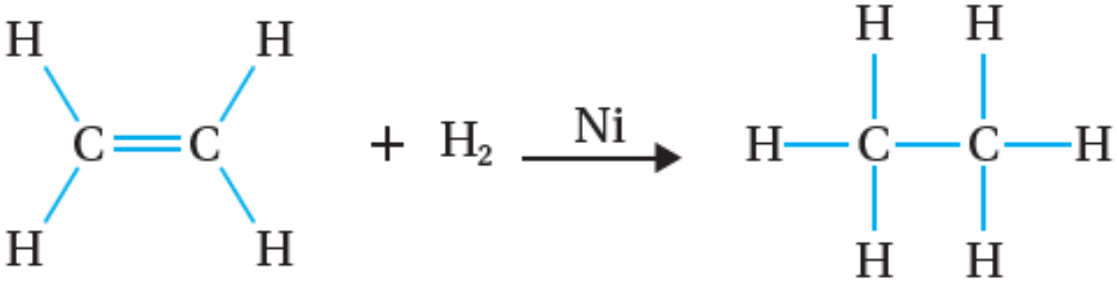
إضافة الهيدروجين (H_2)الهدرجة :

يتفاعل جزيء الإيثين C_2H_2 = C_2H_4مع غاز الهيدروجين H_2، **بوجود عامل مساعد من النيكل Ni**



الشكل(4): جزيء الإيثان

أو البلاتين Pt، وتحت درجة حرارة مناسبة، فينتج الإيثان C_2H_6، أنظر الشكل(4) ، ويعبّر عن التفاعل بالمعادلة الآتية:



وكذلك يتفاعل جزيء البروبين $CH_3CH=CH_2$ مع غاز الهيدروجين مكوّنًا جزيء البروبان $CH_3CH_2CH_3$ كما يأتي:

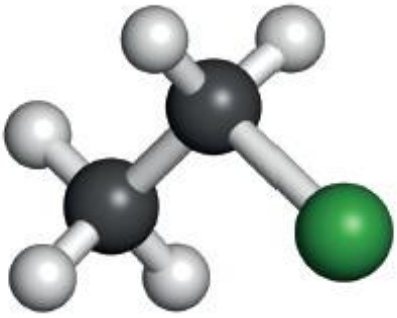
$$CH_3CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_3$$

إضافة هاليد الهيدروجين (HCl , HBr, HI):

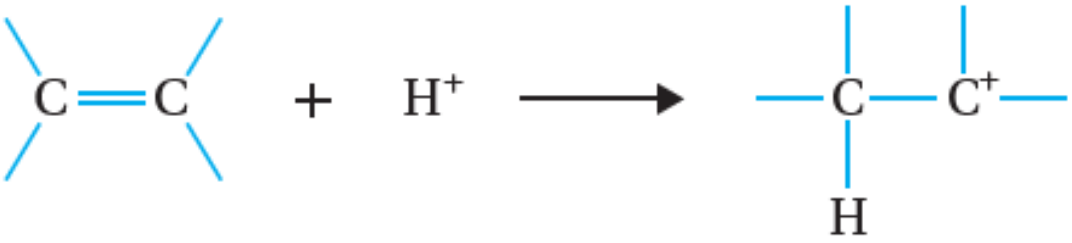
يتفاعل بروميد الهيدروجين HBr مع الألكين المتماثل مثل الإيثين $CH_2=CH_2$؛ وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3CH=CH_2 \rightarrow HBr + CH_2=CH_2$$

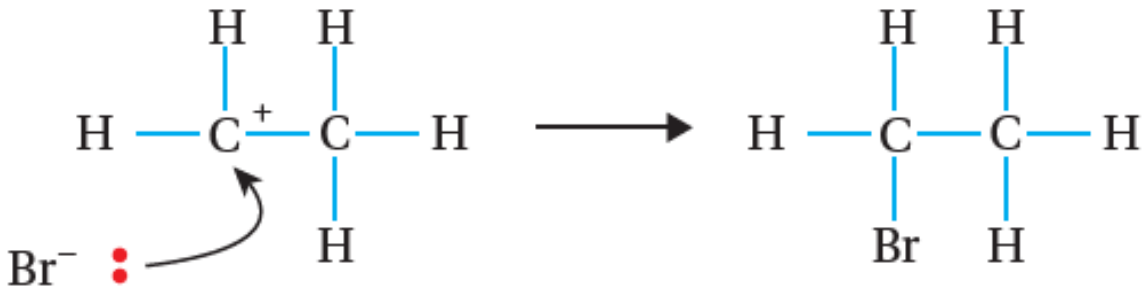
يتضح من المعادلة أن ذرة البروم ترتبط مع إحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية؛ مكوّنةً ناتجًا واحدًا هو



الشكل(5): جزيء بروموإيثان Br_2CH_3CH أنظر الشكل(5)، ويمكن تفسير التفاعل بأن ينجذب الإلكتروفيل H^+ من جزيء HBr نحو الرابطة الثنائية؛مما يؤدي إلى كسر رابطة π، ويرتبط H^+ بإحدى ذرتي الكربون مكوّنًا الرابطة C-H، وتنشأ على ذرة الكربون الأخرى شحنة موجبة، فيتكون أيون كربوني موجب؛ كما هو موضّح في المعادلة الآتية:

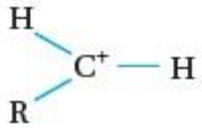
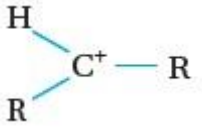
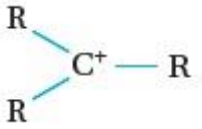


يتبع ذلك ارتباط النيوكليوفيل Br^- بالأيون الكربوني الموجب؛ فتتكون رابطة C-Br كما يأتي:



والأيون الكربوني قد يكون أوّليًا أو ثانويًا أو ثالِثيًّا. أنظر الجدول رقم (1)،

(1) الجدول رقم

الصيغة البنائية	نوع الأيون الكربوني
	الأيون الكربوني الأولي
	الأيون الكربوني الثانوي
	الأيون الكربوني الثالثي

حيث يوضح شكلاً مبسّطًا لأنواع الأيون الكربوني، حيث R مجموعة ألكيل.

ويكون الأيون الكربوني الثالثي أكثر استقرارًا وثباتًا من الأيون الكربوني الثانوي، وأقلها ثباتًا؛ الأيون الكربوني الأولي.

ويُسمّى التفاعل السابق؛ إضافة إلكتروفيلية Electrophilic Addition؛ لأن الإلكتروفيل H^+ هو الذي يبدأ التفاعل مع الرابطة الثنائية في الألكين.

ونذكر مثالاً آخر على هذه الإضافة؛إضافة بروميد الهيدروجين HBr إلى ألكين غير متماثل، مثل البروبين $CH_3CH=CH_2$؛ فإنه يحتمل تكون ناتجين، كما هو موضحّ في المعادلتين الآتيتين:

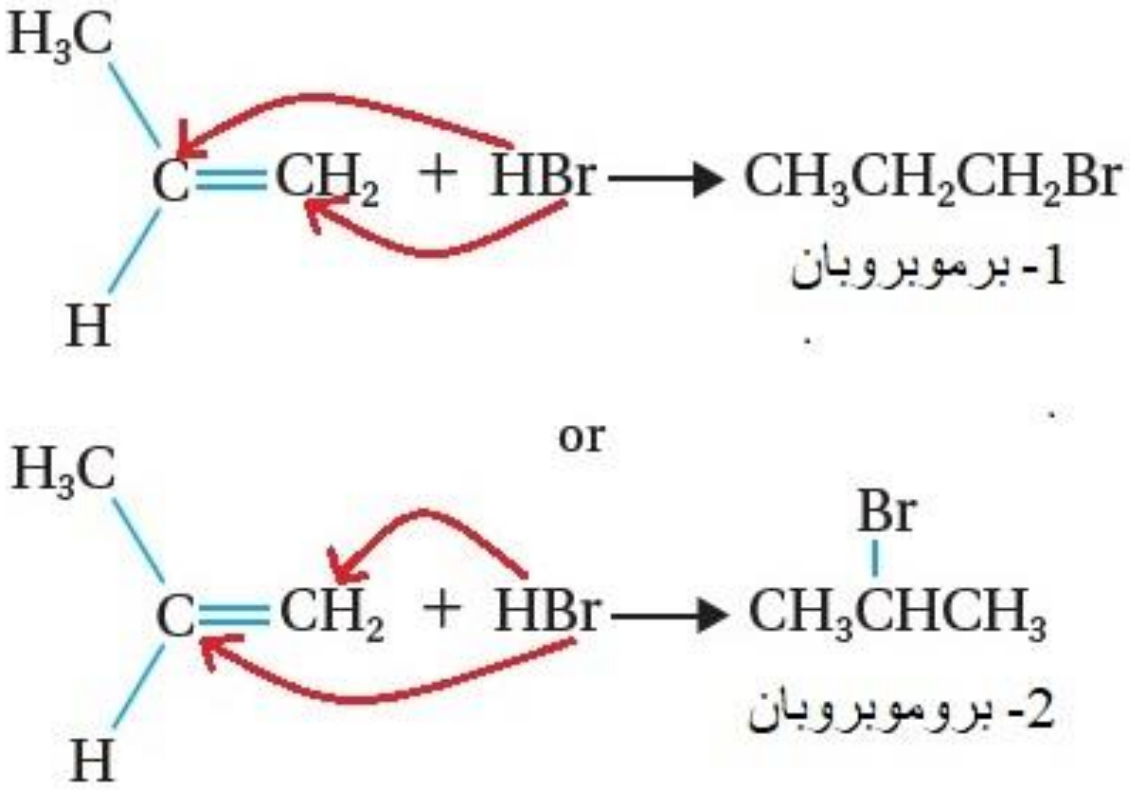
إجابة سؤال أفكر: كيف أميّز بين أنواع الأيونات الكربونية الثلاثة؟

يمكن ذلك بالاعتماد على عدد مجموعات الألكيل R المرتبطة بالأيون الكربوني الموجب.

الأولي: ترتبط ذرة الكربون التي عليها الشحنة الموجبة بمجموعة الكيل R وذرتي هيدروجين

الثانوي: ترتبط ذرة الكربون التي عليها الشحنة الموجبة ترتبط بمجموعتي الكيل R وذرة هيدروجين واحدة

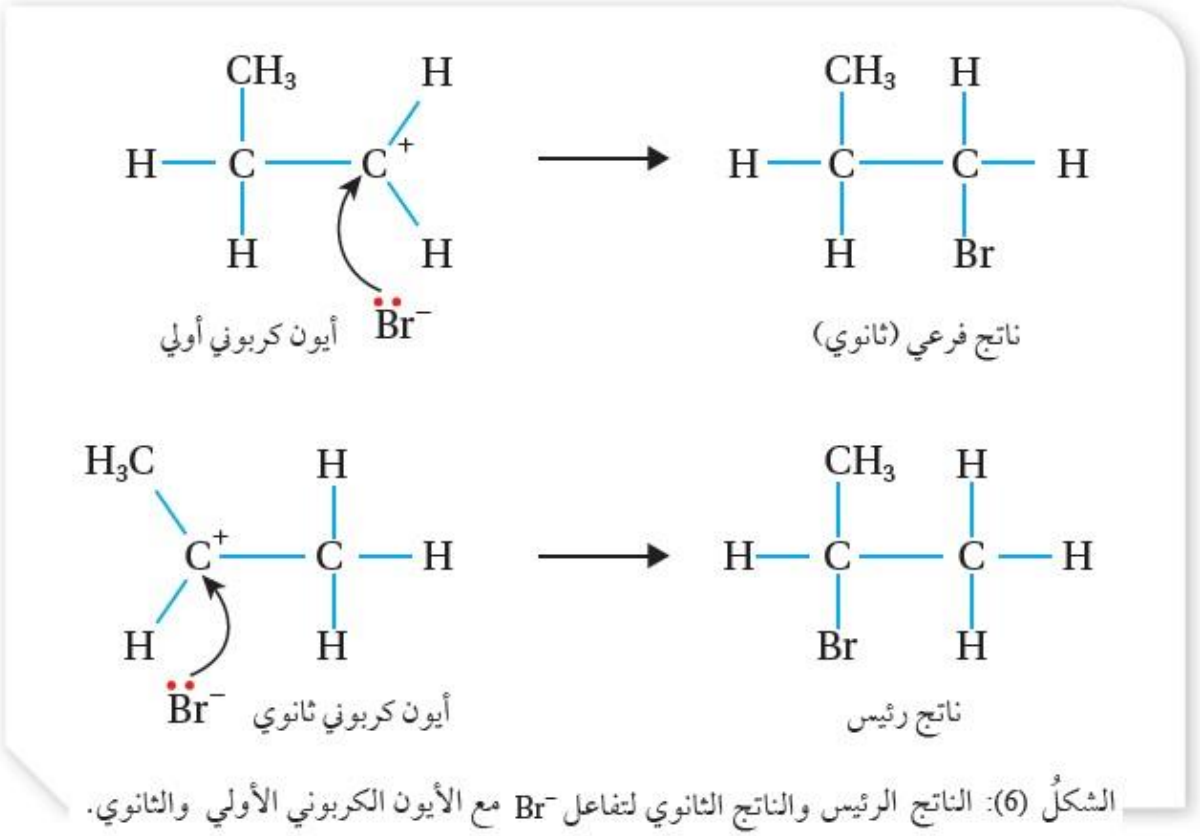
الثالثي: ترتبط ذرة الكربون التي عليها الشحنة الموجبة بثلاث مجموعات الكيل R فقط



يتضح من المعادلتين؛ أن ذرة البروم يمكن أن ترتبط مع إحدى ذرتي كربون الرابطة الثنائية، وبناء على ذلك؛ يحتمل أن يتكون المركب 1-برموبروبان أو المركب 2- بروموبروبان،

وقد وجد عمليًا أن الناتج الرئيس الذي تكوَن هو 2-بروموبروبان، أنظر الشكل (6).

ويمكن تفسير ذلك عن طريق **قاعدة ماركوفينيكوف** s Rule 'Markovnikov ، حيث تنصّ أن:



الشكلُ (6): الناتج الرئيس والناتج الثانوي لتفاعل Br^- مع الأيون الكربوني الأولي والثانوي.

إضافة هاليد الهيدروجين H X إلى ألكين غير متماثل؛ فإن ذرة الهيدروجين ترتبط بذرة كربون الرابطة الثنائية المرتبطة بالعدد الأكبر من ذرات الهيدروجين.

وبهذا؛ فإن تفاعل أيون البروميد - Br مع الأيون الكربوني الثانوي الأكثر استقرارًا وثباتًا، يؤدي إلى تكوين الناتج الرئيس (2- بروموبروبان)، مقارنةً بتفاعل أيون البروميد - Br مع الأيون الكربوني الأوّلي

الأقل استقرارًا وثباتًا، الذي يؤدي إلى تكوين الناتج الفرعي، كما هو موضّح في الشكل(6).

إجابة سؤال أفكر:

أفسر عدم تكون أيون كربوني ثالِثيّ في التفاعل بروميدالهيدروجين مع البروبين؟

لأن ذرتي كربون الرابطة الثنائية في البروبين ترتبط إحداهما بمجموعة الكيل واحدة أو مجموعتي الكيل، وبذلك فإن ذرة الكربون التي تحمل الشحنة الموجبة في المركب الناتج ترتبط بمجموعة الكيل واحدة وذرتي هيدروجين أو ترتبط بمجموعتي الكيل وذرة هيدروجين واحدة ،

وبالتالي لا يمكن تكوين أيون كربون ثالثي.

إضافة الماء H_2O:

يتفاعل بخار الماء مع الإيثين مثلاً؛ بوجود عامل مساعد، مثل حمض الفسفوريك H_3PO_4 ، أو حمض الكبريتيك H_2SO_4 ، وتحت ضغط جوي ودرجة حرارة مناسبين؛ **وذلك لإنتاج الإيثانول** CH_3CH_2OH ، ويعبّر عن التفاعل بالمعادلة الآتية:

$$CH_2=CH_2 + H_2O$$

–

→

–

–

H

3

P O

4

→H3PO4 CH_3CH_2OH

وكذلك يتفاعل البروبين $CH_3CH=CH_2$ مع الماء في وسط حمضي؛ تبعًا لقاعدة ماركوفنيكوف

مكوّنًا المركب 2- بروبانول

C H

3

C

|

OH

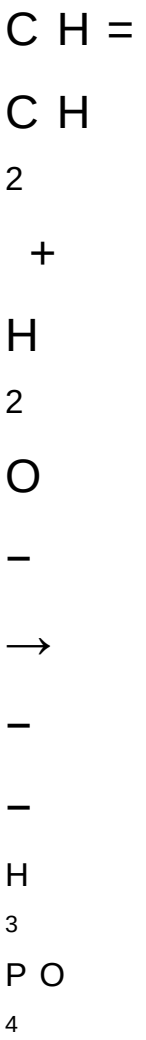
H C H

3

$CH_3CH(OH)CH_3$ (**وهو كحول ثانوي**) كما في المعادلة الآتية:

C H

3


C H =
C H
2
+
H
2
O
–
→
–
–
H
3
P O
4

C H
3
C
|
O H
H C H
3

$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3C|OHHCH_3$$

الربط بالحياة: تستخدم معقّمات اليدين بشكل شائع في مختلف مثل الأماكن، المستشفيات، والمطاعم، والمدارس، وفي الاستعمال الشخصي؛ وذلك لقتل الميكروبات والحدّ من انتقال العدوى. ورغم استخدام مكونات مختلفة في تصنيع المعقمات؛ إلا أن المكوّن الفعال هو الإيثانول أو 2- بروبانول.

إضافة الهالوجين (Cl_2 , Br_2):

تتفاعل الألكينات مع الهالوجينات، مثل الكلور أو البروم عند درجة حرارة الغرفة،

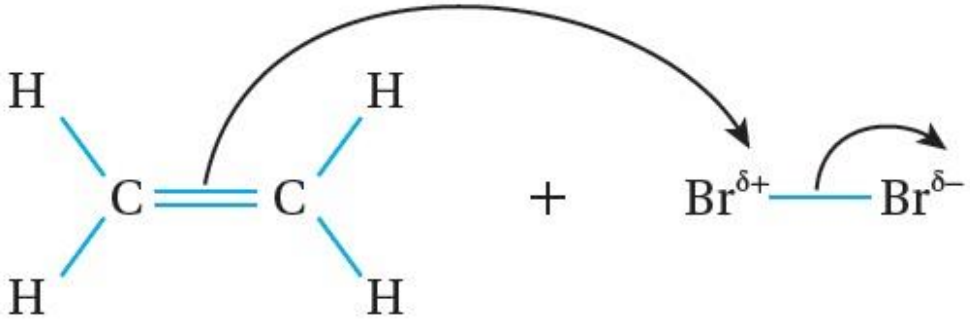
فمثلاً؛ يتفاعل الإيثين مع غاز الكلور مكوّنًا المركب 1، 2-ثنائي كلورو إيثان $ClCH_2CH_2Cl$ ؛ كما هو موضّح في المعادلة الآتية:

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$$

ويتفاعل الإيثين مع البروم Br_2 المذاب في ثنائي كلوروميثان CH_2Cl_2 مكوّنًا المركب 1، 2-ثنائي بروموإيثان CH_2BrCH_2Br ، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Cl_2 \quad CH_2BrCH_2Br$$

وتفسير ذلك؛ **أن الرابطة الثنائية ذات كثافة إلكترونية عالية سالبة الشحنة تسبب استقطاب جزي**



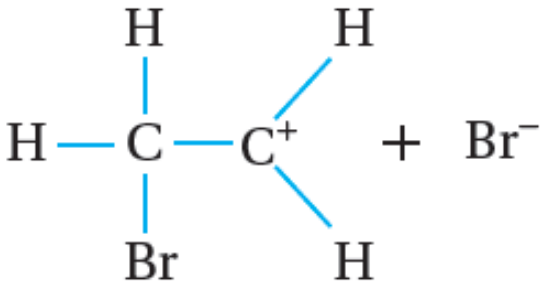
الشكلُ (7): استقطاب جزيء Br_2 عند اقترابه من الرابطة الثنائية.

ء

الهالوجين القريب منها، فتظهر على إحدى ذرتي الجزيء شحنة جزئية موجبة، وتظهر على الذرة الأخرى شحنة جزئية سالبة، كما هو موضّح في الشكل (7) الذي يبين استقطاب جزيء Br_2 عند اقترابه من الرابطة الثنائية.

ثم يحدث تجاذب بين الشحنة السالبة للرابطة C = C من الألكين وذرة البروم

ذات الشحنة الجزئية الموجبة؛ فتنكسر الرابطة π في



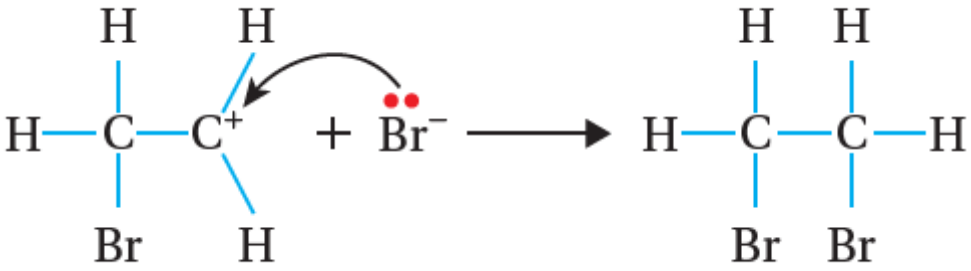
الشكلُ (8): تكون رابطة C – Br وأيون كربوني موجب وأيون بروميد سالب.

الألكين، وتتكون الرابطة C – Br ، وينتج أيون كربوني موجب، وأيون بروميد سالب. أنظر الشكل (8).

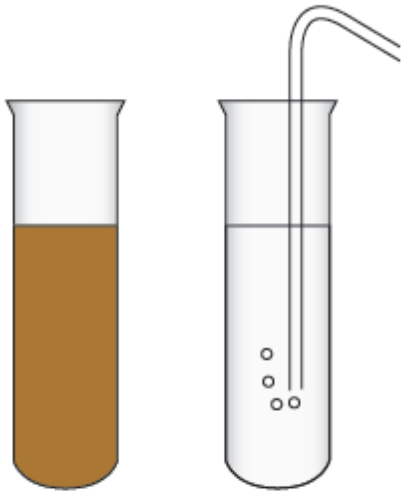
بعد ذلك؛ ينجذب أيون البروميد السالب إلى ذرة الكربون الموجبة

في الأيون الكربوني، فتتكوّن رابطة جديدة C – Br ؛ وبذلك يتكون المركب

1، 2 -ثنائي بروموإيثان، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



يستعمل محلول البروم المائي (ماء البروم) ذو اللون البرتقالي المصفرّ في الكشف عن وجود الرابطة الثنا



الشكلُ (9): اختفاء لون ماء البروم عند تفاعله مع الإيثين.

ئية أو الثلاثية، لذلك؛ يمكن التمييز مخبريًا بين الهيدروكربون المشبع وغير المشبع، **باختفاء لون محلول البروم عند إضافته إلى الهيدروكربون غير المشبع**،

فمثلاً؛ عند ضخ فقاعات غاز الإيثين عبر محلول البروم يختفي لون محلول البروم، كما هو موضح في الشكل (9). أما عند إضافة محلول البروم إلى الإيثان فإنه لا يتغير لون المحلول، مما يشير إلى عدم حدوث تفاعل.

إجابة سؤال أتحقَّق:

1 - أكمل المعادلات الآتية:

$$CH_3C$$

$$H=CHCH_3 + H_2$$

$$\rightarrow$$

Ni

$$\rightarrow Ni \quad CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_2=C$$

$$H_2 + Cl_2$$

$$\rightarrow$$

$$\rightarrow \qquad CH_2Cl\text{-}CH_2Cl$$

$$CH_3$$

$$CH_2CH=CH_2 + HCl$$

$$\rightarrow$$

$$\rightarrow \quad CH_3\ CH_2CHClCH_3$$

$$CH_3C$$

$$H_2CH=CH_2 + H_2O$$

–

→

–

–

H
3
P O
4

$$\rightarrow H3PO4\ CH_3\ CH_2CHOHCH_3$$

2- أكتب معادلة كيميائية توضح إضافة بروميد الهيدروجين إلى المركب 1- هكسين

$$_2CH=CH_2CH_2CH_2CH_3CH$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH=$$

$$CH_2 + HBr$$

→

→

C H
3
C H
2

C H 3 C H 2 C H 2 C H 2 C H| Br C H 3

تفاعلات الإضافة في الألكاينات Addition Reactions in Alkynes

هل تختلف تفاعلات الإضافة إلى الألكاينات عنها في الألكينات؟

ما وجه الاختلاف في الحالتين؟

تتفاعل الألكاينات بتفاعلات الإضافة كما في الألكينات؛ إذ **يمكن إضافة جزيئين** من الهيدروجين، أو الهالوجين، أو هاليد الهيدروجين إلى الألكاين؛ فتنكسر **رابطتي π**، ويتكون بدلً منها **أربع روابط من النوع σ**، والأمثلة الآتية توضّح هذه الإضافة:

إضافة الهيدروجين:

يتفاعل الألكاين مع كمية وافرة من الهيدروجين بوجود عامل مساعد، مثل النيكل Ni أو البلاتين Pt **مكوّنًا الألكان،**

فمثلاً؛ يتفاعل جزيء الإيثاين $HC \equiv CH$ مع الهيدروجين مكوّنًا جزيءالإيثان CH_3CH_3 ، ويمكن التعبير عن معادلة التفاعل كما يأتي:

$$H-C \equiv C-H$$

$$+ \ H_2$$

$$\xrightarrow{Ni}$$

$$CH_3CH_3 \ Ni \rightarrow$$

وكذلك يتفاعل الجزيء 1- بيوتاين $CH_3CH_2C \equiv CH$ ، مع كمية وافرة من الهيدروجين، مكوّنًا جزيء البيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ، كما يأتي:

$$CH_3CH_2$$

$$+ \ H_2 \ + C \equiv CH$$

$$\xrightarrow{Ni}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \ Ni \rightarrow$$

إضافة الهالوجين:

يتفاعل الألكاين مع كمية وافرة من الهالوجين؛ بوجود عامل مساعد مناسب مكوّناً هاليد الألكيل، فمثلاً؛

يتفاعل جزيء الإيثاين $CH \equiv CH$ مع جزيء البروم Br_2 المذاب في ثنائي كلورو ميثان CH_2Cl_2 ؛ مكوّنًا الجزيء 1،1،2،2 - رباعي بروموإيثان $CHBr_2CHBr_2$ ، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

$$H-C \equiv C-H + 2Br_2 \xrightarrow[-]{} \xrightarrow{-} \xrightarrow{-} CH_2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 \quad CHBr_2CHBr_2$$

وكذلك يتفاعل جزيء البروباين $CH_3C \equiv CH$ مع جزيئين من الكلور Cl_2 مكوّنًا 1،1،2،2 -رباعي كلورو بروبان $CH_3CCl_2CHCl_2$ ؛ كما يأتي:

$$CH_3C \equiv CH + 2Cl_2$$

→

→ $_2CHCl_2CCl_3CH$

إضافة هاليد الهيدروجين:

يضاف جزيئان من هاليد الهيدروجين إلى الألكاين وفق **قاعدة ماركوفينكوف؛ إذ ترتبط ذرتا هيدروجين الحمض مع ذرة كربون الرابطة الثلاثية المرتبطة بالعدد الأكبر من ذرات الهيدروجين في الألكاين**، فمثلاً؛ يضاف **جزيئان من بروميد الهيدروجين HBr**، إلى جزيء البروباين $CH_3CH \equiv C$؛فينتج جزيء 2،2-ثنائي بروموبروبان $CH_3CH_2CBr_3CH$؛ كما يأتي:

$CH_3C \equiv C$

HBr2 + H

→

→ $CH_3CH_2CBr_3CH$

كما يضاف جزيئين من كلوريد الهيدروجين HCl، إلى جزيء الإيثاين $CH \equiv CH$ مكوّنًا الجزيء 1،1-ثنائي كلورو إيثان $CHCl_2CH_2$ كما يأتي:

HCl2 + $CH \equiv CH$

→

$C H Cl_3 C H_2$ →

إجابة سؤال أتحقَّق:

1 - أكمل المعادلتين الآتيتين:

- $C H_3 C H_2 C \equiv C H$

+ **$2 H Cl$**

→

→ $C H_3 C H_2 C Cl_2 C H_3$

- $C H_3 C \equiv C H$ +

$2 Cl_2$

→

→ $C H_3 C Cl_2 - C H Cl_2$

2- أكتب معادلة تفاعل 2-بيوتاين $C H_3 C \equiv C C H_3$ مع كمية كافية من الهيدروجين.

$C \equiv C H$

$H2_2$ + $C C H_3$

→

Ni

$C H_3 C H_2 C H_2 C H_3$ Ni →

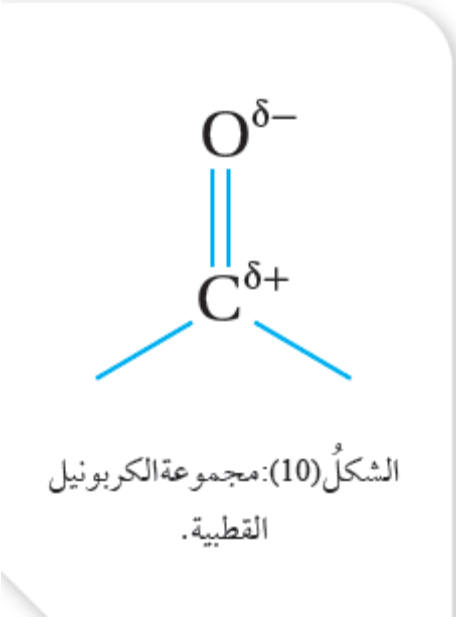
تفاعلات الإضافة في الألديهايدات والكيتونات

Addition Reactions in Aldehydes and Ketones

لماذا تتفاعل الألديهايدات والكيتونات بالاضافة؟

تتشابه الألديهايدات والكيتونات في كثير من تفاعلاتهما الكيميائية؛ **وذلك**

لاحتواء كلّ منها على مجموعة الكربونيل القطبية



الشكلُ(10):مجموعةالكربونيل القطبية.

التي تحتوي على

رابطة ثنائية بين ذرة الكربون وذرة الأكسجين، أنظر الشكل (10).

مما يجعل الألديهايدات والكيتونات تتفاعل بالإضافة، ومن الأمثلة على

هذه التفاعلات، تفاعلاتها مع **مركبات غرينارد، ومع الهيدروجين** كما يأتي:

فما هو مركب غرينارد؟ وكيف تتم إضافته إلى مجموعة الكربونيل؟ وماذا ينتج عن هذه الإضافة؟

إضافة مركب غرينارد R - M g X

ينتج مركب غرينارد R M g X من تفاعل هاليد الألكيل R - X مع فلزّ المغنيسيوم M g، بوجود الإيثر (E t) الجاف، كما هو موضّح في المعادلة:

$$R\text{-}X + Mg \xrightarrow{Et} RMgX$$

فمثلا؛ ينتج مركب ميثيل كلوريد المغنيسيوم $MgCl_3CH$ من تفاعل كلوريد الميثيل Cl_3CH مع فلزّ المغنيسيوم، بوجود الإيثر (E t) الجاف؛ كما يأتي:

$$Cl + {}_3CH \xrightarrow{Mg}$$

Et

$MgCl_3CH$ Et →

وكذلك ينتج مركب إيثيل بروميد المغنيسيوم

$MgBr_2CH_3CH$ من تفاعل بروميد الإيثيل

Br_2CH_3CH مع فلزّ المغنيسيوم بوجود الإيثر (Et)

الجاف كما يأتي:

Br_2CH_3CH

+ Mg

→

Et

$MgBr_2CH_3Et$ CH →

وحيث أن ذرة المغنيسيوم أقل سالبية كهربائية من ذرة كربون مجموعة الألكيل R المرتبطة بها،لذلك يظهر على ذرة المغنيسيوم شحنة جزئية موجبة، ويظهر على ذرة الكربون المرتبطة بذرة المغنيسيوم من مجموعة الألكيل R شحنة جزئية سالبة

)

R

δ −

−

Mg

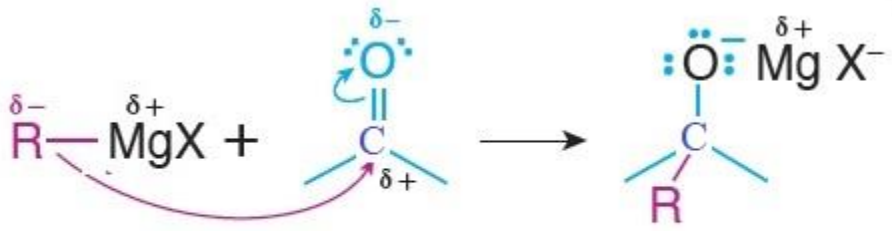
δ +

(X

- - + - ،

وبهذا فإن ذرة الكربون تعدّ نيوكليوفيلا يبدأ التفاعل مع مجموعة الكربونيل، حيث **ينجذب النيوكليوفيل نحو ذرة الكربون الموجبة الشحنة في مجموعة الكربونيل في الألديهايد أو الكيتون**،

ولذلك **يطلق على هذا النوع من الإضافة؛ الإضافة النيوكليوفيلية**

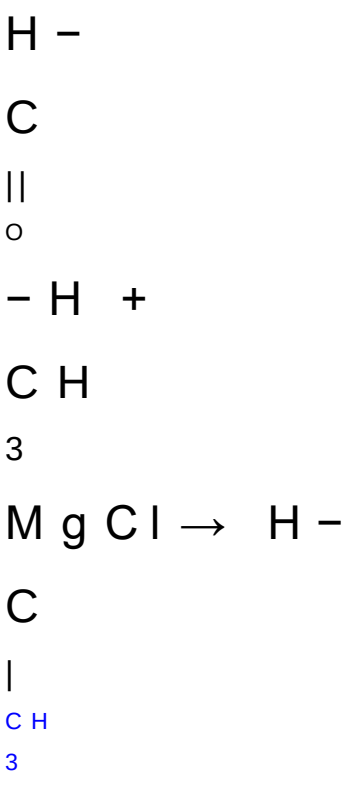


الشكلُ(11):الإضافةالنيوكليوفيلية في الألديهايد والكيتون.

كما هو موضح في الشكل (11) الذي يبين هذه الإضافة.

يتضح من الشكل أن النيوكليوفيل R يرتبط مع ذرة الكربون ذات الشحنة الجزئية الموجبة في مجموعة الكربونيل، ثم يرتبط الالكتروفيل M g X مع ذرة الأكسجين ذات الشحنة الجزئية السالبة؛ وبذلك يتكون ناتج وسطي يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك H Cl ، أو حمض الهيدروبروميك H Br ؛ فتحلّ ذرة هيدروجين

من الحمض محل (MgX) في المركب الوسطي، وينتج الكحول، **ويكون عدد ذرات الكربون في الكحول الناتج مساويًا لمجموع عدد ذرات كربون المادتين المتفاعلتين من مركب الكربونيل ومركب غرينارد،** فمثلً؛ يتفاعل الميثانال $HCHO$ مع ميثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3MgCl بوجود حمض HCl فينتج كحول الإيثانول CH_3CH_2OH ؛ كما هو موضح في المعادلة الآتية:



|

O M g C l

− H

−

→

H C l

H −

C

|

C H

3

|

O H

− H +

M g C l

2

H - C | | O - H + C H 3 M g C l → H -

C | C H 3 | O M g C l - H → H C l

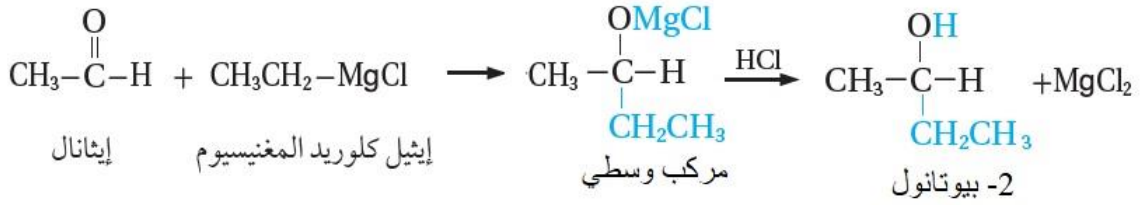
H - C | C H 3 | O H - H + M g C l 2

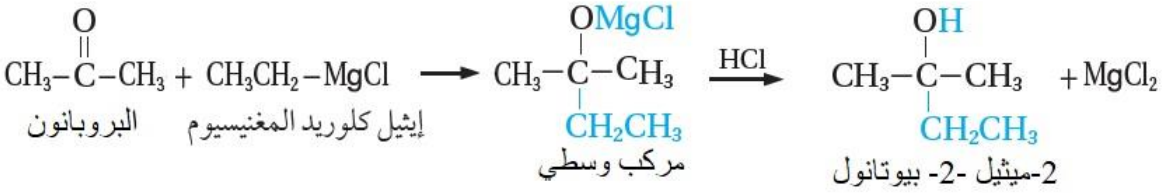
يتضح من معادلة التفاعل أن عدد ذرات الكربون في الإيثانول CH_3CH_2OH يساوي اثنتين،

وهذا يساوي مجموع عدد ذرات الكربون في المادتين المتفاعلتين؛

الميثانال $HCHO$ ، وميثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3MgCl.

ومن الأمثلة أيضًا؛ تفاعل إيثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl مع الإيثانال CH_3CHO ، وكذلك تفاعله مع البروبانون CH_3COCH_3 ؛ كما هو موضّح في المعادلتين الآتيتين:





إجابة سؤال أفكر: أكتب الصيغة البنائية المحتملة لمركبي غرينارد والألديهايد اللازمين لتكوين مركب 3- بنتانول

CH_3

CH_2

C

|

O H

H C H

2

C H

3

.O H H C H 2 C H 3 | C H 3 C H 2 C

C H

3

C H

2

C

||

O

, H

C H

3

C H

2

M g C l

الأديهايد

البر وبانال

المغنيسيوم كلوريد إيثيل

CH_3CH_2MgCl الأديهايد(البروبانال) , $CH_3CH_2C(=O)H$ (غرينارد مركب)

المغنيسيوم كلوريد إيثيل

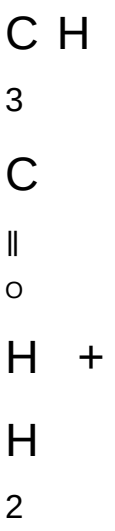
الربط بالحياة: استخدمت إحدى الشركات العالمية في تصنيع العطور خليطًا من

بعض الألديهايدات فمثلا؛ الألديهايد الذي يحتوي 10 ذرات كربون يعطي رائحة البرتقال، والذي يحتوي 12 ذرة كربون يعطي رائحة البنفسج. ولكن ليس كل الألديهايدات تعطي رائحة طيبة؛ فمنها ما يعطي

رائحة تشبه رائحة الخضار المتعفنة، لذلك يجب استخدام الألديهايد المناسب في صناعة العطور.

إضافة الهيدروجين:

تفاعل الألديهايدات والكيتونات مع غاز الهيدروجين بوجود عامل مساعد، مثل النيكل Ni أو البلاتين Pt مكوّنةً الكحولات. فمثلً؛ يتفاعل الإيثانال CH_3CHO مع غاز الهيدروجين H_2 مكوّنًا (الإيثانول CH_3CH_2OH)؛ وفق المعادلة الآتية:



$$\xrightarrow[Ni]{}$$

$$CH_3CH_2OH + H_2 \xrightarrow[Ni]{} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3C(=O)OH + H_2 \xrightarrow[Ni]{} CH_3CH_2OH$$

وكذلك يتفاعل البروبانون CH_3COCH_3 مع غاز الهيدروجين H_2 مكوّنًا 2-بروبانول $CH_3CHOHCH_3$ ؛ وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3COCH_3 + H_2 \xrightarrow[Ni]{} CH_3CHOHCH_3$$

+

H

2

→

Ni

C H

3

C

|

O H

H

C H

3

C H 3 C C ‖ O H 3 + H 2 → Ni C H 3 C |

O H H C H 3

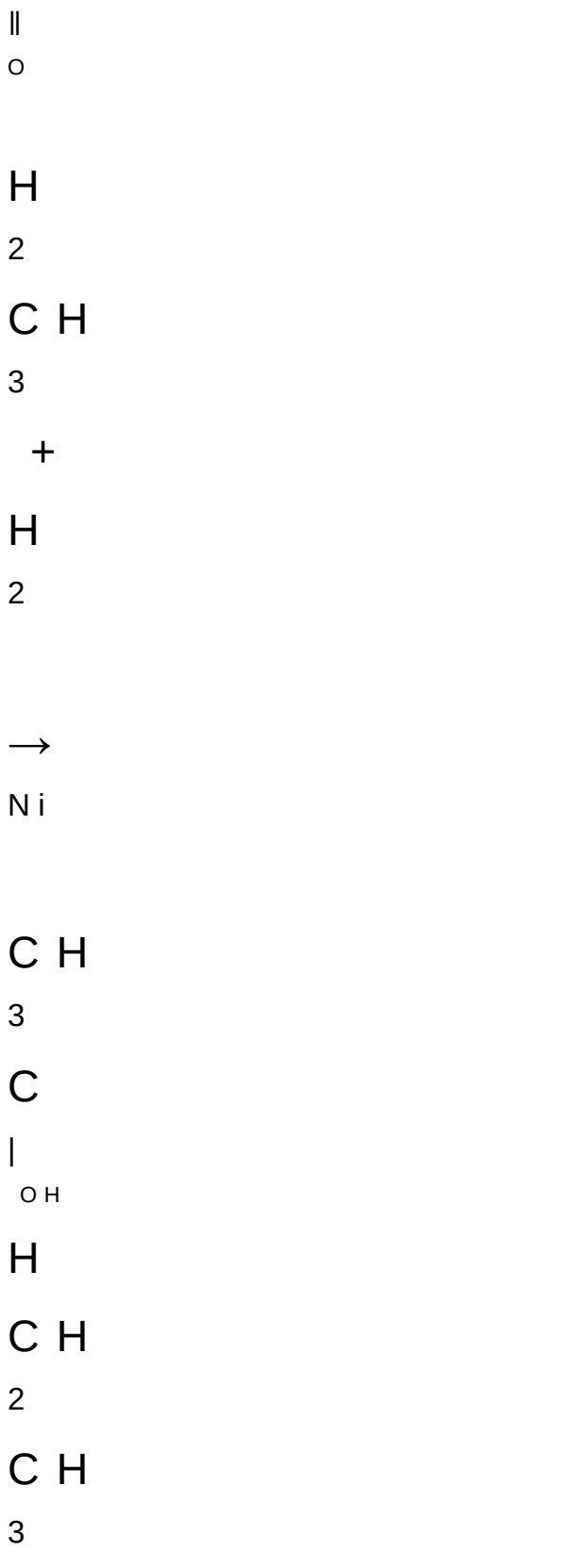
إجابة سؤال أتحقَّق:

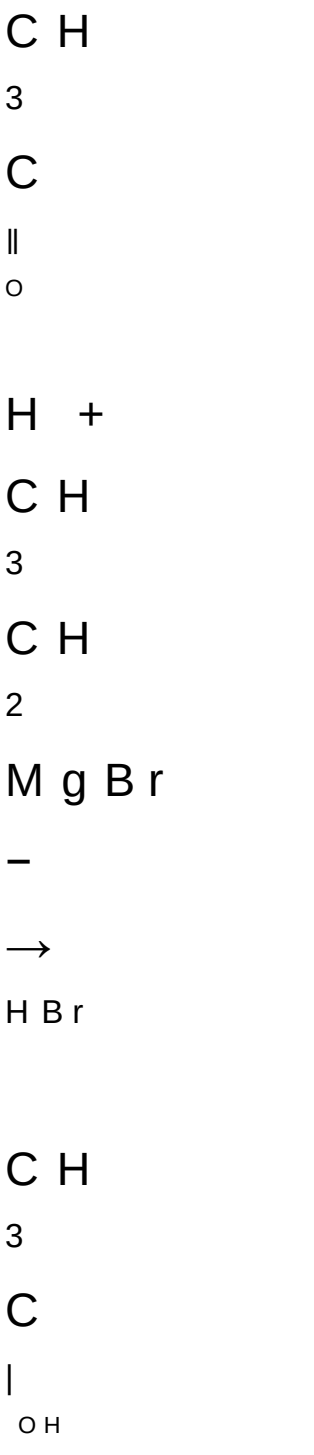
1 - أكمل المعادلتين الآتيتين:

C H

3

C C




C H
3
C
‖
O
H +
C H
3
C H
2
M g B r
–
→
H B r
C H
3
C
|
O H
H
C H
2

C H

3

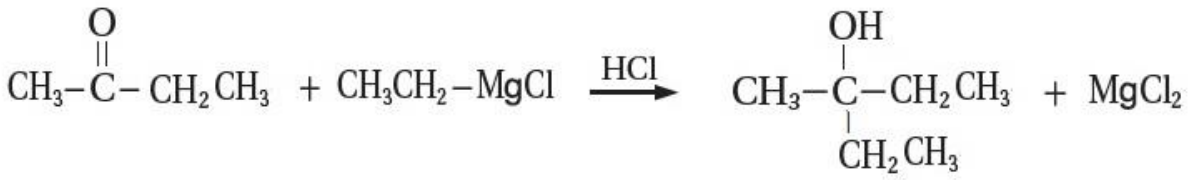
C H 3 C C ‖ O H 2 C H 3 + H 2 → N i C H 3 C | O H H C H 2 C H 3 C H 3 C ‖ O H +
C H 3 C H 2 M g B r → H B r C H 3 C | O H H C H 2 C H 3

2- أكتب معادلة تفاعل البيوتانون

$CH_3COCH_2CH_3$ مع إيثيل كلوريد المغنيسيوم

CH_3CH_2MgCl ،

متبوعًا بإضافة حمض HCl.



الربط بالحياة : خلق الله -عزّ وجلّ- النباتات ولكل منها رائحة مميزة،

فاللوز مثلً؛ يحتوي على مركب ألديهايد يعطيه رائحة مميزة. وقد جرى استخلاص هذا المركب
ويستخدم في صناعة منكهات المواد الغذائية وفي المستحضرات الطبية.

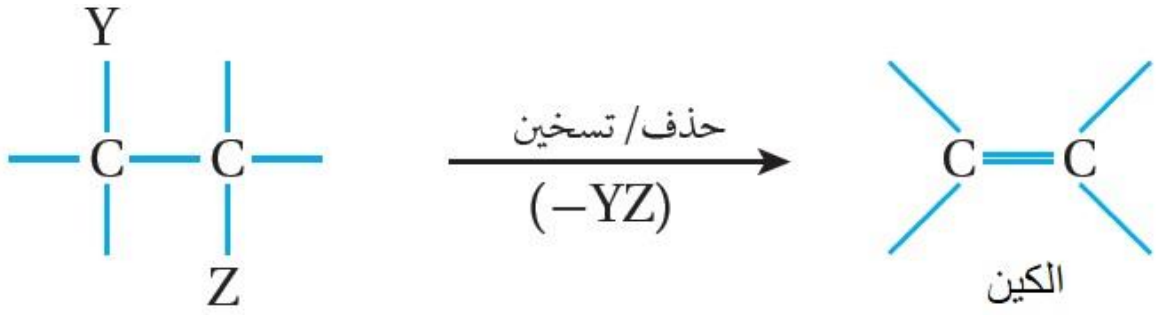
تفاعلات الحذف Elimination Reactions

ما المقصود بتفاعل الحذف؟ وما المركبات العضوية التي تحدث فيها تفاعلات حذف؟

درست سابقًا؛ تفاعلات الإضافة في الألكينات، حيث جرى كسر الرابطة π من الرابطة الثنائية في الألكين عند إضافة جزيء هاليد الهيدروجين H X إليه مكوّنًا هاليد الألكيل R-X ، وكذلك إضافة جزيء الماء H_2O مكوّنًا الكحول R-O H .

أما تفاعل الحذف ؛ **فهو تفاعل يحدث فيه نزع جزيء هاليد الهيدروجين H X من هاليد الألكيل من ذرتي كربون متجاورتين، أو نزع جزيء الماء H_2O من الكحول مكوّنًا الألكين.**

وتوضح المعادلة العامة الآتية تفاعل الحذف:

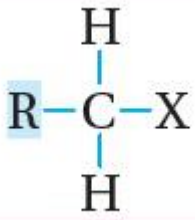
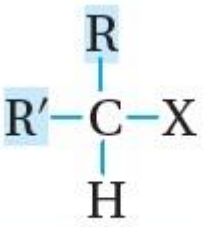
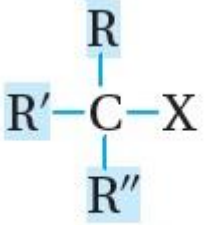


الحذف من هاليد الألكيل:

تُصنّف هاليدات الألكيل المحتوية على ذرة هالوجين واحدة إلى أولية ° 1، وثانوية ° 2، وثالثية ° 3،

الجدول (2):

أنواع هاليدات الألكيل والصيغة العامة لكل نوع، وأمثلة عليها.

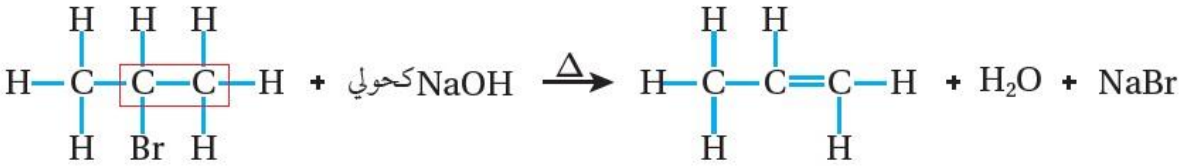
نوع هاليد الألكيل	الصيغة العامة	مثال
هاليد ألكيل أولي 1°		$CH_3CH_2CH_2F$
هاليد ألكيل ثانوي 2°		$CH_3\underset{\displaystyle I}{\underset{\vert}{C}}HCH_3$
هاليد ألكيل ثالثي 3°		$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$

وذلك حسب عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بذرة الكربون المتصلة بذرة الهالوجين،كما يوضح الجدول(2). **فكيف تتم عملية الحذف؟**

يُنتزع جزيء HX من هاليد الألكيل الثانوي أو الثالثي بشكل رئيس؛ وذلك بالتسخين مع محلول مركز من قاعدة قوية، مثل هيدروكسيد البوتاسيوم

KOH أو هيدروكسيد الصوديوم NaOH المذاب في الإيثانول **فينتج الألكين**.

فمثلً؛ عند تسخين 2- بروموبروبان $CH_3CHBrCH_3$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الكحولي؛ فإنه يتكون المركب العضوي بروبين $CH_3CH=CH_2$ ، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



ويمكن كتابة معادلة التفاعل على النحو الآتي:

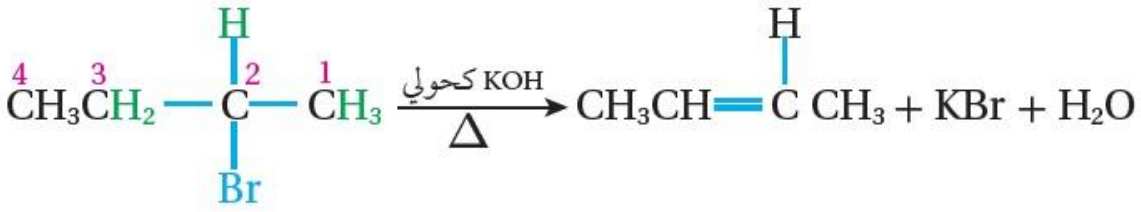
$$CH_3CHBrCH_3 + KOH \xrightarrow[\Delta]{\text{كحولي}} CH_3CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

يتضح من المعادلة أنه تم نزع ذرة البروم Br عن ذرة الكربون المرتبطة بها،ونزع ذرة هيدروجين H عن ذرة الكربون المجاورة لها؛ فتكونت رابطة ثنائية بين ذرتي الكربون المتجاورتين ونتج البروبين.

وعند زيادة عدد ذرات الكربون في هاليد الألكيل عن 3 ذرات كربون فيجري نزع ذرة الهيدروجين H من ذرة

الكربون المجاورة لذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين التي ترتبط بعدد أكبر من مجموعات الألكيل.

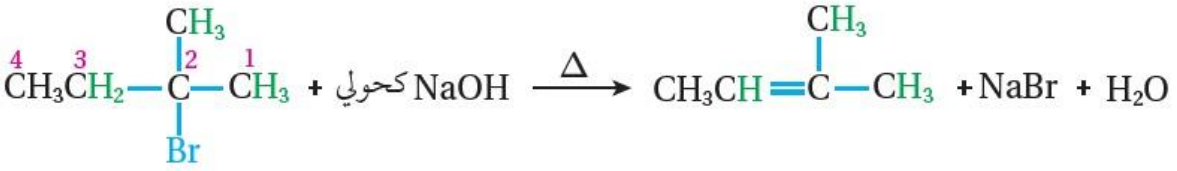
فمثلا ؛ عند تسخين 2-بروموبيوتان مع هيدروكسيد البوتاسيوم K O H الكحولي تنتزع ذرة البروم Br عن ذرة الكربون المرتبطة بها،ويمكن نزع ذرة الهيدروجين عن ذرة الكربون رقم (3) المرتبطة بمجموعتي الكيل، وقد وجد أن نزع ذرة الهيدروجين عن ذرة الكربون رقم(3)، يؤدي إلى تكوين الرابطة الثنائية الأكثر ثباتًا بين ذرتي كربون 2 و 3 ويكون الناتج 2-بيوتين هو الناتج الرئيس.



وكذلك عند تسخين(2-ميثيل- 2-بروموبيوتان) مع هيدروكسيد الصوديوم N a O H الكحولي؛

فإن ذرة البروم تنتزع عن ذرة الكربون المرتبطة بها، وتنتزع ذرة الهيدروجين عن ذرة الكربون رقم (3) المرتبطة بعدد أكبر من مجموعات الألكيل؛ فيكون الناتج الرئيس(2-ميثيل- 2-بيوتين) ،

كما توضح المعادلة الآتية:



إجابة سؤال أتحقَّق: أكتب معادلة تفاعل تسخين 2-

كلورو

بنتان $CH_3CHClCH_2CH_2CH_3$ م

ع هيدروكسيد البوتاسيوم KOH

الكحولي.

CH3

CH

CH2

CH2

CH3

Cl

+ KOH كحولي

→

Δ

C H

3

=C H

C H C H

2

C H

3

+ K C l +

H

2

O

C H 3 C H C H 2 C H 2 C H 3

| C l

كحولي K O H +

C H 3 C H = C H C H 2 C H 3 + K C l + Δ →

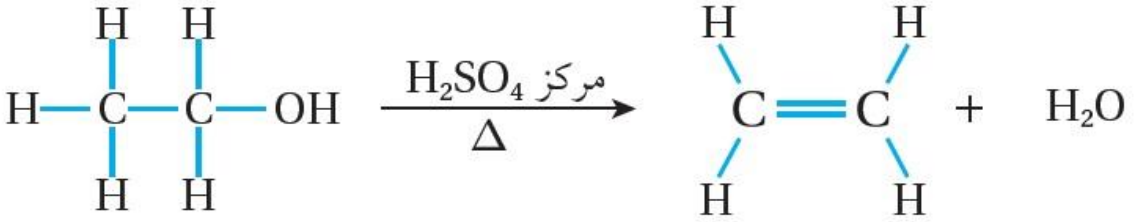
H 2 O

الحذف من الكحول:

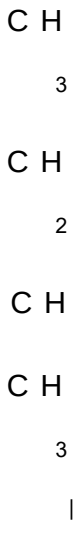
عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك H_2SO_4 المركز أو حمض الفسفوريك H_3PO_4 المركز؛ يجري

نزع جزيء H_2O من ذرتي كربون متجاورتين، حيث تنكسر الرابطة C-OH ؛ مما يؤدي إلى **نزع مجموعة OH عن ذرة الكربون المرتبطة بها، ونزع ذرة الهيدروجين H عن ذرة الكربون المجاورة**، فتتكون رابطة ثنائية بين ذرتي الكربون المتجاورتين **وينتج الألكين**، ومثال ذلك:

نزع جزيء الماء من الإيثانول CH_3CH_2OH ؛ فينتج الإيثين $CH_2=CH_2$ ، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



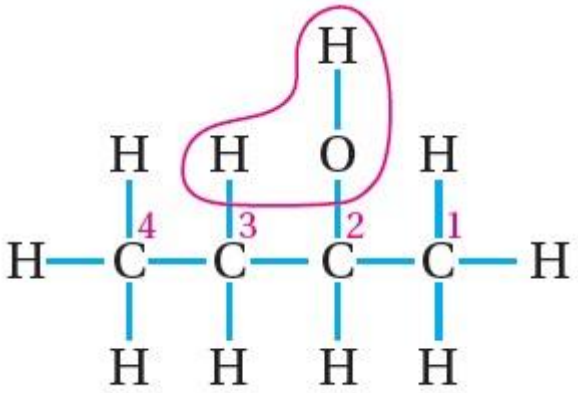
أما عند تسخين 2- بيوتانول



OH

OH |CH3CH2CH CH3 مع حمض الفسفوريك المركز H_3PO_4؛

فيجري نزع مجموعة الهيدروكسيل OH عن ذرة الكربون المرتبطة بها، **ونزع ذرة الهيدروجين H**



الشكلُ (12): نزع الماء من المركب 2– بيوتانول.

عن ذرة الكربون رقم (3) التي ترتبط بعدد أكبر من مجموعات الألكيل،

كما يوضح الشكل (12) ويتكون 2- بيوتين $CH_3CH=CHCH_3$،

كما هو موضح في المعادلة الآتية:

CH

3

C H

2

C H

C H

3

|

O H

–

→

–

–

–

–

–

Δ

H

2

S O

4

مرکز

C H 3 C H 2 C H

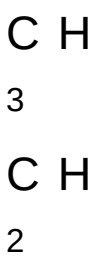
C H 3 | O H → Δ H 2 S O 4

مرکزC H $_3$ C H = C H C H $_3$ + H $_2$ O

إجابة سؤال أتحقَّق:

أكتب معادلة تفاعل تسخين المركب 2- هكسانول

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ مع حمض H_2SO_4 المركز.



C H
2
C
H
2
C H
C H
3
|
O H
–
→
–
–
–
–
–
Δ
H
2
S O
4
مرکز

C H 3 C H 2 C H 2 C H 2 C H

C H 3 | O H $\xrightarrow{\Delta\ H_2SO_4}$

مركز $CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_3 + H_2O$