جامعـــة تكريـــــــــت
كلية التربية للبنـــــات
قســـــم الكيميـــــاء

المرحـلة الثالثـــة

الكيميـاء العضويـة

الفصـــل الثامن

الجـــــذور الحـــــرة

FREE RADICALS

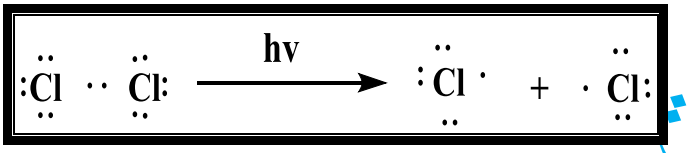
الاستـاذ الدكتــور

فـوزي حميـد جمعـــة

Email:fawzi.99883@tu.edu.iq

الجذور الحرة Free Radicals

هي ذرة أو مجموعة تحمل الكترون منفرد حر ، لا يحمل شحنة سالبة أو موجبة فعال تجاه التفاعلات ، يتكون من الانشطار المتجانس للآصرة التساهمية بفعل الضوء أو الحرارة مثل الانشطار المتجانس لجزيئة الكلور لتعطي ذرتي كلور متعادلة كهربائيا أي لا تحمل شحنة موجبة أو سالب:



مميزات الجذور الحرة :

1- تتم في الطور الغازي
2- يتم بعضها في المحلول وخاصة المذيبات اللاقطبية
3- لا تتأثر بالحوامض والقواعد
4- تعاني من تفاعلات إعادة الترتيب
5- تفاعلات سريعة

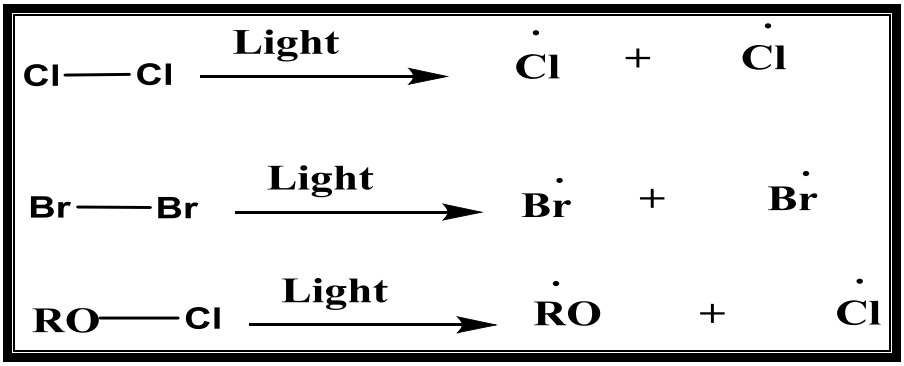
طرائق تكوين الجذور الحرة :

توجد عدة طرائق للحصول على الجذور الحرة اهما:

1- التحلل الضوئي Photolysis
2- التحلل الحراري Thermolysis
3- تفاعلات الاكسدة والاختزال Redox reaction

1- التحلل الضوئي Photolysis

يمكن الحصول على الجذور الحرة للمركبات العضوية من خلال التحلل الضوئي للمركبات التي لها القابلية على امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ومنها:



محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة

يفضل التحلل الضوئي على التحلل الحراري في بعض الأحيان لماذا؟ وذلك للأسباب الاتية:

1- إمكانية شق الاواصر القوية التي لا تنكسر بسهولة او مطلقاً وبدرجات حرارة معقولة مثل مركبات الازو الكان.

$$R - N = N - R \xrightarrow{hv} R^{\cdot} + N_2 + R^{\cdot}$$

2- تعتبر الطريقة اكثر تخصصاً من التحلل الحراري وخاصة ثنائي اسيل البيروكسيد بصورة نقية عند تحلله ضوئياً.

$$R\text{-}COO\text{-}OOC\text{-}R \xrightarrow{hv} 2R\text{-}COO^{\cdot} \longrightarrow 2R^{\cdot} + 2CO_2$$

2- التحلل الحراري Thermolysis

يستخدم للمركبات الحاوية على أواصر ضعيفة يمكن كسرها حراريا مثل البيروكسيدات ومركبات الازو وكما يلي:

$$ROOR \xrightarrow{Heat} 2RO^{\cdot}$$

$$Me_2\text{-}(CN)C - N = N - C(CN)Me_2 \xrightarrow{Heat} 2Me_2 - C^{\cdot}(CN) + N_2$$

3- تفاعلات الاكسدة والاختزال Redox reaction

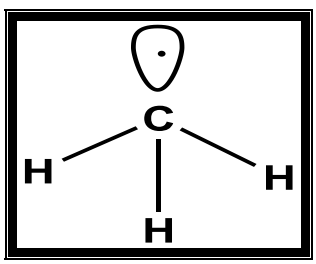
تحصل تفاعلات الاكسدة والاختزال في العناصر التي يحصل فيها تبادل الكتروني مثل الحديد والنحاس والزئبق وهكذا.

$$Fe^{2+} + HOOH \longrightarrow HO^{-} + HO^{\cdot} + Fe^{3+}$$

$$Fe^{3+} + Ph\text{-}CHO \longrightarrow H^{+} + PhC^{\cdot}O + Fe^{2+}$$

شكل الجذر الحر ودرجة ثباته:

اثبتت قياسات ESR ان جذر حر المثيل $CH_3^{\cdot}$ يمتلك نسبة صفة مدار S ضئيلة وان نسبة هذا الجذر الحر هي 95% مستوياً وهذا ما اثبته طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية وان الشكل الفراغي له هو هرمي أي ان التهجين SP^3.

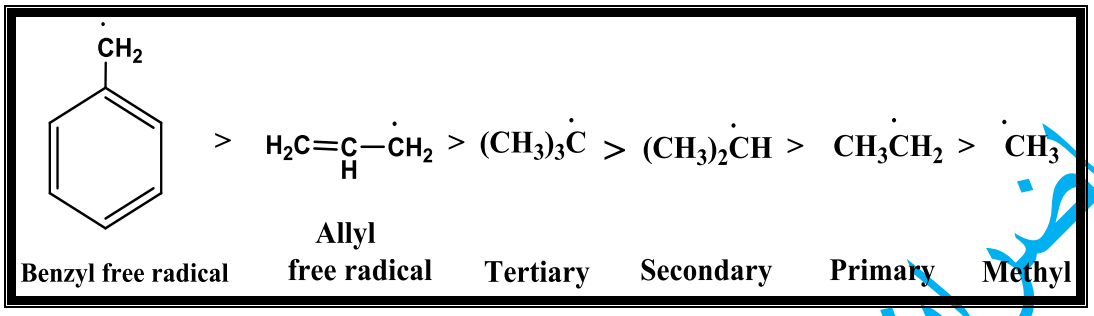


محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة

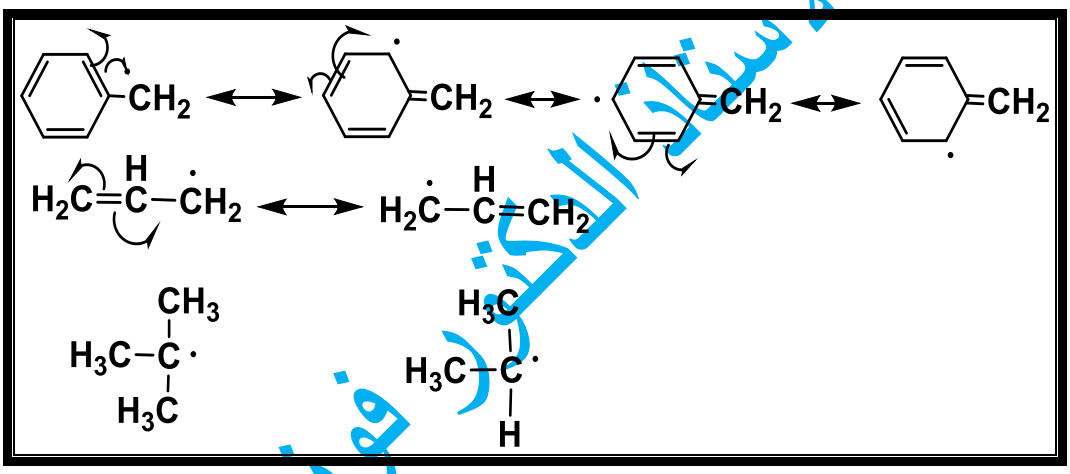
الاستقرار النسبي للجذور الحرة

Relative stabilities of free radicals

وجد ان استقرار الجذور الحرة يعتمد على الثبات النسبي لها حيث تترتب استقرارية الجذور الحرة كما في التسلسل الاتي:



حيث يمتلك جذر البنزيل والاليل الحر ثبات نسبي عالي بسبب الاستقرار العالي الناتج من خلال الحالات الرنينية وكما موضح ادناه:



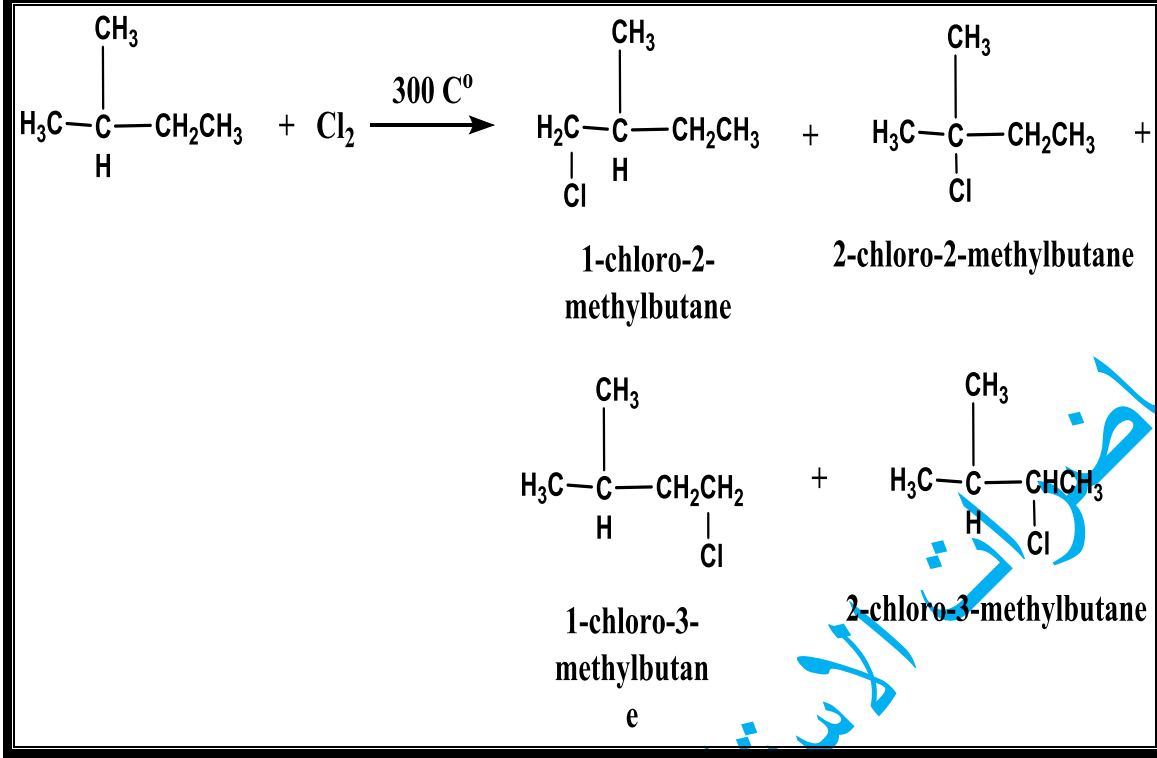
ويزداد ثبات استقرارية الجذور الحرة كلما زاد عدم تمركز هذا الالكترون وتترتب الاستقرارية حسب الترتيب الاتي:

$$Ph_3C^{\cdot} > Ph_2C^{\cdot}H > PhC^{\cdot}H_2 > H_2C=CHC^{\cdot}H_2 > Me_3C^{\cdot} > Me_2C^{\cdot}H > MeC^{\cdot}H_2 > C^{\cdot}H_3$$

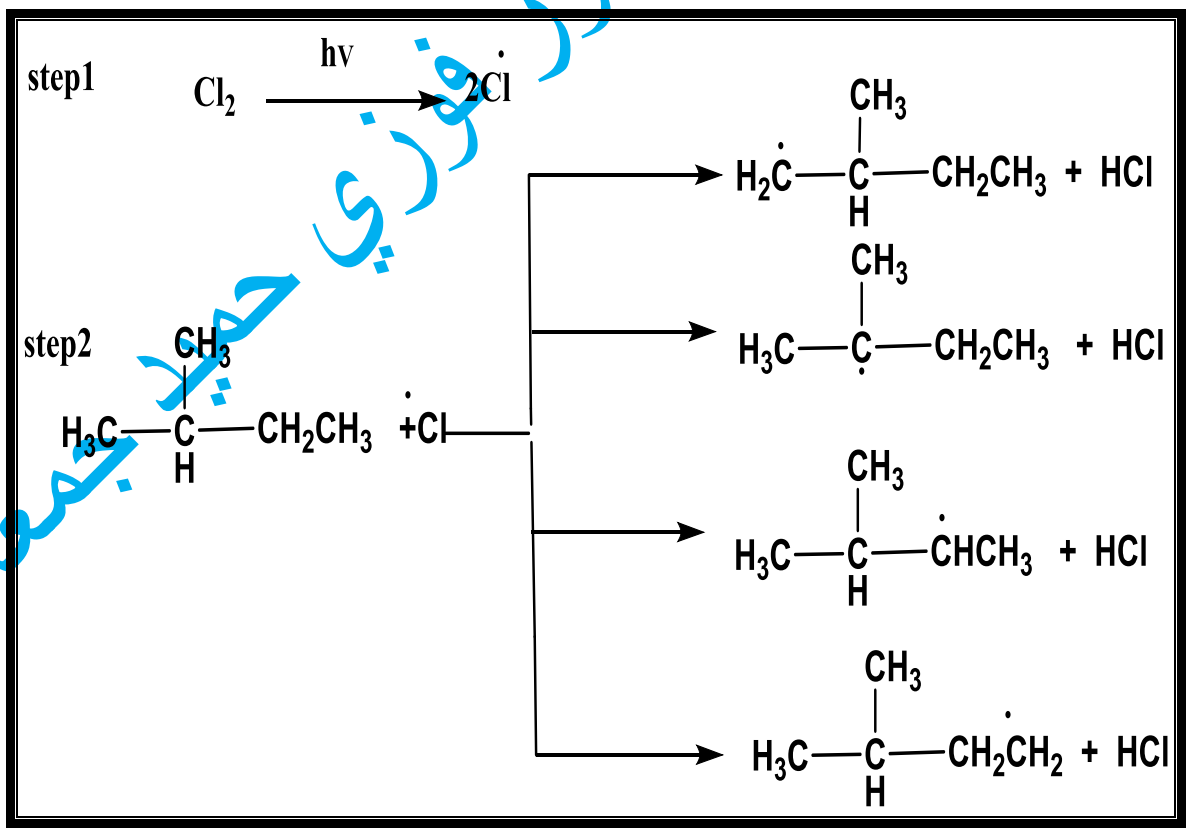
تفاعل الجذور الحرة :

يتفاعل الكلور مع 2– مثيل بيوتان ليعطي أربع آيزومرات أحادية التعويض ويعتمد الناتج على مكان هجوم الجذر الحر على ذرة هيدروجين الكاربون وكما موضح في التفاعلات الاتية.

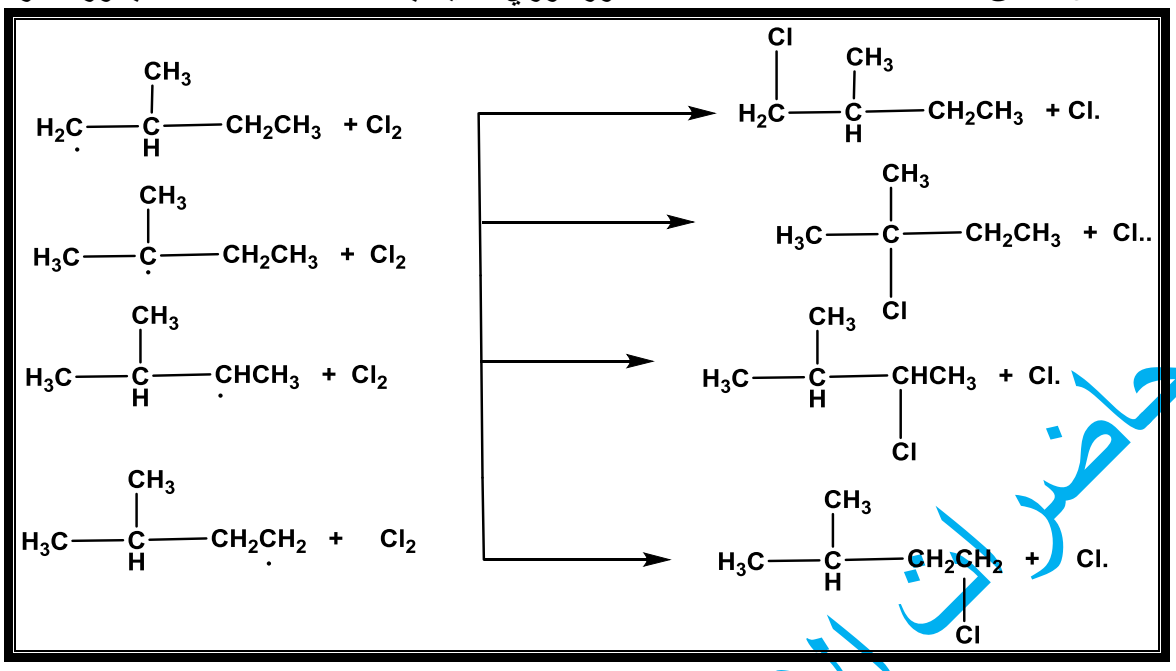
محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة



وعليه تكون استقرارية المركب المعوض الثالثي هي الأكبر من الثانوي وهذا اكبر من الاولي في التكوين (أولي < ثانوي < ثالثي)، وتتبع ميكانيكية الهلجنة لمركب 2- مثيل بيوتان الخطوات التالية:



محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة



تفاعلات الجذور الحرة Reactions of free radicals

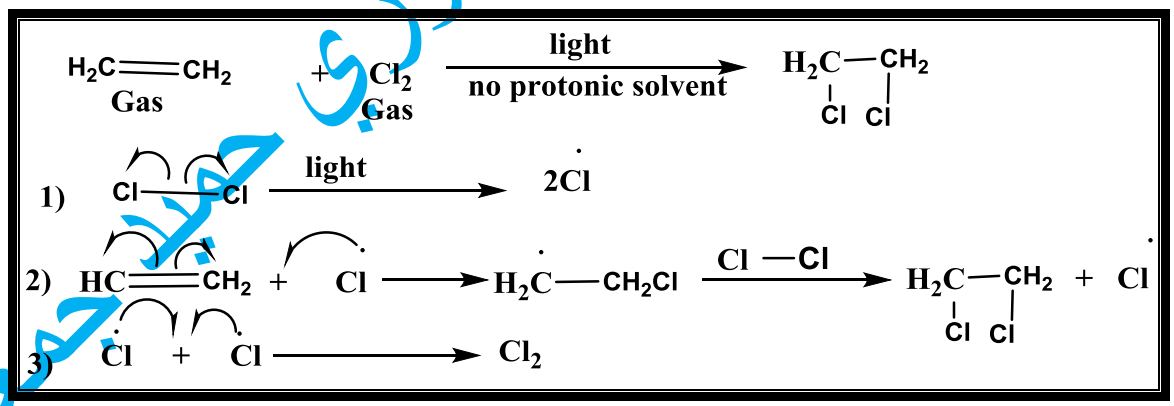
يمكن تصنيف تفاعلات الجذور الحرة الى الانواع الاتية:

ا- تفاعلات الإضافة Addition reactions

تعاني الجذور الحرة من تفاعلات الإضافة وفيما يلي أهمها:

1- إضافة الهالوجينات Addition of halogens

تتم إضافة الهالوجينات الى الالكينات في الحالة الغازية وبوجود ضوء الشمس والاشعة فوق البنفسجية مثل إضافة الكلور الى الاثلين وكما يلي:

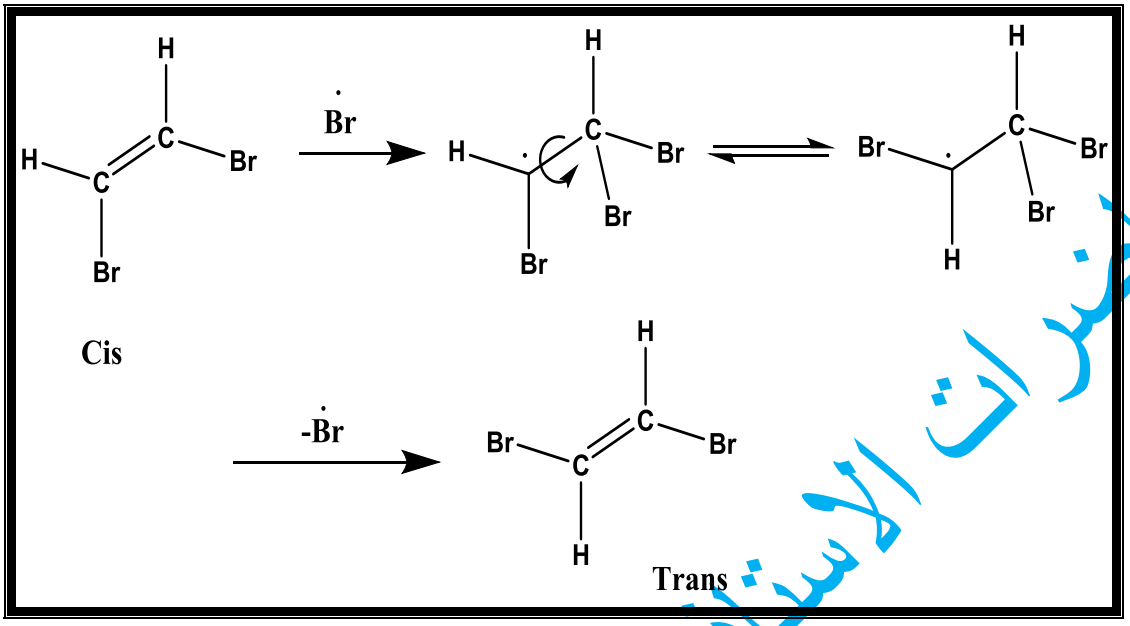


تكون فعالية الهالوجينات عند تفاعلها مع الألكينات في ميكانيكية الجذور الحرة حسب الترتيب الاتي:

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

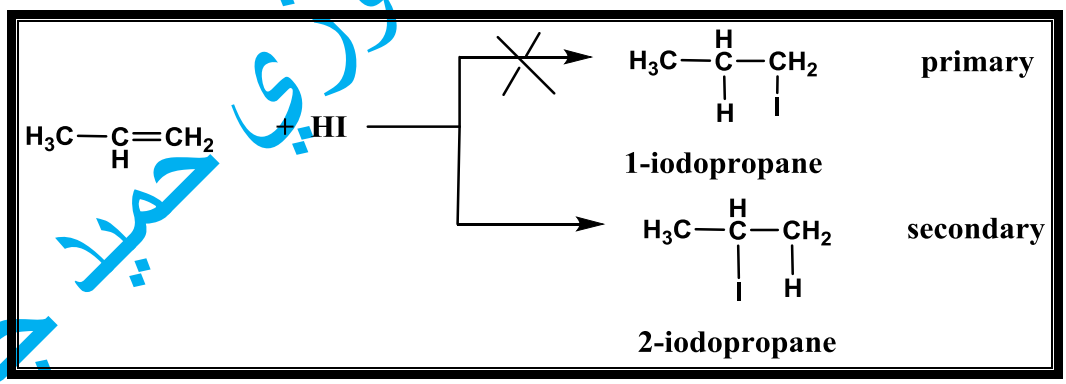
محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة

ويمكن الاستفادة من هذه التفاعلات في عملية التحول الايزومري لتحويل الايزومر سز 2,1- ثنائي برومو بيوتين الى الايزومر ترانس2,1- ثنائي برومو بيوتين وكما يلي:



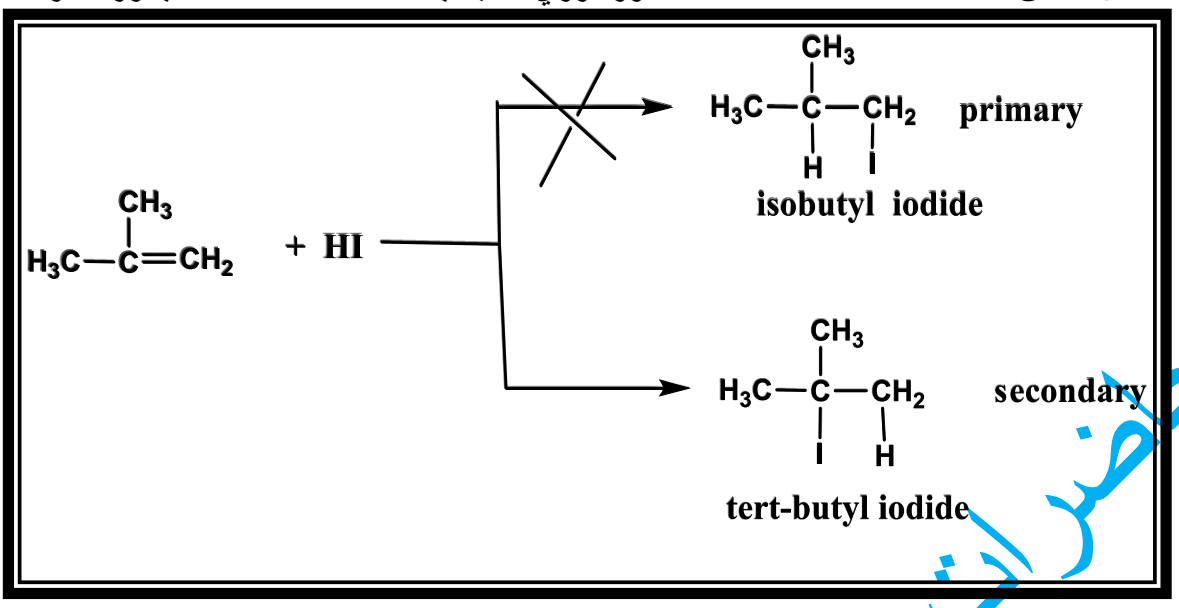
2- إضافة هاليد الهيدروجين Addition of hydrogen halide

يتم إضافة هاليد الهيدروجين HX الى الألكينات وفقا لقاعدة ماركونيكوف (الإضافة الأيونية) حيث HX = HCl , HBr , HI إعتماداً على شروط التفاعل فمثلاً يتفاعل البروبلين Propylene مع يوديد الهيدروجين HI لتكوين آيزومرين أحدهما مستقر والآخر غير مستقر إعتماداً على نوع الإضافة الأيونية .

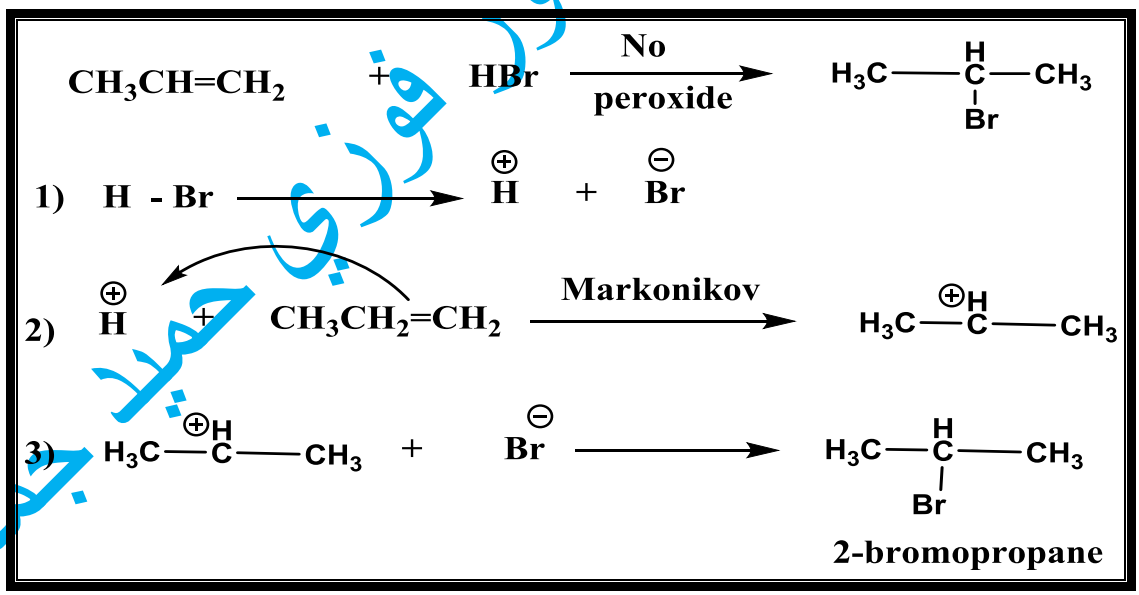


كما يتفاعل الايزوبيوتيلين Isobutylene مع يوديد الهيدروجين HI يعطي آيزومرين ويعتمد التفاعل على طريقة التوجيه وكما يلي:

محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة

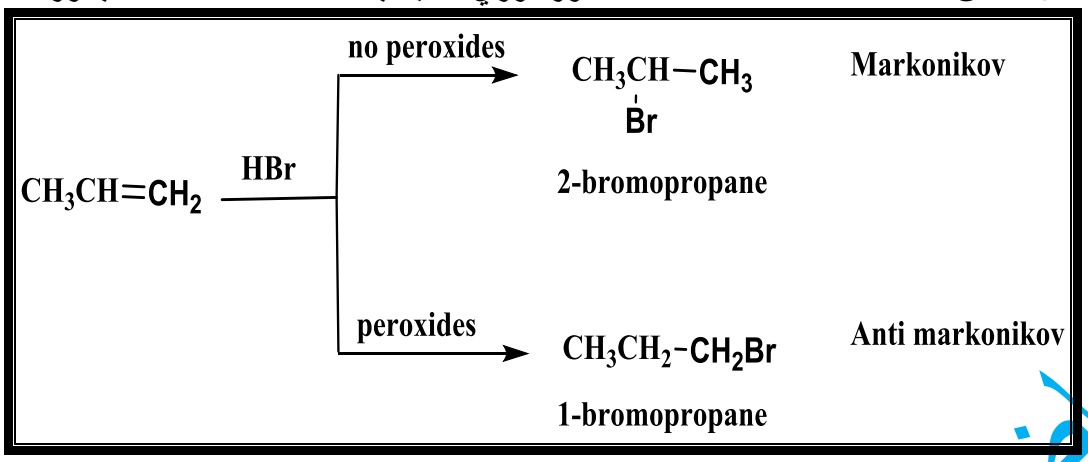


حيث تعتمد إضافة بروميد الهيدروجين HBr للآصرة المزدوجة وفقا لقاعدة ماركونيكوف (Markonikov rule) والتي تنص(يتم إضافة الحامض HBr الى الالكين غير المتناظر بحيث يضاف H^+ الى ذرة الكاربون الحاملة لأكبر عدد من ذرات الهيدروجين ويضاف الجزء السالب من الكاشف الى ذرة الكاربون الاخرى)، ويسلك التفاعل ميكانيكية (الإضافة الايونية) الاتية:

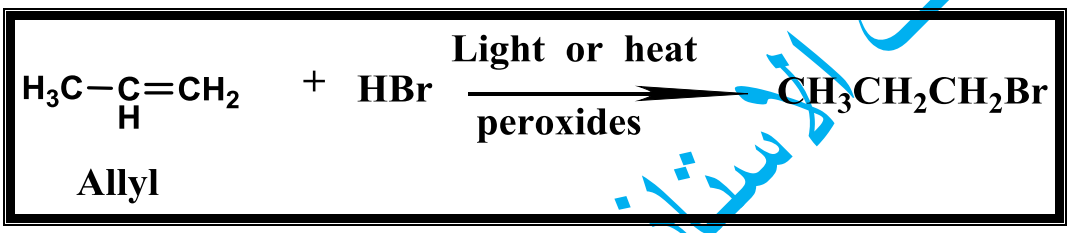


لاحظ المثال الاتي:

محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة

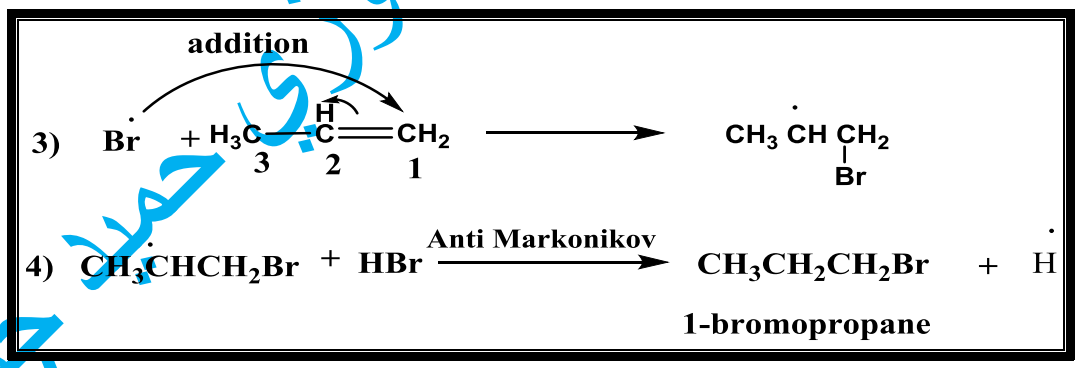


ان إضافة HBr الى الألكين بوجود البيروكسيد (ROOR) تكون عكس قاعدة ماركونيكوف ويسلك التفاعل الميكانيكية (الجذرية) الاتية:



خطوة البدء

خطوة النمو



خطوة الانهاء معادلة (4) في اعلاه.

3- تفاعلات البلمرة Polymerization reactions

تسير تفاعلات البلمرة لمركبات الاثلين والفاينيل بميكانيكية الجذور الحرة وكما يلي:

1- خطوة البدء Initiation step

ويستخدم البيروكسيد او مركبات الازو كبادئ للتفاعل.

$$ROOR \xrightarrow{hv} 2RO^{\cdot}$$

محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة

2- خطوة النمو Propagation step

يهاجم الجذر الحر المتولد من الخطوة الأولى المونومر لتكوين المركز الفعال Active center في الخطوة الثانية.

$$RO^{\cdot} + CH_2 = CH_2 \longrightarrow {}^{\cdot}CH_2 - CH_2OR \quad nCH_2 = CH_2 \longrightarrow RO(CH_2{}^{\cdot}CH_2)_{n+1}$$

3- خطوة الانتهاء Termination step

وهي الخطوة التي يتوقف فيها نمو السلسلة النامية من خلال تفاعل التفاعلات الاتية:

$$1-\ RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OR \longrightarrow ROOR$$

$$2-\ RO^{\cdot} + RO(CH_2{}^{\cdot}CH_2)_{n+1} \longrightarrow RO(CH_2CH_2)_{n+1}OR$$

$$3-\ RO(CH_2{}^{\cdot}CH_2)_{n+1} + RO(CH_2{}^{\cdot}CH_2)_{n+1} \longrightarrow$$

$$RO(CH_2CH_2)_{n+1}(CH_2CH_2)_{n+1}OR$$

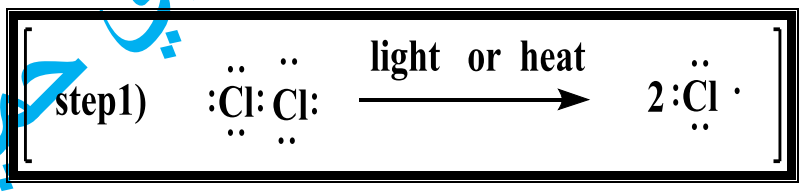
ب - تفاعلات التعويض Substitution reactions

تتضمن هذه نوعين من التفاعلات وهي:

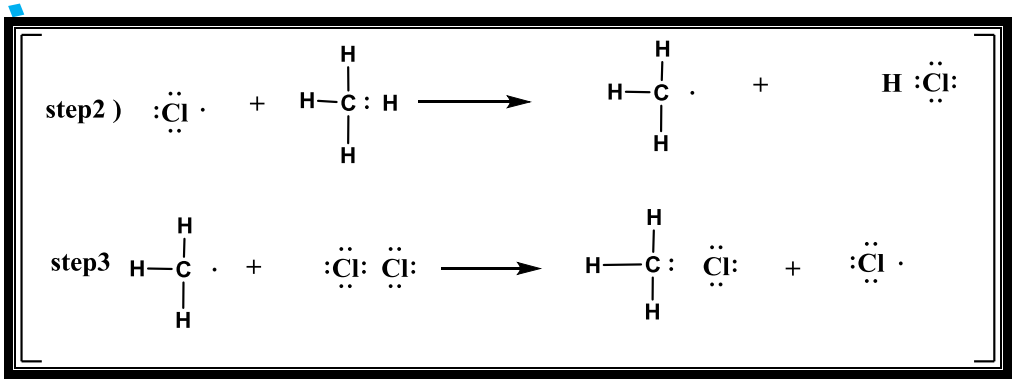
1- تفاعلات التعويض للالكانات

يعتبر تفاعل هلجنة الميثان من اهم تفاعلات التعويض للالكانات ويعتقد بان ميكانيكية التفاعل تمر عبر الخطوات الاتية:

خطوة البدء Initiation step

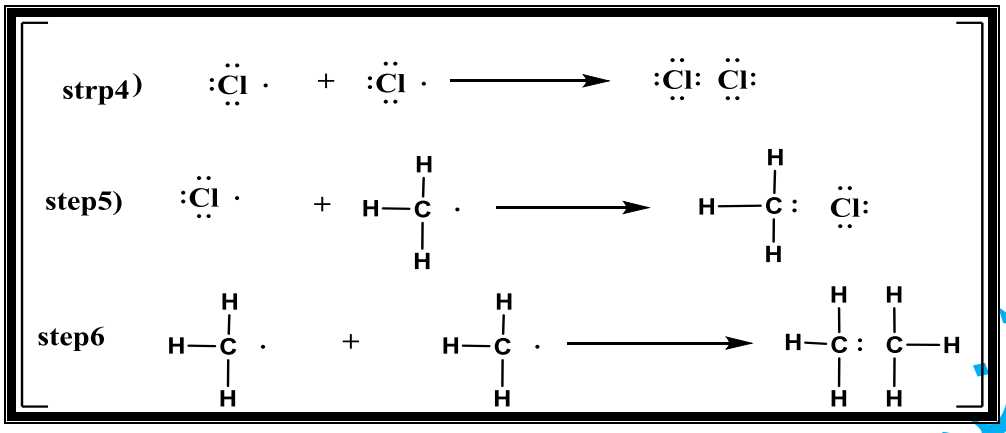


خطوة النمو Propagation step



محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة

خطوة الانتهاء Termination step



2- تفاعلات التعويض للالكينات

يمكن ان يحصل التعويض على الالكينات الحاوية على ذرة كاربون مشبعة ذات تهجين SP^3 مجاورة لآصرة مزدوجة وكما يلي:

$$CH_3CH = CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{300C^\circ} ClCH_2CH = CH_2 + HCl$$

ويسير التفاعل حسب الميكانيكية الاتية:

1- $Cl\text{-}Cl \xrightarrow{300C} 2Cl^{\cdot}$

2- $CH_2 = CHCH_3 + Cl^{\cdot} \longrightarrow CH_2 = CHC^{\cdot}H_2 + HCl$

3- $CH_2 = CHC^{\cdot}H_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CHCH_2Cl + Cl^{\cdot}$

ان سبب حصول تفاعل الهلجنة على ذرة كاربون مجاورة الكاربون الاصرة المزدوجة يعزى الى الثبات العالي للجذر الحر الاليلي الناتج من المركب الوسطي والمستقر جداً بالرنين وكما يلي :

$$CH_2 = CH\,CH_2CH_3 + Cl^{\cdot} \longrightarrow CH_2 = CH\,C^{\cdot}HCH_3$$

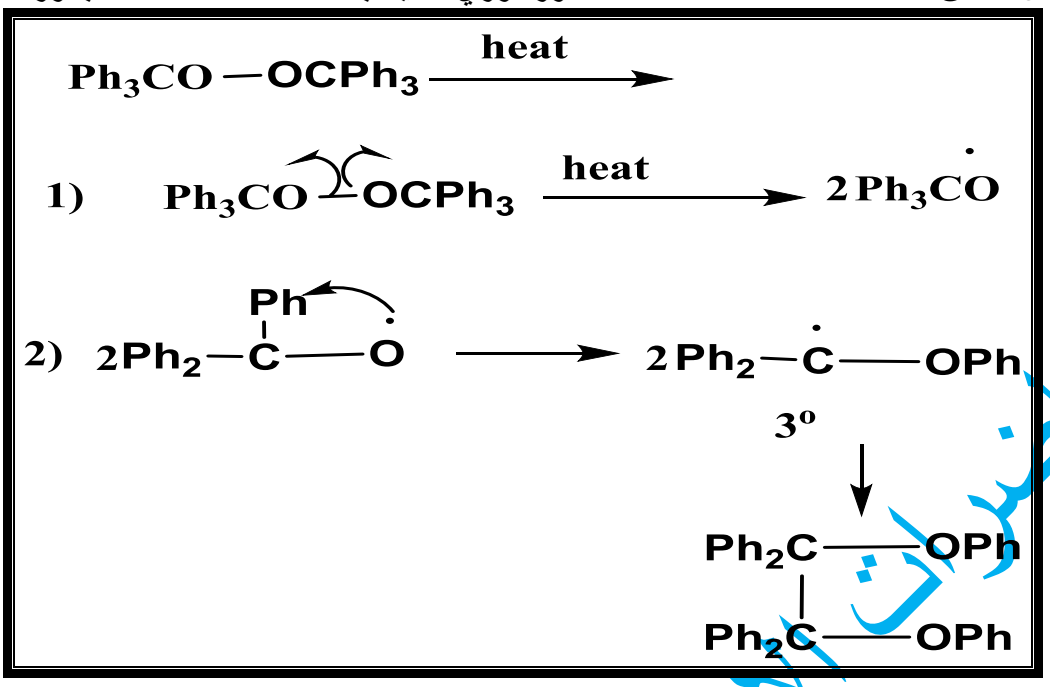
Allyl free radical (Stability) $\quad H_2C^{\cdot}\,CH = CHCH_3$

Alkyl free radical (Unstability) $\quad CH_2 = CH\,CH_2C^{\cdot}H_2$

ج- إعادة الترتب في الجذور الحرة Rearrangement of free radicals

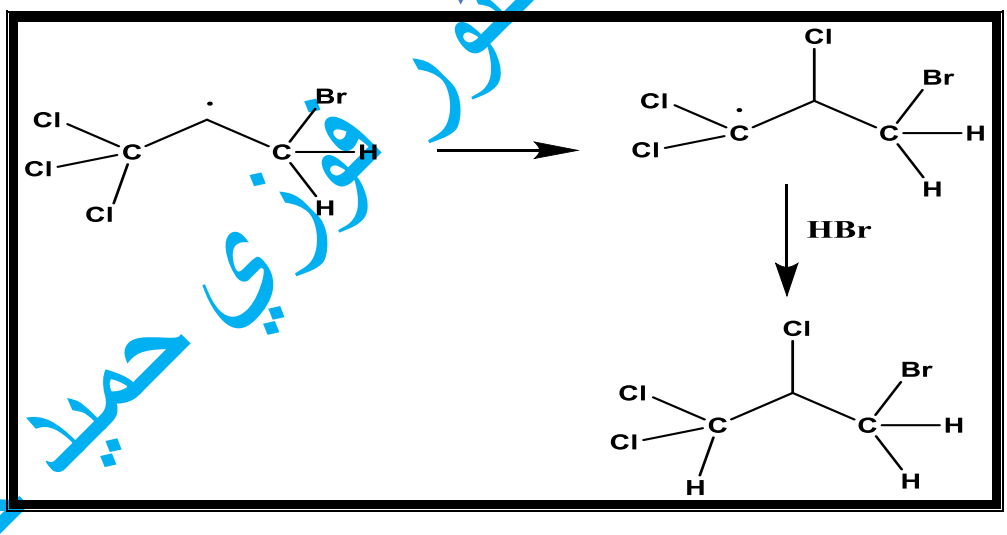
ان تفاعل إعادة الترتب في الجذور الحرة لا يحصل من 2,1- للالكيل او انتقالات 2,1- هيدروجين بسبب عوامل استقرار الكترونية وطاقية . ولكن تحصل ترتبات من نوع 2,1- اريل كما في المثال الاتي:

محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة



كما يمكن ان تحصل هنالك تفاعلات إعادة ترتب من نوع الفاينيل Vinyl والاسيل Aceyl والاسيلوكسي Aceloxy وكما في المثال الاتي:

$Cl_3C\text{-}CH = CH_2 \xrightarrow{Br_2} Cl_3C\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2Br \xrightarrow{HBr} Cl_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$



محاضرات الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة