

الفصل السابع

الإضافة الإلكترونية على الرابطة المزدوجة

ويتضمن هذا الفصل:

- 1.7 إضافة الأحماض.
- 2.7 إضافة الماء.
- 3.7 إضافة الهالوجينات.
- 4.7 تكوين الهالوهيدرين.
- 5.7 الازدواج (إضافة الألكينات):
- 6.7 إعادة الترتيب.
- 7.7 تكوين الدايلولت.
- 8.7 الفعالية والتوجيه في تفاعلات الإضافة الإلكترونية على الرابطة المزدوجة.
- 9.7 الإضافة الإلكترونية على الدايبينات المتبادلة.

الإضافة الإلكترونية على الرابطة المزدوجة ($C=C$):

Electrophilic addition to double bond:

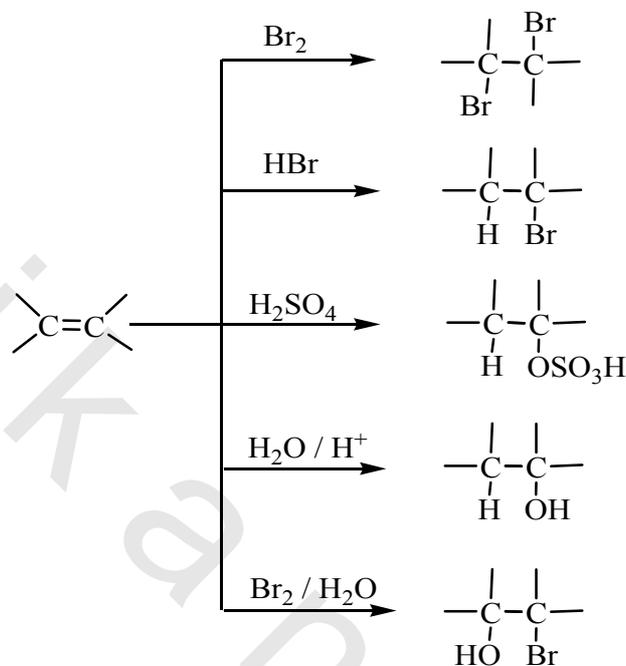
تعتبر الألكينات من ضمن المركبات غير المشبعة، لأن ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ليس لدهما العدد الأقصى من الذرات أو المجموعات المرتبطة، ولهذا السبب فإن هاتين الذرتين قابلتين لتفاعلات الإضافة، والتي تعتبر من أهم مميزات المركبات غير المشبعة.

تتكون الرابطة المزدوجة من رابطة قوية تعرف بالرابطة سجما (σ) ورابطة أخرى ضعيفة تعرف بالرابطة باي (π)، إن إلكترونات الرابطة باي تكون مرتبطة مع ذرتي الكربون بشكل أقل مما في حالة الرابطة سجما، وبالتالي فهي قابلة للاستقطاب بشكل أكبر (More polarisable).



تتفاعل الرابطة المزدوجة كمانح للإلكترونات في العديد من تفاعلاتها، وعليه فهي تتفاعل مع المواد أو الجزيئات ذات النقص الإلكتروني، والتي تعتبر الكتروفيلات (Electrophiles).

إن العديد من المواد يمكن أن تضاف إلى الرابطة المزدوجة لتعطي مركبات أخرى ذات مجاميع وظيفية مختلفة، ومن هنا تأتي أهمية المركبات غير المشبعة في التخليق العضوي، ومن هذه المواد التي يمكن إضافتها إلى الرابطة المزدوجة، الهالوجينات، هاليدات الهيدروجين، حمض الكبريتيك والماء وغيرها.



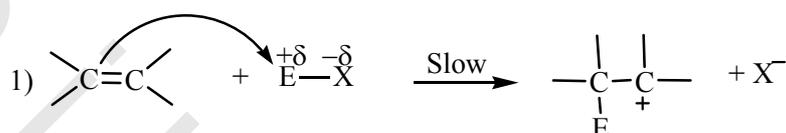
إنَّ كل هذه التفاعلات على الرابطة المزدوجة تسير تقريباً بنفس الميكانيكية وهي عبارة عن ميكانيكية الإضافة الالكتروفيلية (Electrophilic mechanism Addition) ، مع بعض الفروقات البسيطة في بعض الحالات، والتي سنوضحها كلاً في وقته، وسُميت هذه الميكانيكية بالالكتروفيلية، لأنَّ الجزء من الكاشف الذي يضاف في الخطوة الأولى، هو الجزء الموجب (الالكتروفيل)، وعلى سبيل المثال في حالة إضافة HCl ، H₂SO₄ ، Br₂ ، يكون الجزء الذي يضاف في الخطوة الأولى هو H⁺ و H⁺ و Br⁺ على الترتيب.

Addition of acids

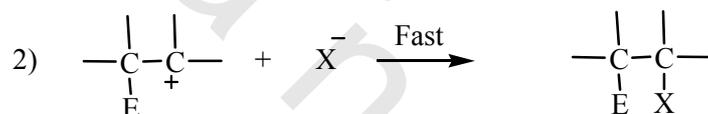
1-7 إضافة الأحماض:

يتم تفاعل إضافة الأحماض إلى الرابطة المزدوجة عبر ميكانيكية أيونية الكتروفيلية، تتم فيها إضافة الجزء الموجب (عادةً H⁺) إلى الرابطة المزدوجة في

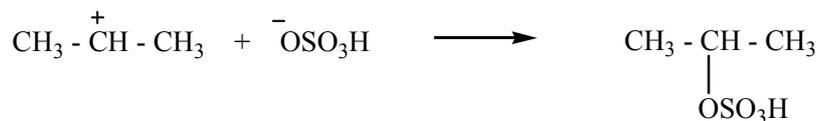
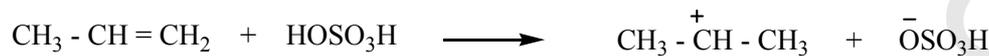
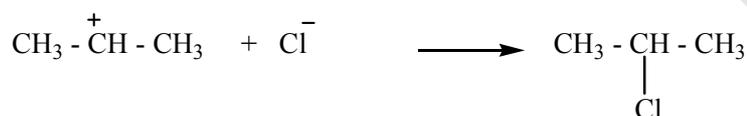
الخطوة الأولى، يلي ذلك إضافة الجزء الآخر من الكاشف إلى ذرة الكربون الأخرى، ومن دراسة العديد من تفاعلات الإضافة على الرابطة المزدوجة، وجد أن الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (R.D.S).



ومن المعادلة أعلاه نلاحظ أن هذه الخطوة تؤدي إلى تكون أيون كربوني موجب (Carbocation) أو أيون الكربونيوم، يتبع ذلك الخطوة الثانية، وهي خطوة سريعة يتم فيها ارتباط أيون الكربونيوم مع الجزء السالب من الكاشف، ليعطي الناتج.



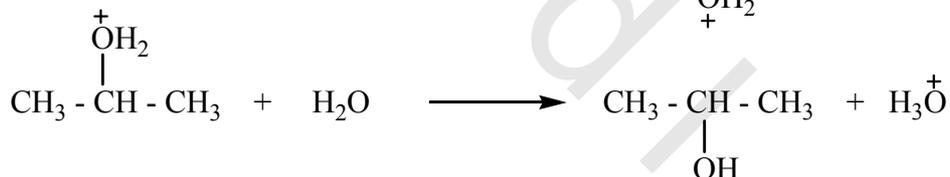
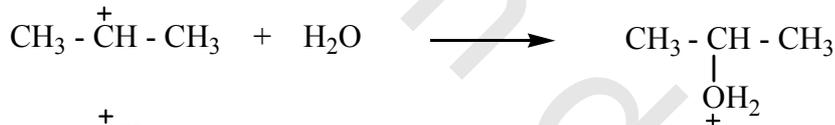
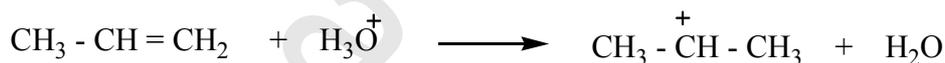
وبالتالي يمكن تمثيل إضافة الأحماض على الرابطة المزدوجة كما يلي:



Addition of water (Hydration)

2-7 إضافة الماء:

من المعروف أن الألكينات لا تتفاعل مع الماء إلا في وجود الحوامض البروتونية، والتي تعمل على تكوين الكربوكاتيون بإضافة البروتون أو أيون الهيدرونيوم (والذي يتكون من تفاعل الماء مع الحمض) إلى الرابطة المزدوجة وبعد تكون الكربوكاتيون، يمكن لجزيئة الماء مهاجمته في الخطوة الثانية كنيوكليوفيل، يتبع ذلك عملية فقد بروتون لتكوين الناتج.



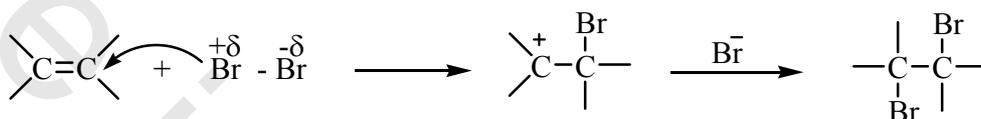
Addition of Halogens

3-7 إضافة الهالوجينات:

تتفاعل الألكينات مع الهالوجينات لتعطي مركبات ثنائية الهاليد المتجاور ويجرى هذا التفاعل عادةً في رابع كلوريد الكربون كمذيب.

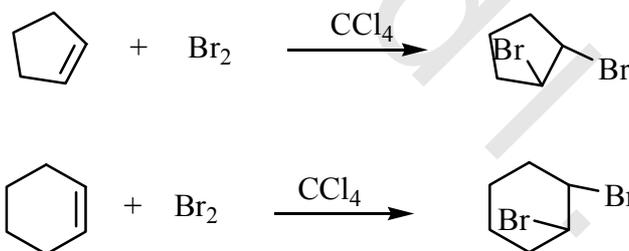
تتم إضافة البروم، أو الكلور إلى الرابطة المزدوجة عن طريق تفاعل إضافة الكتروفيلي، حيث يحدث استقطاب لحظي لجزيئة البروم عند اقترابها من الرابطة المزدوجة، وينشأ عن هذا الاستقطاب ظهور قطبين في جزيئة Br_2 ، مما يؤهل

النهاية الموجبة في جزيئة البروم، لمهاجمة والارتباط بإحدى ذرتي كربون الرابطة
المزدوجة، هذا يؤدي إلى تكون كاربوكاتيون كما هو موضح فيما يلي:

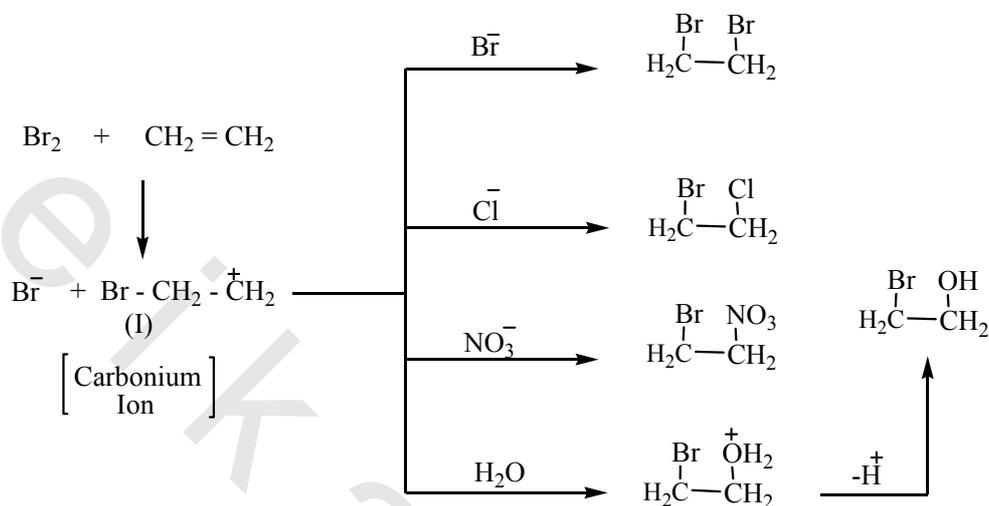


يلي ذلك، يهاجم أيون البروميد السالب الكاربوكاتيون، ليتكون الناتج ثنائي
البرومو.

لم تفسر الميكانيكية السابقة العديد من النتائج والملاحظات، منها أن المركبات
الحلقية المحتوية على رابطة مزدوجة، تعطي عادةً ناتج إضافة ترانس وليس سيس،
ومثال على ذلك إضافة البروم إلى مركبات مثل السيكلوهكسين والسيكلوبنتين.



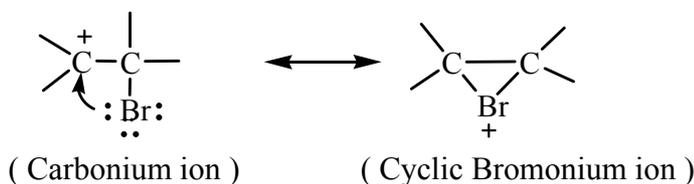
أما ما جعل اقتراح هذه الميكانيكية ممكناً، هو أن إجراء تفاعل البرومة مثلاً
في وجود NaCl أو NaNO₃ يؤدي إلى تكون نواتج أخرى، هي مشتق البرومو
كلورو، ومشتق البرومو نترات، بالإضافة إلى مشتق ثنائي البروم، كما هو موضح
في المعادلات الآتية:



كذلك من الملاحظ أن وجود جزيئات الماء قد يؤدي إلى تكوّن البروموهيدرين،
 كنتاج مهاجمة نيوكليوفيلية لجزيئة الماء على الأيون الكربوني I.

إنّ هذه النتائج، جعلت من المنطقي توقع وجود أيون كربوني محتوي على ذرة
 بروم واحدة في الميكانيكية، والذي يمكن مهاجمته بالنيوكلوفيلات المختلفة الموجودة
 في وسط التفاعل مثل: Cl^- ، Br^- ، NO_3^- ، H_2O .

ومن ضمن الميكانيكيات المقترحة، والتي فسرت الإضافة المضادة للهالوجينات،
 هي ميكانيكية تكوين أيون السيكلوهالونيوم، والذي يختلف عن أيون الكربونيوم في
 توزيع الإلكترونات، ويتكون أيون الهالونيوم الحلقي (Syclic Halonium ion)،
 بمهاجمة زوج حر من الإلكترونات الموجودة على ذرة الهالوجين، لذرة الكربون
 المجاورة، والحاملة للشحنة الموجبة مثل الاينانيتوميرات والداياستيروايزوميرات
 . (Enantiomers and Diastereoisomers)



وباعتماد هذه الميكانيكية والمحتوية على الأيون الحلقي، أمكن تفسير الإضافة المضادة، كما أمكن تفسير تكون مركبات تحتوي على أكثر من مركز كيرالي عند الإضافة على الرابطة المزدوجة.

إنَّ من ضمن الدراسات التي أُجريت على إضافة الهالوجينات إلى الرابطة المزدوجة، هي إضافة البروم إلى المركب 2-بيوتين، حيث يكون ناتج التفاعل هو 2، 3-ثنائي بروموبيوتان، ومن الواضح أنَّ هذا المركب يحتوي على مركزين كيراليين (Two Chiralic Centers)، ومن هنا فإنه يمكن أن يتواجد على هيئة أينانتيوميران والمركب ميزو (Meso-compound)، ومن ناحية أخرى فإن المادة المتفاعلة يمكن أن تتواجد على هيئة أيزومرين هندسيين، هما سس وترانس 2-بيوتين.

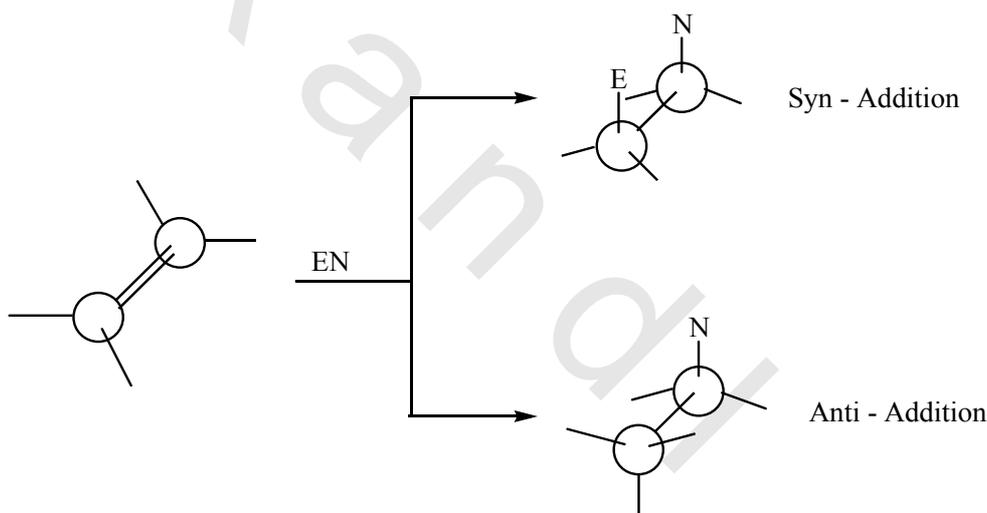
لقد وجد عملياً أنه عند البدء بالمركب ترانس-2-بيوتين، فإن الناتج يكون ميزو 2، 3-ثنائي برومو بيوتان فقط، أما إذا بدأ التفاعل بالأيزومر سس- 2-بيوتين، فإن الناتج يكون عبارة عن مخلوط راسيمي مكون من زوج من الأينانتيوميرات للمركب 2، 3-ثنائي برومو بيوتان، ولا يتكون المركب ميزو في هذه الحالة.

هذا يقودنا إلى توضيح بعض المصطلحات المعروفة في الكيمياء الفراغية مثل التفاعل الانتقائي فراغياً (Stereoselective reaction)، والتفاعل النوعي فراغياً (Stereospecific reaction)، فالتفاعل الذي ينتج عنه أيزومر فراغي واحد، أو زوج

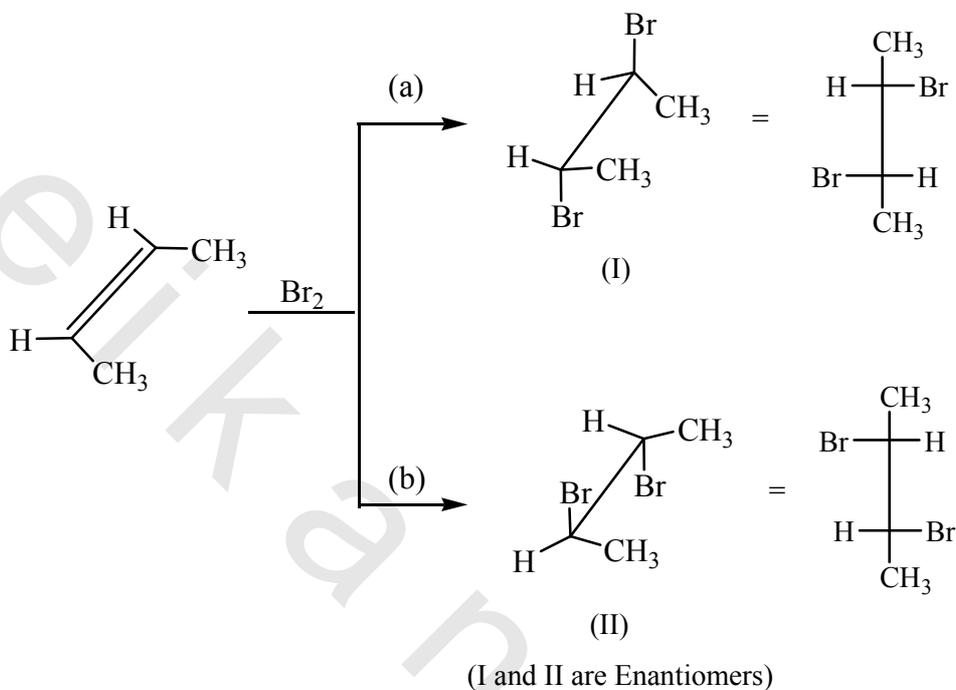
■ ■ الإضافة الإلكترونية فيلية على الرابطة المزدوجة ■ ■

من الأينانتيوميرات من عدة أيزومرات فراغية متوقعة، يسمى بالتفاعل الانتقائي فراغياً، أما التفاعل الذي تعطي فيه المواد المتفاعلة المختلفة فراغياً، مواد ناتجة مختلفة فراغياً، فيسمى بالتفاعل النوعي فراغياً.

إن إضافة البروم إلى الألكينات تشمل النوعين سابقين الذكر، أي أنها انتقائية ونوعية، كذلك من المعروف أن هذه الإضافة تعرف بالإضافة المضادة (Anty-addition)، وهذا يعني أن مكونات المادة المضافة أو الكاشف، تضاف إلى وجهي الرابطة المزدوجة.

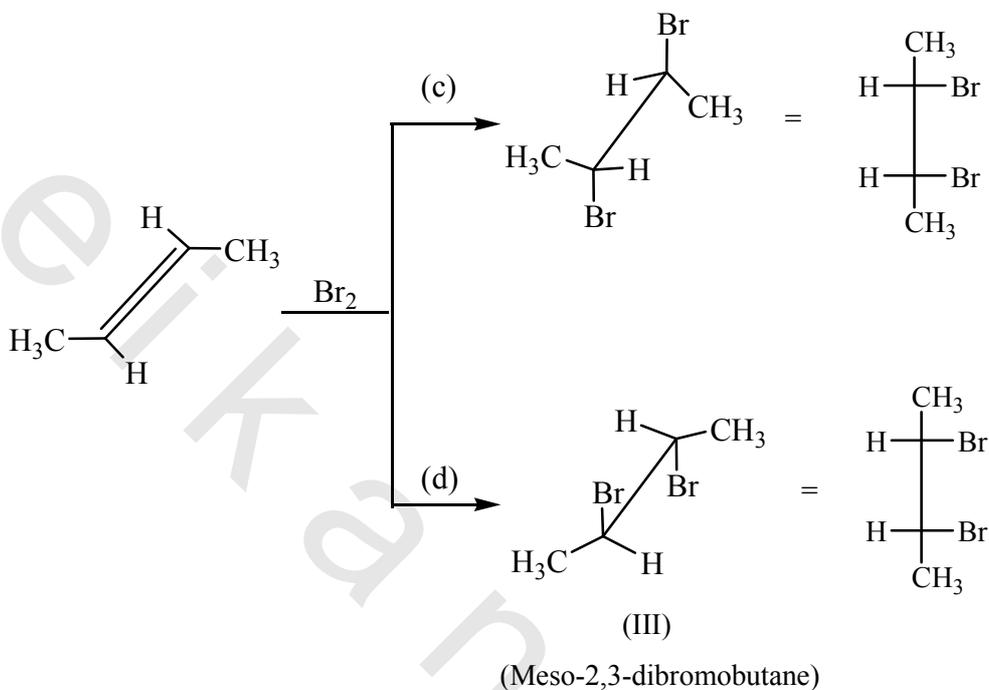


ومن هنا إذا بدأنا بالمركب سس-2-بيوتين، وتم التفاعل عن طريق الإضافة المضادة، فإن الناتج سيكون مخلوط راسيمي من 2، 3-ثنائي برومو بيوتان كما هو موضح في المخطط الآتي:



من المخطط نلاحظ أن المركبين I و II ، هما اينانتيوميران يمكن الحصول عليهما من الإضافة المضادة للبروم، سواءً عبر المسار a أو b ، واحتمالية حدوث هذين المسارين متساوية، ومن هنا تكون المخلوط الراسيمي، وهذا بالفعل ما تم الحصول عليه عملياً.

ومن جهة أخرى، إذا بدأ التفاعل بالمركب ترانس 2-بيوتين، وتمت الإضافة بطريقة مضادة، فإن الناتج سيكون عبارة عن المركب ميزو ثنائي البروم، كما هو موضح في المخطط الآتي:

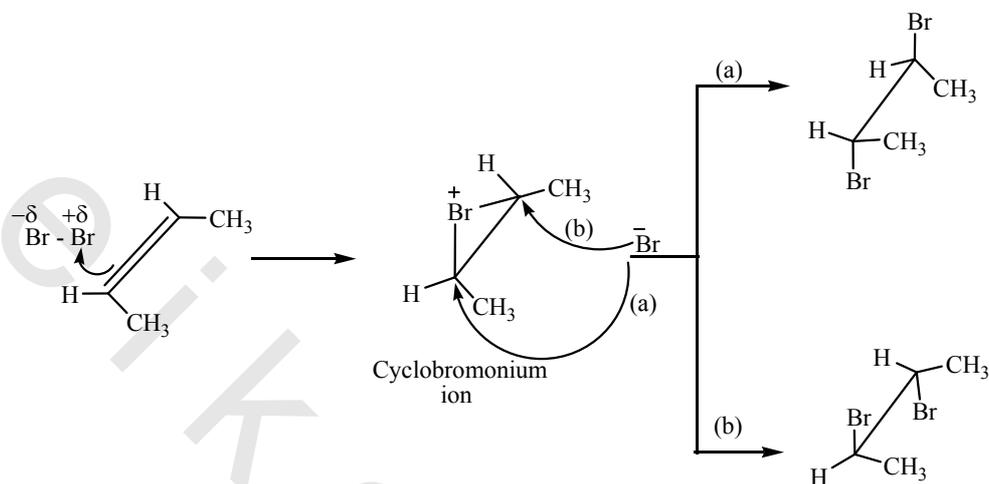


ومن المخطط نلاحظ أن المركب ميزو (III)، ينتج سواء كانت الإضافة المضادة عبر المسار c أو d، وهنا أيضاً إمكانية حدوث أي منهما متساوية، وعملياً يتم الحصول على مركب واحد من مشتق ثنائي البروم، في حالة مفاعلة البروم مع الأيزومر ترانس 2-بيوتين.

ومن هنا يأتي السؤال: كيف تتم إضافة البروم بطريقة مضادة إلى الرابطة المزدوجة دون حدوث الإضافة من جهة واحدة؟

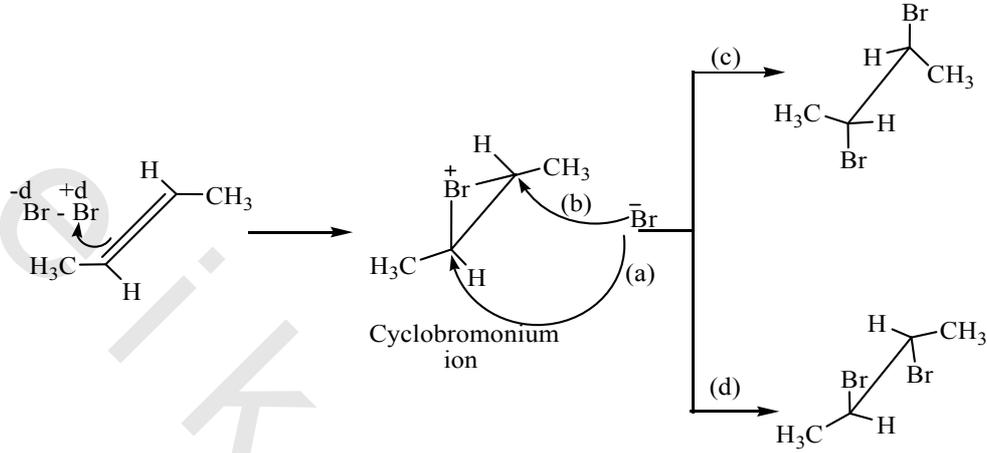
وللإجابة على هذا السؤال، نعلم ميكانيكية تكون أيون السيكلوهالونيوم والتي سبق ذكرها (راجع البند 7-3)، ولنبدأ بتطبيق هذه الميكانيكية على المركب سس 2-بيوتين.

في الخطوة الأولى يتكون أيون السيكلوبرومونيوم نتيجة لمهاجمة Br^+ للرابطة المزدوجة، كما هو موضح فيما يلي.



يلي ذلك وفي الخطوة الثانية، يهاجم أيون البروميد (Br^-) الأيون الحلقي الموجب من الجهة المضادة عبر أحد المسارين a أو b ، وتكون نتيجة ذلك تكون مخلوط راسيمي مكون من اينانتيوميران، ويحدث ذلك لأن إمكانية أو احتمالية المهاجمة عبر المسار a ، تساوي احتمالية المهاجمة عبر المسار b، وهنا وحسب هذه الميكانيكية، لا توجد احتمالية لتكون المركب ميزو، وذلك لأن الدوران حول الرابطة بين ذرتي الكربون المرتبط بهما البروم يكون ممنوعاً (لأن الأيون حلقي) خلافاً لما تفترضه الميكانيكية الأولى (الميكانيكية التي تفترض تكون أيون كربوني موجب)، والتي تكون فيها حرية الدوران حول الرابطة (C-C) موجودة.

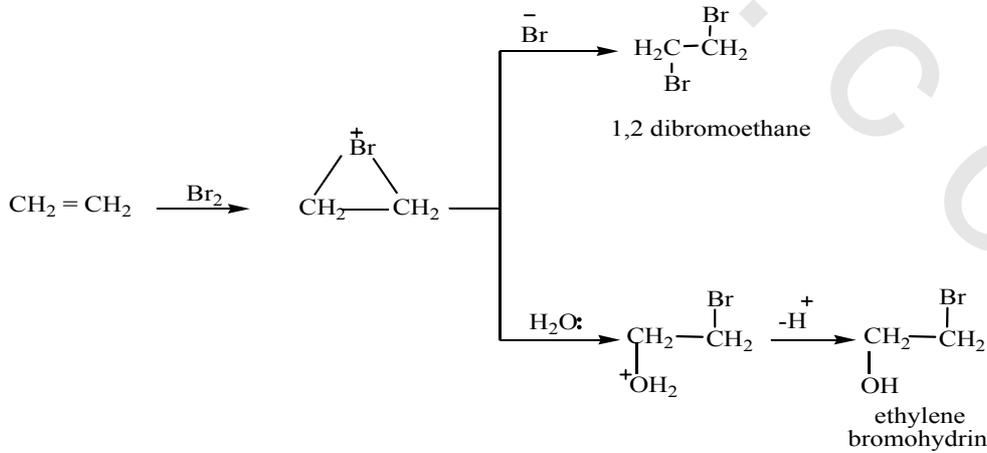
وبنفس النمط إذا أخذنا إضافة Br_2 إلى ترانس-2-بيوتين، فإن الناتج سيكون عبارة عن المركب ميزو، والذي يتكون من مهاجمة البروميد للأيون الحلقي عبر المسارين c أو d كما هو موضح فيما يلي:



Halohydrin formation

4-7 تكوين الهالوهيدرين:

يمكن أن تضاف مكونات أحماض الهيپوهالوز (Hypohalous) (HOBr)، إلى الرابطة المزدوجة ليتكون ما يعرف بالهالوهيدرين (Halohydrins)، وهي مركبات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل، وذرة هالوجين مرتبطين بذرتي الكربون المتجاورتين، ويتوقع في هذا التفاعل أن يكون الألكتروليفيل المهاجم في الخطوة الأولى هو الهالوجين (كما في حالة إضافة الهلوجينات)، مما يؤدي إلى تكون أيون الهالونويم الحلقي كمركب وسطي.

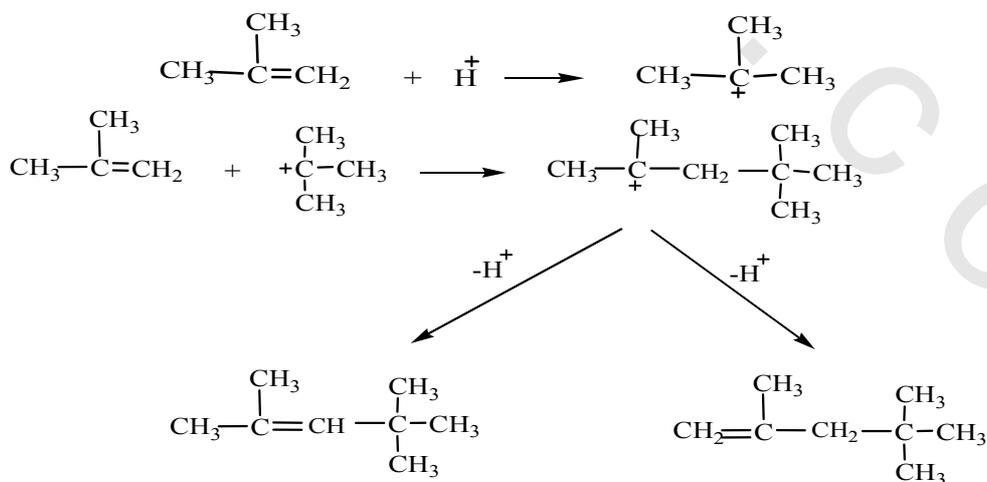


وبعد تكون هذا الأيون الوسيط، تحدث عملية منافسة للارتباط به من قبل أيون الهاليد (X^-) والماء، هذه المنافسة تؤدي إلى تكون ناتجين هما: ثنائي الهالوجين المتجاور كنتاج ارتباط أيون الهاليد بالمركب الوسيط، والناتج الثاني هو الهالوهيدرين، والذي ينتج من مهاجمة جزيئة الماء.

5-7 الازدواج (إضافة الألكينات): (Dimerization (Addition of Alkenes)

يتم هذا النوع من التفاعلات بين جزيئات الألكينات، حيث تضاف إحدى الجزيئات على الرابطة المزدوجة للجزيئة الأخرى، وعادةً ما يتم هذا التفاعل في وجود حمض بروتوني مثل (H_2SO_4)، أو حمض الفوسفوريك (H_3PO_3).

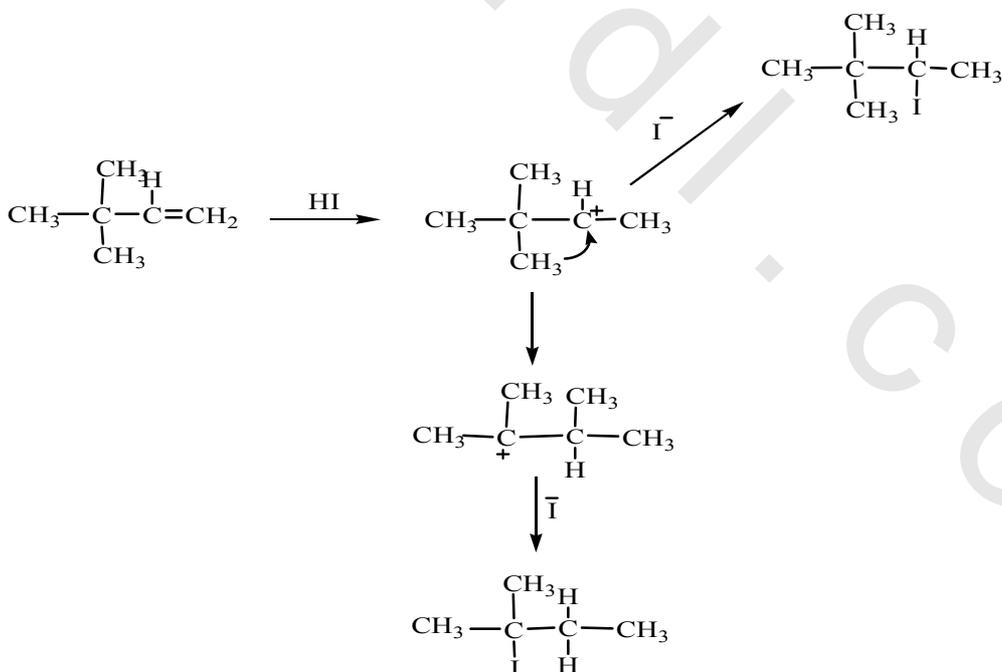
إن هذا التفاعل يسير عبر ميكانيكية إضافة عادية، حيث يتكون أيون الكربونيوم نتيجة إضافة أيون الهيدروجين الموجب الموجود في وسط التفاعل إلى الألكين، إن أيون الكربونيوم المتكون في الخطوة الأولى، يمكن أن يعمل كالكتروفيل يهاجم الرابطة المزدوجة في جزيئة الألكين الأخرى، ليتكون ناتج إضافة، وهو عبارة عن ناتج ارتباط جزئتين من الألكين.



Rearrangement

6-7 إعادة الترتيب:

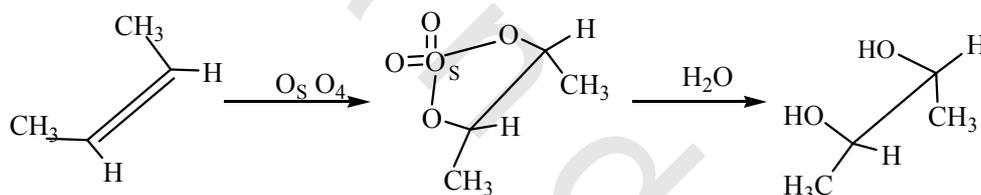
تعتبر عملية إعادة الترتيب من ضمن العمليات المهمة التي تحدث في تفاعلات الإضافة، كما تحدث في العديد من التفاعلات الأخرى، والتي أمكن من خلالها تفسير تكون نواتج غير متوقعة للعديد من التفاعلات، وتحدث هذه العملية لزيادة استقرار الكاربوكاتيونات المتكونة كمركبات وسطية خلال التفاعل، وتتم عن طريق انتقال مجموعة ميثيل، أو أيون هيدريد من إحدى ذرات الكربون إلى ذرة كربون أخرى، بشرط أن يؤدي هذا الانتقال إلى زيادة في استقرارية أيون الكربون الموجب (مثلاً: تحول الكاربوكاتيون من أولي إلى ثانوي أو من ثانوي إلى ثلثي)، وكمثال فإن تفاعل المركب 2، 3-ثنائي ميثيل -1-بيوتين مع HI يعطي الناتج الأساسي 2، 3-ثنائي ميثيل-2-يودوبوتان، وهو ناتج بعد عملية إعادة الترتيب، في حين أن الناتج 2، 2-ثنائي ميثيل-3-يودوبوتان (ناتج الإضافة بدون إعادة ترتيب)، يتكون بكميات أقل، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



7-7 تكوين الدايلوليات: Formation of Diols (Hydroxylation)

توجد العديد من الكواشف التي يمكن أن تتفاعل مع الأليكنات لتعطي ناتج إضافة مجموعتي هيدروكسيل إلى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة، ويكون الناتج هنا عبارة عن مركبات تعرف بالدايلوليات (Diols)، وهي مركبات تحتوي على مجموعتي هيدروكسيل. من هذه الكواشف رابع أكسيد الأوزميوم (OsO_4) (Osmium tetraoxide)، وبرمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4).

في حالة OsO_4 ، يسير التفاعل عبر تكوين استر حلقي (Cyclic Osmic ester)، والذي يتحلل مائياً ليعطي الناتج، كما هو موضح في الميكانيكية الآتية:



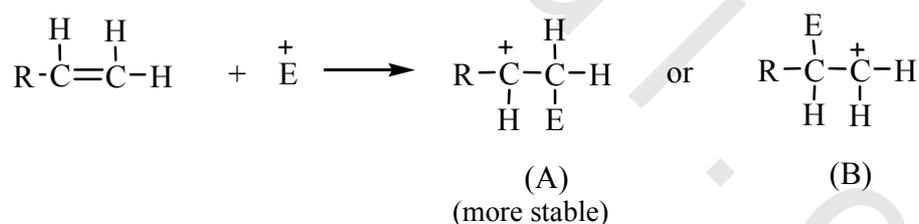
ومن الدراسات الفراغية ثبت أن هذه الإضافة تتم من جهة واحدة (Syn-addition)، وليست إضافة مضادة، ويمكن أن يعزى ذلك إلى المركب الحلقي الوسيط، ومن عيوب هذا التفاعل من الناحية التخليقية ارتفاع سعر أكسيد الأوزميوم والسمية الشديدة لهذه المادة، مما أدى إلى الاستعاضة عنه باستخدام محلول قلوي من برمنجنات البوتاسيوم، والذي يعمل على إضافة مجموعتي هيدروكسيل، وهذا ما يعرف بتفاعل ونر (wagner reaction).

إن إضافة مجموعتي الهيدروكسيل هنا تتم أيضاً من جهة واحدة، كذلك فإن الدراسات التي تمت باستخدام MnO_4 يحتوي على نظير الأكسجين (O^{18})، أثبتت أن ذرتي الأكسجين في مجموعتي الهيدروكسيل في الجليكول مصدرهما البرمنجنات.

7-8-2 التوجيه: (Orientation)

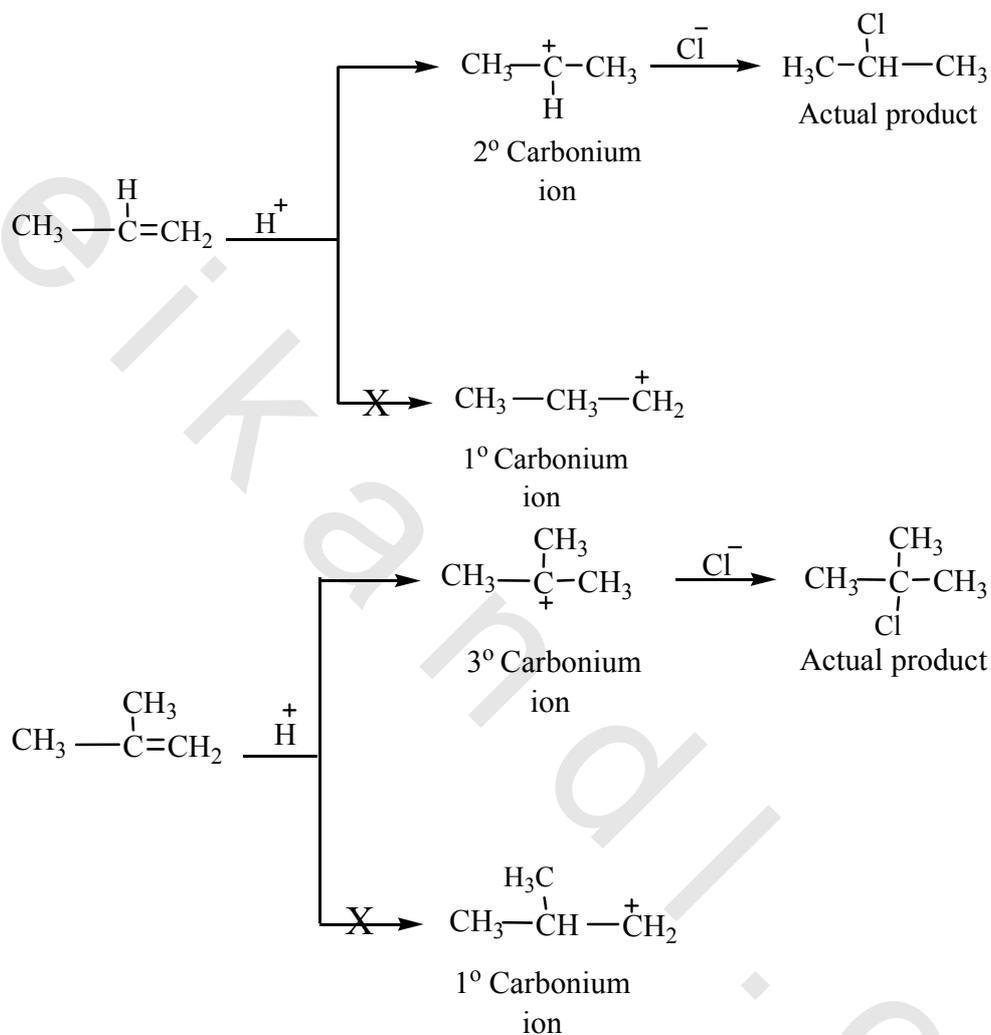
عند مفاعلة مركب الكيني غير متمائل حول الرابطة المزدوجة، مع كاشف غير متمائل مثل H_2SO_4 ، HCl وغيرها، فإنَّ السؤال الذي يطرح نفسه هو كيفية ارتباط مكونات الكاشف مع الألكين، أو بمعنى آخر أي من ذرتي كربون الرابطة المزدوجة تُهاجم بالالكتروفيل في الخطوة الأولى.

وفي الحقيقة فإنَّ هذا السؤال أجاب عليه العالم ماركونيكوف (Markownikov) في عام 1905، حين وضع قاعدة تنص على أن الجزء الموجب من الكاشف يضاف إلى ذرة الكربون الحاملة لأكبر عدد من ذرات الهيدروجين بينما يضاف الجزء السالب إلى ذرة الكربون الأخرى من الرابطة المزدوجة، ولقد وضعت العديد من الاقتراحات لتفسير هذه الطريقة من الإضافة، والتي هي مطابقة للواقع العملي، ولكن الاقتراح الأكثر قبولاً هو أنَّ التفاعل يتم بإضافة الجزء الموجب من الكاشف إلى ذرة الكربون بحيث يتكون الكابوكاتيون الأكثر استقراراً وكمثال عام على ذلك المخطط الآتي:



يبدو واضحاً من المخطط السابق أن الأيون الكربوني A أكثر استقراراً لكونه كاربوكاتيون ثانوي، في حين أن B أولي، وعليه فإن الناتج سيتكون عبر الكاربوكاتيون A، وكمثال على الإضافة الألكتروفيلية على الرابطة المزدوجة في الألكينات والتي تتبع قاعدة ماركونيكوف، نأخذ إضافة HCl إلى البروبين والإيزوبيوتين.

■ ■ الإضافة الإلكترونية وفيلية على الرابطة المزدوجة ■ ■

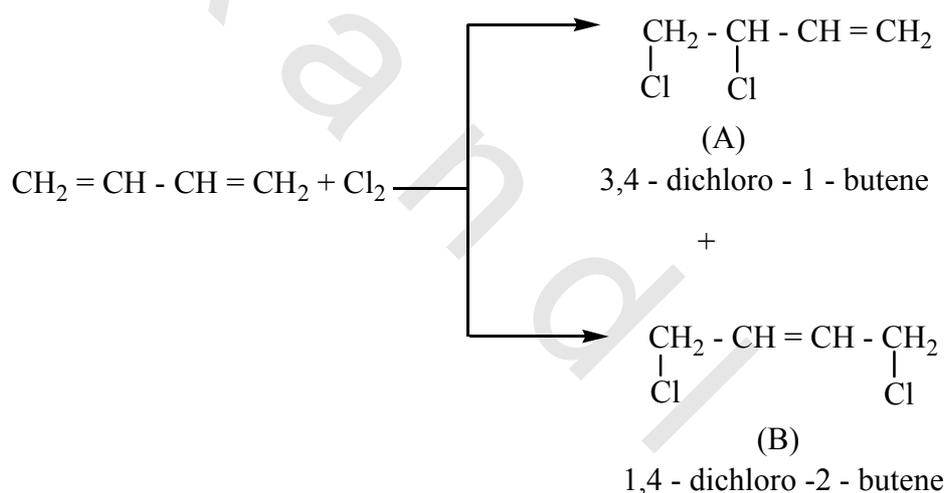


مع الأخذ بعين الاعتبار إمكانية تحول أيون الكربون الأولي إلى ثانوي أو
 ثالثي، حسب تركيب الجزيئة عبر ما يعرف بعملية إعادة الترتيب (Rearrangement)
 والتي سبق إيضاحها (راجع البند 6-7).

7-9 الإضافة الإلكتروفيلية على الداينيات المتبادلة:

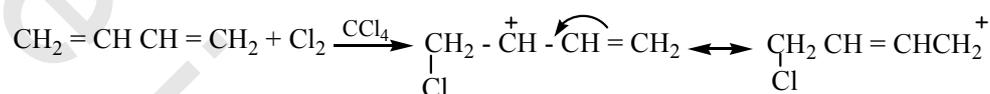
Electrophilic addition to conjugated Dienes

الداينيات المتبادلة هي مركبات تحتوي على رابطتين مزدوجتين غير معزولتين، أي أن عدد الروابط المفردة بينهما واحدة فقط، إن إضافة الكلور مثلاً إلى أحد هذه المركبات مثل 1، 3-بيوتاديين، أعطت ناتجين أحدهما متوقعاً، وهو 3، 4-ثنائي كلورو-1-بيوتين (A)، والآخر غير متوقع وهو 1، 4-ثنائي كلورو-2-بيوتين (B).

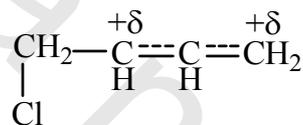


ينتج المركب A من إضافة ذرتي كلور إلى ذرتي الكربون المتجاورتين وهذا ما يُعرف بالإضافة 2،1 (1,2 Addition)، في حين أن المركب B ينتج من الإضافة 4،1 (1,4 Addition)، أما عن نسبة منتوج هذه المركبات لبعضها البعض فتعتمد على التركيب الجزيئي للمادة المتفاعلة، وعلى ظروف التفاعل، فمثلاً يصبح ناتج الإضافة 2،1 سائداً إذا ما تم التفاعل عند درجات حرارة منخفضة.

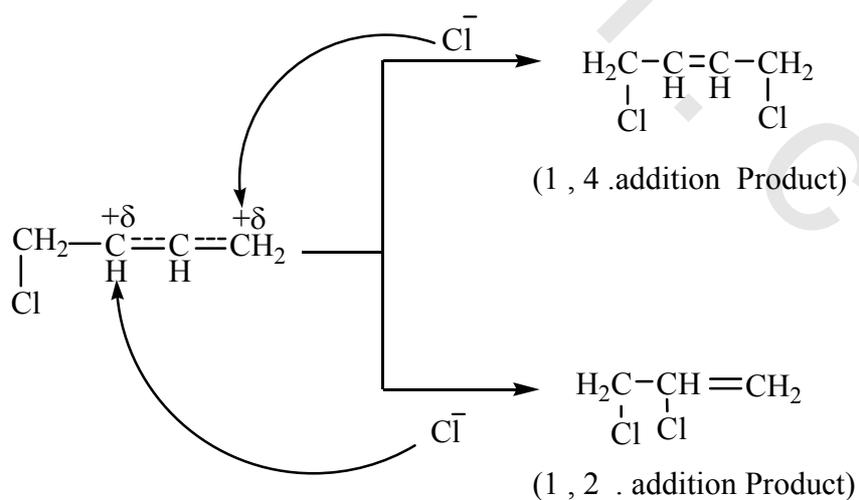
يمكن تفسير تكون هذه النواتج بالاعتماد على ميكانيكية الإضافة الإلكترونية، والتي يتكون خلالها وفي الخطوة الأولى الكاربوكاتيون الناتج من إضافة الجزء الموجب من الكاشف، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



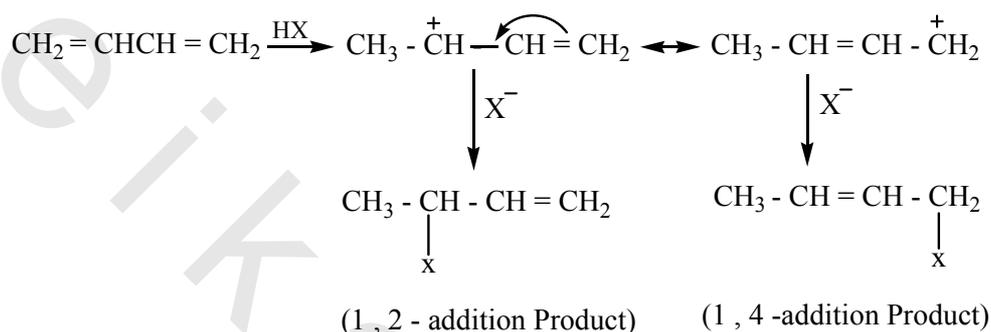
إن الكاربوكاتيون المتكون في الخطوة الأولى، يمكن أن تحدث له عملية رنين كما هو موضح في المعادلة السابقة، وبالتالي يمكن التعبير عنه كما يلي:



وعليه فإن أيون الكلوريد يمكن أن يهاجم إحدى ذرتي الكربون الحاملتين للشحنة الموجبة، مما يؤدي إلى تكوين ناتج الإضافة 1،2 أو 1،4.



كذلك يمكن تطبيق هذه الميكانيكية على إضافة هاليدات الهيدروجين إلى هذا النوع من المركبات كما يلي:



ومن أهم الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات والتي لها استخدامات كثيرة في التخليق العضوي، هي تفاعلات ديلز - الدر (Diels-Alder)، وهي تفاعلات إضافة تستخدم فيها مادتان، إحداهما الكين أحادي الرابطة المزدوجة والآخر داين، حيث يخضع المركب الدايني للإضافة من النوع 1،4، في حين يخضع الألكين للإضافة 1،2، كما في المثال الآتي:

