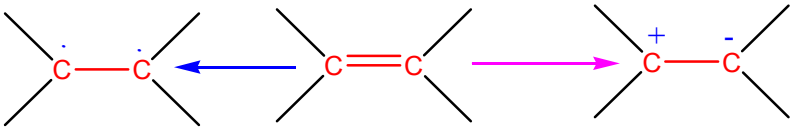
تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية

Electrophilic additions

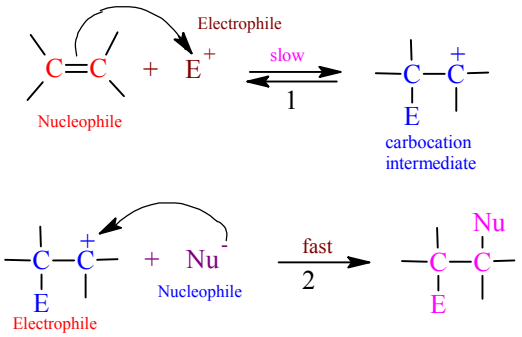
تتكون الرابطة الثنائية من رابطتين احدهما متينة تسمى رابطة δ– والأخرى ضعيفة تسمى رابطة π– موضحة بالشكل أدناه .

يكون جذب الزوج الإلكتروني للمدار P- ناحية نواة ذرات الكربون ضعيفا وبالتالي سهولة استقطابها مقارنة مع الكترونات الرابطة δ– حيث يمكن أن تستقطب هذه الرابطة استقطابا أيونيا وذلك بإجراء التفاعل في مذيب قطبي أو استقطاب راديكالي عندما يجري التفاعل في مذيب غير قطبي أو بتأثير عوامل أخرى مثل درجة الحرارة العالية أو الضوء أو استعمال البيركسيدات



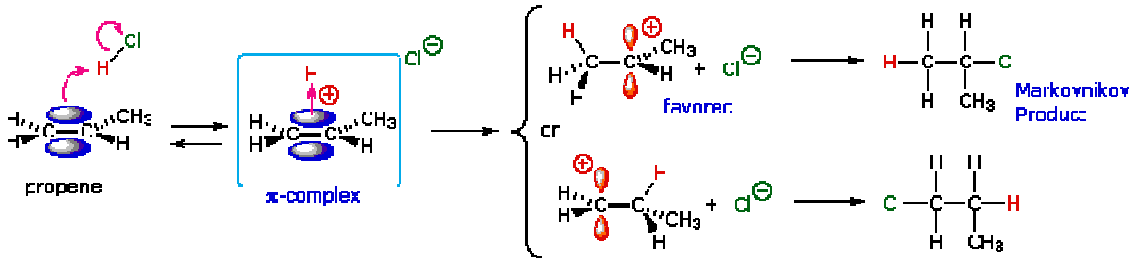
آلية التفاعل العامة The General Mécanismes

تجري تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية بمرحلين كما هو موضح أدناه

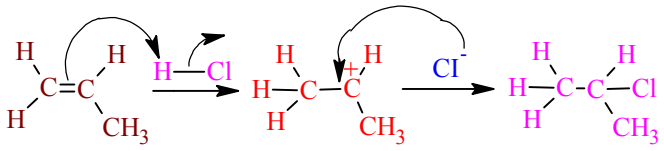


إضافة الأحماض الهالوجينية Addition of Hydrogen Halides

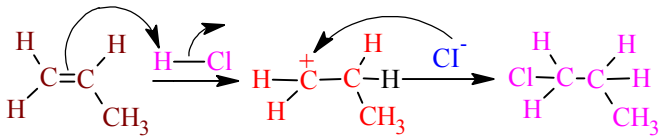
تتفاعل الأحماض الهالوجينية HI, HCI, HBr, HF مع الألكنات مكونة هاليدات الألكيل حسب الآلية الموضحة أذناه



والإضافة في هذه الحالة تكون حسب قاعدة ماركوفنيكوف أي أن الإلكتروفيل يربط مع ذرة الكربون التي تعطي كربوكاتيون أكثر استقرارا أي يتكون كربوكاتيون ثانوي ذو الطاقة الأقل هذا الأخير يرتبط مع النيوكليوفيل كما هو مبين في المعادلة الكيميائية ومنحنى الطاقة – 2

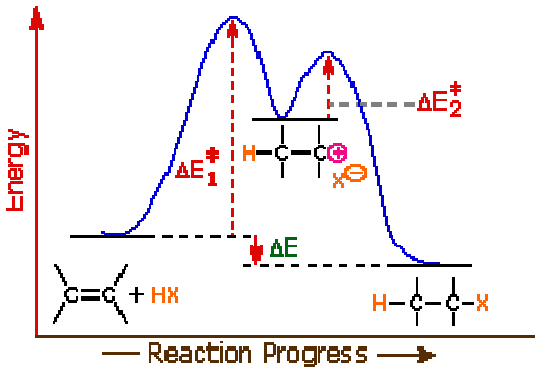


أما في حالة تشكيل كربوكاتيون أولي ذو طاقة أعلى وأن ناتج التفاعل لا يلاحظ بشكل جيد كما يلي



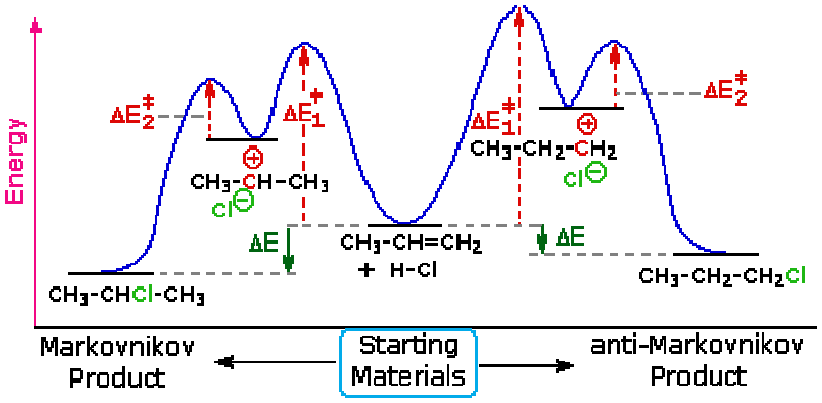
يوضح منحنى الطاقة (1)لتفاعل الإضافة الالكتروفيلية A_E أن طاقة تنشيط المرحلة الانتقالية والمؤدية إلى تكوين الكاتيون أكثر من طاقة تفاعل النيوكليوفيل مع الكاتيون المتشكل.

منحنى الطاقة–(1)

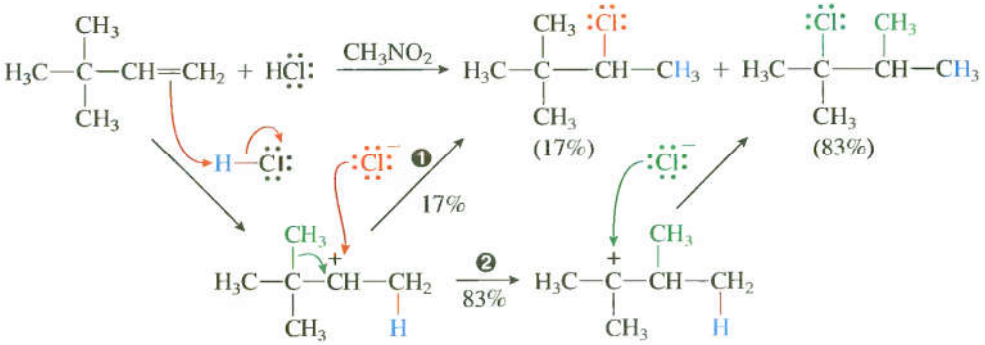


يلاحظ من منحنى الطاقة أن طاقة تنشيط تكوين الكربوكاتيون الأولي أكبر بكثير من الثانوي والذي يعطي الناتج عكس قاعدة ماركوفنيكوف .

منحنى الطاقة–2

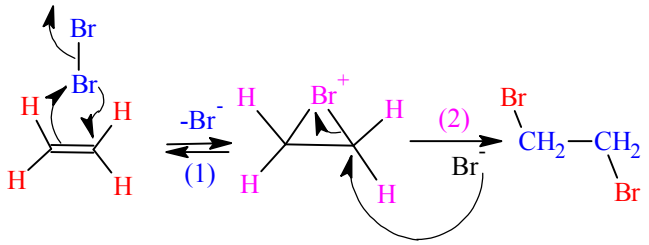


عندما تكون الركيزة غير متناظرة فعادة ما تحدث إعادة ترتيب للمركب الوسطي لتشكيل كاتيون ذو استقرارية عالية كما في المثال أدناه

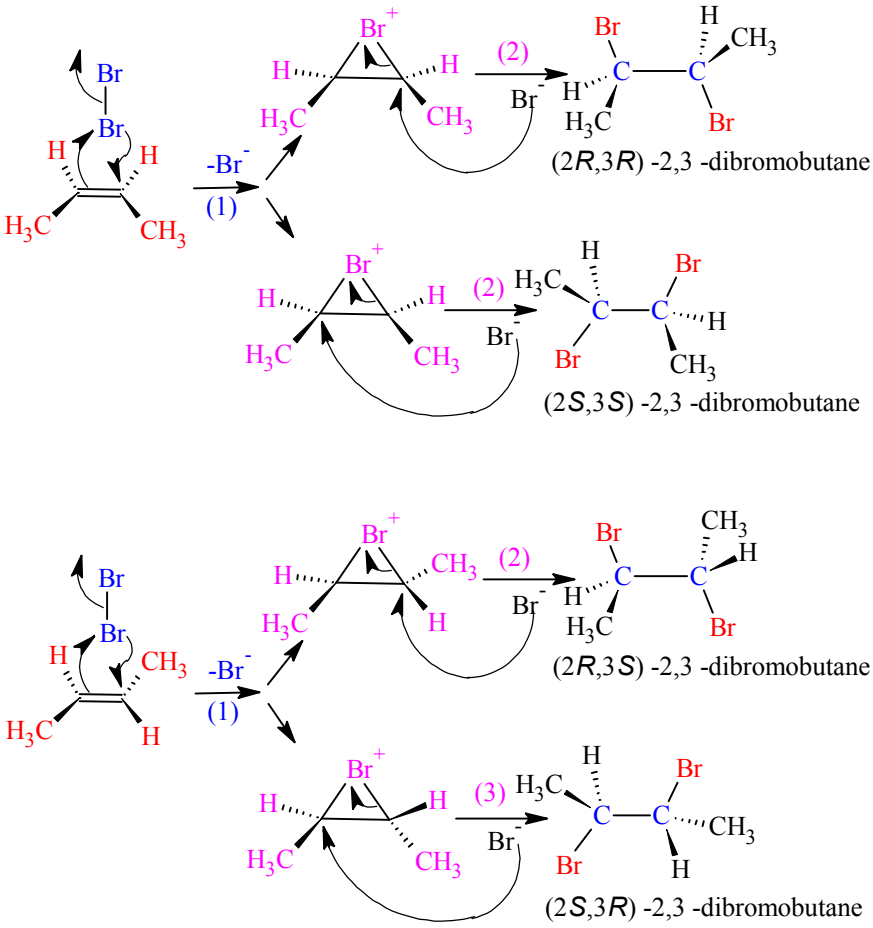


إضافة الهالوجينات Addition of Halogens

تتفاعل الهالوجينات مع الأولوفينات (الألكنات) الكلور و البروم في وسط خامل CCl_4, CH_2Cl_2, $CHCl_3$حيث تستقطب جزيئة البروم أثناء اقترابها من الكترونات الرابطة π– مشكلة معقدا ضعيفا يسمى معقد π– الغير الثابت والذي سرعان ما يتفكك مشكلا معقدا جديدا يسمى معقد δ– يتكون المركب الحلقي الذي تتركز الشحنة الموجبة داخله هذا الأخير يهاجم من قبل النيوكليوفيل مشكلا ناتج التفاعل وفق التفاعلات أدناه:



أما في حالة المثال المبين أدناه فإن ناتج التفاعل يكون علة هيئة أنتيوميران وذلك حسب هجوم النيوكليوفيل على الكربوكاتيون المتشكل



الإضافة حسب قاعدة ماركوفنكوف

في حالة إجراء تفاعل حمض البروم بوجود البيروكسيدات أو الضوء مع الألكنات غير المتناظرة فإن التفاعل يجري عكس قاعدة ماركوفنيكوف لأن التفاعل في هذه الحالة يجري بواسطة الشقوق الحرة والتي تجري بثلاثة مراحل كما هو موضح أدناه

$$1)\cdots\ CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH \xrightarrow[\text{peroxide}]{HBr} BrCH_2CH_2(CH_2)_8COOH$$

$$RO. + HBr \longrightarrow ROH + Br.$$

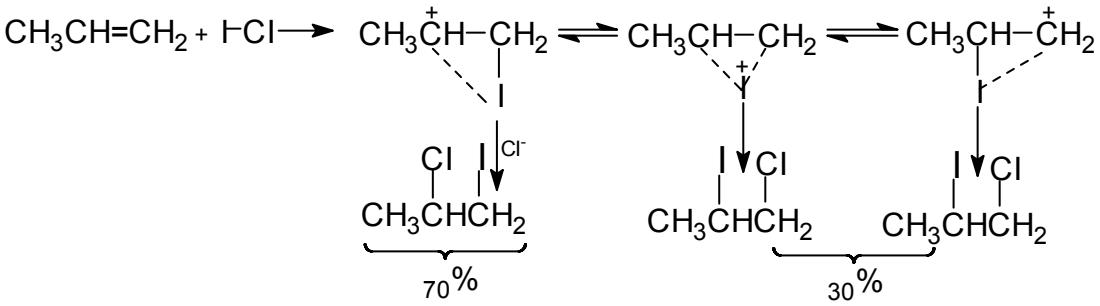
$$ROOR \xrightarrow{h\nu} 2\,RO.$$

$CH_2=CH(CH_2)_8COOH + Br. \longrightarrow BrCH_2\dot{C}H(CH_2)_8COOH$

$BrCH_2\dot{C}H(CH_2)_8COOH + HBr \longrightarrow BrCH_2CH_2(CH_2)_8COOH + Br.$

$_2)... CH_3CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{peroxide} CH_3CH_2CH_2Br$

ومن الأمثلة التي تجري حسب قاعدة ماركوفنيكوف إضافة ICI ; BrCI إلى الأولوفينات



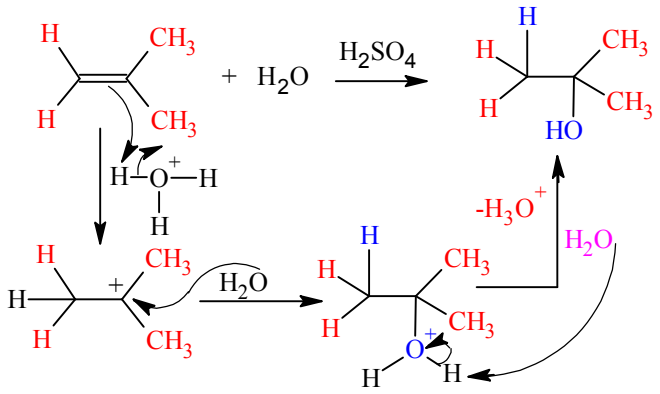
تساعد المجاميع المانحة للكثافة الإلكترونية على إجراء التفاعل بطريقة ماركوفنيكوف إلا أن المجاميع الساحبة تعيق أو تجعل الإضافة تجري عكس القاعدة كما هو الحال في ثلاثي فلور بروبن $CH_2=CHCF_3$ وكذلك فينيل ثلاثي ميتيل أمين كلوريد $CH_2=CHN^+(CH_3)_3Cl^-$

$_1)... CH_2=CHCF_3 + HX \longrightarrow XCH_2CH_2CF_3$

$_2)... CH_2=CHN^+(CH_3)_3Cl^- + HX \longrightarrow XCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$

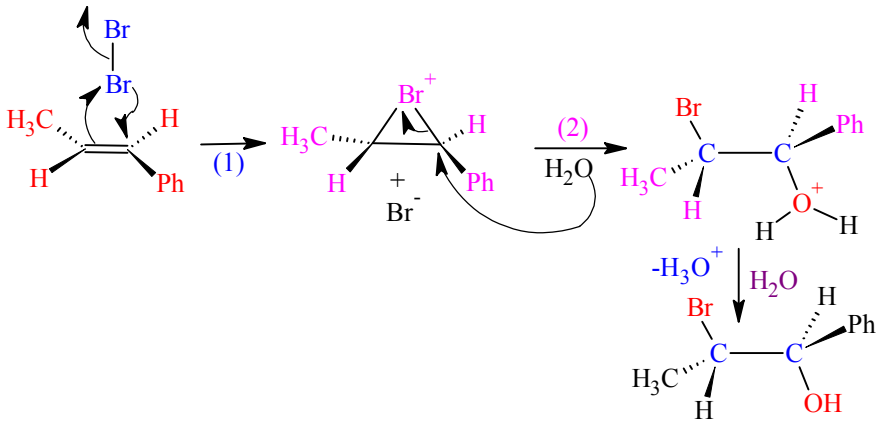
إضافة الماء Addition of Water (Hydration)

يضاف الماء إلى الرابطة الثنائية باستعمال الأحماض كما تضاف مجموعة الهيدروكسيل إلى الرابطة الثنائية باستعمال الكواشف المؤكسدة مثل برمنغانات البوتاسيوم $KMnO_4$ أو رباعي أكسيد الأوزوميوم OsO_4 لإعطاء الكحولات الثنائية المتجاورة . إلا انه في حالة استعمال اسيتات الزئبق $Hg(OAc)_2$أو ثنائي البوران BH_3 كما توضح الأمثلة أدناه



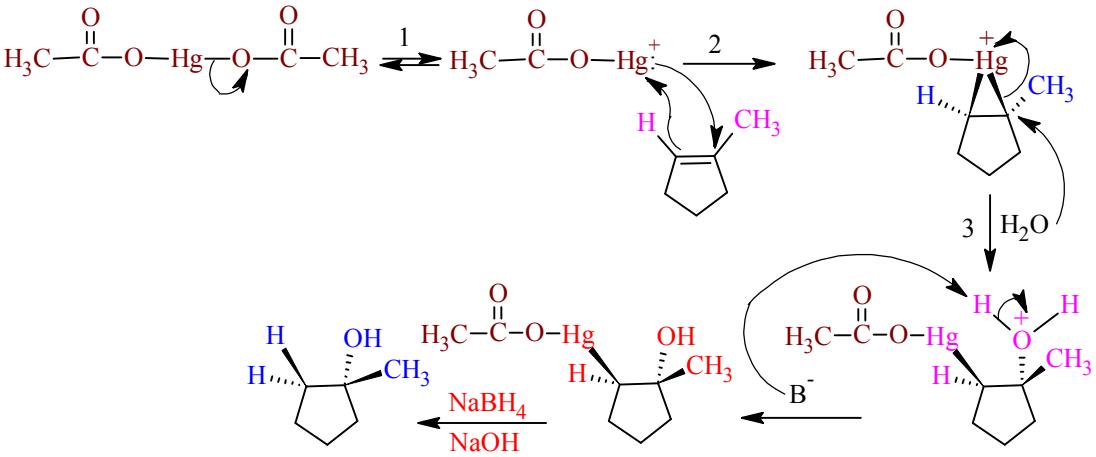
إضافة الهيبوهاليدات Halohydrin Formation

هي عبارة إضافة الهالوجينات بوجود الماء , حيث يهاجم الماء المركب الوسطي المتكون في المرحلة الأولى بدلا من النيوكليوفيل كما هو موضح أدناه



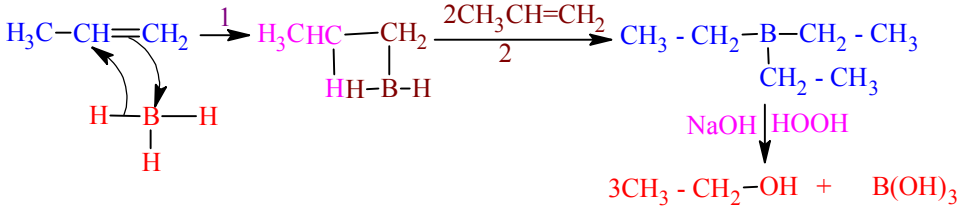
الإضافة ثم الاختزال Oxymercuration - Reduction

تحدث هذه الإضافة بواسطة اسيتات الزئبق وبوجود الماء في المرحلة الأولى أما المرحلة الثانية فهي عملية اختزال بواسطة صوديوم بور هيدرات بوجود قاعدة $NaBH_4/NaOH$ كما توضح آلية التفاعل أدناه:

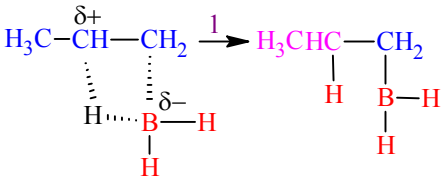


الإضافة ثم الأكسدة Hydroboration – Oxidation

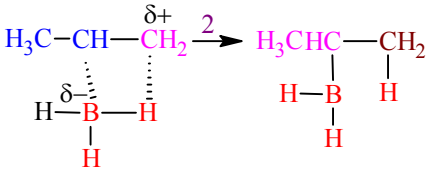
تضاف مجموعة الهيدروكسيل والبروتون إلى الرابطة الثنائية والثلاثية باستعمال ثنائي البوران BH_3 ثم الأكسدة بواسطة $H_2O_2/NaOH$ حيث تحدث الإضافة عكس قاعدة ماركوفنيكوف كما توضح آلية تكوين المركبات الوسطية الموضحة أدناه :



المركب الوسطي على هيئة كربوكاتيون ثانوي

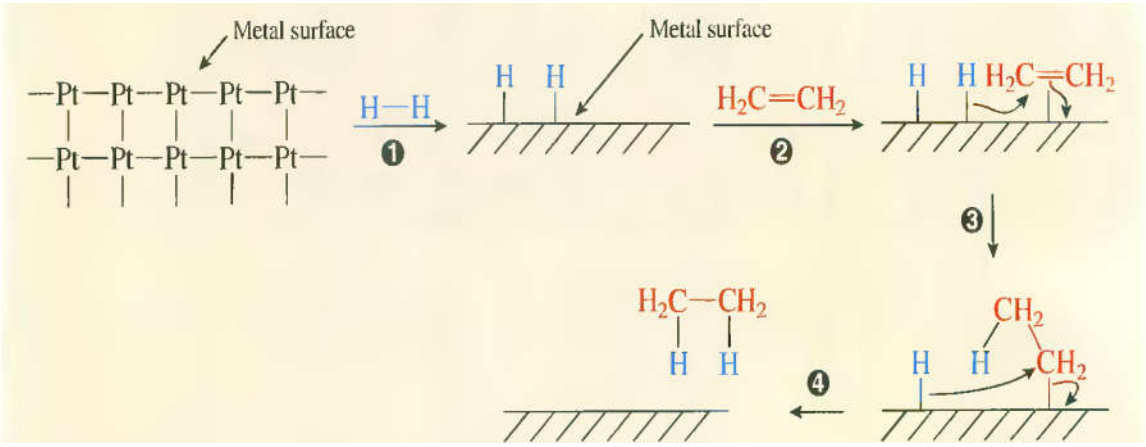


المركب الوسطي على هيئة كربوكاتيون أولي



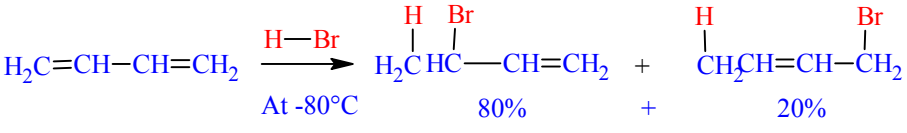
الهدرجة المحفزة Catalytic Hydrogenation

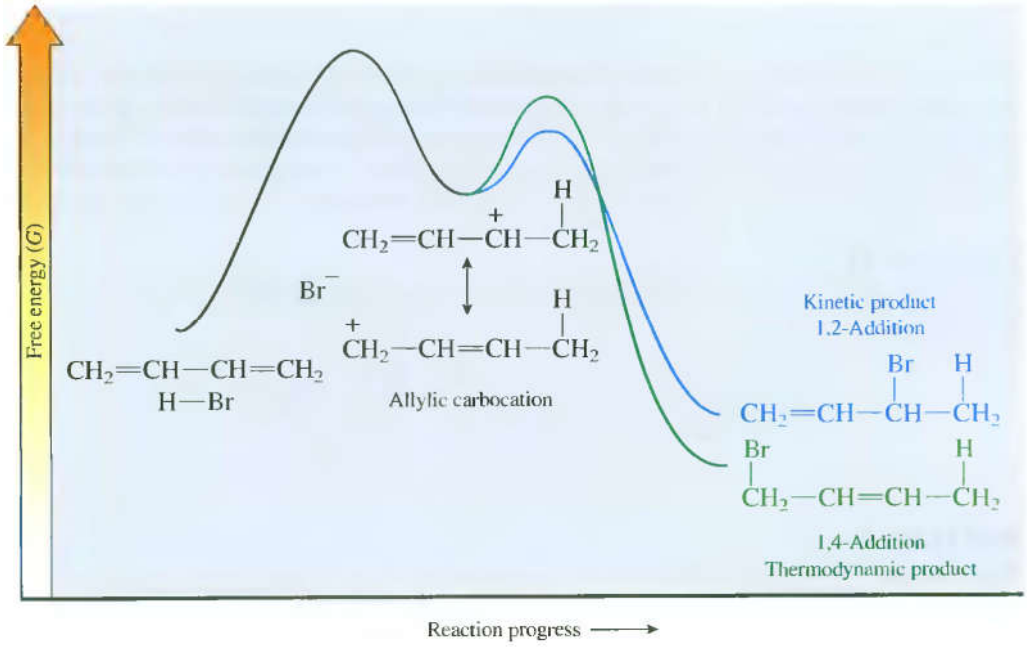
تختزل الرابطة الثنائية أو الثلاثية بواسطة الهيدروجين المحفز وفق الآلية الموضحة أدناه



الإضافة إلى الديينات المترافقة Additions to Conjugated Dienes

تضاف الأحماض الهالوجينية أو الجزيئات المتجانسة إلى الروابط الثنائية المترافقة بطريقة 2,1- في حالة درجة الحرارة المنخفضة أما في حالة الطاقة العالية فعادة ما يكون مردود 1,4- كما يوضح منحنى الطاقة والأمثلة أدناه





شكل منحنى الطاقة