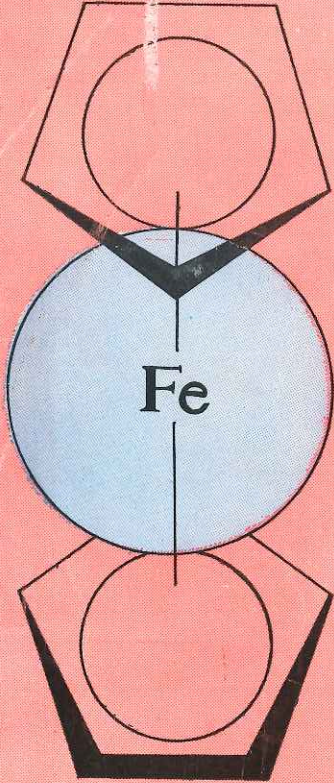


مكتبة جامعة حلب
كلية العلوم



المشكلة الآلية في الكيمياء العضوية

تأليف
بيتر سايس
جامعة كمبرج

ترجمة

الدكتور
فاروق قنديل
أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية

الدكتور
صالح الفادري
أستاذ في الكيمياء العضوية

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية

مكتبة دار جامعة حلب
كلية العلوم



المرشد إلى الآلية في الكيمياء العضوية

تأليف
بيتر ساكس

ترجمة

الدكتور
صالح الفتادري

استاذ في الكيمياء العضوية

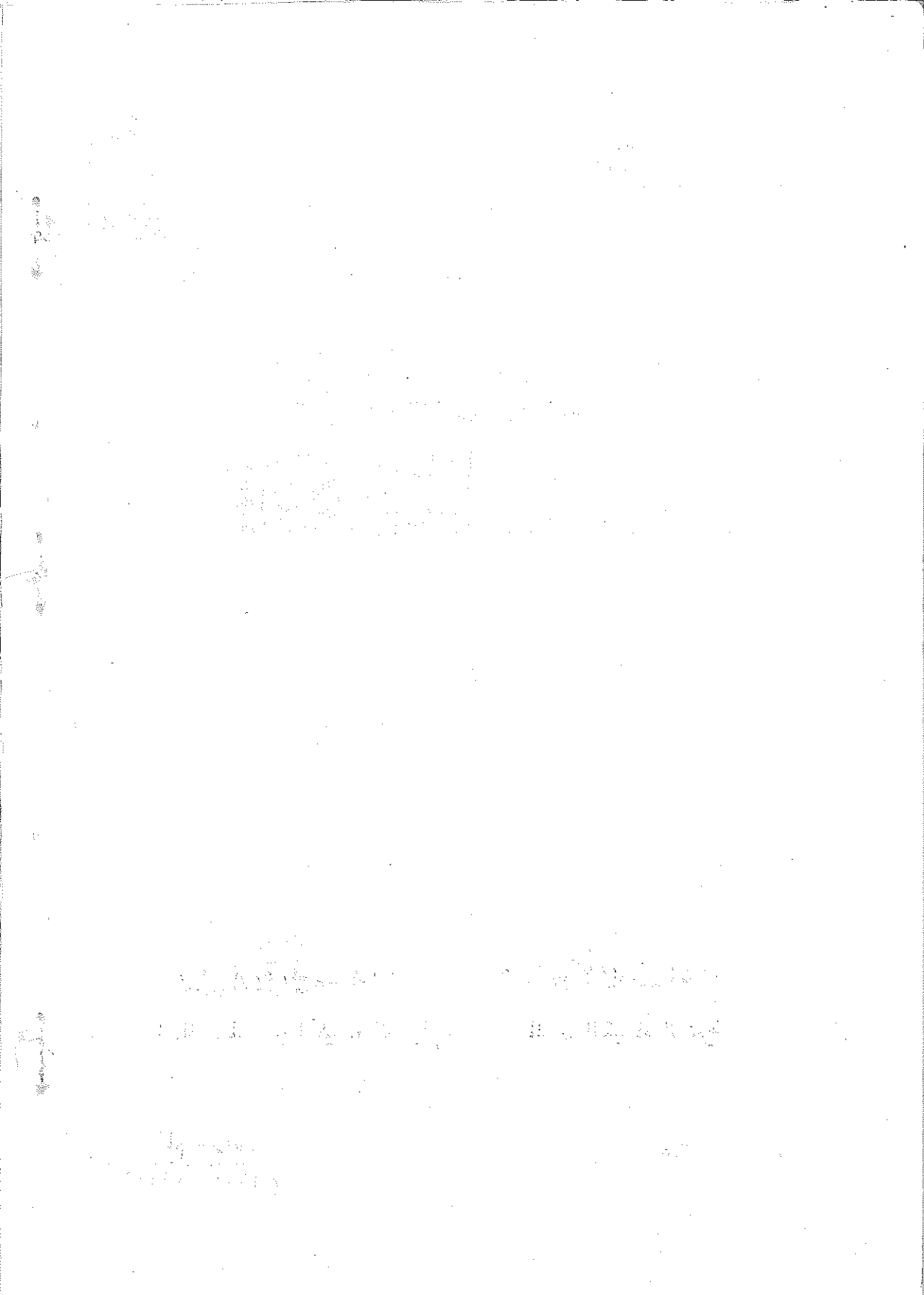
الدكتور
ناروق قنديل

استاذ مساعد في الكيمياء العضوية

مديرية الكتب والنظومات

العام الدراسي

١٤٠١ هـ - ١٩٨١ م



الفهرس

رقم الصفحة

٥	مقدمة الترجمة	
٧	تقديم	
٩	البنية والفعالية والآلية	الفصل الأول
٤٤	دراسة طاقة التفاعلات وحركيتها وآلياتها	الفصل الثاني
٦٤	قوى الحموض والأسس	الفصل الثالث
٩٤	الاستبدال النوكليوفيلي عند ذرة الكربون المشبعة	الفصل الرابع
١٢٠	الايونات الكربونومية وذرات الآزوت والأكسجن الفقيرة الكترونيا وتفاعلاتها	الفصل الخامس
١٥٢	تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي والنوكليوفيلي في الجمل العطرية	الفصل السادس
٢٠٥	الانضمام الالكتروفيلي والنوكليوفيلي إلى $C=C$	الفصل السابع
٢٣٣	الانضمام النوكليوفيلي إلى $C=O$	الفصل الثامن
٢٨٠	تفاعلات الحذف	الفصل التاسع
٣٠٧	الكاربانأيونات	الفصل العاشر
٣٣٨	الراديكالات	الفصل الحادي عشر
٣٨١	التفاعلات المحكومة بالتناظر	الفصل الثاني عشر

1910
 1911
 1912
 1913
 1914
 1915
 1916
 1917
 1918
 1919
 1920
 1921
 1922
 1923
 1924
 1925
 1926
 1927
 1928
 1929
 1930
 1931
 1932
 1933
 1934
 1935
 1936
 1937
 1938
 1939
 1940
 1941
 1942
 1943
 1944
 1945
 1946
 1947
 1948
 1949
 1950
 1951
 1952
 1953
 1954
 1955
 1956
 1957
 1958
 1959
 1960
 1961
 1962
 1963
 1964
 1965
 1966
 1967
 1968
 1969
 1970
 1971
 1972
 1973
 1974
 1975
 1976
 1977
 1978
 1979
 1980
 1981
 1982
 1983
 1984
 1985
 1986
 1987
 1988
 1989
 1990
 1991
 1992
 1993
 1994
 1995
 1996
 1997
 1998
 1999
 2000
 2001
 2002
 2003
 2004
 2005
 2006
 2007
 2008
 2009
 2010
 2011
 2012
 2013
 2014
 2015
 2016
 2017
 2018
 2019
 2020
 2021
 2022
 2023
 2024
 2025
 2026
 2027
 2028
 2029
 2030
 2031
 2032
 2033
 2034
 2035
 2036
 2037
 2038
 2039
 2040
 2041
 2042
 2043
 2044
 2045
 2046
 2047
 2048
 2049
 2050

2025

Year	Month	Day	Event
1910	Jan	1	...
1910	Jan	2	...
1910	Jan	3	...
1910	Jan	4	...
1910	Jan	5	...
1910	Jan	6	...
1910	Jan	7	...
1910	Jan	8	...
1910	Jan	9	...
1910	Jan	10	...
1910	Jan	11	...
1910	Jan	12	...
1910	Jan	13	...
1910	Jan	14	...
1910	Jan	15	...
1910	Jan	16	...
1910	Jan	17	...
1910	Jan	18	...
1910	Jan	19	...
1910	Jan	20	...
1910	Jan	21	...
1910	Jan	22	...
1910	Jan	23	...
1910	Jan	24	...
1910	Jan	25	...
1910	Jan	26	...
1910	Jan	27	...
1910	Jan	28	...
1910	Jan	29	...
1910	Jan	30	...
1910	Jan	31	...
1910	Feb	1	...
1910	Feb	2	...
1910	Feb	3	...
1910	Feb	4	...
1910	Feb	5	...
1910	Feb	6	...
1910	Feb	7	...
1910	Feb	8	...
1910	Feb	9	...
1910	Feb	10	...
1910	Feb	11	...
1910	Feb	12	...
1910	Feb	13	...
1910	Feb	14	...
1910	Feb	15	...
1910	Feb	16	...
1910	Feb	17	...
1910	Feb	18	...
1910	Feb	19	...
1910	Feb	20	...
1910	Feb	21	...
1910	Feb	22	...
1910	Feb	23	...
1910	Feb	24	...
1910	Feb	25	...
1910	Feb	26	...
1910	Feb	27	...
1910	Feb	28	...
1910	Feb	29	...
1910	Mar	1	...
1910	Mar	2	...
1910	Mar	3	...
1910	Mar	4	...
1910	Mar	5	...
1910	Mar	6	...
1910	Mar	7	...
1910	Mar	8	...
1910	Mar	9	...
1910	Mar	10	...
1910	Mar	11	...
1910	Mar	12	...
1910	Mar	13	...
1910	Mar	14	...
1910	Mar	15	...
1910	Mar	16	...
1910	Mar	17	...
1910	Mar	18	...
1910	Mar	19	...
1910	Mar	20	...
1910	Mar	21	...
1910	Mar	22	...
1910	Mar	23	...
1910	Mar	24	...
1910	Mar	25	...
1910	Mar	26	...
1910	Mar	27	...
1910	Mar	28	...
1910	Mar	29	...
1910	Mar	30	...
1910	Mar	31	...
1910	Apr	1	...
1910	Apr	2	...
1910	Apr	3	...
1910	Apr	4	...
1910	Apr	5	...
1910	Apr	6	...
1910	Apr	7	...
1910	Apr	8	...
1910	Apr	9	...
1910	Apr	10	...
1910	Apr	11	...
1910	Apr	12	...
1910	Apr	13	...
1910	Apr	14	...
1910	Apr	15	...
1910	Apr	16	...
1910	Apr	17	...
1910	Apr	18	...
1910	Apr	19	...
1910	Apr	20	...
1910	Apr	21	...
1910	Apr	22	...
1910	Apr	23	...
1910	Apr	24	...
1910	Apr	25	...
1910	Apr	26	...
1910	Apr	27	...
1910	Apr	28	...
1910	Apr	29	...
1910	Apr	30	...
1910	Apr	30	...

المقدمة

إن كتاب بيتر سايكس (المرشد إلى الآلية في الكيمياء العضوية) يعد مرجعاً دراسياً جيداً في دراسة الكيمياء العضوية. وهو يتضمن المبادئ الأساسية للمدرسة الكيميائية الانجليزية في دراسة آليات التفاعلات العضوية، التي قدمت، كما هو معروف، مساهمة كبيرة في وضع التصورات الحديثة عن العلاقة بين بنية المركبات العضوية وفعاليتها الكيميائية.

إن الجدة في صياغة هذا الكتاب والدقة في اختيار مواضيعه التي تغطي عملياً جميع أصناف التفاعلات العضوية، وكذلك الوضوح والعرض المختصر لفقراته المختلفة، أمور تستقطب اهتمام كيميائيي العالم بكتاب بيتر سايكس مما جعله أكثر المراجع أهمية وانتشاراً. ولقد أصدر من هذا الكتاب في بريطانيا أربع طبعات، وأعيدت طباعة كل منها عدة مرات. وقد ترجم هذا الكتاب إلى اللغات الفرنسية واليابانية والألمانية والروسية والإسبانية والإيطالية والبرتغالية.

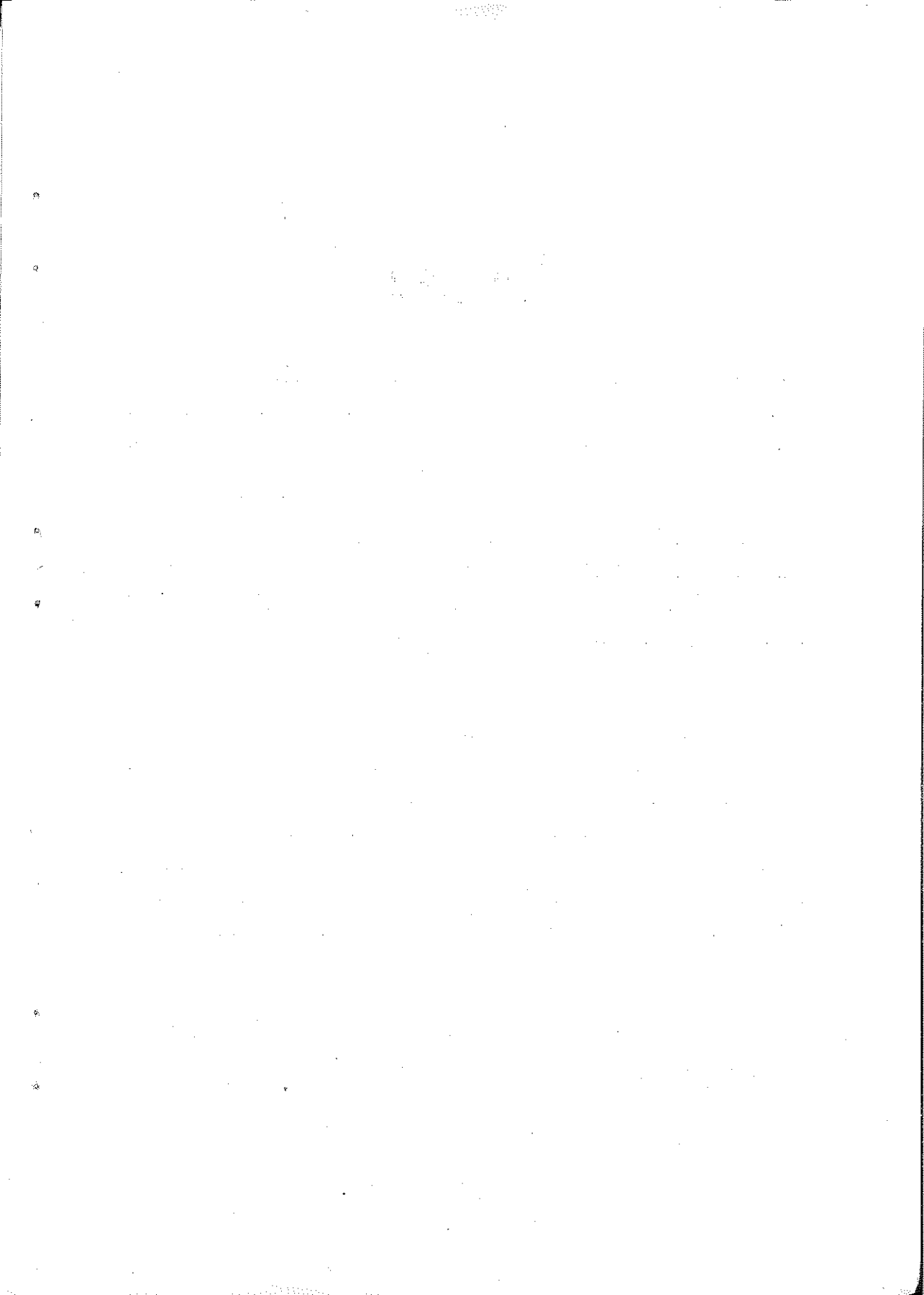
ولما كانت المكتبة العلمية العربية تفتقر إلى هذا النوع من المراجع المتخصصة فقد ارتأينا ترجمة الطبعة الأخيرة لكتاب بيتر سايكس (الطبعة الرابعة) نظراً لما لها من الأهمية والفائدة لطلبة المرحلة الجامعية الأولى وطلبة الدراسات العليا. وإننا نلفت اهتمام القارئ إلى أهمية هذه الطبعة الانكليزية الأخيرة (الرابعة) بالمقارنة مع الطبعات الثلاث الأولى، فقد وسعت هذه الطبعة بإضافة مواضيع جديدة إليها مثل تفاعل ويتنغ وتأثير المذيبات في الأزواج الأيونية والوساطة الحمضية - الأساسية العامة والنوعية، والنوكليوفيلات التي تتضمن مركزين نوكليو فيليين، وعوامل السرعة الجزئية، كما أضيف فصل كامل جديد يدرس التفاعلات المحكومة بتناظر المدارات وهو موضوع يتطور تطوراً سريعاً في الكيمياء العضوية المعاصرة.

المترجمان

حلب ١ - ٦ - ١٩٨١

الدكتور فاروق قنديل

الدكتور صالح القادري



تقديم

يعرض هذا الكتاب الواسع الانتشار الأفكار الرئيسية عن بنية المركبات العضوية وعلاقة ذلك بفعاليتها . كما درس الآليات المختلفة للتفاعلات العضوية .

والسمة المميزة لهذا الكتاب هي الانسجام الكامل بين الدقة العلمية وسهولة العرض ويعكس هذا الكتاب بالرغم من صغر حجمه التصورات الحديثة عن آليات التفاعلات العضوية ، لذا فهو يعد رديفاً رائعاً للكتب والمراجع في الكيمياء العضوية .

وقد وضع هذا الكتاب ليكون مرجعاً لفئات كثيرة - كطلبة الجامعات وطلبة الدراسات العليا والمهندسين الكيميائيين والعاملين في الاختصاصات ذات الصلة بالكيمياء العضوية والمهتمين بمسائل فعالية المركبات العضوية وآليات تفاعلاتها .

لقد أحسن المترجمان الاختيار عندما قاما بترجمة هذا الكتاب الذي سيغني المكتبة العربية بمرجع يعد من أمهات المراجع في آليات التفاعلات العضوية .

الدكتور سعد واصف

استاذ الكيمياء الفيزيائية في جامعات مصر العربية

— أن تسأل أي إنسان ذي علاقة بالثقافة الكيميائية عن تقويمه لكتاب بيتر سايكس ، كما لو تسأل ناقداً أدبياً عن رأيه في أعمال ولیم شكسبير . لقد استحق هذا الكتاب أن يكون كلاسيكياً في مجاله .

Chemistry and Industry

مجلة « الكيمياء والصناعة »

— لقد أكد هذا الكتاب جدارته في كثير من الصفوف الجامعية الأولى ، وما زال يمثل مدخلاً أساسياً إلى آليات التفاعلات الكيميائية العضوية . ويجب على كل طالب ومدرس في الكيمياء العضوية قراءته .

Chemistry in Britain

مجلة « الكيمياء في بريطانيا »

— لقد حقق الدكتور سايكس مآثرة رائعة في عرض مواضيع الكتاب ، فجاء هذا العرض جلياً سهلاً الفهم والتمثل لطلاب الكيمياء العضوية .

Technical Journal

« المجلة التقنية »

— إن الكتاب ضروري لكل من يريد مجاراة تطور الكيمياء العضوية

School Science Review

« المجلة العلمية المدرسية »



الفصل الأول

البنية والفعالية والآلية

Structure reactivity and mechanism

- 1,1 المدارات الذرية .
- 1,2 التهجين
- 1,3 الربط في مركبات الكربون
 - 1,3,1 الروابط الأحادية كربون - كربون .
 - 1,3,2 الروابط الثنائية كربون - كربون .
 - 1,3,3 الروابط الثلاثية كربون - كربون .
 - 1,3,4 الروابط كربون - أوكسجين والروابط كربون - آزوت .
 - 1,3,5 الترافق .
 - 1,3,6 البنزن والعطرية .
 - 1,3,7 الشروط اللازمة لعدم التوضع .
- 1,4 تحطم الروابط وتشكلها .
- 1,5 العوامل المؤثرة في الجاهزية (availability)
 - 1,5,1 التأثيرات التحريضية .
 - 1,5,2 التأثيرات الترافقية (المزوميرية) .
 - 1,5,3 التأثيرات المتغيرة بمرور الزمن .
 - 1,5,4 مافوق الترافق .
- 1,6 التأثيرات الفراغية .
- 1,7 أنواع الكواشف .
- 1,8 أنواع التفاعلات .

إن دراسة آليات التفاعلات العضوية تتضمن استخدام عدد صغير نسبياً من المبادئ المرشدة لتوضيح الحقائق الموجودة فعلاً ، والتنبؤ بالنتائج المترتبة على تغيير شروط حدوث التفاعلات المعروفة سابقاً والتكهن بالنواتج المتوقعة من تفاعلات جديدة . والهدف من هذا الفصل هو التعرف على بعض هذه المبادئ المرشدة وكيفية تطبيقها . وبما أننا سنعالج مركبات الكربون فلا بد من إعطاء نبذة عن طريقة ارتباط ذرات الكربون بالذرات الأخرى ولا سيما ارتباط ذرات الكربون بعضها ببعض .

1.1 المدارات الذرية ATOMIC ORBITALS

تحتوي ذرة الكربون على ستة إلكترونات تتوضع ، حسب نموذج بور حول النواة في مسارات متزايدة في أنصاف أقطارها . وهذه المسارات تتوافق وازدياد مستويات الطاقة . ويستوعب مستوي الطاقة الأدنى 1s إلكترونين ، ويستوعب المستوي التالي 2s إلكترونين أيضاً ، أما الإلكترونان الباقيان في ذرة الكربون فإنهما يتوضعان في المستوي sp الذي يمكنه استيعاب ستة إلكترونات .

إن مبدأ عدم التعيين لهيزنبرغ ودراسة سلوك الإلكترون وفق قوانين الميكانيك الموجي ، تدل على أنه لاوجود لمثل هذه المسارات . بل إن الإلكترونات ذات طبيعة موجية ويرمز إليها بالتتابع الموجية ψ ، وقد حل مكان الفهم الكلاسيكي لمسارات بور تصور آخر عن مدارات ذرية ثلاثية الأبعاد ذات مستويات طاقة مختلفة ، وتمكس شكل المدارات الذرية وحجمها واتجاهها ، كما يمكن وفق هذا التصور تحديد الاحتمال الأعظمي لوجود إلكترون ما موافق لمستوى طاقة معين ومكس ، ويتحدد كل إلكترون بتابع موجي مثل ψ_A أو ψ_B أو ψ_C ، إلخ ... وفي الحقيقة تعد المدارات شكلاً إلكترونياً ثلاثياً الأبعاد يحدد فيه ψ^2 الاحتمال النسبي لوجود إلكترون ما عند نقطة معينة في هذا المدار .

ويتحدد الحجم النسبي للمدارات الذرية والذي يزداد بازدياد مستوى الطاقة بالعدد الكمي الأساسي n ، أما شكلها وتوجيهها المكاني (بالنسبة إلى النواة وإلى بعضها بعضاً) فيتحددان بأعداد كمية مساعدة l و m على الترتيب * . ويحدد وضع الإلكترونات على المدارات بالعدد الكمي السبيني الذي يمكنه أخذ القيمتين $1/2 +$ و $1/2 -$. وهناك تحديد معين تفرضه هذه النظرية على هذه المدارات ، ويتلخص في أن كلا منها لا يستوعب أكثر من إلكترونين مختلفين ، عن بعضهما بعضاً باتجاه اللز. الدائري (أي إنهما إلكترونان متزاوجان) ** وهذا يتوافق ومبدأ الاستثناء لباولي الذي يشير إلى أنه لا يوجد في الذرة الواحدة إلكترونان يمتازان بالمجموعة نفسها من الأعداد الكمية (الكوانتية) .

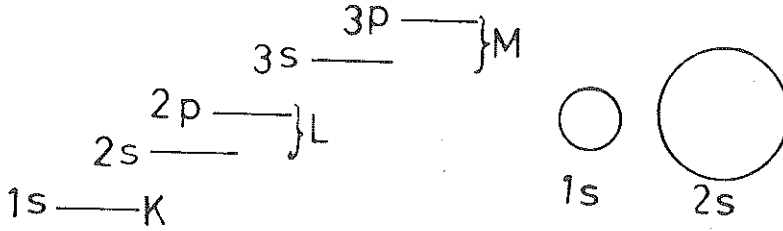
وتظهر حسابات الميكانيك الموجي أن المدار 1s (ذا الأعداد الكمية $n=1, l=0, m=0$) والموافق للطبقة الكمية الكلاسيكية (K) يملك تناظراً كروياً مركزه نواة الذرة وأن للمدار 2s (أعداده الكمية $n=2, l=0, m=0$) تناظراً كروياً أيضاً إلا أنه يقع على مسافة أكبر من

* يمكن أن يأخذ العدد n القيم، 1 ، 2 ، 3 أما l فيمكنه أخذ القيم 0 أو 1 أو 2 ... أو $n-1$ أما m فيأخذ القيم 0 أو ± 1 أو ∓ 2 أو أو $\pm l$. وسنهتم في دراستنا بقيمتي l : 0 و 1 الموافقتين للمدارين s و p (وهما اصطلاحان طيفيان) على الترتيب . وكنتال على ذلك نذكر المدارات 1s و 2s و 2p ، إلخ .

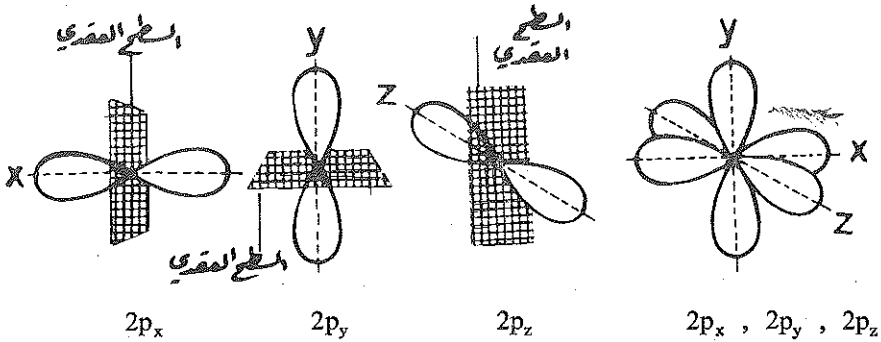
** يمتاز أحد الإلكترونين بعدد كوانتي سبيني $1/2 +$ بينما يمتاز الآخر بعدد كوانتي سبيني $1/2 -$.

النواة . وتظهر الحسابات كذلك أن احتمال وجود الإلكترون في المجال الواقع بين هذه المدارات قريب من الصفر . (سطح كروي عقدي) .

وعلى الرغم من عدم اختلاف بنية المدارات s ، اختلافاً جذرياً ، عن المدارات الكلاسيكية ، فإنه عند النظر إلى المستوي 2p (استمرار الطبقة L) ، يصبح الاختلاف واضحاً . وتمتضي النظرية وجود ثلاثة مدارات sp لها الشكل نفسه ومستوي الطاقة نفسه (تدعى المدارات التي تملك مستوي الطاقة نفسه بالمدارات المتوالدة)



إلا أنها مختلفة عن بعضها بعضاً من حيث اتجاهاتها الفراغية ، وتتوضع هذه المدارات على طول المحاور الإحداثية x , y , z ويشار إليها بـ $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ على الترتيب . ولقد وجد أنه ليس لهذه المدارات شكل كروي متناظر كما هو الحال في المدارات 1s و 2s ولكنها تذكر بالدمبلز* . وتمر المستويات التي يكون احتمال وجود الإلكترون فيها مساوياً للصفر بالنواة التي تصنع زوايا قائمة مع المحاور x و y و z على الترتيب ، وهذه المستويات تقسم كل واحد من الدمبلات إلى نصفين .



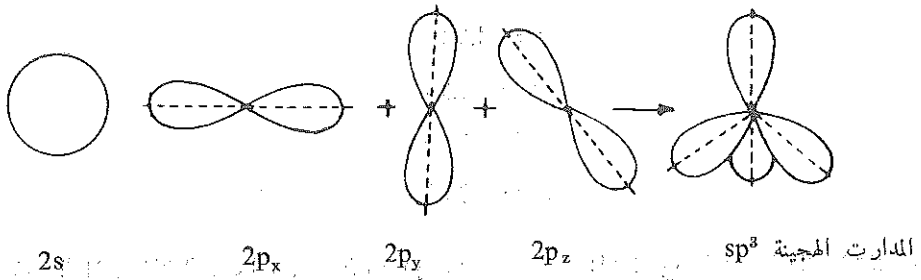
* أداة رياضية يستعملها رافعو الأثقال وهي مكونة من كرتين حديديتين متصلتين بقضيب .

وتقوم الالكترونات الستة في ذرة الكربون بملء المدارات الذرية ذات مستويات الطاقة المتزايدة إلى أن يأخذ كل منها مكانه . وهكذا فإن الالكترونين ذوي اللف الدائري المتعاكس (متزاوجان) يملآن المدار $1s$ ، ويقوم الالكترونان التاليان بملء المدار $2s$. أما الالكترونان الباقيان فيشغلان المستوي $2p$ إما في المدار نفسه مثلاً $2p_x$ وإما في مدارات مختلفة مثل $2p_y$ و $2p_z$. إلا أنه وفقاً لقاعدة هوند ، التي تنص على أنه لا يستطيع الالكترونان أن يشغلا المدار نفسه إذا كان هناك مدارات متكافئة من حيث الطاقة (أي إذا كانت متوالة) وما تزال فارغة . ويتم شغل المدارات ذات مستويات الطاقة المتساوية (مثل $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$) بالكترون واحد بالترتيب قبل أن يستطيع أي من هذه المدارات استقبال الالكترون الثاني ، ويبدو واضحاً أن أحدهما $2p_z$ يبقى فارغاً وهذا يمكن تمثيل توزيع الالكترونات الستة على مدارات ذرة الكربون كما يلي : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. إن هذا التوزيع للالكترونات على المدار يحصل في الحالة الأساسية لذرة الكربون الحرة ، وفي هذه الحالة يمكن أن تتكون الروابط مع الذرات الأخرى بمشاركة الالكترونين فقط (الموجودين في المدارين $2p_x$ و $2p_y$) ، فيبدو لنا للوهلة الأولى أن الكربون ثنائي التكافؤ .

إلا أن ذلك لا يتفق والواقع من أجل مركبات يرتبط بها الكربون بروابط أحادية مع ذرتين أخريين مثل CCl_2 والذي يمتاز بعدم ثبات شديد ، غير أنه في الغالبية العظمى من المركبات نجد أن الكربون يبدي التكافؤ الرباعي كما في CH_4 . ويمكن تحقيق ذلك بانفصال الالكترونين المتزاوجين $2s$ عن بعضهما وانتقال أحدهما إلى المدار الشاغر $2p_z$. فتصبح ذرة الكربون عندئذ في حالة طاقة عالية (متهيجة) $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ وفي هذه الحالة يصبح الكربون ذا أربعة الكترونات (عازبة) قادرة على تكوين أربع روابط من ذرات أو زمرة أخرى . وتزيد كمية الطاقة المنطلقة عند تكوين الرابطين الإضافيتين قليلاً عن الطاقة الضرورية لفصل الالكترونين المتزاوجين $2s^2$ وتحقيق الانتقال $2p \leftarrow 2s$ [$\approx 406 \text{ KJ (97 Kcal) mol}^{-1}$]

1.2 التهجين HYBRIDISATION

من الواضح أنه عند ارتباط ذرة الكربون بأربع ذرات أخرى لا يستعمل لتحقيق ذلك المدار الذري $2s$ والمدارات الذرية الثلاثة sp لأن ذلك يقتضي تكون ثلاثة روابط متجهة اتجاهها متعامداً على بعضها ناتجة من المدارات الذرية الثلاثة $2p$ ، أما الرابطة الرابعة فمختلفة وتملك شكلاً كروياً وهي ناتجة من المدار الكروي $2s$. وهذا مخالف للحقيقة فقد وجد أن الروابط الأربع $C-H$ ، في الميثان مثلاً ، تكون متشابهة فيما بينها ومتناظرة وتوجه باتجاه رؤوس رباعي الوجوه صانعة فيما بينها زوايا يساوي كل منها $109^\circ 28'$. ويمكن تفسير ذلك بامتزاج المدار الذري $2s$ والمدارات الذرية الثلاثة $2p$ معطية أربعة مدارات جديدة متشابهة فيما بينها وقادرة على تكوين روابط قوية . وتعرف هذه المدارات الجديدة بالمدارات الذرية ذات التهجين sp^3 ، كما تدعى عملية تشكيلها بالتهجين .



و يجب التأكيد هنا على أن التهجين ، بالرغم من الرسوم الواردة سابقاً ، ماهو إلا استنتاج رياضي وليس حقيقة فيزيائية .

وكذلك يمكن تصور ارتباط ذرة الكربون بثلاث ذرات أخرى كما في الإيثين : مثلاً (إثيلين)
 (انظر الفقرة 1.3.2) حيث تتوضع المدارات الذرية الثلاثة المهجنة sp^2 في المستوي نفسه (أي مستوي التهجين المثالي) صانعة فيما بينها زوايا تساوي 120° . وأخيراً فإنه عندما يرتبط الكربون بذرتين أخريين كما في الإيثين (الاستيلين) (انظر الفقرة 1.3.3) فإنه يستخدم لتحقيق هذا الارتباط مداران ذريان هجينان sp^3 شرط أن تكون الزاوية بينهما 180° أي إنهما واقعان على استقامة واحدة . وفي كل حالة فإن المدار s يكون موجوداً ضمناً كواحد من المدارات ذات مستوي الطاقة الأدنى .

وهكذا فقد تعرضنا لجميع الطرائق التي يجري وفقها امتزاج المدارات الذرية $2s$ و $2p$ ، ففي حالة التهجين sp^2 يبقى هناك مدار ذري واحد p لا يشارك في عملية التهجين (انظر الفقرة 1.3.2) ، أما في حالة التهجين sp^3 فيبقى مداران ذريان p لا يشاركان في التهجين (انظر الفقرة 1.3.3) . كما أن هناك امكانية لأنماط أخرى من التهجين لا تكون المدارات الذرية المهجنة فيها متشابهة بالضرورة . ويحصل التهجين عند ذرة ما لكي تستطيع هذه الذرة تكوين روابط قوية قدر الإمكان . حيث تكون الذرات المرتبطة على هذه الصورة مبتعدة عن بعضها قدر الإمكان ، وهذا يعني أن الطاقة الكلية للمركب الناتج تكون أصغرية .

1.3 الربط في مركبات الكربون BONDING IN CARBON COMPOUNDS

يمكن تصور شكل الرابطة بين ذرتين على أنه تداخل بين المدارات الذرية لكننا لنتنبأ الذرتين المشاركتين وكلما كان التداخل كبيراً كانت الرابطة المتشكلة قوية . وقد حسبت قوى التداخل النسبية للمدارات الذرية وفق مايلي :

$$s = 1.00$$

$$p = 1.72$$

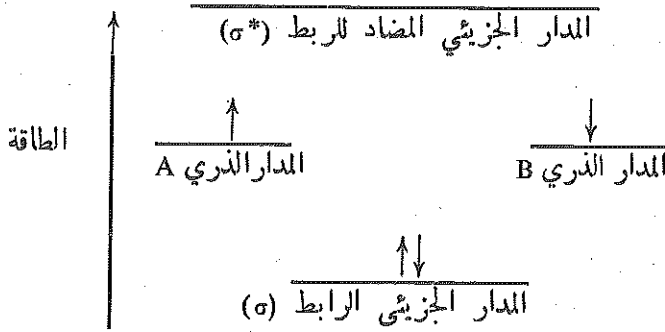
$$sp^1 = 1.93$$

$$sp^2 = 1.99$$

$$sp^3 = 2.00$$

فمن الواضح إذن السبب الذي تكون من أجله الروابط في الميثان قوية إذ أن المدارات الذرية الهجينة التي تستعملها ذرة الكربون للاتحاد بأربع ذرات من الهيدروجين هي من نوع sp^3 .

وعندما تقترب الذرات من بعضها اقتراباً كافياً فإن مداراتها الذرية تتحد مع بعضها لتعطي مدارين جزيئيين طاقة أحدهما أقل من طاقة المدارين الذريين المنفصلين بينما تكون طاقة الآخر أكبر. ويتنشر هذان المداران الجزيئيان الجديديان على كلا الذرتين ويمكن كل منهما أن يحتوي على الإلكترونين (الشكل 1.1):



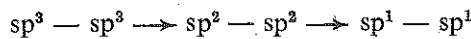
الشكل (1.1)

يدعى المدار الجزيئي ذو الطاقة المنخفضة بالمدار الرابط أما امتلاؤه فيؤدي إلى تكوين رابطة مستقرة بين الذرتين ، ففي الحالة العليا يتوضع الزوج الإلكتروني المشارك في تكوين الرابطة بين النواتين الذريتين المشحونتين إيجاباً مما يؤدي إلى ارتباطهما ببعضهما بالشحنة السالبة الكائنة بينهما . أما المدار الجزيئي ذو الطاقة الأعلى فيدعى بالمدار المضاد للربط ، وفيه يبقى الفراغ الواقع بين النواتين شاغراً من الإلكترونات مما يؤدي إلى التنافع بين النواتين الذريتين المشحونتين إيجاباً . ويبقى المدار المضاد للربط فارغاً عندما تكون الجزيئة في حالتها الأساسية . وسوف نتعرض لدراسة المدار الأخير عند مناقشة تكوين الروابط المستقرة بين الذرات فيما بعد .

يدعى المدار الجزيئي الرابط ، الناتج من تداخل المدارين الذريين على طول محوريهما الرئيسين ، بالمدار σ^* ، أما الرابطة المتشكلة فتدعى بالرابطة σ . ويكون المدار الجزيئي σ ، والالكترونات التي تشغله ، متوضعاً متواضعاً متناظراً حول المحور الواصل بين نواتي الذرتين المرتبطتين ببعضهما . عند اتحاد ذرة الكربون مع الهيدروجين لتكوين الميثان فإن المدارات الذرية الهجينة sp^3 الأربع تتداخل مع المدارات الذرية $1s$ لأربع ذرات من الهيدروجين لتعطي أربع روابط σ قوية متماثلة تصنع فيما بينها زوايا يساوي كل منها $109^\circ 28'$ (وهي زوايا ناتجة رباعي الوجوه المنتظم) . وتظهر هذه البنية الرباعية الوجوه المتناظرة تناظراً واضحاً عند يكون لدينا CCl_4 ، أما إذا لم تكن الذرات المرتبطة بذرة الكربون متشابهة فستصبح البنية الفراغية مختلفة اختلافاً ما عن البنية المتناظرة ، على الرغم من أنها تبقى ، عموماً ، رباعية الوجوه .

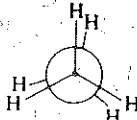
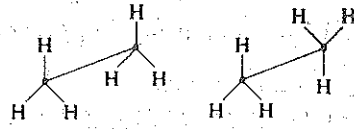
1.3.1 الروابط الأحادية كربون - كربون Carbon-carbon single bonds

إن اتحاد ذرتي كربون ، كما في الايثان مثلاً ، ينتج من امتزاج مدارين ذريين sp^3 (بمشاركة مدار واحد من كل ذرة كربون) مما يؤدي إلى تشكل رابطة قوية σ بينهما . وقد دلت الدراسات على أن طول الرابطة كربون - كربون في المركبات المشبعة يبقى ثابتاً تقريباً ويساوي 1.54 \AA ، وهذا يشير إلى وجود رابطة أحادية كربون - كربون بين ذرتي كربون ذات تهجين sp^3 . وقد وجد أن طول الرابطة الأحادية بين ذرتي كربون تهجينهما sp^2 ، $CH = CH$ ، يساوي تقريباً 0.147 nm (1.47 \AA) ، أما طول الرابطة الأحادية بين ذرتي كربون تهجينهما sp^1 ، $C \equiv C$ ، فهو يساوي حوالي 0.138 nm (1.3 \AA) تقريباً . وليس هذا بمستغرب إذا علمنا أن المدار s وأي الكترونات موجودة فيه تكون منجذبة إلى النواة إنجذاباً أكبر مما هو عليه في حالة المدار p وأي الكترونات موجودة فيه . ويلاحظ مثل هذا التأثير في المدارات الهجينة التي تزداد نسبة المدار s فيها . وهكذا يزداد اقتراب نواتي ذرتي الكربون المرتبطتين إلى بعضهما البعض وفق الترتيب التالي



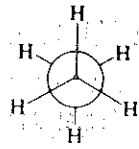
غير أن الايثان لا يملك بنية وحيدة ، فالرابطة σ الواصلة بين ذرتي كربون تكون متناظرة بالنسبة إلى الخط الواصل بين النواتين . ويمكن نظرياً تصور عدد غير محدود من البنى تختلف عن بعضها من حيث التوضع النسبي للذرات الهيدروجين المتصلة بذرتي الكربون الأولى والثانية . وتسمى الحالتان الحديتان من البنى الممكنة بالشكلين المتعاضبان والمتعارضين .

* يرمز إلى المدار الجزيئي المضاد للربط بالرمز σ^* .



Eclipsed

الشكل المتعاضب



Staggered

الشكل المتعارض

وتدعى الأشكال المتشابهة الثلاثية الأبعاد الواردة سابقاً بمساقط سرج الحصان ومساقط نيومن على الترتيب . يسمى الشكلان المتعاضب والمتعارض والعدد غير المحدود من البنى الانتقالية الكائنة بينهما بامتثالات جزئية الايتان . وهكذا فإن هذه الامتثالات ماهي إلا توضعات مختلفة لمجموعة ما من الذرات في الفراغ والتي يمكنها الانتقال من توضع إلى آخر دون حدوث تحطم لأي رابطة من الروابط .

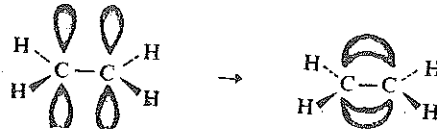
ومن الواضح أن أكثر الامتثالين المذكورين سابقاً ثباتاً هو الامتثال المتعارض حيث تكون ذرات الهيدروجين فيه متباعدة عن بعضها إلى الحد الأقصى [0.310 nm (3.1 \AA)] ويكون التأثير المتبادل فيما بينها أصغرياً . بينما تكون ذرات الهيدروجين في حالة المتعاضب الامتثال أكثر ما يمكن قرباً من بعضها بعضاً ، مما يجعل التأثير المتبادل فيما بينها أعظماً . [0.230 nm (2.3 \AA)] . إن مبدأ الدوران الحر ، والمعروف منذ مدة طويلة ، حول الرابطة البسيطة كربون - كربون في حالة الإيتان يبقى قائماً . وقد أظهرت الحسابات أن الامتثالين المتعاضب والمتعارض يختلفان عن بعضهما من حيث الطاقة بتمام مقداره 12 KJ (3 Kcal) $\text{mole}^{-1} \approx$ فقط عند الدرجة 25° ، وهذا الفرق في الطاقة ضئيل ضآلة تجعله لا يعمق تحول أحد الشكلين إلى الشكل الآخر نتيجة للحركات الحرارية في درجة حرارة الغرفة . ويبلغ تواتر الدوران $10^{12} \text{ sec}^{-1} \approx$ عند الدرجة 25° . غير أنه في التوضعات الذرية المزدحمة يمكن أن يكون الدوران حول الرابطة كربون - كربون مقيداً ، وقد أصبح هذا الاستنتاج مؤكداً بعدما تم الحصول على شكلي المركب $\text{CHBr}_2 - \text{CHBr}_2$ في درجات الحرارة العادية ، على الرغم من الافتراض السابق بأن وجود مثل هذه الأشكال ممكن فقط في درجات الحرارة المنخفضة ، حيث لاتكون طاقة الاصطدامات بين الجزئيات كافية لتأمين التحولات المتبادلة .

1.3.2 الروابط الثنائية (كربون - كربون) Carbon - carbon double bonds

ترتبط كل من ذرتي الكربون في الايتين (الايثان) بثلاث ذرات فقط ، ذرتي هيدروجين

وذرة كربون . وتكون الروابط بهذه الذرات الثلاث متينة ومن نوع σ ، وتتكون بمشاركة ثلاثة مدارات هجينة ناتجة أيضاً من التهجين الحاصل بين المدار $2s$ ومداري sp فقط (عدد المدارات الهجينة التي يمكن أن تكونها ذرة ذرة في الحالة الأساسية يساوي عدد الذرات أو الزمر التي تعطي مع تلك الذرة روابط متينة). تقع جميع المدارات الهجينة المتكونة sp^2 في مستوى واحد ، في الايتلين ، ويصنع كل منها مع الآخر زاوية تساوي 120° . فعند تكون جزيئة الايتين يقوم مداران من المدارات sp^2 من كل ذرة كربون بالتداخل مع مداري $1s$ لذرتين هيدروجينيتين ، حيث يكونان رابطتين σ متينتين (C - H) ، في الوقت نفسه الذي يستخدم فيه المدار الثالث sp^2 من كل ذرة كربون لتكوين رابطة σ (C - H) متينة بينهما . ولقد وجد بالتجربة أن الزوايا الرابطة $H - C - H$ و $H - C - C$ هي في الحقيقة 116.7° و 121.6° على الترتيب . وهذا الحيود عن القيمة 120° يدل على وجود ثلاثيات مختلفة من الذرات .

ويبقى عند كل ذرة كربون مدار sp واحد لا يشارك في الطين ، ويتوضع صانعاً زاوية قائمة مع المستوي الذي توجد فيه ذرات الكربون والهيدروجين . ويكون هذان المداران $2p$ متوازيين فيما بينهما ويمكنهما القيام بالتداخل جانبياً وتكوين مدار جزيئي يحيط بذرتي الكربون كليهما . ويتوضع هذا المدار فوق المستوي الذي تقع فيه ذرتا الكربون وذرات الهيدروجين الأربع وتحت . وتشير الخطوط المنقطعة إلى الروابط بالذرات الواقعة خلف مستوي الرسم ، أما الخطوط المستمرة (الاسفينية) فهي تشير إلى الروابط بالذرات الواقعة أمام مستوي الرسم :



ويسمى المدار الجزيئي الرابط بالحديد بالمدار π^* ، وتسمى الألكترونات التي تشغله بالألكترونات π . ويؤدي تكون الرابطة الجديدة π إلى تقريب ذرتي الكربون من بعضهما بعضاً ، فقد وجد أن طول الرابطة $C = C$ في الايتين يساوي (1.33 \AA) 0.133 nm ، وهي أصغر من طول الرابطة $C - C$ في الإيتان والبالغ (1.54 \AA) 0.154 nm . إن التداخل الجانبي للمدارات p والمؤدي إلى تشكل الرابطة π أقل فعالية من التداخل المحوري (الخطي) الذي يحصل عند تكون الرابطة σ ، ولهذا فإن الرابطة π أقل متانة من الرابطة σ . ويتضح هذا إذا ما عرفنا أن طاقة الرابطة الثنائية كربون كربون تفوق طاقة الرابطة الأحادية ، إلا أنها أقل من ضعفها . فطاقة الرابطة $C - C$ في الإيتان تساوي

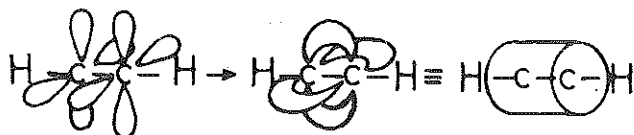
* يتكون كذلك مدار جزيئي π^* مضاد للربط (انظر الفقرة 1.3.5) .

بينما تساوي طاقة الرابطة $C = C$ في الايثين $347 \text{ KJ}(83 \text{ K cal}) \text{ mol}^{-1}$ ،
 . $598 \text{ KJ}(143 \text{ K cal}) \text{ mol}^{-1}$

ويكون التداخل الجانبي لمدارين ذريين sp ، ومثانة الرابطة π ، في حده الأقصى إذا وقعت ذرتا الكربون وذرات الهيدروجين الأربع في مستوى واحد ، لأنه في هذه الحالة فقط تكون المدارات الذرية sp متوازية تماماً فيما بينها ويكون التداخل أعظماً . إن أي انحراف عن الوضعية المستوية نتيجة لأي دوران حول الرابطة σ الواصلة بين ذرتي الكربون يؤدي إلى نقصان التداخل ، وإلى نقصان مثانة الرابطة π ، وتسعى الجلملة إلى مقاومة مثل هذه الانحرافات . وهذا هو ما يبرر ظاهرة الدوران المقيد حول الرابطة الثنائية كربون - كربون . إن توزيع الالكترونات بين طبقتين (موجودتين فوق مستوى الجزيئة وتحتة) ، وما يتبع ذلك من ظهور الالكترونات خارج حدود محور الرابطة كربون - كربون يعني وجود منطقة مشحونة سلباً تستطيع التفاعل وأية مركبات باحثة عن الالكترونات (المؤكسدات مثلاً) . ولذلك ليس مستغرب أن يكون التفاعل مع مثل هذه المركبات من أكثر التفاعلات تمييزاً للرابطة الثنائية كربون - كربون (انظر الفصل السابع) . وهكذا فإن التصور الكلاسيكي عن الرابطة الثنائية قد استبدل به تصور آخر ، لا تكون بسببه الرابطان الواصلتان بين ذرتي الكربون غير متشابهتين فقط بل تكونا مختلفتين تماماً من حيث الطبيعة والقوة والشكل الهندسي .

1.3.3 الروابط الثلاثية كربون - كربون Carbon - carbon triple bonds :

ترتبط كل ذرة كربون في الايثين (الاستيلين) بذرتين أخريين فقط إحداهما ذرة هيدروجين والأخرى ذرة كربون . وتكون الروابط بهاتين الذرتين من نوع σ قوية ويستخدم في تشكيلها المداران الهجينان المتكونان نتيجة التهجين الحاصل بين المدار $2s$ ومدار واحد من المدارات $2p$ في ذرة الكربون . وتتوضع المدارات الهجينة الناتجة sp^1 digonal على استقامة واحدة . وهكذا فإنه عند تكون جزيئة الايثين يستخدم هذان المداران الهجينان لتكوين روابط σ متينة بين كل من ذرتي الكربون والهيدروجين وبين ذرتي الكربون فيما بينهما . ونتيجة لذلك تتكون جزيئة خطية يبقى فيها مداران ذريان غير مهجنين sp^1 في عند كل من ذرتي الكربون ويكونان متعامدين فيما بينهما . ويكون المداران الذريان لإحدى ذرتي الكربون متوازيين مع المدارين الذريين لذرة الكربون الأخرى بالترتيب ، وهذا هو ما يسمح بحدوث تداخل بين كل مدارين متوازيين ، مما يؤدي إلى تكون رابطتين تقعان في مستويين متعامدين :



وهكذا تبدو جزيئة الايتين وكأنها واقعة داخل اسطوانة من الشحنة السالبة . وتبلغ طاقة الرابطة $C \equiv C$ $812 \text{ KJ (194 K cal) mol}^{-1}$ ، وهنا يبدو أن الازدياد في الطاقة الناتج من الرابطة الثالثة أقل من الازدياد الناتج من الرابطة الثنائية ، وذلك عند الانتقال من الرابطة الأحادية إلى الرابطة الثنائية . وبلغ طول الرابطة $C \equiv C$ $0.120 \text{ nm (1.20 \text{ \AA})}$ أي إن ذرتي الكربون في الايتين تكونا أكثر قرباً من بعضهما مما هما عليه في حالة الايتين . غير أن نقصان طول الرابطة عند الانتقال من الرابطة الثنائية $C = C$ إلى الرابطة الثلاثية $C \equiv C$ يبدو أقل منه عند الانتقال من $C - C$ إلى $C = C$.

1.2.4 الروابط كربون - أكسجين وكربون - آزوت

Carbon - oxygen and carbon - nitrogen bonds

تملك ذرة الأكسجين التكوين الالكتروني التالي $1s^2 2s^2 2p^2_x 2p^1_y 2p^1_x$ ، وعند ارتباطها بذرات أخرى تبدو وكأنها تستعمل مدارات هجينة لتشكيل روابط قوية . وهكذا فعند اتحادها مع ذرتي كربون الزمرتين الثيليتين لإعطاء ميتوكسي الميثان (ثنائي ميثيل اثير) ، CH_3-O-CH_3 ، فإن الأوكسجين يمكن استعمال أربعة مدارات هجينة منها sp^3 : اثنين لتشكيل روابط σ نتيجة للتداخل مع مدار sp^3 من كل من ذرتي الكربون ، أما المداران الآخران فإنهما يحملان زوجين من الالكترونات الحرة . وقد وجد أن الزاوية الرابطة $C-O-C$ تساوي 110° ، وطول الرابطة $C-O$ يساوي $0.142 \text{ nm (1.42 \text{ \AA})}$ ، أما طاقة الرابطة فتساوي $360 \text{ KJ (86 Kcal) mol}^{-1}$.

وتستطيع ذرة الأكسجين تكوين رابطة ثنائية مع ذرة الكربون كما في البروبانون (الاستيون) ، $Me_2C=O$ ، حيث تقوم ذرة الأكسجين باستعمال ثلاثة مدارات هجينة sp^2 ، يتداخل أحدها مع مدار sp^2 لذرة الكربون لتكوين رابطة σ ، أما المداران الآخران sp^2 في ذرة الأكسجين فإنهما تقومان باحتواء زوجين من الالكترونات الحرة . وهكذا يبقى عند كل من ذرتي الأكسجين والكربون مدار p غير مهجن ويمكنه التداخل جانبياً وتكوين رابطة π (قارن بـ $C=C$ في الفقرة 1.3.2) .



كما وجد أن الزاوية الرابطة $C-C-O$ تساوي حوالي $120^\circ \approx$ ، وأن طول الرابطة $C=O$ يساوي $0.122 \text{ nm (1.22 \text{ \AA})}$ ، أما طاقة الرابطة فتساوي $750 \text{ KJ (179 K Kcal) mol}^{-1}$

ويلاحظ أن طاقة الرابطة $C=O$ هي أكثر قليلاً من ضعف طاقة الرابطة $C-O$ ، في حين أن طاقة الرابطة $C=C$ هي أقل بصورة محسوسة من ضعف طاقة الرابطة $C-C$ ، وهذا يمكن أن يعزى إلى أن زوجي الإلكترونات الحرة في الأوكسجين يكونا متباعدين في $C=O$ أكثر مما هما عليه في $C-O$ ، ولذا فهما أكثر ثباتاً . وكذلك فإن كون الرابطة كربون-أكسجين مستقيمة خلافاً للرابطة كربون-كربون يساهم مساهمة كبرى في ذلك .

وكذلك فإن ذرة الآزوت التي تملك تكويناً إلكترونياً $1s^2 2s^2 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$ ، تستطيع باستعمال مداراتها المهجنة تكوين روابط بالكربون إما أحادية $C-N$ وإما ثنائية $C=N$ وإما ثلاثية $C \equiv N$. وفي كل حالة من الحالات الثلاث يقوم أحد المدارات المهجنة في ذرة الآزوت باحتواء زوج الإلكترونات الحرة عند هذه الذرة عند تكون الرابطين الثنائية والثلاثية إن رابطة واحدة أو رابطتين على الترتيب ، تتكونان من التداخل الجانبي للمدارات غير المهجنة p في كل من ذرتي الآزوت والكربون . تبلغ أطوال الروابط وطاقتها في الروابط الأحادية ،

$305 \text{ KJ (73 K cal) mol}^{-1}$ ، $0.147 \text{ nm (1.47 \text{ \AA})}$

$616 \text{ KJ (147 K cal) mol}^{-1}$ و $0.129 \text{ nm (1.29 \text{ \AA})}$

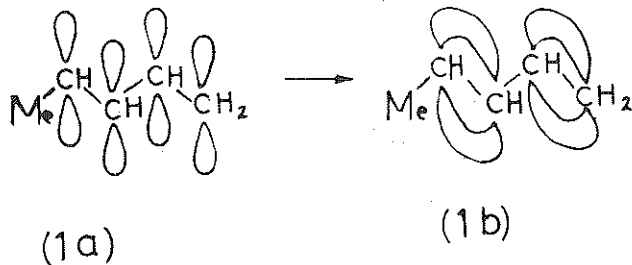
$893 \text{ KJ (213 K cal) mol}^{-1}$ و $0.116 \text{ nm (1.16 \text{ \AA})}$

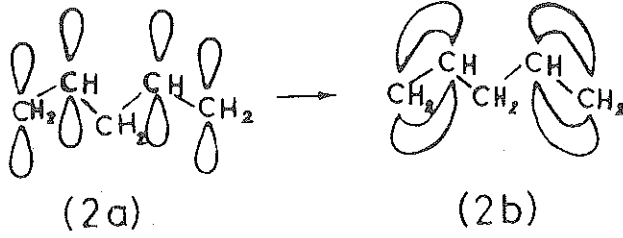
وفي الروابط الثنائية ،

أما في الروابط الثلاثية فتبلغ

1.3.5 الترافق Conjugation

لقد وجد عند دراسة الجزيئات الحاوية أكثر من رابطة مضاعفة واحدة ، كالدثينات الحاوية رابطتين ثنائيتين $C=C$ مثلاً ، أن المركبات التي تكون فيها الروابط المضاعفة مترافقة (1) (أي تكون الروابط المضاعفة والأحادية متناوبة) هي أكثر ثباتاً من المركبات التي تكون فيها هذه الروابط منعزلة (2) .



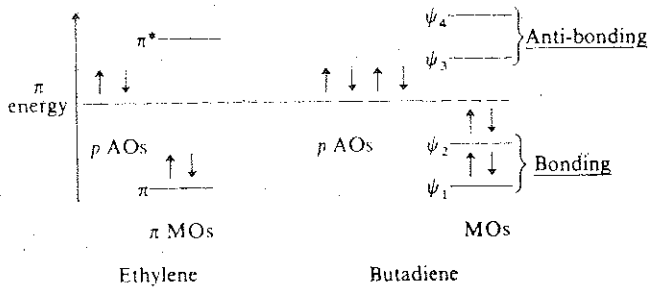


ويبدو الثبات الترموديناميكي العالي (أي المحتوى الطاقى الأقل) للجزيئات المترافقة واضحاً في المركب (1) إذا علمنا أن حرارة احتراقها وحرارة هدرجتها أقل مما هي عليه في المركب (2) ، وأن الروابط الثنائية المنعزلة يمكنها غالباً التحول بسرعة إلى جمل مترافقة :



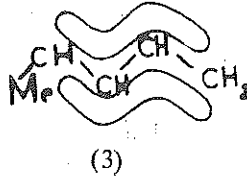
وبالطبع فإن الترافق ليس مقصوراً فقط على الروابط المضاعفة كربون - كربون .

ويؤدي التداخل الجانبي للمدارات الذرية p عند ذرات الكربون المتجاورة في المركبين (1a) و(2a) إلى تكوين مدارين π متموضعين كما هو واضح في الشكل السابق ، وهكذا يمكن النظر إلى المركبين كما لو كان كل منهما جزيئين من الايتن . إلا أن هذا صحيح بالنسبة إلى المركب (2) ، أما بالنسبة إلى المركب (1) فقد وجد أنه يسلك سلوكاً مغايراً من حيث ثباته العالي (كما رأينا سابقاً) وخواصه الطيفية (انظر مايلي) ، واستجابته لتفاعلات الانضمام استجابة أسرع من الديينات المنعزلة . (انظر الفقرة 7.5) غير أنه لو نظر إلى المركبين المذكورين نظراً أدق ، لوجد أنه في المركب (1a) لا المركب (2 a) يحصل تداخل جانبي بين جميع المدارات الذرية p الأربعة في ذرات الكربون المتجاورة . ويتكون نتيجة لذلك هذا التداخل أربعة مدارات جزيئية (الشكل 1.2) ، اثنان رابطان (ψ_1 و ψ_2) واثنان مضادان للربط (ψ_3 و ψ_4) . وهكذا فإن تداخل (n) مدار ذري يعطي دائماً مدارات جزيئية عددها (n) :



الشكل (1.2)

ويبدو من (الشكل 1.2) أن إشغال الالكترونات الأربعة في الديثن المترافق (1a) لمدارين رابطتين يؤدي إلى طاقة كلية للمركب أقل من الطاقة الناتجة من إشغالها لمدارين π متموضعين (قارن هذا مع الايتن). وتوصف الالكترونات الأربعة للديثن المترافق بأنها غير متموضعة فهي تنتشر على طول الجملة المترافقة) ولا تبقى متمركزة عند ذرتي الكربون في الروابط π كما في الايتن أو (1b). وتوزع الالكترونات الأربعة على مدارين جزيئيين رابطتين ψ_1 و ψ_2 مشكلة سحابة الكترونية مشحونة كما في (3):



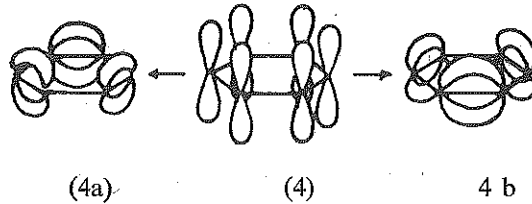
ولتحقيق عدم التموضع يجب أن تكون المدارات الذرية p الأربعة في (1a) متوازية فيما بينهما، مما يجعل هناك قيوداً محسوسة على الدوران حول الرابطة ($C_2 - C_3$) في (3)، وهو ما لوحظ ملاحظة تجريبية، حيث أمكن الحصول على امتثالات مفضلة. ويمكن التوقع بأن الكثافة الالكترونية π بين C_2 و C_3 ستجعل للرابطة بين ذرتي الكربون المذكورتين بعض خواص الرابطة الثنائية، كما لوحظ أن طول هذه الرابطة قصير - 0.147 nm (1.47 \AA) - ولكن ليس أقصر من طول الرابطة الأحادية بين ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 . ولو قورنت طاقة ثبات الديثن البسيط المترافق مع الديثن المترافق المعزول لوجد أن الفرق صغير نسبياً $[17 \text{ KJ (4Kcal) mol}^{-1}]$ ، وهذا الفرق نفسه لا يمكن أن يعزى كلياً إلى عدم التموضع الالكتروني، إذ يجب الاهتمام بحالة التهجين عند ذرات الكربون وما تبع ذلك من اختلاف في قوة الروابط σ بين هذه الذرات.

غير أن عدم التموضع يؤدي مهمة كبرى في ثبات الحالات المتهيجة في الديثنات والبوليثينات إذ يقوم بخفض مستوى الطاقة للحالات المتهيجة. وفي الحقيقة نجد أن عدم التموضع ينقص فرق الطاقة بين الحالتين الأرضية والمتهيجة للجزئيات المترافقة، في حين لا يحصل ذلك في الجزئيات الحاوية روابط ثنائية منعزلة. ويتناقض فرق الطاقة هذا كلما ازداد امتداد الجملة المترافقة. وهذا يعني أن كمية الطاقة اللازمة لكي ينتقل الكترون ما من الحالة الأرضية إلى المتهيجة تتناقص كلما ازداد الترافق، أي أن طول الموجة التي يحصل عندها امتصاص الأشعاع اللازم يزداد. وهكذا فإن الديثنات البسيطة تمتص في منطقة ما فوق البنفسجي، ولكن عندما يزداد امتداد الترافق فإن الامتصاص ينزاح تدريجياً باتجاه المجال المرئي، فيصبح المركب ملوناً. ويبدو ذلك واضحاً من ملاحظة سلسلة $\omega\alpha$ ثنائي فنيل بوليثنات التالية:

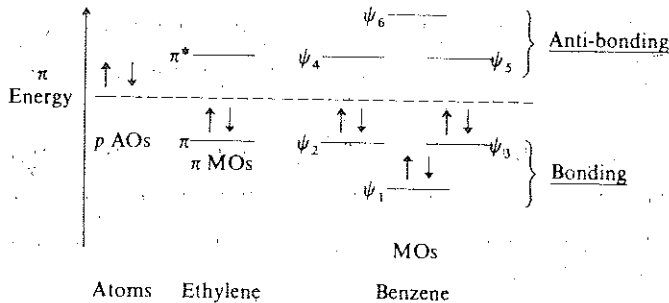
$C_6 H_5 (CH = CH)_n C_6 H_5$	اللون
$n = 1$	عديم اللون
$n = 2 - 4$	أصفر
$n = 5$	برتقالي
$n = 8$	أحمر

1.3.6 البنزين والعطرية Benzene and aromaticity

لعل من أهم المسائل التي اهتمت بدراستها الكيمياء العضوية البنية المفصلة للبنزين فالبنية المستوية للجزيئة تشير إلى وجود التهجين sp^2 ، إلى جانب مدارات ذرية p في ذرات الكربون الست التي تتوضع صانعة مع مستوي الحلقة زوايا قائمة (4) :

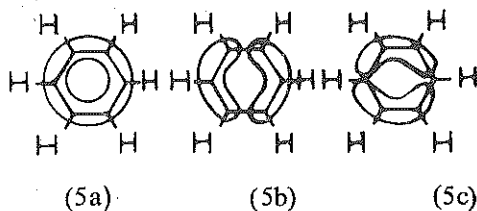


ويرى بسهولة أن التداخل بين ذرات الكربون 2,1 و 4,3 و 6,5 أو بين 1,6 و 4,5 و 2,3 تؤدي إلى بنى مطابقة لصيغتي كيكوليه (4a و 4b) ، ولكن هناك بنية بديلة تقوم فيها المدارات p الستة المتجاورة بالتداخل ، كما في الديينات المترافقة (انظر الفقرة 1.3.5) مكونة ستة مدارات جزيئية ، ثلاثة منها رابطة ($\psi_1 \rightarrow \psi_3$) ، وثلاثة مضادة للربط ($\psi_4 - \psi_6$) موزعة على مستويات ذات طاقة كما في الشكل (1.3) التالي :

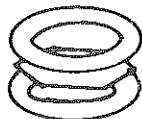


الشكل (1.3)

إن المدار الرابط الذي يملك الطاقة الأخفض (ψ_1) حلقي يحيط بذرات الكربون الست كلها، أي إنه غير متموضع ، ولهذا المدار مستوي عقدي يقع في مستوي الحلقة صانعاً انتفاخين حلقين يقع أحدهما فوق مستوي الحلقة بينما نجد الآخر واقعاً تحته كما هو واضح في الشكل (5) ، وهذا المدار يستوعب الكترونين . أما المداران الجزئيان الرابطان (ψ_2 و ψ_3) فلهما الطاقة نفسها (أي أنهما مداران متوالدان) وهما يحيطان بذرات الكربون الست ، ولكن كلاهما يملك مستويًا عقديًا عمودياً على مستوي الحلقة ، إضافة إلى مستوي آخر يقع في مستوي الحلقة . وهكذا فإن كلا من المدارين الجزئيين يملك أربعة انتفاخات يرى منها الزوج العلوي فقط (إذا نظرنا من الأعلى إلى الأسفل) كما يبدو في الشكلين (5b) و (5c) . ويستوعب كل من المدارين الجزئيين الكترونين ، يلاحظ مما سبق كيفية استيعاب الالكترونات الستة كلها .



وهكذا تكون النتيجة النهائية لعملية التداخل تكون سحابة الكترونية حلقية تقع في أعلى مستوي الحلقة وأسفله .



(6)

وستدرس فيما بعد التفاعلات التي تتضمن تأثير السحابة الالكترونية المشحونة سلباً في نوع الكواشف التي تهاجم البنزين (انظر الفقرة 6.1) .

إن ما يؤيد المناقشة المذكورة سابقاً هو أن أطوال جميع الروابط كربون - كربون في البنزين متساوية* ويساوي كل منها 1.40 nm (1.40 \AA) ، أي إن البنزين يعد مضعلاً سداسياً منتظماً لأطوال وتكون الروابط فيه ذات قيمة وسطى تقريباً بين أطوال الروابط الأحادية [0.154 nm (1.54 \AA)

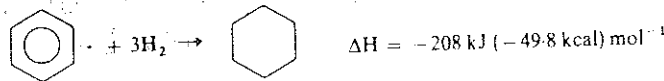
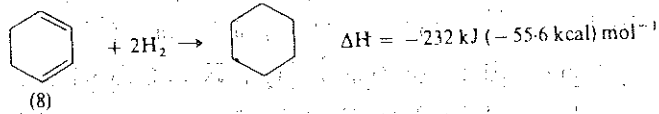
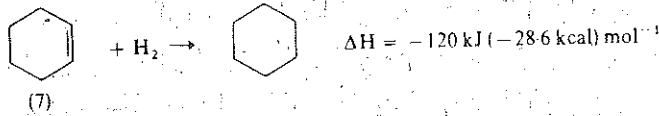
* إن أطوال جميع الروابط C—H في البنزين متساوية ويساوي كل منها 0.108 nm (1.08 \AA) .

وأطوال الروابط الثنائية 0.133 nm (1.33 \AA) . إن هذا التناظر في بنية البنزن يقود إلى الابتعاد عن كتابة صيغ كيكوليه له ، إذ إن هناك صيغة أخرى تمثل بنية البنزن تمثيلاً أكثر وضوحاً .



يبقى سؤال آخر حول سبب الثبات الترموديناميكي الكبير للبنزن . يعزى ذلك جزئياً إلى توضع الروابط الثلاثة في كل ذرة كربون في مستوي واحد صانعة فيما بينها زوايا نظامية يساوي كل منها 120° (وهي زاوية المضلع السداسي المنتظم) ، إلا أن السبب الرئيسي لهذا الثبات يعود إلى قيام المدارات الجزيئية الحلقية غير المتموضعة باستيعاب الالكترونات الستة الباقية ، وهذا يؤدي إلى ترتيب أكثر ثباتاً (أقل طاقة) مما لو كانت هذه الالكترونات متموضعة في ثلاثة مدارات جزيئية π كما يظهر من الشكل 1.3 (انظر الفقرة 1.3.6) . ويعتقد أن الثبات الكبير للبنزن بالمقارنة مع الديينات المترافقة ، مثلاً ، (انظر الفقرة 1.3.5) يعود إلى كونه حلقياً ، أي كونه جملة مغلقة متناظرة .

ويمكن الحصول على تقدير تقريبي لثبات البنزن بالمقارنة مع البنى الحلقية البسيطة المشبعة بمقارنة حرارة هدرجه مع حرارات هدرجة السيكاوهكسن (7) والسيكلوهكسا - 3,1 - ديين (8) :



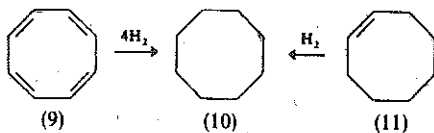
إن حرارة هدرجة الديين الحلقى (8) تساوي تقريباً ضعف حرارة (هدرجة) سيكلوهكسن (7) ، وإن حرارة هدرجة الروابط الثنائية الثلاث في بنية كيكوليه يجب أن تكون :

$$3 \times -120 \text{ KJ} (-28.6 \text{ K cal}) \text{ mol}^{-1} = -360 \text{ KJ} (-85.8 \text{ K cal}) \text{ mol}^{-1}$$

إلا أنه عند هدرجة البنزن (الحقيقي) فإن الحرارة المنطلقة تساوي $-208 \text{ KJ} (-49.8 \text{ K cal}) \text{ mol}^{-1}$

ولذلك فإن البنزن (الحقيقي) أكثر ثباتاً من الناحية الترديناميكية من سيكلوهكساتريين الافتراضي بمقدار $151 \text{ KJ (36 K cal) mol}^{-1}$ ، في حين أن ثبات الديين المترافق بالمقارنة مع الديين المنعزل الموافق يكون بمقدار $17 \text{ KJ (4 K cal) mol}^{-1} \approx$ ، حيث إنه في المركب الأخير لا يحصل تأثير متبادل بين الكثرونات الروابط الثنائية .

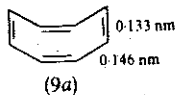
وختلافاً لما هي الحال في البنزن ، فإن حرارة هدرجة سيكلو أوكتا ترائن (9) إلى سيكلو أوكتان (10) هو $410 \text{ KJ (98 K cal) mol}^{-1} -$ ، بينما تبلغ حرارة هدرجة سيكلو أوكسين (11) $96 \text{ KJ (23 K cal) mol}^{-1} -$



$$\Delta H = -410 \text{ kJ (-98 kcal) mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -96 \text{ kJ (-23 kcal) mol}^{-1}$$

ويكون الفرق بين ΔH للمركب (9) و $4 \times \Delta H$ للمركب (11) سالباً مساوياً $26 \text{ KJ (-6 K cal) mol}^{-1}$: فسيكلوهكساترائن ، خلافاً للبنزن ، لا يبدي ثباتاً مميزاً عند مقارنته مع البوليئين الحلقي الافتراضي الموافق ، وهو في حقيقة الأمر يتصف بعدم ثبات ضئيل ، أي إنه ليس عطرياً . ولو تأملنا هذا النقص في الخاصية العطرية للمركب (9) لوجدنا أنه غير مفاجئ بالنسبة إلى التداخل الحلقي للمدارات p والذي يتطلب أن يكون هذا المركب مستوياً ذا زوايا رابطة C — C — C مساوية 135° ، مما يؤدي إلى حدوث توتر حلقي ناتج من انحراف زوايا ذرات الكربون المهجنة sp^2 عن القيمة النظامية 120° ويستطيع المركب أن يتخلص من هذا التوتر بتجمد حلقاته ، والذي يتم على حساب تصحيطه بامكانية التداخل الكلي للمدارات p ولقد تأكد حدوث مثل هذا التجمد عند دراسة سيكلو أوكتا ترائن بأشعة X ، والتي أظهرت أن لهذا المركب بنية تشبه الدلو (9a) (tub) تحتوي على روابط كربون — كربون [$0.133 \text{ nm (1.33 \text{ \AA})}$] ، وأحادية [$0.146 \text{ nm (1.46 \text{ \AA})}$] متناوبة .



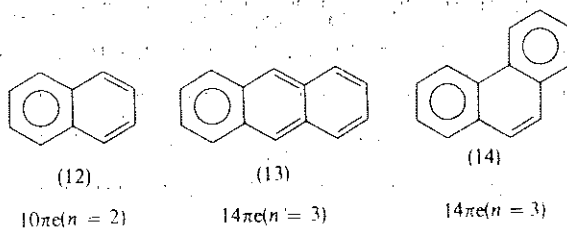
وسندرس فيما يلي الشروط اللازمة لكي يكتسب البوليئين الحلقي خواص عطرية ؛ تدعى كمية الطاقة التي تجعل من البنزن أكثر ثباتاً من سيكلوهكساتريين الافتراضي بطاقة الثبات ،

إلا أن التسمية الأكثر شيوعاً هي طاقة عدم التوضع وهذا هو الأمر الذي يطرح تساؤلاً عن مهمة عدم توضع الالكترونات 6π في البنزين في الثبات الكبير لهذا المركب . أما اصطلاح طاقة الطنين ، فعلى الرغم من استعماله استعمالاً واسعاً ، إلا أنه غير مرضٍ ، فهو يشير إلى حالة يمكن أن يكون هناك فيها تحول سريع بين بنية وأخرى ، كبنيتي كيكوليه مثلاً ، مما يعطى تصوراً مغلوطاً عن الحالة الحقيقية للمركب (انظر الفقرة 1.3.7) .

إن من الشروط الضرورية لكي يكتسب البوليثن الحلقي الثبات العطري والخواص العطرية مايلي :

- (a) أن تكون الجزيئة مستوية لكي تسمح بحدوث التداخل الحلقي للمدارات P .
 (b) وأن تكون كل المدارات الرابطة مملوءة بصورة كاملة .

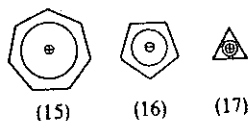
وهذا الشرط الأخير يتحقق في الحمل الحلقية الحاوية $2 + 4n$ الكترونات - π^* (قاعدة هيوكل) . فمن أجل معظم المركبات العطرية (مشتقات البنزن) ، تكون $n = 1$ ، وعدد الالكترونات الضروري للملء 6 الكترونات . وفي الفتالين (12) حيث إن $n=2$ ، ولذا فإنه يلزم 10 الكترونات π طاقة عدم التوضع $61 \text{ K cal mol}^{-1}$ (255 KJ) . أما في الانتراسين (13) والفينانترين (14) حيث إن $n = 3$ ، فيلزم 14 الكترونات π ، أما طاقة عدم التوضع فتساويان 84 Kcal mol^{-1} (252 KJ) و 91 Kcal mol^{-1} (380 KJ) على الترتيب .



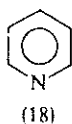
وعلى الرغم من أن هذه الموارد ليست أحادية الحلقة كالبنزن ، ولا تنطبق عليها قاعدة هيوكل انطباقاً دقيقاً فإن إدخال الروابط غير الحلقية ، والمؤدية إلى تكون مركبات ثنائية وثلاثية الحلقة ، يؤدي إلى تأثير غير قوي في عدم توضع الالكترونات π على الجملة الحلقية المؤلفة من 10 أو 14 ذرة كربونية .

* يحتوي سيكلوهكساتتراين على 8π الكترون ($n = 2$ ، $4n$) ، وقد وجد سابقاً أن هذا المركب ليس عطرياً (انظر الفقرة 1.3.6) .

وقد عرفت أيضاً بنى عطرية مشابهة تكون فيها الجملة الحلقية الثابتة ايوناً ، ككاتيون سيكلو هيتا تريثيل (الترويليوم) (15 ، انظر الفقرة 5.2) ، وأنيون سيكلو بنتا ديثيل (16) ، انظر الفقرة (10.2) ، وكلاهما يحتويان على 6 الكترونات π (حيث إن $n = 1$) . وكذلك فإن لكاتيون سيكلو بروبنيل (17) ، انظر الفقرة 5.2) خواص عطرية فهو يحتوي على الكترونين π (حيث إن $n = 0$) :



ولكي يكون المركب عطرياً فليس من الضروري أن تكون بنيته الحلقية مكونة من ذرات كربونية فقط ، فالبيريدين مثلاً (18) ، انظر الفقرة 6.9) حاو ذرة آزوت في حلقتة كما أنه يحتوي على 6 الكترونات π ($n = 1$) ، ولذلك فهو عالي الثبات كالبنزن :



وثمة معيار تجريبي مفيد للتأكد من الخواص العطرية ، بالإضافة إلى ما ذكر سابقاً ، وهو موضع إشارات ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرات كربون الحلقة في طيف الطنين المغناطيس النووي (ط . م . ن) * . ويرتبط الموضع الذي تظهر عنده إشارة ذرة الهيدروجين في طيف (ط . م . ن) بطبيعة ذرة الكربون (أو أي ذرة أخرى) التي يرتبط بها الهيدروجين ، أي ترتبط بالوسط المحيط بذرة الكربون . وهكذا فإن إشارة البروتون في سيكلو أوكنا تترائن تظهر عند τ 4.32 وهو الموضع الذي تظهر عنده إشارة البروتونات في البوليينات الحلقية غير العطرية ، بينما تظهر إشارة بروتونات البنزن عند τ 2.8 ، وقد وجد أن هذه الإشارة مميزة لبروتونات المركبات العطرية .

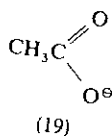
* ويمكن الاطلاع على الاستعمالات المفيدة لطيف ط . م . ن (أو غيرها) في الكيمياء العضوية في المرجع التالي :

Williams, D.H and Fleming , I. Spectroscopic Methods in organic Chemistry, Mc Graw - Hill, 2 nd Edition , 1973 .

1.3.7 الشروط الضرورية من أجل عدم التموضع

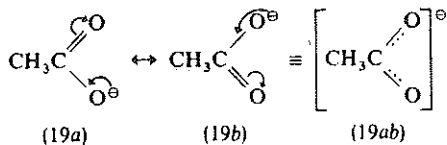
CONDITIONS NECESSARY FOR DELOCALISATION

إن صعوبة إيجاد تمثيل مقنع لارتباط ذرات الكربون في البنزن ، تثبت لنا أن الطريقة الاعتيادية المتبعة في كتابة الروابط بين الذرات ، من حيث هي روابط أحادية أو ثنائية أو ثلاثية ، حاوية الكترولين أو أربعة أو ستة على الترتيب ، هي طريقة غير كافية ، إذ إن بعض الروابط تحتوي على أعداد أخرى من الالكترونات (وقد يوجد بينها أعداد كسرية) . ويبدو ذلك واضحاً جداً في مثال انيون الايتانوات (الاسيات) (19) .



وتمه شيء مخالف للصيغة المذكورة سابقاً ، فقد أظهرت الدراسة البلورية بأشعة - X ، أن ذرتي الأكسجين ليستا متميزتين ، وأن طولي الرابطين كربون - أكسجين متساويان ، أي إن الرابطين يحويان العدد نفسه من الالكترونات .

ولقد أدت هذه الصعوبات في تمثيل الجزئيات ، التي لا يمكن كتابة بنية كلاسيكية وحيدة لها ، إلى اتفاق على تمثيلها ببنتين كلاسيكيتين أو أكثر ، يطلق عليها اسم البنى القانونية ، وهي مرتبطة مع بعضها بسهام ذات رأسين (↔) . أما الطريقة التي يتم بها اشتقاق إحداها من الأخرى فيشار إليها غالباً بأسهم منحنية ، حيث يشير ذنب السهم إلى الموضع الذي يتحرك منه الزوج الالكتروني ، أما رأس السهم فيشير إلى الموضع الذي ينتقل إليه * :



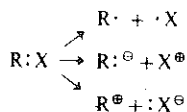
* ومن الآن فساعدنا سنكتب الصيغ القانونية، 19 a و 19 b مثلاً، مرتبطة ببعضها بسهم مزدوج الرأس ولكن دون أسهم منحنية . إذ تستعمل هذه الأسهم المنحنية لتشير فقط إلى الحركة الحقيقية للأزواج الالكترونية ، أي خلال التكون والتحطم الفعليين للروابط في أثناء سير التفاعل .

ويجب أن يكون واضحاً أن انيون الايتانوات لا يملك بنيتين ممكنتين تتحول إحداها إلى الأخرى بسرعة بل يملك بنية واحدة حقيقية (19ab) ، يمكن أن تعددهجينا ، في حين أن البنى القانونية الكلاسيكية (19 a) و (19b) أقل دقة في تمثيل البنية الحقيقية للمركب .

وعند النظر في مسألة عدم التوضع وتمثيله بمساعدة بنيتين كلاسيكيتين أو أكثر ، يصبح الاهتمام بتحديدات معينة ضرورياً . ويمكن القول بشكل عام ، إنه كلما كان عدد البنى القانونية التي يمكن كتابتها لمركب ما أكبر ، كانت درجة عدم تموضع الالكترونات ، لذلك ، أكبر ، وكان المركب المدروس أكثر ثباتاً ، غير أن هذه البنى يجب ألا تختلف عن بعضها اختلافاً كبيراً من حيث مستوي الطاقة ، إذ إن البنية ذات الطاقة الأعلى تقدم مساهمة أقل في البنية الهجينة ، فلا تساهم عملياً في تكوينها . ولقد لوحظ التأثير المثبت ، ولا سيما عندما يكون للبنى مستوي الطاقة نفسه ، كما في (19 a) و (19 b) . وكذلك يمكن كتابة البنى ذات الشحنات المنفصلة (انظر الفقرة 1.5.2) على شكل صيغ قانونية ، ولكنها عند توفر شروط متعادلة ستميز بطاقة أعلى بالمقارنة مع البنى التي لا يحصل فيها مثل هذا الفصل للشحنات ، ولذلك فإنها ستقدم مساهمة أقل في تكوين البنية الهجينة . إن جميع البنى التي يمكن كتابتها يجب أن تحتوي على العدد نفسه من الالكترونات المتزاوجة ، كما يجب على جميع الذرات المكونة للجزئية أن تشغل المواضع نفسها بالنسبة إلى بعضها بعضاً في كل البنى القانونية . لكي يكون عدم التوضع ذا أهمية ينبغي لجميع الذرات المرتبطة مع المراكز غير المشبعة أن تقع في مستوى واحد أو ألا تحيد عنه كثيراً . ولقد نوقش (في الفقرة 1.6) بعض الأمثلة التي يكون فيها عدم التوضع وما يرتبط به من ثبات غير ممكن عملياً نتيجة للعوائق الفراغية .

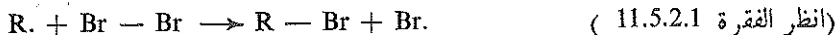
1.4 تحطم الروابط وتكونها THE BREAKING AND FORMING OF BONDS

يمكن أن يحدث تحطم الرابطة المشتركة بين ذرتين بإحدى الطرائق التالية :

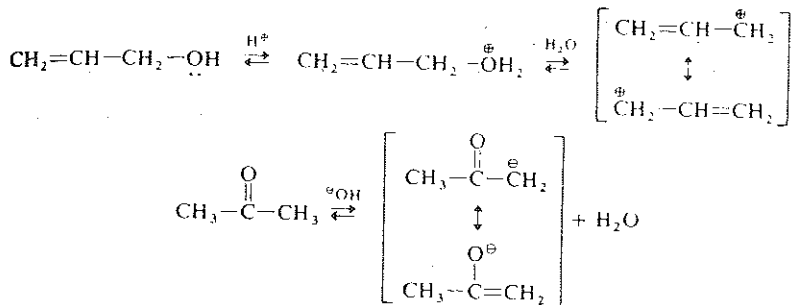


ففي الحالة الأولى تنفصل الذرتان عن بعضهما بعضاً ويحتفظ كل منهما بالكترون واحد ، ويتكون نتيجة لذلك جسيمات ذات فعالية كبيرة تدعى بالجذور . وتعزى هذه الفعالية العالية للجذور إلى احتوائها على الكترون . ويدعى هذا النوع من التفاعلات بالانشطار المتجانس للرابطة . أما في الحالتين الأخرين فيمكن إحدى الذرتين أن تحتفظ عند الانشطار بكلا الالكترونين في الوقت نفسه الذي لا يبقى فيه أي الكترون عند الذرة الأخرى ، ونتيجة لذلك تظهر أيونات سلبية وأيونات إيجابية

على الترتيب . فإذا كانت الذرتان R , X غير متماثلتين ، فإن الانشطار يمكن أن يحصل وفق إحدى هاتين الطريقتين ، المشار إليهما في المخطط الوارد سابقاً ، وذلك حسبما يحفظ R أو X بالزوج الإلكتروني ويدعى هذا التفاعل بالانشطار غير المتجانس . ومن الواضح أن تكون الروابط المشتركة يمكن أن يتم بألية معاكسة لإحدى هذه التفاعلات المذكورة ، وذلك بهجوم الجذور أو الأيونات المتكونة في بداية العملية على جسيمات أخرى :



وتتكون مثل هذه الجذور أو الأزواج الأيونية على هيئة مركبات وسطية فعالة في عدد كبير من التفاعلات العضوية كما سيتوضح فيما بعد . إن التفاعلات التي تجري بمشاركة الجذور تتم في الطور الغازي ، وفي محاليل المذيبات غير القطبية ، وبفعل الوسائط كالضوء ، أو بإضافة جذور أخرى (انظر الفقرة 11.1) . أما التفاعلات المتضمنة ظهور أيونات وسطية فإنها تجري بسرعة في محاليل المذيبات القطبية ، وذلك نتيجة للسهولة الكبيرة التي يحصل فيها فصل للشحنات ، وكذلك بفضل ثبات الأزواج الأيونية المتكونة بفعل الاستحلال . يمكن أن تعد كثيراً من هذه الوسائط الأيونية حاملة شحنتها على إحدى ذرات الكربون ، على الرغم من أن الأيون مثبت نتيجة عدم تموضع الشحنة ، ثباتاً كبيراً أو صغيراً ، بين ذرات الكربون الأخرى أو ذرات العناصر الأخرى .



فإذا حملت ذرة الكربون في الجزيئة شحنة موجبة ، سميت الجزيئة عندئذ أيون الكاربونيوم ، أما إذا كانت الشحنة التي يحملها الأيون سالبة ، فتسمى عندئذ بالكاربانيون . ويمكن أن تظهر هذه الأيونات على هيئة مركبات انتقالية فقط ، وتتواجد عادة بتراكيز منخفضة جداً ، وبالرغم من ذلك فإنها ذات أهمية كبيرة في مراقبة سير التفاعلات التي تظهر فيها .

إن الأنواع الثلاثة المذكورة، الجذور وايونات الكربونيوم والكاربانيونات تصادف غالباً في كل المراحل الوسطية الآتية التي يكون فيها الكربون هو المركز الفعال . وهناك أنواع أخرى من القسيمات تمتاز بنقص الكروني وهي الكربينات : R_2C (انظر الفقرة 9.8). كما أن هناك البنزينات (انظر الفقرة 6.10.3).

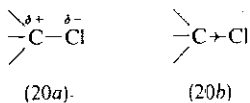
1.5 العوامل المؤثرة في جاهزية الالكترونات

FACTORS INFLUENCING ELECTRON - AVAILABILITY

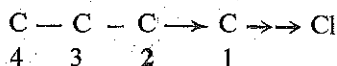
يمكن القول على ضوء ما ذكر من قبل ، إن أية عوامل تؤثر في الجاهزية النسبية للالكترونات (أي الكثافة الالكترونية) في روابط أو ذرات معينة في مركب ما ، يجب أن تبدي تأثيراً قوياً في فعالية المركب عند تفاعله مع كاشف ما . فمثلاً يمكن للموضع ذي الكثافة الالكترونية العالية أن يخضع لهجوم الايون $-OH$ بصعوبة كبيرة ، أو أن مثل هذا الهجوم لا يحصل أبداً . بينما يتعرض الموضع ذو الكثافة الالكترونية المنخفضة لهجوم هذا الايون بسهولة . ويلاحظ عكس ذلك في حالة الجسيمات المشحونة إيجاباً . وقد درس عدد من هذه العوامل في الوقت الحاضر .

1.5.1 التأثيرات التحريضية Inductive effects

نجد في حالة الرابطة المشتركة الأحادية بين ذرتين مختلفتين ، أن الزوج الالكتروني المكون للرابطة لا يتوضع توضعاً متساوياً بين الذرتين ، بل يلاحظ دوماً انزياح قليل في اتجاه الذرة الأكثر كهربية . ففي حالة كلوريد الألكيل (20) مثلاً تكون الكثافة الالكترونية مرتفعة بعض الشيء عند ذرة الكلور بالمقارنة مع ذرة الكربون ، حيث إن ذرة الكلور هي الذرة الأكثر كهربية ويمكن تمثيل ذلك بالصيغتين الكلاسيكيتين (20a) و (20b) :



فإذا ارتبطت ذرة الكربون المرتبطة أيضاً بذرة الكلور ، بذرات كربون أخرى فيمكن لهذا التأثير أن ينتقل إلى أبعد من ذلك :



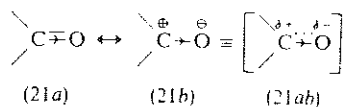
ويؤدي الجذب الجزئي للإلكترونات الرابطة كربون - كلور من ذرة الكلور إلى بعض النقص الإلكتروني عند ذرة الكربون C_1 ، وهذه الأخيرة تستعيد أيضاً توازنها بجذب الإلكترونات من الرابطة الثانية σ (بين C_2 و C_3) ، وهكذا على طول السلسلة . غير أن تأثير C_1 في C_2 أقل من تأثير ذرة الكلور Cl في C_1 . ويتخامد هذا التأثير تخامداً سريعاً في السلسلة المشبعة ، فتصعب ملاحظته بعد C_2 .

وأكثر الذرات والزممر المرتبطة بذرة الكربون يبدي مثل هذا التأثير التحريضي في الاتجاه نفسه كما هي الحال في ذرة الكلور ، وهي بسبب كهرسليتها الكبيرة بالنسبة إلى ذرات الكربون فإنها تجذب الإلكترونات منها . ويستثنى من ذلك الزممر الألكيلية التي تعد مانحة للإلكترونات* . وعلى الرغم من أن تأثيرها التحريضي يبدو ضعيفاً نوعاً ما ، من الناحية الكمية ، فإنه يعد مسؤولاً عن زيادة أساسية الشادد عند استبدال ذرات الهيدروجين فيه بزممر ألكيلية (انظر الفقرة 3.2.2) ، وهو يوضح كذلك توضيحاً جزئياً السبب في أن ذرات الهيدروجين في الحلقة العطرية لتمثيل البنزين (تولون) تستبدل استبدالاً سهلاً أكثر مما هو في البنزين نفسه (انظر الفقرة 6.7.1.2) .

وتؤدي جميع التأثيرات التحريضية إلى استقطاب الجزئية في حالتها الأرضية ، ولذلك فهي تغير الخواص الفيزيائية للمركب ، ولا سيما عزم ثنائية القطب فيه .

1.5.2 التأثيرات الميزوميرية (الترافقية) effets (Mesomeric (conjugative)

تنشأ هذه التأثيرات نتيجة لإعادة توزيع الإلكترونات في الجمل غير المشبعة ولا سيما في المترافقة منها ، وذلك بمشاركة مداراتها π . فخواص الزممر الكربونيلية مثلاً (انظر الفصل 8) لا يمكن تمثيلها ، تمثيلاً كاملاً ، إلا بالصيغة الكلاسيكية (21a) ، ولا بالصيغة الثنائية القطبية (21 b) ، التي يمكن اشتقاقها بانزياح الإلكترونات π .

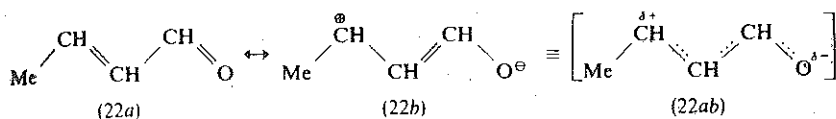


فالبنية الحقيقية لزمرة الكربونيل تعد بينية ، أي هجيناً (21 ab) ، لجميع البنى القانونية الممثلة لهذه

* إن الذرات المعدنية في الكيل الليثيوم وكواشف غرينيارد ، وهي مركبات ذات روابط مشتركة ، تعد مانحة للإلكترونات ، وتؤدي نتيجة لذلك إلى ذرات كربون مشحونة سلباً في كل من الحالتين : $R \leftarrow Li$ و $R \leftarrow MgHal$. (انظر الفقرة 8.4.1) .

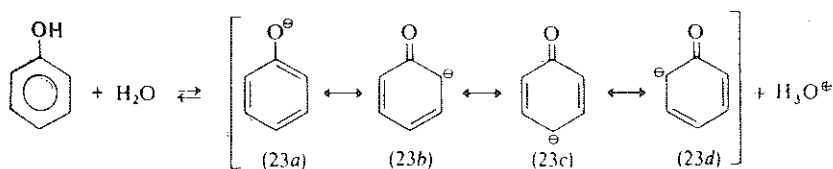
الزمرة (21 a) و (21 b). وهناك أيضاً تأثير تحريضي ، كما هو واضح في (21 ab) إلا أنه أقل كثيراً من التأثير الميزوميري ، إذ إن انزياح الإلكترونات σ أقل كثيراً من انزياح الإلكترونات π .

فإذا كانت الزمرة $C = O$ مترافقة مع الزمرة $C = C$ ، فإن الاستقطاب المنوه به سابقاً ينتشر انتشاراً بعيداً باستخدام الإلكترونات π ، كما في المثال (22) :

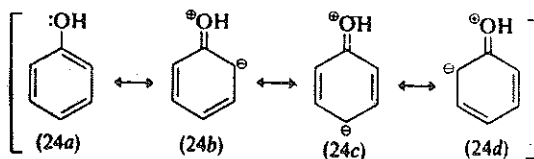


ويحصل عدم التموضع (انظر الديتات-3,1 في الفقرة 1.3.5) حصولاً يؤدي إلى حدوث نقص الكتروني عند ذرة الكربون C_8 ، كما هي الحال عند ذرة الكربون C_1 في المركب الكربونيلي البسيط . إن الاختلاف بين هذا الانزياح الإلكتروني خلال الحملة المترافقة (أي التأثير الميزوميري أو التأثير الترافقي) وبين التأثير التحريضي في الحملة المشبعة ، يتلخص في أن التأثير الميزوميري لا يتخامد خلال السلسلة تخامداً سريعاً ، كما هي الحال في التأثير التحريضي .

إن ثبات الحملة نتيجة عدم تموضع الشحنات الموجبة أو الشحنات السالبة ، والذي يتم بمساهمة المدارات π ، يعد عاملاً أساسياً في تكون الأيون (أنظر الفقرة 3.1.2) . ونأخذ على سبيل المثال ثبات أيون الفينوكسيد (23) ، الذي يحصل نتيجة لتوزيع الشحنة بمشاركة المدارات π في الحلقة العطرية . وبعد هذا التأثير مسؤولاً مسؤلاً كبيرة عن الخواص الحمضية للفينول (انظر الفقرة 3.1.2) :



ويحدث عدم تموضع ظاهري مماثل في حالة الفينول غير المتشرد (24) ، وذلك على حساب زوج الإلكترونات غير الرابط في ذرة الأكسجين ،



غير أنه في هذه الحالة يحدث انفصال للشحنة ، مما يجعل تأثير مثل عدم التوضع هذا في ثبات الفينول أقل مما هو عليه في ايون الفينوكسيد الذي لا يحصل فيه مثل هذا الانفصال في الشحنة .

وبصورة مشابهة للتأثير التحريضي ، فإن التأثير الميزوميري يسبب استقطاباً دائماً في الحالة الأرضية للجزيئة ، ولذلك فهو يعكس على الخواص الفيزيائية للمركبات التي يحدث فيها . يتلخص الاختلاف الجوهري بين التأثيرات التحريضية والتأثيرات الطينية في أن الأولى تعد مميزة تمييزاً رئيساً للزمر أو المركبات المشبعة ، بينما تظهر الثانية في المركبات غير المشبعة ، ولا سيما المترافقة منها . والتأثيرات التحريضية ترتبط دوماً بالكروونات الروابط σ بينما ترتبط التأثيرات الميزوميرية بوجود الروابط والمدارات π . ويقتصر فعل التأثيرات التحريضية على مسافات ليست كبيرة نسبياً في السلاسل المشبعة ، بينما تستطيع التأثيرات الميزوميرية أن تنتشر منتقلة من إحدى نهايتي الجزيئات الكبيرة نسبياً إلى النهاية الأخرى في حالة وجود الترافق (أي المدارات π غير الت موضعة) .

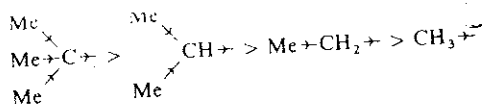
1.5.3 التأثيرات المتغيرة بمرور الزمن - Time - variable effects

لقد حاول بعض الباحثين تقسيم التأثيرات المسببة لاستقطاب الجزيئة في حالتها الأرضية والمؤدية إلى تغير في توزيع الالكترونات إلى نوعين : أحدهما يؤثر عند اقتراب الكاشف المهاجم ، بينما يظهر أثر الآخر في الحالة الانتقالية التي تنتج من الهجوم الأول للكاشف . وقد أطلق على هذه العوامل المتغيرة بمرور الزمن ، قياساً على التأثيرات الدائمة المذكورة سابقاً ، اسم التأثيرات الاندوكتوميرية والالكتروميرية على الترتيب . ويمكن أن تعد مثل هذه التأثيرات على أنها تعود غالباً إلى قابلية الاستقطاب وليس إلى الاستقطاب نفسه ، لأن توزيع الالكترونات يعود ثانية إلى ما كان عليه في الحالة الأرضية للجزيئة المهاجمة ، إذا ما أبعد أي واحد من الكواشف المتفاعلة قبل بدء التفاعل ، أو إذا تفككت الحالة الانتقالية المتكونة فعلاً إلى المواد الأولية ثانية .

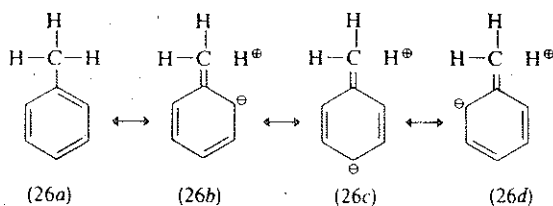
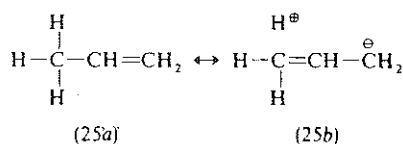
وتعد هذه العوامل المتغيرة بمرور الزمن ، حسب طبيعتها موقفة وليس انعكاسها على الخواص الفيزيائية للمركبات الموافقة ضرورياً طبعاً . وفي معظم الحالات يكون تمييز التأثيرات الدائمة عن التأثيرات المتغيرة بمرور الزمن مستحيلاً من حيث التجربة ، كما لا يمكن تحديد أي جزء من التأثير الحاصل ينتج عن العوامل الثابتة وأي جزء تنسبه العوامل المتغيرة بمرور الزمن . غير أنه يمكن التأكيد على أن اقتراب العامل المهاجم يبدي غالباً تأثيراً عميقاً ، مزيداً من فعالية الجزيئة ومسهلاً بذلك حدوث التفاعل .

1.5.4 مافوق الترافق Hyperconjugation

يتزايد التأثير التحريضي للزمر الألكيلية ، كما هو متوقع ، وفق الترتيب التالي :

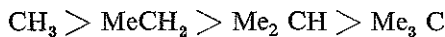


غير أنه إذا اتصلت الزمر الألكيلية مع جمل غير مشبعة ، كالرابطه الثنائية أو الحلقة العطرية مثلاً ، فإن هذا الترتيب يخل . ففي حالة بعض الجمل المترافقة يمكن أن يتغير هذا الترتيب رأساً على عقب . ويعتقد أنه في حالات كهذه تكون الزمر الألكيلية قادرة على إحداث انزياح الالكترونات بآلية مختلفة عن التأثير التحريضي . وقد تيسر تفسير الظواهر الملاحظة وذلك بتوسيع مفهوم الترافق أو التأثير الميزوميري ، وعلى هذا فإن عدم تموضع الالكترونات يمكن أن يحدث كما يلي :

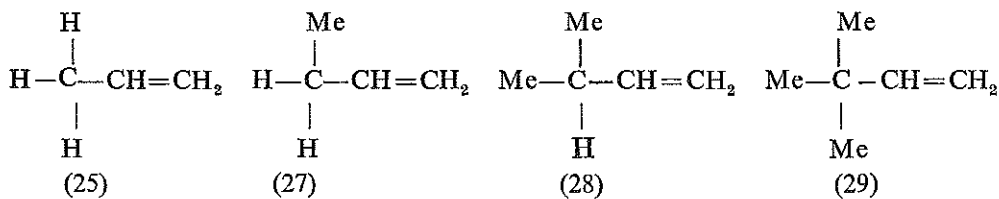


وقد أطلق على هذا التأثير اسم مافوق الترافق وبمساعدة هذا التأثير أمكن بنجاح تفسير عدد من الظواهر غير المفهومة . وتجدر الإشارة هنا إلى أن البروتون في المركبات (25) و (26) لا يصبح حراً ، لأنه إذا انزاح عن الوضعية الأصلية فإن ذلك يؤدي إلى اختلال أحد الشروط الضرورية لحدوث عدم التموضع (انظر الفقرة 1.3.7) .

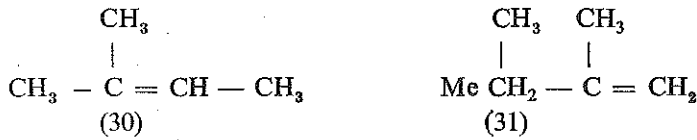
ويعزى سبب انقلاب خواص الزمر السابقة في المنح الالكتروني وجعلها على عكس الترتيب المتوقع :



إلى أن مافوق الترافق يرتبط بوجود ذرات هيدروجين مرتبطة بذرات الكربون α في الجمل غير المشبعة . ولذلك فإن مافوق الترافق الأعظمي يجب أن يلاحظ في حالة الزمرة الميثيلية (25) ، في حين يخفي هذا الأمر في حالة زمرة Me_3C (29) ،



وهكذا فإن تأثير مافوق الترافق يزيد من قدرة الزمرة المثيلية على المنح الإلكتروني في هذه الشروط ويمكننا هذا التأثير كذلك من تفسير الثبات المرتفع للألكينات الحاوية رابطة ثنائية في وسط الجزيئة كما في ايزو بنتن (30) ، حيث يوجد فيه تسع ذرات هيدروجينية - α قابلة للمشاركة في مافوق الترافق ، بينما لايجوي مماكبة (31) سوى خمس من هذه الذرات الهيدروجينية :

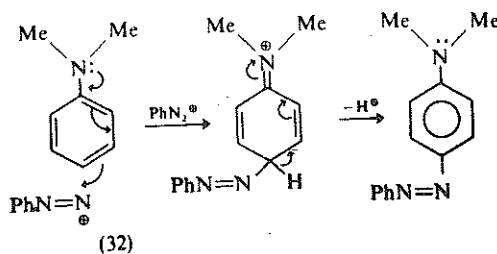


ويمكننا هذا التأثير أيضاً من تفسير التكون المفضل للألكينات الحاوية رابطة ثنائية غير طرفية في التفاعلات التي يرافقتها ظهور روابط ثنائية ، والتي يمكن أن تؤدي إلى كلا نوعي المركبات . كما يمكن أيضاً تفسير التماكب السريع للنواتج الأقل ثباتاً إلى نواتج أكثر ثباتاً .

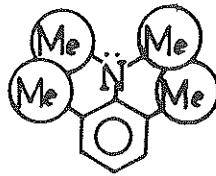
وعلى الرغم من أن مفهوم مافوق الترافق بدا مفيداً في تفسير عدد من الظواهر ، إلا أنه لايمكن تطبيقه تطبيقاً مطلقاً ، ولذلك فهو يحتاج إلى دراسة نظرية أعمق .

1.6 التأثيرات الفراغية STERIC EFFECTS

ناقشنا حتى الآن العوامل التي يمكن أن تؤثر في تركيز الإلكترونات النسبي في روابط مركب ما أو عند ذرات معينة فيه ، وأثر ذلك في فعالية هذا المركب . غير أن تأثير هذه العوامل يمكن أن يتغير أو يلغى تماماً بفعل العوامل الفراغية . وهنا نذكر أن عدم التموضع الفعال الذي يتم بمساهمة المدارات π يمكن أن يحدث فقط في تلك الحالة التي تكون فيها المدارات الذرية P أو π ، والمشاركة في عدم التموضع متوازبة فيما بينها أو قريبة من ذلك . أما إذا كان الأمر خلافاً لذلك فسيصبح حدوث التداخل تداخلاً كافياً مستحيلًا ، مما يمنع حدوث عدم التموضع ولتوضيح ذلك يمكن إجراء مقارنة بين ثنائي ميثيل أنيلين (32) ومشتقاته 6,2- ثنائي ألكيل (33) مثلاً . إن زمرة NMe_2 في (32) المانحة للإلكترونات ، نتيجة احتوائها على زوج الكتروني غير رابط عند ذرة الآزوت ، تتفاعل مع المدارات π غير المتموضعة في الحلقة العطرية مسهلة هجوم كاتيون الديازونيوم PhN_2^+ على الحلقة ، وذلك في تفاعل ازدواج - آزو ، مما يجعل الاستبدال يجري بصورة مفضلة ، عندالموضع بارا (انظر الفقرة 6.7.1.2)

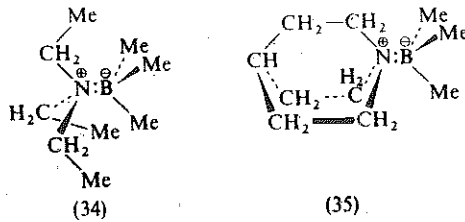


أما المشتق 3,2 - ثنائي متيل (33) فإنه لا يخضع في مثل هذه الشروط لتفاعل الأزواج، على الرغم من أن الزمر المثيلية الداخلة في الجزئية لا تشغل حجماً كبيراً ولا تستطيع أن تمنع ، نتيجة لذلك ، الهجوم على الموضع بارا . ويعزى عدم حدوث تفاعل الأزواج في هذا الموضع ، كما لوحظ تجريبياً ، إلى أن الزمرتين المثيليتين الموجودتين في موضعي الأورتو بالنسبة إلى الزمرة NMe_2 تعيقان الزمرتين المثيليتين المرتبطتين بذرة الآزوت من التوضع في مستوي الحلقة البنزينية نفسه وهذا يمنع كذلك ، المدارات P في كل من ذرة الآزوت وذرة كربون الحلقة المرتبطة بذرة الآزوت من أن تصبح متوازية ، مما يمنع حصول تداخل فيما بينها . وهكذا يصبح التأثير الإلكتروني المتبادل مع الحلقة العطرية معافاً إعاقاً قوية مما يؤدي إلى صعوبة انتقال الشحنة إلى الموضع بارا ، كما لوحظ في حالة المركب (32) (انظر الفقرة (3.2.3) :



(33)

غير أن العامل الفراغي غالباً ما يظهر على شكل عوائق فراغية تقوم فيها حجوم الزمر الوظيفية بأداء مهمة أساسية في تحديد فعالية قسم ما من الجزئية ، وذلك بمنع اقتراب الكاشف من المركز الفعال ، وبإدخال التزاحم إلى الحالة الإنتقالية (انظر الفقرة 2.2.1) ، كما أن فعالية الجزئية لاتتعلق في هذه الحالة بأثر الزمر في توزيع الإلكترونات . ولقد بحثت هذه الظاهرة بحثاً مفصلاً عند دراسة مسألة ثبات المعقدات المتكونة عند تفاعل ثلاثي متيل البور مع عدد كبير من الأمينات . وهكذا فإن المعقد مع ثلاثي متيل أمين (34) غير ثابت ويتشرد تشرداً سهلاً أما المعقد مع كوينوكليدين (35) ، والذي تكون الزمر الاتيلية فيه منجذبة إلى جهة الخلف فلا تعيق الهجوم على ذرة الآزوت ، فيكون ثابتاً جداً .



(34)

(35)

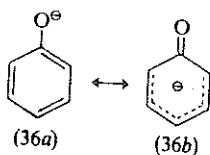
إن الاختلاف في سلوك المركبين لا يعود إلى الاختلاف في امكانية الحصول على الالكترونات

الموجودة في ذرة الآزوت . ويؤكد ذلك الفرق الضئيل جداً في قوة أساسية الأمينين (انظر الفقرة 3.2.4 فانضمام البروتون يرتبط بمنع فراغي ضئيل جداً ، إذا ما قورن بالمنع الفراغي الذي يتجلى عند انضمام الزمرة BMe₃ الكبيرة الحجم نسبياً . إن تفاعلي الأسترة وحلمهة الأسترات هي أمثلة أخرى على تفاعلات تتأثر بالمنع الفراغي (انظر الفقرة 8.6.3) .

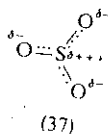
وتجدر الإشارة ، بصورة خاصة ، إلى أن مثل هذه الصعوبات الفراغية ليست إلا حالات حدية ، وأن التأثير الحاسم في سرعة التفاعل يمكن أن تبديه أية عوامل تعيق توجيه الجزيئات المتفاعلة توجيهاً معيناً يسمح لها بالاقتراب من بعضها اقتراباً كافياً . إن عوامل كهذه تساهم مساهمة هامة في التفاعلات التي تحدث في الحمل البيولوجية .

1.7 أنواع الكواشف REAGENT TYPES

تكلمنا حتى الآن على الزمر المانحة للإلكترونات والزمرة المستقبلية لها . والقادرة على الترتيب ، على اغناء أقسام معينة من الجزيئة بالإلكترونات أو لإفقارها . ومن الواضح أن هذه الزمر تؤثر في نوع الكاشف الذي سيتفاعل معه مركب ما تفاعلاً ذا سهولة أكبر . فالمركب الغني بالإلكترونات كأيون الفينوكسيد (36)



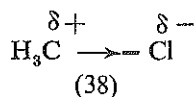
يسمى إلى التفاعل مع الايونات المشحونة إيجاباً ككاتيون الديازونيوم C₆H₆N₂⁺ (انظر الفقرة الفقرة 6.6) ، أو مع جزيئات تمتاز بنقص الكتروني عند ذرة أو موضع فيها ، وهي مع ذلك لاتعد ككاتيونات ، ومثال ذلك ذرة الكبريت في ثالث أوكسيد الكبريت (37) المستعمل في تفاعل السلفنة (انظر الفقرة 6.4) .



مثل هذه الكواشف ، التي تميل إلى مهاجمة المداد (السوبرسترات substrate) عند الموضع

(أو المواضع) ذات الكثافة الالكترونية العالية ، تدعى بالكواشف الالكتروفيلية (أو الالكتروفيلات) .

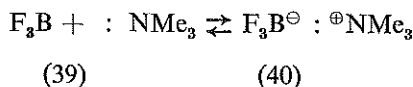
وقد لوحظ عكس ذلك في حالة احتواء الجزيئة على مركز فقير بالالكترونات ، فذرة الكربون في كلورو ميتان (38)



ستخضع خضوعاً أسهل لهجوم الايونات (المشحونة سلباً) مثل OH^\ominus ، CN^\ominus ... الخ ، أو الجزيئات الحاوية ذرة أو موضع فيها غني بالالكترونات ، وهي مع ذلك لاتعد أيونات، ومثال ذلك ذرة الآزوت في النشادر أو الأمينات ، $\text{H}_3\text{N}^\ominus$ أو R_3N . إن هذه الكواشف تميل إلى مهاجمة المداد (السوبرات) عند الموضع (أو المواضع) ذات الكثافة الالكترونية المنخفضة ، أي الموضع الذي تكون فيه شحنة النواة الذرية غير متعادلة تماماً بالالكترونات المدارية . وتدعى مثل هذه الكواشف بالكواشف النوكلوفيلية (أو النوكلوفيلات) .

وتجدر الإشارة هنا إلى أنه لكي يسير التفاعل وفق اتجاه ما فلا بد من حدوث توزع الكتروني غير متناظر فقط ، وعلى الرغم من أن وجود شحنة كاملة يساعد على تسريع التفاعل ، إلا أنه لا يعد ضرورياً . وتتحرض عملية التوزع غير المتناظر المطلوب نتيجة للاستقطاب المتبادل للكاشف المهاجم والمداد (السوبرات) عند اقترابهما من بعضهما بعضاً وهذا هو ما يحدث عند انضمام البروم إلى الايتين مثلاً (انظر الفقرة 7.1) .

ويمكن النظر إلى التفاعلات الالكتروفيلية والنوكلوفيلية كحالة خاصة من التفاعلات الحمضية - الأساسية التي تشملها نظرية لويس ويقوم التعريف الكلاسيكي للحموض والأسس حسب نظرية برونستد على أساس أن الحموض تعد معطية للبروتونات أما الأسس فمستقبلة لها وقد وضع لويس تعريفاً آخر للحموض عدها فيه مركبات قادرة على استقبال أزواج الكترونية . أما الأسس فهي مواد قادرة على إعطاء مثل هذه الأزواج وتحت هذا التعريف ينضوي عدد من المركبات التي لم ينظر إليها سابقاً حسب هذه النظرية الكلاسيكية من حيث هي حموض أو أسس . فثلاثي كلوريد البور مثلاً (39)

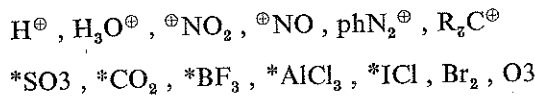


يستقبل الزوج الالكتروني لذرة الآزوت في ثلاثي متيل أمين ، ويتكون نتيجة لذلك المعقد (40) .
ولهذا أطلق عليه اسم حمض لويس .

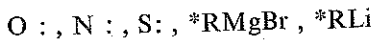
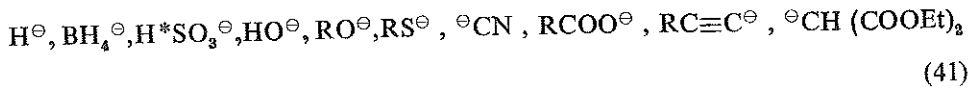
وهكذا تعد الالكتروفيلات والنوكليوفيلات في التفاعلات العضوية مستقبلات أو مانحات للأزواج الالكترونية ، بالترتيب ، إذ أنها تستقبلها من ذرات ما أو تعطىها لذرات أخرى ، وغالباً ماتكون الأخيرة ذرات كربونية . ومن الواضح أن للألكتروفيلات والنوكليوفيلات علاقة بالكواشف المؤكسدة والمرجعة ، إذ إن الالكتروفيلات تستقبل الالكترونات ، أما النوكليوفيلات فتعطيها

وفيما يلي نذكر الألكتروفيلات والنوكليوفيلات الأكثر مصادفة (وقد أشير بنجوم صغيرة إلى الذرات التي تستقبل الالكترونات من المواد (السوبسترات) ، آر الذرات التي تقدم الكترونات له .

الالكتروفيلات :



النوكليوفيلات :



غير أنه ليس واضحاً دوماً أن أي مركب من المركبات المتفاعلة يعد كاشفاً لها مهاجماً أو أياً منها يكون مداداً (سوبسترات) . وهكذا تعد $^{\oplus}NO_2$ و $^{\ominus}OH$ كواشف مهاجمة ، بينما يعد كاربانيون مالونات ثنائي الأثيل (41) عند تفاعله مع هاليدات الألكيل إما من حيث هو كاشفاً مهاجماً أو مداداً وذلك حسب شروط التفاعل . ويجب النظر إلى فعل هاليد الألكيل في الكاربانيون (41) على أنه هجوم الكتروفيلي ، بينما يمكن أن يعد فعل الكاربانيون في هاليد الألكيل هجوماً نوكليوفيلياً دون النظر إلى الكيفية التي يتم وفقها تصنيف التفاعل ، فإن جوهره يبقى دون تغيير .

وهنا يجب ألا ننسى أنه توجد تفاعلات تتم بمساهمة الراديكالات التي تملك ، كما هو معروف ، فعالية عالية ، وهذه التفاعلات ذات حساسية أقل كثيراً لتغيرات الكثافة الالكترونية في المداد إذا ما قورنت مع التفاعلات المؤدية إلى تكون نواتج وسطية ذات طبيعة قطبية . وفي الوقت نفسه فإن التفاعلات الراديكالية حساسة جداً عند إضافة آثار ضئيلة من مواد قادرة على تحرير أو ربط الراديكالات إليها . وسندرس هذه التفاعلات دراسة مفصلة فيما بعد (انظر الفقرة 11.5) .

1.8 أنواع التفاعلات REACTION TYPES

تصنف التفاعلات في أربعة أنواع رئيسة يمكن أن تخضع لها المركبات العضوية .

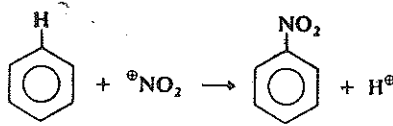
أ - تفاعلات الاستبدال (الإزاحة) .

ب - وتفاعلات الانضمام .

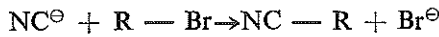
ج - وتفاعلات الحذف .

د - وتفاعلات إعادة الترتيب .

ففي تفاعلات النوع الأول (أ) يحصل الاستبدال ، كقاعدة ، في ذرة الكربون حيث يمكن استبدال ذرة الهيدروجين أو أي ذرة أخرى أو أي مجموعة من الذرات . ويحصل غالباً في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي استبدال لذرة الهيدروجين . وكمثال على ذلك نذكر تفاعل الاستبدال العطري الكلاسيكي (انظر الفقرة 6.1) .

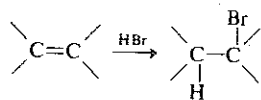


أما في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي فليست ذرة الهيدروجين هي التي تستبدل ، وإنما تستبدل ذرات العناصر الأخرى (انظر مقدمة الفصل الرابع) غالباً ،

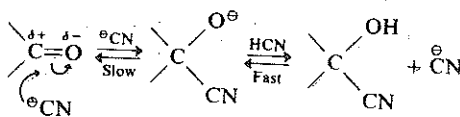


ولكن هناك بعض تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلية التي يحصل فيها استبدال لذرة الهيدروجين انظر الفقرة 6.10.1) . وقد عرفت كذلك تفاعلات استبدال تتعرض بفعل الراديكالات ، كما يحصل عند (هلمجنة) الألكانات ، وتجدر الإشارة هنا إلى أن هذا التفاعل الأخير ليس استبدالاً مباشراً عند ذرة الكربون (انظر الفقرة 11.5.2.1) .

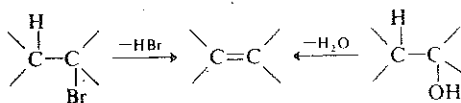
أما تفاعلات الانضمام فيمكن أن تكون الكتروفيلية أو نوكلوفيلية أو راديكالية كذلك حسبما يتعرض التفاعل بالالكتروفيلات أو النوكليوفيلات أو الراديكالات . فالانضمام إلى الرابطة الثنائية كربون - كربون يحدث ، كقاعدة ، إما بالآلية الكتروفيلية وإما الراديكالية . ومثالاً على ذلك يذكر انضمام HBr



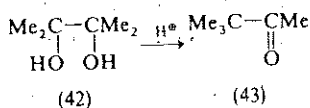
الذي يبدأ بهجوم البروتون H^+ (انظر الفقرة 7.3) ، أو الراديكال $\text{Br}\cdot$ (انظر الفقرة 11.5.1.2) على الرابطة الثنائية . وخلافاً لهذا التفاعل فإن تفاعلات الانضمام إلى الرابطة الثنائية (كربون - أوكسجين) في الألدهيدات والكيونات البسيطة تحدث غالباً بلآلية النوكليوفيلية (انظر مقدمة الفصل الثامن) . ويُعدّ تكون سيان هيدريدات . في HCN السائل أو الذي يتم باستعمال الأسس التي تقوم بمهمة الوسيط ، مثالاً على ذلك •



أما تفاعلات الحذف فتتم بصورة معاكسة لتفاعلات الانضمام ، ويحصل في أبسط الحالات انفصال ذرة هيدروجين ، وذرة أو زمرة أخرى مرتبطة بذرات الكربون المجاورة ، وبلي ذلك تكون الالكينات (انظر مقدمة الفصل التاسع) .



وأخيراً فإن التفاعلات التي يرافقها إعادة ترتيب ، يمكن أن تحدث خلال تشكل وسطيات قد تكون كاتيونات أو انيونات أو راديكالات ، وتجدر الإشارة هنا إلى أن الوسطيات التي تشارك في غالبية تفاعلات إعادة الترتيب تكون إما ايونات كربونيوم وإما جزيئات ذات نقص الكتروني . وفي مثل هذه التفاعلات يمكن أن تجري إعادة ترتيب للهيكل الكربوني في المركب ، كما يحصل عند تحول 3,2 ثنائي متيل بوتان - 3,2 - [ديول بيناكول (42)] إلى 2,2 - ثنائي متيل بوتان - 3 - ون [بيناكولون (43) ، انظر الفقرة 5.4.2.3] .



وتكون مرحلة إعادة الترتيب الفعلية في تحولات كهذه متنوعة عادة بتفاعلات استبدال أو انضمام أو حذف تؤدي أيضاً إلى تكون ناتج نهائي مستقر .

الفصل الثاني

دراسة طاقة التفاعلات وعمر كبيرها وآلياتها

Energetics , kinetics , and the investigation of mechanism

2.1 طاقة التفاعلات :

2.2 حركية التفاعلات .

2.2.1 سرعتها والطاقة الحرة للتفعيل .

2.2.2 وحركيتها والمرحلة المحددة لسرعة التفاعل .

2.2.3 التحكم الترموديناميكي .

2.3 دراسة آلياتها

2.3.1 طبيعة النواتج .

2.3.2 المعطيات الحركية .

2.3.3 استعمال النظائر .

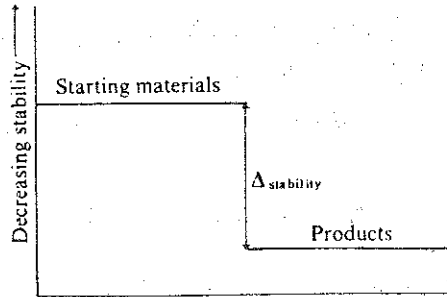
2.3.4 دراسة الوسيطيات .

2.3.5 المعايير الكيمياء - فراغية .

ستعرض في دراستنا لعدد من العوامل الالكترونية والفراغية التي تؤثر في فعالية مركب ما في حالة معينة ، كما ستعرض لأنواع الكواشف التي يمكن توقع هجومها بسهولة على مواضع معينة في المركب المدروس . غير أننا سنتكلم قليلاً على اختلاف هذه العوامل الالكترونية والفراغية من بنية إلى أخرى ، وعن تأثيرها من حيث الطاقة والحركية في سير تفاعل ما وسرعته وهذه العوامل لها أهمية في توضيح المسار الذي يسير وفقه التفاعل .

2.1 طاقة التفاعلات ENERGETICS OF REACTION

عند دراسة تحول المواد الأولية إلى نواتج وهو ما يكون التفاعل العضوي ، فإن أحد الأشياء التي يجب معرفتها معرفة خاصة هو الحد الذي سيسير التفاعل فيه باتجاه النواتج . وتسمى الجمل للتحرك باتجاه حالاتها الأكثر استقراراً ، أي المصحوبة بفرق طاقة كبير . ومعنى ذلك أن النواتج تكون أكثر ثباتاً من التفاعلات حينما يكون فرق الطاقة كبيراً كما يبدو في الشكل 2.1 .



الشكل 2.1

غير أنه من الواضح أن تغير الطاقة البسيط الحاصل عند الانتقال من المواد الأولية إلى النواتج ، والذي يمكن أن يعد حرارة التفاعل ΔH^* ، ليس مقياساً مناسباً للتعبير عن الفرق بين المواد الأولية والنواتج ولذلك فقد وجد غالباً أنه ليس هناك علاقة بين ΔH وثابت توازن التفاعل K . وتمتاز التفاعلات العالية النشر للحرارة بثوابت صغيرة (أي تحول صغير للمواد الأولية إلى نواتج) . أما التفاعلات التي تملك ثوابت توازن كبيرة فتكون ماصة للحرارة (أي تكون انتالبية النواتج أعلى مما هي عليه في المواد الأولية) . ويتضح أن هناك عوامل أخرى بالإضافة إلى الانتالبية يجب الاهتمام بها عند دراسة الثبات النسبي للقسيمات الكيميائية .

وبعد ما سبق ذكره نتيجة للقانون الثاني في الترموديناميك والذي يتعلق تعلقاً أساسياً ، بالاحتمالات وبميل الجمل المنتظمة لكي تصبح غير منتظمة . ويدعى المقدار الذي يقيس درجة عدم انتظام جملة ما بالانتروبية S . وفي سعيها للشروط الأكثر استقراراً ، تميل الجمل باتجاه الطاقة الأكثر انخفاضاً (الانتالبية H) ،

* H هي مقياس للمحتوى الحراري (الانتالبية) لمركب ما . ويكون ΔH مسبوفاً بإشارة (-) ، إذا كان المحتوى الطاقى للنواتج أخفض مما هو عليه في المواد الأولية : وهكذا فإنه عندما يحدث مثل هذا النقصان في الانتالبية فإن التفاعل يكون ناشراً للحرارة .

والانثروبية القسوى (عدم النظام أو الفوضى) . إن مقياس الثبات النسبي لهذه الجمل يتضمن التوفيق بين H و S في علاقة تعطي الطاقة الحرة لجيبس :

$$G = H - ST$$

حيث إن درجة الحرارة المطلقة . ويعطى تغير الطاقة الحرة في أثناء تفاعل ما ، وعند درجة حرارة معينة بالعلاقة التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ولقد وجد أن التغير في الطاقة الحرة في أثناء الانتقال من المواد الأولية إلى النواتج ΔG^\ominus تشير إلى التغير في شروط نظامية ، أي أن الفعالية تساوي الواحد ، أو أن التركيز بالمول يساوي الواحد) ، يتعلق بثابت التوازن K ، من أجل التغير المعطى بالعلاقة

$$-\Delta G^\ominus = 2.303 RT \log K$$

أي يكون انخفاض الطاقة الحرة أكبر (لأن ΔG^\ominus سالبة) عند الانتقال من المواد الأولية إلى النواتج كلما كانت قيمة K أكبر وهو ما يجعل التوازن ينزاح باتجاه النواتج . إن مركز الطاقة الحرة الدنيا يتوافق وموضع التوازن بين المواد الأولية والنواتج . من أجل التفاعل الذي يكون تغير الطاقة الحرة فيه معدوماً ($\Delta G^\ominus = 0$) فإن $K = 1$ وهذا يوافق تحول 50 % من المواد الأولية إلى نواتج . ويدل ازدياد القيم الموجبة لـ ΔG^\ominus على الانخفاض السريع للقيم الكسرية لـ K (العلاقة بينهما لوغاريتمية) وهذا يعني حدوث تحول ضئيل جداً باتجاه نواتج التفاعل ، بينما يدل ارتفاع القيم السابقة لـ ΔG^\ominus على ارتفاع سريع لقيم K . فمثلاً إذا كانت قيمة ΔG^\ominus تساوي $-42\text{KJ}(-10\text{Kcal})\text{mol}^{-1}$ كانت قيمة ثابت التوازن مساوية $10^7 \approx$ ، وهذا يعني حدوث تحول كامل للتفاعل باتجاه النواتج . وهكذا فإن معرفة الطاقة الحرة العيارية للمواد الأولية والنواتج التي قيست من أجل عدد من المركبات العضوية تمكننا من التنبؤ بالمدى المتوقع لتحويل المواد الأولية إلى نواتج .

إن قيمة ΔH من أجل تغير ما يمكن أن تعد مساوية للفرق بين طاقات الروابط في المواد الأولية وطاقات الروابط في النواتج ، وهكذا يمكن التنبؤ تنبؤاً تقريبياً بقيمة ΔH من جداول طاقات الروابط العيارية .

ولا يمكن شرح الانثروبية شرحاً بسيطاً ، إلا أن هناك عدداً من الطرائق الممكنة والتي يمكن أن تكون فيها الطاقة الكلية موزعة على مجموعة من الجزئيات ، كما أن هناك طرائق أخرى يمكن أن تكون فيها طاقة جزيئة أحادية موزعة على حركاتها المختلفة (الانتقالية والدورانية والاهتزازية) ، ويحتمل أن تكون

الحركة الانتقالية أكبر هذه الحركات من حيث مطالها . وهكذا فإنه من أجل التفاعل الذي يحصل فيه ازدياد في عدد الجسيمات الجزئية عند الانتقال من المواد الأولية إلى النواتج .

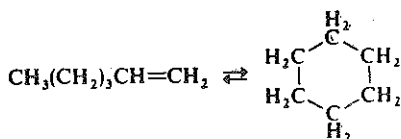


يحتمل ظهور زيادة كبيرة في الانتروبية بسبب ازدياد الحرية الانتقالية . ويمكن أن تكون العبارة $T\Delta S$ - كبيرة لدرجة تتفوق بها على الكمية $+\Delta H$ في التفاعل الماص للحرارة ، مما يجعل قيمة ΔG سالبة ، - والتوازن متزاح باتجاه نواتج التفاعل . أما إذا كان التفاعل ناشراً للحرارة (أي أن ΔH سالبة) فإن ΔG ستكون بالطبع أكثر سلبية ، ويبقى ثابت التوازن K لذلك أكبر . وحيث إن عدد الجسيمات المشاركة في التفاعل يتقص عند الانتقال من المواد الأولية إلى النواتج ، فإنه يحتمل حدوث نقصان في الانتروبية (أي إن ΔS سالبة) ولذلك ،

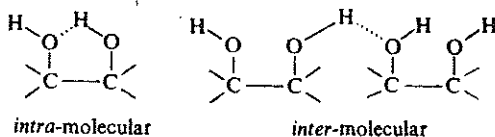
$$\Delta G = \Delta H - (-) T\Delta S$$

وما لم يكن التفاعل ناشراً كافياً للحرارة (حيث تكون ΔH سالبة وكبيرة كبراً كافياً) فإن ΔG ستكون موجبة ، وسينزاح التوازن باتجاه المواد الأولية.

ويمكن أن ترافق تفاعلات التحلق كذلك بنقصان في الانتروبية .



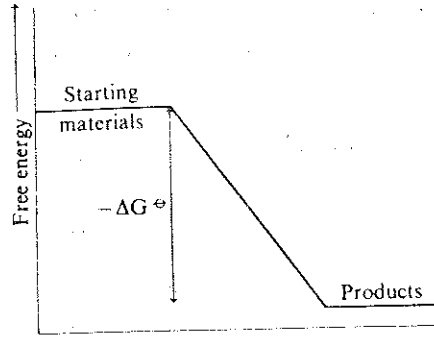
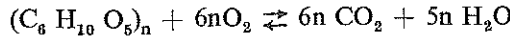
وعلى الرغم من عدم وجود تغير ضروري في الانتروبية الانتقالية ، فإنه يفترض وجود توتر ناتج عن الدوران حول الروابط الأحادية كربون - كربون . يكون الدوران حرراً في السلسلة المفتوحة للمادة الأولية ، بينما يكون مقيداً تقييداً كبيراً في المركب الحلقي . غير أن هذه الانتروبية الدورانية أصغر في حجمها من الأنثروبية الانتقالية التي تتضمنها التفاعلات التي يتناقص فيها عدد القسيمات المشاركة عند تكوين النواتج . وهذه الحقيقة تنعكس في تفضيل الارتباط الهيدروجيني ضمن - الجزيئي على الارتباط الهيدروجيني بين - الجزيئي في 2,1 - ديولات .



يجب ألا نتغاضى عن أن عبارة الانتروبية تتضمن درجة الحرارة (TΔS) ، بينما الانتالبية (ΔH) لا تتضمن ذلك ، وأن مساهماتهما النسبية في تغير الطاقة الحرة يمكن أن تكون مختلفة اختلافاً ملحوظاً من أجل التفاعل نفسه الذي يجري في درجات مختلفة من الحرارة .

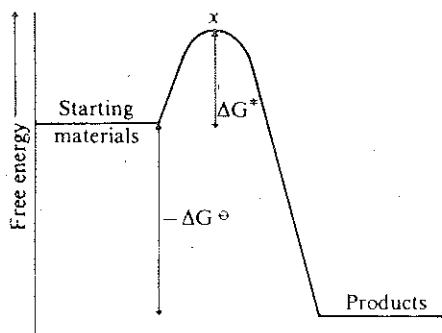
2.2 حركية التفاعل KINETICS OF REACTION

وعلى الرغم من أن القيمة السالبة لـ ΔG^\ominus شرط ضروري لحدوث تفاعل ما حدوثاً كاملاً عند توفر مجموعة من الشروط ، فإن هناك معلومات أخرى ضرورية ، فقيمة ΔG^\ominus لا تنبئنا بأي شيء عن سرعة تحول المواد الأولية إلى نواتج . فمثلاً عند أكسدة السيلولوز



الشكل (2.2)

نجد أن ΔG^\ominus سالبة وكبيرة في قيمتها كبراً يجعل التوازن يتزاح تماماً باتجاه CO_2 و H_2O بينما يمكن قراءة الجريدة (وهي حاوية نسبة عالية من السيلولوز) في الهواء (وحتى في خيمة الأوكسجين) لفترات طويلة دون أن تتلاشى تلاًشياً ملحوظاً متحوّلة إلى نواتج غازية : إن سرعة التحول بطيئة جداً في شروط كهذه على الرغم من قيمة ΔG^\ominus الكبيرة جداً ، وعلى الرغم من ازدياد هذه السرعة في درجات الحرارة العالية . وعلى الرغم من أن ΔG^\ominus سالبة فإن تحول المواد الأولية إلى نواتج ليس مجرد انحدار (الشكل 2.2) ، بل يوجد عموماً حاجز طاقة في طريق التفاعل يجب التغلب عليه (الشكل 2.3) .

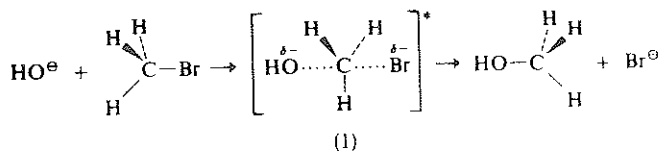


الشكل (2.3)

2.2.1 سرعة التفاعل والطاقة الحرة للتفعيل

Reaction rate and free energy of activation

يوافق موضع x في منحنى الطاقة السابق (الشكل 2.3) التكوين الأقل ثباتاً ، والذي تنتقل المواد الأولية خلاله في أثناء تحولها إلى نواتج ، ويدعى هذا التكوين ، عموماً ، المعقد المفضل أو الحالة الانتقالية ويجب التأكيد على أن ثباتها ضئيل جداً وتتكون خلال عملية ديناميكية ، وهي ليست قسيمة جزيئية منفصلة ، أو وسطية ، يمكن تعقبها أو عزلها عزلاً فعلياً (انظر الفقرة 2.3.4) . ونذكر مثلاً على ذلك الحالة الانتقالية (I) في تفاعل الحلمهة القلوية لبرومو ميثان ، وفي هذه الحالة الانتقالية تبدأ الرابطة HO—C بالتكون في الوقت نفسه الذي تأخذ فيه الرابطة C — Br تتحطم



وعمر ذرات الهيدروجين: الثلاث المرتبطة بذرة الكربون خلال تكوين يجعلها واقعة في مستوى (يشكل مع مستوى الورقة زاوية قائمة) . وسيدرس هذا التفاعل دراسة مفصلة فيما بعد (انظر مقدمة الفصل الرابع) .

ويدعى ارتفاع حاجز الطاقة ΔG^\ddagger (في الشكل 2.3) بالطاقة الحرة للتفعيل (وكلما كان حاجز الطاقة أعلى كان التفاعل أبطأ) ، ويمكن حسابه من عبارتي الانتالبية (ΔH^\ddagger) والانثروبية ($T\Delta S^\ddagger$) :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

إن قيمة ΔH^\ddagger (انتالبية التفعيل) توافق الطاقة الضرورية لتفعيل امتطاط أو حتى تحطيم الروابط ، وهو الأمر الضروري لكي يسير التفاعل المدروس (مثلاً امتطاط الرابطة C-Br في الحالة الانتقالية I) . ولذلك فإن الجزيئات المتفاعلة يجب أن تجلب معها ، إلى أي تصادم ، حداً أدنى من الطاقة لكي يكون التفاعل ممكناً (وتدعى هذه الطاقة غالباً بطاقة التفعيل E_{act} وهي متعلقة بـ ΔH^\ddagger) ، ويعزى الازدياد المعروف جيداً في سرعة تفاعل ما والنتائج عن ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد نسبة الجزيئات ذات الطاقة الأعلى من الحد الأدنى المنوه عنه سابقاً نتيجة لارتفاع درجة الحرارة .

ويمكن حساب قيمة E_{act} لتفاعل ما من قيم ثابت السرعة k والمعين تجريبياً عند درجتين مختلفتين من الحرارة T_1 و T_2 مستعملين عبارة أرينيوس التي تربط k بـ T درجة الحرارة المطلقة :

$$k = A e^{-E/RT} \quad \text{أو} \quad \log_{10} k = -\frac{E_{act}}{2.303 RT} + \log_{10} A$$

حيث إن R ثابت الغازات ($8.32 \text{ Joules} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$) ، و A ثابت التفاعل وهو مستقل عن درجة الحرارة ، ويتعلق بنسبة العدد الكلي للاصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة التي تؤدي إلى النواتج في تحول ناجح . أما قيمة E_{act} فيمكن الحصول عليها عندئذ بيانياً برسم المنحني البياني الذي يمثل تغير قيم $\log_{10} k$ بدلالة $1/T$ ، أو بتحويل المعادلة المذكورة سابقاً إلى

$$\log_{10} k_1/k_2 = \frac{E_{act}}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

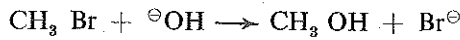
ثم إجراء الحسابات التالية .

أما قيمة ΔS^\ddagger (انتروبية التفعيل) فيتعلق بفوضى الجملة . وهي مقياس لتغير درجة تنظيم ، أو نظام ، الجزيئات المتفاعلة نفسها ، ودرجة توزيع الطاقة في هذه الجزيئات عند الانتقال من المواد الأولية إلى الحالة الانتقالية ، وتتعلق ΔS^\ddagger بالعامل A في معادلة أرينيوس المذكورة سابقاً . وإذا كان تكون الحالة الانتقالية يتطلب درجة عالية من الانتظام فإن الجزيئات المتفاعلة يجب أن تقترب من بعضها بعضاً ، كما أن طاقتها تتركز في روابط معينة مما يسمح بحدوث التحطم النهائي لها . وعندئذ فإن بلوغ الحالة الانتقالية يصحبه نقصان كبير في الانتروبية (الفوضى) ، ومن ثم فإن إمكانية تكونها تتناقص .

* أن الرمز \ddagger يطبق غالباً على بنية ما يشير إلى أنها محاولة تقريبية لتمثيل الحالة الانتقالية (T.S.) .

2.2.2 الحركية والمرحلة المحددة لسرعة التفاعل Kinetics and the rate – limiting step

تعتمد الدراسة التجريبية لقياس سرعة التفاعل على البحث عن السرعة التي يتم عندها اختفاء المواد الأولية و (أو) ظهور النواتج عند درجة معينة (ثابتة) ، كما تتضمن هذه الدراسة ربط هذه السرعة بتركيز إحدى المواد المتفاعلة أو جميعها . ويمكن دراسة التفاعل بعدة طرائق ، فمثلاً يمكن تحقيق ذلك إما بطريقة مباشرة بإزاحة أحد النواتج ومعايرته . وإما بطريقة غير مباشرة وذلك بمراقبة التغيرات اللونية أو الكوندوكتومترية أو الطيفية ، إلخ . ومهما كانت الطريقة المستخدمة ، فإن المرحلة المهمة في تحديد سرعة التفاعل تتضمن ربط المعطيات الحركية بتوابع التركيز المتغيرة ، ويمكن تحقيق ذلك إما بيانياً وإما حسابياً للحصول على نتائج مناسبة . وهكذا فمن أجل التفاعل :

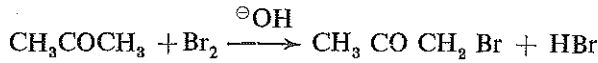


فإنه يسهل إيجاد معادلة السرعة ،

$$\text{Rate (السرعة)} = k [\text{CH}_3 \text{ Br}] [\ominus\text{OH}]$$

حيث إن k ثابت سرعة التفاعل . إن هذا التفاعل كله من المرتبة الثانية ، فهو من المرتبة الأولى بالنسبة إلى $\text{CH}_3 \text{ Br}$ والمرتبة الأولى بالنسبة إلى $\ominus\text{OH}$.

إن مثل هذا التوافق بين الستوكيومترية وقانون سرعة التفاعل غير شائع ، فالأولى لا تقود عموماً إلى الثاني الذي يمكن الحصول عليه تجريبياً فقط . وهكذا فإنه من أجل بروم البروبانول بوجود وساطة أساسية ،



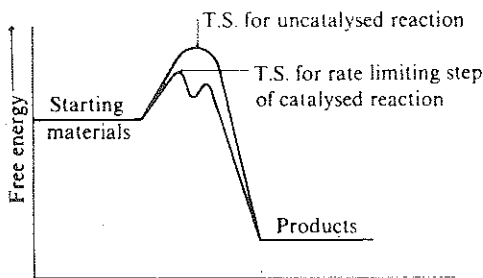
نجد أن معادلة السرعة هي ،

$$\text{Kate (السرعة)} = k [\text{CH}_3 \text{ CO CH}_3] [\ominus\text{OH}]$$

أي أن البروم لم يظهر على الرغم من ظهور $[\ominus\text{OH}]$ (انظر الفقرة 10.5.6). من الواضح أن البروم يجب أن تتضمنه مرحلة ما من مجمل التفاعل وذلك لأنه موجود في الناتج النهائي ، غير أنه ليس ممكناً أن تتضمنه المرحلة التي نقيس سرعتها فعلاً . وهكذا فإن التفاعل كله يجب أن يتضمن مرحلتين على الأقل فأما الأولى (التي نقيس سرعتها) فلا تتضمن البروم ، وأما الثانية فتتضمنه . وفي الحقيقة نجد أن عددًا قليلاً جداً من التفاعلات العضوية تعد أحادية المرحلة كما هو مرسوم في (الشكل 2.3) . ويتضح هذا انضاحاً كافياً من مثال حدي كتكون الهكسامين ،

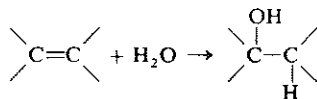
إن معادلة السرعة الموضوعه تجريبياً ستعطينا معلومات عن التسييمات الموجودة والتي تتضمنها المرحلة المحددة لسرعة التفاعل : في الحقيقة نجد أن معادلة السرعة تعين التركيب ، ولا تعين بنية الحالة الانتقالية عند دراسة المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . وهي لاتعطي معلومات مباشرة عن الوسطيات ، أو عن التسييمات التي تتضمنها المرحلة السريعة (وغير المحددة لسرعة التفاعل) والتي تلي المرحلة المحددة لهذه السرعة .

وتتأثر سرعة التفاعل عند تغيير الشروط التي يجري فيها كتغيير المذيب وتغيير بنية المواد الأولية ، ويهمننا أن نعرف: ماهو تأثير مثل هذه التغيرات في ثبات الحالة الانتقالية (مستوي الطاقة الحرة) : إن أية عوامل تسهم في ثباتها تؤدي إلى تكونها تكوناً أسرع ، والعكس صحيح . ومن النادر الحصول على معلومات مفصلة عن هذه الحالات الانتقالية العالية الطاقة : وأفضل ما يمكن الحصول عليه هو أخذ الوسطيات المناسبة كنماذج لهذه الحالات الانتقالية ، ودراسة ماهو الأثر المتوقع لمثل هذه التغيرات فيها . ومثل هذا النموذج ليس بغير معقول ، كما أن الوسطية المتكونة وقتياً في الشكل (2.4) تشبه كثيراً ، من حيث مستوي طاقتها الحرة ، الحالة الانتقالية التي تسبقها ، ويمكن كذلك توقع التشابه بينهما من حيث البنية . ويحتمل احتمالاً كبيراً أن تكون مثل هذه الوسطية أفضل في تمثيل الحالة الانتقالية من المواد الأولية . وهكذا يمكن أن تعد المعقدات - σ (وسطيات وبلانند) المستعملة في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى في الحلقة العطرية نماذج تمثل الحالات الانتقالية التي يمكن أن تعد طلائع تسبق مباشرة تشكل الوسطيات (انظر الفقرة 6.7.1.1) . ويعتمد تأثير الوسيط على زيادة سرعة التفاعل ، وذلك بتأمين طريق بديل يسير وفقه التفاعل ويحتاج إلى طاقة أقل ، ويحصل ذلك غالباً من خلال تكوين ووسطية جديدة أكثر ثباتاً (أقل طاقة) :



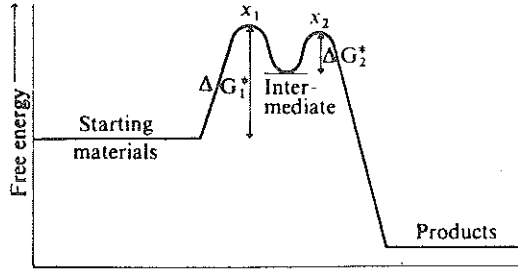
الشكل (2.4)

وهكذا فإن سرعة إماهة الكن ما مباشرة بالماء ،



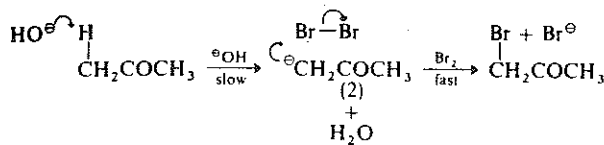


حيث ان فرصة تصادم ست جزئيات من CH_2O وأربع جزئيات من NH_3 في الوقت نفسه معلومة. ولكن حتى لو كانت الستوكيومترية أقل من الحد النهائي ، فإن التفاعلات تكون مركبة وتتألف من عدد من المراحل المتتالية (وتكون عادة تصادمات بين جسيمين) التي تقيس فعلاً أبطأها أي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل — أي عنق الزجاجة في خط تحول المواد الأولية إلى نواتج .



الشكل (2.4)

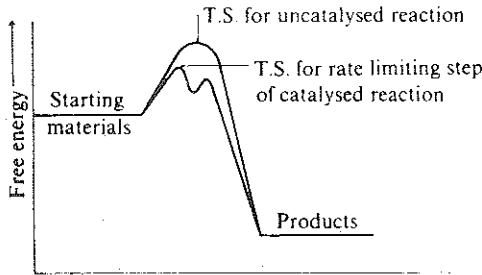
في (الشكل 2.4) تتحول المواد الأولية إلى مركب وسطي ما خلال الحالة الانتقالية x_1 وتتفكك بعدها الوسطية متحوّلة إلى نواتج خلال الحالة الانتقالية الثانية x_2 . وكما يبدو من الشكل السابق فإن تكون الوسطية خلال x_1 يعد المرحلة الأكثر حاجة إلى الطاقة من بين مرحلتي التفاعل ($\Delta G_1^\ddagger > \Delta G_2^\ddagger$) ولذلك فإنها ستكون أكثر بطأً أي إنها المرحلة التي تتمكن بتجاربنا الحركية من قياسها فعلياً. وبلي هذه المرحلة المرحلة الثانية وهي تحول سريع للوسطية إلى النواتج (تحتاج إلى طاقة أقل) ولا تحدد سرعة التفاعل. ويمكن أن يجري تفاعل بروم البروبانون ، المذكور سابقاً ، والذي يتم في شروط معينة وفق نموذج مثالي موافق للشكل (2.4) ، والذي تكون المرحلة البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل فيه انزياح بروتون بواسطة الأساس ليعطي كاربأنيوناً وسطياً (2) ، وينحصر من ثم لهجوم سريع (غير محدد لسرعة التفاعل) من Br_2 ليعطي هو أيضاً بروموبروبانون وايون البروم كنواتج للتفاعل :



يجب التأكيد على أنه بالرغم من أن هذا التفسير هو استنتاج معقول من معادلة السرعة الموضوعة تجريبياً ، فإنه لا يمكن للأخيرة البرهان على هذا التفسير .

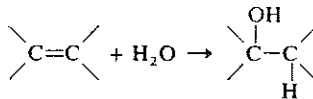
إن معادلة السرعة الموضوعه تجريبياً ستعطينا معلومات عن التسميمات الموجودة والتي تتضمنها المرحلة المحددة لسرعة التفاعل : في الحقيقة نجد أن معادلة السرعة تعين التركيب ، ولا تعين بنية الحالة الانتقالية عند دراسة المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . وهي لاتعطي معلومات مباشرة عن الوسيطيات ، أو عن التسميمات التي تتضمنها المرحلة السريعة (وغير المحددة لسرعة التفاعل) والتي تلي المرحلة المحددة لهذه السرعة .

وتتأثر سرعة التفاعل عند تغيير الشروط التي يجري فيها كتغيير المذيب وتغيير بنية المواد الأولية ، ويهمننا أن نعرف ما هو تأثير مثل هذه التغيرات في ثبات الحالة الانتقالية (مستوي الطاقة الحرة) : إن أية عوامل تسهم في ثباتها تؤدي إلى تكونها تكوناً أسرع ، والعكس صحيح . ومن النادر الحصول على معلومات مفصلة عن هذه الحالات الانتقالية العالية الطاقة : وأفضل ما يمكن الحصول عليه هو أخذ الوسيطيات المناسبة كنماذج لهذه الحالات الانتقالية ، ودراسة ما هو الأثر المتوقع لمثل هذه التغيرات فيها . ومثل هذا النموذج ليس بغير معقول ، كما أن الوسيطية المتكونة وقتياً في الشكل (2.4) تشبه كثيراً ، من حيث مستوي طاقتها الحرة ، الحالة الانتقالية التي تسبقها ، ويمكن كذلك توقع التشابه بينهما من حيث البنية . ويحتمل احتمالاً كبيراً أن تكون مثل هذه الوسيطية أفضل في تمثيل الحالة الانتقالية من المواد الأولية . وهكذا يمكن أن تعد المعقدات - σ (وسطيات ويلاند) المستعملة في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في الحلقة العطرية نماذج تمثل الحالات الانتقالية التي يمكن أن تعد طلائع تسبق مباشرة تشكل الوسيطيات (انظر الفقرة 6.7.1.1) . ويعتمد تأثير الوسيط على زيادة سرعة التفاعل ، وذلك بتأمين طريق بديل يسير وفقه التفاعل ويحتاج إلى طاقة أقل ، ويحصل ذلك غالباً من خلال تكوين وسيطية جديدة أكثر ثباتاً (أقل طاقة) :

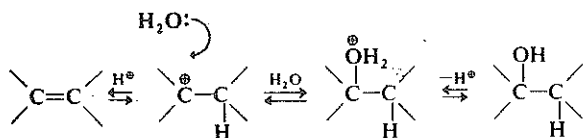


الشكل (2.4)

وهكذا فإن سرعة إماهة الكن ما مباشرة بالماء ،



تجري ببطء شديد جداً ، إلا أنه يمكن زيادتها بوجود وسيط حمضي ، الذي ينشط البرتنة الأولية للألكن إلى وسطية على هيئة ايون كربونيوم . وبلي ذلك هجوم سريع وسهل لجزيئة الماء ، التي تقوم بمهمة كاشف نوكلوفيلي ، على أيون الكربونيوم المشحون إيجاباً ، وأخيراً ينتهي التفاعل بتحرر بروتون يكون قادراً على القيام مرة أخرى بمهمة الوسيط (انظر الفقرة 7.4.2) :



وستناقش فيما بعد مناقشة مفصلة الوساطة الحمضية - الأساسية (انظر الفقرة 3.3) .

2.2.3 التحكم الحركي المنافس للترموديناميكي

Kinetic versus thermodynamic control

في التفاعلات التي يمكن أن تعطي فيها المواد الأولية ناتجين أو أكثر ، كما يحصل عند الهجوم الالكتروفيلي على التسيمة العطرية الحاملة سلفاً لمبادل (انظر الفقرة 6.7) ، فإن النسب التي تتكون وفقها النواتج تتحدد غالباً بالسرعة النسبية لتكوينها : فأما الناتج الأسرع تشكلاً فيكون النسبة الأكبر من مزيج النواتج النهائي ، وهذا هو ما يطلق عليه التحكم الحركي . غير أن هذا ليس هو الملاحظ دائماً ، فإذا كان واحد أو أكثر من هذه التفاعلات عكوساً أو كانت النواتج قابلة للتحويل الداخلي السريع مباشرة في الشروط التي يجري خلالها التفاعل ، فإن تركيب مزيج النواتج النهائي يمكن أن يتحدد بالثبات الترموديناميكي النسبي للجملة التفاعلية ، وليس بسرعة التكون النسبية لنواتج التفاعل المختلفة . وهذا هو ما يدعى بالتحكم الترموديناميكي أو التوازني . وهكذا فقد وجد أن نترجة مثيل بنزن محكومة حركياً ، في حين أن ألكلة المركب نفسه وفق تفاعل فريدل - كرافتس تكون محكومة ترموديناميكياً (انظر الفقرة 6.8) . إن نوع التحكم في تفاعل ما يمكن أن يتأثر كذلك بشروط التفاعل ، فمثلاً تكون سلفنة النفثالين بمحوض الكبريت المركز عند الدرجة 80° محكومة حركياً ، بينما تكون عند الدرجة 160° محكومة ترموديناميكياً (انظر الفقرة 6.9) .

2.3 دراسة آليات التفاعلات* INVESTIGATION OF REACTION MECHANISMS

نادراً ما يمكن الحصول على معلومات بنيوية وطاقية وكيمياء فراغية كافية ووافية عن الطريق الذي

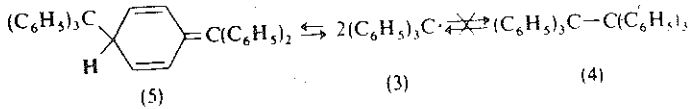
* درس هذا الموضوع نوعياً وبالتفصيل في مرجع آخر لمؤلف هذا الكتاب (البحث عن الطرق التي تسلكها التفاعلات العضوية ، Longman ,1972

يسلكه أي تفاعل كيميائي : فلا توجد آلية من آليات التفاعلات يمكن أن تعد صحيحة دوماً ، إذ أنه لا يمكن جمع معطيات كافية تبين أن بعض الآليات النظرية الممكنة غير متلائمة مع النتائج التجريبية ، أو إن إحدى هذه الآليات أفضل من غيرها في تفسير سير التفاعل .

2.3.1 طبيعة النواتج The nature of the products

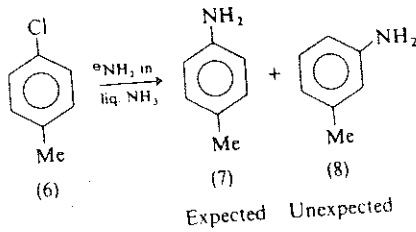
قد يكون معظم المعلومات الأساسية عن تفاعل ما ناتجة من تحديد بنية النواتج المتكونة خلال سير التفاعل ، ثم ربط هذه المعلومات ببنية المواد الأولية . في التفاعلات التي يتكون فيها أكثر من ناتج واحد كما يحصل غالباً في التفاعلات العضوية ، من المفيد كذلك معرفة النسب التي تتكون وفقها النواتج . فمثلاً عند دراسة تفاعل ما يجب أن يكون من بين المعلومات التي تجدر معرفتها أي النواتج يكون حركياً وأياًها يكون ترموديناميكياً (انظر الفقرة 2.2.3) . لقد كان تحقيق ذلك في الماضي أمراً مجهولاً ومتعذراً وذلك بعزل النواتج بطرائق يدوية ، أما الآن فقد أصبح ذلك أكثر سهولة ولا سيما باستعمال الكروماتوغرافيا الغازية — السائلة أو مباشرة بطرائق طيفية .

من المهم تحديد بنية الناتج تحديداً صحيحاً ، لأن التحديد الخاطيء لهذه البنية يؤدي إلى التباس كبير . وهكذا فإن راديكال ثلاثي فنيل متيل الأصفر (انظر المركب 3 في الفقرة 11.1) الذي استحضرت من فعل المعادن في هاليدات ثلاثي فنيل متيل عام 1900 ، يعطي هو أيضاً وبسرعة ديمر عديم اللون (وزنه الجزيئي 486) والذي يفترض منطقياً أن تكون له بنية سداسي فنيل ميثان (4) . ولقد اتضح بعد مرور 70 سنة تقريباً (في عام 1968) أن للديمّر المذكور البنية (5) ، حيث أظهر طيف ط . م . ن . (n.m.r.) لهذا الديمّر أنه يحتوي على هيدروجين واحد غير عطري (انظر الفقرة 1.3.6) :



لقد وجد أن ثمة ملاحظات عديدة حول سلوك (3) وديمّره بدت سابقاً شاذة ، وأصبحت مفهومة الآن .

يمكن أن تكون المعلومات عن نواتج التفاعل مفيدة عندما يكون أحد هذه النواتج غير متوقع . وهكذا فقد وجد أن تفاعل كلورو — 4 — متيل بنزن (بارا — كلورو تولوين ، 6) مع ايون الأמיד NH_2^{\ominus} ، في الأمونيا السائلة (انظر الفقرة 6.11.3) لا يقود فقط إلى 4 — متيل فنيل أمين المتوقع (بارا — تولوين ، 7) بل إلى ناتج آخر غير متوقع هو 3 — متيل فنيل أمين (ميتا — تولويدين ، 8) الذي يكون في الحقيقة هو الناتج الرئيسي .



نتائج غير متوقعة نتائج متوقعة

ويتضح أن الأخير (8) لا يمكن أن يتكون من (6) نتيجة تفاعل استبدال بسيط ، ولعله يمكن أن يتكون إما من (6) خلال طريق مختلف عن (7) ، وإما أنه إذا كان الناتجان يتكونان من خلال وسطية مشتركة ، عندها فإن (7) لا يمكن أن يتكون نتيجة استبدال مباشر .

إن القسم الأكبر من المعلومات حول الطرق التي تسلكها التفاعلات كانت تأتي وما زالت من الدراسات الحركية كما سنرى ، إلا أن تفسير المعطيات الحركية في عبارات آلية (انظر الفقرة 2.2.2) ليس بسيطاً دوماً كما يبدو أول وهلة . وهكذا فإن الجسم المتفاعل الفعال ، والذي يحدد تركيزه تحديداً فعلياً سرعة التفاعل ، يمكن أن يختلف عن الجسم الذي وضع في المزيج المتفاعل لكي يبدأ به التفاعل ، والذي نسعى فعلاً لقياس تغيرات تركيزه . ففي النترجة العظمية مثلاً نجد أن القسيمة الفعالة المهاجمة هي عادة NO_2^+ (انظر الفقرة 6.2) ، إلا أن HNO_3 هو مانضعه في المزيج المتفاعل وهو الذي نقيس تغيرات تركيزه ، والعلاقة بين التسميتين يمكن أن تكون معقدة ، ولذلك يمكن الاستعاضة عنها بالعلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز $[\text{HNO}_3]$. على الرغم من أن التفاعل الأساسي بسيط ، إلا أنه ليس سهلاً استنتاج ذلك من الكميات التي يمكننا قياسها بسرعة .

فإذا كان قد وجد أن حلمهة هاليد الألكيل RHal في وسط مائي تتبع معادلة السرعة ،

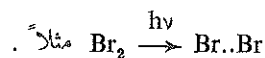
$$\text{Rate} = k_1 [\text{RHal}]$$

فليس ضرورياً استنتاج أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل لا تتضمن مشاركة الماء على أساس أن تركيز الماء $[\text{H}_2\text{O}]$ لا تتضمنه معادلة سرعة التفاعل ، وذلك لأنه إذا استعمل الماء كمذيب فإنه يكون ذا فائض كبير مما يجعل تغيرات تركيزه مهملة إجمالاً فعلياً سواء أشارك في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل مشاركة فعلية أم لا . إلا أنه لو أجريت الحلمهة في مذيب آخر مثل HCOOH واستعمل الماء كنوكليوفيل بتركيز ضئيل جداً فإن الحلمهة تجري عندئذ وفق معادلة السرعة ،

$$\text{Rate} = K_2 [\text{RHal}] [\text{H}_2\text{O}]$$

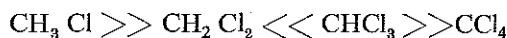
لكن الآلية الفعلية للحلمهة يمكن أن تتغير بتغير المذيب ، بحيث أننا لسنا مضطرين للبحث عما يجري فعلاً في المحلول المائي الأصلي .

يجري القسم الأكبر من التفاعلات العضوية في المحاليل وأن تغيرات ضئيلة في المذيب المستعمل تؤدي إلى تأثيرات مهمة في ، رعات التفاعل وآلياتها . ويحدث ذلك ولا سيما عندما تكون القسميات المشاركة في التفاعل وسطيات قطبية مثل أيونات الكربونيوم أو الكربانيونات التي تعد مكونات لأزواج الكهرونية ، وقسميات كهذه تكون مغلفة بجزيئات المذيب . وهذا يؤثر تأثيراً كبيراً في ثباتها (وفي سهولة تشكيلها) ، كما أنها تتأثر تأثيراً قوياً بطبيعة المذيب المستعمل وتركيبه ، وبصورة خاصة بتقطيبته وقدراته على الاستحلال الأيوني . وعلى العكس فإن التفاعلات التي تتضمن راديكالات (انظر الفقرة 11.1) فإنها أقل تأثيراً بطبيعة المذيب (هذا إذا لم يكن المذيب نفسه قادراً على التفاعل مع الراديكالات) ، إلا أنها تتأثر تأثيراً كبيراً عند إضافة مصادر لراديكالات (البيروكسيدات مثلاً) ، أو مصائد الراديكالات (الكوبونات مثلاً) ، أو بالضوء الذي ينشط التفاعل بإنتاجه الراديكالات بالفعل الكيميائي كما في



إن التفاعل الذي يوجد ، بالدراسة الحركية ، أنه يسير على شكل غير متوقع إما سيراً أسرع وإما أبطأ من التفاعلات الشبيهة التي تجري في شروط متماثلة على مركبات متشابهة بنيوياً ، يتطلب البحث عن مسار مختلف عن المسار العام المقترح من أجل هذه المركبات .

وهكذا فقد وجد أن السرعة الملاحظة للحملة مشتقات الميثان الهالوجينية بالأسس القوية ، والتي تجري في الشروط نفسها تختلف حسب الترتيب التالي



وهذا ما يشير إلى أن ثلاثي كلورو ميثان يخضع لتفاعل الحملة بسلك مختلف عن المركبات الأخرى (انظر الفقرة 9.8) .

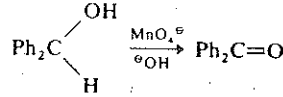
2.3.3 استعمال النظائر — The use of isotopes

من المهم في بعض الأحيان معرفة حدوث تحطم رابطة معينة ، أو عدم تحطمها في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، فإن المعطيات الحركية البسيطة لا يمكنها أن تعلمنا بذلك .

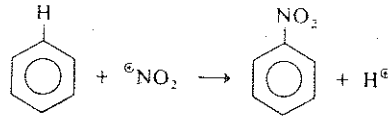
ومثالاً على ذلك أنه إذا كانت الرابطة المقصودة هي C—H فإن المسألة تحل بمقارنة سرعة تفاعل المركب الذي ندرسه ، وذلك في الشروط نفسها ، مع سرعة تفاعل مركب يمثله تماماً تم استبدال الرابطة المذكورة فيه بالرابطة C—D . إن للرابطين الطبيعية الكيميائية نفسها فهما نظيران لعنصر نفسه ، إلا أن تواترهما الاهتزازية ، وبالتالي ، طاقات تشردهما ستكون مختلفة بعض الشيء بسبب الاختلاف في كتلتي الذرتين المدروستين : وكلما كانت الكتلة أكبر كانت الرابطة أقوى . وهذا الاختلاف

في قوة الروابط سينعكس ، بالطبع ، على اختلاف السرعة التي يتم وفقها تحطم الرابطين في الشروط نفسها فالرابطة C—D الأقوى تنحطم تحطماً أبطأ من الرابطة C—H ، ولقد أظهرت الحسابات الميكانيكية - الكوانتية الاختلاف الأقصى بين سرعتين ، $k_H/k_D \approx 7$ ، عند الدرجة 25° .

ففي تفاعل الأكسدة التالي :

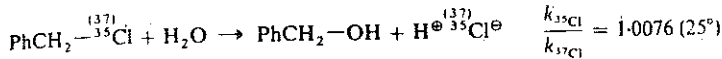
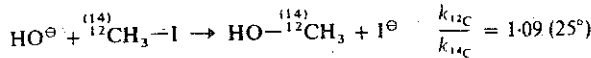


وجد أن Ph_2CHOH يتأكسد بسرعة أكبر مما هي عليه في Ph_2CDOH بـ 6.7 مرات ، ويقال إن مثل هذا التفاعل يبدي تأثيراً حركياً نظيرياً أولياً ، ومن الواضح أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل يجب أن تتضمن تحطم الرابطة C—H . وعلى العكس فقد وجد أن البنزن وسداسي ديبرونزن C_6D_6 يتتجانسان بالسرعة نفسها ، لذلك فإن تحطم الرابطة C—H ، الذي يجب أن يتم في مرحلة ما من مجمل التفاعل ، لا يمكن أن تتضمنه المرحلة المحددة



لسرعة التفاعل (انظر الفقرة 6.2) .

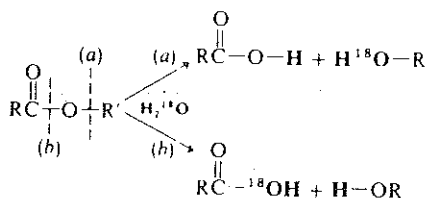
وهناك تأثيرات حركية نظيرية أولية أخرى تتضمن أزواجاً أخرى من النظائر غير الهيدروجين والديتريوم ، ولكن بما أن الفرق بين الكتل النسبية يجب أن يكون أصغر ، فإن قيم هذه التأثيرات ستكون أصغر . وهكذا فقد لوحظ مايلي :



ويجب التأكيد على أن التأثيرات الحركية النظرية قد لوحظت تجريبياً وقيمتها وسط بين القيمة المحسوبة نظرياً وبين الواحد (أي لا يوجد تأثير نظري) ، وهذه التأثيرات مفيدة كذلك إذ إنها تزودنا

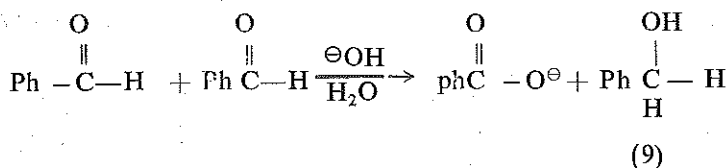
بمعلومات هامة عن تحطم روابط معينة في الحالة الانتقالية .

تستعمل النظائر كذلك في حل المسائل الآلية التي لا تكون حركية . وهكذا فإن الحلمهة المائية للاسترات لإعطاء حمض وكحول يمكن أن تحدث نظرياً نتيجة لتحطم الرابطة الكيل - أوكسجين (الطريق a) ، أو تحطم الرابطة أسيل - أوكسجين (الطريق b) :



فإذا جرى التفاعل في الماء المغنى بنظير الأوكسجين الثقيل ^{18}O ، فإن (a) يقود إلى كحول موشوم بـ ^{18}O وحمض خال منه ، بينما (b) يقود إلى حمض موشوم بـ ^{18}O وكحول عادي . لقد وجد أن أغلب الاسترات تعطي في الحقيقة حمضاً موشوماً بـ ^{18}O ، وهذا ما يشير إلى أن الحلمهة في ذلك، الشروط تجري وفق الطريق (b) الذي يحصل فيه تحطم الرابطة أسيل - أوكسجين (انظر الفقرة 8.6.2) وتجدر الإشارة إلى أن هذه النتائج هي التي تحدث فعلاً ، فلا الحمض ولا الكحول المتكونان قادران بنفسهما على تبادل أوكسجينهما مع الماء الغنى بـ ^{18}O كما قد يتبادر إلى الذهن .

ويستعمل غالباً الماء الثقيل D_2O بأسلوب مماثل . في تفاعل كانيزارو مع البنز ألددهيد (انظر الفقرة 8.2.6.3)



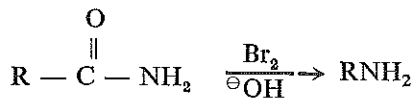
ويبرز سؤال عن المكان الذي أنت منه ذرة الهيدروجين الثانية لترتبط بذرة الكربون في جزيئة فنييل ميتانول (كحول البنزول ، 9) ، هل من المذيب (H_2O) أو من جزيئة بنز ألددهيد الثانية . فقد وجد عند إجراء التفاعل في D_2O أن ذلك لا يؤدي إلى تكوين PhCHDOH مما يؤكد على أن ذرة الهيدروجين الثانية لا يمكن أن تأتي من الماء ، وأنها لذلك يجب أن تتوفر من جزيئة البنز ألددهيد الثانية .

وهناك عدد من النظائر مثل ^3H (T) و ^{13}C و ^{14}C و ^{15}N و ^{32}p و ^{35}S و ^{37}Cl و ^{131}I

إلخ . ، تستعمل كذلك في تزويدنا بمعلومات آلية هامة ، ونظيراً الكربون هما أكثر هذه النظائر فائدة لأنهما موجودان في كل المركبات العضوية . أما الصعوبات الرئيسية التي تقوم في طريق الدراسات التي تستعمل الوشم النظيري فهي : (a) الاصطناع الانتقائي الذي يؤمن دخول الوشم النظيري إلى موضع (أو مواضع) معين في المركب المدروس ، (b) الحسب الانتقائي لنتائج التفاعل لتحديد موضع الوشم ، (c) تقصي الوشم بالنشاط الإشعاعي (مثلاً ^3H , ^{14}C , ^{32}p , ^{35}S إلخ) ، أو بالمطيافية الكتلوية (مثلاً ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O ، إلخ) ، أو بطرق أخرى .

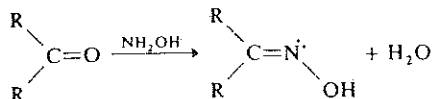
2.3.4 دراسة الوسيطيات The study of intermediates

من أكثر الأدلة التي نحصل عليها حول آلية تفاعل ما وضوحاً ، هو مايزودنا به العزل الفعلي لوسيطية واحدة أو أكثر من المزيج المتفاعل . ففي تفاعل هوفمان (انظر الفقرة 5.6.1) الذي تتحول به الأميدات إلى أمينات ،



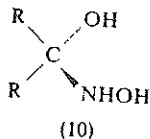
ويمكن ، مع الحذر ، عزل N-برومو أميد ، RCONHBr وأيونه ، RCONBr^\ominus ، وايزوسيانات RNCO ، مما يتيح دراسة جزء ليس صغيراً من مجمل آلية التفاعل . من الضروري بالطبع إثبات أن أي مركب يعزل هو فعلاً مركب وسطي - وليس ناتج نهائي - وذلك بالتأكد من أنه يمكن أن يتحول ، في الشروط النظامية ، إلى نواتج تفاعل عادية بسرعة لا تقل عن سرعة مجمل التفاعل تحت الشروط نفسها . ومن المهم كذلك معرفة أن المركب المعزول يقع حقيقة في المسار المباشر للتفاعل ، وليس مجرد مركب متوازن مع المركب الوسطي الحقيقي .

ومن الشائع جداً استحالة عزل أي وسطيات ، إلا أن هذا لا يعني حتماً أن أيّاً منها لا يتكون ، ويعزى سبب ذلك إلى أنها غير ثابتة وآنية مما لا يسمح بعزلها . ويمكن غالباً إثبات وجودها بقياسات فيزيائية ولا سيما الطيفية منها وهكذا فإنه عند تكون الأوكسيمات بمعالجة عدد من مركبات الكربونيل بالهيدروكسيل أمين (انظر الفقرة 8.3.1)



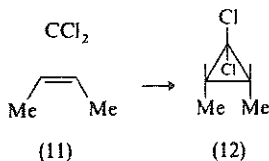
يلاحظ اختفاء حزمة امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء المميزة للزمرة $\text{C}=\text{O}$ في المادة الأولية

اختفاءً سريعاً ، ويمكنها أن تذهب بصورة تامة قبل أن تبدأ الحزمة المميزة لـ $C=N$ في الناتج تظهر . ويتضح أنه يجب تكون وسطية ، وقد أثبتت الدراسات أن هذه الوسطية هي كاربينول أمين (10) ،



التي تتكون تكوناً سريعاً ، ثم تتفكك تفككاً بطيئاً لتعطي نائجين هما الأوكسيم والماء .

وحيثما يكون هناك سبب يدعونا للشك في وجود قسيمة معينة كوسطية غير ثابتة تتكون في أثناء سير التفاعل فإنه يمكن إزالة شكوكنا بأن ندخل إلى المزيج المتفاعل قسيمة نتوقع قدرتها على التفاعل تفاعلاً سريعاً مع الوسطية المفروضة . وبهذه الطريقة يمكن إخراج الوسطية غير الثابتة من المسار الرئيسي للتفاعل - لصيدها - وعزل القسيمة الثابتة التي انضمت إليها الوسطية غير الثابتة المدروسة . ففي تفاعل حلمهة ثلاثي كلورو ميثان بالأسس القوية (انظر الفقرة 2.3.1) ، يمكن « اصطياد » ثنائي كلورو كربين الفقير جداً بالالكترولونات $C Cl_2$: والذي يعد وسطية غير ثابتة (انظر الفقرة 9.8) بإدخال القسيمة الغنية بالالكترولونات سيس 2 - بوتن (11) إلى المزيج المتفاعل ، ثم عزل الناتج وهو مشتق سيكلوبروبان الثابت (12) ، والذي يصعب تكوينه بطريقة أخرى :

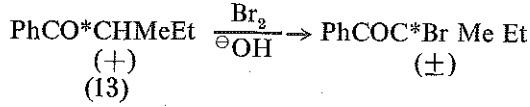


إن الدراسة الناجحة للوسيطات لاتزودنا بالمعالم التي تساعد على تحديد مسار التفاعل تحديداً مفصلاً فحسب ، بل إنها تقدم أيضاً دليلاً استنتاجياً حول الحالات الانتقالية التي تعد هذه الوسيطيات نماذج لها (انظر الفقرة 2.2.2) .

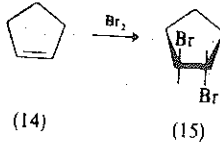
2.3.5 المعايير الكيميائية - فراغية Stereochemical criteria

يمكن أن تقدم المعلومات عن المسار الكيميائي - فراغي الذي يسلكه تفاعل معين توضيحاً مفيداً حول آليته .

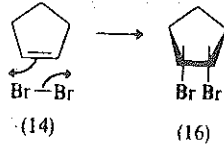
وهكذا فإن بروميد كيتون ما فعال ضوئياً مثل (13) وبوجود وساطة قلوية



تقود إلى مزيج راسيمي غير فعال ضوئياً (انظر الفقرة 10.5.9) ، وهذا يشير إلى أن التفاعل يجب أن يسير خلال وسطية مستوية يمكنها أن تتعرض للهجوم من كلا جانبيها تعرضاً متساوياً لتعطي كميتين متساويتين من متخايلي المركب . وكذلك فإن سيكلو بنتين (14) يضم إليه البروم في شروط قطبية ليعطي ترانس-ثنائي بروميد (15) فقط ، وهذا يشير إلى أن آلية التفاعل لا يمكن أن تكون

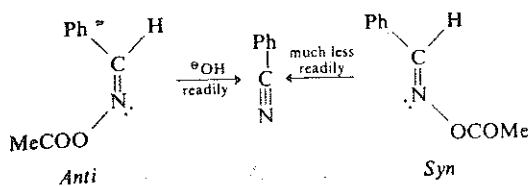


انضماماً مباشراً في مرحلة واحدة لجزئته البروم إلى الرابطة الثنائية ، والتي يجب أن تؤدي إلى سيس-ثنائي بروميد (16) :

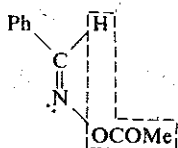


وتفاعل الانضمام هذا يجب أن يجري على مرحلتين على الأقل (انظر الفقرة 7.1) . تدعى التفاعلات المشابهة له والتي تعطي ناتجاً رئيساً (أو ناتجاً وحيداً) من أحاد الماكبين الفراغيين الممكنين بالتفاعلات الفراغية الانتقائية .

لقد وجد أن الكثير من تفاعلات الحذف تحدث في الماكب الهندسي ، الذي تكون الذرات أو الزمر الخاضعة لتفاعل الحذف فيه في موضع ترانس بالنسبة إلى بعضها بعضاً ، بسرعة أكبر مما هي عليه في الماكب الذي تكون فيه الزمر في الموضع سيس (انظر الفقرة 9.4.1) . وقد لوحظ هذا الأمر في السهولة النسبية للحذف من انبي وسين اسيتات الألدوكسيم لتعطي السيانيد نفسه .



ومن الواضح أن ذلك يضع حدوداً أمام أية آلية تقترح من أجل التفاعل : تكون الزمر أسرع استجابة للحذف عندما تكون قريبة من بعضها بعضاً :



وتتجلى أهمية الآلية التي تحدد مسار تفاعل معين بقدرتها على تحليل الحقائق المعروفة عن التفاعل .

وتوجد بعض المبادئ البسيطة المرشدة التي نستطيع بتطبيقها لإلقاء الضوء على التوازنات ، وسرع التفاعلات والفعاليات النسبية للمركبات العضوية . وسندرس في الفصول المقبلة بعض الأمثلة البسيطة على هذه المبادئ .



الفصل الثالث

قوى الحموض والاسس

The strengths of acids and bases

3.1 الحموض

- 3.1.1 pKa
- 3.1.2 أصل الحموضة في المركبات العضوية ،
- 3.1.3 تأثير المذيب ،
- 3.1.4 الحموض الاليفاتية البسيطة ،
- 3.1.5 الحموض الاليفاتية المستبدلة ،
- 3.1.6 الفينولات
- 3.1.7 الحموض الكربوكسيلية العطرية ،
- 3.1.8 الحموض ثنائية الكربوكسيل ،
- 3.1.9 pKa ودرجة الحرارة .

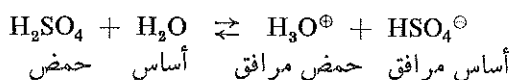
3.2 الأسس .

- 3.2.1 pK_b
- 3.2.2 الأسس الاليفاتية
- 3.2.3 الأسس العطرية ،
- 3.2.4 الأسس الحلقية غير المتجانسة .

3.3 الوساطة الحمضية - الأساسية

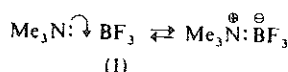
- 3.3.1 الوساطة الحمضية النوعية والعامه
- 3.3.2 الوساطة الأساسية النوعية والعامه
- 3.3.3 قانون الوساطة لبرونستد .

ظهر أن النظريات الالكترونية الحديثة في الكيمياء العضوية مفيدة جداً في كثير من المجالات ، إذ تيسر بمساعدتها ربط فعالية المركبات ببنيته الكيميائية . وقد استعملت هذه النظريات استعمالاً أكثر نجاحاً في شرح القوة النسبية للحموض والأسس العضوية . وقد عرف ارينيوس الحموض بأنها مركبات تعطي في المحاليل ايونات الهيدروجين H^{\oplus} ، أما الأسس فتعطي ايونات الهيدروكسيل OH^{\ominus} . و عدت هذه التعاريف صحيحة تماماً في حالة التفاعلات الجارية في المحاليل المائية . وبما أن التصورات عن الحموض والأسس بدت مفيدة جداً من الناحية العملية ، فقد جرت محاولات لتعميمها . وهكذا فقد عرف برونستد الحموض بأنها مواد قادرة على إعطاء البروتونات أي أنها مانحة للبروتونات ، أما الأسس فمستقبلة لها . ولندرس مثلاً على ذلك التأين الأول لحمض الكبريت في محلول مائي مادام عملية حمضية - أساسية :



ويقوم الماء هنا بمهمة الأساس ، وذلك بأخذه البروتون متحولاً إلى ما يسمى بالحمض المرافق H_3O^{\oplus} بينما يعطي الحمض H_2SO_4 بروتونه متحولاً إلى الأساس المرافق HSO_4^{\ominus} .

وقد قام لويس بتعميم التصور عن الحموض والأسس فعرف الحموض بأنها جزيئات أو ايونات قادرة على تشكيل رابطة مع زوج الكتروني غير رابطي ، أما الأسس فتعد حسب تعريفه جزيئات أو ايونات تملك أزواجاً الكترونية قادرة على تشكيل مثل هذه الرابطة (انظر الفقرة 1.7) . تشمل حموض لويس على مركبات مشابهة لثلاثي فلوريد البور (I) مثلاً الذي يتفاعل مع ثلاثي ميثيل أمين مؤدياً إلى تشكيل ملح صلب (درجة انصهاره 128°) :



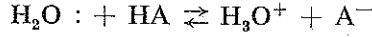
وهناك أمثلة أخرى مشهورة على حموض لويس ، نذكر منها كلوريد الألمنيوم وكلوريد القصدير (IV) وكلوريد التوتياء إلخ .

وسندرس فيما بعد تأثير البنية الكيميائية في قوى بعض الحموض والأسس العضوية ، أما المركبات التي تتأين فيها الرابطة C—H فستدرس فيما بعد (انظر مقدمة الفصل العاشر) .

3.1 الحموض ACIDS

3.1.1 pK_a

يمكن تقدير قوة الحموض HX في الماء (أي درجة تشرده) من التوازن التالي :



ويتعين ثابت التوازن هذا بالمعادلة التالية :

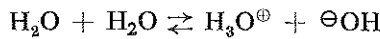
$$K_a \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

حيث يعد تركيز الماء [H₂O] ثابتاً وذلك لوجوده بكمية زائدة . ويجب الاهتمام بأن المعادلة المذكورة سابقاً تعبر عن ثابت الحموضة K_a للحمض في الماء تعبيراً تقريبياً فقط ، وذلك بسبب استعمال التراكيز بدلاً من الفعاليات الأكثر دقة . وتتأثر قيمة ثابت الحموضة بتكوين المذيب المحل للحمض (انظر ماسيلي) ، كما تتأثر بعوامل أخرى أيضاً ، وهذا المقدار يميز قوة الحمض تمييزاً كافياً تماماً . لتلافي كتابته المرتبة السالبة لـ 10 ويستخدم عادة المقدار pK_a بدلاً من المقدار K_a

$$\text{pK}_a = -\log_{10} K_a$$

فإذا كان مقدار pK_a لحمض الخلل في الماء يساوي 1.79 . 10⁻⁵ كان pK_a له مساوياً 4.76 . وكما كان المقدار pK_a صغيراً كان الحمض المرافق أقوى

إن الحموض الضعيفة جداً التي يكون pK_a لها أكبر من 16 لاتعد حموضاً في الماء ، لأن تركيز الايونات [H₃O⁺] التي تتكون من هذه الحموض تكون أقل من تركيز هذه الايونات نفسها والمكونة نتيجة لتأين الذاتي للماء نفسه :



ولا يمكن قياس الحموضة النسبية pK_a لهذه الحموض في الماء أبداً وعندما تكون الحموض قوية قوة كافية (قيم pK_a منخفضة) ، فإنها تتأين في الماء تأيناً كاملاً ، وهكذا تظهر هذه الحموض بالقوة نفسها مثل HCl و HNO₃ و HClO₄ ، إلخ . تعرف هذه الظاهرة بالتأثير المسوي للماء (levelling effect)

ويمكن توسيع مجال القياس النسبي لـ pK_a باستخدام أساس أقوى في الحالة الأولى وأساس

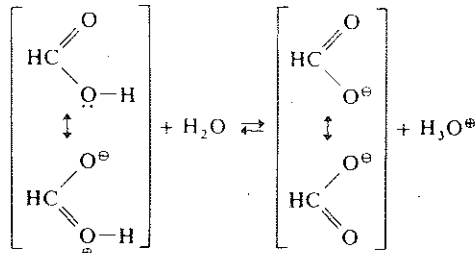
أضعف في الحالة الأخيرة بدلاً من الماء الذي يقوم بمهمة المذيب . عند إجراء القياسات في عدد من المذيبات الأساسية المتزايدة ، (أو باستعمال حمض يكون قريباً من النهاية الدنيا لسلم الحموضة في أحد المذيبات وقريباً من النهاية العليا لسلم الحموضة في المذيب التالي ويكون هذا الحمض مرجعاً عاماً للحالتين) ، فإنه يمكن تحديد قوة الحموض متدرجين في القياس إلى أن نصل إلى الحموض الضعيفة كالميثان ($pK_a \approx 43$)

3.1.2 حموضة المركبات العضوية The origin of acidity in organic compounds

من العوامل التي يمكن أن تؤثر في حموضة المركب العضوي HA :

- (a) قوة الرابطة H - A .
- (b) كهرسلبية A .
- (c) العوامل المثبتة لـ A^\ominus بالمقارنة مع HA .
- (d) طبيعة المذيب .

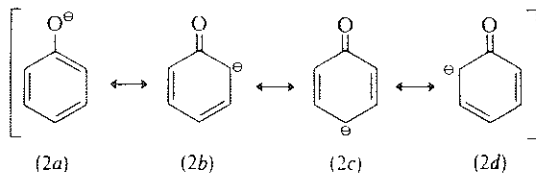
لقد وجد أن العامل (a) لا يساهم مساهمة أساسية . أما أهمية العامل الثاني (b) فتبدو من مقارنة قيمة pK_a للميثانول والمساوية تقريباً 16 مع قيمة pK_a للميثان $H_3C - H$ والمساوية تقريباً 50 ، ويعزى ذلك إلى كهرسلبية الأكسجين الكبيرة نسبياً بالمقارنة مع الكربون ، وعلى العكس فإن قيمة pK_a لحمض الميثانويك (الفورميك) $HCOO-H$ تساوي 3.77 يعزى هذا الازدياد الكبير في الحموضة عند الانتقال من الميثانول إلى حمض النمل انتقالاً جزئياً إلى وجود الزمرة الكربونيلية المستقبلية للألكترونات والتي تزيد في ألفة ذرة الأكسجين - المرتبطة مباشرة بذرة الهيدروجين القابلة للتشرد على شكل بروتون - للألكترون . غير أن هناك سبباً آخر أكثر أهمية في ارتفاع حموضة الفورميك وهو إمكانية تحقق الثبات الكبير للأيون المتكون بالمقارنة مع ثبات الجزئية غير المتفككة (العامل c) :



ويحصل ثبات ايون الميثانوات (الفورمات) كما في ايونات - الكربوكسيلات نتيجة عدم التوضع

الفعال جداً (الصيغتان القانونيتان متشابهتان من حيث الطاقة) . وعلى الرغم من أن عدم التوضع يحصل أيضاً في جزيئة حمض النمل غير المتفككة ، إلا أنه يترافق في هذه الحالة بانفصال في الشحنة ، ولا يكون الثبات هنا كبيراً كما في الحالة الأولى (انظر الفقرة 1.3.7) . ويؤدي هذا الاختلاف في الثبات إلى نقص في ميل البروتون إلى الارتباط مع انيون المتجانوات ، وإلى انزياح التوازن نحو الجهة اليمنى ، وهكذا فإن الحموض الكربوكسيلية تعد حموضاً أكثر قوة من المركبات العضوية الأخرى (كما أن حمض الفورميك يعد أقوى الحموض العضوية) .

أما في حالة الأغوال الأليفاتية فينعدم وجود العامل المثبت لأيون الألكوكسيد RO^- وذلك بالمقارنة مع جزيئة الغول نفسها ، ولذلك فإن مثل هذه الأغوال تمتاز بمحموضة أقل كثيراً من حموضة الحموض الكربوكسيلية . إلا أنه في الفينولات تظهر إمكانية ثبات الانيون (2) – بالمقارنة مع جزيئة الفينول – نتيجة عدم تموضع شحنته السالبة بسبب التأثير المتبادل مع المدارات π – في الحلقة العطرية :



ويحصل عدم التوضع كذلك في جزيئة الفينول غير المتشردة (انظر الفقرة 1.5.2) ، غير أنه يكون في هذه الحالة أقل فعالية مما هو عليه في الأنيون بسبب انفصال الشحنة ، وهذا يؤدي إلى النقصان في سعي الأيون للارتباط مع البروتون . وتعد الفينولات في الحقيقة حموضاً أقوى من الأغوال الأليفاتية (تساوي pK_a للفينول 9.95) ، ولكنها أضعف كثيراً من الحموض الكربوكسيلية وذلك لأن عدم تموضع الشحنة السالبة في انيون الكربوكسيل يتحقق بين بنيتين حاويتين على ذرتين أوكسجينيتين مرتفعتي الكهرسلبية ومتقاربتين في طاقتهما (انظر أعلاه) . أما في حالة أيون الفينوكسيد (2) فإن البنية الحاوية شحنات سالبة عند ذرات الكربون في الحلقة العطرية تكون متقاربة من بعضها بعضاً من حيث الطاقة ، إلا أن طاقتها أكبر من طاقة البنية الحاوية شحنة سالبة عند ذرة الأوكسجين . فمن بين جميع المراكز المشحونة سلباً في أيون الفينوكسيد يوجد مركز واحد فقط يحتوي على ذرة أوكسجين مشحونة سلباً بقوة ، ولذلك فإن الاستقرار النسبي لهذا الانيون بالمقارنة مع جزيئة الفينول غير المتشردة يجب أن يكون بأقل فعالية مما هو عليه في حالة الحمض الكربوكسيلي ، ويجب أن يملك حموضة أقل .

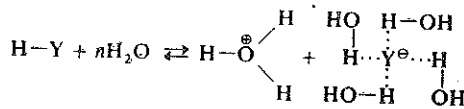
3.1.3 تأثير المذيب The influence of the solvent

على الرغم من المناقشة المذكورة سابقاً حول تأثير البنية الداخلية لمركب ما في حموضته ، فإن

التأثير الذي يساهم مساهمة فعلية في ذلك هو المذيب ، ويتجلى ذلك تجلياً خاصاً عندما يكون المذيب هو الماء .

وهناك مأخذ على الماء من حيث هو مؤين للمركبات العضوية ، وهو أن بعض هذه المركبات ليست قابلة للذوبان فيه ذوباناً كافياً في صيغتها غير المتأينة . عدا عن التحديد المذكور فإن الماء يعد مذيباً مؤيناً فعالاً ، ويعود ذلك (a) إلى ثابت العزل الكهربائي الكبير له (80 = ε) ، و (b) إلى قدرته على الاستحلال الأيوني . بالنسبة إلى التأثير الأول فإنه كلما كان ثابت العزل الكهربائي (الاستقطاب) للمذيب أكبر كانت الطاقة الكهرا كدة للأزواج الأيونية الموجودة فيه أخفض ، ولذلك فإنه كلما كان تكون مثل هذه الأيونات أسرع ، كانت هذه الأيونات أكثر ثباتاً في المحلول ، وكانت أقل استعداداً للاتحاد ثانية ببعضها .

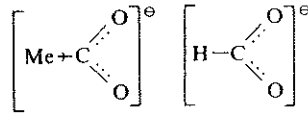
وتستقطب الأيونات في المحلول استقطاباً قوياً بواسطة جزيئات المذيب ، حيث تقيم جزيئات المذيب غلافاً استحقاقياً حول هذه الأيونات : وكلما كان امتداد هذا الغلاف أكبر ، كان ثبات الأيون الذي يحصل نتيجة لانتشار الشحنة أو عدم تموضعها أكبر ، وهذه الفعالية غير المألوفة للماء من حيث هو كوسط مستحلل للأيونات تعود إلى أن الماء يستقطب استقطاباً ذا سرعة كبيرة جداً وهو صغير الحجم نسبياً ، وهو نتيجة لذلك يستطيع أن يستحلل ، ومن ثم أن يثبت كلا الكاتيونات والانيونات ويحصل هذا التأثير بصورة ملحوظة مع الأنيونات التي تخضع للاستحلال نتيجة تشكل الروابط الهيدروجينية القوية (انظر ماسلي) ، فأما الاستحلال ذو الربط الهيدروجيني فهو عموماً ، لا يحصل مع الكاتيونات ، وأما في الحالة الخاصة للحموض ، فإن الكاتيون الابتدائي H^{\oplus} يستطيع أيضاً أن يخضع للاستحلال خلال ارتباط هيدروجيني مع جزيئات الماء الذي يقوم بمهمة المذيب .



وحيث إن الأغوال ليست ذات حجوم كبيرة ، كالميتانول مثلاً ، فإنها تشبه في تأثيرها الماء ، فقد وجد ، على سبيل المثال ، أن HCl حمض قوي في الميتانول أيضاً . وعلى كل حال فيجب ألا ننسى أن الشرط الأول الذي يجب توفره في المذيب هو أن يكون قادراً على القيام بمهمة الأساس : فكما كان الأساس أضعف كان تشرّد الحمض أصغر . فقد وجد ، مثلاً ، أن ذلك يحدث لـ HCl في متيل بنزن (تولوين) ، أي أنه لايتشرّد أبداً .

3.1.4 الحموض الأليفاتية البسيطة Simple aliphatic acids

يؤدي استبدال زمرة ألكيلية بالهيدروجين غير الهيدروكسيلي في جزيئة حمض الميثانويك (الفورميك) كما هو متوقع ، إلى تكون حمض أضعف ، وذلك لأن التأثير التحريضي للزمرة الألكيلية المانحة للألكترونات يجب أن ينقص ألفة ذرة الأوكسجين المرتبطة بالهيدروجين - الذي يمكن تشرده على شكل بروتون - للألكترون ، ومن ثم فإنه ينقص حموضة المركب . أما في الأنيون المسبديل به زمرة ألكيلية فيؤدي ارتفاع الكثافة الالكترونية عن ذرة الأوكسجين إلى تقوية سعيه للاتحاد مع البروتون بصورة أقوى مما هو عليه في أنيون الميثانونات - حمض الفورميك :



ولهذا فإنه يجب أن نتوقع أن يكون التوازن بين الصيغ المتأينة وغير المتأينة بعد الاستبدال أكثر انزياحاً باتجاه الصيغة غير المتأينة مما هو عليه في التوازن بين حمض الميثانويك وانيون الميثانوات . وفعلاً فقد وجد أن حمض الايتانويك ($pK_a=4.76$) أضعف من حمض الميثانويك ($pK_a=3.77$) . ومهما يكن من أمر فإن التغير الكبير الذي يحدث في بنية جزيئة صغيرة مثل حمض الميثانويك عند استبدال CH_3 بالهيدروجين يجعل المناقشة البسيطة السابقة غير قابلة للتطبيق فامكانية الاستحلال النسبية في كلتا الحالتين تتأثر متأثراً محسوساً باختلاف الشكلين ، كما تتأثر بالتوزيع النسبي للشحنة في كلتا الجزيئتين الصغيرتين .

وتجدر الإشارة إلى أنه يجب ألا ننسى أن قيمة ثابت الحموضة K_a لحمض ما ترتبط بتغير الطاقة الحرة العياري للتأين ΔG^{\ominus} بالعلاقة التالية

$$-\Delta G^{\ominus} = 2.303 RT \log K_a$$

وأن ΔG^{\ominus} تتضمن الانتالبية والانترودية :

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$$

وهكذا فقد وجد أنه من أجل تأين حمض الايتانويك في الماء عند الدرجة 25° ($K_a=1.79 \times 10^{-5}$) أن

$$\Delta G^{\ominus} = 27.2 \text{ KJ (6.5 Kcal)}$$

$$\Delta H^{\ominus} = -0.5 \text{ KJ (0.13 Kcal)}$$

$$\Delta S^{\ominus} = -92 \text{ J (22 cal) deg}^{-1}$$

$$T\Delta S^{\ominus} = -27.6 \text{ KJ (6.6 Kcal)}$$

بينما يملك حمض الميثانويك ($K_a = 17.6 \times 10^{-6}$) القيم التالية :

$$\Delta G^{\ominus} = 21 \text{ KJ (5.1 Kcal)}$$

$$\Delta H^{\ominus} = -0.3 \text{ KJ (0.07 Kcal)}$$

$$\Delta S^{\ominus} = -74 \text{ J (18 cal) deg}^{-1}$$

$$T\Delta S^{\ominus} = 21.3 \text{ KJ (5.17 K cal)}$$

تنتج قيم ΔH^{\ominus} الصغيرة من كون الطاقة اللازمة لتشرد الرابطة O—H في الحموض الكربوكسيلية غير المتشردة تصبح ملغاة بسبب الطاقة المنتشرة من استحلال الأيونات الناتجة .

لذلك فإن التباين في قيم ΔG^{\ominus} بالنسبة إلى الحمضين ، ومن ثم قيم K_a لهما ينتج من اختلاف قيم الانتروبية لهما (ΔS^{\ominus}) ، ويوجد عند كل من جانبي التوازن قسيمان وإن اختلاف الانتروبية الانتقالية عند التشرد سيكون صغيراً . ومع ذلك فإن القسيمان الموجودتين في أحد جانبي التوازن هما جزيئتان معتدلتان ، أما القسيمان الأخرى في الجانب الآخر من التوازن فهما ايونان . والظاهرة الرئيسية التي تسهم في ΔS^{\ominus} هي الأغلفة المستحللة من جزيئات الماء والتي تحيط بـ RCO_2^{\ominus} و $\text{H}_2\text{O}^{\oplus}$ ، وما يلي ذلك من انتظام الجملة والمشروط بجزيئات الماء المذيب ، إن ازدياد النظام في الجملة لا يبلغ هذه الدرجة الكبيرة نتيجة لدرجة النظام العالية في جملة الماء نفسها كما يمكن أن نتوقع . وهكذا فإن الاختلاف في القوة بين حمضي الميثانويك والايثانويك يرتبط في الحقيقة بالاختلاف في استحلال الايونات كما يظهر من المناقشة السابقة .

إن إدخال زمر ألكيلية جديدة إلى حمض الخل (الاستيك) يبدي تأثيراً أقل من الاستبدال الأول ، ويعد هذا التأثير من الدرجة الثانية ، ولا يمكن التنبؤ دائماً عن تأثيره في قوة الحمض ، وذلك بسبب

وجود عوامل أخرى كالعوامل الفراغية وغيرها ، والتي يمكن أن تساهم مساهمة أكثر أهمية في ذلك .
وفيما يلي قيم pK_a لعدد من أقران حمض الخلل :

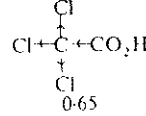
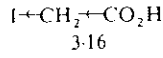
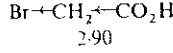
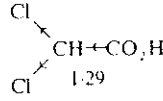
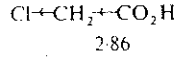
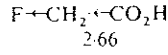
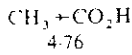
	$Me_2 CHCOOH$	$Me_3 CCOOH$
	4.86	5.05
$CH_3 COOH$	$MeCH_2 COOH$	
4.76	4.88	
	$Me (CH_2)_2 COOH$	$Me (CH_2)_3 COOH$
	4.82	4.86

فإذا اتصلت الزمرة الكربوكسيلية بذرة كربون مرتبطة هي أيضاً برابطة مضاعفة فإن قوة الحمض تزداد . فقيمة pK_a لحمض أكريلك $CH_2=CH-COOH$ تساوي 4.25 (بينما تبلغ قيمة pK_a لقربته المشع - حمض بروبانويك 4.88) ، ويعود ذلك إلى أن الالكترونات عند ذرة الكربون α غير المشبعة ذات التهجين sp^2 تكون منجذبة نحو النواة أكثر مما هي عليه عند ذرة الكربون المشبعة ذات التهجين sp^3 ، وذلك بسبب المساهمة الكبيرة نسبياً للمدارات s في البنية الالكترونية للتهجين sp^2 ونتيجة لذلك فإن ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 تكون أقل قدرة على إعطاء الالكترونات من ذرات الكربون المشبعة ذات التهجين sp^3 . وهكذا فإن حمض بروبانويك (اكريلك) أقل قوة من حمض النمل إلا أنه يفوق في قوته حمض بروبانويك . ويظهر هذا التأثير ظهوراً أقوى في حالة الرابطة الثلاثية التي يكون التهجين في ذرات الكربون فيها sp . وهكذا فإن قيمة pK_a لحمض بروبانويك (بروبيوليك) $CH \equiv C -COOH$ تساوي 1.84 .

وتلاحظ مثل هذه الظاهرة بالنسبة إلى ذرات الهيدروجين في الأيتن (الايثلين) و الأيتين (الاستيلين) حيث تكون حموضة ذرات الهيدروجين في الأيتن أقوى مما هي عليه في الأيتان . أما الأيتين (الاستيلين) فإن حموضته تكون مرتفعة ارتفاعاً يمكن وإياه استبدال بعض المعادن بذرات الهيدروجين فيه (انظر الفقرة 10.1) .

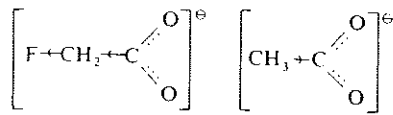
3.1.5 الحموض الأليفاتية المستبدلة Substituted aliphatic acids

إن إدخال الزمر الجاذبة للالكترونات إلى جزيئات الحمض الالفاتية البسيطة يبدي تأثيراً أكثر وضوحاً . فإدخال الهالوجينات التي تملك تأثيراً تحريضياً يعاكس في اتجاهه التأثير التحريضي للزمر الألكيلية يجب أن يؤدي إلى ازدياد قوة الحمض ، وهو ما يلاحظ فعلاً ، كما يظهر من قيم pK_a التالية لعدد من الحموض :



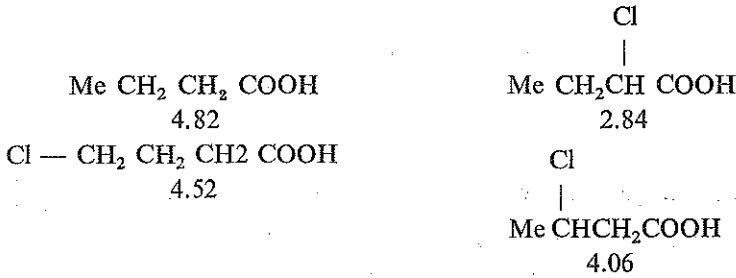
يتطابق التأثير النسبي للهالوجينات مع ما هو متوقع : فالنلور الذي يعد أكثر الهالوجينات كهروسلبية يبدي التأثير الأقوى . فقوة حموضة فلورو ايتانويك تزيد على حموضة حمض الايتانويك (الاستيك) بمائة مرة تقريباً . وهذا التأثير يفوق كثيراً التأثير الناتج من إدخال الزمرة الألكيلية والذي يتم في الاتجاه المعاكس . يؤدي إدخال ذرات هالوجينية جديدة إلى جزئية الحمض إلى زيادة حموضته ، فحمض ثلاثي فلورو ايتانويك مثلاً يعد حمضاً قوياً جداً .

وهنا نجد مرة أخرى أنه من المهم تذكر أن K_a (ومن ثم pK_a) ترتبط بـ ΔG^\ominus الخاصة بالتأين ، وأن ΔG^\ominus تتضمن كلا من ΔH^\ominus و ΔS^\ominus . ولقد وجد من حموض ايتانويك المستبدلة بالهالوجينات أن ΔH^\ominus تختلف قليلاً من مركب إلى آخر . أما التغير الملحوظ في ΔG^\ominus في سلسلة الحموض المذكورة فهو يرتبط ارتباطاً كبيراً بتغيرات ΔS^\ominus . وهذا ناتج أيضاً من ذرة الهالوجين المستبدلة التي تعمل على عدم تموضع الشحنة السالبة على ذرات الانيون كله .

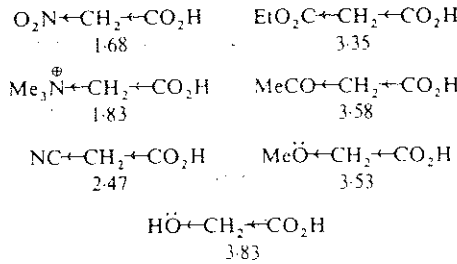


وهكذا فإن الانيون الأخير يفرض طبقاً لذلك تقييداً على جزئيات الماء المحيطة به أقل قوة مما هو عليه في انيون الايتانوات غير المستبدل حيث تكون الشحنة فيه متركزة تتركزاً أكبر وأبصر عند CO_2^\ominus لذلك فإن نقصان الانروبية يكون عند تشرد حموض الايتانويك التي يحل محل هيدروجيناتها هالوجينات أقل منه عند تشرد الحمض نفسه . وينطبق هذا انطباقاً خاصاً على CF_3COOH والذي ΔG^\ominus التأين بالنسبة له تساوي $1.3 \text{ KJ (0.3 Kcal)}$ ، في حين أن ΔG^\ominus التأين بالنسبة إلى حمض الايتانويك تساوي $27.2 \text{ KJ (6.5 Kcal)}$ ، أما ΔH^\ominus فهي تختلف قليلاً من حمض إلى آخر .

إن لإدخال الهالوجين، إلى موضع أبعد من الموضع - α بالنسبة إلى الزمرة الكربوكسيلية تأثيراً أقل في حموضة المركب ، وذلك لأن تأثيره التحريضي يتخامد تخامداً سريعاً عند انتشاره على طول السلسلة المشبعة ، ونتيجة لذلك تصبح الشحنة السالبة أقل انتشاراً أي تصبح أكثر تركزاً في انيون الكربوكسيلات . وهكذا يزداد تشابه الحمض مع الحمض الاليفاتي البسيط الموافق نفسه ، كما يبدو من قيم pK_a التالية :



أما الزمر الأخرى الساحبة للألكترونات مثل $\text{R}_3\text{N}^{\oplus}$ و CN و NO_2 و SO_2R و CO و COOR فتزيد كذلك من قوة الحموض الاليفاتية البسيطة ، ويكون للزمر الهيدروكسيلية والميتوكسيلية كذلك تأثير مشابه . إذ إن الالكترونات غير الرابطة عند ذرات الأكسجين في الزمرتين الأخيرتين تكون غير قادرة على إظهار التأثير الميزوميري المعاكس في اتجاهه للتأثير التحريضي بسبب وجود ذرة الكربون المشبعة . وفيما يلي قيم pK_a المبينة لتأثير هذه الزمر :



3.1.6 الفينولات Phenols

يلاحظ بالنسبة إلى الفينولات المستبدلة تأثيرات مشابهة . كما أن وجود زمر جاذبة للألكترونات في الحلقة العطرية يزيد في حموضتها . فالتأثير التحريضي في حالة زمرة النتر و يتناقص وفق الترتيب التالي $o < m < p$ - نتر و فينول $< p$ - نتر و فينول . أما إذا وجدت زمرة النتر و في موضع الأورتو أو البارابرا (وليس في الميتا) فيظهر عندئذ تأثير ميزوميري يزيد في قوة التأيين نتيجة لتثبيت الأيون

المتكون . وهكذا يمكن أن نتوقع أن يملك أورثو - وبارا - نرو فينول حموضة أقوى من حموضة المشتق ميتا ، وهو ما يلاحظ فعلاً . إن إدخال زمر NO_2 أخرى إلى الحلقة يزيد من الحموضة زيادة محسوسة ، وهكذا فإن 6,4,2 - ثلاثي نرو فينول (حمض البيكريك) يعد حمضاً قوياً جداً :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.9	
<i>o</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	7.2	
<i>m</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	8.35	
<i>p</i> - $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$	7.14	
2,4-(O_2N) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	4.01	
2,4,6-(O_2N) $_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	1.02	

وهنا وجد أن ΔH^\ominus تختلف قليلاً جداً بين *o* - *m* - و *p* نرو فينولات أما قيم ΔG^\ominus الملاحظة من أجل المركبات الثلاثة فهي تنتج من الاختلافات في قيم $\text{T}\Delta\text{S}^\ominus$ أي من التباين في استجالات الاينونات الثلاثة بسبب الاختلاف في توزيع الشحنة السالبة فيها .

يؤثر إدخال الزمر الألكيلية المانحة للألكترونات إلى الحلقة البنزينية تأثيراً ضئيلاً في حموضة الفينولات

	pK_a
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.95
<i>o</i> -Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	10.28
<i>m</i> -Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	10.08
<i>p</i> -Me $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	10.19

أما الفينولات المستبدلة الناتجة فتعد حموضاً أضعف قليلاً من الفينول نفسه ، إلا أن تأثير المتبادلات ضعيف وغير منتظم وهذا يدل على أن إدخال مثل هذه المتبادلات إلى الحلقة العطرية ينقص من ثبات ايون الفينوكسيد المتوقع من تفاعل شحنته السالبة مع المدارات π غير المتموضعة في الحلقة العطرية .

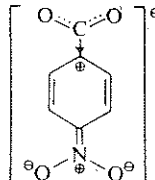
3.1.7 الحموض الكربوكسيلية العطرية Aromatic carboxylic acids

يعد حمض البنزويك ($\text{pK}_a = 4.20$) حمضاً أقوى من قرينه المشيع حمض سيكاو هكسان كاربوكسيلك ($\text{pK}_a = 4.87$) وهذا يدل على أنه زمرة الفينيل كالأربطة الثنائية تجذب إليها الإلكترونات من الزمرة الكربوكسيلية جذباً ذا قوة أكبر مما هي عليه في حالة جملة حاوية ذرات كربون مشبعة ، ويمكن تفسير ذلك بالتجهين sp^2 الحاصل عند ذرة الكربون المرتبطة بالزمرة الكربوكسيلية (انظر الفقرة 3.1.5) . إن إدخال الزمر الألكيلية إلى الحلقة العطرية يؤثر تأثيراً ضئيلاً جداً في قوة حمض البنزويك (قارن ذلك مع تأثير الزمر نفسها في حالة الحموض الأليفاتية) ،

	C_6H_5COOH	pKa
	C_6H_5COOH	4.20
m — Me	C_6H_4COOH	4.24
p — Me	C_6H_4COOH	4.34

أما الزمر المستقبلية للألكترولونات فتزيد في قوة الحمض إضافة إلى أن هذا التأثير كما في حالة الفينولات يبدو جلياً في الحموض المستبدلة في موضعي الأورتو والبارا :

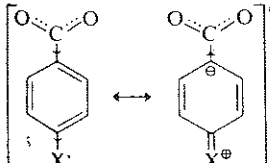
$C_6H_5CO_2H$	pK _a	4.20
<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H		2.17
<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H		3.45
<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H		3.43
3,5-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ CO ₂ H		2.83



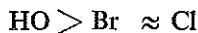
ويمكن أن يعزى التأثير البارز في حالة NO₂ — o إلى أن التأثير التحريضي القوي، في هذه الحالة، يؤثر في مسافة قصيرة جداً . كذلك لا يمكن استبعاد التأثير المتبادل المباشر بين الزمر المتجاورة نفسها .

إن بعض الزمر مثل OH أو OMe أو الهالوجين يسبب تأثيراً تحريضيّاً جاذباً للإلكترونات، إلا أنه عند وجودها في موضعي الأورتو والبارا فيضطر أيضاً تأثيرها الميزوميري الدافع للإلكترونات، وهذا يجعل الحموض المستبدلة في البارا أضعف من المستبدلة في الميتا، وفي بعض الحالات تكون حموضة الحموض المستبدلة في البارا (مثل *p* — HO C₆H₅ COOH) أضعف حتى من الحمض غير المستبدل نفسه . وفيما يلي قيم pK_a لعدد من هذه المشتقات :

جدول قيم pK_a لعدد من الحموض البنزوية X — C₆H₄ COOH

	pK _a of XC ₆ H ₄ CO ₂ H				
	H	Cl	Br	OMe	OH
<i>o</i> -	4.20	2.94	2.85	4.09	2.98
<i>m</i> -	4.20	3.83	3.81	4.09	4.08
<i>p</i> -	4.20	3.99	4.00	4.47	4.58

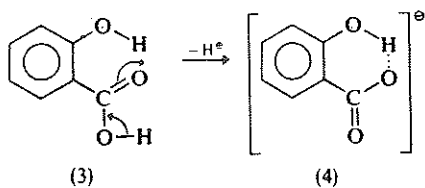
وتسهل ملاحظة أن هذا التأثير الميزوميري يصبح أكثر وضوحاً وفق الترتيب التالي :



أي عند ازدياد قدرة الذرة X المرتبطة بالحلقة العطرية على المشاركة بزوجها الإلكتروني .

وهم هنا التأكيد ، كما في الحالات السابقة ، على أن انتشار الشحنة في الايون يؤثر في استحلاله ، ومن ثم في قيمة ΔS التي تبين النظام السائد في المحلول . وهذه تؤثر كذلك في قيمة pK_a للحمض .

ويعد سلوك الحموض المستبدلة في أورتو كما يبدو مما ذكر سابقاً شاذاً . وهي تظهر أحياناً أقوى مما هو متوقع بسبب التأثير المتبادل المباشر بين الزمر المتجاورة ، ففي حمض أورتو - هيدروكسي بنزويك (حمض الساليسيليك 3) يؤدي تكون الروابط الهيدروجينية داخل الجزيئة نفسها (انظر الفقرة 2.1) إلى ثبات انيونه (4) نتيجة عدم تموضع شحنته .



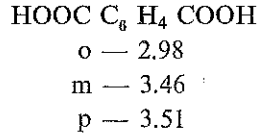
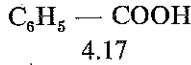
ولا يلاحظ مثل هذا التأثير في ايزوميرات حمض الساليسيليك ميتا وبارا ، كما لا يلاحظ ذلك في حمض أورتو - ميتوكسي بنزويك .

وتتكون الروابط الهيدروجينية ضمن الجزيئة ، طبعاً ، في الحمض غير المتشرد كما يحصل في انيونه ، إلا أن احتمال حدوث الربط الهيدروجيني في الايون أقوى مما هو عليه في الحمض نفسه - مما يجعله لذلك أكثر ثباتاً - لأن الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في الايون تؤدي إلى ربط هيدروجيني أقوى . ويتجلى هذا التأثير تجلياً أكثر قوة في الحالات التي يمكن أن تتكون فيها روابط هيدروجينية بمشاركة زمرة الهيدروكسيل في موضعي الأورتو ، وهكذا فإن pK_a لحمض 6,2-ثنائي هيدروكسي بنزويك تساوي 1.30 .

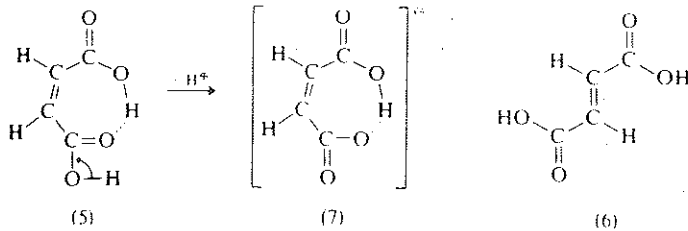
3.1.8 الحموض الثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acids

بما أن الزمرة الكربوكسيلية نفسها ذات تأثير تحريضي جاذب للالكترونات ، فيمكن التوقع بأن وجود زمرة كربوكسيلية ثانية ستزيد في قوة الحمض ، ويبدو ذلك واضحاً من قيم pK_a التالية :

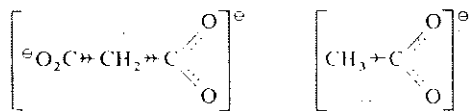
HCOOH	HOOC — COOH
3.77	1.23
CH ₃ COOH	HOOC CH ₂ COOH
4.76	2.83
CH ₃ CH ₂ COOH	HOOC CH ₂ CH ₂ COOH
4.88	4.19



ويتضح هذا التأثير اتضاحاً كبيراً من الجدول الوارد سابقاً ، إلا أنه يتخامد تخامداً سريعاً عندما تبتعد الزمرة الكربوكسيلية عن بعضها بأكثر من ذرة فحمية مشبعة واحدة . ويعد حمض سيس - بوتن داويك (الماليك $\text{pK}_a^1 = 1.92$) أقوى كثيراً من حمض ترانس - بوتن داويك (فيوماريك) $\text{pK}_a^1 = 3.02$ ، أما في حالة حمض فيوماريك فلا يمكن تكون مثل هذه الروابط (قارن مع حمض اورنو - هيدروكسي بنزويك)



بينما يلاحظ أن التأيّن الثاني لحمض فيوماريك يحدث بسهولة أكبر من حمض الماليك (قيم pK_a^2 بالترتيب هي 4.38 و 6.23) وذلك بسبب صعوبة تشتت البروتون الثاني من الجملة الحلقية المشحونة سلباً والمتكوّنة بنتيجة التأيّن الأول لحمض الماليك (7) . وتعد حموض ايتان داويك (أوكساليك) بروبان - 3,1 - داويك (مالونيك) و بوتان - 4,1 - داويك (سكسينيك) من حيث تأيّناتها الثاني أضعف من حموض ميثانويك وإيتانويك وبروبانويك على الترتيب . ويمكن تفسير هذا أيضاً بأنه يجب على البروتون الثاني في حالة الحموض ثنائية الكربوكسيل أن ينزاح من الايونات المشحونة سلباً والحاوية متبادلاً مانحاً للألكترولونات COO^- مما يؤدي إلى عدم ثبات الايون بالمقارنة مع جزيئة الحمض غير المتشردة أما بالنسبة إلى الحموض الأحادية الكربوكسيل (غير الحاوية متبادلاً هو COO^-) فلا وجود بالطبع لمثل هذا التأثير :



غير أنه مما يثير الاهتمام أن ΔH^\ominus من أجل التشرّد الأول (K^1) لحمض بوتان - 4,1 - داويوك هو في الحقيقة أي موجب أن التفاعل ماص للحرارة ، في حين أن ΔH^\ominus من أجل التشرّد الثاني (K^2) هو سالب - ، أي أن التفاعل ناشر للحرارة (على الرغم من أنه يجب نزع بروتون من قسيمة مشحونة سلباً) : وهذا هو عكس ما هو متوقع تماماً . إن قيمتي K^1 و K^2 تتحدّدان مرة أخرى بالعامل الأنثروبي في العلاقة ΔC^\ominus . فالأيون المشحون بشحنة واحدة (K^2) والذي تكون الشحنة فيه غير متموضعة إلى حد ما يؤدي إلى اضطراب في جزيئات الماء أقل مما هو عليه الحال في حالة الأيون المشحون بشحنتين (K^1) الذي تكون الشحنة فيه متمركزة تمركزاً كبيراً (انظر هذا التأثير في أنيونات الهالوايتانوات والايثانوات).

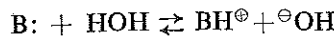
3.1.9 pK_a ودرجة الحرارة — pK_a and temperature

كنا قد رأينا سابقاً (انظر الفقرة 3.1.3) أن قيمة K_a ، وقيمة pK_a ، لحمض ما ليستا خاصية ذاتية للقسيمة نفسها ، لأنها تتغير من مذيب إلى آخر : فالقيمة ترتبط بالجملة كلها والتي يعد الحمض أحد مكوناتها . إن قيم K_a المستعملة عينت في محاليل مائية ، إلا إذا أُشير خلافاً لذلك ، فمعظم المعطيات المتوفرة حولها تم الحصول عليها في هذه المحاليل . وكذلك فإن معظم قيم K_a حددت عند الدرجة 25° ، لأن معظم المعطيات تم الحصول عليها عند هذه الدرجة . يجب تحديد درجة الحرارة التي يقاس عندها ثابت التوازن K_a ، إذ إن هذا الأخير يتغير بتغيير درجة الحرارة . وكنا قد تعرفنا سابقاً على الحموضة النسبية لأنواع مختلفة من الحموض ، وقد لوحظ أن الحموض النسبية ترتبط بالنسبة . ومن المناسب الإشارة إلى أن قيم pK_a لا تتغير بتغير درجة الحرارة فحسب ، بل تتغير أيضاً بالنسبة إلى بعضها بعضاً . وهكذا فإن حمض ايتانويك أضعف من حمض $Et_2CHCOOH$ تحت الدرجة 30° ، ولكنه أقوى منه فوق هذه الدرجة . ولقد وجد أن مثل هذا التناقض في تغيرات الحموضة النسبية مع تغير درجة الحرارة أمر شائع ، ولذا فإنه من غير المشكوك فيه وجود تعالق بين الحموضة النسبية والبنية عند الدرجة 25° .

3.2 الأسس BASES

3.2.1 pK_b

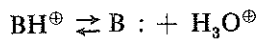
يمكن تقدير قوة الأساس B في الماء ، من التوازن التالي :



ويعبر عن ثابت التوازن في الماء K_b بالعلاقة التالية

$$K_b \approx \frac{[BH^\oplus][^\ominus OH]}{[B:]}$$

ويمكن أن يعد تركيز الماء ثابتاً لأنه يستعمل بكمية زائدة بحيث أن التغيرات في تركيزه لا تكون محسوسة ، وهنا مرة أخرى ، يمكن أن تستعمل التراكيز استعمالاً عاماً مكان الفعاليات الأكثر دقة شريطة أن يكون المحلول ممدداً تمديداً معقولاً . كما في حالة ثابت الحموضة pK_a الذي يعبر عادة عن ثابت الأساسية K_b ، لأجل السهولة ، بالمقدار pK_b الذي يساوي $-\log_{10} K_b$. وكلما كانت القيمة العددية pK_b أقل كان الأساس الموافق أقوى . كما يمكن التعبير عن قوة الأساس أيضاً بـ pK_a بحيث يكون لدينا تدرج مستمر للحموض والأسس . فتعد قيمة K_a (ومن ثم pK_a) للأساس : B مقياساً لقدرة الأيون BH^+ على إعطاء البروتون :



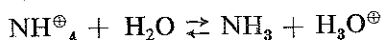
وهذا في الحقيقة مقياس للقوة الحمضية للحمض المرافق للأساس ، BH^+ ، وهو يتحدد من العلاقة التالية :

$$K_a \approx \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

فكلما كان الحمض المرافق ، BH^+ ، من حيث هو حمض أضعف ، كان الأساس الأم ، B : من حيث هو أساس أقوى . ويمكن تحويل قيمة pK_b في الماء إلى pK_a باستخدام العلاقة التالية :

$$pK_a + pK_b = 14.00 \quad (\text{في الدرجة } 25^\circ)$$

ولنأخذ مثلاً على ذلك حموضة NH_4^+ ،



فقد وجد أن

$$\Delta G^\ominus = 52.7 \text{ KJ (12.6 Kcal)}$$

$$\Delta H^\ominus = 51.9 \text{ KJ (12.4 Kcal)}$$

$$\Delta S^\ominus = -2.9 \text{ J (0.7 cal) deg}^{-1} \quad \text{عند الدرجة } 25^\circ$$

$$T\Delta S^\ominus = 0.8 \text{ KJ (0.2 Kcal)}$$

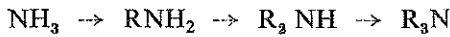
أي

وهكذا فإن وضع التوازن السابق يعين بصورة أساسية بـ ΔH^\ominus ، أما تأثير ΔS^\ominus فهو مهمل . نستنتج من ذلك أن هناك تناقضاً واضحاً مع سلوك عدد من الحموض كما رأينا سابقاً (انظر الفقرة 3.1.4)

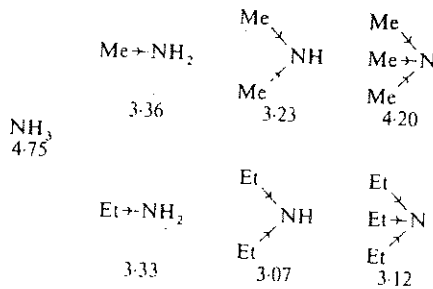
ويعود السبب في صغر تأثير ΔS^\ominus إلى أنه يوجد قسيمة واحدة مشحونة (ايون موجب) في كل من جانبي التوازن ، وهذه الأيونات تأثيرات متقاربة نسبياً في تقييد جزيئات الماء المذيب المحيطة بها ، حيث إن قيم الانتروبية للاستحلال تميل إلى إلغاء بعضها بعضاً .

3.2.2 الأسس الأليفاتية Aliphatic bases

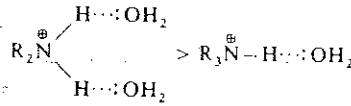
بما أن ارتداع قوة الأسس الآزوتية مرتبط بزيادة قدرتها على ضم البروتون ، أي بإمكانية إعطائها للزوج الإلكتروني غير الرابطي عند ذرة الآزوت فيها ، فإنه يمكن توقع ازدياد الأساسية وفق الترتيب التالي :



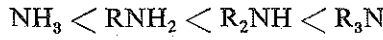
وذلك بسبب ازدياد التأثير التحريضي نتيجة للإدخال المتتالي للزمر الألكيلية مما يجعل الآزوت أكثر كهرسلبية . وفيما يلي قيم pK_a لعدد من الأمينات :



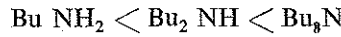
وكما هو متوقع فإن إدخال الزمرة الألكيلية إلى جزيئة النشادر تزيد زيادة محسوسة أساسية المركبات إضافة إلى أن الزمرة الاتيلية تبدي تأثيراً أكبر من الزمرة المثيلية . كما يؤدي إدخال الزمرة الألكيلية الثانية إلى استمرار ازدياد الأساسية ، غير أن تأثير إدخال الزمرة الألكيلية الثانية أقل مما هو عليه بالنسبة إلى الزمرة الأولى ، أما إدخال الزمرة الألكيلية الثالثة (الأمينات الثالثة) فيؤدي إلى انخفاض ملحوظ في أساسية المركبات في كلتا المجموعتين السابقتين . ويفسر هذا السلوك بأن أساسية الأمين في الماء لاتعبر فقط بإمكانية إعطائه للألكترونات الموجودة عند ذرة الآزوت ، وإنما بقدرته الكاتيون – المتكون بعد انضمام البروتون – على الاستحلال التي تؤدي إلى ثباته . فكلما كان عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الآزوت في الكاتيون أكبر ، أصبح الاستحلال أقوى نتيجة لتكون الروابط الهيدروجينية بين ذرات الهيدروجين وجزيئات الماء :



ويسعى ازدياد التأثير التحريضي للزمر الألكيلية وفق الترتيب التالي :

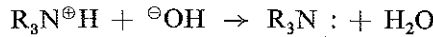


إلى تقوية الأساسية ، إلا أن ثبات الكاتيون بنتيجة الإماهة يتناقص في الاتجاه نفسه ويسعى لإنقاذ الأساسية . ويفسر هذا بأن التأثير المحصل والناتج من الإدخال المتتالي للزمر الألكيلية يتناقض تدريجياً حتى إنه ينقلب عند الانتقال من الأمين الثانوي إلى الثالثي . فإذا كان التفسير السابق صحيحاً فيجب ألا يلاحظ حدوث مثل هذا التغير في التأثير بالنسبة إلى الحالات التي تقاس فيها الأساسية في مذيبات لا تتكون فيها روابط هيدروجينية . وفي الحقيقة فإن التجربة تبين أن أساسية أمينات البوتيل في كلوروبتزن تزداد وفق الترتيب التالي :

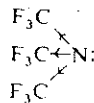


على الرغم من أن قيمة pK_b لهذه المركبات في الماء تساوي بالترتيب 3.39 و 2.72 و 4.13 .

وكما هو معروف فإنه عند معالجة أملاح رباعي ألكيل أمونيوم مثل $R_4N^{\oplus}I^{\ominus}$ بأكسيد الفضة الرطب تنتج محاليل أساسية يمكن مقارنة قوتها بقوة القلويات المعدنية . ويمكن فهم ذلك بسهولة إذا علمنا أن الأساس المرافق المتكون عندئذ $R_4N^{\oplus}OH^{\ominus}$ يكون متابناً تماماً ، وهي تختلف في هذا عن الأمينات الثالثية والثانوية والأولية ، إذ لا تتمكن هيدروكسيدات رباعي ألكيل الأمونيوم من الانتقال إلى صيغة غير متشردة ، كما يحصل بالنسبة إلى الأمينات الأخرى :

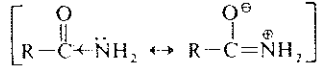


ومن الطبيعي أن يؤدي التأثير الناجم عن إدخال زمر ساحبة للألكترونات مثل (Cl أو NO_2) بالقرب من مركز الأساسية إلى انقاص هذه الأساسية بسبب تأثيرها التحريضي الجاذب للإلكترونات (انظر مشتقات الانيلين المستبدلة في الفقرة 3.2.3) ، وهكذا فقد وجد أن الأمين

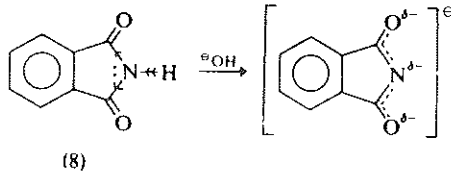


لا يعد عملياً أساساً بسبب وجود ثلاث زمر (CF₃) قوية جداً في سحبها للإلكترونات .

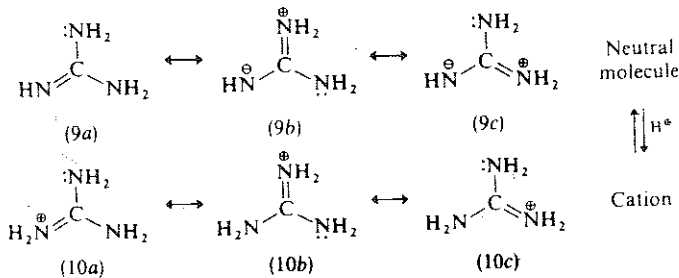
ويكون هذا التغير بارزاً أيضاً في حالة C=O ليس فقط لأن ذرة الآزوت بزوجها الإلكتروني تكون مرتبطة إلى زمرة ساحبة للإلكترونات خلال ذرة كربون هجينة sp² (انظر الفقرة 3.1.5) ، بل بسبب وجود تأثير ميزوميري ساحب للإلكترونات أيضاً .



وهكذا تبدو الأميدات الأحادية في الماء أساساً ضعيفة جداً (pK_a لأسيت أميد 14.5) . وإذا وجد في الجزيئة زمرةتان >C=O فإن الاميدات الناتجة لاتملك خواص أساسية وأكبر من ذلك فإنها تصبح ذات حموضة عالية ، وتعطي مع المعادن القلوية أملاحاً . ونذكر مثلاً على ذلك بنزن -2,1 - ثنائي - كاربوكسيميد (فتال إيميد ، 8) :

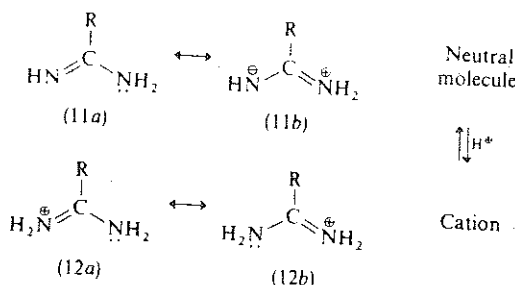


ويمكن ملاحظة تأثير عدم التوضع في ازدياد أساسية الأمين عند دراسة الغوانايدين (9) HN=C(NH₂)₂ ، وباستثناء هيدروكسيدات رباعي الكيل الأمونيوم فإن هذا المركب يعد واحداً من أكثر الأسس العضوية قوة . وإن قيمة pK_b له في الماء صغيرة جداً حيث لا يمكن قياسها قياساً دقيقاً . إن كلاً من جزيئة الغوانايدين المعتدلة والكاتيون (10) H₂N[⊕]=C(NH₂)₂ المتكون عند برتنة الجزيئة يستقران نتيجة الحصول عدم التوضع .



تتوزع الشحنة الموجبة في الكاتيون توزعاً متناظراً ، وتعد بنية الكاتيون الحقيقية بنية هجينة تساهم فيها ثلاث بنى متكافئة ذات طاقات متساوية . أما في حالة الجزيئة المعتدلة - التي يحصل في صيغتين من صيغها الطنينية انفصال للشحنة - فلا يحصل عدم التوزيع الفعال وهكذا فإن الكاتيون يبدو أكثر استقراراً من الجزيئة المعتدلة . وهذا هو ما يجعل برتنته مرهجة طاقياً . ولهذا السبب ذاته يعد الغوانيدين أساساً قوياً جداً .

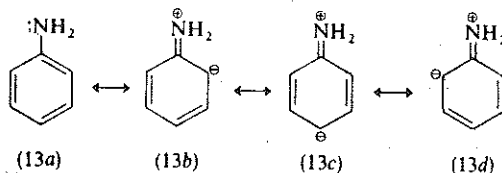
وتحدث وضعية مشابهة نوعاً ما مع الأميدينات $RC(=NH)NH_2$



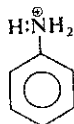
إن ثبات كاتيون ايتان أميدين (12) بسبب عدم التوزيع فيه ليس له ثبات كاتيون الغوانيدين (10) المدروس سابقاً بينما وجد أن ايتان أميدين $CH_3C(=NH)NH_2$ ($pK_b = 1.6$) أساس أقوى من ايتيل أمين ($MeCH_2NH_2$ ($pK_b = 3.3$)).

3.2.3 الأسس العطرية Aromatic bases

يمتاز الأنيلين بخواص مغايرة تماماً لما ذكر سابقاً . فهو يعد أساساً ضعيفاً جداً (قيمة pK_b له 9.38) في الوقت الذي تبلغ فيه قيم pK_b 4,75 للنشادر و 3.46 لمثيل أمين . ففي جزيئة الأنيلين ترتبط ذرة الآزوت بذرة كربون تهجينها sp^2 ، إلا أن هناك تأثيراً آخر يفوق في أهميته التأثير السابق ، وهو ناتج من قيام الزوج الإلكتروني غير الرابطي عند ذرة الآزوت بالتفاعل مع المدارات غير المشبعة في الحلقة العطرية :



فإذا تبرتن الأنيلين (كاتيون الأنيلينيوم ، 14) اختفى مثل هذا التأثير المتبادل ، فلا يحدث الثبات المتوقع ، وذلك لأن الزوج الالكتروني عند ذرة الآزوت لم يعد حرراً



(14)

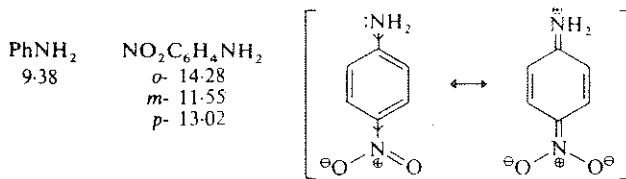
ولهذا فإن جزيئة الأنيلين تبدو مستقرة بالمقارنة مع كاتيون الأنيلينيوم (14) ، إذ إنه ليس من المرجح طاقياً للأنيلين أن يقوم بضم البروتون . ولذلك فإن الأنيلين لا يسلك سلوك الأساس إلا مضطراً (وتبلغ قيمة pK_a له 9.38 بينما تساوي 3.32 بالنسبة إلى سيكلوهكسيل أمين . من الطبيعي أن يصبح هذا التأثير أكثر وضوحاً عند استبدال الزمرة الفينيلية بالذرات الهيدروجينية في زمرة NH_2 ، وهكذا فإن ثنائي فنيل أمين Ph_2NH يعد أساساً ضعيفاً جداً ($pK_b=13.2$) ، بينما لا يجوز أن يعد ثلاثي فنيل أمين Ph_3N وفق المقاييس العادية أساساً مهما تكن الأحوال .

إن عدم ثبات كاتيون الأنيلينيوم (14) ميز وميرياً بالمقارنة مع جزيئة الأنيلين لا يؤثر تأثيراً محسوساً في أساسية الأنيلين ، وقد تأكد ذلك من التأثير الضئيل وغير النظامي الذي يظهر في قيم pK_b عند إدخال زمرة متبيلة إلى زمرة NH_2 أو إلى الحلقة العطرية ، علماً بأن هذه الزمر لا يتوقع أن تؤثر تأثيراً ملحوظاً في التأثير المتبادل بين زوج الالكترونات غير الرابطي عند ذرة الآزوت والمدارات π غير المتموضعة في الحلقة العطرية (فان ذلك مع التأثير الضعيف الناتج من ادخال زمر الكيلية إلى الحلقة العطرية في جزيئة الفينول ، انظر الفقرة 3.1.6) . وفيما يلي قيم pK_b لبعض مشتقات الأنيلين المستبدلة :

$C_6H_5NH_2$	C_6H_5NHMe	$C_6H_5 - NMe_2$	$MeC_6H_4NH_2$
9.38	9.60	9.62	o — 9.62
			m — 9.33
			p — 9.00

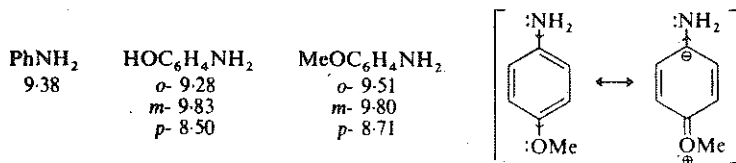
إن التأثير التحريضي الضئيل والمقوي للأساسية الذي تبديه الزمر الألكيلية غير كاف لإحداث تغير ملحوظ في ثبات جزيئة الأنيلين ، بينما يمكن أن يحدث ذلك بفعل عوامل فراغية واستحلابية . أما الزمر ذات التأثير التحريضي الأقوى (كزمرة النترو مثلاً) فيكون تأثيرها قوياً ، ويزداد هذا التأثير إذا وجدت زمرة النترو في الموضعين أورثو أو بارا بالنسبة إلى زمرة الأمينو ، حيث يزداد في هذه الحالة التأثير المتبادل بين زوج الالكترونات غير الرابطي عند ذرة الآزوت والمدارات π غير

التموضعة في الحلقة العطرية . وهكذا يزداد ثبات الجزيئة المعتدلة بالمقارنة مع الكاتيون ، مما يؤدي إلى ازدياد ضعف أساسية المركب . وفيما يلي قيم pK_b لمشتقات نثرو أنيلين .



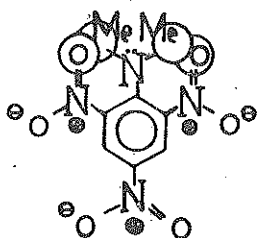
إن الانخفاض الكبير في الأساسية عند وجود الزمرة في الموضع أورثو يعود جزئياً إلى صغر المسافة التي تمارس فيها الزمرة تأثيرها التحريضي ، كما يعزى هذا الانخفاض أيضاً إلى التأثير المتبادل بين زمرتي الأمينو والنثرو سواء من الناحية الفراغية أو من ناحية تشكيل روابط هيدروجينية مع زمرة NH_2 (قارن ذلك مع مشتقات حمض البنزويك المستبدلة في أورثو ، انظر الفقرة 3.1.7). وبعد أورثو- نثرو أنيلين أساساً ضعيفاً ، وتتحلمه أملاحه بسهولة في محاليل مائية ، بينما لاينوب 4,2 - ثنائي نثرو أنيلين في محاليل مائية للحموض ، أما 6,4,2 - ثلاثي نثرو أنيلين فإنه يذكر بالأميد ، وهو لذلك يحمل اسم بيكر أميد ويتحلله بسهولة معطياً حمض البيكريك (6,4,2 - ثلاثي نثرو فينول) .

وفي حالة المتبادلات الحاوية أزواجاً الكترونية غير رابطة (أي التي تزيد في قوة الأساسية كزمرتي OH و OMe فإن التأثير الميزوميري يظهر فقط عند إدخال هذه الزمر إلى موضعي الأورثو والبارا وليس إلى موضع الميتا . وهذا الأمر يجعل أساسية الأنيلين المستبدل في البارا أقوى من أساسية قرينه المستبدل في الميتا . وتعد مشتقات الأنيلين المستبدلة في الميتا أسساً أضعف من الأنيلين نفسه بسبب التأثير التحريضي الجاذب للإلكترونات الذي تبديه ذرة الأوكسجين في كل من الزمرتين . أما تأثير المتبادل الموجود في موضع الأورثو فيكون غالباً شاذاً بسبب التأثير المتبادل المباشر بينه وبين الزمرة NH_2 ، وما يرافق ذلك من تأثيرات فراغية واستقطابية . وفيما يلي قيم pK_b لبعض مشتقات الأنيلين :

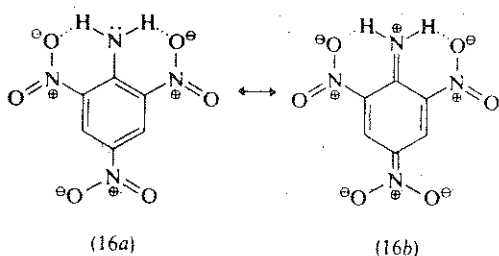


ومما يثير الاهتمام أن 6,4,2 - ثلاثي نثرو - N , N - ثنائي ميثيل أنيلين (15) يعد أساساً أقوى بـ 4×10^3 مرة من 6,4,2 - ثلاثي نثرو أنيلين (16) (وعلى العكس فقد وجد أن أساسية N , N -

ثنائي ميثيل أنيلين والأنيلين نفسه من القوة نفسها تقريباً. ويمكن تفسير ذلك بأن تأثير زمر النترو في ثنائي ميثيل الأنيلين المستبدل ناتج من تأثيرها التحريضي فقط ، إذ إن زمرة ثنائي ميثيل أمينو كبيرة كبراً يحدث وإياه تدافع فراغي بينها وبين زمري النترو الكبيرتين الموجودتين في موضعي الأورتو ، وفي هذه الحالة لا تستطيع مدارات p التابعة لذرة الآزوت في كل من NMe₂ وزمري NO₂ أن تكون موازية لمدارات ذرات الكربون المكونة للحلقة العطرية . ونتيجة لذلك يستحيل حدوث الانزياح الميزوميري للالكترونات غير الرابطة من ذرة آزوت الزمرة الأمينية إلى ذرة أكسجين زمرة النترو بواسطة المدارات غير المتموضعة التابعة للحلقة العطرية (أنظر مكاناً سابقاً من هذه الفقرة) ، ومن ثم لا يحدث ضعف في الأساسية قد ينجم عن الجذب الميزوميري للالكترونات وذلك بسبب غياب هذا التأثير . وهكذا فإن تأثير زمر النترو الثلاث (15) المضعف للأساسية يعتمد على تأثيراتها التحريضية .



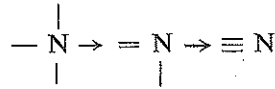
أما في 6,4,2 — ثلاثي نترو أنيلين (16) فإن زمرة NH₂ تشغل حجماً أصغر ، ومن ثم فإن القيود المذكورة سابقاً بالنسبة إلى ثلاثي نترو ثنائي ميثيل أنيلين لا تحدث في هذه الحالة . وهكذا فإن تشكل الروابط الهيدروجينية بين زمر NO₂ الموجودة في موضعي الأورتو وبين ذرات الهيدروجين في زمر الأمينو NH₂ تساعد على وضع هذه الزمر في المستوي المطلوب والذي يجعل المدارات p في اتجاهات متوازية تمكنها من التأثير المتبادل ، ومن ثم فإن أساسية المركب تضعف كثيراً نتيجة للتأثير الميزوميري القوي الجاذب للالكترونات لزمر النترو الثلاث :



3.2.4 الأسس الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic bases

إن البيريدين مركب عطري (انظر الفقرة 1.3.6) تكون ذرة الآزوت فيه ذات تهجين

sp^2 وتقدم الكترونات واحداً بلحملة الالكترونات π الستة ($4n + 2, n = 1$) وهذا يترك زوجاً الكترونياً حرراً عند ذرة الآزوت يشغل مداراً هجيناً sp^2 . ويمكن لذرة الآزوت أن تتخلى عنه، واعتماداً على هذا فقد وجد أن للبيريدين خاصية أساسية ($pK_b = 8.96$). غير أن أساسيته هذه أضعف كثيراً من أساسية الأمينات الثالثية الأليفاتية (فتبلغ pK_b لـ Et_3N 3.12)، وقد وجد أن مثل هذه الأساسية المنخفضة خاصة مميزة للأسس التي تكون فيها ذرة الآزوت مرتبطة برابطة مضاعفة. ويمكن تفسير ذلك بأنه كلما ازداد تضاعف الرابطة اقرب زوج الالكترونات غير الرابطي في ذرة الآزوت متمسكاً بها متمسكاً قوياً، مما يقلل من إمكانية تشكيل رابطة مع البروتون، وهو ما يؤدي أيضاً إلى انخفاض أساسية المركب وفق الترتيب التالي:



ومثالاً على ذلك نذكر ($R_3N \rightarrow C_6H_5N \rightarrow R - C \equiv N$) حيث تشغل الالكترونات غير الرابطة فيها المدارات sp^3 و sp^2 و sp على الترتيب. ويمكن ملاحظة انخفاض الأساسية بمقارنة pK_b لكل من البيريدين وثلاثي أمين المذكورين سابقاً. وتجدر الإشارة إلى أن أساسية سيانيدات الألكيل تكون صغيرة بحيث يصعب قياسها عملياً.

أما في حالة كوينوكليدين



(17)

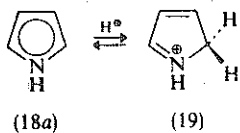
فإن زوج الالكترونات غير الرابطة يشغل كذلك المدار sp^3 ، كما أن قيمة pK_b لهذا المركب 3.42 وهي مساوية تقريباً لقيمة pK_b لثلاثي أمين 3.12.

وكما هو معروف فإن البيروول (18) يمتاز ببعض الخاصية العطرية، على الرغم من أنها ليست لها قوتا البنزن والبيريدين العطريتان، كما أنه لا يسلك سلوك الديين المترافق.



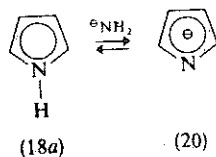
(18)

ولبلوغ مثل هذه العطرية في البيروول يجب على الالكترونات π الستة التابعة للذرات المكونة للحلقة أن تشغل المدارات الجزيئية الرابطة الثلاثة (انظر الفقرة 1.3.6). وهذا يوجب مشاركة الكتروني ذرة الآزوت في جملة الالكترونات π . وعلى الرغم من أن السحابة الالكترونية الناتجة سبتغير شكلها لا يجذباها باتجاه ذرة الآزوت (بسبب الكهرسلبية العالية لهذه الذرة بالمقارنة مع ذرات الكربون الأربع) فإن الزوج الالكتروني لذرة الآزوت سيكون غير قادر على أخذ بروتون (18 a) :

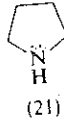


ولقد وجد أن برتنة البيروول لا تحصل عند ذرة الآزوت بل عند ذرة الكربون α (19). ويفسر ذلك بأن مشاركة زوج الالكترونات غير الرابطي عند ذرة الآزوت في جملة الالكترونات π الستة العطرية يجعل ذرة الآزوت ايجابية الاستقطاب مما يدفع عنها البروتونات ليجعلها تنضم إلى ذرة الكربون α المجاورة .

ويذكرنا هذا الوضع بحالة الأنيلين المدروسة سابقاً (أنظر الفقرة 3.2.3) إذ يبدو الكاتيون المتكون (19) نتيجة برتنة البيروول أقل ثباتاً بالمقارنة مع الجزيئة المعتدلة (18 a). يظهر عدم استقرار الكاتيون ظهوراً أكبر في حالة البيروول ، ولكي يستطيع البيروول أن يتصرف تصرف الأساس فيجب عليه أن يفقد فقداناً تاماً خاصته العطرية ، ومن ثم ثباته . وتتجلى أساسية البيروول الضعيفة جداً من مقارنة قيمة pK_b له والتي تساوي (13.6) مع pK_b للأنيلين والتي تساوي 9.38 . وبما أن أساسية البيروول منخفضة جداً فهو يتمكن من أن يسلك سلوك الحمض ، إلا أن حموضته ضعيفة جداً ، إذ يمكن استبدال أساس قوي بذرة هيدروجين الزمرة NH_2 مثل NH_2^+ ، حيث يستقر الأنيون الناتج (20) بعدم التموضع (قارن ذلك مع انيون سيكاو بنتا ديثيل ، الفقرة 10.2) .



ولا يمكن طبعاً تطبيق المناقشة السابق ذكرها على البيروول المرجع تماماً (البيروليدين ، 21)



والذي تبلغ قيمة pK_b له 2.73 ، وهي قريبة من قيمة pK_b لثلاثي إيثيل أمين والمساوية 3.07 .

3.3 الوساطة الحمضية / الأساسية ACID / BASE CATALYSIS

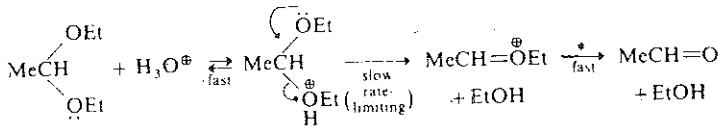
لقد أشير سابقاً إلى مهمة الوساطة في محلول متجانس (انظر الفقرة 2.2.2) ، في تأمين طريق بديل يسير وقلقه التفاعل ويحتاج إلى طاقة أقل ، ويحصل ذلك غالباً خلال تكوين وسطية جديدة أكثر ثباتاً (أقل طاقة) . أكثر الوسائط أهمية وانتشاراً في الكيمياء العضوية الحموض والأسس .

3.3.1 الوساطة الحمضية النوعية والعامّة Specific and general acid catalysis

إن أكثر الحالات بساطة هي تلك الحالة التي وجد فيها أن سرعة التفاعل تزداد بانخفاض pH أي تتعلق $[H_3O^+]$ إذا كان الماء هو المذيب . وهناك مثال شائع على ذلك (انظر الفقرة 8.2.2) هو حلمهة الاستينات البسيطة مثل $MeCH(OEt)_2$ ، حيث وجد أن

$$Rate = K [H_3O^+] [Me CH (OEt)_2]$$

وهذا هو ما يعرف بالوساطة الحمضية النوعية Specific acid catalysis ، وهي نوعية لأن H_3O^+ هو القسيمة الحمضية الوحيدة التي تقوم بمهمة الوسيط في التفاعل : لقد وجد أن سرعة التفاعل لا تتأثر بإضافة مانح آخر للبروتونات (الحموض) مثل NH_4^+ ، شريطة ألا يتغير $[H_3O^+]$ أي pH ، تغيراً غير مباشر ، بهذه الإضافة . ويعتقد أن آلية حلمهة الأستال هذه هي



وقد وجد أن الوساطة الحمضية النوعية تميز التفاعلات التي تحصل فيها برتنة سريعة عكوسة للمداد

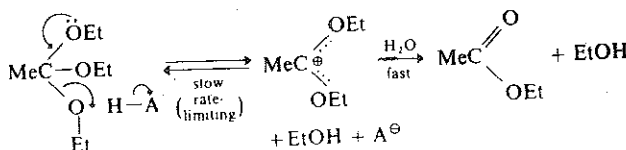
* يستعمل الرمز \rightleftharpoons للإشارة إلى التحول الكلي الذي يجري خلال أكثر من مرحلة .

(السوبرات) قبل المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل . عرفت تفاعلات أخرى لايقوم بمهمة الوسيط فيها H_3O^+ فحسب ، بسال تقوم بذلك حموض أخرى ، كما في حلمهة أورتو - استرات مثل $MeC(OEt)_3$ بوجود حمض (HA) ، حيث وجد أن :

$$\text{Rate} = K_{H_3O^+} [H_3O^+] [MeC(OEt)_3] + K_{HA} [HA] [MeC(OEt)_3]$$

(السرعة)

وقد عرفت هذه الوساطة بالوساطة الحمضية العامة ، وهي عامة لأن الوساطة تقوم بها مانحات لبروتون بصورة عامة ، وليس بـ H_3O^+ وحده . تصبح الوساطة الحمضية العامة ذات أهمية خاصة عند قيم عالية لـ pH فقط ، فعندما تكون $pH \approx 7$ مثلاً أي عندما يكون $[H_3O^+] \approx 10^{-7}$ ، حيث يتراوح تركيز [HA] من 1 — 2 مولار . تحدث الوساطة الحمضية العامة أيضاً عند قيم منخفضة لـ pH ، ولكنها تكون مختلفة خلف الوساطة الأكبر التي يقوم بها H_3O^+ . ويعتقد أن حلمهة أورتو استر تجري كما يلي (يظهر في الآلية HA فقط أما H_3O^+ فإنه يقوم بالمهمة نفسها) :



إن الوساطة الحمضية العامة تميز التفاعلات التي تكون فيها مرحلة برتنة المواد (السوبرات) بطيئة وهي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، يليها تحول سريع للوسطية إلى نواتج التفاعل .

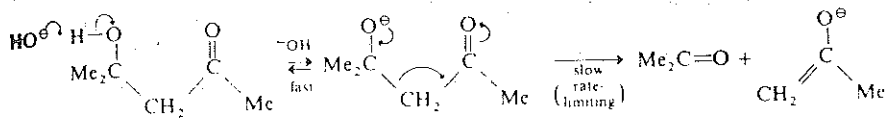
3.3.2 الوساطة الأساسية النوعية والعامة Specific and general base catalysis

يمكن مناقشة الوساطة بالأسس مناقشة مشابهة تماماً للمناقشة المذكورة سابقاً بالنسبة إلى الوساطة الحمضية . وهكذا فقد وجد أنه في الوساطة الأساسية النوعية Specific base catalysis تتعلق سرعة التفاعل بـ pH ، ولكن في هذه المرة نجد أن سرعة التفاعل تزداد بازدياد pH أي تتعلق بتركيز $[OH^-]$. وهكذا فقد وجد في التفاعل المعاكس للتكاثف الألدولي (انظر الفقرة 8.4.4) أن سرعة التفاعل ،

$$\text{Rate} = K [OH^-] [Me_2C(OH)CH_2COMe]$$

(السرعة)

كما يعتقد أن التفاعل يسير وفق مايلي :

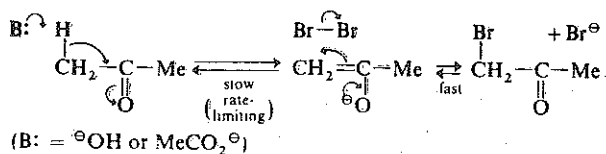


وبصورة مشابهة للحموض سابقاً ، فقد وجد أن الواسطة الأساسية النوعية مميزة للتفاعلات التي يحصل فيها نزع سريع عكوسي للبروتون من المداد (السوبسترات) قبل حدوث المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل .

أما في الواسطة الأساسية العامة general base catalysis فيمكن استخدام أسس أخرى غير OH^- فقد وجد عند برومة الأسيتون بوجود واسطة أساسية (انظر الفقرة 10.5.6) وفي محلول اسيتاتي موني أن ،

$$\text{Rate (السرعة)} = K_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] [\text{Me COMe}] + K_{\text{MeCOO}^-} [\text{Me COO}^-] [\text{MeCOMe}]$$

كما يعتقد أن التفاعل يسير وفق المعادلة التالية :



ومرة أخرى بصورة مشابهة لحالة الحموض سابقاً ، فقد وجد أن الواسطة الأساسية العامة مميزة للتفاعلات التي يجري فيها نزع البروتون من المداد (السوبسترات) ببطء ، وهي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، يليها تحول سريع للوسطية إلى نواتج التفاعل .

3.3.3 قانون الواسطة لبرونستد Bronsted catalysis law

يمكن التوقع بأن فعالية حمض معين يقوم بدور الوسيط في الواسطة الحمضية العامة يتعلق بقوته الحمضية ، والشئ نفسه يقال بالنسبة إلى الأسس . وقد وجد برونستد العلاقة التجريبية التالية (قانون الواسطة لبرونستد) :

$$\text{الواسطة الحمضية العامة} : \log K_{\text{HA}} = \alpha \text{pK}_a + \text{const.}$$

$$\text{الواسطة الأساسية العامة} : \log K_{\text{B}} = \beta \text{pK}_b + \text{const.}$$

حيث إن $K = \text{سرعة التفاعل الواسطي}$ ، ويعطي الرسم البياني لـ K_{HA} بدلالة pK_a خطاً مستقيماً ميله α . إن α و β معيارا الحساسية *sensitivity parameters* ويشيران إلى درجة حساسية التفاعل الذي يجري إما بوساطة حمضية وإما بوساطة أساسية. وقد وجد أنهما يتراوحان من 0.1 تقريباً إلى 0.9، ويمكنهما إعطاء معلومات مفيدة عن الحالة الانتقالية للتفاعل المدروس، أي المدى الذي يتحرك فيه البروتون في الحالة الانتقالية سواء أكان ذلك إضافة أم إزاحة.



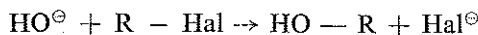
الفصل الرابع

الاستبدال النوكليوفيلي عند ذرة الكربون المشبعة

Nucleophilic substitution at a saturated carbon atom

- 4.1 علاقة الحركة بالآلية .
- 4.2 تأثير المذيب .
- 4.3 تأثير البنية .
- 4.4 الملامح الكيمياء - فراغية الآلية .
 - 4.4.1 الآلية $S_N 2$: انقلاب التكوين .
 - 4.4.2 تحديد التكوين النسبي ،
 - 4.4.3 الآلية $S_N 1$: الرسمزة ؟
 - 4.4.4 الآلية $S_N i$: الاحتفاظ بالتكوين ،
 - 4.4.5 مشاركة الزمرة المجاورة .
- 4.5 تأثير الزمر الداخلة والزمر المغادرة .
 - 4.5.1 الزمرة الداخلة ،
 - 4.4.2 الزمرة المغادرة .
- 4.6 تفاعلات استبدال نوكليوفيلية أخرى .

تعد تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي عند ذرة الكربون المشبعة في الوقت الحاضر أوفر التفاعلات حظاً من حيث الدراسة والبحث ويعود الفضل في ذلك أولاً إلى العالم اينغولد وتلاميذه، ونذكر مثلاً كلاسيكياً على تفاعلات الاستبدال تحول هاليد الألكيل إلى كحول في محلول أساسي :



وقد دلت الدراسة الحركية للتفاعلات التي تخضع فيها هاليدات الألكيل لهجوم عددمن النوكليو- فيلات المختلفة (Nu) ، على أنها يمكن أن تحدث وفق آليتين مختلفتين يعبر عنهما بالعلاقين التاليين :

$$\text{السرعة} = K_2 [\text{R Hal}] [\text{Nu} :] \quad (1)$$

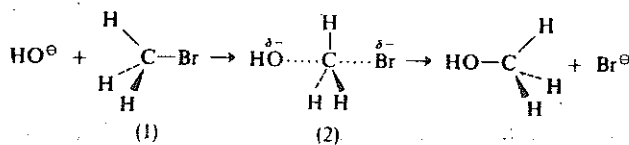
$$\text{السرعة} = K_2 [\text{R Hal}] \quad (2)$$

[OH[⊖]] في هذه الحالة بـ

ويجري التفاعل في بعض الحالات بآلية مختلطة ، وقد تكون التفاعلات أكثر تعقيداً . ولكن هناك حالات معروفة تخضع لإحدى العلاقتين البسيطتين المذكورتين سابقاً .

4.1 العلاقة بين حركية التفاعل وآليته RELATION OF KINETICS TO MECHANISM

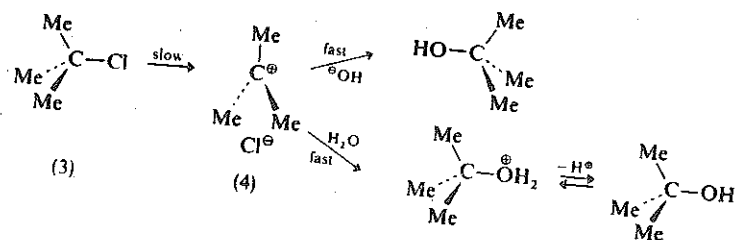
لقد دلت الدراسات على أن حلمهة الهاليد الأولي (بروميد المثيل مثلاً) في المحاليل المائية للأسس تجري وفق المعادلة (I) ، وهذا يشير إلى أنه في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل - أي المرحلة الأبطأ - يشارك كل من هاليد الألكيل وأيون الهيدروكسيل . وقد افترض اينغولد أن التفاعل يجري خلال مرحلة انتقالية يحدث فيها تكون رابطة جزئية بين أيون الهيدروكسيل المهاجم وبين ذرة الكربون المتفاعلة ، وذلك قبل أن يحدث الانفصام الكامل لأيون البروم . وكذلك فإن جزء الطاقة الضروري لفصم الرابطة C—Br يمكن تأمينه من الطاقة الناتجة عند تكون الرابطة HO—C . وقد دلت حسابات ميكانيك الكم على أن الطاقة اللازمة تكون أقل مما يمكن في الحالة التي يقترب فيها أيون الهيدروكسيل من جزيئة هاليد الألكيل حيث تكون الزمرة الهيدروكسيلية ومركزا ذرتي الكربون والبروم على استقامة واحدة . ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية :



الحالة الانتقالية

تتوزع الشحنة السالبة في الحالة الانتقالية على طول المسافة بين الهيدروكسيل والبروم ، كما أن ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون المهاجمة تتوضع في مستوى واحد عمودي على مستوى الرسم. وقد سمي اينغولد آلية هذا النوع من التفاعلات بالآلية الاستبدال النوكليوفيلي الثنائي الجزئية وميزه بالرمز S_N2 .

وكذلك فإن حركية الحلמה الأساسية للهاليد الثالثي 2 - برومو - 2 - ميثيل - بروبان [بروميد ثنائي - البوتيل (3)] تتوافق والمعادلة (2) ، أي أن سرعة التفاعل لاتتعلق بتركيز الايونات $[OH^-]$ ، ومن ثم فإن هذه الايونات لاتشارك في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . ويمكن النظر إلى هذه الحقيقة أنها دليل على أن هاليد الألكيل يعاني تأيناً بطيئاً يمثل المرحلة المحددة لسرعة التفاعل (نجد في الحقيقة أن ما يحصل في هذه الجزئية هو استقطاب كامل لـ $R-Cl$) ، يليه هجوم سريع ، غير محدد لسرعة التفاعل ، يقوم به OH^- أو المذيب ، إذا كان ذلك مناسباً ، علماً بأن الهجوم الأخير يكون عادة أكثر احتمالاً .



ويسمى هذا النوع من الآلية بالآلية الاستبدال النوكليوفيلي الأحادي الجزئية ويرمز اليه بـ S_N1 . ويحدث التأين الأولي لهاليد الألكيل حلوئاً أساسياً على حساب طاقة استحلال الايونات المتكونة . فالكاتيون ، في الزوج الايوني (4) ، الحاوي ذرة الكربون المشحونة إيجاباً ايون كربونيوم ، تتحول ذرة الكربون فيه عند تكونه من شكل رباعي الوجوه إلى وضعية مستوية أكثر ثباتاً ، تكون فيها الزمر المتبيلة الثلاث متبعدة عن بعضها إلى أقصى ما يمكن ، ويمكن عندئذ أن يحدث هجوم الايون OH^- أو جزئية المذيب (H_2O مثلاً) من أي واحد من الجانبين . فإذا كانت الوضعية المستوية المشار إليها معاقة بالعوامل الفراغية أو أية عوامل أخرى (انظر آخر الفقرة 4.3) ، فإن تكون ايون الكربونيوم . إما أن يصبح مستحيلاً وإما أن يتم بصعوبة ، وفي هذه الحالة نجد أن التأين ، ومن ثم سير التفاعل وفق S_N1 لا يتحققان .

وهناك بعض الغموض الذي يصادف في المراجع العلمية والكتب الدراسية حول استعمال مفهوم مرتبة التفاعل order (انظر الفقرة 2.2.2) وجزئيته molecularity . ومعناها

الاصطلاحى ، فمرتبة التفاعل قيمة تحدد تجريبياً ، أما المرتبة الكلية لتفاعل ما فهي مجموع قوى عبارات التركيز التي تتضمنها معادلة سرعة التفاعل :

$$\begin{array}{ll} \text{مرتبة التفاعل الكلية هي الثالثة} & \text{السرعة} = K_3 [A][B][C] \\ \text{مرتبة التفاعل الكلية هي الثالثة} & \text{السرعة} = K_3 [A]^2[B] \\ \text{مرتبة التفاعل الكلية هي الثانية} & \text{السرعة} = K_2 [A]^2 \end{array}$$

غير أن مرتبة التفاعل يمكن أن تحدد بالنسبة إلى مادة (أو مواد) متفاعلة معينة ، وتكون مثل هذه المرتبة أكثر أهمية من المرتبة الكلية للتفاعل ، فالتفاعلات المذكورة سابقاً تكون من المرتبتين الأولى ، والثانية على الترتيب بالنسبة إلى المادة المتفاعلة A . وقد عرفت كذلك أمثلة على تفاعلات تنتمي إلى مرتبة الصفر أو المرتبة الكسرية بالنسبة إلى مادة متفاعلة معينة .

أما جزيئية التفاعل فنشير إلى عدد القسيمات (جزيئات أو أيونات ، إلخ .) التي تتعرض لتحطم الروابط و (أو) تكون الروابط في مرحلة واحدة من التفاعل ، عادة هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . ومن المهم التأكيد على أن الجزيئية ليست ذات مقدار يمكن تحديده تجريبياً ، أما أهميتها فتتحدد في ضوء الآلية المعينة المقترحة لتفسير سير التفاعل : وهي جزء لا يتجزأ من التفسير الآلي ، وهي قابلة لإعادة التقييم على ضوء المعلومات التجريبية الإضافية حول التفاعل ، وهو ما لا تنصف به مرتبة التفاعل . إن الجزيئية التفاعل معنى إذا جرى التفاعل في مرحلة واحدة (التفاعل الابتدائي) ، ومثال ذلك حلمهة برومو ميثان السابقة (انظر مكاناً سابقاً من هذه الفقرة) ، حيث تتطابق مرتبة التفاعل وجزيئته ، فالتفاعل في هذا المثال هو من المرتبة الكلية الثانية (أي المرتبة الأولى بالنسبة إلى كل مادة متفاعلة) وهو ثنائي الجزيئية . غير أنه ليس لمرتبة التفاعل وجزيئته دائماً ، أو بالضرورة ، القيمة نفسها .

إن القياسات الحركية البسيطة غير كافية للدلالة على أن تفاعل ما يجري وفق إحدى الآليتين المشروحتين، S_N1 أو S_N2 سابقاً ، كما هي الحال في حالة حلمهة الهاليد . وهكذا فإنه إذا تمكن المذيب (كالماء مثلاً) من أن يقوم بمهمة النوكليوفيل في التفاعلات الجارية بالآلية S_N2 ، فإن سرعة هذا التفاعل يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$\text{السرعة} = K_2 [RHal] [H_2O]$$

غير أنه يمكن أن يعد تركيز الماء $[H_2O]$ هنا ثابتاً عملياً ، وتصبح سرعة التفاعل عندئذ متناسبة و $[RHal]$

$$\text{السرعة} = K_{obs} [RHal]$$

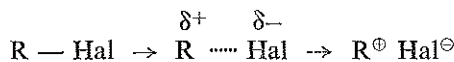
ولهذا فإن القياسات الحركية البسيطة لتفاعل ما في محاليل مائية فقط يمكن أن تؤدي إلى استنتاج غير

صحيح هو أن التفاعل يجري بالآلية S_N1 . ويسمى هجوم جزيئات المذيب (جزيئات الماء في الحالة المدروسة) على المركب المتفاعل بالتفكك المذيبي (Solvolysis) .

ويمكن تحقيق التمييز الحركي بين الآليتين S_N1 و S_N2 بملاحظة تأثير إضافة نوكلوفيل مزاحم كأيون الأزيد مثلاً N_3^- في سرعة التفاعل الكلية . وان مثل هذه الاضافة تزيد في التركيز الكلي للنوكلوفيل ، ففي حالة S_N2 مثلاً نرى أن ازدياد $[Nu^-]$ الذي يدخل في معادلة سرعة التفاعل يؤدي إلى ازدياد هذه السرعة . وعلى العكس فإننا نرى إنه في حالة S_N1 لا يدخل $[Nu^-]$ في معادلة السرعة ، أي لاتتضمنه المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، ولذلك فإن إضافة N_3^- لن تؤثر في سرعة التفاعل الملاحظة .

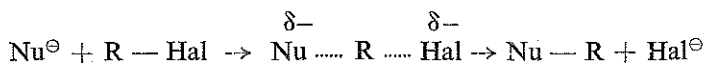
4.2 تأثير المذيب EFFECT OF SOLVENT

يؤدي تغيير المذيب الذي يجري فيه تفاعل ما إلى تغير جوهري في سرعته وفي الآلية التي يسير وفقها . ففي حلقة الهاليد التي تم وفق الآلية S_N1 ، يؤدي ازدياد قطبية المذيب (أي ازدياد ثابت العزل الكهربائي ϵ) ، و (أو) قدرة المذيب على استحلال الأيونات ، إلى زيادة واضحة في سرعة التفاعل . وهكذا وجد أن سرعة التفكك المذيبي للهاليد الثلاثي $Me_3 CBr$ أكبر بـ 3×10^4 مرة في محلول مائي للايتانول (50%) منها في الايتانول الصرف . ويعود سبب ذلك إلى أنه وفق الآلية S_N1 تكون الشحنة ظاهرة ومتمركزة في الحالة الانتقالية أكثر مما هي عليه في المادة الأولية :



وتتناقص الطاقة اللازمة لتنشيط هذه العملية بارتفاع قيمة ϵ وكذلك تزداد السهولة التي تتم بها العملية بازدياد الاستحلال ، وما يتبع ذلك من ازدياد في ثبات الزوج الأيوني المتكون بالمقارنة مع المادة الأولية . وتأتي هذه التأثيرات ، ولا سيما الاستحلال من حيث الأهمية في المكان الأول ، وقد تأكد هذا الاعتقاد بأن التفاعلات الجارية حسب الآلية S_N1 في الطور الغازي محدودة جداً .

ولقد وجد أن تأثير ازدياد قطبية المذيب في الآلية S_N2 أقل كثيراً ، وهو يؤدي إلى نقصان ضئيل في سرعة التفاعل . ويحدث ذلك لأنه في هذا المثال الخاص لا تظهر شحنة جديدة . بل تخفي الشحنة الموجودة في الحالة الانتقالية T.S. بالمقارنة مع المواد الأولية ،



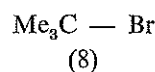
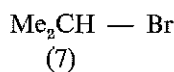
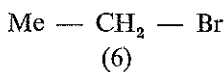
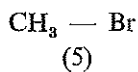
وهكذا فإن استحلال الحالة الانتقالية T.S. هو نوعاً ما أقل فعالية مما هو عليه بالنسبة إلى النوكليوفيل الابتدائي ، وهذا هو سبب الانخفاض الضئيل في سرعة التفاعل . ويمكن الاستفادة استفادة ما من اختلاف سلوك الأليتين S_N1 و S_N2 الناتج من تغيرات المذيب في التنبؤ بأي واحدة من الآليتين يجري وفقها التفاعل .

هناك تأثير واضح جداً في سرعة التفاعلات S_N2 ، يتجلى عند الانتقال من مذيبات هيدروكسيلية قطبية إلى مذيبات لا هيدروكسيلية قطبية . فقد وجد أن سرعة تفاعل الهاليد الأولي MeI مع N_3^- عند الدرجة 0° تزداد 4.5×10^4 مرة عند الانتقال من الميثانول ($\epsilon=33$) إلى N,N ثنائي ميثيل ميثان أميد (ثنائي ميثيل فورم أميد DMF) ، $HCONMe_2$ ، الذي يمتاز بالقطبية نفسها تقريباً ($\epsilon=37$) . ويمكن تفسير هذا الفرق الكبير جداً في السرعة بأن النوكليوفيل المهاجم N_3^- يكون مستحلاً استحالاً عالياً في MeOH نتيجة الربط الهيدروجيني (انظر الفقرة 3.1.3) ، بينما يكون استحالته أقل كثيراً في $HCONMe_2$ ، حيث لا يحدث ربط هيدروجيني في هذه الحالة . إن الأنيون N_3^- ذا الاستحلال الضئيل جداً في $HCONMe_2$ يعد نوكليوفيلاً أكثر قوة مما لو كان في الميثانول MeOH ، حيث يكون محاطاً بغلاف استحلالي أقل نوكليوفياً ، وهذا هو سبب الزيادة في سرعة التفاعل . ولقد وجد أن سرعة التفاعلات وفق S_N2 تزداد بـ 10^9 مرة عند الانتقال من الميثانول إلى مذيب آخر غير بروتوني مستقطب وهو ثنائي ميثيل سولفوكسيد (DMSO) Me_2SO ($\epsilon=46$)

وتتغير الآلية التي يسير وفقها التفاعل بتغير المذيب ، فإزداد قطبية المذيب ، وازدياد قدرته على استحلال الأيونات يمكن (ولكن ليس حتماً) أن يغير آلية التفاعل من S_N1 إلى S_N2 . أما الانتقال من مذيبات هيدروكسيلية إلى مذيبات قطبية غير بروتونية (مثل DMSO) فيمكنه ، غالباً أن يغير آلية التفاعل من S_N1 إلى S_N2 وذلك بزيادة فعالية النوكليوفيل في الحملة زيادة كبيرة .

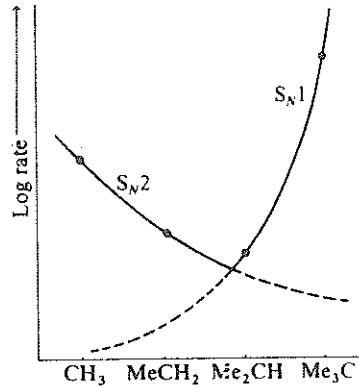
4.3 تأثير البنية EFFECT OF STRUCTURE

عند مقارنة المعطيات المأخوذة من المراجع عن سرعة تفاعل حلقة هاليدات الألكيل التالية بالأسس :



إن مايلفت النظر هو أن المركبين الأول والأخير يتحلما تَحَلْمًا سهلاً ، بينما يلاحظ أن المركبين في الوسط أكثر مقاومة لذلك . وفي الرسم (4.1) تظهر المنحنيات الحركية لحلقة هاليدات الألكيل

المختلفة بتأثير هيدروكسيد الصوديوم الممدد في محلول مائي للغول الاثيلي* .



الشكل (4.1)

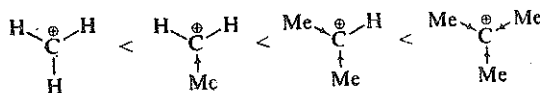
وقد دلت الدراسات الحركية التي تلت ذلك على أنه عند الانتقال من مركب إلى آخر من المركبات المذكورة سابقاً يحدث تغيراً في مرتبة التفاعل ، ومن ثم في آليته . ففي حالة برومو ميثان (5) وبرومو إيثان (6) يحدث التفاعل وفق معادلة السرعة من المرتبة الثانية . أما في حالة 2- بروموبروبان (7) فإن مرتبة التفاعل تكون مزيجاً من المرتبتين الأولى والثانية ، وترتبط مساهمتهما النسبية في مرتبة التفاعل بالتركيز الابتدائي لـ $[OH^\ominus]$ (فكلما كان التركيز الابتدائي أعلى ، كانت مساهمة المرتبة الثانية أكبر) ، أضف إلى ذلك أن سرعة التفاعل المحملة لهذا المركب تكون أقل مما هي عليه في المركبات الأخرى المدروسة في هذا المثال . وأخيراً فإن حلقة 2- برومو - 2 - ميثيل بروبان (8) تجري حسب معادلة السرعة التي هي من المرتبة الأولى .

للبحث عن تفسير لهذا التباين في الآليات التي تسلكها التفاعلات المذكورة ، يجب في كل حالة الاهتمام بتأثير العوامل الالكترونية والفراغية في الحالة الانتقالية . ففي حالة الهجوم S_N2 يؤدي التأثير التحريضي المتزايد بزيادة عدد الزمر الميثيلية عند الانتقال من المركب (5) إلى (8) ، إلى جعل شحنة ذرة الكربون الحاملة للبروم ، تدريجياً أقل إيجابية ، ومن ثم يضعف هجوم OH^\ominus عليها . والمعتمد أن لهذا التأثير دور صغير ، بينما تساهم العوامل الفراغية مساهمة أكثر أهمية ، وهكذا يصبح هجوم OH^\ominus على ذرة الكربون الحاملة للبروم أكثر صعوبة كلما ازداد الاستبدال عند ذرة الكربون . ويتجلى هذا

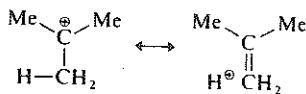
* هذه المعطيات مأخوذة من كتاب (البنية والآلية في الكيمياء العضوية) لاينغولد ، بترخيص من مطبوعات جامعة كورنيل .

التأثير تجلياً أوضح عند تكون الحالة الانتقالية في S_N2 حيث سيكون حول ذرة الكربون خمس زمر (بينما يرتبط الكربون في الهاليد الأولي بأربع فقط) وهذا سيزيد من التزاحم عند الانتقال من الهاليد الأولي إلى الحالة الانتقالية ، كما أن التزاحم النسبي سيزداد بازدياد حجم المتبادلات المرتبطة بذرة الكربون المركزية ($H \rightarrow Me$) . وكلما ازداد التزاحم في الحالة الانتقالية على ما هو عليه في المواد الأولية ، ازدادت الطاقة اللازمة لتكوينها ، أي أن تكونها يصبح أكثر بطأ . وهكذا تتناقص سرعة التفاعل وفق S_N2 عند الانتقال من المركب الأول إلى الأخير في هذه السلسلة .

أما في حالة الهجوم S_N1 فإنه يحدث فصل في الشحنة في الحالة الانتقالية (انظر الفقرة 4.2) ، ويمكن أخذ الزوج الايوني المتكون على هيئة وسطية قريبة الشبه من الحالة الانتقالية . عند الانتقال من الهاليد (5) إلى الهاليد (8) فيزداد ثبات ايون الكربونيوم المتكون ، أي تزداد سرعة تكون الحالة الانتقالية . ويعود هذا الازدياد في الثبات إلى تأثيرين ، أولهما التأثير التحريضي ،



وثانيهما التأثير مافوق الترافقي (انظر الفقرة 1.5.4) والذي يحدث بمشاركة ذرات

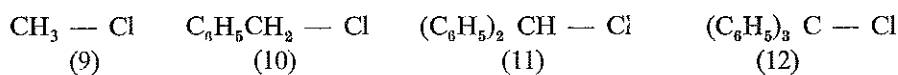


الهيدروجين المرتبطة بذرات الكربون α . وفي سلسلة المركبات سابقاً يحتوي ايون الكربونيوم على 0 و 3 و 6 و 9 من ذرات الهيدروجين ، على الترتيب . وبأي الدليل على مثل هذا التأثير المتبادل بين الروابط $C-H$ وذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة من استبدال الديتيريوم بالهيدروجين في الهاليد الأصلي حيث وجد أن سرعة تشكل الزوج الايوني تنقص بنسبة 10% من أجل كل ذرة ديتريوم تدخل إلى المركب . وهي نتيجة تؤكد مشاركة الروابط $C-H$ في عملية التشرذ . وتعرف هذه الظاهرة بالتأثير الحركي النظيري الثانوي ، وقد سمي ثانوياً لأن الروابط $C-H$ المؤثرة في عملية التشرذ لا تتحطم كما هي الحال في حالة التأثير النظيري الحركي الأولي . حيث تتحطم الروابط الحاملة للنظير (انظر الفقرة 2.3.3) . وقد تعرضت المساهمات النسبية للتأثيرين التحريضي وما فوق الترافقي في ثبات ايونات الكربونيوم للمناقشة والبحث . لكن الشيء المهم هو أن عدداً من ايونات الكربونيوم لا تتشكل إلا إذا استطاعت أخذ أبنية مستوية حيث يكون التأثير مافوق الترافقي أكثر جدوى (انظر الفقرة 5.2) .

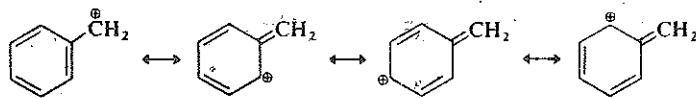
وبعبارات فراغية يمكن القول إن التحرر من التزاحم الفراغي عند الانتقال من الهاليد الأولي ، الذي تكون له بنية رباعي وجوه حاوٍ أربعة متبادلات مرتبطة بذرة الكربون ذات التهجين sp^3 ، إلى أيون كربونيوم له بنية مستوية حاوية ثلاثة متبادلات مرتبطة بذرة الكربون التي أصبحت تهجينها sp^2 ، وهذا يختلف عن الحالة الانتقالية للآلية S_N2 الحاوية خمسة متبادلات . وتكون المتبادلات الثلاثة أبعد ما يمكن عن بعضها بعضاً عندما تصبح في أيون كربونيوم له بنية مستوية ، ويزداد التحرر النسبي من التزاحم الفراغي بازدياد حجوم المتبادلات ($Me \leftarrow H$) . وهكذا تزداد سرعة التفاعل وفق الآلية S_N1 ازدياداً محسوساً عند الانتقال من المركب (5) إلى (8) ويعود ذلك لأسباب الكهرونية وفراغية .

وكلما تناقصت سرعة التفاعل S_N2 وازدادت سرعة التفاعل S_N1 عند الانتقال من مركب إلى آخر في هذه السلسلة أصبحت أسباب تغير الآلية واضحة .

ويلاحظ حدوث تغير مشابه وأكثر سرعة في آلية التفاعل بالنسبة إلى المركبات الواردة حسب الترتيب التالي :



ولقد لوحظ أن معادلة سرعة حلمهة فنييل كلورو ميتان (كلوريد البنزيل ، 10) في محلول مائي 50 % للأستيون هي مزيج من المرتبتين الأولى والثانية ، وتجري حلمهة هذا المركب في الماء الصرف بالآلية S_N1 وحدها . بينما وجد أن المركب ثنائي فنييل كلورو ميتان (11) يتبع معادلة سرعة من المرتبة الأولى مع زيادة كبيرة جداً في السرعة الكلية . أما بالنسبة إلى مركب ثلاثي فنييل كلورو ميتان (كلوريد التريتيل ، 12) فإن التأين يكون فيه ذا قوة تجعل المركب يبدي ناقلية كهربائية عندما يذاب في SO_2 السائل . ويرجع سبب سهولة التأين ، وما يتبع ذلك من سرعة في الانتقال إلى الآلية S_N1 إلى الثبات الكبير لأيون الكربونيوم نتيجة عدم تموضع الشحنة الموجبة فيه .

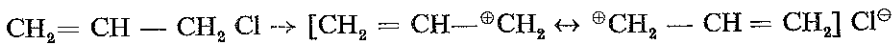


وهنا نرى أننا نتصادف مرة أخرى مع مثال كلاسيكي عن أيون يستقر نتيجة لتوزيع شحنته بمشاركة المدارات غير المتموضعة π في الحلقة البنزينية (قارن ذلك مع أيون الفينوكسيد المشحون سلباً ، انظر الفقرة 1.5.2) . ويشبه فنييل كلورو ميتان (كلوريد البنزيل ، 10) في فعاليته -2 كلورو -2- متيل بروبان . وعند الانتقال إلى $\text{Ph}_2\text{CH Cl}$ (11) و $\text{Ph}_3\text{C Cl}$ (12) يصبح التأثير أكثر وضوحاً ، كما

يصبح الهجوم وفق S_N1 أكثر سهولة ، وذلك لأن امكانية عدم تموضع الشحنة الموجبة في ايونات الكربونيوم المتكونة من هذه المشتقات الهالوجينية تزداد بالترتيب .

وقد وجد أيضاً أن الهجوم S_N2 على CH_3 في (10) أسرع من الهجوم على CH_2 في $MeCH_2Cl$ مثلاً بـ 100 مرة تقريباً إذا ما أجريا في الشروط نفسها. إن ذرة الكربون التي يكون تهجينها في الحالة الانتقالية S_N2 sp^2 تستطيع استعمال مدارها غير المهجن p للتفاعل مع الزمرة الداخلة OH^- أو الزمر المغادرة Cl^- ومع جملة المدارات π للمتبادل الفينيلي أيضاً ساعة بذلك لتثبيت نفسها .

ويلاحظ مثل هذا الثبات لأيونات الكربونيوم في ٣ - كلورو بروبين (كلوريد الأليل):

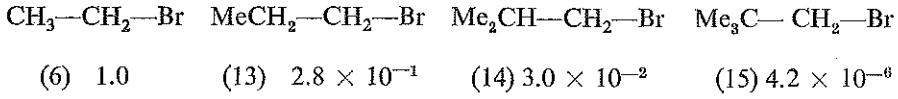


وفي هذه الحالة يكون الهجوم بالآلية S_N1 سهلاً وتكتسب هاليدات الأليل ، كما هي الحال في هاليدات البنزيل ، فعالية كبيرة بالمقارنة مع $CH_3CH_2CH_2Cl$ و $C_6H_5CH_2CH_2CH_2Cl$ ، التي يستحيل حدوث عدم تموضع الشحنة الموجبة في ايوناتها الكربونيومية ومن ثم يستحيل حدوث الثبات فيها . وتزداد سرعة الهجوم بالآلية S_N2 أيضاً نتيجة للتأثير المتبادل في الحالة الانتقالية ، بين المدار غير المهجن p والموجود عند ذرة الكربون التي أصبح تهجينها sp^2 وبين المدار π للرابطة الثنائية ، وهذا يشبه ما يحصل في الحالة الانتقالية للآلية S_N2 المذكورة سابقاً بالنسبة إلى مركب فينيل كلورو ميثان (10) . وترتبط النسبة التي تساهم بها كلتا الآليتين في سير تفاعل ما بشروط التفاعل ، وقد وجد أن النوكليوفيلات الأكثر قوة تدفع باتجاه الآلية S_N2 (انظر الفقرة 4.5.1) .

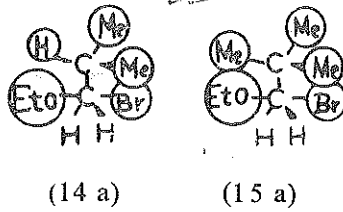
وعلى العكس من ذلك فإن هاليدات الفينيل ككلورواين $CH_2=CHCl$ (كلوريد الفينيل) وهاليدات الفينيل ذات فعالية ضعيفة جداً تجاه النوكليوفيلات . ويعود سبب ذلك إلى أن ذرة الهالوجين تكون مرتبطة بذرة الكربون ذات التهجين sp^2 مع ما يتبع ذلك من انزياح للزوج الإلكتروني للرابطة $C-Cl$ باتجاه ذرة الكربون (انظر الفقرة 1.2) بقوة أكبر مما هي عليه بالنسبة إلى الرابطة ذات التهجين sp^3 . وقد وجد أن الرابطة $C-Cl$ في هاليدات الفينيل والفينيل أقوى وأصعب تحطماً مما هي عليه في مركبات مثل CH_3CH_2Cl ، وأن ثنائية القطب للرابطة $C-Cl$ أصغر . وتمتاز هذه الهاليدات بميل أقل إلى التأين (S_N1) ، كما أن الشحنة الموجبة على ذرة الكربون تكون أقل مما يجعل هجوم OH^- عليها (S_N2) صعباً . أضف إلى ذلك أن الإلكترونات π في الرابطة الثنائية تعيق اقتراب النوكليوفيل المهاجم . أما الرابطة الثنائية فلا تساعد على تثبيت لا الحالة الانتقالية في S_N2 ولا ايون الكربونيوم الذي تتضمنه الآلية S_N1 . ويمكن تطبيق المناقشة نفسها بالنسبة إلى هاليدات البنزين الحاوية في حلقتها البنزينية ذرات كربون تهجينها sp^2 ، كما تحتوي على جملة المدارات π . وعلى الرغم من أن تفاعلات هذه الهاليدات

هي غالباً ثنائية الجزيئة bimolecular ، إلا أنه لا يمكن أن تعد S_N2 . وستدرس هذه التفاعلات فيما بعد (انظر الفقرة 6.10.2) .

ويلاحظ تأثير العوامل الفراغية في سير التفاعل ، ولا سيما ، عندما تكون المتبادلات مرتبطة بالموضع β . وهكذا نرى من أجل المركبات التالية :

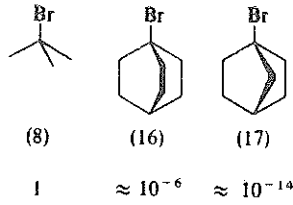


وفي هذا الجدول نرى سرعات التفاعل النسبية مع EtO^\ominus في EtOH عند درجة 55° التي تجري بالنسبة إلى هذه المركبات وفق الآلية S_N2 . ويعود السبب الحقيقي في اختلاف سرع التفاعل إلى عوامل فراغية ، أما بالنسبة إلى التأثير الإلكتروني لزمير المتيل خلال ذرتي كربون مشبعتين فيكون ضئيلاً جداً ، وتتجلى العوامل الفراغية في ازدياد صعوبة اقتراب EtO^\ominus (من الخلف) بالنسبة إلى ذرة الكربون الحاملة لذرة البروم Br ، وكذلك ازدياد التزامحيم في الحالة الانتقالية T.S. المتكونة . ويفسر هذا الاختلاف الكبير في سرعة التفاعل بين 1-برومو-2-متيل-بروبان (14) و 1-برومو-2,2-ثنائي متيل بروبان (بروميد نيوبنتيل ، 15) ، بأن الحالة الانتقالية في الحالة الأولى تستطيع على رغم كونها مزدحمة نوعاً ما أن تختار بفضل الدوران حول الرابطة $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ أمثالاً (14 a) تتداخل فيه الزمرة المهاجمة EtO^\ominus مع ذرة هيدروجين فقط . بينما لا يحصل مثل هذا التحرر من التزامحيم في الحالة الانتقالية (15 a) بالنسبة إلى المركب الأخير :



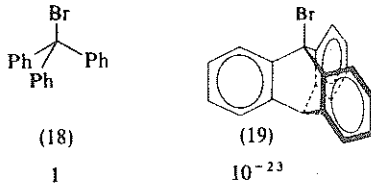
واعتماداً على هذا الأمر تكون الحالة الانتقالية (14 a) في مستوى طاقة أعلى كثيراً ، أي تكون ΔG^\ddagger أكبر (انظر الفقرة 2.2.1) ، ومن ثم تكون سرعة التفاعل أخفض .

ويمكن رؤية تأثير البنية في الفعالية النسبية عندما تكون ذرة الهالوجين واقعة عند رأس جسر الجملة الثنائية الحلقة . فقد لوحظ عند إجراء الحلمهة في محلول مائي لللايتانول % 80 عند الدرجة 25° السرعات التالية :



جميع الهاليدات المذكورة هي هاليدات ثالثة ولا يختلف الهجوم على (16) و (17) وفق الآلية S_N2 عن الهجوم على (8) (انظر الفقرة 4.3).

إن الهجوم بالآلية S_N2 (من الخلف) على ذرة الكربون الحاملة لذرة Br سيكون معاقاً في كل الأحوال في المركبين (16) و (17) أولاً لأسباب فراغية ناتجة من البنية القفصية لها وثانياً لاستحالة تحطيم هيكلها الصلبة للوصول إلى حالاتها الانتقالية التي تتطلب بنية مستوية للروابط مع ذرة كربون رأس الجسر (انظر مكاناً سابقاً من هذه الفقرة). وكذلك فإنه خلافاً لـ (8) نجد أن التفكك المذبذب (سولفوليز) للمركبين (16) و (17) خلال تكون الزوج الايوني (أي وفق الآلية S_N1) وهي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل لن يحصل، وذلك لأن أيونات الكربونيوم المتكونة من (16) و (17) ستكون غير قادرة على تثبيت نفسها بتحولها إلى حالة مستوية ثابتة بسبب صلابة هيكلها. تكون أيونات الكربونيوم الوسطية ذات مستوي طاقة عال جداً. ولذلك فإنها تتكون تكوناً بطيئاً وصعباً. إن سرعة التفكك المذبذب لـ (17) المنخفضة جداً بالمقارنة مع (16) تبين أن الصلابة عند رأس الجسر الذي يحتوي على ذرة كربون واحدة في الأول (17) أكبر من الصلابة عند رأس الجسر الذي يحتوي على ذرتين كربونيتين في الثاني (16). تظهر هذه الصلابة كذلك في 1 - بروموتريبتيسين (19)،



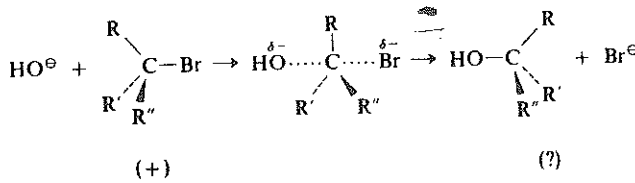
حيث وجد أن ذرة البروم فيه خاملة تجاه النوكليوفيلات. وعلى الرغم من التشابه الظاهري في الوسط المحيط بذرة البروم في (19) مع (18)، فقد وجد أن سرعتي تفاعلهما في شروط متشابهة تختلفان بنسبة $1 : 10^{-23}$. ويمكن تعليل ذلك بأن ثابت ايون الكربونيوم المتكون من (18) يمكن أن يتحقق نتيجة عدم تموضع شحنته بمشاركة جمل المدارات π في الحلقات البنزينية الثلاث، أما بالنسبة إلى (19) فإنه يستحيل تحقيق البنية المستوية الضرورية لأيون الكربونيوم بسبب بنيته الشديدة الصلابة.

4.4 التصورات الكيميائية – فراغية للآلية .

STEREOCHEMICAL IMPLICATIONS OF MECHANISM

تقدم دراسة حلقة المشتق الطالوجيني الفعال ضوئياً بعض الملامح الكيميائية فراغية المثيرة للاهتمام ولندرس كل واحدة من الآليتين وحدها .

4.4.1 الآلية S_N2 : انقلاب التكوين S_N2 mechanism : inversion of Configuration

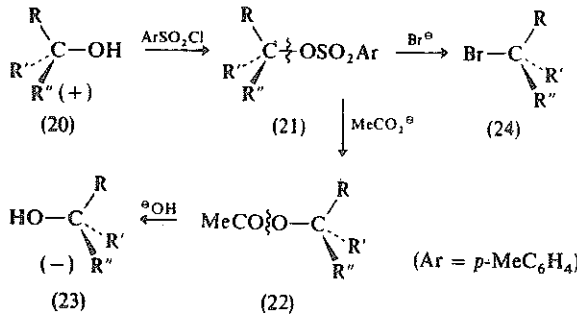


سرى فيما يلي أنه عند حدوث الهجوم فإن الزمر الثلاث المرتبطة بذرة الكربون المهاجمة « ستقلب » إلى الداخل ، ولهذا يقال أحياناً عن ذرة الكربون إنها « تنقلب » ، وغالباً ما يعبر عن ذلك بما يسمى بانقلاب تكوين ذرة الكربون (أي ترتيب مواضع الزمر المرتبطة بها في الفراغ) . فلو كان البروميد ناتجاً للتفاعل بدلاً من الغول الموافق لأداء مستوي استقطاب الضوء المستقطب في الاتجاه المعاكس (أي ليفو أو (-)) بالمقارنة مع المادة الأولية ، وأصبح لذلك خيالها المرآتي (انظر الفقرة 4.4.2) . غير أن الناتج الحقيقي هو الكحول ، ولسوء الحظ لن نستطيع اعتماداً على ملاحظة اتجاه تدويره الضوئي فقط الجزم بإذا ما كان يملك تكوين البروميد نفسه الذي اشتق منه أو لا . فمن أجل المركبات التي لا تكون خيالات مرآتية لبعضها ، بل هي ذات تكوينات متعاكسة ، لا يكون ضرورياً لها أن تدبر مستوى الاستقطاب في الاتجاهات المعاكسة ، وكذلك ليس ضرورياً بالنسبة إلى المركبات التي لها التكوين نفسه أن يكون لها اتجاه الدوران الضوئي نفسه وللتأكد من أن التفاعل الجاري بـ S_N2 يترافق فعلاً بانقلاب في التكوين كما تتطلب النظرية ، فإنه يتحتم وجود طريقة مستقلة لمقارنة تكويني كل من المادة الأولية والناتج كما في مثال البروميد والغول الموافق .

4.4.2 تعيين التكوين النسبي Determination of relative configuration

يتلخص هذا التعيين في أنه إذا دخل المركب غير المتناظر في تفاعل تنفصم فيه الرابطة بين إحدى الزمر ومركز عدم تناظر فإنه يمكن—وإن لم يكن ذلك ضرورياً— أن يحدث انقلاب في التكوين . بينما نجد أنه إذا دخل المركب نفسه في تفاعل لا يحدث فيه مثل هذا الانفصام للرابطة فإن مركز عدم التناظر

سيحتفظ بتكوينه دون تغير . ومن المعروف أن سلسلة تفاعلات تولدة الأغوال الفعالة ضوئياً (+) (20) بـ كلوريد 4 - ميثيل بنزن سولفونيل (توزيل) لتكوين استر لاتترافق بانفصام الرابطة في C—O الغول* ، ومن ثم فإن التوزيلات المتكونة (20) يجب أن تحتفظ بالتكوين نفسه للغول المستخدم مادة أولية . فعند تفاعل هذا الاستر (21) مع MeCOO^- فإن الزمرة ArSO_3 ($\text{Ar} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$) تنفصل ويحل محلها ايون الاستات MeCOO^- ، أي يحدث انفصام للرابطة C—O، وكذلك يمكن أن تحدث تغير في التكوين معطياً الاستات (22) . أما الحلمهة القلوية للاستات 22 \leftarrow 23 فإنها تحدث دون انفصام للرابطة الكيل - أكسجين* ، وهكذا فإن الغول الناتج من (23) يجب أن يحتفظ بتكوين الاستات (22) نفسه . وبما أن المركب (23) يعد خيلاً مرآتياً للمادة الأولية (20) فهذا يدل على أن سلسلة التفاعلات المذكورة تؤدي إلى تغير في التكوين . غير أنه يتضح مما سبق أن التغير يمكن أن يحدث فقط عند مرحلة تحول التوزيلات إلى استات (21 \leftarrow 22) . وقد لوحظ عند دراسة تفاعلات التوزيلات (21) مع عدد من الأيونات الأخرى حدوث تغير في تكوينها في كل الحالات . مما يدعو إلى الافتراض بثقة أن تغيراً كهذا يحدث أيضاً عند تفاعلها مع ايون البروم Br^\ominus لإعطاء بروميد (24) ، أي أن البروميد (24) مثله في ذلك مثل الاستات (22) يملك تكويناً معاكساً لتكوين الغول (20) المستخدم مادة أولية .

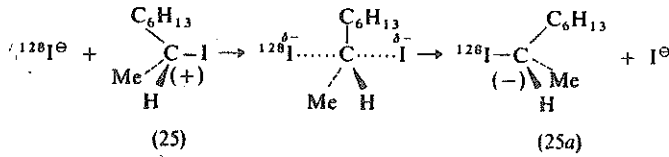


إن المبدأ العام الذي يقول إن الانزياح الثنائي لجزئية $\text{S}_{\text{N}}2$ يترافق بانقلاب في التكوين، تم التوصل إليه بتجربة لطيفة وذكية يخضع فيها هاليد الألكيل الفعال ضوئياً لإزاحة بايون نظير الهالوجين نفسه

* تم البرهان على ذلك في التجارب التي استعمل فيها الغول الحاوي في زمرة OH على النظير ^{18}O ، فقد بقي في التوزيلات المتكونة ، ولكنه خرج عند تفاعل التوزيلات مع الاستات MeCOO^- .

** عند حلمهة الاستات التي تكون فيها ذرة الأكسجين الغولية مستبدلة بـ ^{18}O ، لوحظ فقط احتفاظ الغول الناتج بـ ^{18}O ، مما يؤكد أن الرابطة ألكيل - أكسجين في الاستات لم تنفصم (انظر الفقرة 2.3.3) .

الذي يقوم بمهمة النوكليوفيل ، ومثال ذلك هجوم ايون اليود المشع $^{128}\text{I}^{\ominus}$ على $(+)\text{-2}$ يودو أوكتان (25) :

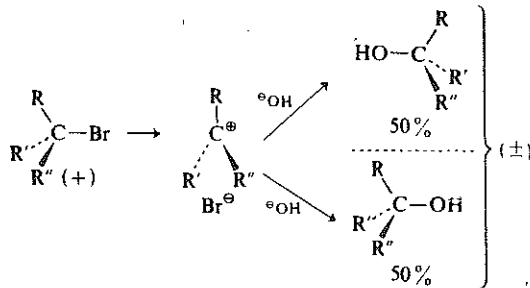


ولقد تم متابعة الانزياح بملاحظة التغير الحاصل في توزيع ^{128}I المشع بين يوديد الصوديوم غير العضوي وبين 2- يودو أوكتان . وقد وجد في هذه الشروط أن التفاعل هو من المرتبة الكلية الثانية (المرتبة الأولى بالنسبة إلى $^{128}\text{I}^{\ominus}$ و 2- يودو أوكتان) وله ثابت سرعة K_2 يساوي $K_2 = 3.00 \pm 0.25 \times 10^{-5}$ (عند الدرجة 30°) . فإذا حدث انقلاب في التكوين كما تتطلب الآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ فإن الفعالية الضوئية للمحلول تميل إلى الصفر ، أي أن الناتج يترسمز . ويفسر ذلك بأن كل انقلاب في تكوين الجزيئة سيعطي قسيمة مزدوج «Pair off» مع الجزيئة الأصلية لتكوين زوج راسيمي . وهكذا فقد لوحظ أن سرعة الرسمزة ستكون أكبر مرتين من سرعة انقلاب التكوين . وقد درس التفاعل بطريقة بولاريمترية ، وعينت سرعة الرسمزة بهذه الطريقة ، ومنها حسبت سرعة انقلاب التكوين ، وقد وجد أنها تساوي : (عند الدرجة 30°) $K = 2.88 + 0.03 \times 10^{-5}$

كما وجد أن لسرعة الانزياح والانقلاب القيمة نفسها في حدود اخطاء التجربة ، وهذا يدل على أن كل انزياح ثنائي الجزيئة يجب أن يرافق بانقلاب في التكوين .

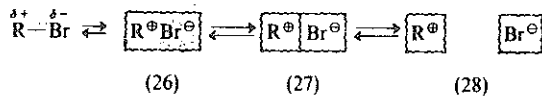
واستناداً إلى أن التفاعلات الجارية بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ تكون مترافقة عادة بانقلاب في التكوين ، فإنه يمكن الاستفادة مع معرفة سير تفاعل ما بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ في تعيين العلاقة بين تكويني المادة الأولية وناتج التفاعل .

4.4.3 الآلية $\text{S}_{\text{N}}2$: الرسمزة ؟



بما أن ايون الكربونيوم المتكون في المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل يكون مستوياً ، فيمكن توقع حدوث هجوم النوكليوفيل مثل OH^- أو جزيئة المذيب (H_2O مثلاً) باحتمال متساوٍ من كلا جانبي ايون الكربونيوم المستوي . وهكذا فإن 50 % من الجزيئات الناتجة سيكون لها تكوين الجزيئات الأولية نفسه ، وإن 50 % منها ستكون خيالاتها المرآتية أي إن لها تكوين معاكس لتكوين الجزيئات الأول . وهذا يعني أن الرسمزة الحاصلة ستؤدي إلى ناتج غير فعال ضوئياً \pm .

غير أنه من الناحية العملية فإن الرسمزة المتوقعة - ولا شيء غير الرسمزة - ينذر ملاحظتها لأنها غالباً ما تترافق ببعض الانقلاب في التكوين . وترتبط نسبة الرسمزة وانقلاب التكوين إلى بعضهما : (a) ببنية الهاليد ، ولا سيما الثبات النسبي لأيون الكربونيوم ، (b) على المذيب ، ولا سيما بقدرته كنوكليوفيل فكلما كان ايون الكربونيوم أكثر ثباتاً ، كانت نسبة الرسمزة أكبر . وكلما كان المذيب أكثر نوكليوفيلية كانت نسبة انقلاب التكوين أكبر . وتصبح هذه الملاحظات غير مفهومة إذا كانت مرحلة التأين المحددة لسرعة التفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ تتبع التسلسل التالي :



ويعد (26) زوجاً أيونياً تكون فيه الايونات المتعاكسة المستحللة متحدة مع بعضها دون أن يكون بينهما جزيئات المذيب ، وأما (27) فهو زوج ايوني تفصله جزيئات المذيب ، وأخيراً فإن (28) يمثل زوجاً من الايونات المتشردة والمستحللة بصورة منفصلة .

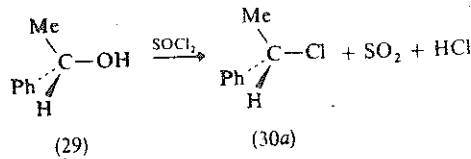
ففي تفاعل التفكك المذيبي (solvolysis) يحتمل أن يؤدي هجوم جزيئة المذيب (H_2O مثلاً) على R^{\oplus} في (26) إلى انقلاب في التكوين إثر حدوث الهجوم (بالغلاف المذيبي) على R^{\oplus} (من الخلف) ، وليس من (الأمام) ، حيث لا توجد جزيئات المذيب أضف إلى ذلك أنه يكون محجوباً بأيون Br^{\ominus} المعاكس (gegen) ، وأما بالنسبة إلى (27) فإنه يزداد احتمال الهجوم من كلا الجانبين مؤدياً إلى حدوث رسمزة ، بينما في (28) فإن الهجوم يكون متساوياً من كلا الجانبين . وهكذا فإنه كلما كانت حياة R^{\oplus} أطول ، أي متجنبة الهجوم النوكليوفيلي فترة أطول كانت نسبة الرسمزة المتوقعة أكبر . ويمكن أن تكون حياة R^{\oplus} أطول وذلك كلما كان أكثر ثباتاً (الشرط a السابق) ، بينما تكون حياة R^{\oplus} أقصر عندما يكون المذيب أقوى نوكليوفيلية (الشرط b السابق) .

وهكذا نرى أن التفكك المذيبي (سولفوليز) لـ $(+)\text{C}_6\text{H}_5\text{CHMeCl}$ والذي يعطي ايوناً

كربونيوماً ثابتاً (من نوع البنزيل ، انظر الفقرة 4.3) ، يؤدي إلى رسمزة بنسبة % 98 ، بينما هو بالنسبة إلى المركب $C_6H_5CHMeCl (+)$ ، حيث لا يمكن حدوث ثبات متماثل ، فإن تفككه المذبذب يؤدي إلى رسمزة تبلغ % 34 فقط . إن التفكك المذبذب لـ $C_6H_5CHMeCl (+)$ في مزيج من الأستون (80%) يؤدي إلى رسمزة تبلغ % 98 كما في المثال السابق ، بينما نجد أنه لو أجرى التفاعل في الماء وحده وهو أكثر نوكلوفيلية لأدى ذلك إلى رسمزة تبلغ % 80 فقط . وتطبق (الاعتبارات) العامة نفسها على تفاعلات الإزاحة النوكلوفيلية بـ Nu^- ، كما طبقت في حالة التفكك المذبذب (السولفوليز) ، ماعداً أن R^+ يمكن أن يستمر مدة قصيرة لأن جزءاً من الغلاف المذبذب على الأقل ينسلخ قبل أن يهاجم Nu^- ايون الكربونيوم R^+ . وتجدر الإشارة هنا أن الرسمزة في التفاعلات S_N1 أقل تأثراً بالمطلبات الكيميائية فراغية إلى حد كبير ، مما هو بالنسبة إلى انقلاب التكوين في التفاعلات S_N2 .

4.4.4 الآلية: S_Ni الاحتفاظ بالتكوين Mechanism S_{Ni} : retention of configuration

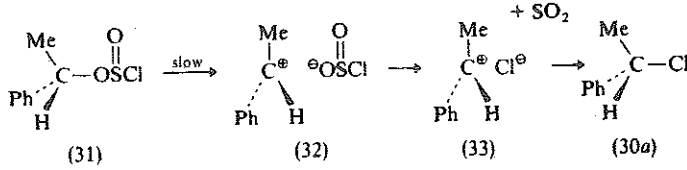
بالإضافة إلى الحالات التي جرى الكلام عليها سابقاً ، والتي تؤدي فيها تفاعلات الاستبدال إما إلى انقلاب التكوين وإما إلى الرسمزة وإما إلى الاثنين معاً في بعض الحالات فإنه توجد بعض التفاعلات التي تجري مع بقاء التكوين دون تغير ونعني بها تلك التفاعلات التي يكون فيها لكل من المادة الأولية وناتج التفاعل التكوين نفسه . والمثال الذي يبدو فيه ذلك واضحاً هو استبدال Cl^- بـ OH^- باستخدام كلوريد الثيونيل $SOCl_2$:



ويجري هذا التفاعل وفق معادلة سرعة تفاعل من المرتبة الثانية ، $K_2 [ROH] [SOCl_2]$ = السرعة ولكن من الواضح أن التفاعل لا يجري بالآلية S_N2 البسيطة ، لأن ذلك يقتضي حدوث انقلاب في تكوين ناتج التفاعل (أنظر الفقرة 4.4.1) ، وهو الأمر الذي لم يلاحظ .

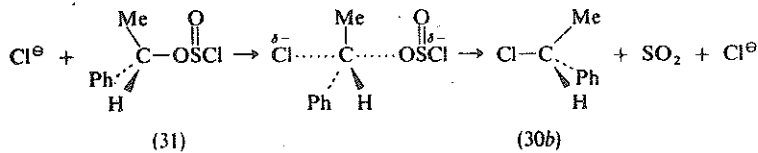
فلو أجرى هذا التفاعل في شروط معتدلة ، لسمح ذلك بعزل كلوروسولفيت الألكيل $ROSOCl$ (31) الذي يمكن النظر إليه على أن وسطية حقيقية . ويبقى كلوروسولفيت المتكون محتفظاً بالتكوين الأصلي مما يدل على أن الرابطة $R-O$ لم تتحطم خلال التفاعل . لقد وجد أن السرعة التي تتحطم بها وسطية كلوروسولفيت الألكيل (31) متحولة إلى الناتج RCl (30 a) تزداد بازدياد قطبية المذيب ، وكذلك بازدياد ثبات ايون الكربونيوم R^+ . ويتضمن التفاعل غالباً مشاركة الزوج الايوني $ROSOCl^+$ وكذلك بازدياد ثبات ايون الكربونيوم R^+ .

(32) . وعندئذ يتفكك الزوج الايوني إلى النواتج تفككاً سريعاً ، ويحتمل أن يتعرض الزوج الأيوني (33) داخل القفص الذي يكونه المذيب (انظر الفقرة 4.4.3) لهجوم من Cl^\ominus من الجانب نفسه من R^\oplus والذي تغادره الزمرة OSOCl^\ominus ، مما يؤدي إلى الاحتفاظ بالتكوين :



إن السؤال عما إذا كانت الرابطان $\text{C}-\text{Cl}$ و $\text{C}-\text{O}$ تتحطمان في الوقت نفسه أو أن أولاهما تتحطم أولاً مازال مطروحاً في ميدان الدراسة والمناقشة .

إن مما يثير الاهتمام هو أنه إذا جرى تفاعل بين SOCl_2 و ROH (29) في وجود البيريدين فإن تكون الناتج RCl سترافق بانقلاب في التكوين (30 a) . ويمكن تفسير ذلك بأن HCl المنطلق خلال تكون (31) من ROH و SOCl_2 سينتفاعل والبيريدين معطياً $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^\oplus\text{H Cl}^\ominus$ وأن Cl^\ominus نوكليو فيل فعال ، سيهاجم المركب (31) « من الخلف » بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ الاعتيادية ، حيث ترافق عملية الهجوم بانقلاب في التكوين :

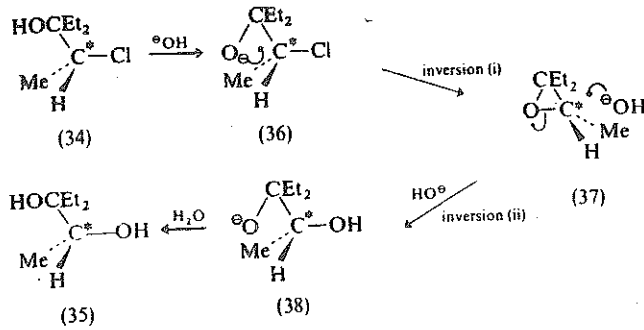


4.4.5 مشاركة الزمرة المجاورة « الاحتفاظ »

Neighbouring group participation : « retention »

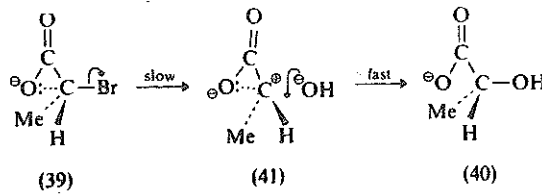
هناك أيضاً بعض تفاعلات الاستبدال النوكليو فيلي التي لا يحدث فيها انقلاب في التكوين ، وهذه التفاعلات تمتاز بخاصة معينة هي احتواؤها على ذرة أو زمرة حاملة لزوج الكهروني غير رابطي وتكون مرتبطة بذرة الكربون الفعالة (مركز التفاعل) . وتشارك هذه الزمرة المجاورة في التفاعل باستعمال زوجها الألكتروني لحماية ذرة الكربون الخاضعة للاستبدال « من الخلف backside » ضد هجوم الكاشف النوكليو فيلي ، وهكذا يمكن للهجوم أن يتم « من الأمام from the frontside » فقط ، مؤدياً إلى احتفاظ بالتكوين . فقد وجد أن الحلمهة الأساسية لـ 2,1-كلورو هيدرين (34) تعطي

1,2-ديول (35) له التكوين نفسه (الاحتفاظ بالتكوين) .



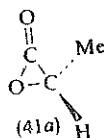
ويعطي الهجوم المبدئي للأساس على (34) انيون الألكوكسيد (36) ، يلي ذلك هجوم داخلي بـ RO^{\ominus} معطياً الأيبوكسيد (37) مع انقلاب في التكوين عند C^* ، وقد أمكن عزل هذه الوسيطيات الحلقية في كثير من الحالات . وتخضع ذرة الكربون هذه * أيضاً لهجوم $^{\ominus}\text{OH}$ بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ العادية ويرافق ذلك انقلاب ثان في التكوين عند C^* . وأخيراً يقوم انيون الألكوكسيد الثاني (38) بانتزاع بروتون من المذيب معطياً ناتجاً هو 1,2-ديول (35) له التكوين نفسه الذي يكون للمادة الأولية (34) . غير أن هذا الاحتفاظ الظاهري بالتكوين كان نتيجة لانقلابين متتاليين .

وهناك مثال آخر يقوم فيه الأوكسجين بمهمة زمرة مجاورة . وهي حلمهة انيون 2-برومو بروبانوات (39) باستخدام تركيز منخفض لـ $^{\ominus}\text{OH}$ ، وقد لوحظ أن التفاعل يجري مع احتفاظ بالتكوين (40) . وقد وجد أن سرعة التفاعل لا ترتبط بـ $[\text{OH}^{\ominus}]$ ، ويعتمد أن التفاعل يجري كما يلي :



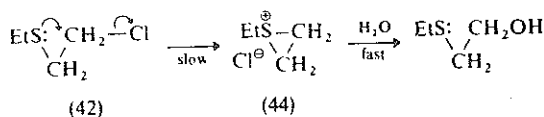
* يكون الهجوم مفضلاً على ذرة كربون الحلقة الثلاثية هذه أكثر من ذرة الكربون الأخرى ، لأنها أكثر الدرتين إيجابية بسبب حملها لزمرة ألكيلية واحدة مانحة للإلكترونات .

ولما يتم التثبيت تثبيطاً جلياً بعد حول إذا ما كانت الوسطية (41) هي الايون الثنائي الكهربية zwitterion المشار إليه ، أو α -لاكتون الذي هو ذو درجة عالية من عدم الثبات (41 a)

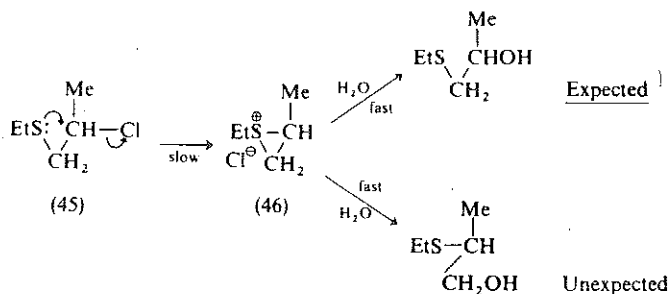


ولقد لوحظ أنه عند ازدياد تركيز النوكليوفيل $[OH^-]$ ، تزداد نسبة الهجوم بالآلية العادية S_N2 (من الخلف « مع انقلاب في التكوين .

لقد لوحظت تأثيرات الزمرة المجاورة أيضاً مع ذرات أخرى غير الأكسجين كالكبريت والآزوت ، وفي الحالات التي تشير فيها سرعات التفاعل الكبيرة جداً إلى تغير في مسار التفاعل دون الاهتمام بالناحية الكيميائية فراغية . فمثلاً تجري حلمهة $EtSCH_2CH_2Cl$ (42) بسرعة أكبر 10^4 مرة تقريباً من سرعة حلمهة $EtOCH_2CH_2Cl$ (43) ، عند إجرائهما في الشروط نفسها ، وهو ما يمكن تفسيره بفعل الزمرة المجاورة S :



أما بالنسبة إلى ذرة الأكسجين : O في الايثر $EtOCH_2CH_2Cl$ ، فإنها خلافاً لـ O^- في RO^- و $RCOO^-$ المشروحة سابقاً ، لاتعطي الكبرونتها غير الرابطة إعطاء سهلاً كما هي الحال في الكبريت وذلك بسبب كهوسلبيتها العالية . وهكذا فإن حلمهة $EtOCH_2CH_2Cl$ تجري خلال الهجوم S_N2 العادي من قبل نوكليوفيل خارجي ، مما يجعل سرعة الهجوم في هذه الحالة أقل إلى درجة كبيرة جداً من



سرعة الهجوم النوكليوفيلي الداخلي في (42) ← (44). ويمكن التأكد من أن التفاعل يتضمن تكون ملح السولفونيوم الحلقي (44) وذلك بمجمهة المركب القسرين (45) التي تؤدي إلى تكون غولين (أحدهما غير متوقع ومردوده أكبر) ، وهو الأمر الذي يدل على مشاركة الوسطية غير المتناظرة (46) :

وتقوم ذرة الآزوت : N بمجمهة الزمرة المغادرة في شروط مماثلة ، كما هي الحال في حلمهة $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ، إلا أن سرعة التفاعل تكون أقل مما هي عليه بالنسبة إلى (42) في الشروط نفسها وذلك بسبب الثبات الكبير لوسطية ايون الإيمونيوم الحلقي الموافق لـ (44) . وتتكون مثل هذه الوسيطيات الحلقيية في أثناء حلمهة غاز الخردل $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ومشتقات الآزوت المشابهة مثل $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ وقد ثبت أن أملاح الإيمونيوم الحلقيية المشتقة من الأخير تعد أيضاً مواد سامة مؤثرة في الأعصاب neurotoxins . وتستطيع جملة المدارات π في الحلقة البنزنية أيضاً القيام بمجمهة الزمرة المغادرة (انظر الفقرة 5.2).

4.5 تأثير الزمر الداخلة والزمر المغادرة

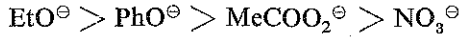
EFFECT OF ENTERING AND LEAVING GROUPS

4.5.1 الزمر الداخلة The entering group

لا تتغير سرعة تفاعل الاستبدال $\text{S}_{\text{N}}1$ بتغيير الكاشف النوكليوفيلي المستعمل (أي الزمرة الداخلة) ، لأن هذه الكواشف لا تشارك في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . أما إذا جرى التفاعل بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ فستجد أنه كلما كان الكاشف النوكليوفيلي أقوى كان التفاعل أسرع . ويتوقع أن يكون هناك تشابه بين نوكليوفيلية الكاشف nucleophilicity وأساسيته basicity ، فكلاهما يعني جاهزية الزوج الالكتروني في الكاشف النوكليوفيلي والسهولة التي يمنح بها الكاشف الكترونات . غير أنه لا يجوز أن نعد هذا التشابه مطلقاً ، فالأساسية تتضمن منح الزوج الالكتروني للهيدروجين ، بينما تتضمن النوكليوفيلية منح الزوج الالكتروني لذرة أخرى هي غالباً الكربون . وتتضمن الأساسية توازناً ترموديناميكياً ، أي ΔG^\ominus ، بينما تتضمن النوكليوفيلية عادة توازناً حركياً أي ΔG^\ddagger . وتأثر الأساسية بالعوامل الفراغية قليلاً ، بينما يكون تأثير النوكليوفيلية أكثر وضوحاً .

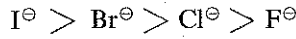
ولقد أمكن حديثاً التمييز بين نوعين من الأسس القاسية واللينية : فأما الأسس القاسية فتكون الذرة المانحة فيها عالية الكهرسلبية ، منخفضة الاستقطاب وصعبة الأكسدة مثل OH^\ominus و OR^\ominus و R_3N ، بينما نجد أن الأسس اللينة تكون الذرة المانحة فيها منخفضة الكهرسلبية وعالية الاستقطاب وسهلة الأكسدة مثل RS^\ominus و I^\ominus و SCN^\ominus ، فمن أجل درجة معينة من الأساسية نجد أن الليونة تزيد من النوكليوفيلية . إن هذه المعطيات حول الأساسية يكون الحصول عليها غالباً أكثر سهولة ويمكن استعمالها دليلاً على

معرفة النوكليوفيلية . وهكذا فإنه إذا كانت الذرة المهاجمة نفسها (قارن الكهرسلبية سابقاً) كان التفاعل متشابهان في سيرهما ، ونجد أنه كلما كان الأساس قوياً كان النوكليوفيل أكثر قوة :



وتتغير آلية التفاعل كذلك بتغير النوكليوفيل ، فباستعمال نوكليوفيلات مثل H_2O و HCOO^{\ominus} و MeCOO^{\ominus} ... إلخ يجري التفاعل بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ أما باستعمال نوكليوفيلات مثل OH^{\ominus} أو EtO^{\ominus} فإن التفاعل يجري بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$.

ولقد وجد أن النوكليوفيلية تتأثر تأثيراً كبيراً بحجم الذرة المهاجمة في النوكليوفيل . فإذا استبدلت بالذرة المهاجمة الموجودة في النوكليوفيل ذرة أخرى من المجموعة نفسها أو المجموعة الثانوية في الجدول الدوري ، فإننا نجد أنه كلما كان حجم الذرة أكبر كانت فعاليتها النوكليوفيلية أقوى . وهكذا تناقص الفعالية وفق الترتيب التالي :

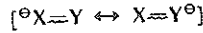


وكذلك

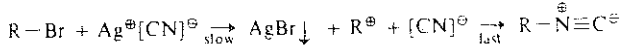
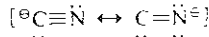


إن الحجم كالكهرسلبية يؤثر في قابلية الاستقطاب . فكلما ازداد حجم الذرة تناقصت متانة الرابطة بين النواة والالكترونات المحيطة ، مما يكسب الأخيرة قدرة على الاستقطاب استقطاباً سهلاً ، ومن ثم يسهل دخولها في تفاعل ما وتشكيل رابطة . وكذلك فإنه كلما كان حجم الايون (أو الزمرة) أكبر كانت طاقة استحقاقه أقل ، وهذا يعني أن الطاقة اللازمة لإبعاد جزيئات المذيب المحيطة به كلياً أو جزئياً أقل ، إذ إنه دون هذا الإبعاد يستحيل هجوم الايون (أو الزمرة) على ذرة الكربون . إن هذه العوامل تجعل من ايون اليوديد I^{\ominus} الكبير الحجم والعالي الاستقطاب والمستحلل استحقاقاً ضعيفاً ، نوكليوفيلاً أفضل كثيراً من ايون الفلوريد F^{\ominus} الصغير الحجم والصعب الاستقطاب والمستحلل استحقاقاً عالياً - بفعل الربط الهيدروجيني مع المذيب الهيدروكسيلي - على الرغم من أن الأيون الأخير أقوى أساسية من الايون الأول . واعتماداً على ذلك يجب أن نتوقع ازدياد سرعة التفاعل عند الانتقال من المذيب الهيدروكسيلي إلى المذيب القطبي غير البروتوني (انظر الفقرة 4.2) فتكون السرعة أقل في حالة I^{\ominus} مما هي عليه بالنسبة إلى Br^{\ominus} أو Cl^{\ominus} . وفي الحقيقة كان قد وجد أن Br^{\ominus} يعد نوكليوفيلاً أقوى من I^{\ominus} في الاستيرون .

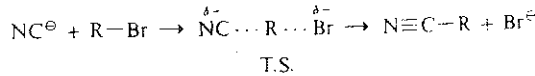
وهناك نقطة أخرى مثيرة للاهتمام تتعلق بالنوكليوفيلات الحاوية أكثر من ذرة واحدة مناسبة (يكون عددها عادة اثنتين) وتستطيع هذه النوكليوفيلات الهجوم بها على المداد (السوبرات) :



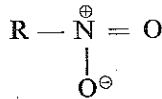
لقد أظهرت التجربة أنه في التفاعلات S_N1 الجارية في المذيبات العالية القطبية يحدث الهجوم على وسطية ايون الكربونيوم R^{\oplus} خلال ذرة النوكليوفيل ذات الكثافة الالكترونية الأعلى. فمع الهاليدات التي لاتخضع خضوعاً سريعاً للهجوم S_N1 مثلاً فإنه يمكن تنشيط هذا الهجوم باستعمال ملح الايون الفضي (مثلاً $AgCN$) حيث يقوم Ag^{\oplus} بتنشيط تكون R^{\oplus} بمشاركة $AgHal$ (انظر الفقرة 5.1.1)



أما في حال غياب التنشيط باستخدام Ag^{\oplus} ، كعلاج الهاليد مثلاً بـ $Na^{\oplus}[CN]^{\ominus}$ فإن التفاعل يجري بالآلية S_N2 ، ويكون الهجوم مفضلاً باستخدام ذرة النوكليوفيل الأكثر استقطاباً:



ويعني هذا، خلافاً للحالة S_N1 ، ان تشكل الرابطة يحدث هنا في الحالة الانتقالية للمرحلة المحددة لسرعة التفاعل، التي من أجلها يكون لسهولة استقطاب الذرة المرتبطة في النوكليوفيل أهمية كبرى - يبدأ الارتباط عند تكون المسافة ما بين النواتين أكبر مما يمكن. وقد استعمل الملح الثنائي $AgCN/NaCN$ مدة طويلة في الإصطناع. وعلى نحو مشابه فإن استعمال ايون النتريت $[NO_2]^{\ominus}$ يؤدي إلى تكون نترت الألكيل $R-O-N=O$ في شروط الآلية S_N1 (O) الذرة ذات الكثافة الالكترونية الأعلى)، كما يؤدي إلى تكون نرو الألكيل



في شروط الآلية S_N2 الذرة الأكثر استقطابية).

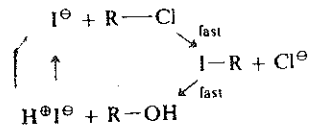
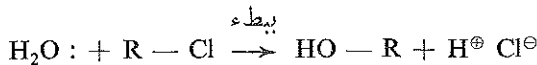
4.5.2 الزمرة المغادرة The leaving group

إن تغيير الزمرة المغادرة سيغير من سرعة كلا النوعين من التفاعلات S_N1 و S_N2 ، حيث إن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل في كليهما تتضمن تحطم الرابطة مع الزمرة المغادرة (وإن لم يكن ذلك

ضرورياً في S_N2 ، انظر التفاعلات العطرية في الفقرة 6.10.2). ويتضح أن قوة الرابطة في كل حالة مسألة ذات أهمية، إلا أن إعادة توزيع الشحنات السالبة في التفاعلات S_N2 تتم في الحالة الانتقالية T.S.، وكما هي الحال بالنسبة إلى الزمرة الداخلة فإن استقطابية الذرة المرتبطة والداخلة في بنية الزمرة المغادرة ستكون ضرورية من أجل تكون الحالة الانتقالية. وهذا هو السبب الرئيسي في ترتيب فعالية الهاليدات في التفاعلات S_N2 كما يلي :

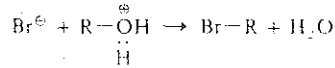
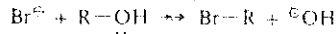


وهكذا فإن الاستقطابية تجعل I^\ominus زمرة داخلة جيدة، وكذلك تجعلها زمرة مغادرة جيدة. ولذلك فإن ايون اليود يمكن أن يستعمل وسيطاً يقوم بتنشيط تفاعل استبدال بطيء آخر :

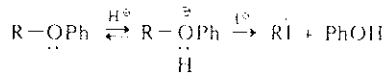


ويعرف هذا بالوساطة النوكليوفيلية. وكلما كانت الزمرة المغادرة أقوى وأقوى كأساس، كانت إزاحتها أقل سرعة. وهكذا فإن زمراً مثل OH^\ominus و OR^\ominus و NH_2^\ominus المرتبطة إلى الكربون بذرات صغيرة عالية الكهروسلبية وذات استقطابية منخفضة (انظر الأسس القاسية سابقاً) لا تستطيع أن تنزاح مباشرة باستخدام نوكليوفيلات أخرى. إن أفضل الزمر المغادرة هي انيونات الحموض القوية، مثل انيونات الهالوجينات المذكورة سابقاً، وقسيمات مثل $p - MeC_6H_4SO_3^\ominus$ (انيون التوزيلات انظر الفقرة 4.4.2)، و $p - BrMeC_6H_4SO_3^\ominus$ (انيون بروموزيلات).. إلخ. أما متطلبات الآلية S_N1 بالنسبة إلى الزمر المغادرة فهي مشابهة جداً، فقد لوحظ مثلاً أن ترتيب هاليدات الألكيل من حيث الفعالية هو نفسه. أما المتطلبات الرئيسية بالنسبة إلى الزمرة المغادرة فهي أن تكون ضعيفة الأساسية (أي انيون حمض قوي) وأن تكون قابلة للاستحلال استحلالاتاً سريعاً على شكل انيون.

يمكن أحياناً تحقيق تفاعلات الاستبدال الصعبة وحتى المستحيلة مباشرة بإجراء تعديل عليها وذلك بتنشيط الزمرة المغادرة، وغالباً ما يتم ذلك بერთتها لجعلها أساساً أضعف و (أو) ألين. فالزمرة OH^\ominus لا يمكن إزاحتها مباشرة بفعل Br^\ominus ، ولكن يمكن تحقيق ذلك بერთتها أولاً :



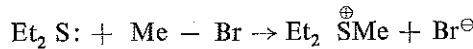
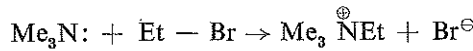
هناك سببان رئيسان يوضحان ذلك : (a) يهاجم ايون البروم Br^{\ominus} في الحالة الثانية قسيمة مشحونة إيجاباً لاجزئية معتدلة ، (b) تعد جزئية H_2O أساساً ضعيفاً جداً ، ومن ثم فهي زمرة مغادرة أفضل من الزمرة الأساسية القوية $\ominus\text{OH}$. ومن المعروف جداً أن HI يستعمل في تحطيم الاثيرات ، ويفسر ذلك بأن I^{\ominus} كاشف نوكلئوفيلي قوي يتشكل في محلول الحمض نفسه اللازم لتحقيق البرتنة الأولية :



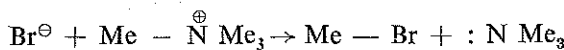
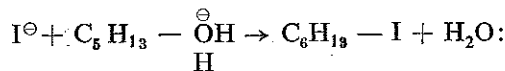
4.6 نماذج أخرى من تفاعلات الاستبدال النوكلئوفيلي

OTHER NUCLEOPHILIC DISPLACEMENT

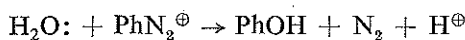
عندما نوقشت آلية تفاعلات الاستبدال النوكلئوفيلي عند ذرة الكربون المشبعة فقد ركز الاهتمام على هجوم الايونات النوكلئوفيلية Nu^{\ominus} ولا سيما هجوم $\ominus\text{OH}$ على قسيمات معتدلة ومستقطبة ولا سيما هاليدات الألكيل $\delta^{\oplus}\text{R}-\text{Hal}\delta^{\ominus}$ منها . وفي الحقيقة نجد أن هذا النوع من التفاعلات واسع الانتشار في الكيمياء العضوية ، ويتضمن بالإضافة إلى التفاعلات المدروسة سابقاً ، هجوم نوكلئوفيلات غير مشحونة N على قسيمات معتدلة ومستقطبة :



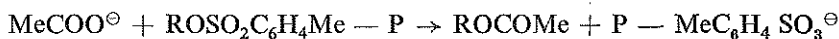
كما تتضمن هجوم الايونات النوكلئوفيلية على قسيمات مشحونة إيجاباً :



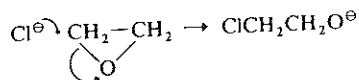
وهجوم النوكليوفيلات غير المشحونة على قسيمات مشحونة إيجاباً (ان N_2 تعد زمرة مغادرة ممتازة) :



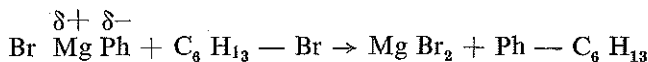
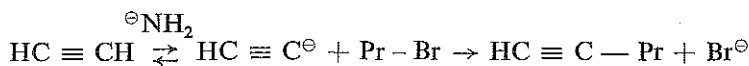
وكنا قد تعرفنا على زمر مغادرة جيدة غير ايون الهاليد ، كأيون التوزيلات (انظر الفقرة 4.4.2) :



والزمر المغادرة الداخلية (انظر الفقرة 4.4.5) :



وهناك أيضاً مجموعة من تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلية وهي ذات أهمية كبيرة في عمليات الاصطناع العضوي . ويكون النوكليوفيل المهاجم في هذه التفاعلات الكربأنيون (انظر الفقرة 10.5.3.2) أو مصدر لكاربون مستقطب سلباً (انظر الفقرة 8.4.3) ، حيث تؤدي هذه التفاعلات إلى تكون الروابط كربون - كربون :



وهنا يجب ألا ننسى أن الهجوم يعد نوكليوفيلياً بالنسبة إلى احدي المادتين المشتركين في التفاعل ، بينما يعد الكثر وفيلياً بالنسبة إلى المادة الأخرى . إن أي تصنيف لتفاعل ما هو إلا عملية اصطلاحية تعكس تصوراتنا عن أي واحدة من القسيمتين تقوم بمهمة الكاشف المهاجم وأيهما تقوم بمهمة المداد (السوبرات) (انظر الفقرة 1.7) .

إن جميع تفاعلات الاستبدال لاجري لتعطي النواتج المرغوب فيها دون نواتج ثانوية . إذ يمكن أن تحدث تفاعلات ثانوية تؤدي إلى نواتج غير متوقعة وغالباً ماتكون غير مرغوب فيها . وتنسب إلى هذا النوع من التفاعلات الجانبية تفاعلات الحذف elimination التي تعطي نواتج غير مشبعة . وستدرس هذه التفاعلات دراسة مفصلة فيما بعد (انظر الفصل التاسع) .

الفصل الخامس

الايونات الكربونية ، ذرات الآزوت والاكسجين الفقيرة الكترونياً وتفاعلاتها

Carbonium ions , and electron - deficient N and O atoms

- 5.1 طرائق تكون ايونات الكربونيوم .
 - 5.1.1 الانشطار غير المتجانس للقسيمات المعتدلة ،
 - 5.1.2 إضافة الكاتيونات إلى القسيمات المعتدلة ،
 - 5.1.3 من كاتيونات أخرى .
- 5.2 ثبات ايونات الكربونيوم وبنيتها .
- 5.3 تفاعلات ايون الكربونيوم
- 5.4 إعادة ترتيب ايونات الكربونيوم .
 - 5.4.1 إعادة الترتيب دون تغير في الهيكل الكربوني .
 - 5.4.1.1 إعادة الترتيب الأليلية ،
 - 5.4.2 مع تغير في الهيكل الكربوني .
 - 5.4.2.1 إعادة الترتيب النيوبنتيلية
 - 5.4.2.2 إعادة ترتيب الفحم الهيدروجينية ،
 - 5.4.2.3 إعادة الترتيب بينا كول - بينا كولون ،
 - 5.4.2.4 الكيمياء الفراغية لاعادات الترتيب .
 - 5.4.2.5 إعادة ترتيب وولف وولف Wolf .
- 5.5 كاتيونات الديازونيوم .
- 5.6 الهجرة إلى ذرة الآزوت الفقيرة الكترونياً .
 - 5.6.1 تفاعلات هوفمان وكورتيس ولوسين وشميدت وإعادة ترتيب بكمان .
- 5.7 الهجرة إلى ذرة الأكسجين الفقيرة الكترونياً .
 - 5.7.1 أكسدة الكيتونات بتفاعل باير - فيليجر ،
 - 5.7.2 إعادة ترتيب هيدرو بيروكسيد (هيدرو فوق الأكسيد) .

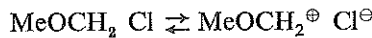
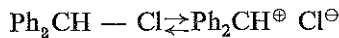
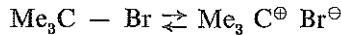
لقد ذكر في الفصل السابق أن الايونات الكربونومية ، في الأزواج الايونية ، تتكون على شكل وسطيات في بعض تفاعلات الاستبدال عند ذرة الكربون المشبعة ، كما يحصل مثلاً عند التفكك المذبي (سولفوليز) لهاليدات الألكيل التي تجري بالآلية S_N1 . وتصادف هذه الايونات في عدد كبير من التفاعلات ، وعلى الرغم من أنها تظهر غالباً على شكل وسطيات مرحلية عابرة فقط ، غير أنها تقوم بمهمة هامة في التحولات الكيميائية المختلفة .

5.1 طرق تكون ايونات الكربونيوم .

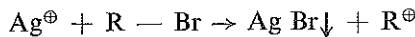
METHODS OF FORMING CARBONIUM IONS

5.1.1 من الانشطار غير المتجانس للقسمات المعتدلة .

إن المثال الأكثر وضوحاً على ذلك هو التآين البسيط وإعطاء زوج ايوني وهو ما أشير إليه في الفصل السابق :

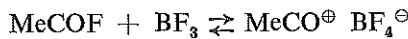


وعموماً فإن الأمر يتطلب في كل حالة من الحالات وجود وسط عالي القطبية (ϵ عالٍ) وقوي الاستحلال الايوني . وقد درست سابقاً حالة مماثلة وهي مهمة الوساطة التي يقوم Ag^{\oplus} في تغيير آلية التفاعل من $S_N2 \leftarrow S_N1$. (انظر الفقرة 4.5.1)

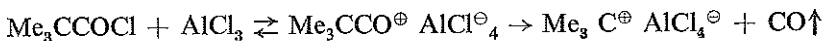


غير أن تأثير Ag^{\oplus} الوساطي يمكن أن يتعقد نتيجة لقيام هاليد الفضة المترسب نفسه بمهمة وسيط غير تجانسي .

ويمكن أن يتحرض التآين أيضاً بفعل حموض لويس مثل BF_3 :

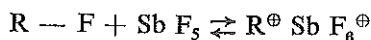


ليعطي في هذه الحالة كاتيون الأسيل . يتأثر التوازن هنا تأثيراً كبيراً بالثبات الكبير للأنيون BF_4^{\ominus} . وفي التفاعل مع AlCl_3 :

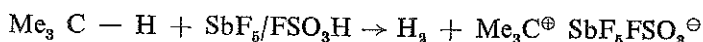


نستطيع أن نرى أن كاتيون الأسيل غير الثابت نسبياً يتفكك معطياً Me_3C^+ العالى الثبات ، مما يجعل التفاعل يتزاح إلى الجهة اليمنى مع انطلاق CO .

والأمثلة المثيرة للاهتمام نجدتها فيما قام به أولاهه — Olah عندما استعمل أحد حموض لويس SbF_5 في SO_2 السائل أو في زيادة من SbF_5 الذي يقوم بمهمة المذيب .



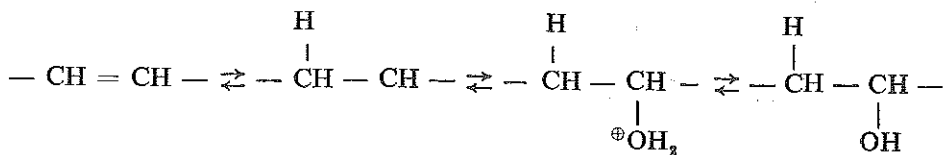
حيث أمكن الحصول على كاتيونات ألكيلية بسيطة ، وذلك في شروط تسمح بدراستها بطيف ط . م . ن . (n . m . r) وبطرائق أخرى . فلقد سمح استخدام هؤلاء الباحثين ، للحموض الفائقة الحموضة super acids مثل $\text{SbF}_6^-/\text{FSO}_3\text{H}$ ، بالحصول على كاتيونات ألكيلية حتى من الألكانات :



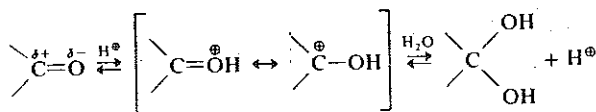
ويتجلى الثبات النسبي لـ Me_3C^+ في أنه تحت شروط كهذه يستطيع أيون الكربونيوم المماكب $\text{Me}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ والناتج من $\text{MeCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$ أن يخضع لإعادة ترتيب آتية إلى Me_3C^+ . وستناقش بعد قليل العلاقة بين الثبات النسبي لأيونات الكربونيوم وبنيتها (انظر الفقرة 5.2) .

5.1.2 من إضافة الكاتيونات إلى القسيمات المعتدلة .

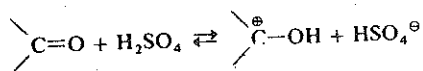
يمكن أن يتكون الايون الكربونيومي بالانضمام المباشر للكاتيون H^+ إلى الرابطة غير المشبعة (أي بالبرتنة) ، كما يحصل مثلاً عند إمالة الألكينات بوجود وسيط حمضي (انظر الفقرة 7.4.2) :



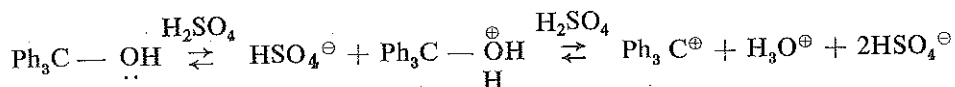
إن هذا التفاعل عكوسي ، ولعل التفاعل الأكثر شهرة هو التفاعل العكسي أي نزع الماء من الكحولات بواسطة حمضية . ويستطيع البروتون أن ينضم كذلك إلى الرابطة الثنائية (كربون-أكسجين) :



جاءلاً بذلك ذرة الكربون أكثر إيجابية ، مما يسهل الخضوع لهجوم النوكليوفيل وهو هنا : H_2O في تفاعل إمامة المركبات الكربونيلية بوجود وسيط حمضي (انظر الفقرة 8.2.1) إن ما يثبت حدوث مثل هذه البرتنة ، هو ماتبيده الكيتونات من انخفاض في نقطة التجمد أكبر بمرتين من الانخفاض النظري المتوقع وذلك عند حلها في حمض الكبريت المركز ، وفي حالة غياب الماء :

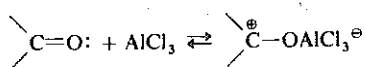


وتتكون ايونات الكربونيوم كذلك عند برتنة الذرات الحاوية أزواجاً الكترونية غير رابطة ، فإذا تحولت الذرة المبرتنة إلى زمرة مغادرة جيدة ساعد ذلك على تنشيط عملية التآين :

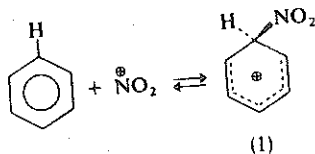


(قارن مع التفاعل العكسي لإمامة الألكينات بوجود وسطاء حمضية) .

ويمكن كذلك استعمال حموض لويس :



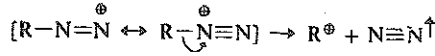
كما يمكن استعمال كاتيونات أخرى مثل NO_2^{\oplus} في نترجة البنزن (انظر الفقرة 6.2) :



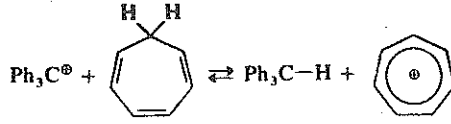
حيث تكون الوسطية (1) ايون كربونيوم غير متموضع .

5.1.3 من كاتيونات أخرى .

يمكن الحصول على ايونات الكربونيوم من تفكك كاتيونات أخرى ، مثل كاتيونات الديازونيوم التي تتكون عند معالجة RNH_2 بـ $NaNO_2/HCl$ (انظر الفقرة 5.5) :



كما يمكن الحصول عليها باستعمال ايون كربونيوم محضر سلفاً لتوليد كاتيون آخر :



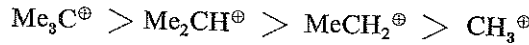
وهذا الكاتيون الأخير غير مألوف (انظر الفقرة التالية 5.2)

5.2 ثبات ايونات الكربونيوم وبنيتها

STABILITY AND STRUCTURE OF CARBONIUM IONS

لقد وجد سابقاً أن الايونات الكربونيوم الألكيلية البسيطة تتبع من حيث ثباتها الترتيب التالي (انظر

الفقرة 4.3) :

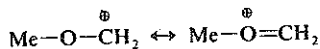
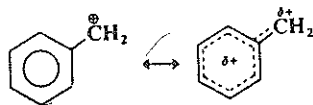
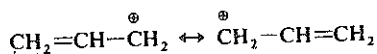


ويفسر ذلك بأن ازدياد الاستبدال عند ذرة كربون الايون الكربونيومي يعمل على زيادة عدم تموضع الشحنة الموجبة فيه بالتأثيرين التحريضي وما فوق الترافقي ، مما يؤدي إلى ازدياد ثباته. ويعمل الثبات الخاص في Me_3C^{\oplus} بأنه يمكن أن يتكون غالباً في شروط قاسية ، من تماكب ايونات كربونيوم تكونت مسبقاً (انظر الفقرة 5.1.1) ، وكذلك فقد لوحظ أنه يبقى دون تغير بعد تسخينه عند الدرجة 170° في SbF_5/FSO_3H لمدة أربعة أسابيع .

إن الشرط الأساسي لتحقيق هذا الثبات هو أن يكون ايون الكربونيوم ذا بنية مستوية ، لأن عدم التموضع لا يكون فعالاً إلا عندما يكون ايون الكربونيوم مستوياً . ولقد أثبتت حسابات ميكانيك الكم التي أجريت من أجل الكاتيونات الألكيلية البسيطة أن التكوين المستوي (sp^2) أكثر ثباتاً من التكوين الهرمي بحوالي $84 \text{ KJ} (20 \text{ Kcal})\text{mol}^{-1}$ تقريباً . فإذا اختلفت استوائية الكاتيون أو كان هناك ما يعيق تحقيقها فإن ثبات الايون يتناقص ، ونتيجة لذلك تزداد صعوبة تشكيله . وقد نوقش الأمر سابقاً بالنسبة إلى 1-برومو-تريبتيسين (انظر الفقرة 4.3) فقد تبين أن استحالة قبوله لتكوين مستوي يعيق الحصول منه على ايون كربونيومي ، ويظهر ذلك ظهوراً واضحاً في الحمول الشديد لهذا المركب تجاه الهجوم بالآلية S_N1 . ولقد تم التأكد من البنية المستوية المتوقعة للكاتيونات حتى البسيطة منها ، بتحليل طيف الطنين

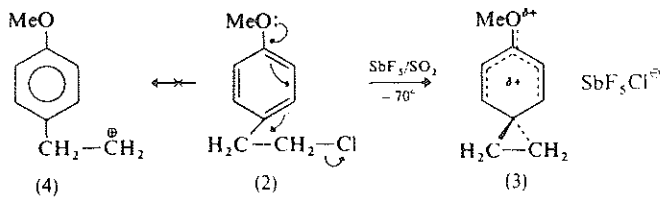
المغناطيسي النووي (ط.م.ن) ، وطيف الأشعة تحت الحمراء لقسميات مثل $\text{Me}_3\text{C}^{\oplus} \text{Sb F}_6^{\ominus}$ ، وتكون مطابقة لثلاثي ألكيل البور R_3B الذي يشبهها من حيث بنيته الالكترونية .

إن العامل الرئيسي الذي يساهم في ثبات الكاتيونات الأقل بساطة هو امكانية عدم تموضع الشحنة ولا سيما في الحالات التي يحدث فيها توزع الشحنة بمشاركة المدارات π .



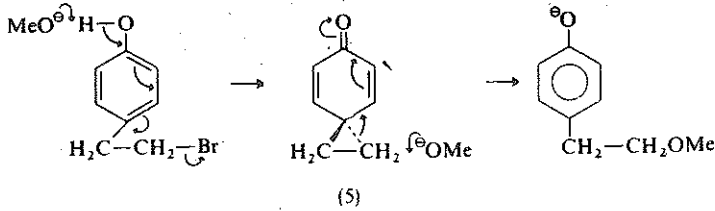
ولقد نوقشت سابقاً فعالية هاليدات الأليل والبنزيل تجاه الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ ، ويمكن إدراك الفعالية الخاصة للزوج الالكتروني عند ذرة الأكسجين أعلاه ، فقد علم أن MeOCH_2Cl يخضع للتفكك المذبذبي (السولفوليز) بسرعة تزيد على ماهي عليه بالنسبة إلى CH_3Cl بـ 10^{14} مرة .

ويمكن أن يحصل الثبات أيضاً بفضل عدم التموضع الناتج من تأثير الزمرة المجاورة والمؤدي إلى تكون ايون كربونيوم جسري . فتفاعل SbF_5 مع $\text{P}-\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (2) في SO_2 السائل يقود إلى تكون (3) وهو أكثر احتمالاً من الكاتيون المترقع (4) ، وتقوم زمرة الفينيل بمهمة الزمرة المجاورة (انظر الفقرة 4.4.2) .

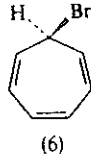


وتدعى مثل هذه القسميات الحاوية زمرة فنيل جسرية بايونات الفينوينوم . ويكون تأثير الزمرة المجاورة أكثر وضوحاً عندما تكون هذه الزمرة OH وليس OMe مرتبطة في الموضع p . وقد وجد أن سرعة التفكك المذبذبي (سولفوليز) أكبر بحوالي 10^6 مرة إذا ما أجري التفاعل في شروط متشابهة .

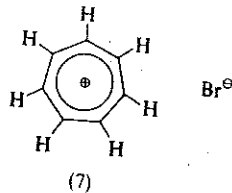
ويمكن اختيار الشروط المناسبة التي تمكن من فصل الجزئية الوسيطة الجسرية (5) ولو أنها لم تعد شاردة كاربونيوم .



ويتحقق الثبات بعدم التوضع كذلك خلال عملية التعطير . aromatisation . فقد وجد أن
1- برومو سيكلوهيتا - 6,4,2 - تريثن (بروميدي التروبيليوم ، 6) :



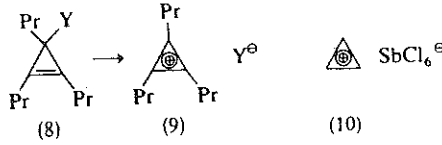
والذي يعد مماكباً للمركب $C_6H_5CH_2Br$ يختلف عن الأخير بكونه مادة صلبة متباورة (د . 1 . 208) ينوب جيداً في الماء معطياً أيونات بروميد في المحلول ، وهذا يعني أن ليس له البنية التكافؤية (6) المذكورة سابقاً ، بل هو زوج أيوني . ويفسر هذا السلوك بأن الكاتيون الحلقي (7) يحتوي على $6\pi e$ موزعة على ثلاثة مدارات جزيئية غير متموضعة تنتشر على ذرات الحلقة السبع . وهكذا تتحقق هنا قاعدة هيوكل فالجملة $(4n+2)$ حيث $n = 1$ تشبه البنزين ، وتبدي ثباتاً عطرياً مماثلاً :



فأيون الكربونيوم المستوي هنا يستقر بفعل الخاصية العطرية . وقد أمكن التأكد من البنية غير المتموضعة هذه بتحليل معطيات طيف الطنين المغناطيسي النووي الذي أظهر إشارة وحيدة (سنگليت) تعبر عن بروتونات متكافئة ، وهذا يعني أن ذرات الهيدروجين السبع متكافئة . وتنعكس فعالية مثل هذا الثبات

العطري عندما تقارن مع فعالية ثبات $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$ غير المتموضع فقد ثبت أن الأولى أكثر ثباتاً من الأخيرة بـ 10^{11} تقريباً . وقد درست سابقاً عملية توليد الكاتيون (7) (يفعل $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$ على سيكلو هبتاتريثن نفسه) انظر الفقرة 5.1.3 .

وهناك حالة مثيرة للاهتمام وهي ثبات ايون الكربونيوم في جمل هيوكل $4n+2$ عندما تكون $n=0$ أي في الجمل الحلقية الحاوية $2\pi e$ (انظر الفقرة 1.3.6) فقد وجد أن مشتقات 1,2,3- ثلاثي بروبييل سيكلو بروبن (8) تعطي أزواجاً ايونية حاوية كاتيون سيكلوبروبنيل الموافق (9) بسرعة فائقة :



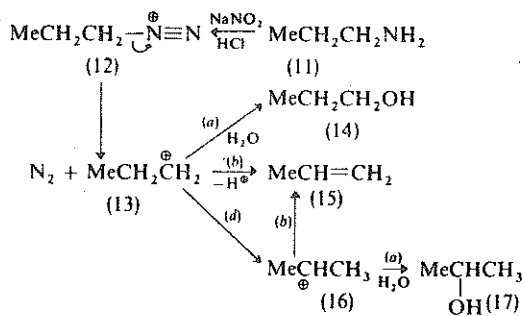
وقد وجد أن الكاتيون الأخير (9) أكثر ثباتاً حتى من الكاتيون (7) (بـ 10^8 مرة تقريباً) . وهو يستطيع التواجد بنسبة $\approx 50\%$ كايون كاربونيوم في الماء عند $\text{pH}=7$. وقد أمكن حديثاً عزل الزوج الايوني المحتوي على كاتيون سيكلوبروبنيوم نفسه (10) على شكل ملح صلب متبلور .

5.3 التفاعلات التي تم بمشاركة الايونات الكربونيومية

CARBONIUM ION REACTION

- تستطيع الأيونات الكربونيومية أن تشارك في أربعة أنواع رئيسية من التفاعلات
- (a) الاتحاد مع الكاشف النوكليوفيلي .
 - (b) حذف البروتون .
 - (c) الانضمام إلى الروابط غير المشبعة .
 - (d) إعادة ترتيب بنيتها .

يعطي النوعان الأول والثاني غالباً نواتج نهائية ثابتة . غير أن النوعين (c) و (d) يعطيان ايونات كربونيومية جديدة تستطيع الدخول في كل أنواع التفاعلات السابقة . وقد توضحت جميع هذه التفاعلات بدراسة تفاعل 1-أمينو بروبان (11) مع مزيج من نترت الصوديوم وحمض كلور الماء الممدد [وسيدرس في الفقرة 5.5 سلوك كاتيونات الديازونيوم مثل (12)] :

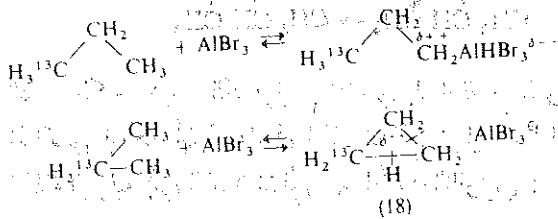


وهكذا فإن تفاعل الكاتيون 1- بروبيل (13) مع الماء (تفاعل من النموذج a) سيعطي بروبان 1-ول (14)، وإن حذف بروتون من (13) فسيُعطي بروبن (15) (وهو تفاعل من النموذج b)، بينما سيعطي إعادة ترتيب (13) (وهو تفاعل من النموذج d) كاتيون 2- بروبيل (16)، والتفاعل في هذه الحالة هو هجرة H^{\oplus} . وإذا خضع الكاتيون (16)، الذي أعيد ترتيبه، لتفاعل من النوع (b) أدى ذلك إلى مردود جيد من البروبن (15)، أما إذا خضع لتفاعل من النوع (a) مع الماء فإنه سيعطي بروبان 2-ول (17). ويتألف مزيج النواتج المتكون في تجربة نموذجية من 7% بروبان 1-ول، و 28% بروبن و 32% بروبان 2-ول. وتشير نسبة بروبان 1-ول و بروبان 2-ول في المزيج إلى الثبات النسبي لكلا الكاتيونين (13) و (16). غير أن مجموع نسب النواتج سابقاً تمثل 67% فقط من تحول المادة الأولية 1-أمينو بروبان. وهذا يعني أن هناك امكانية حدوث تفاعلات أخرى. فهناك، في الحقيقة، نوكلبيوفيلات أخرى موجودة في الحملة مثل Cl^{\ominus} و NO_2^{\ominus} وقادرة على التفاعل إما مع (13) وإما (16)، ويؤدي النوكليوفيل الأخير إلى ناتجين محتملين هما RNO_2 و RONO ، علماً بأن الاسترات النترية يمكن أن تتكون من الاسترة المباشرة للغول المتكون في البداية ROH . وكذلك يمكن للكاتيونات (13) و (16) أن تتفاعل مع الغول ROH المتكون في البداية معطية ROR ، أو مع RNH_2 غير المتفاعل لإعطاء RNHR الذي قد يخضع هو أيضاً لألكة أو نترزة لاحقة (انظر الفقرة 5.5). وأخيراً يستطيع الكاتيون أن ينضم إلى الرابطة الثنائية للبروبن المتكون في البداية $\text{MeCH}=\text{CH}_2$ لإعطاء كاتيونات جديدة $\text{Me}^{\oplus}\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$ (وهو تفاعل من النوع c، انظر الفقرة 7.4.3). وتستطيع الكاتيونات الأخيرة المتكونة الدخول في جميع نماذج التفاعلات المشار إليها سابقاً. ويرتبط تركيب مزيج النواتج المتكونة ارتباطاً أساسياً بشروط إجراء التفاعل، وليس غريباً في حالة المركبات الأليفاتية أن يكون استعمال مثل هذا التفاعل في الصناعة في تحويل $\text{RNH}_2 \rightarrow \text{ROH}$ نادراً.

تتحقق ألكة البنزن لفريدل - كرافتس أيضاً بتفاعلات من النوع (d) ويعد تفاعل فريدل - كرافتس نفسه من النوع c/b (انظر الفقرة 6.5.1)، وهو يتم في هذه الحالة باستخدام 1-برومو بروبان $\text{MeCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ وبوجود بروميد الغاليوم GaBr_2 وهو من حموض لويس مادة وسيطة.

والالكتر وفيل المهاجم هنا، هو معقد ذو درجة عالية من الاستقطاب $\delta^- \text{GaBr}_4 \delta^{++} \text{R}$ وفيه تتركز الشحنة الموجبة تركزاً رئيسياً على ذرة الكربون الثانوية وليس على الأولية، أي أن الشحنة تكون متركزة في

$\text{Me}_2 \text{CH Ga Br}_4$ أكثر مما هي عليه في $\text{Me CH}_2 \text{CH}_2 \text{Ga Br}_4$ وهنا مرة أخرى نجد أن الثبات يعود إلى انزياح هيدروجيني (أنظر ماسبق) يتكون بنتيجته أيزو بروبيل البنزين $\text{Me}_2 \text{CHCH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ كنتائج رئيسي للتفاعل. وإعادات الترتيب هذه لا تحدث ببساطة كما يبدو للوهلة الأولى، أي كمجرد هجرة لأنيون الهيدريد H^- مثلاً. وقد أمكن التأكد من ذلك من ملاحظة سلوك $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ مع AlBr_3 حيث وجد أن الوشم يزحف إحصائياً، أي أن الناتج مثلاً يتألف من جزئين من $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ وجزء واحد من $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، وقد أمكن إثبات ذلك بدراسة الطيف الكتلاوي وتحليل القطع المتكونة داخل جهاز الطيف الكتلاوي. يعتقد أن التفاعل يجري من خلال المرحلة التي تتكون فيها وسطية سيكلو بروبان المبرتن (18)



وبدراسة مماثلة يمكن توضيح الزحف الإحصائي للوشم ^{13}C الذي وجد أنه يحدث في كاتيون 2- بروبيل $\text{CH}_3^{13}\text{CHCH}_3$ المتولد من $\text{CH}_3^{13}\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ عند معالجته بـ SbF_5 عند الدرجة 60° - عدة ساعات.

وستدرس بعد ذلك دراسة مفصلة تفاعلات الحذف (النوع b) التي تشارك فيها الأيونات الكربونومية (انظر الفصل التاسع). أما تفاعلات إعادة الترتيب (النوع d) فهي ذات أهمية كبرى، وهذا الأمر هو الذي يدعو لدراستها الآن في هذا الفصل.

5.4 إعادات ترتيب الأيونات الكربونية

CARBONIUM ION REARRANGEMENTS

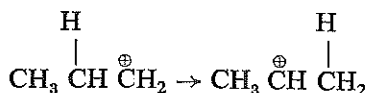
يمكن تقسيم إعادات ترتيب الأيونات الكربونومية إلى نوعين: إعادات الترتيب التي يحصل فيها تغير في الهيكل الكربوني، وإعادات الترتيب التي لا يحصل فيها مثل هذا التغير، علماً بأن مثال

تماكب البروبان يستدعي من النظرة الأولى بعض الارتباك . وعلى الرغم من أن إعادة الترتيب التي يرافقها تغير في هيكل الجزيئة أكثر أهمية ، فإننا سندرس في البداية دراسة مختصرة إعادة الترتيب التي تجري دون تغير في الهيكل الكربوني .

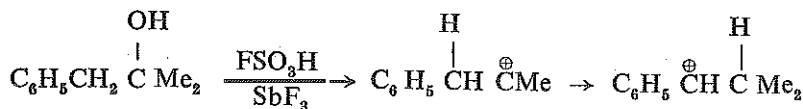
5.4.1 إعادة الترتيب دون تغير في الهيكل الكربوني

Without change in carbon skeleton

كنا قد تعرفنا على مثال من هذا النوع (انظر الفقرة 5.3) وفيه يتعرض كاتيون -1 بروبيل لإعادة ترتيب إلى كاتيون 2- بروبيل ، وذلك بهجرة ذرة هيدروجين مع زوجها الإلكتروني من C_3 إلى ذرة كربون ايون الكربونيوم C_1 ، وهو مما يدعى بانزياح الهيدريد-1 ، 2 :



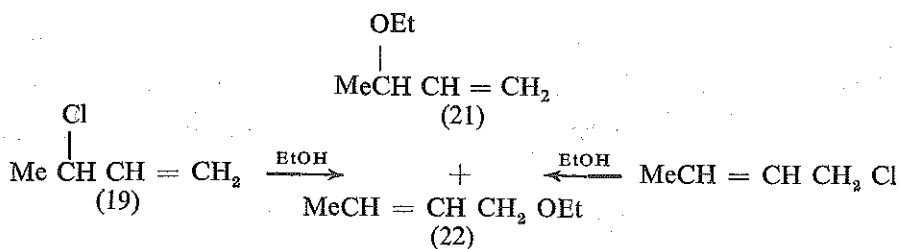
وهذا يعكس الثبات الكبير لأيون الكربونيوم الثانوي بالمقارنة مع الأولي . أما الانزياحات التي تتجه في الاتجاه المعاكس فيمكن أن تحدث في الحالات التي تتراد فيها احتمالات عدم تموضع جملة المدارات π في الحلقة البنزنية (أي الأيون الثالثي ← الأيون الثانوي) :



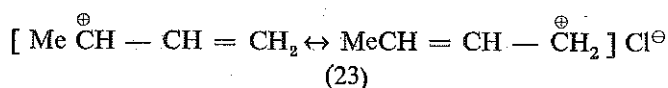
وهناك إمكانات لإعادة ترتيب أكثر إثارة للاهتمام وهي تحدث في الكاتيونات غير المتموضعة كإعادة الترتيب الأليلية مثلاً .

5.4.1.1 إعادة الترتيب الأليلية Allylic rearrangements

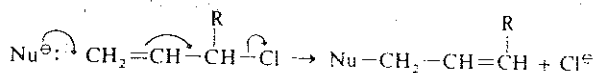
يتكون عند التفكك المديبي (سولفوليز) لـ 3 - كلورو بوت - 1 - ن (19) في الايتانول وبآلية S_N1 مزيج من اثيرين متماكين . كما يتكون المزيج نفسه أيضاً (أي يتكون الاثيران نفسهما وبالنسبة نفسها تقريباً) عند التفكك المديبي المشابه لـ 1 كلورو بوت - 2 - ن (20) :



وهذا يدل دلالة واضحة على تكون الكاتيون الأليبي غير المتموضع نفسه (23) (أنظر الفقرة 5.2) كأحد مكوني الزوج الأيوني الوسطي المتكون من كل هاليد ، وهو قادر على الاستجابة لهجوم سريع من EtOH على C₁ أو C₃ :



ولعل ما يثير الاهتمام هو أنه عندما يجري التفاعل في EtOH بوجود تركيز عال من EtO[⊖] الذي يقوم بمهمة كاشف نوكلوفيلي يتم الاستبدال في (19) بآلية S_N2 ، وعندئذ يستبدل EtO[⊖] بـ Cl[⊖] ويتكون نتيجة لذلك أثير واحد فقط (21) . غير أنه خلال سير تفاعلات الاستبدال يلاحظ حدوث إعادات ترتيب أليبية تتم ، دون شك ، بآلية الاستبدال الثنائي الجزئية ، ويرمز إلى هذا التفاعل بـ S_N2' ويجري ، كما يبدو ، وفق المعادلة التالية :



يميل التفاعل إلى السير وفق هذه الآلية عندما تكون المتبادلات R عند ذرة الكربون α كبيرة وهي تنقص نقصاً ملموساً سرعة الاستبدال المباشر بالآلية S_N2 عند C_α . إن إعادات الترتيب الأليبية واسعة الانتشار ، غير أن تفسير الآلية التي تتم بها تفسيراً مفصلاً لا يخلو من صعوبة .

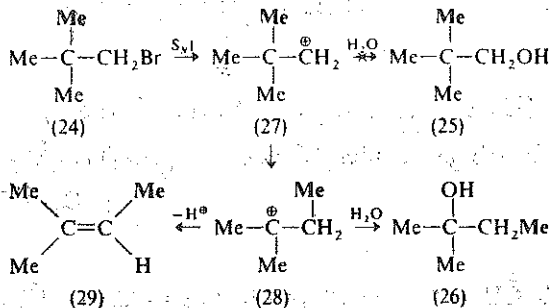
5.4.2 إعادات الترتيب التي يرافقها تغير في الهيكل الكربوني

With change in carbon skeleton

5.4.2.1 إعادات الترتيب النيوبنتيلية Neopentyl rearrangements

كما قد أشرنا سابقاً (انظر الفقرة 4.3) إلى أن حلقة 1 - برومو - 2 ، 2 - ثنائي ميثيل - بروبان (بروميد نيوبنتيل ، 24) الجارية بالآلية S_N2 تم بصورة بطيئة ، بسبب العوائق الفراغية . أما إذا

أجري التفاعل في الشروط التي تساعد على سير التفاعل بالآلية S_N1 فإن ذلك يؤدي الى ازدياد سرعة التفاعل ، غير أنه وجد أن الغول الناتج 2 — متيل بوتان — 2 وول (26) ، لا الغول المتوقع 2,2 — ثنائي متيل بروبانول (كحول النيوبنتيل ، 25) وقد سميت إعادة الترتيب هذه بالنيوبنتيلية :



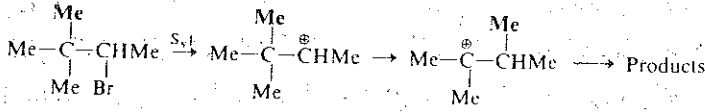
إن ايون الكربونيوم الثلاثي (28) أكثر ثباتاً من ايون الكربونيوم الأولي المتكون في البداية (27) وهذا يفسر السهولة التي يتم بها تحطيم الرابطة $C-C$ ، ومن ثم هجرة زمرة المتيل . وتسمى التغيرات التي تطرأ على الهيكل الكربوني للإيونات الكربونيومية بإعادات ترتيب فاغنر — ميرفن . إن الايون الكربونيومي (28) المتكون بعد إعادة الترتيب (27) ، قادر على فصل بروتون مكوناً ألكيناً 2 — متيل بوت — 2 — ن (29) الذي لا يمكن الحصول عليه من (27) .

إن لإمكانية حدوث مثل إعادات الترتيب هذه التي يرافقها تغير في الهيكل الكربوني أهمية خاصة عند تفسير نتائج التجارب الهادفة إلى دراسة البنية ، ولا سيما عندما يكون الناتج الفعلي متماسكاً مع الناتج المتوقع ، وتحدث بعض إعادات الترتيب من هذا النوع حدوثاً معقداً جداً ، ففي حالة النواتج الطبيعية كالتربينات مثلاً تفقد إعادات الترتيب إلى صعوبات كثيرة عند تعيين البنية ... ولا يعتمد تحديد بنية نواتج التفاعل على التخمين بل تتم دراسة ذلك بطرائق مختلفة يعد أكثرها أهمية طيف الطنين المغناطيسي المغناطيسي النووي .

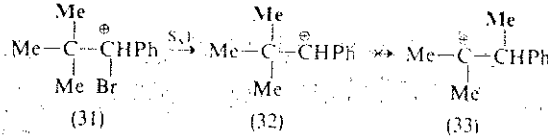
ولعل ما يثير الاهتمام هو ما يلاحظ من حدوث إعادة ترتيب عند حلقة



(30) بالآلية S_N1 ، بينما لا يحدث مثل ذلك مع قرينه الفينيل (31) :



(30)



(31)

(32)

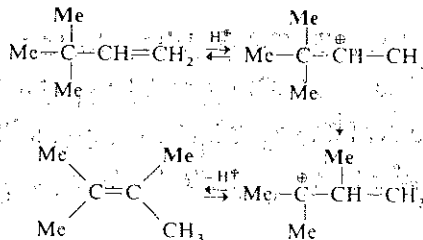
(33)

نواتج

وهذا يدل على الثبات الكبير لكاتيون البنزيليك (32) — بالرغم من كونه كاتيوناً ثانوياً — بالمقارنة مع الكاتيون التالي (33) الذي يمكن أن يتكون نتيجة لإعادة الترتيب (انظر الفقرة 5.2)، وإن كان ذلك لا يحصل في الحقيقة.

5.4.2.2 إعادة ترتيب الفحم الهيدروجينية Rearrangement of hydrocarbons

تحدث إعادة الترتيب من نوع فاغنر — ميرفن في عملية تحطيم الفحم الهيدروجينية النفطية التي تستعمل فيها وسائط من نوع حموض لويس. ويمثل هذه الوسائط تولد ايونات كربونومية من الفحم الهيدروجينية ذات السلسلة المستقيمة (قارن هذا مع تماكب البرزبان المشوم ^{13}C المدرس آنفاً). وتسمى هذه الايونات الكربونومية إلى إعادة ترتيب نفسها في نواتج ذات سلسلة متفرعة. ويحدث عند التحطيم انشطار للهيكل الكربوني أيضاً، غير أن تكون فحوم هيدروجينية متفرعة يمتاز بأهمية خاصة، لأن احتراق هذه الفحم الهيدروجينية في اسطوانات محركات الاحتراق الداخلي يعطي حداً أدنى من الدقة بالمقارنة مع مماكبها غير المتفرعة. ويجدر الإشارة هنا إلى أن التحطيم يحدث كذلك بوجود الوسائط المساعدة على حدوث التفاعلات خلال تشكل وسطيات راديكالية (انظر الفقرة 11.2.2) وتحدث إعادة ترتيب الألكينات بسهولة بوجود الحموض:



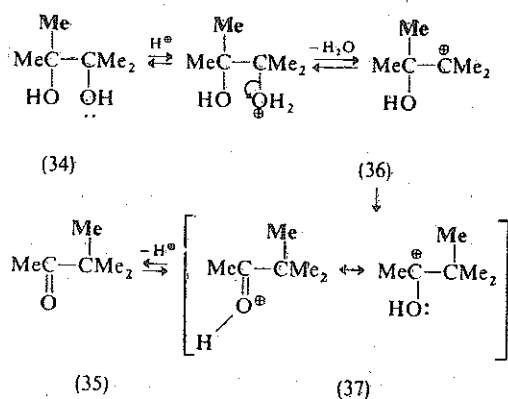
وإعادة الترتيب هذه تشكل عائقاً مؤسفاً عند تفاعلات انضمام الكواشف الحمضية كالهيدرات الهيدروجين مثلاً (انظر الفقرة 7.3) إلى الألكينات في المجالات الاصطناعية، أو إمامتها بوجود وساطة حمضية (انظر الفقرة 7.4.2). ونتيجة لهذه التفاعلات يمكن أن يتكون مزيج من النواتج يصعب فصله، وفي بعض الحالات لا يمكن فصل الناتج المرغوب منه. ويمكن أن يحصل كذلك انضمام لاحق لأيونات الكربونيوم إلى الألكينات الأولية أو الناتجة (انظر الفقرة 7.4.3).

وتحدث كذلك إعادة ترتيب لمشتقات البيزن الأحادية الألكيل والمتعددة منه بوجود حموض لويس كوسائط (انظر الفقرة 6.8)، ويحدث ذلك أيضاً في إعادة ترتيب ديتون / فينول (انظر الفقرة التالية 5.4.2.3).

5.4.2.3 إعادة الترتيب بينا كول – بينا كولون .

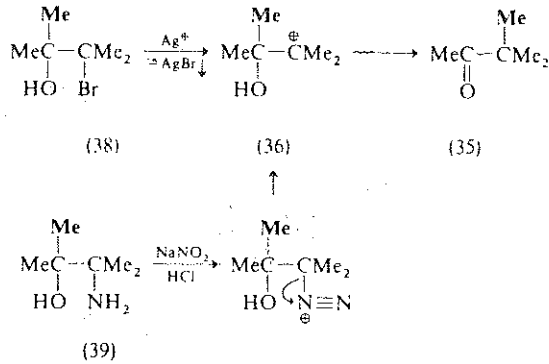
Pinacol / pinacolone rearrangements

هناك مثال آخر على هجرة زمرة ما، وهي الزمرة الألكيلية في الحالة الأصلية، إلى ذرة كربون الايون الكربونيومي، وهذا المثال هو إعادة إعادة ترتيب 2,1 - ديولات كالبينا كول مثلاً. (انظر الفقرة 8.2.7) $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$ (34) إلى كيتونات كالبيناكولون مثلاً (35) MeCOCM_3 :

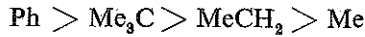


ويحلل سبب الانتقال - 2,1 إلى الزمرة المتبيلة في (36) والذي يعد ايوناً كربونيومياً ثالثياً بالثبات الزائد الذي يكتسبه ايون الكربونيوم بعد إعادة ترتيبه (37) نتيجة عدم تموضع الشحنة الذي يشارك فيه الزوج الإلكتروني عند ذرة الأكسجين. ويستطيع الكاتيون (37) أن يفقد فقداناً سريعاً بروتوناً ليعطي ناتجاً نهائياً ثابتاً (35). ويتوقع حدوث تفاعل مماثل مع مركبات أخرى قادرة على تكوين ايون

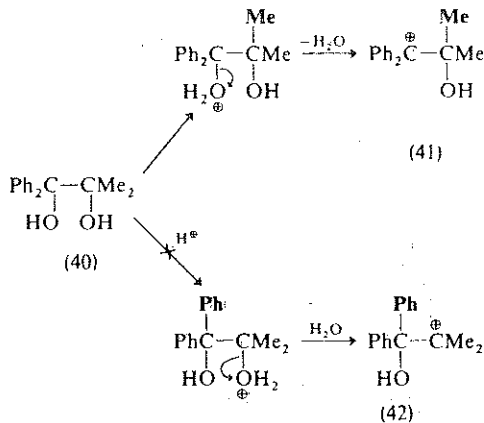
كاربونيوم (36) وقد ثبتت صحة ذلك . فقد وجد أن 2,1- بروموهيدرين الموافق (38) و 2,1-امينو - غول (39) يعطيان بيناكولون (35) عند معالجتهما بـ Ag^{\oplus} و $HCl/NaNO_2$ على الترتيب :



لقد أجري عدد من التجارب لتحديد القدرة النسبية لهجرة الزمر في إعادة الترتيب من نوع بيناكول / بيناكولون ، وقد وجد أن السهولة النسبية لهجرة الزمر تتبع ، بصورة عامة ، الترتيب التالي :



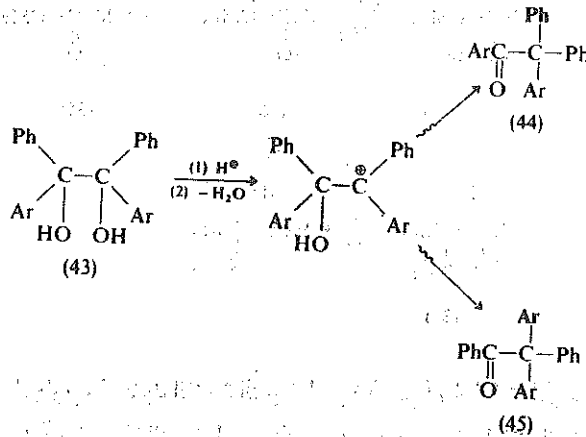
ويجب الاهتمام بأن هناك صعوبات تعرض اختيار النماذج الملائمة لمثل هذه التجارب ، كما تعرض تفسير النتائج الحاصلة . ففي إعادة ترتيب 2,1- ديول (40) $Ph_2C(OH)C(OH)Me_2$ وجد أن الزمرة المهاجرة هي الميثيل Me وليست C_6H_5 وهذا الأمر هو الذي يمكن توقعه من المناقشة السابقة . ويمكن تفسير ذلك بحدوث برتنة مفضلة عند الزمرة OH تقود إلى أيون كربونيوم مبدئي (41) أكثر ثباتاً من (42) ، مما يجعل هجرة Me أكثر احتمالاً من هجرة Ph :



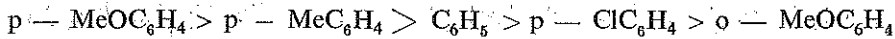
ويمكن التغلب على هذه المشكلة الخاصة باختيار 1,2- ديولات متناظرة مثل



وعندئذ يصبح إجراء الدراسة على تجارب تتناول مثل هذه المركبات ممكناً :

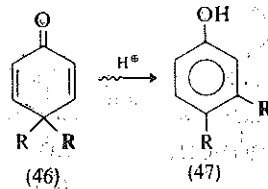


وذلك بتحديد النسب المئوية للكيتونين الناتجين (44) و (45) ، وقد وجد أن القابلية النسبية للهجرة تتبع الترتيب التالي :

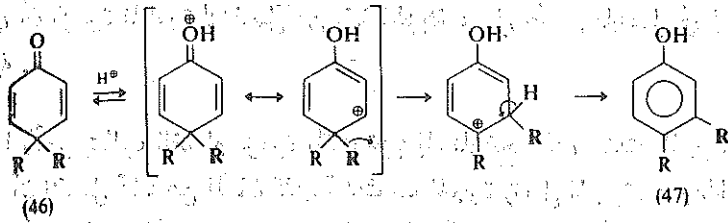


ويمكن تفسير ترتيب الزمر بهذا الشكل (باستثناء الزمرة o-MeOC₆H₄) على أساس نقصان القدرة على المنح الألكتروني في الزمرة التي تهاجر مع زوجها الألكتروني إلى ذرة الكربون الموجبة في أيون الكربونيوم . ويمكن اعتماد نظرية بسيطة ومشابهة في المنح الألكتروني لترتيب الزمر الألكيلية الملاحظ سابقاً . ومن الملاحظ في الترتيب السابق أن هجرة o-MeOC₆H₄ تجري بصورة أبطأ من هجرة C₆H₅ بحوالي 1000 مرة على الرغم من أن الزمرة الأولى دافعة للألكترونات . ويمكن تعليل ذلك بفعل العوائق الفراغية التي تفوق في أهميتها التأثيرات الألكترونية .

وهناك إعادة ترتيب مشابهة للتغير العكوسي بينا كولون - بينا كولون وهي إعادة الترتيب ديشنون / فينول :



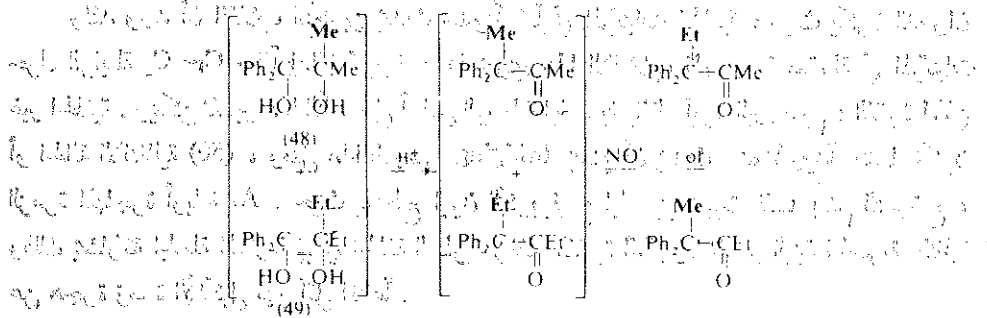
التي تسمح فيها برتنة ديشون الأولى (46) بالتحول إلى الحالة العطرية تحولاً تاماً (47). وذلك خلال الهجرة - I, 2, الزمرة الألكيلية:



5.4.2.4 الكيمياء الفراغية لإعادات الترتيب Stereochemistry of rearrangements

هناك ثلاث نقاط أساسية تركز عليها الدراسة الكيميائية في إعادة ترتيب الأيونات الكربونومية: فماذا يحصل للتكوين عند ذرة الكربون التي تبدأ منها الهجرة؟ (أصل الهجرة)؟ وماذا يحصل للتكوين عند ذرة الكربون التي تم الهجرة إليها (نهاية الهجرة)؟ وأخيراً ماذا يحدث لتكوين الزمرة المهاجرة إذا ما كانت متطابقة كـ PhMeCH مثلاً؟ يعد أمراً غريباً أنه لم تتم الإجابة على هذه الأسئلة الثلاثة من أجل المركب نفسه على الرغم من الدراسة المستفيضة التي أجريت حول أيونات الكربونوم.

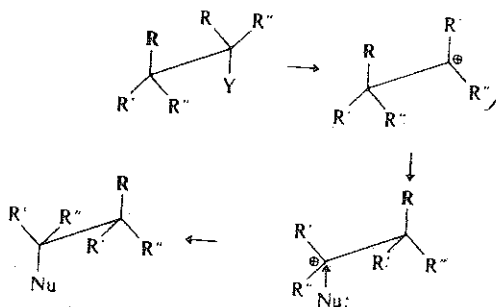
فأما بالنسبة إلى النقطة الأخيرة، فلم يتم في واقع الأمر التوصل إلى حل تجريبي مباشر لإعادة الترتيب الأيون - كربونومية الصرفة. غير أن هناك الكثير من المعطيات كانت قد تجمعت حول ذلك. وهكذا فقد ثبت أن الزمرة المهاجرة لا تكون حرة أبداً في أثناء إعادة الترتيب. وقد أمكن التأكد من ذلك بدراسة البيناكولين (48) و (49) المشابهين كثيراً في بنيتهما، واللذين يخضعان لإعادة الترتيب بالسرعة نفسها، غير أنهما يحتويان على زمرة مهاجرة مختلفة. ولقد أخضع البيناكولان المذكوران لإعادة الترتيب في الوقت نفسه وفي المحلول نفسه أيضاً، ولم يلاحظ حدوث هجرة الزمر قط.



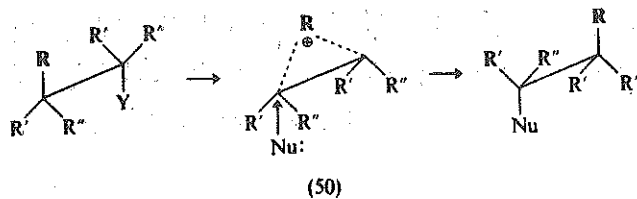
وبصورة مشابهة ، فإذا أجريت إعادة الترتيب التي تتضمن انتقال الهيدروجين (انظر الفقرة 5.4.1) في مذيب ديتريومي (D_2O و $MeOD$) ، فإنه لا يلاحظ انضمام الديتريوم إلى الرابطة الجديدة $C-H(D)$ في الناتج النهائي الذي خضع لإعادة الترتيب . ففي كلتا الحالتين تكون إعادة الترتيب ضمن - جزئية ، أي أن الزمرة المغادرة لاتنفصل عن بقية الجزيئة ، على عكس ما يحصل في إعادة الترتيب ما بين الجزيئة .

إن هذا الأمر يتطلب انضمام الزمرة المغادرة R إلى الموضع الذي تحدث الهجرة إليه (نهاية الهجرة) قبل أن تنفصل تماماً عن المكان الذي تحدث منه الهجرة (أصل الهجرة) ، وهذا الأمر لا يتيح توفر الفرصة الكافية لتغير التكوين ، بل تبقى R محتفظة بتكوينها ، وقد تأكد ذلك تجريبياً في تفاعل يتضمن الهجرة إلى ذرة الكربون الفقيرة إلكترونياً في إعادة ترتيب وولف حيث الذرة الفقيرة إلكترونياً ليست أيون كربونيوم (انظر الفقرة 5.4.2.5) ، كما تحدث هجرة كهذه أيضاً في إعادة ترتيب هوفمان والتفاعلات المتممة لها حيث تهاجر R إلى ذرة أزوت فقيرة إلكترونياً (انظر الفقرة 5.6.1).

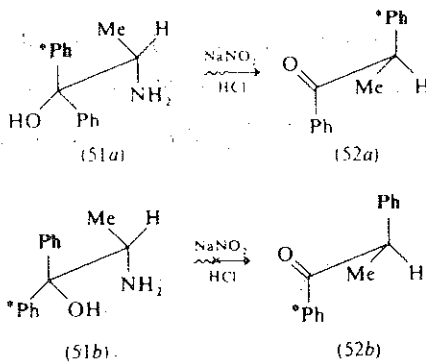
أما بالنسبة إلى التقطين الآخرين فهناك دليل يؤكد حدوث انقلاب في التكوين عند الموضع الذي تبدأ منه الهجرة والموضع الذي تنتجه إليه .



ولقد وجد أن انقلاب التكوين يحدث حدوثاً تاماً في المركبات الحلقية ، حيث يكون الدوران حول الرابطة C_1-C_2 معاقاً إعاقاة كبيرة ، كما يجري هذا الانقلاب إلى درجة معقولة في المركبات غير الحلقية . ويمكن تفسير هذا الأمر على أساس الوساطة الجسرية (انظر أيون البروميوم ، الفقرة 7.1) أو الحالة الانتقالية (50) ، ومثل هذا التجسر bridging يمكن أن يحدث حدوثاً جيداً عندما تكون الزمرة المهاجرة أريلية Ar ، حيث يستطيع أيون الكربونيوم الجسري تثبيت نفسه بعدم التوضع ، وذلك بمشاركة الجملة المدارية p في الحلقة العطرية (انظر الفقرة 5.2) إما تفسير البنية الجسرية الناتجة عن هجرة زمرة الألكيل فهو أقل اقناعاً .



وهناك نقطة كيميائية هامة تتضمنها إعادة الترتيب ، وهي أن المادة الأولية تتخذ لنفسها امثالاً تكون فيه الزمرة التي تغادر ، لتشكيل ايون كربونيوم ابتدائي ، واقعة في اتجاه ترانس بالنسبة إلى الزمرة المهاجرة (antiperiplanar) . عندما تكون الزمر متكافئة من حيث قابليتها للهجرة (أي متكافئة من حيث المنح الالكتروني) ، فالزمرة التي مهاجر هي الزمرة التي تستطيع أن تأخذ وضع ترانس بالنسبة إلى الزمرة المغادرة في الحالة الانتقالية الأقل تراحمًا معطية ايون الكربونيوم . فقد وجد في تفاعل نزع الأمين البينيكوليبي للمركب (51) (انظر الفقرة 5.4.2.3) الحاوي الزمرتين Ph و *Ph المشوشمة بالنظير ^{14}C وهما زمرةان لهما القابلية نفسها للهجرة ، أن الزمرة Ph مهاجر معطية الكيتون (52a) ، في حين لا يمكن الحصول على (52b) .

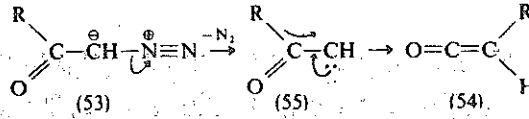


وهذا يشير إلى أن (5.1) يخضع لنزع الأمين عندما يكون له الامتثال (51a) لا الامتثال (51b) ، إذ إن هذا الأخير يقود إلى حالة انتقالية أكثر تراحمًا في أثناء تكوينها للوسطية الايون - كربونيومية . ويشير هذا التفاعل الانتقائي فراغياً أيضاً إلى أن هجرة *Ph تتم بصورة أسرع من أي دوران حول الرابطة C_1-C_2 في ايون الكربونيوم الوسطي ، إما بسبب التجسر (انظر ماسبق) ، أو بسبب آخر .

5.4.2.5 إعادة ترتيب وولف Wolff rearrangement

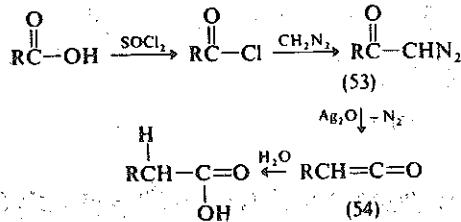
تختلف إعادة الترتيب هذه عن اعادةات الترتيب الايون - كربونيومية في أن الهجرة تنجّه نحو

ذرة كربون الكربين غير المشحونة على الرغم من كونها فقيرة إلكترونياً (انظر الفقرة 9.8) ، أكثر مما تتجه نحو الذرة المشحونة إيجاباً . ويتضمن التفاعل فقدان جزيئة الآزوت من α - ديازوكيتونات (53) ومن ثم إعادة ترتيبها إلى كيتينات عالية الفعالية (54) :



وبعد ذلك تتفاعل هذه الكيتينات تفاعلاً سريعاً مع أي نوكلوفيلات موجودة في الحملة كـ H_2O مثلاً . ويمكن أن يتحقق التفاعل بالتفكك الضوئي أو الحراري thermolysis أو بالمعالجة بوساطة أكسيد الفضة . ويحتمل أن يتكون في الحالتين الأوليين كربين وسطي فعلي (55) كما هو واضح سابقاً ، أما في حالة الوساطة بأكسيد الفضة فإن فقدان الآزوت وهجرة R يحدثان في وقت واحد أو بصورة أقل توافقاً . ولقد وجد أنه عندما تكون $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$ فإنها تهجر مع احتفاظها بتكوينها (انظر الفقرة 5.6.1) .

ويمكن الحصول على ديازوكيتونات (53) من تفاعل ديازوميثان CH_2N_2 مع كلوريدات الحموض ثم خضوع الناتج لإعادة ترتيب وولف بوجود الماء . ويعد هذا التفاعل ذا أهمية كبيرة لأنه يتضمن جزءاً من تفاعل أرنت - إيسترت الذي يمكن باستخدامه تحويل حمض ما إلى قرينه الأعلى :

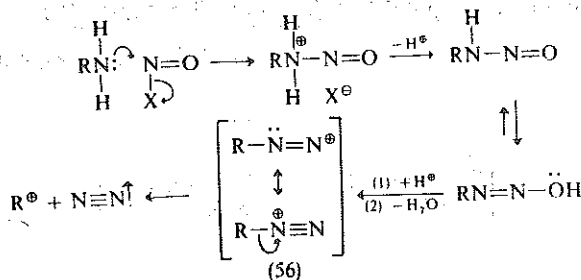


وكما هي الحال بالنسبة إلى الماء ، فمن الممكن إجراء التفاعل في النشادر أو غول ما ، حيث يحصل الانضمام إلى الرابطة $\text{C}=\text{C}$ في الكيتين مغطياً أميد الحمض القرين أو استره على الترتيب .

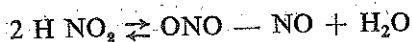
وتشبه إعادة ترتيب وولف ظاهرياً إعادة ترتيب هوفمان والتفاعلات المنتمة إليها (انظر الفقرة 5.6.1) والتي تتجه الهجرة فيها إلى ذرة الآزوت الفقيرة إلكترونياً لتعطي وسطية ايزوسانات $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$

5.5 كاتيونات الديازونيوم DIAZONIUM CATIONS

وتؤدي نترزة الأمينات الأولية RNH_2 بنترت الصوديوم وحمض ممدمثلاً (انظر الفقرة 5.3) إلى تكون كاتيونات الديازونيوم (56) :

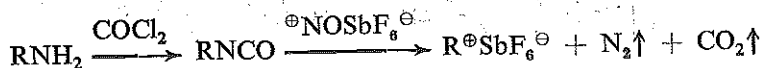


وايس العامل المتترز الفعال هو HNO_2 نفسه . ففي وسط حمضي ضعيف نسبياً يعتقد أن العامل المتترز هو N_2O_3 ($\text{X}=\text{ONO}$) الذي يتكون كما يلي :

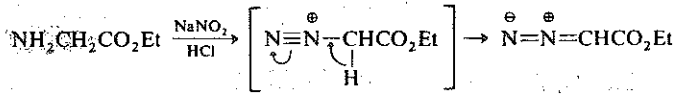


وعندما تزداد الحموضة يصبح العامل المتترز أكثر فعالية وهو حمض الآزوتي المبرتن $\text{H}_2\text{O}^{\oplus}-\text{NO}$ ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$) الذي يعطي ايون التروزونيوم NO^{\oplus} (انظر الفقرة 6.2). وهكذا فإنه كلما ازدادت حموضة المحلول ازدادت فعالية العامل المتترز غير أن تركيز الأمين الأولي $[\text{R}-\text{NH}_2]$ يتناقص بسبب تبرتته وتحواله إلى أمين مبرتن غير فعال .

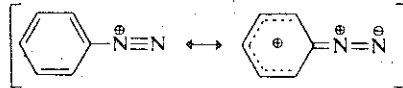
وتتفكك كاتيونات الديازونيوم المتكونة من الأمينات الأليفاتية البسيطة (56) تفككاً سريعاً لتعطي ايونات الكربونيوم (انظر الفقرة 5.3) التي تعد ، لأسباب مازالت غير واضحة تماماً ، أكثر فعالية من ايونات الكربونيوم الناتجة من عمليات انشطار أخرى مثل $\text{RBr} \rightarrow \text{R}^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$. وعندما يكون الهدف الرئيس هو الحصول على ايونات الكربونيوم فيستحسن إجراء النترزة على مشتق الأمين في شروط غير مائية لتجنب تكون H_2O :



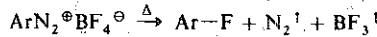
وإذا كانت R حاوية زمرة قوية السحب للالكترونات فإن احتمال فقدان H^{\oplus} هو أكثر من احتمال فقدان N_2 ، مما يؤدي إلى تكون ديازوكانات مستبدلة فمثلاً أمينو استيات الاثيل ← ديازو استيات الاثيل :



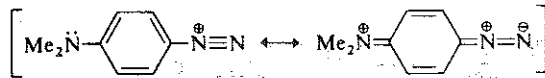
إن عدم ثبات كاتيونات الديازونيوم الأليفاتية عند غياب العوامل البنيوية المثبتة يعود إلى فعالية N₂ كزمرة مغادرة . أما بالنسبة إلى كاتيونات الديازونيوم العطرية فتتأمن مثل هذه العوامل المثبتة من مشاركة من مشاركة جملة المدارات π في الحلقة العطرية :



وبما أن الأمينات العطرية الأولية أسس / نوكلوفيلات أضعف من الأليفاتية بسبب التأثير المتبادل بين الزوج الإلكتروني عند N مع جملة الالكترونات π في الحلقة العطرية ، فإنه يجب استعمال عوامل مترزة قوية مما يتطلب إجراء التفاعل في وسط حمضي قوي . وتبقى كمية من ArNH₂ غير المبرتن غير أن تركيزه يكون منخفضاً انخفاضاً يكفي لمنع الأمين الذي لم يتبدأ حتى الآن من الازدواج مع كاتيون الديازونيوم المتكون في البداية ArN₂[⊖] (انظر الفقرة 6.6) . إن كلوريدات الديازونيوم العطرية وكبريتاتها ونتراتهما ثابتة ثباتاً معقولاً في المحاليل المائية عند درجة حرارة الغرفة أو أدنى منها، غير أنه لا يمكن عزلها بسهولة دون أن تتفكك . وتعد فلوروبورات الديازونيوم ArN₂[⊖]BF₄[⊖] أكثر ثباتاً ، ويمكن عزلها في الحالة الصلبة الجافة (فان هذا مع التأثير المثبت لـ BF₄[⊖] على الأزواج الأيونية ، انظر الفقرة 6.2) . وبعد التفكك الحراري لأملح الديازونيوم الصلبة الجافة طريقة اصطناعية هامة لمركبات الفلور الأريلية (فلورو أرينات) :

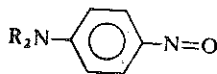


وكما هو متوقع فإن للمبادلات المرتبطة إلى الحلقة العطرية تأثيراً واضحاً في ثبات ArN₂[⊖] ، فالزمر المانحة للالكترونات تبدي تأثيراً مثبتاً واضحاً :



وتتفرد الأمينات الثانوية أيضاً ، غير أن المترزة تتوقف عند مرحلة N- نتروزو الثابتة R₂N—N=O ، أما الأمينات الثالثية الأليفاتية فإنها تتحول أولاً إلى كاتيون نتروزو ثلاثي ثلاثي الكيل أمونيوم R₃N[⊖]—N=O ،

غير أن هذا الأخير يتعرض لانقسام سريع للرابطة C - N ليعطي نواتج معقدة نسبياً. وأما نترزة الأمينات
الثالثية العطرية $ArNR_2$ فإنها لا تحدث عند N ، وإنما عند الموضع بارا الفعال في الحلقة العطرية معطية
مركب C - نروزو :



5.6 الهجرة إلى ذرة الآزوت الفقيرة إلكترونياً

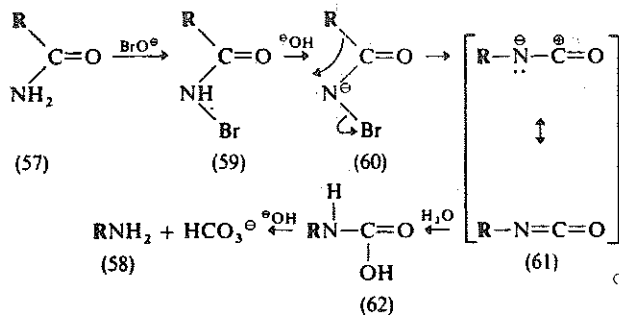
MIGRATION TO ELECTRON - DEFICIENT N

تمتاز جميع إعادة الترتيب التي درسناها حتى الآن والتي يرافقها تغير في الهيكل الكربوني
بهجرة الزمرة الألكيلية أو الأريلية مع زوجها الإلكتروني إلى ذرة الكربون الفقيرة إلكترونياً سواء
أكانت على شكل ايون كربونيومي أم لم تكن . وهناك ذرة أخرى يمكنها أن تصبح فقيرة إلكترونياً ،
بصورة مشابهة ، وهي ذرة الآزوت في R_2N^{\oplus} أو $R_2\ddot{N}$ (النترين ، قارن هذا مع الكربين سابقاً) مثلاً .
وهنا يمكن توقع أن هجرة الألكيل أو الأريل إلى مراكز كهذه تحدث بصورة مشابهة للهجرة إلى
 R_3C^{\oplus} و $R_3\ddot{C}$. وقد أثبتت التجربة هذه الفرضية .

5.6.1 تفاعلات هوفمان وكورتيس ولوسين وشميدات

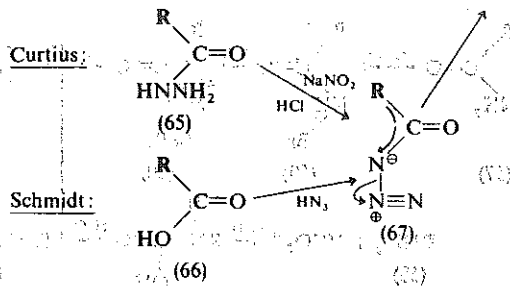
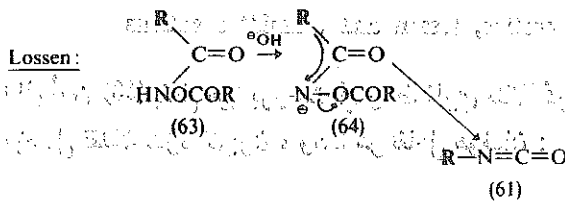
Hofmann, curtius, lossen and schmidt reactions

يعد تحول الأמיד (57) إلى أمين (58) بفعل هيدروبروميت في وسط قلوي مثلاً نموذجياً على هذا
النوع من التفاعلات ، حيث يحصل فقدان لذرة كربون ، وهذا هو تفاعل هوفمان :



إن الناتج النهائي الظاهري للتفاعل هو ايزوسيانات (61) ، الموافق تماماً للكيتين في تفاعل وولف (انظر الفقرة 5.4.2.5) . غير أن ايزوسيانات هذه تخضع لانضمام الماء في شروط التفاعل معطية حمض كارباميك غير الثابت (62) ، الذي يتعرض هو أيضاً لنزع زمرة الكربوكسيل ليغطي الأمين (58) . ويمكن أن يتم بمراقبة دقيقة لشروط التفاعل عزل N — برومو أميد (59) وأيونه (60) وايزوسيانات (61) كوسيطات. ان الطريق المفترض لسير التفاعل موضح توضيحاً جيداً ومدعماً بالبراهين. ويحتمل أن تكون المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي فقدان Br^{\ominus} من (60) ، لكن السؤال الذي يتبادر إلى الذهن متعلق بإذا ما كان فقدان Br^{\ominus} يتوافق مع هجرة R ، أم أن وسطية كربونيل نترين RCON^{\ominus} المتكونة هي التي تتعرض لإعادة الترتيب . هناك حقيقتان تؤيدان الآلية المقترحة السابقة ، وهما أن إعادة ترتيب ArCONH_2 تتسرع عندما يحتوي Ar على متبادلات مألوفة للألكتروليتات (فان هذا مع إعادة الترتيب البيتا كولي - بيتا كوليون في الفقرة 5.4.2.3) ، وأن تكون حموض هيدروكساميك RCONHOH ، التي يمكن توقعها من هجوم المذيب H_2O على RCON^{\ominus} لم يتم التمكن من اكتشافها في التفاعل . ولم تقدر التجارب المتصالبة إلى مزيج من النواتج ، أي أن إعادة الترتيب هذه هي حصراً ضمن جزئية ، وفداً وجد أنه عندما تكون R غير متطابقة (غير متناظرة) كـ $\text{C}_6\text{H}_5\text{MeCH}$ مثلاً فإنها تهاجر مع احتفاظها بتكوينها .

وهناك مجموعة من التفاعلات تنتمي إلى تفاعل هوفمان ، وكلها تتضمن مرحلة ايزوسيانات (61) التي تتكون نتيجة إعادة ترتيب وسطية مشابهة لـ (60) :



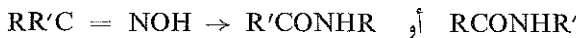
ويتضمن تفاعل لوسين فعل الأساس على مشتقات O — الأسيلية (63) لحموض هيدروكساميك

RCONHOH ، كما تتضمن $R'CO_2^-$ التي تقوم بمهمة زمرة مغادرة، من الوسطية (64) ، وهي تشبه في ذلك Br^- الزمرة المغادرة من (60). ويحصل التفاعل أيضاً مع حموض هيدروكساميك نفسها ، ولكن ليس كما يحصل مع مشتقاتها -O الأسيلية ، وذلك لأن $R'CO_2^-$ تعد زمرة مغادرة أفضل من OH^- وقد أمكن التأكد من الآلية المقترحة لإعادة الترتيب هذه من حقيقة أن سرعة التفاعل لا تزداد عند وجود متبادلات مانحة للالكترونات في R فحسب (قارن مع تفاعل هوفمان) ، بل عند وجود متبادلات ساحبة للالكترونات في R أيضاً ، أي إن كلاً منهما تتضمنهما المرحلة المحددة لسرعة التفاعل .

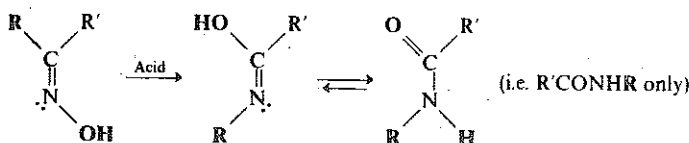
يتضمن تفاعلا كورتوس و صميدت N_2 الزمرة المغادرة من الوسطية الأزيدية ، (67) ، وهما أيضاً تجري هجرة R في الحالتين بصورة متشابهة . ويمكن الحصول على الأزيد إما بترزة حمض هيدرازيدي (65) (تفاعل كورتوس) وإما بتفاعل حمض هيدرازويك HN_3 مع حمض كربوكسيلي (66) (تفاعل شميدت) .

5.6.2 إعادات ترتيب بكمان Beckmann rearrangements

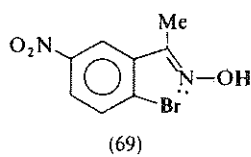
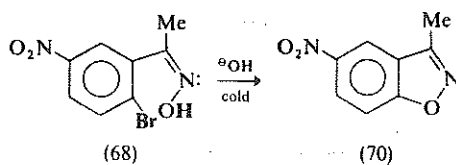
إن من أكثر الأمثلة شهرة على إعادات الترتيب التي تنتقل فيها الزمرة R من ذرة الكربون إلى الآزوت هو تحول كيتوأكسيمات إلى أميدات مستبدلة عند ذرة الآزوت ، أو ما يسمى بإعادة ترتيب بكمان :



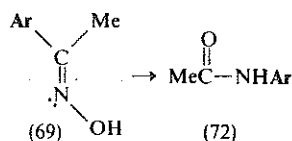
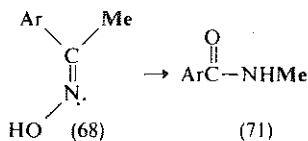
ويتم هذا التفاعل بكواشف حمضية مختلفة مثل H_2SO_4 و SO_3 و $SOCl_2$ و P_2O_5 و PCl_5 و $BF_3 \dots$ إلخ . وهو لا يجري مع كيتوأكسيمات نفسها فقط بل مع مشتقاتها O - الأسيلية . ويستجيب لإعادة الترتيب هذه في الشروط العادية بعض الألدوكسيمات ، غير أن استعمال حمض متعدد الفوسفور كمادة وسيطة يزيد في عدد الألدوكسيمات التي تستجيب لهذا التفاعل . إن الخاصية الأكثر إثارة للاهتمام في إعادة الترتيب هذه هي أنه ، خلافاً للتفاعلات المدروسة آنفاً ، لا تتحدد مسألة هجرة أي من الزمرتين R أو R' بطبيعة هذه الزمر (السهولة النسبية للانفصال الإلكتروني مثلاً) ، ولكن بتوضعها الفراغي . وقد تبين ، بصورة غالبية ، أن الزمرة الألكيلية R التي تهاجر إلى الآزوت هي الزمرة الواقعة في الموضع التي بالنسبة إلى زمرة $(N \leftarrow C)$:



ولقد تطلب البرهان على هذه الحقيقة تعيين تكوين كلا الأوكسيمين ، وقد تم ذلك كما يلي :
لقد وجد أن أحد الأوكسيمين (68) يتحول بفعل الأساس حتى في البرودة إلى بنزايذوكسازول حلقي (70) ،
بينما وجد أن الأوكسيم الآخر (69) قليل الاستجابة لتحويل كهذا حتى في شروط أكثر قسوة . ويعود
سبب السهولة التي تتشكل بها الحلقة من الأوكسيم الأول إلى التكوين (68) الذي تكون فيه ذرة بروم
الحلقة متوضعة قريباً من هيدروجين الزمرة OH مما يسهل التأثير المتبادل بينهما . أما الأوكسيم الآخر (69)
فهو خامل تجاه التحلق لأن الزمر المتفاعلة فيه تكون متوضعة بعيدة عن بعضها مما يعيق التأثير المتبادل
بينهما ، علماً بأنه يمكن الزمرتين الاقتراب من بعضهما إلى مسافة التأثير المتبادل فقط في حالة تحطم
الرابطة C=N في الأوكسيم :



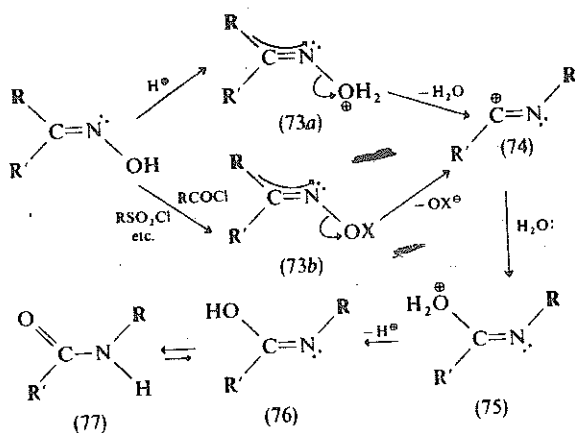
ويمكن تعيين تكوينات أزواج أخرى من الكيتوكسيمات بطريقة مقارنة الخواص الفيزيائية لهذه
المركبات مع الثوابت الموافقة لأزواج الكيتوكسيمات المعروفة سابقاً . وبما أنه في إعادة ترتيب بكمان
تهاجر ذوماً الزمرة R الموجودة في الموضع اني ، فإنه لتعيين تكوين الأوكسيم المدروس تكفي دراسة
بنية الأميد الناتج والمشتق من هذا الأوكسيم . وهكذا فقد وجد أن (68) يعطي كما هو متوقع
N-متيل بنز أميد (71) فقط ، بينما يعطي (69) أريل أسيت أنيليد (72) فقط .



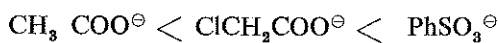
وقد تم التأكد من عدم حصول تبادل مباشر للزمرتين R و OH بدراسة إعادة ترتيب أوكسيم
بنزوفينون $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NOH}$ إلى بنز انيلين PhCONHPh في H_2^{18}O :

وبما أنه لا الأوكسيم الأولي ولا الأنيليد المتكون يبدلان أوكسجينهما بـ ^{18}O عند ذوبانهما في الماء المشوم (وهو ما يمكن التأكد منه) فإن التبادل ضمن - الجزيئي المباشر بين Ph و OH لا يمكن أن يؤدي إلى نواتج إعادة ترتيب حاوية ^{18}O ، ولكن ظهر أن بنز أنيليد يحتوي على ^{18}O بالنسبة نفسها الموجودة في الماء الأصلي، مما يشير إلى أن إعادة الترتيب تتم بانفصال زمرة OH من الأوكسيم يلي ذلك انضمام الزمرة الحاوية الأوكسجين المشوم بعد انفصالها من جزيئة الماء.

ويعتقد أن إعادة الترتيب تجري كما يلي :



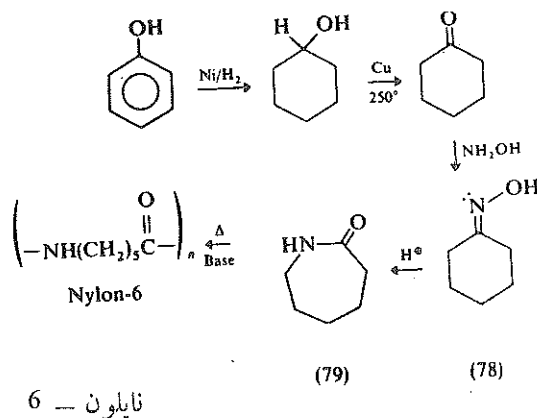
وتبدأ إعادة الترتيب في الحموض القوية نسبياً بمرتنة الأوكسجين واعطاء (73 a)، يلي ذلك فقدان جزيئة ماء وتكوين (74)، أما مع كلوريدات الحموض PCl_5 الخ. فيتكون الاستر الوسطي (73b) الذي يفقد OX^\ominus على هيئة زمرة مغادرة جيدة معطياً (74). ولقد أمكن الحصول على عدداً من الاسترات الوسطية (73b) بصورة منفصلة، وقد خضعت هذه الأخيرة لإعادة ترتيب إلى الأميدات المتوقعة في غياب الوسائط وفي مذيبات معتدلة، أضف إلى ذلك أنه كلما كان الحمض X-OH أقوى، أي كلما كان الايون OX^\ominus أكثر استقراراً، كانت OX^\ominus أسهل انفصالاً على هيئة زمرة مغادرة جيدة وأصبحت سرعة إعادة الترتيب أكبر. وقد تم الوصول إلى هذا الاستنتاج من ملاحظة ازدياد سرعة التفاعل وفق الترتيب التالي لـ OX^\ominus :



إن مثل هذا التأيين يعد المرحلة المحددة لسرعة إعادة الترتيب، وقد تأكد ذلك من ملاحظة ازدياد سرعة التفاعل بازدياد استقطابية المذيب.

وكما في حالة إعادة الترتيب التي نوقشت آنفاً ، يعتقد أن فقدان الزمرة المغادرة وهجرة R يتمان في وقت واحد عند تحول (73) إلى (74) . ويعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل هو ضمن - جزئي (لا تتكون نواتج تصالبية ، أنظر الفقرة 5.4.2.4) ، وإلى الانتقائية الفراغية العالية التي أشير إليها سابقاً (أي أن الزمرة التي تهاجر هي R لا R') ، وأخيراً إلى احتفاظ R بتكوينها عند الهجرة إذا كانت غير متناظرة كالزمرة PhCHMe مثلاً . وهذا من المحتمل أن يعكس أيضاً الثبات الكبير لأيون الكربونيوم الوسيط $R'C^{\oplus}=NR$ (74) بالمقارنة مع أيون النترينيوم $RR'C^{\oplus}=N$ الذي يمكن الحصول عليه إذا كان فقدان الزمرة المغادرة يسبق هجرة R . وتكتمل إعادة الترتيب بهجوم الماء على ذرة كربون أيون الكربونيوم (74) ليعطي (75) في هذه المرحلة بالذات يحدث دخول ^{18}O في إعادة ترتيب أوكسيم بنزوفينون المدروسة سابقاً ، يلي ذلك انفصال بروتون مكوناً اينول الأميد (76) الذي يتحول إلى الأميد (77) .

ولقد أشرنا سابقاً إلى الاستعمال الكيميائي فراغي لإعادة ترتيب بكماني في تعيين تكوين الكيتوكسيمات وتجدر الإشارة أيضاً إلى أن استعمال هذا التفاعل استعمالاً واسعاً في الاستحضار الاصطناعي للبوليمير المسمى بنايون -6 من أوكسيم سيكلوهكسانون (78) خلال الأميد الحلقي (لاكتام ، 79) :



5.7 الهجرة إلى ذرة الأكسجين الفقيرة إلكترونياً

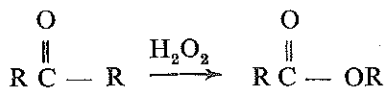
MIGRATION TO ELECTRON - DEFICIENT O

يتوقع حدوث إعادة ترتيب تتم فيها الهجرة باتجاه ذرة الأكسجين الفقيرة إلكترونياً . وقد لوحظت ، في الحقيقة ، مثل إعادة الترتيب هذه .

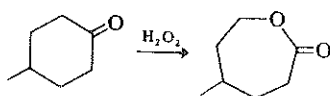
5.7.1 أكسدة الكيتونات بتفاعل باير - فيليجر

Baeyer - villiger oxidation of Ketones

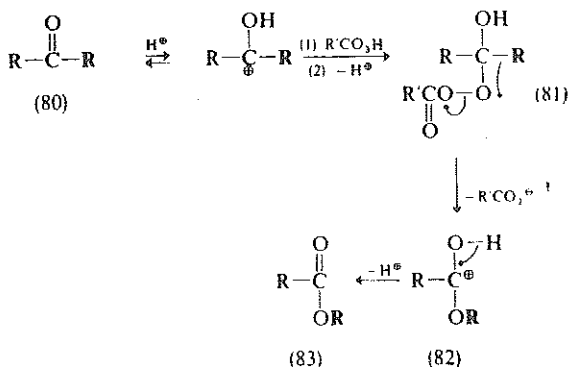
تؤدي أكسدة الكيتونات بيروكسيد الهيدروجين أو فوق الحمض RCOOH (انظر الفقرة 11.5.2.2) إلى تحولها ، إلى استرات .



وتتحول الكيتونات الحلقية إلى لاکتونات (استرات حلقية) :



يعتقد أن آلية التفاعل تجري كما يلي :



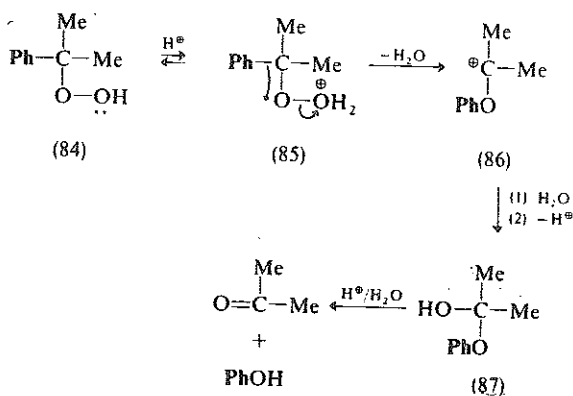
يلي البرتنة المبدئية للكيتون (80) انضمام فوق الحمض لإعطاء ناتج الانضمام (81) ، ومن ثم فقدان الزمرة المغادرة الجيدة $\text{R}'\text{COO}^{\ominus}$ وهجرة R إلى ذرة الأوكسجين الفقيرة الكترونياً الناتجة حيث يتكون نتيجة ذلك (82) وهي الصيغة المبرتنة للاسترات (83) . وقد تم التأكد من الآلية الواردة سابقاً بأكسدة $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}^{18}$ التي تؤدي إلى $\text{PhC}^{18}\text{OOPh}$ فقط ، أي إلى عدم حدوث انزياح للوشم ^{18}O في الاستر النهائي فبقي ^{18}O في الزمرة الكربونيلية . ولقد تأكد التوافق بين فقدان $\text{R}'\text{COO}^{\ominus}$ وهجرة R من ملاحظة ازدياد سرعة التفاعل عند ارتباط R في الزمرة المغادرة بمبادلات ساحبة للإلكترونات ،

وارتباط الزمرة المهاجرة R بمتبادلات مانحة للإلكترونات وعلى هذا فقد ظهر أن تحول (81) إلى (82) هو المرحلة المحددة لسرعة التفاعل، وقد وجد كذلك أن الزمرة غير المتطابقة R تهاجر مع احتفاظها بتكوينها . عند أكسدة الكيتون غير المتناظر RCOR' فإن كلتا الزمرتين تستطيعان الهجرة غير أنه وجد بالتجربة أن الزمرة التي تهاجر فعلياً هي الزمرة الأكثر نوكليوфильية ، أي الزمرة الأكثر قدرة على تثبيت الشحنة الموجبة (قارن ذلك مع إعادة ترتيب بينا كول/ بينا كولون، انظر الفقرة 5.4.2.3) . وكذلك فإنه كما في التفاعل الأخير تتمكن العوامل الفراغية تمكناً ملموساً من تغيير الترتيب النسبي لسهولة هجرة الزمر المختلفة والذي استنتج اعتماداً على قدرتها على إعطاء الإلكترونات فقط .

5.7.2 إعادة ترتيب المركبات هيدرو فوق الأوكسيدية

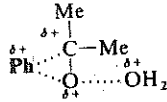
Hydroperoxide rearrangements

تحدث إعادة ترتيب مشابهة في أثناء تفكك هيدرو بيروكسيدات RO—OH بوجود وسطاء حمضية، حيث إن R ذرة كربون ثانوية أو ثالثية حاملة لزمرة ألكيلية أو أريلية . وهناك مثال جيد على هذه الحالة هو تفكك هيدروبيروكسيد (84) المتكون عند أكسدة الكومين [1 - ميثيل اتيل بنزن] بالهواء ، ويستعمل هذا التفاعل استعمالاً واسعاً في اصطناع الفينول والاسيتون :

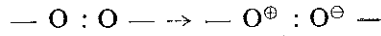


وهنا أيضاً كان قد وجد أن فقدان الزمرة المغادرة (H₂O) وهجرة Ph إلى ذرة الأوكسجين الفقيرة إلكترونياً الناتجة في (85) تحدثان في وقت واحد . ويعطي انضمام الماء إلى أيون الكربونيوم (86) هيمي - كيتالاً (87) يتعرض لحلمهة سريعة في شروط التفاعل ليعطي هو أيضاً الفينول والاسيتون : ويلاحظ أن لزمرة الفينيل Ph أفضلية في الهجرة على Me في (85) كما هو متوقع من المناقشات السابقة . ولقد وجد أن المتبادلات المانحة للإلكترونات في الزمرة المهاجرة تزيد من سرعة التفاعل وتُنشط قابلية

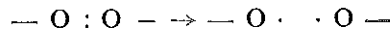
الزمرة للهجرة بالمقارنة مع قرينتها غير المستبدلة : ويمكن أن يعود سبب قابلية الزمرة Ph العالة للهجرة إلى هجرتها خلال حالة انتقالية جسرية :



لقد درسنا في هذه الأمثلة الانشطار غير المتجانس للروابط فوق الأكسيدية الذي يتم في المذيبات



القطبية . غير أن الرابطة فوق الأكسيدية يمكن أن تعاني انشطاراً متجانساً يؤدي إلى تكوين راديكالات



(جلدور) كما سيمر معنا بعد ذلك (انظر الفقرة 11.2.1) .



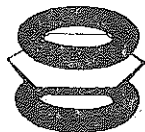
الفصل السادس

تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي والتوكليوفيلي في الجمل العطرية

Electrophilic and nucleophilic substitution in aromatic systems

- 6.1 الهجوم الالكتروفيلي على البنزين
 - 6.1.1 المعقدات π و σ
 - 6.2 الترجمة
 - 6.3 الهلجنة
 - 6.4 السلفنة
 - 6.5 تفاعلات فريدل - كرافتس
 - 6.5.1 الألكلة ، 6.5.2 الأسلة
 - 6.6 ازدواج دي آزو
 - 6.7 الهجوم الالكتروفيلي على C_6H_6Y
 - 6.7.1 التأثيرات الالكترونية لـ Y
 - 6.7.1.1 $COOH, CHO, NO_2, CCl_3, ^+NR_3=Y$... الخ
 - 6.7.1.2 $Y =$ الكيل ، فليل
 - 6.7.1.3 $NR_2, NH_2, OH, OR, NHCORROCO = Y$
 - 6.7.1.4 $I, Br, Cl = Y$
 - 6.7.2 الانتقائية وعوامل السرعة الجزئية ، 6.7.3 التأثيرات الفراغية ونسب أورتو/بارا
 - 6.8 المراقبة الحركية والترموديناميكية
 - 6.9 الاستبدال الالكتروفيلي في الجمل العطرية الأخرى
 - 6.10 الهجوم التوكليوفيلي على التسميات العطرية
 - 6.10.1 استبدال الهيدروجين
 - 6.10.2 استبدال ذرات أخرى غير الهيدروجين
 - 6.10.3 الاستبدال خلال الوسطيات الارينية

نوقشت في الفصول السابقة مسألة بنية البنزن ، ولا سيما ماكان منها يتعلق بالمدارات π غير المتموضعة (انظر الفقرة 1.3.6) ، وبعد وجود كثافة الكترونية كبيرة سالبة الشحنة في أعلى الحلقة المستوية واسفلها المتكونة من ذرات الكربون خاصة مميزة لجزئية البنزن .

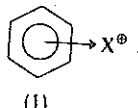


ويمكن توقع أن تركيز الشحنة السالبة هذه يحمي الحلقة من هجوم الكواشف النوكليةوفيلية، ويسهل امكانية هجوم الكاتيونات X^{\oplus} أو الكواشف الفقيرة بالالكترونات ، أي الكواشف الالكتروفيلية. وقد وجد فعلا أن كاتا الفرضيتين تتحققان .

6.1 الهجوم الالكتروفيل على البنزن ELECTROPHILIC ATTACK ON BENZENE

6.1.1 المعقدات π و σ π and σ complexes

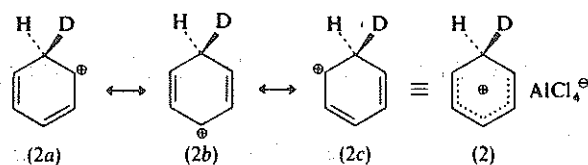
يمكن الافتراض بأنه في المرحلة الأولى من تفاعل الاستبدال في البنزن يحدث تأثير متبادل بين بين الالكتروفيل الموافق ومدارات π غير المتموضعة . وكما تدل التجربة فإنه يتكون في الحقيقة مايسمى بالمعقدات π التي يمكن تمثيل بنيتها بالصيغة (1) .



وهكذا فإن متيل بنزن (التولون) يكون مع كلوريد الهيدروجين عند الدرجة -78°C معقداً بنسبة جزئية 1:1 والتفاعل سهل العكوسية . وفي هذه المرحلة لا تتشكل روابط بين ذرات كربون الحلقة وبروتون HCl كما تؤكد ذلك معطيات التفاعل مع DCI . فكلوريد الديتريوم يعطي المعقدات π مثله في ذلك مثل HCl ، ولكن تشكله وتفككه لا يؤديان إلى استبدال الديتريوم بذرات هيدروجين الحلقة ، وهذا مما يدل على عدم تشكل الرابطة C-D في المعقد . وتتمكن الفحم الهيدروجينية العطرية أيضاً من تشكيل معقدات π مع قسيمات مثل الهالوجينات و Ag^{\oplus} ، وهناك معقدات π معروفة جيداً تشكل مع حمض البيكريك $2,4,6-(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ وتعطي نواتج انضمام ثابتة وملوثة ومتابرة تستعمل درجات انصهارها خواص فيزيائية لتمييز الفحم الهيدروجينية . وتدعى مثل نواتج الانضمام

هذه معقدات انتقال الشحنة Charge transfer complexes ولقد وجد في المعقد المتكون من البنزن مع البروم أن جزيئة البروم تتوضع مركزياً صانعة مع مستوى الحلقة العطرية زوايا قائمة .

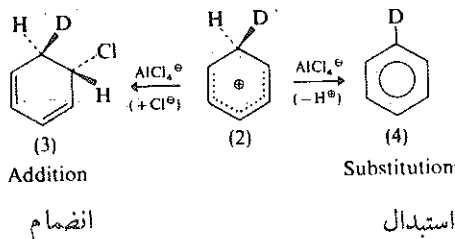
غير أنه بوجود مركب حاو مداراً فقيراً إلكترونياً كحمض لويس مثل $AlCl_3$ ، يتكون معقد يختلف عن المعقد المشروح سابقاً ، فإذا استبدلت DCl في مثل هذه الحملة بـ HCl فإن الديتريوم يستبدل استبدالاً سهلاً بذرة هيدروجين الحلقة ، ويدل هذا الاستبدال على تشكل ما يسمى بالمعقد σ (2) وفيه تكون H^+ أو D^+ رابطة حقيقية تكافؤية مع ذرة كربون الحلقة . ويدعى هذا المعقد أيضاً (وسطية ويلانند . وتوزع الشحنة الموجبة على ذرات الكربون الخمس الباقية في الحلقة ، وذلك بمشاركة المدارات π ، أما ذرات الديتريوم والهيدروجين فتتوضع في مستوى عمودي على مستوى الحلقة .



وفي الحقيقة تختلف المعقدات π و σ المتكونة من التولوين و HCl عن بعضها بعضاً . وقد تأكد ذلك من اختلاف خواصها . وهكذا فإن تكون المعقد π غير موصل للكهربية ولا يرافقه تغير في اللون ، ولكن يرافقه اختلافات بسيطة في طيف امتصاص U.V. ، مما يدل على عدم حدوث اختلال جوهري في توزيع الكثافة الالكترونية في التولوين . غير أنه بوجود $AlCl_3$ يكتسب المحلول لوناً أخضر ، ويصبح موصلاً للكهربية ويتغير طيف امتصاص متيل بنزن الأصلي تغيراً حاداً ، مما يشير إلى تكون المعقد σ (2) ، وتجدر الإشارة إلى أنه لا يوجد أساس للافتراض بأن كلوريد الألمنيوم يكون معقدات من النوع $H^+AlCl_4^-$.

ويصبح التفاعل ناجزاً بانفصال البروتون من المعقد σ (2) بتأثير $AlCl_4$ ، يليه تكون (4) فإذا استخدم HCl في التفاعل حدث استبدال ذرات الهيدروجين فقط ، أما إذا استخدم DCl فإن التفاعل يؤدي إلى بعض الاستبدال لذرات الديتريوم بالهيدروجين ، أي إن العملية كلها تعد استبدالاً كتروفيلياً . ويمكن من الناحية النظرية أن يتم التفاعل بطريقة أخرى ، إذ يمكن المركب (2) أن يتفاعل و $AlCl_4^-$ نازعاً منه الايون Cl^- ، وهذه الطريقة يمكن أن تؤدي إلى تفاعل انضمام الكتروفيلي (2) \leftarrow (3) ، تماماً كما يحدث للرابطة الثنائية $C=C$ (انظر الفقرة 7.3) . غير أن هذا يستدعي نقصان درجة ثبات جزيئة البنزن المشروط بوجود المدارات π غير المتموضعة والتي تعطي

ذرات الكربون الست في الحلقة العطرية ، لأن ناتج الانضمام يصبح مركباً غير عطري . ولهذا فإن التفاعل يجري وفق الطريقة التي يتم فيها انفصال البروتون عن المركب (2) ، وهذا يعني أنه يحدث تفاعل إستبدال لانفعال انضمام . وتعود جملة المدارات π غير المتموضعة إلى حالتها السابقة وينتج المركب (4) الذي يملك الثبات المميز للمركبات العطرية :



إن إزدياد ثبات الجزيئة عند الانتقال من (2) إلى (4) يعوض الطاقة المصروفة اللازمة لتحطيم الرابطة $C-H$ القوية عند انفصال H^+ . أما في حالة الجمل غير العطرية فلا يحدث مثل هذا الريح في الطاقة الذي ينجم عادة عن إزدياد ثبات المركب المتكون والذي ينشط حدوث تفاعلات الاستبدال ولذلك تصحح تفاعلات الانضمام في هذه الحالة أمراً محققاً ، كما في التفاعل بين HCl والألكينات (أنظر الفقرة 7.3) .

ويتوقع أنه يجب على تحول البتزن إلى المعقد $\sigma(2)$ ، الذي يفقد ثباته العطري ، أن يتضمن صرف مقدار من الطاقة ، أي أن طاقة التفعيل في هذا التفاعل يجب أن تكون عالية ، وبالتالي تكون سرعة التفاعل منخفضة . وفي الحقيقة كان قد وجد أن الكثير من تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي تجري سريعاً في درجة حرارة الغرفة . ويمكن تفسير ذلك بوجود عاملين يؤثران في (2) ويساعدان على انقاص حاجز الطاقة الذي يجب التغلب عليه للحصول على هذا المعقد : العامل الأول هو الطاقة المتحررة عند التكون الكامل للرابطة الجديدة مع الالكتروفيل المهاجم ، أما العامل الثاني فهو أن المعقد σ المشحون إيجابياً يستطيع تثبيت نفسه ، أي تخفيض مستوى طاقته بعدم التموضع الذي يبدو واضحاً من البنية (2) .

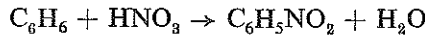


ويجب ألا تؤخذ الصيغة (2) للدلالة على توزيع الكثافة الالكترونية في الايون توزعاً متساوياً ، لأن الكثافة الالكترونية لا تكون موزعة توزيعاً متساوياً كما يتضح من الصيغ القانونية (من 2a إلى 2c ، انظر الفقرة 6.1.1) التي تساهم في الصيغة (2) .

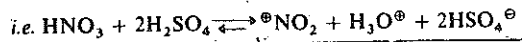
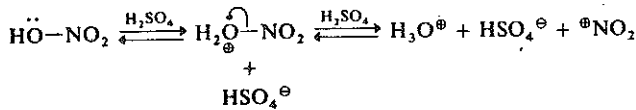
وإذا كانت فرضيتنا صحيحة في أن الاستبدال الالكتروفيلي في المركبات العطرية يتضمن تكون مثل هذه المعقدات σ على شكل وسطيات - وقد ثبت امكانية عزلها في أثناء جريان بعض تفاعلات الاستبدال - فإن ما أسميناه استبدالاً عطرياً يتضمن في الحقيقة تفاعل انضمام أولي ، يليه تفاعل حذف . وستدرس الآن كيف تتأكد هذه المبادئ في غالبية تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في البنزن .

6.2 النتروجنة NITRATION

بعد تفاعل النترجة واحداً من أوفر تفاعلات الاستبدال المركبات العطرية حظاً من حيث الدراسة . واستناداً إلى تفاعل النترجة يمكن دراسة آلية الاستبدال الالكتروفيلي دراسة مفصلة . ويجري تفاعل النترجة عادة باستعمال مزيج من حمضي الآزوت والكبريت المركزين . والتفسير الكلاسيكي لضرورة وجود حمض الكبريت في المزيج المتفاعل يعود إلى خاصته في امتصاص الماء المتكون في أثناء النترجة ومن ثم فهو يمنع التفاعل العكسي .

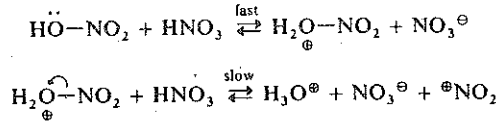


وهذا التفسير غير مقنع لأسباب عدة ، ولا سيما أنه غير مفهوم سبب عدم تعرض نetro بنزن المتكون في شروط التفاعل للهجوم الذي يقوم به الماء . إن مما لاشك فيه أن تفاعل النترجة يتم ببطء في حالة غياب حمض الكبريت ، على الرغم من أن حمض الكبريت نفسه لا يتفاعل مع البنزن في شروط تفاعل النترجة . وكما يبدو فإن حمض الكبريت يتفاعل مع حمض الآزوت تفاعلاً أسرع من تفاعله مع البنزن . ومما يؤكد هذه الفرضية حدوث أربعة انخفاضات في درجة التجمد عند ذوبان حمض الآزوت في حمض الكبريت المركز ، والذي يفسر تكون أربعة ايونات (قيمة λ الفعلية تساوي 3.82 تقريباً) .



ويعود انخفاض قيمة λ الطفيف عن 4 إلى برتنة H_2O غير الكاملة في هذه الشروط .

ولقد تأكد طيفياً وجود ايون النيترونيوم NO_2^+ في هذا المحلول وفي عدد من الأبحاث ، كما أمكن فصل بعض أملاحه مثل NO_2ClO_4 . ففي طيف رامان لكل منها لوحظ وجود خط عند $1400cm^{-1}$. ويتحول حمض الآزوت في حمض الكبريت المركز تحولاً كاملاً إلى الكاتيون NO_2^+ . وليس هناك أدنى شك في أن هذا الكاتيون يتصرف في شروط التفاعل كما لو كان الكترول فيلاً فعالاً . فإذا كانت مهمة حمض الكبريت تقوم على إيجاد وسط حمضي قوي يسهل تكون الكاتيون NO_2^+ فيه من $HO-NO_2$ فيمكن التوقع بأن حموضاً قوية أخرى مثل $HClO_4$ تسرع تفاعل الترتجة . وقد أكدت التجربة هذه الفرضية . ومن الوسائط القوية أيضاً HF و BF_3 . أما حمض الآزوت فتعزى فعاليته الضئيلة إلى محتواه المنخفض من الايون NO_2^+ حيث تتكون هذه الايونات بعملية ثنائية المرحلة :



ففي المرحلة الأولى يقوم حمض الآزوت بمهمة الأساس ويتحول تحولاً سريعاً إلى حمضه المرافق ، الذي يتكون منه فيما بعد ، تكوناً بطيئاً ، ايون النيترونيوم .

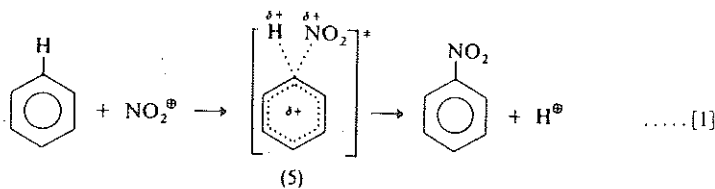
وقد وجد أن الكثير من تفاعلات الترتجة يسير وفق قانون السرعة من الشكل :

$$Rate = k [Ar = H] [NO_2^+]$$

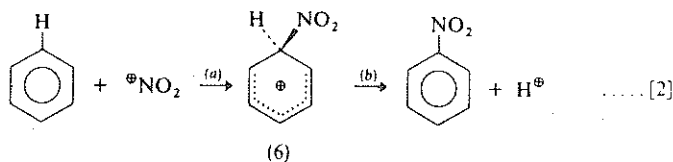
غير أنه ، من الناحية العملية ، ليس سهلاً دائماً متابعة حركية التفاعل الفعلية ، أو تفسيرها لأسباب مختلفة . وهكذا فإن حركية الترتجة في شروط التفاعل العادية معقدة بسبب انخفاض قابلية قابلية الذوبان للمركبات المترجة كالبنزن في المذيب المترج ، وترتبط سرعة التفاعل كله بسرعة ذوبان الفحم هيدروجيني غير المترج في الطبقة الحمضية . أما بالنسبة إلى الترتجة بالمذيب المترج فإن تركيز $[NO_2^+]$ يرتبط مباشرة بتركيز $[HNO_3]$ لأن HNO_3 يتحول تحولاً سريعاً وتاماً إلى NO_2^+ . واما بالنسبة إلى تفاعلات الترتجة في مذيبات أخرى فإنه توجد توازنات معقدة . إن العلاقة بين تركيز الالكترول وفيل الفعال - وغالباً ما يكون NO_2^+ - وبين تركيز HNO_3 أو الكاشف المترج الآخر المضاف يمكن ألا تكون بسيطة .

وهناك على الأقل ثلاثة مسارات مختلفة يمكن لتفاعل ترتجة أن يسلكها ، وكلها تتوافق و قانون

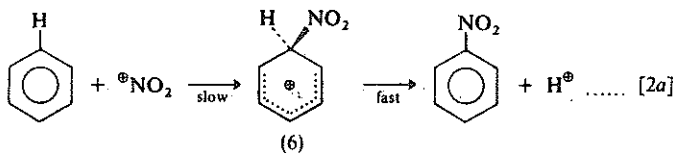
السرعة المثالي الذي مر ذكره سابقاً : وأولى هذه المسارات المسار الأحادي المرحلة [1] ويتضمن حالة انتقالية واحدة (5) وفيها يحدث تكون الرابطة $C-NO_2$ وتحطم الرابطة $C-H$ في وقت واحد .



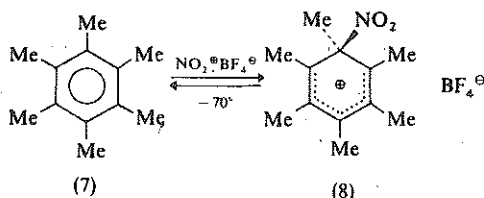
أما المسار الثاني فهو المسار الثنائي المرحلة [2] ويتضمن تكون وسطية ويلاند أو المعقد σ (6) وفيه



تستطيع أي من المرحلتين الأولى (a) التي تتكون فيها الرابطة $C-NO_2$ ، أو الثانية (b) التي تنحطم فيها الرابطة $C-H$ الجريان ببطء ومن ثم فهي تحدد سرعة التفاعل . ويجب أن تنحطم الرابطة $C-H$ ، طبعاً ، في مرحلة ما في كل من المسارات الثلاثة المنوه بها سابقاً ، إلا أن الاختلاف الجزيئي فيما بينها هو أنها يجب أن تنحطم في المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل في [1] وعلى كل حال فإن هذا المسار هو ذو مرحلة واحدة فقط) و [2b] ولكن ليس في [2a] . وفي الحقيقة نجد أنه إذا تحطمت الرابطة $C-H$ في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، فعندئذ لا بد للتفاعل من أن يبدي تأثيراً حركياً نظيرياً أولاً (انظر الفقرة 2.3.3) إذا استبدل C_6H_6 بـ C_6D_6 . ولقد أجزيت المقارنة ، في الحقيقة ، لأسباب تجريبية ، على $C_6H_5NO_2$ و $C_6D_5NO_2$ وهذا لا يؤثر في النقاش وقد وجد أن K_H/K_D عند الدرجة 25° تساوي تقريباً 1.00 ، أي أنه لا يوجد تأثير حركي نظيري أولي . وهكذا فإن الرابطة $C-H$ لا تنحطم في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، ولذلك فإن المسارين [1] و [2b] يستبعدان . وطبعي ألا يبرهن هذا على أن الترتبة تسلك المسار [2a] أي مرحلة تكون الرابطة $C-NO_2$ البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل ، غير أن هذا المسار هو الوحيد فقط الذي يتطابق مع المعطيات التجريبية .

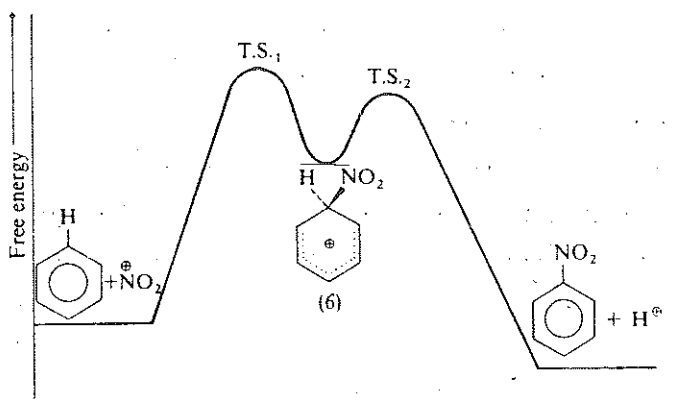


وهكذا فإن تحطم الرابطة القوية C—H يجري بسرعة ، وليس ذلك بمستغرب إذا عرفنا أنه عند فقدان H^{\oplus} من الوسطية (6) ، فإن هذه الأخيرة تستطيع استعادة ثباتها العطري الكبير مشكلة ناتجاً للتفاعل هو نرو بنزن . ويزاح البروتون الأولي من (6) عند تعرضه لهجوم الأسس مثل HSO_4^{\ominus} في المزيج المترج ، وأحياناً بجزيئات المذيب . وان تكون وسطيات مثل (6) تؤكد من المعطيات الطيفية n. m.r التي استنتجت من دراسة أمثلة مشابهة مثل (8) . الذي لا توجد فيه إمكانية فقدان بروتون - والناتج من هكسامثيل بنزن (7) .



ويعود سبب الثبات الخاص لـ (8) نوعاً ما إلى وجود BF_4^{\ominus} في الزوج الايوني (انظر الفقرة 5.1.1) . إن خاصية (8) هذه ليست دليلاً قاطعاً على أن الوسطيات المشابهة تتكون في أثناء عملية النترجة ، بالمزيج المترج مثلاً ، ولكنها بالإضافة إلى الدليل الحركي والأدلة الأخرى تجعل وجود مثل هذه القسمات يبدو معقولاً أكثر .

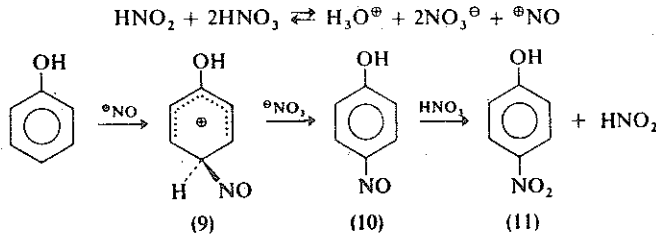
وعند مناقشة سرعات تفاعلات الاستبدال العطري فإن تكون الحالة الانتقالية (T.S₁) الذي يسبق مباشرة (6) يملك تأثيراً مسيطراً (انظر الشكل 6.1) .



الشكل 6.1

وغالباً ما يصعب جداً الحصول على معلومات مفصلة عن مثل هذه القسيمات ، وأن الوسيطيات التي تكون مسبوقة مباشرة بالحالات الانتقالية تتخذ غالباً كنماذج للأخيرة ، لأن الحصول على معلومات عن مثل هذه الوسيطيات هو أمر أكثر سهولة . ويمكن تبرير ذلك على أساس مبدأ هاموند الذي ينص على أن القسيمات المتشابهة في مستوى طاقتها يحتمل أن تكون متشابهة أيضاً من حيث بنيتها . وعلى هذا الأساس يمكن أن تكون الوسيطية (6) في الشكل السابق نموذجاً أفضل لتمثيل الحالة الانتقالية T.S.₁ من المادة الأولية . وسنرى عدداً من الأمثلة التي تستخدم فيها المعقدات σ على شكل نماذج تمثل الحالة الانتقالية التي تسبقها (انظر الفقرة 6.7.1.1) .

وهناك تفاعل آخر ذو أهمية اصطناعية يحتاج إلى بعض التفسير ، فقد وجد أن عدداً من المركبات العطرية الفعالة كالفينول تترج نترجة سهلة حتى في حمض الآزوت الممدد ، أضف إلى ذلك أن سرعة التفاعل تكون أكبر كثيراً من تلك السرعة التي يمكن توقعها انطلاقاً من المعطيات المعروفة عن تركيز الايونات NO_2^{\oplus} الموجودة في المزيج . وقد وجد أن ذلك مرتبط بوجود حمض الآزوتي الذي يتركز الحلقة العطرية الفعالة بأيون النترورونيوم NO^{\oplus} (أو أي قسيمة قادرة على تنشيط النترزة ، انظر الفقرة 5.5) :



ونترزو - فينول المتكون (10) قادر ، كما هو معروف ، على التأكسد تأكسداً سهلاً بحمض الآزوت معطياً نترو فينول (11) ، وكذلك فإن تكون كميات إضافية من حمض الآزوت في أثناء ذلك يؤدي إلى تسريع التفاعل . ولا يشترط لحدوث التفاعل وجود حمض الآزوتي في حمض الآزوت منذ البداية ، لأنه يتكون نتيجة لأكسدة الفينول بكميات قليلة من حمض الآزوت . ويعتمد أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي تكسون الوسيطية (9) . وفي الوقت نفسه الذي يجري فيه التفاعل المدروس تحدث نترجة مباشرة للمركبات الفعالة بالايونات NO_2^{\oplus} . وترتبط الكمية النسبية للنواتج في كلتا الطريقتين بالشروط التي يجري فيها التفاعل .

وقد وجد أن كثيراً من تفاعلات الاستبدال الكهروفيلي العطري تسير وفق المسار (2) الذي نوقش سابقاً ، ولا سيما المسار [2a] ، على الرغم من وجود أمثلة معروفة على تفاعلات تجري وفق

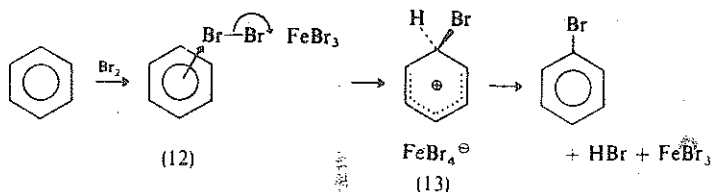
المسار [2b]. إن المسألة الرئيسية التي مازالت محتاجة إلى إيضاح هي الطبيعة الحقيقية للقسيمات الالكتروفيلية التي تقوم بالهجوم على الحلقة العطرية .

6.3 الهلجنة HALOGENATION

تم الهلجنة ، على عكس النترجة ، بعدد من الالكتروفيلات التي تقوم بمهاجمة الحلقة العطرية . وتستطيع الهالوجينات الحرة مثل Cl_2 و Br_2 مهاجمة الحلقات الفعالة كالفينول (انظر الفقرة 6.7) مباشرة ، غير أنها غير قادرة على استبدال البنزن نفسه . ويؤدي التفعيل الفوتوكيميائي إلى نواتج انضمام وذلك خلال مشاركة الذرات الهالوجينية الحرة (انظر الفقرة 11.5.1.1) . ويتطلب تفاعل الهلجنة أحد حموض لويس مثل $AlCl_3$ وسيطاً يساعد على تقطيب جزيئة الهالوجين المهاجمة ومن ثم تأمين الالكتروفيل منها . ويجري تفاعل الهلجنة وفق معادلة السرعة التالية :

$$\text{Rate} = k [Ar - H] [Hal_2] \quad [\text{حمض لويس}] \quad (\text{السرعة})$$

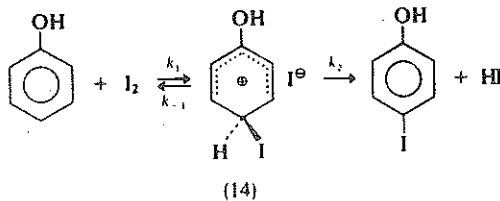
يبدو أن البنزن يكون معقد π (12) مع البروم Br_2 مثلاً (انظر الفقرة 6.1.1) ، وأن هذا المعقد يتفاعل وحمض لويس . ويحتمل أن يقوم الوسيط بتقطيب $Br-Br$ مساعداً بذلك على تكون الرابطة σ بين النهاية الالكتروفيلية لجزيئة البروم وبين ذرة كربون الحلقة ، كما يساعد في النهاية على إزاحة ايون البروميد الأولي لكي يعطي المعقد σ (13) :



ويساعد الايون $FeBr_4^-$ على إزاحة البروتون من المعقد σ (13) . ان برادة الحديد ، التي تقوم بمهمة حامل للهالوجين متحولة إلى حمض لويس FeX_3 ، تستعمل وسيطاً لتحقيق تفاعل الهلجنة .

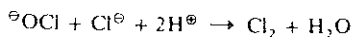
ولم يلاحظ أي تأثيرات حركية نظيرية بالنسبة إلى الكلورة ، بينما لوحظت ملاحظة نادرة بالنسبة إلى البروم . أي إن التفاعل يسير وفق المسار [2a] كالنترجة . أما بالنسبة إلى اليوددة فإنها تتم بفعل اليود نفسه فقط في القسيمات الفعالة ، وقد وجد أن هذا التفاعل يمتاز غالباً بتأثيرات حركية نظيرية .

ويعتقد أن سبب ذلك يعود إلى أن التفاعل عكوسي سريع (خلافًا لتفاعلات الهلجنة الأخرى) ، وأن فقدان I من المعقد σ (14) يجري بسرعة أكبر من فقدان H ، أي $K_{-1} \approx K_2$:

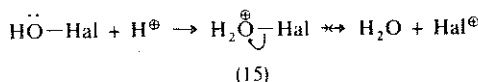


وهكذا فقد وجد أن K_H/K_D بالنسبة إلى يوددة الفينول و 6,4,2- ثلاثي ديتريو فينول تساوي 4 ، أي أن التفاعل يسير وفق المسار [2b] . ويمكن تسريع اليوددة بوجود أسس أو كواشف مؤكسدة تستطيع نزع HI ، ومن ثم إزاحة التوازن السابق إلى الجهة اليمنى . وتميل الكواشف المؤكسدة أيضاً إلى إنتاج I^\oplus ، أو معقد حاوٍ يوداً مستقطباً إيجابياً من I_2 ، مؤهّمة بذلك الكتروفيلاً أكثر فعالية . ويمكن تحقيق تفاعل الهلجنة أيضاً باستعمال مركبات هالوجينية داخلية مثل $Br-Cl$ و $I-Cl$ ، الخ . إذ يمكن أن تحدث الهلجنة خلال الهالوجين الأقل كهرسلبية لأنه يشكل النهاية الالكتروفيلية للجزيئة . وقد وجد أن المركبين المهلجنين المذكورين سابقاً يقومان بالبرومة واليوددة ، على الترتيب .

ويمكن إجراء الهلجنة كذلك بتحت الحموض $HO-Hal$. وتم الهلجنة بهذه المركبات على نحو أبطأ من الهلجنة بالهالوجينات الجزيئية ، لأن OH^\ominus تعد زمرة مغادرة من $HO-Hal$ أضعف من الهالوجين Hal^\ominus المغادر من $Hal-Hal$. غير أن التفاعل يتسرع بوجود Hal^\ominus الناتج من تحول $HO-Hal$ إلى Hal_2 الأكثر فعالية :



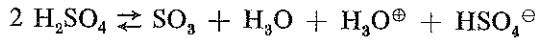
ويصبح $HO-Hal$ بوجود الحموض القوية كاشفاً مهلجناً قوياً بفضل تكون المعقد (15) الذي يكون ذا درجة عالية من الاستقطاب :



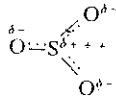
ويلاحظ أن هذه القسيمة تعد الكتر وفيلاً فعالاً في هذه الشروط كما أنها لا تساعد على استمرار تحول (15) إلى Hal^\oplus ، أي أنها تختلف عن حالة $\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}^\oplus$ (انظر الفقرة 6.2) . وبعد المزيج حمض $\text{HOCl} +$ عاملاً مكاوراً أكثر فعالية من $\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$.

6.4 السلفنة SULPHONATION

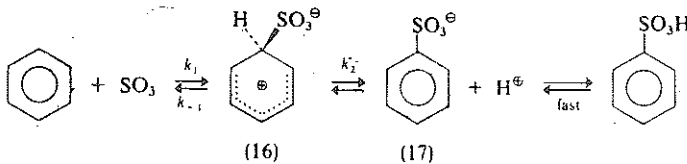
لم تزل تفاصيل آلية السلفنة حظاً وافراً من الدراسة كما هي الحال بالنسبة إلى النترجة والهلجنة . ويتسلفن البنزن نفسه تسلفناً بطيئاً بحمض الكبريت المركز الساخن ، ولكن التفاعل يصبح سريعاً بالأوليوم ، وترتبط سرعة التفاعل بمحتوى الأخير من SO_3 . وما زال بعض الشك يحيط بالكتر وفيل المهاجم ، هل هو SO_3 أو الحمض المرافق له $\text{H}_2\text{SO}_4^\oplus$ ؟ وترتبط معرفة ذلك بشروط التفاعل ، ولكن يحتمل أن يكون SO_3 الذي يوجد في H_2SO_4 بتركيز توازنية صغيرة :



ويهاجم الكاشف المسلفن بذرة الكبريت S لأنها تكون مستقطبة إيجابياً استقطاباً عالياً أي أنها فقيرة الكتر ونياً :



والسلفنة كاليوددة عكوسية ، ويعتقد أنها تجري في حمض الكبريت المركز وفق المسار التالي :



ويعتقد أن المعقد σ (16) في الأوليوم يتعرض لبرتنة SO_3^\ominus قبل أن تتحطم الرابطة C-H فتعطي قرين المركب (17) الحاوي الزمرة SO_3H . وكما هي الحال في اليوددة فإن السلفنة تبدي تأثيراً حركياً نظيرياً ، يشير إلى أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن تحطم الرابطة C-H ، أي أن $k_{-1} \approx k_2$.

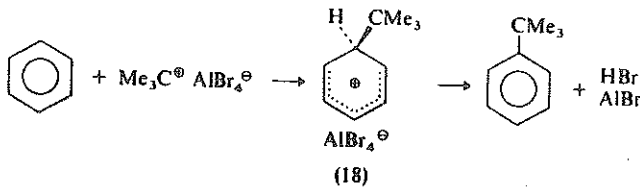
ولعكوسية التفاعل أهمية عملية كبيرة ، إذ إنه عند معالجة الحموض السلفونية ببخار الماء يحدث استبدال الهيدروجين بـ SO_3H وهكذا يمكن إدخال الزمرة SO_3H إلى الحلقة العطرية للاستفادة ، من تأثيرها الموجه (انظر الفقرة 6.7) ، وبعد ذلك يتم طردها . وتتماز سلفنة البنزالين ببعض الخواص المثيرة للاهتمام (انظر الفقرة 6.9) .

6.5 تفاعلات فريدل - كرافتس FRIEDEL - CRAFTS REACTIONS

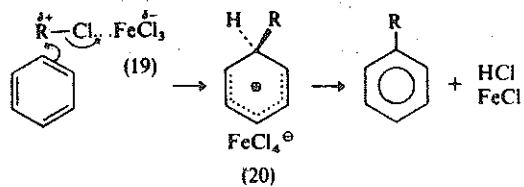
تقسم هذه التفاعلات تسهيلاً إلى الألكلة والأسلة وسيدرس كل منهما وحده .

6.5.1 الألكلة Alkylation

تعد ذرات الكربون في هاليدات الألكيل $\text{R} - \text{Hal}$ الكتر وفيلية ، إلا أنها ينذر أن تدخل في تفاعلات الاستبدال في الحلقة العطرية ، ولتحقيق ذلك يتطلب الأمر وجود وسيط مثل حمض لويس AlHal_3 . وقد تم التأكد من تفاعل هاليدات الألكيل وحموض لويس من ملاحظة انتقال البروم المشع إلى EtBr من AlBr_3^* عند المزج وإعادة الفصل . وكذلك عندما عزلت عزلاً فعلياً ، معقدات صلبة بنسبة 1:1 في درجات الحرارة المنخفضة (-78°) مثل المعقد $\text{CH}_3\text{Br} \dots \text{AlBr}_3$. وعلى الرغم من أن هذه المعقدات قطبية فإنها رديئة النقل للكهرباء . وفي الحالات التي يكون فيها R قادراً على تكوين أيون كربونيوم عالي الثبات مثل $\text{Me}_3\text{C} - \text{Br}$ ، فإنه يحتمل أن يكون الالكتر وفيل المهاجم في تفاعل الألكلة هو أيون الكربونيوم الحقيقي Me_3C^+ :



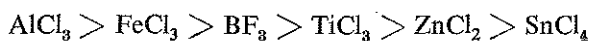
في حالات أخرى هناك احتمال أكبر في أن يكون الالكتر وفيل المهاجم هو المعقد المستقطب (19) . وترتبط درجة الاستقطاب في حالات خاصة بـ R في $\text{R} - \text{Hal}$ وبحمض لويس المستعمل :



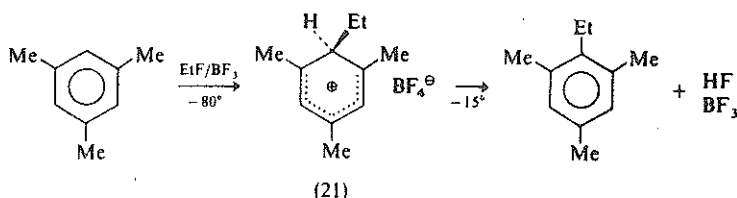
يجري كل من المسارين وفق المعادلة العامة للسرعة :

$$\text{Rate} = K [\text{ArH}] [\text{RX}] [\text{MX}_3] \quad (\text{السرعة})$$

لقد وجد أن حموض لويس التي تقوم بمهمة الوسائط تتبع في فعاليتها الترتيب التالي



وقد تم التأكد من تكون وسطيات ويلاند مثل (18) و (20) في تفاعلات الألكلة لفريدل كرافتس عندما تم فعلاً عزل بعضها مثل (20) في درجات منخفضة من الحرارة . ولقد نوقش فيما سبق التأثير المثبت لـ BF_4^- على الأزواج الأيونية (أنظر الفقرة 6.2) :

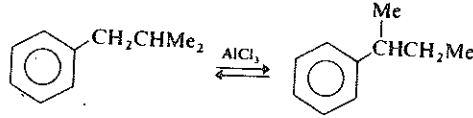


وهكذا فإن (21) مادة صلبة متبلورة برتقالية تنصهر متفككة عند الدرجة $15^\circ -$ لتعطي الناتج المؤكل المتوقع بمرود كمي .

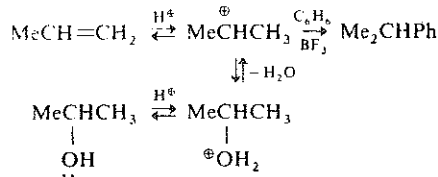
كما وجد في الكثير من تفاعلات الألكلة لفريدل - كرافتس أن الناتج النهائي يحتوي على زمرة ألكيلية تعرضت لإعادة ترتيب . فعند معالجة البنزين بـ $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ فإن الناتج يتعرض كله غالباً لإعادة ترتيب $\text{Ph CMe}_2\text{CH}_2\text{Me}$ ، وهذا هو ما يمكن تفسيره على أساس أن المعقد الالكتروفيلي الأولي يكون مستقطباً استقطاباً كافياً يسمح بإعادة ترتيب $[\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Me}]^{\delta+} \dots \text{Cl} \dots \text{AlCl}_3^{\delta-}$ إلى المعقد الأكثر ثباتاً $[\text{Me}_2\text{CCH}_2\text{Me}]^{\delta+} \dots \text{Cl} \dots \text{AlCl}_3^{\delta-}$ (قارن ذلك مع الثبات النسبي لأيونات الكربونيوم الموافقة ، انظر الفقرة 5.2) . وعلى العكس فقد وجد أن معالجة البنزين بـ $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ تعطي غالباً ناتجاً لم يعان أي إعادة ترتيب . ويمكن تفسير ذلك بأن المعقد مع حمض لويس أضعف وغير مستقطب استقطاباً كافياً لكي يسمح بحدوث التماكب . إن لدرجة الحرارة تأثيراً أيضاً ، وإن كمية الناتج المعاد ترتيبه من الهاليد وحمض لويس المستعملين تكون أقل في درجات الحرارة المنخفضة .

غير أن النسب الفعلية للنواتج المتكونة في كثير من الحالات لاتعكس حتماً الثبات النسبي لأيونات

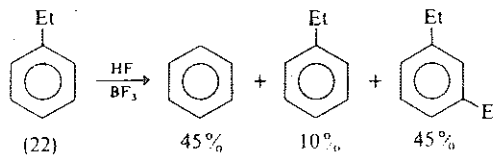
الكربونيوم المبدئية المعاد ترتيبها وغير المعاد . ويعود سبب ذلك إلى أن السرعات النسبية لتفاعلاتها مع الحمل العطرية دون شك لا تتبع ترتيب ثباتها النسبي ، ويمكن أن تتعكس وإياه . ويمكن أن يكون هجوم المعقد المستقطب المتكون في البداية على القسيمة العطرية أسرع من إعادة ترتيبها . وتعتقد دراسة إعادة الترتيب هذه لأنه وجد أن حموض لويس قادرة على إعادة ترتيب الهاليدات الأصلية ونواتج التفاعل النهائية المؤكدة كما يبدو واضحاً من المثال التالي :



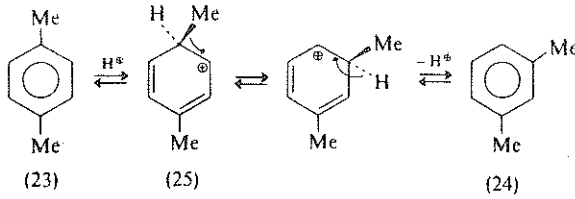
ويمكن كذلك استعمال الألكينات والأغوال بدلاً من الهاليدات الألكيل لألكلة القسيمات العطرية . وينطلب ذلك وجود حمض بروتوني لبرتنه الألكن أو الغول . وغالباً ما يستعمل حمض لويس BF_3 الوسيط :



وتستطيع حموض لويس البسيطة أيضاً أن تنشط عملية نزع الألكيل ، أي أن تجعل التفاعل عكوسي . وهكذا فإن اتيل بنزن (22) يعطي مع BF_3 و HF مزيجاً من النواتج :



ويجب أن يكون هذا التفاعل طبعاً ماين-جزئي ، إلا إن إعادة الترتيب التي يحدث فيها تغير في المواضع النسبية للمبادلات في الحلقة البنزنية معروفة أيضاً وقد وجد أنها ضمن - جزئية . وهكذا فإن تسخين بارا - ثنائي ميثيل بنزن (بارا - كسيلين ، 23) مع AlCl_3 و HCl يؤدي إلى تحول غالبية إلى ميتا - ثنائي ميثيل بنزن (ميتا - كسيلين ، 24) الأكثر ثباتاً (انظر الفقرة 6.8) . إن وجود HCl ضروري ، ويعتقد أن التغير يتضمن هجرة زمرة الميثيل Me في القسيمة المبرتنة في البداية (25) :



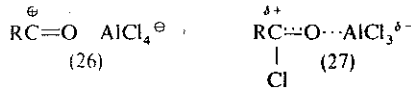
وإضافة إلى إمكانية حدوث إعادة الترتيب فإن المآخذ الرئيسي على استعمال تفاعل فريدل - كرافتس في مجالات الاصطناع العضوي هو حدوث الألكلة المتعددة (انظر الفقرة 6.7.1.2) . كما أن وجود متبادلات ساحبة للإلكترونات هو ، في الغالب ، كاف لمنع الألكلة بطريقة فريدل - كرافتس ، فمثلاً يستعمل نيترو بنزن ، غالباً ، مديباً لـ AlCl_3 لكي يصبح المزيج المتفاعل متجانساً .

6.5.2 الألكلة Acylation

لقد وجد أن تفاعل الألكلة لفريدل - كرافتس ، وفي الحالات التي يمكن فيها مراقبة الحركية مراقبة سهلة ، يتبع غالباً القانون العام نفسه للسرعة كما في الألكلة :

$$\text{Rate} = k [\text{ArH}] [\text{RCOCl}] [\text{AlCl}_3] \quad (\text{السرعة})$$

وهرة أخرى تصادفنا مشكلة مشابهة هي إذا كان الالكتروفيل الفعال هو ايون الاسيليوم (26) أو المعقد المستقطب (27) :

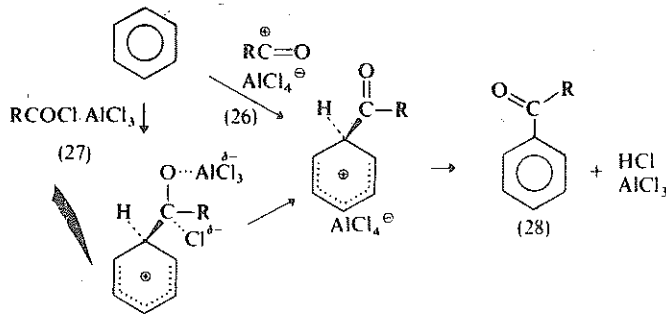


ولقد أمكن الكشف عن ايونات الاسيليوم في عدد من المعقدات الصلبة وفي المعقد السائل بين MeCOCl و AlCl_3 (بطيف الأشعة مائحت الحمراء) ، وفي محاليل المذيبات القطبية ، كما أمكن الكشف عنها في عدد من الحالات التي تكون فيها R كبيرة الحجم . أما في المذيبات الأقل قطبية وفي عدد من الشروط الأخرى فقد تعذر الكشف عن ايونات الاسيليوم ، وفي هذه الحالة تقوم المعقدات المستقطبة بمهمة الالكتروفيلات .

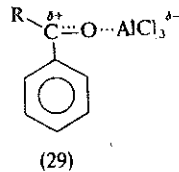
وهناك دليل كيميائي مباشر يشير إشارة واضحة إلى أن دخول الالكتروفيل (26) أو (27)

في التفاعل يرتبط بشروطه . وهكذا فإنه عند أسللة التولون بإدخال جذر البنزوثيل إليه فإنه يتكون المزيج نفسه من النواتج (1% ميتا و 9% أورثو ، و 90% بارا) ، ولا يرتبط ذلك بحمض لويس المستعمل وسيطاً ، كما لا يرتبط بهاليد الحمض المستعمل سواء أكان كلوريد البنزوثيل أم كان بروميد البنزوثيل ، على الرغم من أن ذلك يؤثر ، طبعاً ، في سرعة التفاعل في كل حالة . وهذا يدل على وجود قسيمة مهاجمة عامة تشارك في جميع الحالات وهي $\text{Ph}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$. ومن جهة أخرى فإن نسبة الناتج أورثو في كثير من الحالات تكون صغيرة جداً بالمقارنة مع المماكين الآخرين كما هي الحال في تفاعل النترجة مثلاً ، حيث يكون حجم الالكتروفيل كبيراً جداً . وهذا يعني أن المعقد (27) هو الذي يقوم بالهجوم لا $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ الخطي (26) . وترتبط طبيعة الالكتروفيل ، في كل حالة من الحالات المدروسة ، ارتباطاً كبيراً بالشروط .

يمكن تمثيل التفاعل كما يلي :

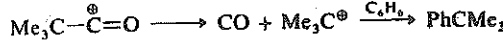


وهناك فرق هام بين تفاعلي الأسللة والألكلة ، وهو أنه في الأول يجب استعمال أكثر من جزيئة من حمض لويس . في حين يجب في تفاعل الألكلة استعمال كمية وساطية فقط من الحمض . ويعود سبب ذلك إلى أن حمض لويس يشكل معقداً (29) مع الكيتون الناتج (28) لإثر تكونه ولذلك

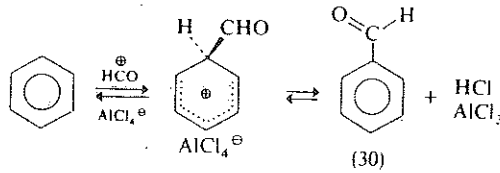


فإنه يخرج من التفاعل دون أن يتابع مشاركته فيه . ولا وجود لتفاعل الأسللة المتعددة (قارن هذا مع الألكلة المتعددة ، انظر الفقرة 6.5.1) ، وذلك لأن الكيتون الناتج يصبح لإثر تكونه مباشرة

أقل فعالية من الفحم الهيدروجيني الأصلي . لاثحدث إعادة ترتيب لـ R ، كما هي الحال في الألكلة ، إلا أن هناك احتمالاً لحدوث نزع الكربونيل ولا سيما عندما تسمى R لتكوين ايون كربونيوم ثابت ، حيث يكون التفاعل النهائي هو الألكلة للأسللة المتوقعة :

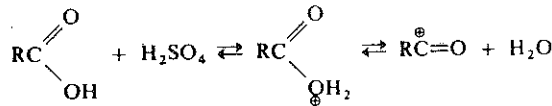


يمكن تحقيق تفاعل الفورملة باستعمال CO و HCl و AlCl_3 (تفاعل جاترمان - كوخ) ، ويشك في أن يتكون المركب HCOCl . ان الالكتروفيل الأكثر احتمالاً في تحقيق هذا التفاعل هو ايون الاسيليوم $\text{HC}^{\oplus}=\text{O}$ أي CO المبرتن :

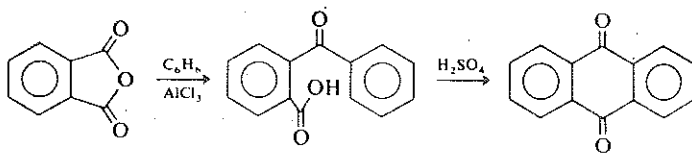


وهذا التفاعل هو في الحقيقة متوازن وهو أمر غير مرغوب فيه لأنه يعيق تكون الناتج ، ولكنه يتزاح نحو الجهة اليمنى نتيجة لتكوين معقد بين الألدهيد (30) وحمض لويس المستعمل وسيطاً .

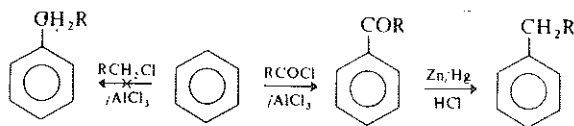
ويمكن تحقيق الأسللة أيضاً باستخدام لاماء الحموض $(\text{RCO})_2\text{O}$ وحموض لويس . ويحتمل أن يكون الألكتروفيل الفعال هنا $\text{RC}^{\oplus}=\text{O}$ ، أو في بعض الحالات RCOCl المتكون من فعل AlCl_3 على لاماء الحمض الأصلي . كما يمكن تحقيق الأسللة أيضاً بالحموض نفسها . يجري تنشيط تفاعل الأسللة الأخيرة بالحموض القوية مثل H_2SO_4 و HF ، كما يتم ذلك بحموض لويس أيضاً ، ويتضمن التفاعل تشكل ايونات الاسيليوم خلال عملية البرتنة :



يستعمل تفاعل الأسللة الأخيرة ، بصورة خاصة ، في تفاعلات التحلق :

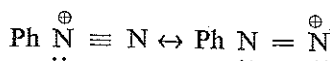


وبما أنه لا يمكن حدوث تفاعل الأسلة المتعددة (أنظر مكاناً آخر من هذه الفقرة) ، فإن مشتقات البنزن الألكيلية تستحضر غالباً بالأسلة يلي ذلك إرجاعها بطريقة كليمنسن أو بطرائق الإرجاع الأخرى ، وتفضل طريقة الاستحضار هذه على الألكلة المباشرة :

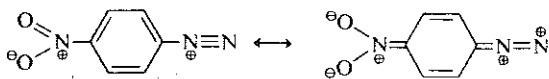


6.6 ازدواج ديازو DIAZO COUPLING

وهناك مثال كلاسيكي آخر على تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى في المركبات العطرية وهو تفاعل ازدواج ديازو ، الذي يقوم بمهمة الالكتروفيل الفعال فيه كاتيون الديازونيوم



يعد كاتيون ديازونيوم الكروفيلاً ضعيفاً بالمقارنة مع الالكتروفيلات الأخرى مثل NO_2^{\oplus} . وهو قادر على مهاجمة المركبات العطرية ذات الفعالية العالية كالفينولات والأمينات ، ولكنه غير قادر بنفسه على مهاجمة الاثير الفعال PhOMe . وعند إدخال زمر جاذبة للالكترونات في موضعي الأورتو والبارا في كاتيون الديازونيوم تزداد الكروفيليته لازدياد الشحنة الموجبة على زمرة الديازو فيه :

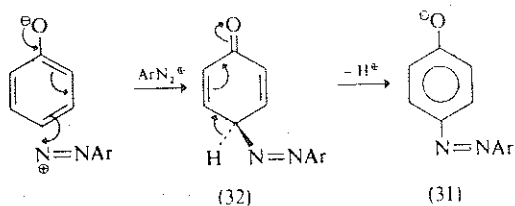


وهكذا يزدوج الكاتيون 4,2 - ثنائي نثرو فيل ديازونيوم مع PhOMe ، أما المشتق 6,4,2 - ثلاثي نثرو فيزدوج حتى مع 6,4,2 - ثلاثي ميثيل بنزن (المزيثيلين) . وتوجد كاتيونات الديازونيوم فقط في وسط حمضي أو قلوي ضعيف (لأنها تتحول في محلول قلوي قسوي إلى

هيدروكسيدات ديازو $\text{PhN}=\text{N}-\text{OH}$ ، ومن ثم إلى أيونات ديازونات $\text{PhN}=\text{N}-\text{O}^\ominus$ واعتماداً على ذلك فإن تفاعلات الأزواج تجري في هذه الشروط فقط . وترتبط قيمة pH المثالية بخواص القسيمات المهاجمة . فيجري التفاعل في حالة الفينولات بصورة جيدة في وسط قلوي ضعيف ، حيث يتعرض الأيون PhO^\ominus لا PhOH لهجوم كاتيون الديازونيوم ArN_2^\oplus :

$$\text{Rate} = k [\text{ArN}_2^\oplus] [\text{PhO}^\ominus] \quad (\text{السرعة})$$

ويمكن أن يحصل الأزواج مع أيون الفينوكسيد عند ذرتي الأكسجين أو الكربون ، وإذا اهتمنا بالكثافة الالكتروفيلية النسبية فقط فإنه يتوقع أن يجري التفاعل جرياناً مفضلاً عند ذرة الأكسجين ، ولكن وجد أن التفاعل يحدث عند ذرة الكربون . ويعود سبب ذلك إلى قوة الرابطة المتكونة في هذه الحالة ، والتي تجعل الهجوم الالكتروفيلي على الفينولات يؤدي إلى تكون نواتج استبدال عند ذرة الكربون .



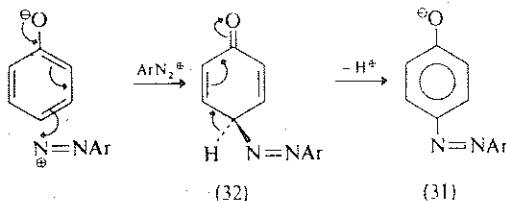
ويمكن تسهيل إزاحة البروتون (وهي عادة مرحلة غير محددة لسرعة التفاعل) من (32) بقسيمات أساسية موجودة في المحلول ويجري الأزواج عادة في الموضع بارا بنسبة أكبر كثيراً مما هي عليه في الموضع أورثو (انظر الفقرة 6.7.1.2) ويفسر ذلك بالحجم الكبير للالكتروفيل المهاجم ArN_2^\oplus (انظر الفقرة 6.7.3) . ويكون حدوث الهجوم الالكتروفيلي على الأمينات ، كقاعدة عامة ، أكثر صعوبة مما هو عليه في الفينولات ، ولهذا فإن الأزواج معها يتم في وسط حمضي ضعيف يؤمن تركيزاً عالياً من الأيونات $[\text{PhN}^\oplus_2]$ دون أن يتحول الأمين ArNH_2 إلى كاتيون مبرتن غير فعال ArNH_3^\oplus (تعد مثل هذه الأمينات العطرية أساساً ضعيفة جداً ، انظر الفقرة 3.2.3) . وتمّ الديأزة التمهيدية للأمينات الأولية العطرية في وسط حمضي قوي ، وذلك للتأكد من أن الأمين المستعمل مادة أولية يتحول فعلاً إلى كاتيون ، وهذا يحميه من الأزواج مع ملح الديازونيوم المتكون .

ويمكن أن يحدث الهجوم في حالة الأمينات العطرية إما على ذرات الآزوت وإما على ذرات الكربون خلافاً لما هو عليه في الفينولات . ويكون الهجوم في الأمينات الأولية والثانوية (أي N - الكيل أنيلينات) رئيساً عند ذرة الآزوت مؤدياً إلى تكون مركبات ديازو أمينو (33) :

هيدروكسيدات ديازو $\text{PhN}=\text{N}-\text{OH}$ ، ومن ثم إلى انيونات ديازوتات $\text{PhN}=\text{N}-\text{O}^\ominus$ واعتماداً على ذلك فإن تفاعلات الازدواج تجري في هذه الشروط فقط . وترتبط قيمة pH المثالية بخواص القسيمات المهاجمة . فيجري التفاعل في حالة الفينولات بصورة جيدة في وسط قلوي ضعيف ، حيث يتعرض الايون PhO^\ominus لا PhOH لهجوم كاتيون الديازونيوم ArN_2^\oplus :

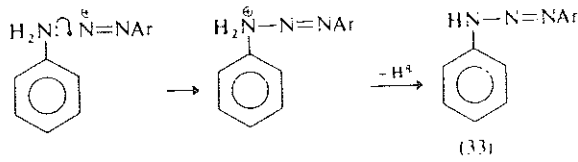
$$\text{Rate} = k [\text{ArN}_2^\oplus] [\text{PhO}^\ominus] \quad (\text{السرعة})$$

ويمكن أن يحصل الازدواج مع ايون الفينوكسيد عند ذرتي الأكسجين أو الكربون ، واذا اهتمنا بالكثافة الالكتروفيلية النسبية فقط فإنه يتوقع أن يجري التفاعل جريئاً مفضلاً عند ذرة الأكسجين ، ولكن وجد أن التفاعل يحدث عند ذرة الكربون . ويعود سبب ذلك إلى قوة الرابطة المتكونة في هذه الحالة ، والتي تجعل الهجوم الالكتروفيلي على الفينولات يؤدي إلى تكون نواتج استبدال عند ذرة الكربون .

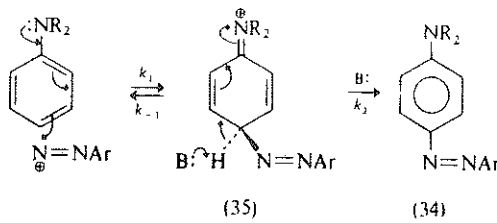


ويمكن تسهيل إزاحة البروتون (وهي عادة مرحلة غير محددة لسرعة التفاعل) من (32) بقسيمات أساسية موجودة في المحلول ويجري الازدواج عادة في الموضع بارا بنسبة أكبر كثيراً مما هي عليه في الموضع أورثو (انظر الفقرة 6.7.1.2) ويفسر ذلك بالحجم الكبير للالكتروفيل المهاجم ArN_2^\oplus (انظر الفقرة 6.7.3) . ويكون حدوث الهجوم الالكتروفيلي على الأمينات ، كقاعدة عامة ، أكثر صعوبة مما هو عليه في الفينولات ، ولهذا فإن الازدواج معها يتم في وسط حمضي ضعيف يؤمن تركيزاً عالياً من الايونات $[\text{PhN}_2^\oplus]$ دون أن يتحول الأمين ArNH_2 إلى كاتيون مبرتن غير فعال ArNH_3^\oplus (تعد مثل هذه الأمينات العطرية أساساً ضعيفة جداً ، انظر الفقرة 3.2.3) . وتم الديازة التمهيدية للأمينات الأولية العطرية في وسط حمضي قوي ، وذلك للتأكد من أن الأمين المستعمل مادة أولية يتحول فعلاً إلى كاتيون ، وهذا يحميه من الازدواج مع ملح الديازونيوم المتكون .

ويمكن أن يحدث الهجوم في حالة الأمينات العطرية إما على ذرات الآزوت وإما على ذرات الكربون خلافاً لما هو عليه في الفينولات . ويكون الهجوم في الأمينات الأولية والثانوية (أي N - ألكيل أنيلينات) رئيساً عند ذرة الآزوت مؤدياً إلى تكون مركبات ديازو أمينو (33) :



ويكون هذا الناتج من أجل معظم الأمينات الأولية وحيداً ، أما من أجل الأمينات الثانوية (أي N - ألكيل أنيلينات) فإن الازدواج يمكن أن يحدث أيضاً في الحلقة العطرية . أما بالنسبة إلى الأمينات الثالثية (أي N,N - ثنائي ألكيل أنيلينات) فإن الناتج الوحيد الذي يتكون هو ناتج الازدواج عند ذرة الكربون (34) :

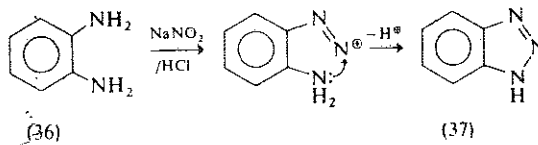


ولقد وجد أن التفاعل يتبع عادة قانون السرعة العام :

$$\text{Rate} = k [\text{ArN}^{\oplus}_2] [\text{PhNR}_2] \quad (\text{السرعة})$$

وقد وجد في بعض الحالات أن تفاعل الازدواج يجري بوجود وساطة أساسية ، وأنه يرافق بتأثير حركي نظيري أي $K_1 \lesssim K_2$ ، وهكذا فإن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن تحطم الرابطة C - H في (35) :

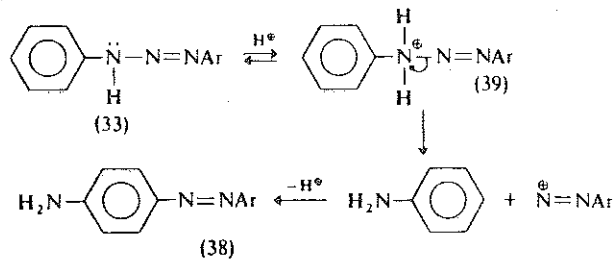
هناك مثال مثير للاهتمام على تفاعل ازدواج داخلي وهو ديازلة أورتو - ثنائي أمينو بنزن (36)



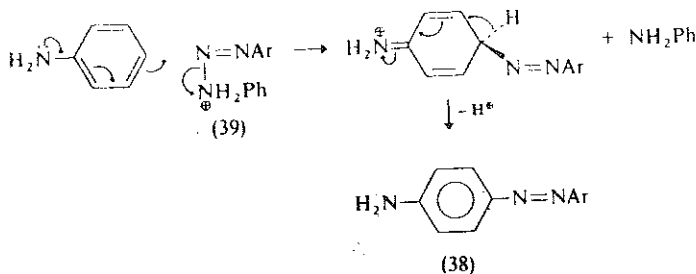
ويمكن الحصول على بنزو تريازول (37) اصطناعياً بهذه الطريقة وبمردود % 75 .

إن الاختلاف في المواضع التي يتم فيها الهجوم في الأمينات العطرية الأولية والثانوية (بالمقارنة مع الفينولات) تعكس ، كما يبدو ، الاختلاف في الكثافة الإلكترونية للمواضع المختلفة في الجزيئة والتي تقوم بالمهمة الرئيسية في اتجاه سير التفاعل . وخلافاً لعدد كبير من تفاعلات الاستبدال الإلكتروني في المركبات العطرية فإن تفاعل ازدواج ديازو حساس تجاه تغيرات صغيرة نسبياً في الكثافة الإلكترونية وهذا يعكس الفعالية الضعيفة نسبياً للأيون PhN_2^+ كالكتروفيل . وتحدث اختلافات مماثلة في الكثافة الإلكترونية في الفينولات ، ولكن اختيار الموضع الذي يتم فيه الهجوم في هذه الحالة يرتبط ارتباطاً أساسياً ، بالمتانة النسبية للروابط المتكونة في الناتجين . وتساهم هذه الاختلافات في الكثافة الإلكترونية مساهمة ضئيلة في تحديد نواتج ازدواج كاتيونات الديازونيوم مع الأمينات .

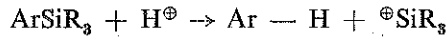
ولا يشكل تكون المركبات ديازو أمينو عند تفاعل الازدواج مع الأمينات الأولية عائقاً في حالة اصطناع نواتج ازدواج مع الحلقة العطرية ، لأن مركبات ديازو أمينو (33) يمكنها أن تخضع لإعادة ترتيب عند تسخينها في وسط حمضي لتعطي مركبات أمينو آزو (38) .



وقد وجد أن إعادة الترتيب التي تتم في هذه الظروف تكون ما بين - جزئية ، أي ان كاتيون الديازونيوم يتحرر في أثناء سير التفاعل ، ومن ثم يزدوج مع فينولات أو أمينات عطرية أو مركبات مناسبة أخرى تضاف إلى المحلول . وتجري إعادة الترتيب بسهولة بوجود وسيط حمضي وكمية زائدة من الأمين الذي يخضع للازدواج التمهيدي معطياً مركب ديازو أمينو (33) . ثم يهاجم الأمين المضاف كما يبدو ، مباشرة مركب ديازو أمينو المبرتن طارداً منه $\text{Ph}-\text{NH}_2$ ، يلي ذلك فقدان بروتون :



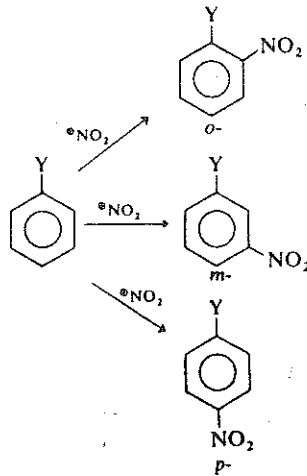
وأخيراً تجدر الإشارة إلى أنه على الرغم من أن الغالبية العظمى من تفاعلات الاستبدال الالكتروفيبي العطري تتضمن انزياحاً للهيدروجين ، فقد عرفت تفاعلات تتضمن انزياحاً لذرات أوزمر أخرى . وهكذا فقد رأينا سابقاً إزاحة SO_3H في تفاعل السلفنة العكوسي (انظر الفقرة 6.4) ، وإزاحة الألكيل في تفاعل نزع الألكلة (انظر الفقرة 6.5.1) وهناك تفاعل أقل شيوعاً هو إزاحة SiR_3 في تفاعل نزع ثلاثي الكيل السيلسيوم البروتوني protodesilylation



إن تفاعلات الاستبدال من هذا النوع تبدي جميع الخصائص المميزة لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيبي العطري (تأثيرات المتبادلات ، إلخ ، انظر ماسيلي) ، إلا أنها تكون عادة أقل أهمية اصطناعية من الأمثلة التي نوقشت سابقاً . إضافة إلى جميع تفاعلات الاستبدال العطرية المدروسة سابقاً ، في الشروط التي تساهم فيها الوسائط المستقطبة المساهمة الأساسية فإن هناك تفاعلات استبدال عطرية أخرى معروفة تجري بالآلية المتجانسة التي تشارك فيها الراديكالات الحرة (انظر الفقرة 11.5.2.3) كما أن هناك تفاعلات تم بمهاجمة الحلقة العطرية من قبل النوكليوفيلات (أنظر الفقرة 6.10)

6.7 الهجوم الالكتروفيبي على $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ ELECTROPHILIC ATTACK ON $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$

عندما تتعرض مشتقات البنزن الاحادية الاستبدال $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ لاستبدال الكتروفيبي لاحق ، كالنتيجة مثلاً ، فإن المتبادل الجديد يمكن أن يدخل إلى المواضيع أورتو أو ميتا أو بارا ، ويمكن أن تكون السرعة الكلية التي يجري بها الاستبدال إما أسرع وإما أبطأ منها في البنزن نفسه . إن ما يحدث فعلاً هو إما أن يكون الاستبدال مسيطراً في الموضوع ميتا ، أو أن يكون مسيطراً في الموضوعين أورتو وبارا ليعطي



مزيجاً منهما . ففي الحالة الأولى تكون السرعة الكلية للهجوم ، غالباً ، أبطأ منها في البنزن نفسه ، بينما تكون السرعة الكلية في الحالة الأخيرة ، عادة ، أسرع منها في البنزن نفسه . وقد وجد أن التأثير الرئيسي الموجه تقوم به Y ، أي المتبادل الموجود أصلاً في الحلقة . ويمكن تفسير ذلك تفسيراً مفصلاً اعتماداً على التأثيرات الالكترونية التي تظهرها الزمرة Y . كما يمكن تفسير ذلك أيضاً اعتماداً على التأثيرات الفراغية ، إلا أن أثر هذه التأثيرات ، ينحصر انحصاراً أساسياً ، في الهجوم على الموضع أورنو ، وسيناقش هذا التأثير ، مناقشة مستقلة ، فيما بعد (انظر الفقرة 6.7.3) .

لقد صنفت المتبادلات Y في متبادلات موجهة إلى الميتا ، ومتبادلات موجهة إلى الأورتو والبارا . فإذا كانت هذه المتبادلات تنشط الهجوم الكلي وتسرعها فإنها تدعى بالزمرة المنشطة ، أما إذا كانت تخمله وتبطئه فإنها تدعى بالزمرة المخملة . وتجدر الإشارة إلى أن هذه التأثيرات الموجهة نسبية وغير مطلقة . فداًئماً تتكون جميع المماكبات الثلاثة تقريباً في تفاعلات الاستبدال ، على الرغم من أن نسبة الناتج ميتا الحاوي زمرة Y موجهة للأورتو والبارا ، أو أن نسبة النواتج أورنو وبارا الحاوية متبادلات Y موجهة للميتا يمكن أن تكون ضئيلة جداً . وهكذا فقد وجد أن تربة نروبزن ($Y=NO_2$) تعطي مزيجاً من 93% من المماكب ميتا و 6% من المماكب أورنو و 1% من المماكب بارا ، أي أن الزمرة NO_2 تصنف متبادلاً موجهاً إلى الموضع ميتا (أي أنها مخملة) . وعلى العكس فإن تربة ميتوكسي بنزن (الانيزول ، $Y=OMe$) تعطي 56% من المماكب بارا و 43% من أورنو و 1% من ميتا ، أي أن الزمرة OMe متبادل موجه إلى الموضعين أورنو وبارا (أي أنها مشطة) .

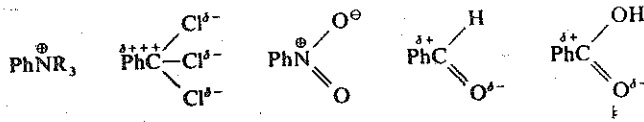
6.7.1 التأثيرات الالكترونية لـ Y Electronic effects of Y

سنناقش فيما يلي تأثير Y المتوقع في سرعة الهجوم على المواضع أورنو / بارا وميتا بالنسبة إلى المتبادل Y على الترتيب . وهذا يفترض أن تتحدد نسب المماكبات المتكونة كلياً ، باستخدام السرعات النسبية لتكوينها ، أي أن التحكم هو حركي تماماً (أنظر الفقرة 6.8) . إن هذا الأمر يتطلب منا ، حصراً ، مقارنة تأثير Y في الحالات الانتقالية المختلفة للهجوم على المواضع أورنو وميتا وبارا ، إلا أن ذلك عادة ليس ممكناً . غير أننا سنستعمل بدلاً منها وسطيات وبلاند كنماذج تقريبية تمثل الحالات الانتقالية التي تسبق هذه الوسطيات مباشرة . وكنا سابقاً قد ناقشنا ذلك عند دراستنا لتفاعلات الاستبدال الالكترونية وفي كل تفاعل وحدة (أنظر الفقرة 6.2) . ومن المناسب مناقشة أنواع مختلفة من Y على التوالي .

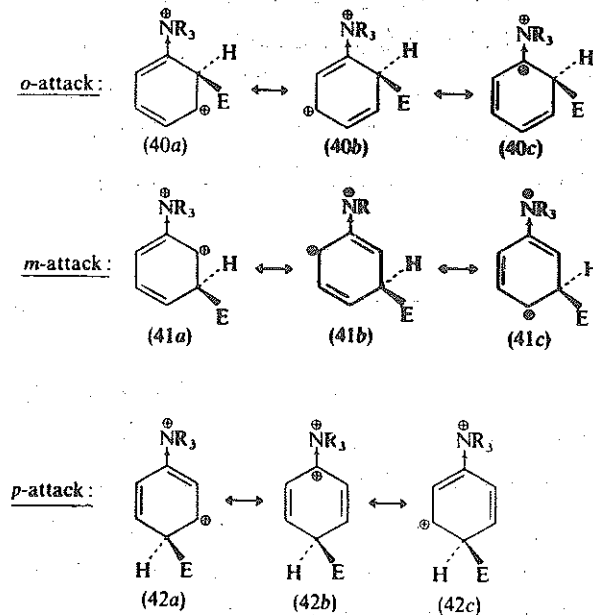
7.6.7.1 $COOH, CHO, NO_2, CCl_3, ^+NR_3 = Y$ البنج

تحتوي هذه الزمرة عادة ، وكذلك الزمر الأخرى المشابهة مثل SO_3H و CN ، على ذرة مشحونة

مشحونة إيجاباً مجاورة لذرة كربون الحلقة البنزنية :



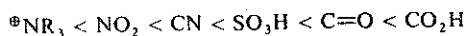
وتعد هذه الزمر جميعها ساحبة للإلكترونات بالنسبة إلى الحلقة البنزنية ، أي أن المركبات العطرية الحاقوية هذه الزمر تعد جميعها ثنائيات أقطاب نهايتها الموجبة تكون متموضعة على الحلقة العطرية . فإذا افترضنا أن الزمرة المرتبطة بالحلقة البنزنية $\text{Y}=\text{NR}_3^+$ أمكننا كتابة المعقدات σ الناتجة من مهاجمة الحلقة بالالكتروفيل E^+ (مثلاً NO_2^+) عند المواضع أورثو وميتا وبارا بالنسبة إلى المتبادل الأصلي NR_3^+ :



يؤثر المتبادل NR_3^+ تأثيراً ساحباً للإلكترونات ، أي تأثيراً تحريضياً (قطبياً) غير مثبت ، في المعقدات الثلاثة σ المشحونة إيجاباً (40 و 41 و 42) . ولا وجود لمثل هذا التأثير في المعقد σ عند الهجوم على البنزن نفسه ، وهكذا فإن الهجوم على أي موضع (أورثو أو ميتا أو بارا) في $\text{C}_6\text{H}_5\text{NR}_3^+$ سيكون أبطأ من الهجوم على البنزن (ففي تفاعل البرومة وعند ما تكون $\text{R}=\text{Me}$ فإن $\text{K}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}}/\text{K}_{\text{C}_6\text{H}_6}=1.6 \times 10^{-5}$).

غير أن الزمرة NR_3^+ تؤثر تأثيراً غير مثبت في إحدى الصيغ القانونية (40c) التي يمكن كتابتها للمعقد σ في حالة الهجوم على الموضوع أورتو ، وفي إحدى الصيغ القانونية (42b) التي يمكن كتابتها للمعقد σ في حالة الهجوم على الموضوع بارا ، وكذلك لأنه يوجد في كلتا الحالتين شحنة موجبة \oplus متموضعة عند مكان ارتباط الزمرة الساحبة للإلكترونات بالحلقة العطرية . وهكذا فإن عدم تموضع الشحنة الموجبة يكون في (40) و (41) أقل مما هو عليه في (41) الذي لا يحدث فيه عدم ثبات كهذا . إن الحالة الحالية الانتقالية التي اتخذ المعقد σ (41) نموذجاً لتمثيلها سيكون في مستوي طاقة أخفض من مستوي الطاقة الموافقين لـ (40) و (42) . كما أن طاقة التفعيل الحرة له (ΔG^\ddagger) ستكون أخفض ، ومن ثم يكون تكوّن الحالة الانتقالية أسرع . وهكذا فإن المماكب ميتا سيكون مسيطراً على نواتج التفاعل .

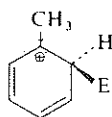
وعندما تكون الشحنة الموجبة على الذرة المجاورة للحلقة البنزنية حقيقية أكثر منها شكلية ، أي كما في الزمرة NR_3 للزمرة NO_2 ، فإن هناك دليلاً على أن تأثيرها في ثبات المعقد σ يتم خلال تأثير حقلي Field effect يعمل خلال الفراغ ، بالإضافة إلى أي تأثير قطبي (تحيضي) يعمل خلال الروابط . إن التأثير المخمل للزمرة Y في الحلقة العطرية يتضاءل ، أي أن السرعة الكلية للاستبدال تزداد وفق الترتيب التقريبي التالي :



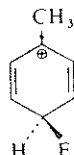
إن الترتيب المذكور تقريبي ، وقد وجد أنه يختلف قليلاً من تفاعل استبدال إلى آخر ، ويرتبط ذلك ارتباطاً ما بطبيعة الالكتروفيل المهاجم . وهكذا فإن متبادلات مثل NR_3^+ ستقوم بمهمة مخمل في تفاعلات الاستبدال ولا سيما عندما يكون الالكتروفيل المهاجم نفسه مشحوناً إيجابياً مثل NR_3^+ ، فمن أجل تفاعل النترجة وعندما يكون $\text{R}=\text{Me}$ فإن $\text{K}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}}/\text{K}_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1.5 \times 10^{-8}$.

6.7.1.2 Y = الكيل ، فييل ، Phenyl ، Alkyl

إن الزمر الألكيلية هي زمر مانحة للإلكترونات بالمقارنة مع الهيدروجين ، ولذلك فإن البنى القانونية المتكونة عند الهجوم على موضعي أورتو وبارا ، والتي تتوضع فيها الشحنة الموجبة على ذرة كربون الحلقة المجاورة للزمرة الألكيلية - (43c) و (44b) - وستثبت انتقائياً بفعل هذه الزمر الألكيلية المانحة للإلكترونات .



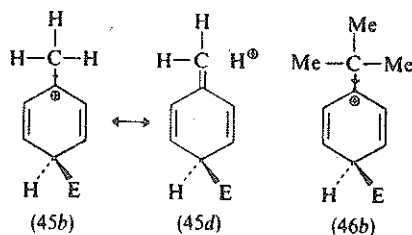
(43c)



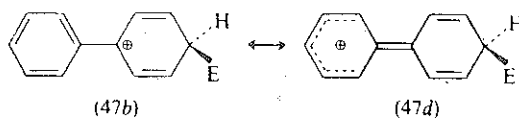
(44b)

وذلك على عكس المعقدين σ (40c) و (42b) غير الثابتين والمدروسين آنفاً . ولا يوجد عامل مماثل يؤثر في المعقد σ في حالة الهجوم على الموضع ميتا (قارن مع المعقدات 41 a ← 41 c) ، ولذلك فإن الاستبدال يكون مسيطراً على الموضعين أورثو وبارا وذلك على حساب الموضع ميتا . وهكذا وبسبب التأثير الكلي التحريضي (القطبي) المانع للألكترونات ، فإن الهجوم على أي موضع في الحلقة سيكون أسرع مما هو عليه في البنزين نفسه . فمن أجل تفاعل الكلورة يكون $k_{C_6H_5Me}/k_{C_6H_6} = 3.4 \times 10^2$.

وهناك نقطة جديرة بالاهتمام هي أنه على الرغم من أن CMe_3 ، كما هو معروف ، تؤثر تأثيراً تحريضاً مانحاً للإلكترونات أقوى مما هو عليه بالنسبة إلى CH_3 ، فقد وجد أن التولوين يتعرض للهجوم على موضعي أورثو وبارا تعرضاً أسرع مما هو عليه في حالة 2,2 - ثنائي ميثيل اتيل بنزن (ثالثي بوتيل بنزن) . ويعود السبب في ذلك إلى أن المنح الإلكتروني لـ CH_3 يمكن أن يحدث خلال مافوق الترافق (انظر الفقرة 1.5.4) كما هو واضح من البنى الطنينية $45b \leftrightarrow 45d$ وكذلك يحدث هذا المنح الإلكتروني أيضاً خلال التأثير التحريضي كما يتضح ذلك من (44b) ، أما في حالة الزمرة CMe_3 فيعمل تأثير واحد فقط هو التأثير التحريضي (46b) . يمكن حدوث ثبات نوعي للصيغ الطنينية (القانونية)



للمعقدات σ في حالة الهجوم على موضعي الأورثو وبارا عندما يكون المتبادل المرتبطة بالحلقة زمرة فينيلية ، كما يبدو ذلك من الصيغ الطنينية $47b \leftrightarrow 47d$.

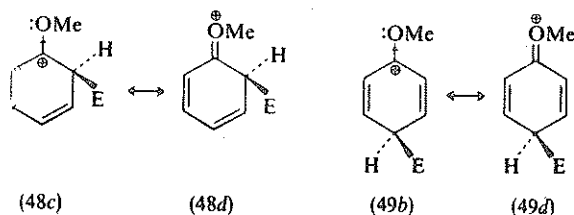


وقد وجد أن السرعة الكلية للهجوم على بيفينيل أكبر مما هي عليه في حالة الهجوم على البنزين نفسه . فمن أجل تفاعل الكلورة يكون $k_{C_6H_5Y}/k_{C_6H_6} = 4.2 \times 10^2$.



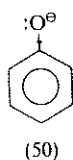
تحتوي جميع هذه الزمر ، عموماً ، على ذرة مجاورة للحلقة تظهر تأثيراً تحريضياً (قطبياً) ساحباً

للألكترولونات (قارن N في NO₂ مثلاً) ، إلا أنها تملك في الوقت نفسه زوجاً إلكترونياً (مثلاً OMe) يساهم في زيادة تثبيت المعقدات σ المتكونة عند الهجوم على موضعي الأورتو والبارا ، كما يظهر من الصيغ الطنينية (48c ↔ 48d) و (49b ↔ 49d) على الترتيب :



ولا يعود السبب في الثبات إلى وجود صيغة طنينية (رابعة) تساهم في ثبات المعقدات σ المتكونة عند الهجوم على موضعي الأورتو والبارا فحسب ، بل أيضاً إلى أن هذه الصيغ (48d و 43d على الترتيب) التي تكون فيها الشحنة الموجبة متوضعة على الأوكسجين ، ومن ثم فهي أكثر ثباتاً من الصيغ الثلاث الأخرى المكتملة لها التي تكون الشحنة الموجبة فيها متوضعة على ذرات الكربون (قارن ذلك مع الصيغ من 40a إلى 40c ومن 42a إلى 42c) إن هذا التأثير يفوق إلى حد كبير التأثير التحريضي (القطبي) الساحب للألكترولونات والذي يظهر كذلك في هذين المعقدين σ . ولذلك فإن الاستبدال يجري في موضعي الأورتو والبارا بصورة كاملة (أن مردود الماكب ميتا في تفاعل نترجة PhOMe يكون أقل كثيراً من 1%) . كما أن الاستبدال يكون أسرع كثيراً من الاستبدال في البنزن نفسه ، وهكذا فإنه من أجل تفاعل الكلورة فإن $k_{C_6H_5OMe} / k_{C_6H_6} = 9.7 \times 10^6$.

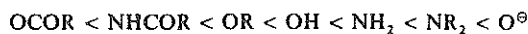
ويتجلى فعل التأثير التحريضي الساحب للألكترولونات بكون الهجوم الضئيل جداً على الموضع ميتا (والذي لا يحدث من أجله تثبيت نوعي للمعقد σ بعدم التموضع) يحدث بسرعة أبطأ كثيراً من الهجوم على البنزن نفسه (أنظر الفقرة 6.7.2) . في حالة أيون الفينوكسيد (50)



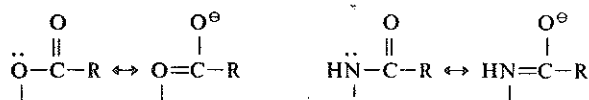
وينعكس اتجاه التأثير التحريضي بسبب وجود الشحنة الموجبة عند ذرة الأوكسجين ، مما يجعل تعرضه للهجوم أسرع من تعرض الفينول نفسه . ويلاحظ أنه حتى الموضع ميتا فيه يتعرض للهجوم تعرضاً أسرع من البنزن نفسه الذي لا يتكون فيه الماكب ميتا أو أنه يتكون بكمية ضئيلة جداً . ويحدث

الكثير من تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى في شروط حمضية مما يجعل الايون (50) لا يدخل في تفاعلات كهذه ، ويستثنى من ذلك تفاعل ازدواج ديازو (انظر الفقرة 6.6) الذي يحدث مع الفينولات في محلول أساسي ضعيف .

وقد وجد أن التأثير المنشط للزمرة Y في الحلقة العطرية يزداد ، أي تزداد السرعة الكلية للاستبدال ، وفق الترتيب التقريبي التالي :



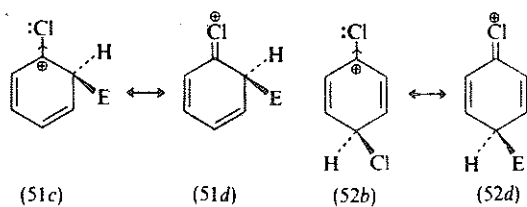
وتعد زمرة NR_2 منشطة أقوى من NH_2 بسبب التأثير المانح للالكترونات للزمرة R . غير أنه يجب ألا ننسى أن هاتين الزمرتين تتحولان في محلول حمضي ، كما في تفاعل النترجة ، إلى NHR_2^\oplus و NH_3^\oplus على الترتيب ، مما يخلص الحلقة العطرية ويجعل الاستبدال عند ميتا هو المسيطر (قارن ذلك مع NR_3^\oplus ، انظر الفقرة 6.7.1.1) . أما الزمرتان OCOR و NHCOR فهما أقل فعالية من OH و NH_2 ، ويعود السبب في ذلك إلى نقصان قدرة O و N على إعطاء الالكترونات نتيجة عدم تموضع هذه الأخيرة على زمرة الكربونيل المجاورة والساحبة للألكترونات :



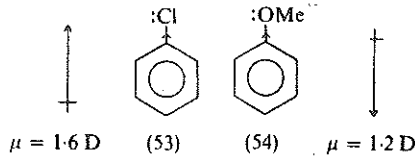
ولا يمكن برتنة NHCOR في محلول حمضي ، وهكذا فإنه لتجرية الأيلين للحصول على نواتج أورتو وبارا يجب حماية زمرة الأمينو بـ COMe وذلك بأسلنتها .

Y = Cl , Br , I 6.7.1.4

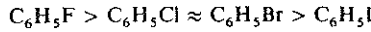
وتحتوي مشتقات البنزن الهالوجينية على ذرة مرتبطة بالحلقة البنزنية وحاملة لزوج الكتروني . لذلك فإن هناك إمكانية لحدوث تثبيت نوعي للمعقدات σ الناتجة من الهجوم على موضعي الأورتو والبارا كما يتضح ذلك من البنى الطنينية (51c ↔ 51d) و (51e ↔ 51f) على الترتيب :



وهذا يعني أن الهالوجينات توجه إلى الأورتو والبارا . غير أن التأثيرات التحريضية السالبة للالكترولونات تجعل الهجوم الالكتروفيلي على الحلقة البنزنية أبطأ من البنزن نفسه أي أن الهالوجينات متبادلات محملة للحلقة ، فمن أجل تفاعل النترجة يكون $k_{C_6H_5Cl}/k_{C_6H_6} = 3 \times 10^{-2}$. ويبدو السحب الالكتروني للهالوجينات واضحاً من مقارنة ثنائية القطب في الحالة الأساسية لكلورو بنزن (53) والتي تكون نهايتها الموجبة متوضعة على الحلقة ، مع الانيزول (54) الذي تكون ثنائية القطب فيه في الاتجاه المعاكس :



إن التأثير الفعلي في المعقدات σ المشحونة إيجاباً لا يتوافق تماماً والمناقشة الواردة سابقاً ، وهذا ما يؤكد الترتيب التقريبي لسرعة الهجوم الالكتروفيلي على مشتقات البنزن الهالوجينية :



وفي الحقيقة نجد أن فلورو بنزن يتعرض للهجوم الالكتروفيلي بالسرعة نفسها تقريباً التي يتعرض لها البنزن نفسه .

ويمكن أن نتوقع ترتيباً معاكساً تماماً لترتيب هذه السرعة على أساس : (أ) أن ترتيب التأثير التحريضي الساحب للالكترولونات في الهالوجينات هو $F < Cl < Br < I$ ، و (ب) أن ترتيب التأثير الطنبي (الميزوميري) المتوقع ($F < Cl < Br < I$) يعكس قدرة الهالوجين المدروس على تثبيت الشحنة الموجبة . ويتضح أن التأثير الميزوميري لا يتبع الترتيب المتوقع القائم على أساس الكهرسلبية النسبية ، ويعتقد أن سبب ذلك يعود إلى أن التداخل المداري - p (مع ذرة كربون الحلقة في كل حالة) يكون أكبر ما يمكن عندما تكون المدارات المتداخلة متقاربة في حجومها أي $F > Cl > Br > I$. إن التأثير الميزوميري المحصل المانح للالكترولونات يتألف من تأثيري الكهرسلبية والتداخل المداري - p ، اللذين يختلفان عن بعضهما بعضاً في الهالوجينات في اتجاهات متعاكسة . وهكذا يصبح ترتيب السرعة الملاحظ ، والوارد سابقاً ، أكثر فهماً وقبولاً .

وهناك حالة مشابهة تماماً ، تنشأ عند انضمام الجزئيات غير المتناظرة (مثل HBr) إلى هاليدات الفينيل (مثل CH=CHBr) . وهنا يتحكم التأثير التحريضي في سرعة الانضمام ، في حين أن الثبات

الميزوميري لأيون الكربونيوم الوسطي يحدد اتجاه هذا الانضمام . (انظر الفقرة 7.3) .

6.7.2 عوامل السرعة الجزئية والانتقاء Partial rate factors and Selectivity

لقد سمحت الطرائق الحركية الأكثر تنقيحاً وكذلك التحديد الدقيق لنسب المماكيات المتكونة أورتو ، ميتا ، وبارا — باستخدام الطرائق الطيفية دون اللجوء إلى عملية عزلها كما كان في الماضي — بالدراسة الكمية المعمقة للاستبدال العطري . وفي هذا المجال يجب التعرف على مفهوم ذي درجة كبيرة من الفائدة والأهمية يعتمد على عوامل السرعة الجزئية Partial rate factor . إن عوامل السرعة الجزئية هي مقارنة سرعة الهجوم على أحد المواضع في C_6H_5Y وليكن الموضع بارا مثلاً ، مع سرعة الهجوم على أحد المواضع في البنزين ، ويرمز إلى هذه العوامل بالرمز f_{p-} .

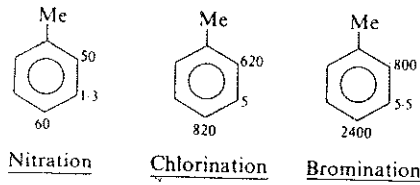
ويمكن الحصول على عوامل السرعة الجزئية بقياسات حركية منفصلة لثوابت السرعة الكلية $k_{C_6H_5Y}$ و $k_{C_6H_6}$ في شروط متشابهة (أو بتجربة تراحمية تتنافس فيها كميات متكافئة جزئياً من C_6H_5Y و C_6H_6 على التفاعل مع كمية غير كافية من الكتروليفيل ما ، وهكذا يمكن الحصول على النسبة $k_{C_6H_5Y}/k_{C_6H_6}$ ، كما يجري تحليل الكميات النسبية أورتو وميتا وبارا المتكونة من C_6H_5Y وهو ما يسمى بالتوزيع الأيزوميري والذي يشار إليه غالباً بنسبة مئوية من الناتج الكلي المتكون . وبما أن هناك 6 مواضع قابلة للتعرض للهجوم في C_6H_6 ، بينما في C_6H_5Y يتعرض لموضعاً أورتو ، وموضعاً ميتا وموضع واحد — بارا ، لذا يكون لدينا :

$$f_{o-} = \frac{k_{o-}}{k_H} = \frac{k_{C_6H_5Y/2}}{k_{C_6H_6/6}} \times \frac{\text{المماكب أورتو } \%}{100} \quad (2 \text{ o- positions v. } 6H \text{ positions})$$

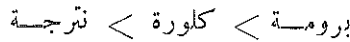
$$f_{m-} = \frac{k_{m-}}{k_H} = \frac{k_{C_6H_5Y/2}}{k_{C_6H_6/6}} \times \frac{\text{المماكب ميتا } \%}{100} \quad (2 \text{ m- positions v. } 6H \text{ positions})$$

$$f_{p-} = \frac{k_{p-}}{k_H} = \frac{k_{C_6H_5Y/1}}{k_{C_6H_6/6}} \times \frac{\text{المماكب بارا } \%}{100} \quad (1 \text{ p- positions v. } 6H \text{ positions})$$

ولقد وجد في تفاعل نترجة التولوين بمحضر الآزوت في بلاماء حمض الخل وعند الدرجة 0° أن قيمة $k_{C_6H_5Me}/k_{C_6H_6}$ تساوي 27 ، وأن التوزيع التماكبي (الايزوميري) : 61.5% أورتو ، و 1.5% ميتا و 37.0% بارا ، وهكذا فإن عوامل السرعة الجزئية لتفاعل النترجة تحت هذه الشروط هي :



وتدل مقارنة عوامل السرعة الجزيئية من أجل تفاعل نترجة التولوين مع مثيلاتها من أجل تفاعلي الكلورة والنترجة (أعلاه) على أنها تختلف ، اختلافاً مطلقاً ونسبياً ، باختلاف الالكتروفيل المهاجم . وبكلمات أخرى فإن التأثيرات الموجهة النسبية في C_6H_5Y ترتبط بـ E^\oplus كما ترتبط بـ Y . ولقد لاحظنا سابقاً أن القيم المطلقة لعوامل السرعة الجزيئية ، أي k_Y/k_H تزداد وفق الترتيب التالي :

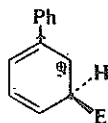


أي أنها تزداد كلما تناقصت فعالية الالكتروفيل المهاجم . ويبدو هذا التناقض الظاهري معقولاً . فإذا كان الالكتروفيل E^\oplus ذا فعالية كافية فإن كل تصادم سيقود إلى استبدال دون أن يكون بين الكواشف المهاجمة فرق من حيث الأفضلية ، وسيكون كل عامل سرعة جزئي مساو إلى الواحد .

وعندما تناقص فعالية E^\oplus لا يؤدي كل تصادم إلى تفاعل ، بل إن التفاعل عندئذ يرتبط بالقدرة النسبية للمواضع أورنو وميتا وبارا في C_6H_5Y والمواضع المختلفة في C_6H_6 على تأمين زوج الكروني تستخدمه للارتباط بـ E^\oplus ، وهكذا تزداد أهمية الفروق بين الكواشف - أي تزداد الانتقائية - وتزداد القيم المطلقة لعوامل السرعة الجزيئية ويزداد الفرق النسبي بينها كما يتضح ذلك من الأرقام المذكورة سابقاً . وتتجلى هذه الانتقائية النسبية تجلياً أفضل بمقارنة f_m و f_p فقط ، لأن f_o تتأثر بالعوامل الفراغية (أي بحجم Y والحجم النسبي للكاشف المهاجم ، انظر الفقرة 6.7.3) بالإضافة إلى التأثيرات الالكترونية المؤثرة في المواضع الثلاثة .

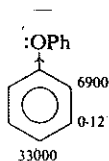
ويسمح استخدام عوامل السرعة الجزيئية بدراسة أكثر دقة للتأثيرات الموجهة . وهكذا فإن كل عوامل السرعة الجزيئية للتولوين والواردة سابقاً تكون أكبر من 1 ، وهذا يشير إلى أن زمرة المثيل (انظر الفقرة 6.7.1.2) تنشط جميع المواضع في الحلقة بالمقارنة مع البنزن نفسه . والشيء نفسه يقال بالنسبة إلى الزمرة Y عندما تكون Me ، إلا أن f_m هنا من أجل تفاعل النترجة يساوي 3.0 بينما يساوي في حالة التولوين 1.3 ، مما يدل على أن Me تبدي تأثيراً تحريضياً (قطبياً) مانحاً للالكترونات أقوى من التأثير الذي تظهره الزمرة CH_3 . وعلى العكس فإنه عندما $Y = C_6H_5$ في بيفينيل (انظر

الفقرة 6.7.1.2) فقد وجد أن f_m من أجل الكلورة يساوي 0.7 أي أن الهجوم على هذا الموضع يكون أبطأ مما هو على البنزن ، على الرغم من أن $k_{C_6H_5Y}/k_{C_6H_6} = 4.2 \times 10^2$ ، ويعود السبب في ذلك إلى أن ذرة الكربون sp^2 التي يرتبط بها المتبادل C_6H_5 إلى الحلقة البنزنية تؤثر تأثيراً تحريضياً (قطبياً) ساحباً للإلكترونات (55) .



(55)

ولقد لوحظ كذلك تأثير مشابه في حالة المتبادلات البسيطة المنشطة والموجهة للأورتو والبارا عندما يكون في عداد نواتج التفاعل كمية من الناتج ميتا كافية للقياس . ومثال ذلك الديترة (التبادل الديتريومي مع حمض قوي كما في تفاعل CF_3COOD و C_6H_5OPh (56) :



(56)

وتعكس قيم f_o و f_p الكبيرة جداً قدرة الزوج الإلكتروني عند الأكسجين على تثبيت الحالات الانتقالية المتكونة عند الهجوم على موضعي الأورتو والبارا انتقائياً (أنظر الفقرة 6.7.1.3) بينما تعكس قيمة f_m الصغيرة (< 1) عدم ثبات الحالة الانتقالية في حالة الهجوم على الموضع الميتا (بالمقارنة مع الهجوم على البنزن) والناجم عن التأثير التحريضي (القطبي) الساحب للإلكترونات الخاص بذرة الأوكسجين :

وتتأثر عوامل السرعة الجزئية ، والتوزيع التماكبي في تفاعل استبدال معين بدرجة الحرارة . فيكون تأثير ازدياد درجة الحرارة أكبر ما يمكن في تفاعل الاستبدال الذي يتميز بقيمة ΔG^\ddagger الأعلى (من بين أنواع الهجوم الثلاثة الممكنة على C_6H_5Y) ، أي في التفاعل الأكثر بطأ . ولذلك فإن تأثير ارتفاع درجة الحرارة مثل تأثير ازدياد فعالية E^\oplus يزيل الفروق بين عوامل السرعة الجزئية ويجعل التوزيع التماكبي في الناتج ينزاح نحو القيم الاحصائية .

6.7.3 التأثيرات الفراغية ونسب المماكب أورتو وبارا .

Steric effects and o/p ratios

بعد المناقشة الآتفة الذكر لا يستغرب أن نجد أن نسبة الناتج أورتو إلى الناتج بارا 1:2 هي نسبة نادرة إن لم تكن مستحيلة . وبعيداً عن أي اختلاف في التأثيرات الالكترونية التي يمكنها أن تؤثر في الحالات الانتقالية (أو في نماذج ويلاند الوسطية) المتكونة عند الهجوم على الموضعين أورتو وبارا، فإن الهجوم الأول حساس للعوامل الفراغية ، في حين أن تأثير هذه العوامل في حالة الهجوم الثاني أقل أو عديمة الأهمية . وعموماً كان قد وجد أن نسبة المماكب أورتو تتناقص كلما ازداد حجم Y ، أو ازداد حجم الالكتروفيل المهاجم .

وهكذا نجد عند نترجة مشتقات البنزن الألكيلية ($Y = CH_3 \rightarrow CMe_3$) في شروط متشابهة أن

Y	النسبة		
	% O -	% p -	O -/P -
CH ₃	58	37	1.57
CH ₂ Me	45	49	0.92
CHMe ₂	30	62	0.48
CMe ₃	16	73	0.22

وبصورة مشابهة فإننا نجد من أجل عدد من الهجومات الالكتروفيلية المختلفة على كلورو بنزن أن :

التفاعل	النسبة		
	% o -	% p -	o -/p -
الكلورة	39	55	0.43
النترجة	30	70	0.43
البرومة	11	87	0.14
السلفنة	1	99	0.01

ويتوافق هذا التسابع الأخير ، من الكلورة إلى السلفنة، مع ازدياد حجم الالكتروفيل المهاجم الفعلي . ويمكن تفسير هذه النتائج اعتماداً على ازدياد التزامح في الحالة الانتقالية للهجوم على الموضع أورتو ، وهذا يمثل مستوي طاقة أعلى (أي ΔG^\ddagger أكبر) وتكون سرعة تكون المماكب أورتو، لذلك، أبطأ .

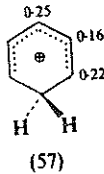
ويمكن ألا يكون العامل الفراغي هو العامل الوحيد فقط الذي يؤثر ، ويمكن ملاحظة ذلك في

ترجة مشتقات البنزن الهالوجينية :

Y	النسبة		
	% o -	% p -	o -/p -
F	12	88	0.14
Cl	30	69	0.44
Br	37	62	0.60
I	38	60	0.63

وعلى الرغم من ازدياد حجم المتبادل Y عند الانتقال من F إلى I فقد لوحظ أن كمية المماكب أورتو ، ومن ثم النسبة o-/p- ، تزدادان عملياً . وليس هناك من سبب يدعو إلى الافتراض بأن ازدياد التأثير الفراغي ، لا أهمية له ، كما هي الحال بالنسبة إلى مشتقات البنزن الألكيلية السابقة . أما التأثير التحريضي (القطبي) الساحب للألكترونات للزمرة Y في هذه الحالة فيفوق التأثير الفراغي . ويتخامد التأثير التحريضي بازدياد المسافة فيكون في الموضع بارا أقل قوة مما هو عليه في الموضع أورتو المجاور . ويكون هذا التأثير قوياً ، قوة خاصة ، في الموضع أورتو بالنسبة إلى الفلور ذي الكهرسلبية العالية جداً ، ومن ثم فإن الهجوم على الموضع أورتو سيكون ضعيفاً على الرغم من الحجم الصغير للفلور . يتناقض التأثير التحريضي الساحب للألكترونات ، تناقصاً ملحوظاً ، عند الانتقال من F إلى I (ويكون التغير أعظماً عند الانتقال من F إلى Cl ،) ، مؤدياً إلى ازدياد الهجوم على الموضع أورتو على الرغم من ازدياد حجم الزمرة Y .

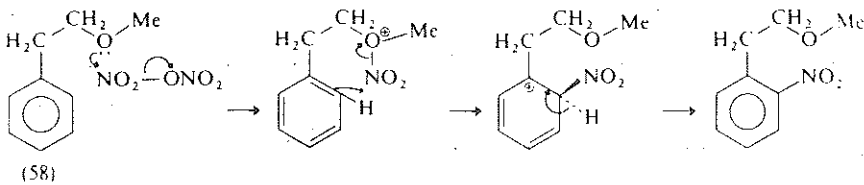
وحتى عندما تكون العوائق الفراغية في التفاعل ضئيلة (كمتفاعل التبادل الديتيريومي مثلاً) حيث تهمل التأثيرات الفراغية في الهجوم على الموضع أورتو بالنسبة إلى Y ، فإن هناك أفضلية ظاهرية للهجوم على الموضع بارا . ويمكن تفسير هذه الظاهرة تفسيراً بسيطاً اعتماداً على التوزيع النسبي للشحنة الموجبة - والمأخوذ من حسابات طيف n.m.r- في كاتيون سيكلوهكساديثيل (57) ، وهو وسطية ويلاند من أجل التبادل البروتوني في البنزن) :



وهكذا فإنه من أجل التبادل البروتوني في C_6H_5Y ، فإن الهجوم على الموضع بارا بالنسبة

إلى γ يكون مفضلاً عندما تستطيع γ أن تؤثر تأثيراً تحريضياً مانحاً للإلكترونات كما في الحالة التي يكون فيها γ زمرة ألكيلية مثلاً. ويمكن تطبيق ذلك في حالة الألكتروليفيلات الأخرى غير H^+ ، أما إزدياد نسبة الهجوم على الموضع بارا، التي رأيناها آنفاً والتي تتغير فيها الزمرة γ من CH_3 إلى CMe_3 ، فيمكن أن تفسر ببعض الزيادة في ثبات وسطية ويلاند في حالة الهجوم على الموضع بارا ، حيث يزداد التأثير التحريضي عند الانتقال من CH_3 إلى CMe_3 . وفي الوقت نفسه يلاحظ أن إزدياد حجم الزمر عند الانتقال من $CH_3 \rightarrow CMe_3$ يؤدي إلى إزدياد عدم ثبات وسطية ويلاند في حالة الهجوم على الموضع أورثو بسبب التزاحم الفراغي وهو ما ناقشناه من قبل .

وهناك بعض الحالات التي يحدث فيها الاستبدال في الموضع أورثو فقط . ويصادف هذا النوع من الاستبدال عندما يستطيع المتبادل الموجود أصلاً في الحلقة تشكيل معقد مع الألكتروليفيل المهاجم ، حيث إن هذا الألكتروليفيل يتوضع قريباً من الموضع أورثو . فعند تدرجة اثير 1- ميتوكسي - 2 - فينيل ايتان (58) بالمزيج المتخرج يتكون 32% من المماكب أورثو و 59% من المماكب بارا ، وهي نسبة نظامية . أما التدرجة بـ N_2O_2 في $MeCN$ فإنها تؤدي إلى تكون 69% من المماكب أورثو و 28% من المماكب بارا . ويعتقد أن هذا الهجوم المفضل على الموضع أورثو في الحالة الثانية يجري كما يلي :



وأخيراً تجدر الإشارة إلى أن نسب o-/p- تتأثر تأثيراً ملحوظاً بالمذيب الذي يجري فيه التفاعل . ويعود سبب ذلك إلى التغيرات في الثبات النسبي للحالات الانتقالية المتكونة عند الهجوم على موضعي أورثو وبارا بفعل جزيئات المذيب . إلا أن الألكتروليفيل الفعلي المهاجم يمكن أن يكون مختلفاً في مذيبين مختلفين : تكون القسيمات المضافة معقداً مع جزيئات المذيب لتعطي الكتروليفيلاً يختلف في مذيب عنه في الآخر . ويحدث هذا غالباً عند الهلجنة دون استعمال حمض لويس الوسيط ، ففي كلورة التولوين مثلاً عند الدرجة 25° حيث تتراوح نسبة o-/p- من 1.5 إلى 0.67 لوحظ أن ذلك يرتبط بالمذيب المستخدم .

6.8 التحكم الحركي المنافس للترموديناميكي

KINETIC versus THERMODYNAIC CONTROL

في كل ماتقدم من قبل كان هناك افتراض ضمنى بأن نسب الماكبات الثلاثة المتكونة في تفاعل ما ، أورتوميتا وبارا ، تتحدد بالسرعات النسبية لتكونها أي أن التحكم حركي (انظر الفقرة 2.5.3) ، غير أن ذلك لم يلاحظ بالتجربة دوماً ، ففي تفاعل ألكة متيل بنزن حسب فريدل - كرافتس بروتوميد البنزيل و GaBr_3 (حمض لويس يستعمل وسيطاً) عند الدرجة 25° وجد أن التوزع التماكبي (الايزوميري) هو :

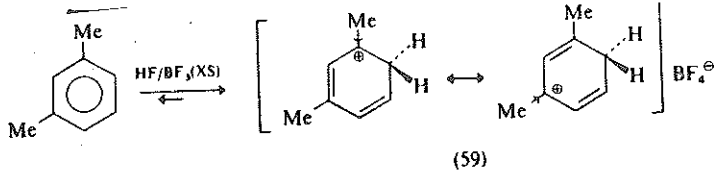
المدة (بالثانية)	% o -	% m -	% p -
0.01	40	21	39
10	23	46	31

وحتى مدة بعد قصيرة جداً (0.01 ثانية) يكون من المشكوك فيه إذا ما كان التوزع التماكبي (في الكميات الصغيرة للنواتج التي استطاعت أن تتكون في هذه المدة القصيرة) يخضع للتحكم الحركي فقط - علماً بأن نسبة الماكب ميتا هي سابقاً كبيرة نسبياً - وأنه بعد عشر ثوان يكون غير ذلك . فالمركب ميتا - بنزيل تولوين الماكب الأكثر ثباتاً من الناحية الترموديناميكية يكون مسيطراً ، ويتضح أن التحكم الآن يصبح توازنيًا أو ترموديناميكيًا (انظر الفقرة 2.2.3) . وهذه هي الحالة التي يكونها التفاعل حيث تتغير النواتج إلى بعضها بعضاً في شروط التفاعل وذلك إما بالتماكب المباشر وإما بتفاعل عكوسي يسمح بتكون المادة الأولية التي تخضع هي أيضاً لهجوم جديد معطية مماكبات أكثر ثباتاً من الناحية الترموديناميكية . ومن المهم التأكيد على أن الكميات النسبية للنواتج المتكونة تتحدد بالثبات الترموديناميكي النسبي في شروط التفاعل ، والتي يمكن أن تختلف عما هي عليه بالنسبة إلى الجزئيات المعزولة . وهكذا فإنه إذا ماسخن ميتا - ثنائي متيل بنزن حتى الدرجة 82° مع HF وكمية وساطية من BF_3 فإن نسب مماكبات ثنائي متيل بنزن الناتجة تشبه شهاً كبيراً النسب المحسوبة ترموديناميكيًا .

المحسوبة	التجريبية
18	19 % o -
58	60 % m -
24	21 % p -

وقد وجد أن إذا استعمل BF_3 بكمية زائدة فإن ناتج التفاعل يحتوي على أكثر من 97% من

الناتج ميتا — ثنائي متيل بنزن . ويعود السبب في ذلك إلى أن مشتقات ثنائي متيل بنزن تتحول إلى الأملاح الموافقة مثل :

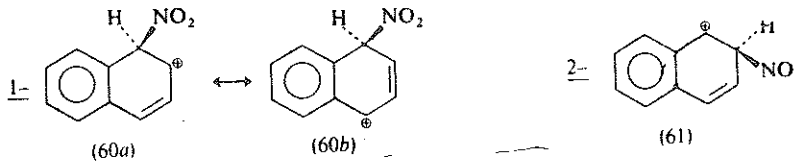


ولذلك ينزاح التوازن باتجاه المماكب الأكثر أساسية ، أي المماكب ميتا الذي يكون الكاتيون الأكثر ثباتاً (59) في الزوج الأيوني . وقد عرفت أيضاً حالات أخرى يرتبط فيها نوع التحكم بدرجة الحرارة (أنظر الفقرة التالية 6.9) .

6.9 الاستبدال الالكتروفيلي في الجمل العطرية الأخرى

ELECTROPHILIC SUBSTITUTION OF OTHER AROMATIC SPECIES

لقد وجد أن الاستبدال الالكتروفيلي (كالنتيجة مثلاً) في النفتالين يحدث حدوثاً مفضلاً عند الموضع 1- (α-) أكثر مما يحدث عند الموضع 2- (β-) . ويعود السبب في ذلك إلى عدم التموضع الأكثر فعالية ، ومن ثم الثبات ، اللذين يحدثان في وسطيات ويلاند إلى أن عدم التموضع في وسطية ويلاند المتكونة عند الهجوم على الموضع 1- (60a ↔ 60b) يكون أكثر فعالية ، ومن ثم تكون الوسطية أكثر ثباتاً ، مما هي عليه في حالة الهجوم على الموضع 2- (61) :



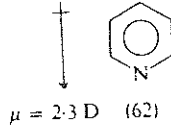
ويمكن كتابة صيغ أكثر في كل من الحالتين حيث تكون الشحنة الموجبة في الحلقة العطرية الثانية غير متموضعة وهكذا يمكن كتابة سبع صيغ للوسطية 1- ، بينما يمكن كتابة ست صيغ للوسطية 2- . غير أن أكثر هذه الصيغ أهمية هي تلك التي لاتمس فيها الحلقة الثانية وتبقى محتفظة ، احتفاظاً كاملاً بالمدارات π- غير المتموضعة . وعندئذ فإن الاختلاف في الاستبدال بين α و β يصبح ملحوظاً أكثر مادام الاستبدال في α يتحقق بوجود صيغتين من هذا النوع ، أما في β فيتحقق بوجود صيغة واحدة .

إن إمكانية عدم تموضع الشحنة في البنية الوسطية المتكونة عند الاستبدال في النفتالين هي أكبر مما هي عليه في حالة البنزن . وقد سمحت هذه التصورات بافتراض أن الهجوم الالكتروفيلى في حالة النفتالين يحدث حدوثاً أسهل مما هو عليه في حالة البنزن . وقد أيدت التجربة مثل هذا الافتراض .

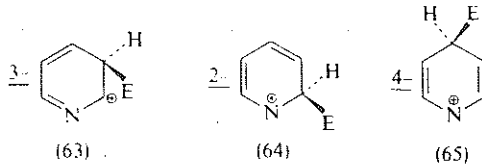
وتؤدي سلفنة النفتالين بحمض الكبريت المركز عند الدرجة 80° إلى ناتج استبدال أساسي عند الموضع - 1 ، بينما يجري تكون الناتج الآخر حمض - 2 - سولفونيك تكويناً بطيئاً جداً عند هذه الدرجة ، أي أن التحكم حركي . غير أن السلفنة عند الدرجة 160° تؤدي إلى تكون حمض - 2 - سولفونيك بمرود لا يقل عن 80% بينما يكون الباقي من الماكب - 1 . ولقد تم التأكد من التحكم الترموديناميكي في الحالة الأخيرة من ملاحظة أن تسخين كل من حمضي نفتالين - 1 - أو - 2 - سولفونيك النقيين في H_2SO_4 المركز عند الدرجة 60° يؤدي إلى تكون مزيج مشابه تماماً للمزيج المتوازن المذكور سابقاً ، والحاوي 80% من حمض - 2 - سولفونيك و 20% من حمض - 1 - سولفونيك ويعود سبب الثبات الترموديناميكي الكبير لحمض - 2 - سولفونيك إلى التأثير المتبادل غير الربطي في حمض - 1 - سولفونيك بين الزمرة SO_3H الكبيرة الحجم وذرة H الموجودة في القمة المجاورة للحلقة الثانية (أي الموضع - 8) ، مما يؤدي إلى انخفاض ثبات الماكب - 1 .

ويحدث التحول الداخلي للحمضين - 1 و - 2 في H_2SO_4 عند الدرجة 160° ، إما من التماكب ضمن - الجزئي المباشر وإما بتفاعل عكوسي للسلفنة يتكون في إثره النفتالين الذي يخضع هو أيضاً لهجوم جديد على الموضع الآخر . ويمكن التمييز بين هذين التفاعلين بإجراء التفاعل في $H_2^{35}SO_4$ ، فبالنسبة إلى التفاعل الأول فإنه لا يؤدي إلى انضمام ^{35}S في حموض سولفونيك الناتجة ، بينما يحصل مثل هذا الانضمام في التفاعل الثاني . ولقد وجد تجريبياً أن انضمام ^{35}S يحدث ولكن حدوثاً أبطأ من السرعة التي يحدث فيها التحول . ويمكن أن يتم هذا التحول الداخلي بحدوث التفاعلين معاً في الوقت نفسه أو أنه بعد التفاعل العكوسي للسلفنة يحدث هجوم جديد على النفتالين المتكون بجزئته H_2SO_4 المنفصلة ، ويتم ذلك بسرعة أكبر من الهجوم بجزئيات $H_2^{35}SO_4$ المحيطة به . وما زال الموضوع يدرس إلى الآن .

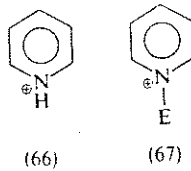
ويحتوي البيريدين (62) ، كالبنزن ، على ستة إلكترونات - π (أحدها مقدم من الآزوت) موزعة على المدارات - π غير المتموضعة . غير أن خلافاً لما هو في البنزن فإن المدارات π تكون في البيريدين مشوهة لأن الألكترونات تكون منزاحة باتجاه ذرة الآزوت بسبب كهوسليبيتها المرتفعة بالمقارنة مع الكربون . ويبدو ذلك واضحاً من وجود ثنائية قطب في البيريدين ، الذي تكون النهاية السالبة فيه على ذرة الآزوت ، بينما تكون النهاية الموجبة على الحلقة .



ويقال عن البيريدين إنه حلقة غير متجانسة ذات نقص الكتروني π -deficient ويمكن مقارنته بالحلقة البنزنية الحاوية متبادلاً ساحباً للإلكترونات (مثل NO_2) (انظر الفقرة 6.7.1) وهكذا يمكن أن نتوقع أن يكون البيريدين خاملاً تجاه الهجوم الإلكتروني . يكون الاستبدال أكثر صعوبة في الموضع 3- لأن ذلك يؤدي إلى وسطية ويلاند الأكثر ثباتاً (63) ، إذ إن لكل واحدة من الوسيطتين المتكونتين عند الهجوم على الموضعين 2- و 4- (64 و 65 على الترتيب) صبغة طنينية حاوية شحنة موجبة متوضعة على الأزوت الثنائي التكافؤ والذي يمتاز بعدم ثبات شديد ، أي تكون الوسيطيات فيه في هذه الحالة ذات طاقة عالية .



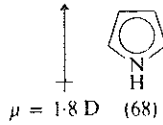
هناك تشابه ظاهري مع الهجوم على الموضع - ميتا في نتر وبنزن (انظر الفقرة 6.7.1) ، إلا أن الاستبدال في البيريدين يكون أكثر صعوبة من الاستبدال في نتر وبنزن . فتفاعلات النترجة والكلورة والبرومة وفريدل - كرافتس ليست ذات فائدة كبيرة في حالة البيريدين ، فالسلفنة مثلاً تتم بالتسخين مع الأوليوم لمدة 24 ساعة عند الدرجة 230° وبوجود Hg^{2+} الوسيط وتعزى هذه الصعوبة في الهجوم جزئياً إلى كون البيريدين يحتوي على زوج الكتروني عند الأزوت قابل للبرتنة (66) أو أنه يتفاعل مع الإلكترونات (67) :



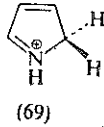
ويتضح أن الشحنة الموجبة عند ذرة الأزوت تنقص من ثبات أي معقدات σ - تتكون نتيجة للاستبدال الإلكتروني ، تماماً كما يفعل المتبادل NR_3^+ المرتبط بالحلقة البنزنية (انظر الفقرة 6.7.1) .

إلا أن نقصان الثبات الذي تسببه الشحنة الموجبة عند ذرة الآزوت أكبر كثيراً من ذلك الذي تسببه الزمرة NR_3^+ ، لأن الشحنة الموجبة في البيريدين المبرتن تكون متوضعة على ذرة من الحلقة نفسها ، وليست شحنة متوضعة على المتبادل فقط .

ويحتوي البيرول (68) أيضاً على 6 إلكترونات π موجودة في مدارات π غير متموضعة . إلا أن ذرة الآزوت هنا تساهم بالكبرونيتها في تكوين جملة الإلكترونات π الستة ، مما يجعل البيرول غير أساسي (انظر الفقرة 3.2.4) . ولقد وجد أن للبيرول ثنائية قطب تعاكس في اتجاهها اتجاه ثنائية قطب البيريدين ، أي أن النهاية الموجبة تقع عند الآزوت بينما تقع السالبة على الحلقة :

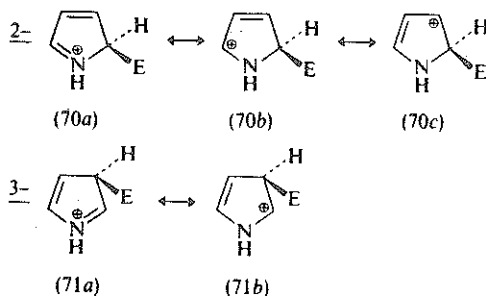


ويقال عن البيرول إنه حلقة غير متجانسة ذات فائض الكبروني ، وهو يسلك سلوك مشتق بنزني فعال كالأنيولين مثلاً (انظر الفقرة 6.7.1.3) ويخضع خضوعاً أسرع للهجوم الالكتروفيلي . ويمكن أن يصبح الاستبدال معقداً عند إجراء التفاعل في محلول حمضي قوي يؤدي إلى برتنة البيرول (69) الضعيف الأساسية أيضاً حيث تحدث البرتنة عند ذرة الكربون -2 أكثر مما تحدث عند N (انظر الفقرة 3.2.4) :



وهكذا يفقد البيرول خاصته العطرية ، ويسلك الكاتيون نتيجة لذلك سلوك ديثن مترافق يخضع خضوعاً سريعاً للبلمرة .

غير أنه يمكن تحقيق الاستبدال الالكتروفيلي في البيرول في شروط خاصة . وهكذا تتحقق الأسئلة مثلاً بـ $(\text{MeCO}_2)_3\text{O}/\text{BF}_3$ ، والسلفنة بالمقعد SO_3 بييريدين $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}.\text{SO}_3)$ ، قارن مع المركب 67 ، وهما يقودان إلى هجوم مفضل على الموضع -2 أكثر منه على الموضع -3 . وهذا يظهر ثبات وسطية وبلاند المتكونة عند الهجوم على الموضع -2 (71) والذي هو أكثر قليلاً من ثبات الوسطية المتكونة عند الهجوم على الموضع -3 (71) .



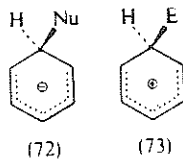
إلا أن الاختلاف في الثبات بين الحالتين ليس كبيراً جداً ، وهذا يعكس الحالة الانتقالية العالية الفعالية للحلقة ، وهكذا فإن الاستبدال يكون أسرع حدوثاً في الموضع 3- إذا كان الموضع 2- مشغولاً أو معاقاً . وفي الحقيقة نجد أنه ليس غريباً أن يحدث الاستبدال عند ذرات الكربون الأربع ، كما يحدث عند البيروول بالبروم في الكحول مثلاً .

6.10 الهجوم النوكليوفيلي على القسيمات العطرية

NUCLEOPHILIC ATTACK ON AROMATIC SPECIES

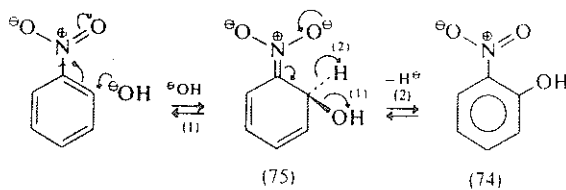
6.10.1 استبدال ذرات الهيدروجين الهيدروجين

يتوقع أن يكون هجوم النوكليوفيلات على الحلقة البنزينية غير المستبدلة أكثر صعوبة من هجوم الألكتروليفيلات . ويعود السبب في ذلك إلى (a) أن السحابة الإلكترونية π للحلقة (أنظر مقدمة هذا الفصل) تقاوم اقتراب النوكليوفيلات منها ، (b) وأن قدرة جملة المدارات π على عدم تموضع زوج الإلكترونات الزائدة في الوسطية المشحون سلباً (62) ، ومن ثم على تشبيته ، أقل كثيراً مما هي عليه في حالة وسطية وبلاند المشحونة إيجاباً (73) .



ويمكن التغلب إلى حد ما على هذين السببين (a) و (b) إذا احتوت الحلقة على متبادل ساحب للألكترونات قوي نسبياً ، وعندها تزداد إمكانية الهجوم النوكليوفيلي (قارن ذلك مع انضمام النوكليوفيلات إلى الألكينات الحاملة على متبادلات ساحبة للإلكترونات ، انظر الفقرة 7.6) . ولقد

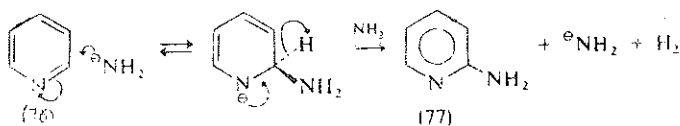
وجد تجريبياً أن نثرو بنزن يستطيع الانصهار مع KOH بوجود الهوا معطياً أورتو-نثرو فينول (74) بالإضافة إلى قليل من المماكب بارا .



ويمكن كتابة صيغ قانونية أخرى للأنيون (75) ، إلا أن أكثر هذه الصيغ أهمية هي الصيغة المكتوبة سابقاً والتي تتوضع فيها الشحنة السالبة على ذرة اكسجين زمرة النثرو مما يؤدي إلى استقرارها ويمكن أن يحدث ذلك فقط عندما تدخل الزمرة $\ominus\text{OH}$ المهاجمة الموضعين أورتو وبارا بالنسبة إلى الزمرة NO_2 (فان ذلك مع الثبات النوعي للمعدنات σ المتكونة عند الهجوم على الموضعين أورتو وبارا بالنسبة إلى الزمرة OMe ، أنظر الفقرة 6.7.1.3) . وتستطيع القسيمة (75) أن تستعيد عطريتها إما بانفصال H^+ (الطريق 1) وإما بانفصال H^{\ominus} (الطريق 2) كزمرة مغادرة . ويؤدي الطريق الأول إلى استعادة المادة الأولية (نثرو بنزن) ، بينما يقود الطريق الثاني إلى تكون الناتج (74) . وبعد زمرة مغادرة ضعيفة ، وذلك خلافاً للزمرة المغادرة القوية H^+ في الهجوم الالكتروفيلي ، وهكذا ينزاح التوازن نحو الجهة اليسرى لأن انفصال OH^{\ominus} كزمرة مغادرة جيدة أسهل من انفصال H^+ ، إلا إذا وجد في التفاعل كاشف مؤكسد كالهوا أو KNO_3 أو $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ يساعد على حذف ايون الهيدريد ، ثم يحطمه إثر تشكله مباشرة . ويحدث بعض التحول في غياب الكاشف المؤكسد لأن نثرو بنزن يستطيع أن يقوم بمهمة كاشف يؤكسد نفسه متحولاً في أثناء التفاعل إلى آزو كسي بنزن ، غير أن مردود نثرو فينول يكون فقيراً جداً .

وكما هو متوقع فإن المتبادل الساحب للالكترونات NO_2 (الذي وجد أيضاً أنه يوجه الهجوم الالكتروفيلي إلى الموضع ميتا بالنسبة إليه) (انظر الفقرة 6.7.1.1) ، نراه يوجه الهجوم النوكليوفيلي إلى الموضعين أورتو وبارا بالنسبة إليه .

ولا يحتاج البيريدين (76) إلى أكثر من طاقته الذاتية لسحب الالكتروني ، ويخضع هو نفسه لهجوم النوكليوفيلات القوية مثل NH_2 (أميد الصوديوم) في الأمونيا السائلة (تفاعل تشي تشي باين) :



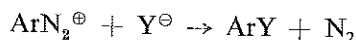
ونرى في هذا التفاعل أن H^{\oplus} ينشط كزمرة مغادرة بفعل NH_3 ، فينفصل متحولاً إلى H_2 بينما يتولد NH_2^{\ominus} مرة ثانية . ولقد استعمل الناتج 2 - أمينو بيريدين (77) في مرحلة سابقة في اصطناع دواء سولفوأميد وسلفابيريدين .

6.10.2 استبدال ذرات أخرى غير الهيدروجين

Substitution of atoms other than hydrogen

إن تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي العطري الأكثر شيوعاً وفائدة هي التفاعلات التي تكون فيها الذرة أو الزمرة المستبدلة غير الهيدروجين ، أي أنها زمرة مغادرة أفضل من H^{\oplus} ، وكأمثلة على ذلك نذكر Cl^{\ominus} و Br^{\ominus} و N_2 و $\text{SO}_3^{2\ominus}$ و NR_2^{\ominus} ... إلخ . وعندئذ يصبح التشابه مع تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي عند ذرة الكربون المشبعة (أنظر مقدمة الفصل الرابع) أكثر وضوحاً .

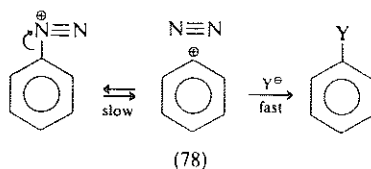
إن أحد الأمثلة الأكثر شيوعاً في ذلك هو استبدال N_2 في تفاعلات أملاح الديازونيوم ، ArN_2^{\oplus} ، وهو الذي يقدم طريقة اصطناعية مفيدة جداً :



وقد وجد أن التفاعل يجري وفق قانون السرعة التالي :

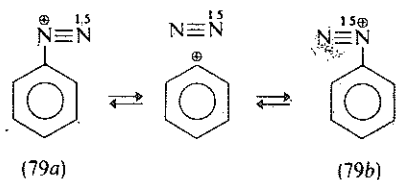
$$\text{Rate} = k [\text{Ar N}_2^{\oplus}] \quad (\text{السرعة})$$

أي أن السرعة لا ترتبط بـ $[\text{Y}^{\ominus}]$ ، وأن التشابه و $\text{S}_{\text{N}}1$ (انظر الفقرة 4.1) هو أول ما يتبادر إلى الذهن . ووفق قانون السرعة الملاحظ يتكون الكاتيون الأريل بشكل بطيئاً ، وهي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، يلي ذلك تفاعل هذا الكاتيون بسرعة مع أي نوكليوفيلي يتصادف وجوده في التفاعل .



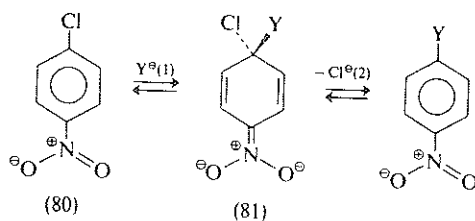
يزداد الاعتقاد بالتشابه و $\text{S}_{\text{N}}1$ إذا علمنا أن النوكليوفيلات المضافة Cl^{\ominus} و MeOH ، الخ تنشط عملية تكون الناتج إلا أنها لا تؤثر في سرعة التفاعل ، وهذا يتوافق وما يتطلبه قانون السرعة السابق .

إن تكون كاتيون الفينيل الذي هو ذو درجة عالية من عدم الثبات (78) ، حيث لا يستطيع الشحنة الموجبة عدم التموضع باستخدام جملة المدارات π) يبدو أول وهلة أمراً غريباً ، إلا أن ذلك يتم بفعل الفعالية العالية للزمرة المغادرة N_2 (حيث إن طاقة الرابطة $N \equiv N$ تساوي $946 \text{ KJ} (226 \text{ Kcal}) \text{mol}^{-1}$.
 ومما يثير الاهتمام أن هذا التفاعل هو الوحيد الذي تتولد فيه كاتيونات الأريل البسيطة في المحلول . إن الكاتيونات الأريلية عالية الفعالية ، ولذلك فهي غير انتقائية تجاه النوكليوفيلات .
 وهكذا فإن الانتقائية بين Cl^- و H_2O ($k_{\text{Cl}^-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$) هي 3 فقط من أجل C_6H_5^+ ، بينما تبلغ هذه الانتقائية 180 من أجل Me_3C^+ . تتجلى الفعالية العالية جداً لـ C_6H_5^+ في قدرتها على الاتحاد بـ N_2 ، أي أن تكون كاتيون الديازونيوم عكوسي . ويتضح ذلك من ملاحظة الالتقاط الجزئي للآزوت المشوم ^{15}N من قبل الكاتيون الأريل في (79) :



غير أن هناك عدداً من تفاعلات أملاح الديازونيوم ، في مذيبات أقل قطبية ، يمكن أن تحدث خلال توليد مبدئي لراديكال الأريل (أنظر الفقرة 11.5.2.3) .

ويحتمل أن يكون أكثر تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي العطري شوعاً هو الاستبدال Hal^- في الهاليد المنشط باحتوائه زمراً ساحبة للإلكترونات كالمركب (80) مثلاً :



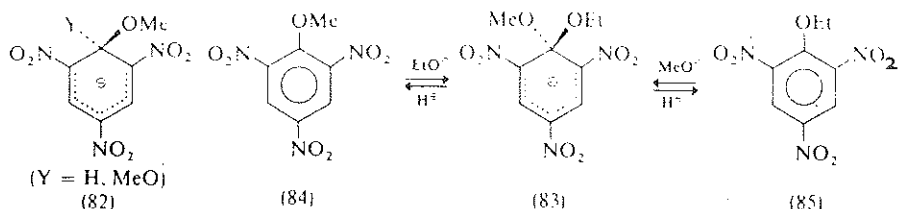
وقد وجد أن هذه التفاعلات تتبع قانون السرعة :

$$\text{Rate} = k [\text{ArX}] [\text{Y}^-] \quad (\text{السرعة})$$

وهكذا فإن هناك تشابهاً مع S_N2 . غير أن التفاعل السابق يجب أن يختلف في كون هجوم Y لا يمكن

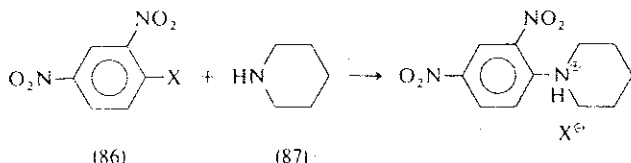
أن يحدث من خلف ذرة الكربون الحاملة للزمرة المغادرة (قارن ذلك مع S_N2 ، انظر الفقرة 4.1) ، بل يجب أن يحدث من الجانب ، ولهذا فإنه غالباً ما يدعى بـ S_N2 العطري . وبالإضافة إلى ذلك ، فإنه اعتماداً على قانون السرعة السابق يستطيع التفاعل أن يكون متناغماً (مثل S_N2) - حيث يمثل (81) في هذه الحالة الحالة الانتقائية - أو يستطيع أن يجري بمسار متعدد المراحل ، وتكون اما المرحلة (1) أو المرحلة (2) ، بطيئة - أي محددة لسرعة التفاعل - حيث يكون (81) فيها مركباً وسطياً .

وقد تم التأكد من التفسير الأخير عندما أمكن عزل ودراسة خواص عدد من القسيمات القرية الشبه من (81) كـ (82) ودراستها مثلاً باستخدام مطيافية n.m.r وأشعة X- ومن هذه



القسيمات ما يدعى بمقعد ميسينهيمر (83) Meisenheimer وهو مادة صلبة حمراء بلورية يمكن الحصول عليها بفعل EtO^- على الايتر الميثيلي (84) أو بفعل MeO^- في الايتر الايثيلي (85) . وعند تحميص مزيج التفاعل ينتج من كل مداد (سوبرسترات) المزيج التوازني نفسه من (84) و (85) . إن هذا لا يبرهن بالطبع على أن تفاعلات الازاحة العادية للهايدرات العطرية ، مثلاً ، تجري خلال تكون وسطيات ، إلا أن ذلك يجعل تكون مثل هذه الوسطيات يبدو أكثر احتمالاً .

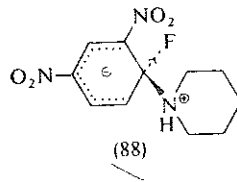
غير أن البرهان المباشر على مرحلة الطريق الذي يسلكه التفاعل يأتي من مقارنة سرعات التفاعل لعدد من المدادات (السوبرسترات) الحاوية زمراً مغادرة مختلفة مع النوكيوفيل نفسه ، كما في تفاعل مشتقات 4,2-ثنائي نرو هالوجينو بنزن (86) مع البيريدين (87) :



وقد وجد أن السرعات النسبية عندما $Cl = X$ و Br و I هي 4.3 و 4.3 و 1.0 على الترتيب .

ولذلك فإن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل لا يمكن أن تتضمن تحطم الرابطة $C-X$ ، أو انما يجب أن نتوقع اختلافات أكبر في سرعات التفاعلات حسب الترتيب التالي $I < Br < Cl$. ولذلك فإن التفاعل في هذه الحالة لا يمكن أن يكون أحادي المرحلة أي متناغماً (قارن مع S_N2) ، وأنه في الآلية الثنائية المرحلة التي نوقشت سابقاً تكون المرحلة (I) ، وهي هجوم النوكليوفيل ، المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . وما يؤثر الاهتمام أيضاً أن سرعة التفاعل السابق عندما $X=F$ هي 3300 . ويعود السبب في ذلك إلى أن الفلور القوي السحب للإلكترونات يسرع المرحلة (I) :

- (a) يجعل كربون الحلقة المرتبط به أكثر إيجابية ، مما يسرع هجوم النوكليوفيل .
 (b) بمساعدته على تثبيت الوسيطة الايونية (88) :



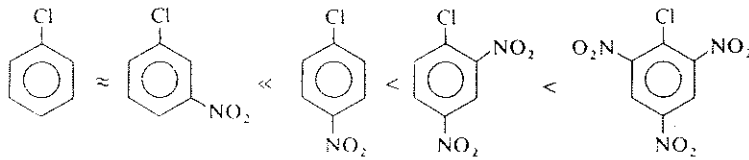
ويستخدم 4,2 - ثنائي نيتروفلوروبنزن (86 ، حيث $X=F$) ، بسبب فعاليته العالية ، في ربط NH_2 الموجودة في الحموض الأمينية عند تحليل الزمرة النهائية في البروتين . وإثر تفاعل هذا المركب و NH_2 مباشرة تصبح بعد ذلك ازاحته صعبة وهكذا فإنه يقاوم الحلمهة اللاحقة للبروتين .

ويرتبط الاختلاف في السرعة بتأثير الهالوجين الساحب للإلكترونات الذي يزيد في السهولة النسبية لهجوم النوكليوفيل على المداد (السوبسترات) ، ويكون ترتيب الهالوجينات في هذه الحالة معاكساً لترتيبها حسب قدرتها النسبية كزمر مغادرة . إلا أنه عندما تتفاعل المجموعة نفسها من الهاليدات و $C_6H_5 NHMe$ (في نيترو بنزن وعند الدرجة 120°) ، فقد وجد أن السرعات النسبية من أجل $Cl, F=X$ و Br هي 1 و 15 و 46 أي تتوافق وترتيبها على أساس قدرتها النسبية كزمر مغادرة ، وهكذا فإنه في هذا التفاعل الأخير يظهر أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي إلى حد ما ، المرحلة (2) .

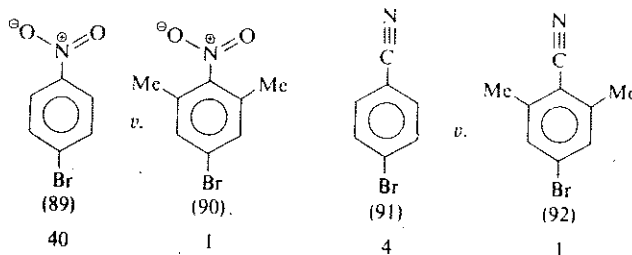
ويعد المسار الأول للتفاعل والمدرّوس سابقاً (S_N2 العطري) المسار الأكثر شيوعاً ، وفيه يحدث تحطم الرابطة بالزمرة المغادرة بعد تكون الرابطة مع النوكليوفيل ، ويمكن مقارنته مع الآلية S_N2 التي تتضمن تحطم الرابطة بالزمرة المغادرة في الوقت نفسه الذي يحدث فيه تكون الرابطة مع النوكليوفيل . كما يمكن مقارنته مع الآلية S_N1 التي يتم فيها تحطم الرابطة بالزمرة المغادرة قبل

تكون الرابطة مع النوكليوفيل ، وقد تم التعرف على هاتين الآليتين سابقاً . إن الاستبدال النوكليوفيلي العطري هو في الحقيقة ، عملية انضمام / حذف ، تشبه شبيهاً كبيراً الاستبدال الالكتر وفيلي العطري واختلافهما يتجلى باختلاف الكواشف المهاجمة ، وهناك أمثلة أخرى على تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي تمتاز بأهمية اصطناعية منها استبدال SO_3^{2-} من الأملاح القلوية للحموض السولفونية ، مثل $\text{ArSO}_3^-\text{Na}^+$ ، بـ OH^- و CN^- . وهناك تفاعل أقل أهمية من الناحية الاصطناعية هو استبدال NR_2^+ من بارا - نترزو ثنائي ألكيل أنيلينات بـ OH^- .

ويكون السحب الالكتروني للمبادل ذا أهمية في ثبات الوسيطة الايونية (81) مثلاً ، إذا حدث هذا خلال التأثير الميزو ميرى فقط أي عندما تكون زمرة النتر ، مثلاً ، مرتبطة بالحلقة عند الموضعين أورثو أو بارا بالنسبة إلى الزمرة المغادرة . وفيما يلي نلاحظ ترتيب الفعالية :



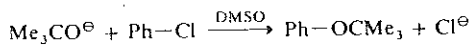
وللسبب نفسه تماماً تخضع 2- و 4- و 3- ، هالوجينو بيريدينات لتفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي بسرعة . ويتناقص التأثير الميزوميري المتبادل مع المتبادل الساحب للالكترونات أو يصبح معاقاً إذا منع المدار p عند ذرة المتبادل المرتبط بالحلقة ، مثل N في NO_2 ، من أن يكون موازياً للمدار p عند ذرة كربون الحلقة المرتبطة إلى المتبادل (المنع الفراغي لعدم التوضع ، انظر الفقرة 3.2.3) . ويبدو ذلك واضحاً من ملاحظة السرعات النسبية للهجوم النوكليوفيلي في الأمثلة التالية :



ويلاحظ أن الاختلاف في السرعة بين (91) و (92) ضئيل جداً لأن الزمر المتبيلة لاتمنع التأثير الميزوميري الساحب للالكترونات الذي تبديه الزمرة CN الخطية . بينما يلاحظ أن الاختلاف

في السرعة بين (89) و (90) كبير ، لأن الزمر الألكيلية تمنع ذرتي أكسجين زمرة النترو من أن تبقى في مستوى الحلقة نفسه ، ومن ثم يتناقض التداخل بين المدارات p في كل من N و C المجاورة تناقصاً كبيراً .

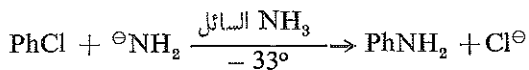
وأخيراً تجدر الإشارة إلى أن عدداً من تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي للهاليدات الحاملة يمكن إجراؤها في مذيبات ثنائية قطبية غير بروتونية مثل ثنائي ميثيل سولفوكسيد $O^{\ominus} - Me_2S^{\oplus}$ (DMSO) ففي مذيبات كهذه لا يتشكل غلاف مذيبي بفعل الروابط الهيدروجينية ، كما في MeOH مثلاً ، ولذلك لا يتطلب الأمر سلخ هذا الغلاف عن Y^{\ominus} قبل أن يقوم بمهمة النوكليوفيل ، وهكذا تكون ΔG^{\ddagger} منخفضة انخفاضاً كبيراً ، ومن ثم يكون التفاعل أسرع . وقد لوحظ أن الاختلاف في السرعة يبلغ 10^9 عند تغيير المذيب من MeOH إلى Me_2SO . وهكذا نرى أن كلورو بنزن يتفاعل تفاعلاً سريعاً في هذه الشروط مع Me_3CO^{\ominus} :



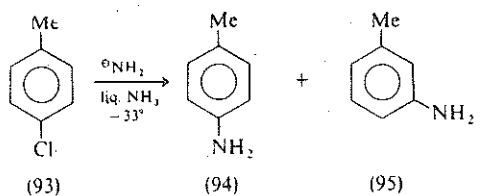
6.10.3 الاستبدال من خلال الوسيطات الأرينية .

Substitution via arylene intermediates

هناك تناقض حاد بين الحمول النسبي للهاليدات العطرية غير الفعالة تجاه النوكليوفيلات في الشروط العادية وبين فعاليتها الكبيرة تجاه النوكليوفيلات التي تكون أسساً قوية جداً . ولذلك يتحول كلورو بنزن تحولاً سريعاً إلى انيلين عند معالجته بـ $(NaNH_2)^{\ominus}NH_2$ في الامونيا السائلة عند الدرجة $33^{\circ} -$



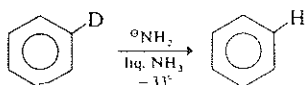
وهذا الاختلاف الغريب في الفعالية يفترض جريان التفاعل بآلية غير S_N2 العطرية . ولتفسير هذا الاختلاف يمكن الانطلاق من ملاحظة أن بارا - كلورو ميثيل بنزن (93) يخضع للتفاعل نفسه وبسرعة كبيرة لا يعطي بارا - أمينو ميثيل بنزن المتوقع فحسب (94) بل يعطي أيضاً ميتا - أمينو ميثيل بنزن غير المتوقع (95) والذي يتكون بمرودود عالٍ نسبياً .



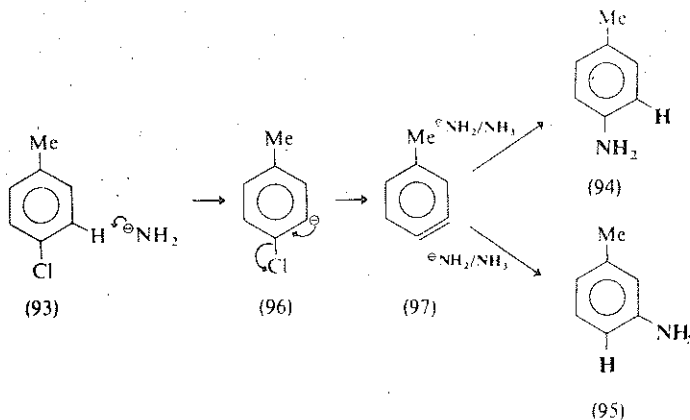
Expected: 38% Unexpected: 62%

المتوقع غير المتوقع

ولم يلاحظ أي أثر للمماكب — أورتو ، كما وجد أن (94) و (95) غير قابلين للتحويل الداخلي إلى بعضهما بعضاً في شروط التفاعل . ويعود السبب في ذلك إلى أنه من المعروف أن $^\ominus\text{NH}_2$ قادرة على إزاحة البروتونات (الديتيرونات) من الحلقة البنزنية [فهي تزيح البروتون (الديتيرون) من فلوروبنزن ، الحاوي متبادلاً ديتريومياً في الموضع أورتو ، إزاحة أسرع بـ 10^6 مرة ، مما هي عليه في ديتريوبنزن نفسه] .



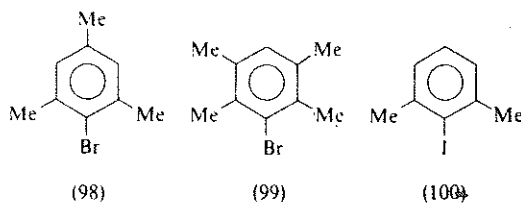
وهذا الأمر يدعو إلى الافتراض بأن الهجوم الابتدائي لـ $^\ominus\text{NH}_2$ يحدث كما لو كان هذا الأخير أساساً ، أكثر منه نوكليو فيلاً .



ويمكن أن يتوافق فقدان البروتون من (93) وفقدان Cl^\ominus أو قد يليه مباشرة ليعطي مركباً وسطيّاً هو الأرين aryne (97) . ويتمكن هذا الأخير من التعرض لهجوم $^\ominus\text{NH}_2$ في موضعين مختلفين ،

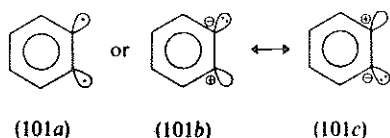
ويصبح التفاعل ناجزاً بانفصال بروتون من المذيب NH_2 ليعطي ناتجاً نهائياً يبدو كأنه ناتج انضمام شكلي لـ NH_3 إلى الموضعين المختلفين من الرابطة الثلاثية في الأرين . ويجب ألا نتوقع أن تكون النسبتان الموثقتان للمماكبين الناتجين متساويتين ، لأن (97) ليس مركباً وسطياً متناظراً ، أي أن الموضعين الممكنين لهجوم NH_2^{\ominus} ليسا متشابهين .

ويتضح أن الآلية المذكورة هي آلية (حذف / انضمام) ، وهي تختلف عن آلية (انضمام / حذف) التي تجري وفق S_N2 العطرية ، وإن كانتا متشابهتين شكلياً في أصلهما ، وستدرس فيما بعد تفاعلات الحذف في هاليدات الألكيل البسيطة (أنظر الفصل التاسع) . ويوجد دليل جلي يؤكد تكون الأرين في مسار التفاعل وهو أن الهاليدات (98) و (99) و (100) ،



لاتفاعل أبدأ و NH_2^{\ominus} في الشروط المستعملة من أجل P - كلورو مثيل بنزن (93) . فالخاصة المميزة للمركبات الثلاثة المذكورة هو عدم احتوائها على ذرة هيدروجين في الموضع أورثو بالنسبة إلى الهالوجين ، إذ إن هذا الأمر شرط أساسي لتحرير التفاعل وتكوين وسطية الأرين كما رأينا سابقاً .

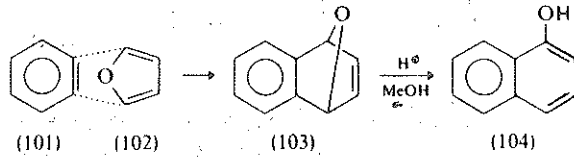
وتمتاز الأرينات بخواص بنيوية مثيرة للاهتمام . فهي كما يتضح لا تستطيع أن تكون استيلينية لأن ذلك يستدعي تغيراً كبيراً في هيكل الحلقة البنزينية لضمان قيمة الزاوية الرابطة التي تبلغ 180° والتي يتطلبها التهجين sp^2 في الألكينات (أنظر الصفحة 9) . والاحتمال الأكثر قبولاً هو أن المدارات π غير المتموضعة في الحلقة العطرية تبقى دون تغير (أي تبقى الجملة محتفظة بشباتها العطري) ، وأن الالكترينين (الجاهزين) يشغلان المدارات الهجينة الأصلية sp^2 (انظر الصيغ (101) :



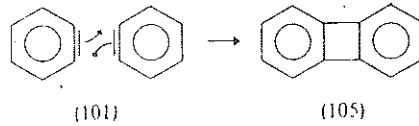
وسيكون التداخل الجانبي بين هذه المدارات ضعيفاً جداً ، ومن ثم يكون الارتباط الناتج من ذلك ضعيفاً

أيضاً : وهكذا يحتمل أن تكون الأرينات فعالة جداً تجاه النوكليوفيلات (أو الألكتروليفيلات) ، على الرغم من أنه وجد أنها من هذه الناحية ليست غير انتقائية تماماً .

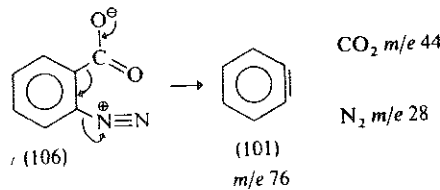
ولم يتم عزل الأرينات فعلياً ، إلا أنه أمكن الحصول على أدلة واضحة تشير إلى وجودها وذلك باستخدام تجارب « اصطيادها » (أنظر الفقرة 2.3.4) ، وباستخدام المطيافية ، وهكذا فإن توليد البنزين (benzyne) (101) بوجود الفوران (102) يؤدي إلى ناتج انضمام وفق ديلز - ألدر (103) ، أنظر الفقرة 7.5.2) ، يخضع فوراً لتحطم حلقتيه بوجود وساطة حمضية ليعطي ناتجاً أكثر ثباتاً هو 1 - نافتول (104) :



وإذا تكون البنزين benzyne في شروط تخلو من قسيمات مناسبة للتفاعل وإياها ، فسيتدمر (أي يصطاد نفسه) ليعطي سريعاً مركباً ثابتاً هو بيفينيلين (105) :



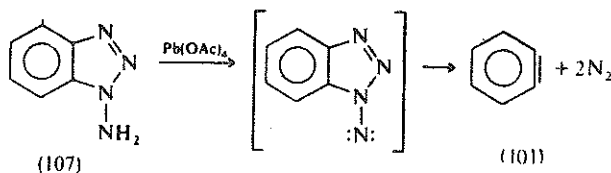
ويوجد دليل مقنع جداً على وجود البنزين benzyne ، ويتوصل إليه باستخدام طريقة فيزيائية تتضمن إدخال الأيون الثنائي الكهربية (106) وهو ملح حمض أورثو - أمينوبنزويك المدياز (أي ملح حمض انترانيليك) إلى المدخل المسخن لجهاز الطيف الكتلي . ولقد وجد أن الطيف الكتلي لهذا الملح بسيط يتضمن إشارات عند قيم لـ m/e هي 28 و 44 و 76 و 152 :



ويلاحظ أن شدة الإشارة m/e 76 تتناقص بينما تزداد شدة الإشارة m/e 152 ازدياداً سريعاً بمرور

الزمن . وهذا يشير إلى الديمر المتتالية للبنزن متحولاً إلى بيفينيلين الأكثر استقراراً (أنظر المركب 105 سابقاً) .

ويمكن الحصول على الأرينات لأغراض اصطناعية باستخدام طرائق مثل التفكك الحراري للمركب (106) الذي لا يتطلب شروطاً أساسية قوية ، وتوجد طريقة أخرى أفضل للحصول على الأرينات تعتمد على أكسدة 1-أمينو بنزو تري آزول 107 برابع خلات الرصاص :



إن تفاعلات الهاليدات غير الفعالة والأساس الأضعف OH[⊖]، التي تتم في شروط أكثر قسوة ، يمكنها أن تجري وفق مسارات تتضمن كلاً من الوسيطيات الأرينية والآلية S_N2 (العطرية) . وترتبط المساهمات النسبية لكل من الوسيطيات الأرينية والآلية S_N2 (العطرية) في مجمل التفاعل بكل من النوكليوفيل/الأساس : وبنية المداد العطري (السوبسترات) وشروط التفاعل .



الفصل السابع

الانضمام الالكتروفيلى والنوكليوفيلي الى $C = C$

Electrophilic and Nucleophilic addition to $C = C$

- 7.1 انضمام الهالوجينات
- 7.2 تأثير المتبادلات في سرعة الانضمام
- 7.3 توجيه الانضمام
- 7.4 تفاعلات الأنضمام الأخرى
 - 7.4.1 المشتقات الهالوجينية الأخرى
 - 7.4.2 الإماهة
 - 7.4.3 أيونات الكربونيوم
 - 7.4.4 الهدر كسلة
 - 7.4.5 الهدر جة
 - 7.4.6 التفكك الأزوني
- 7.5 الانضمام إلى الديثينات المترافقة
 - 7.5.1 الانضمام الالكتروفيلى
 - 7.5.2 تفاعل ديلز - ألدز
- 7.6 الانضمام النوكليوفيلي
 - 7.6.1 سيانو اتلله
 - 7.6.2 تفاعل ميكل
 - 7.6.3 الانضمام إلى $C = C - C = O$

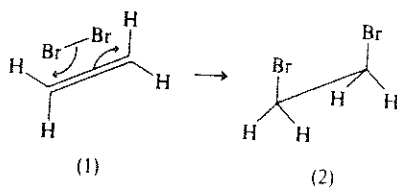
تتألف الرابطة الثنائية ، كما شاهدنا) في الفقرة 1.3.2) ، من رابطة قوية σ و رابطة أضعف π وهما مختلفتان في طبيعتهما (I) :



ويكون زوج الالكترونات في المدار π أكثر انتشاراً وأقل ارتباطاً ، ومن ثم أكثر قابلية للاستقطاب من الكتروني الرابطة σ ، مما يؤدي إلى الفعالية المتميزة لمثل هذه المركبات غير المشبعة . وبما أن الالكترونات π تشكل الملامح البارزة للرابطة الثنائية كربون - كربون ، فإننا نتوقع أن تحجب هذه الالكترونات الجزئية من هجوم الكواشف النوكلوفيلية وهذا ما يحدث فعلاً (أنظر فيما بعد الفقرة 7.6) . وقد وجد أن التفاعلات المميزة للجملية تتعرض ، تحرضاً كبيراً ، بالقسيمات الفقيرة بالالكترونات مثل X^{\oplus} و X^{\ominus} (تعد الراديكالات الحرة قسيمات فقيرة بالالكترونات ، لأنها تبحث عن الكترون إضافي تشكل وإياه رابطة) . تسبب الكيتونات انقساماً غير متجانس للرابطة π والراديكالات تسبب لها انقساماً متجانساً . وتكون الحالة الأولى سائدة في المذيبات القطبية ، بينما تكون الحالة الثانية سائدة في المذيبات غير القطبية ، ولا سيما بوجود الضوء . وستناقش الانضمامات المتحرضة بالراديكالات فيما بعد في (الفقرة 11.5) .

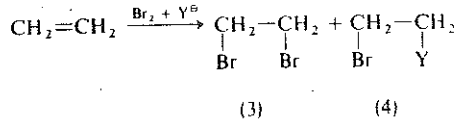
7.1 انضمام الهالوجينات ADDITION OF HALOGENS

يعد اختفاء لون البروم ، في محلول CCl_4 عادة ، واحداً من الاختبارات الكلاسيكية لعدم الإشباع ، وقد يكون الأكثر شهرة من بين تفاعلات الانضمام إلى الالكينات . ويحدث حدوثاً طبيعياً بغياب الوسطاء ، وقد افترض أحد الباحثين بأنه يحدث وفق مسار بسيط مؤلف من خطوة واحدة :



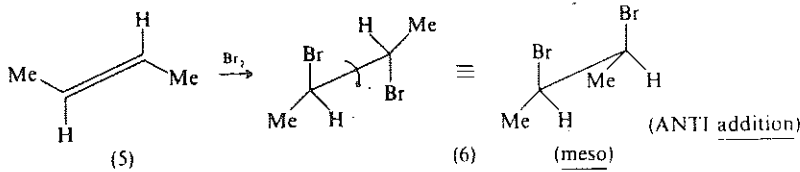
وهناك اثنان من الشواهد التجريبية الهامة جداً وهما يدحضان الافتراض السابق :

أولهما إذا ما أجري انضمام البروم بوجود نوكليو فيلات مثل: Y^- أو Y (مثل Cl^- ، NO_3^- ، H_2O) فإنه بالإضافة إلى النواتج المتوقعة 2،1 - ثنائي بروميد (3) ، تتشكل نواتج أخرى أيضاً يلاحظ فيها أن ذرة بروم واحدة وذرة ، أو زمرة ، Y واحدة انضمت إلى الرابطة الثنائية (4) :



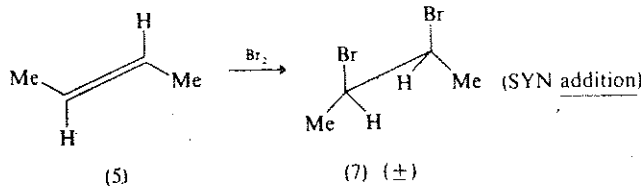
ويبدو واضحاً أن هذا لا يتوافق ومسار الخطوة الواحدة ، حيث لا توجد إمكانية لهجوم Y^- . ومن المهم طبعاً أن نؤكد على أن (4) لا ينشأ إثر هجوم لاحق لـ Y^- على (3) المشكل في البداية . فقد تبين عملياً أن تشكل (4) أسرع كثيراً من تفاعلات الاستبدال النوكليو فيلي في هذه الشروط . والتفسير الممكن هو أن نفترض وجود تنافس بين Y^- و Br^- (المشتق من Br_2) على تشكيل المركب الوسطي العام (أنظر ماسياًتي) .

وثانيهما وجد أن انضمام ذرتي البروم - إلى الالكينات البسيطة مثل تراس 2-2 - بوتن - يكون من جهتين متعاكستين بالنسبة إلى الألكن المستوي ، أي أن انضماماً متعاكساً (anti) يحدث .



انضمام متعاكس
(ANTI)

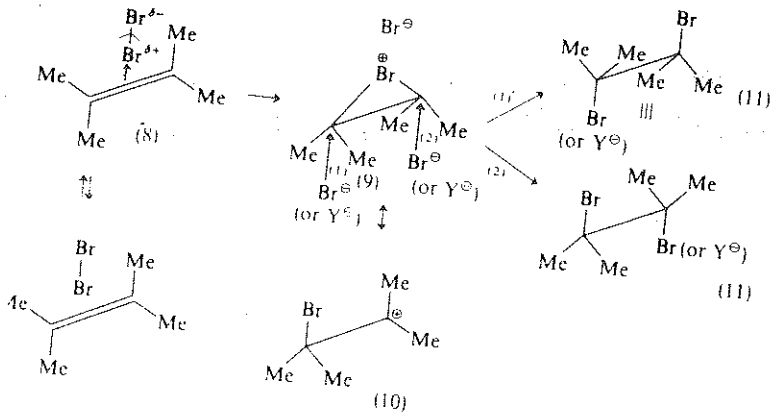
إن الناتج هو ثنائي بروميد متناظر ميزو (6) ، في حين أنه لو حدث انضمام سين (SYN) (انضمام ذرتي البروم من الجهة نفسها) لكان الناتج ثنائي بروميد غير متناظر (\pm) (7) :



انضمام سين (SYN)

ولقد وجد عملياً بالنسبة إلى (5) والالكينات غير الحلقية البسيطة الأخرى أن الانضمام ، يكون ذا انتقائية فراغية كاملة تقريباً ، أي أنه انضمام متعاكس % 100 وهذه النتيجة أيضاً لاتوافق ومسار الخطوة الواحدة لأن الذرتين في جزيئة البرومقرينتان من بعضهما بعضاً جداً بحيث لاتستطيعان الانضمام المتعاكس في الوقت نفسه .

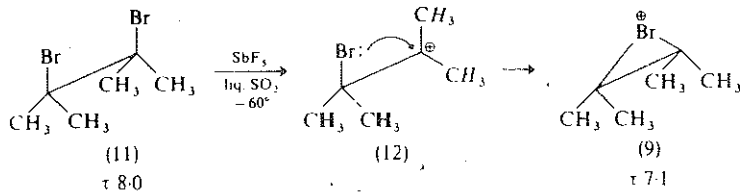
ويمكن تفسير هذه المشاهدات بمسار تصبح فيه إحدى نهايتي جزيئة البروم مستقطبة إيجاباً ، بسبب التنافر الالكترني بين الكترولونات والالكترولونات π في الالكين ، حيث يتشكل معقد π (8) (انظر بنزن $Br_2 +$ الفقرة 6.1.1) ويتحطم هذا المعقد فيما بعد ليعطي ايوناً برومونيومياً حلقياً (9) - وهو صيغة قانونية محورة لأيون الكربونيوم (10) . وتكون الخطوة الأخيرة من الانضمام هجوماً نوكليو فيلياً من Br^\ominus الباقي (أو Y^\ominus المضاف) على أي واحدة من ذرتي كربون الرابطة الثنائية الأصلية ، من الجانب المعاكس لايون البرومونيوم الضخم - حيث ينتج ثنائي بروميد (11) :



وقد يكون الاستقطاب المتبادل في (8) كافياً لتشكيل (9) ، لكن استقطاب جزيئة البروم يمكن أن يزداد كثيراً بإضافة حموض لويس ، مثل $AlBr_3$ (أنظر برومة البنزن في الفقرة 6.3) ومن ثم تزداد سرعة التفاعل . إن تشكل (9) يكون عادة هو الخطوة المحددة لسرعة التفاعل .

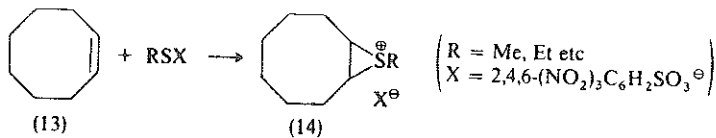
وقد اقترح ايون البرومونيوم الوسطي (9) (منذ 1938) لتفسير الانتقائية الفراغية العالية للانضمام المتعاكس ، الذي يلاحظ غالباً في الالكينات غير الحلقية البسيطة . ولم يتم عزل أي من ايونات البرومونيوم على الرغم من توفر بعض الشواهد الدالة على وجودها ، وقد أصبح في الوقت الحاضر ممكناً كشفها بالطرائق الفيزيائية باستخدام حموض أولاه (Olah) العالية (أنظر الفقرة 5.1.1) ومطيافية n.m.r . ولذلك يؤدي تفاعل 2,1 - ثنائي بروميد (11) و SbF_5 في SO_2 السائل

وعند الدرجة 60° - إلى تشكل زوج ايوني ، ولكن هذا الزوج الايوني لا يعطي اشارتي طيف n.m.r (إشارة ستة بروتونات لكل من النوعين المختلفين من الزمر) المتوقعتين من (12) ، بل يعطي إشارة واحدة ($\tau 7.1$) مما يدل على أن البروتونات الاثني عشر متكافئة ، أي أن الشيء المدروس يكاد يكون مؤكداً تقريباً أنه ايون برومونيوم (9) :

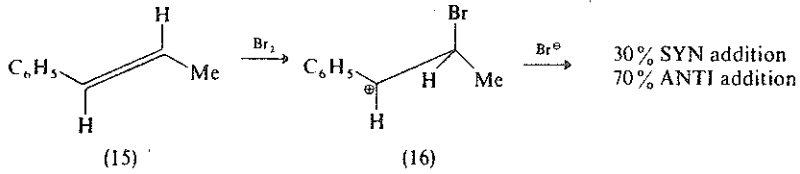


إن مساهمة الزمرة المجاورة ، البروم (أنظر الفقرة 4.4.5) ، لا تبرهن بالطبع ، على أن الانضمام إلى الالكينات يحدث خلال ايون برومونيوم حلقي ، لكنها تعني أن وجود مثل هذه القسيمات من حيث هي مركبات وسطية هو افتراضات جديرة بالتصديق تصديقاً ما .

وعلى الرغم من أنه لم يتم عزل ايونات البرومونيوم الوسطية ، فإنه يمكن عزل ايون السولفونيوم الحلقي الوسطي المشابه (14) وذلك عند انضمام مشتقات الكيل سولفونيل ، RSX ، إلى الالكينات ، مثل سيكلو أوكتن (13) :

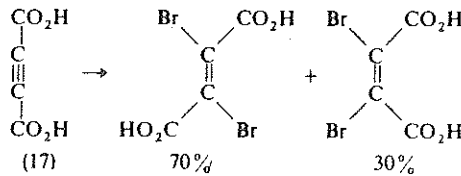


يبدو واضحاً أن درجة الانتقائية الفراغية آتني عند انضمام الهالوجينات إلى الالكينات ترتبط بالفعالية النسبية ، في شروط التفاعل ، لأيون الهالونيوم الحلقي الوسطي مثل (9) ، بالمقارنة مع ايون الكربونيوم الوسطي المقابل مثل (12) . ولذلك وبسبب كهرسلبية الكلور العالية بالنسبة إلى البروم ، وما يتبع ذلك من مقاومة لاقتسام أزواج إلكتروناته مع جزيئات أخرى ، يتوقع أن يكون انضمام الكلور إلى بعض الألكينات أقل انتقائية فراغية من انضمام البروم : وبالفعل فإن هذا هو ما يحدث وكذلك يتوقع أن تسبب الملامح البنيوية المؤدية إلى ثبات نوعي لإيونات الكربونيوم إلى نقصان الانتقائية الفراغية آتني أيضاً ، ويلاحظ ذلك مثلاً في حالة ترانس 1 - فينيل بروين (15) :



إن احتمال تشكل ايون كربونيوم غير متموضع من نوع البنزيل (16) يخفض الانتقائية الفراغية انتي (70%) أكثر مما يكون عليه الأمر في حالة ترانس-2-بوتن (5 ، $\approx 100\%$ انتقائية فراغية آنتي) حيث لا توجد إمكانية التموضع . وكذلك وجد أيضاً أن ازدياد قطبية المذيب ، ومن ثم ازدياد قابلية الاستحلال الايوني ، تزيد من ثبات ايون الكربونيوم الوسيط بالنسبة إلى ايون البرومونيوم الوسيط ، ومن ثم تنخفض الانتقائية الفراغية آنتي . ولذلك يعطي انضمام البروم إلى 2,1-ثنائي فنيلا اتيلين (ستيلين) 90% - 100% آنتي في مذيبات ذات ثابت عزل كهربائي منخفض ولكنه يعطي فقط $\approx 50\%$ آنتي في مذيب ثابت عزله الكهربائي $\epsilon = 35$.

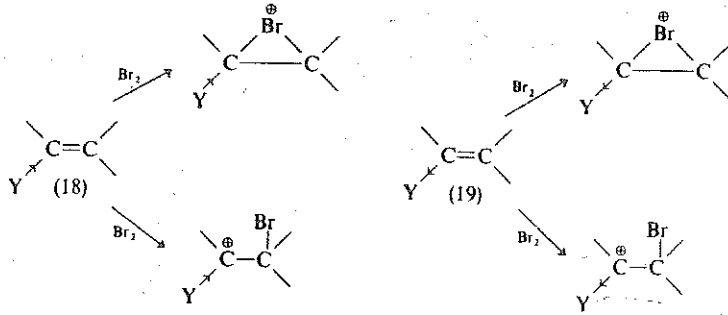
ولا ينضم الفلور إلى الالكينات مباشرة لأن التفاعل ، في هذه الحالة ، يكون ناشراً جداً للحرارة مما يؤدي إلى تحطم الرابطة وكذلك لا ينضم اليود مباشرة إلى بعض الالكينات وعندما يحدث مثل هذا التفاعل فإنه يكون عكوساً . وتخضع الالكينات أيضاً إلى انضمام هالوجينات آنتي مفضل ، ولكنه ليس طاعياً ، كما هي الحال مثلاً مع حمض بوتين -2,1- ديونيك (17) :



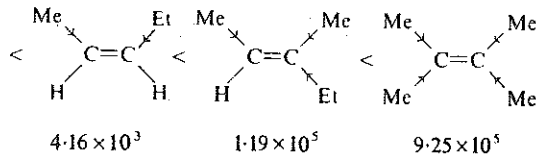
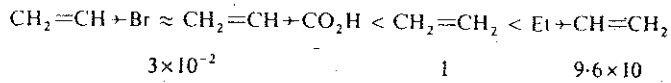
7.2 تأثير المتبادلات في سرعة الانضمام

EFFECT OF SUBSTITUENTS ON RATE OF ADDITION

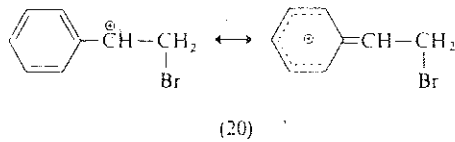
سواء أكان المركب الوسيط في أثناء البرومة ، ايون برومونيوم أم ايون كربونيوم ، فهو من المؤكد ، مشحون شحناً إيجابياً . وبما أن تشكبه هو المرحلة المحددة للسرعة فيتوقع بالتماثل مع الاستبدال الألكتروفي العطري (الفقرة 6.7.1.2) ، أن تثبت - وكذلك تثبت الحالة الانتقالية السابقة له - بالمتبادلات المانحة للإلكترونات ، أي أن مثل هذه المتبادلات (18) ستزيد من سرعة الانضمام الألكتروفي والعكس صحيح في حالة المتبادلات الساحبة للإلكترونات (19) :



وتلاحظ السرعات النسبية التالية عملياً في شروط مماثلة :



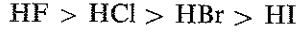
إن هذه السرعات النسبية شديدة الحساسية بالنسبة إلى التغير في شروط التفاعل . وكذلك قد يكون ازدياد السرعة الملاحظ والناجم عن إزدياد المنح الإلكتروني ، بسبب إدخال الزمر الألكيلية ، أقل مما هو متوقع ، ويعزى سبب ذلك إلى التزاحم الذي تسببه الزمر الألكيلية ، في الحالة الانتقالية . وكذلك تزيد زمرة الفينيل سرعة الانضمام الإلكتروني في زيادة ملموسة (4×10^3) ، وذلك بسبب الثبات الذي تقدمه للمركب الوسيط (2) ، والحالة الانتقالية السابقة له :



7.3 توجيه الانضمام ORIENTATION OF ADDITION

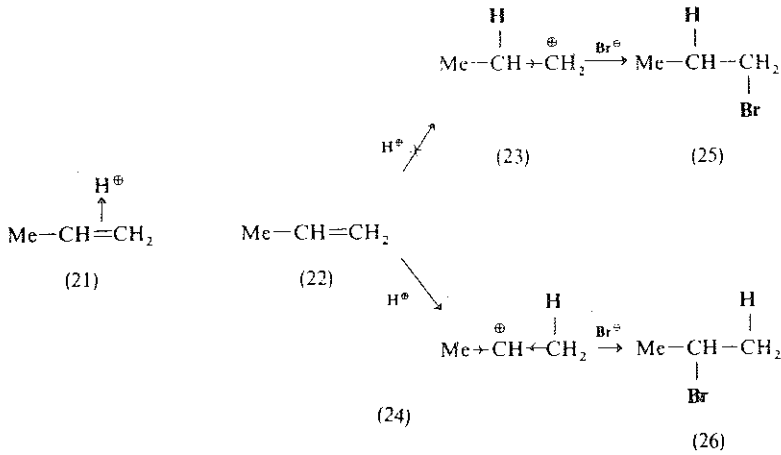
عندما يكون الإلكتروني المنضم غير متناظر ، على عكس ماهي عليه الحال في الهالوجينات ،

فإن انضمامه إلى الألكينات غير المتناظرة ، مثل البروبين ، يخلق مشكلة توجيه الانضمام : ويلاحظ هذا الأمر عند انضمام هاليدات الهيدروجين . وتنضم المركبات الأخيرة إلى الألكين حسب ترتيب السرعة التالي :



أي حسب ترتيب قوتها الحمضية . وكذلك يمكننا الافتراض بأن انضمام البروتون إلى الألكين هو الخطوة المحددة للسرعة ، يلي ذلك هجوم نوكليو فيلي سريع من Hal^{\ominus} لإتمام الانضمام . وفي المذيبات غير القطبية يأتي البروتون دون شك ، من $HHal$. ولكن في المذيبات القطبية ، ولاسيما في المذيبات الهيدروكسيلية ، يأتي البروتون ، على الأغلب ، من الحمض المرافق للمذيب مثلاً من H_3O^{\oplus} عندما يكون المذيب H_2O .

ولا يمكن أن يتشكل مركب وسطي مشابه تماماً لأيون البرومونيوم وذلك لأن الـ H لا يملك زوج الكترولونات الفائضة ، ولكنه يمكن في بعض الحالات أن يكون المعقد π (21) هو المركب الوسطي . ومهما يكن من أمر فإننا سنكتب المركب الوسطي على شكل أيون كربونيوم ، والثبات النسبي لأيونات الكربونيوم الممكنة (مثل 23 و 24) هو الذي يحدد التوجيه الكلي للانضمام ، كما في انضمام HBr إلى البروبين (22) تحت شروط قطبية :



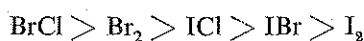
وتكون أيونات الكربونيوم الثانوية ، كما شاهدنا سابقاً (الفقرة 5,2) ، أكثر ثباتاً من الأولية ، والشئ نفسه ينطبق على الحالات الانتقالية السابقة لها ومن ثم فإن تشكل (24) مفضل على تشكل (23) . وفي الحقيقة يبدو أن تشكل (24) يكون طاغياً ، لأن ناتج الانضمام الوحيد هو 2- برومو بروبان (26) ويسمى الانضمام ، كما هي الحال هنا ، الذي يكون الهالوجين فيه (أو الشق الأكثر كهروسلبية من أي مركب غير متناظر آخر) مرتبطاً بذرة الكربون الأكثر استبدالاً بانضمام ماركو فنيكوف .

ولقد وجد بأن انضمام الحموض الهيدرو هالوجينية إلى الألكينات البسيطة يكون أقل انتقائية فراغية من انضمام هالوجينات نفسها ، وذلك لأن الانضمام الأول يرتبط ارتباطاً أكبر بالألكين وبشروط التفاعل .

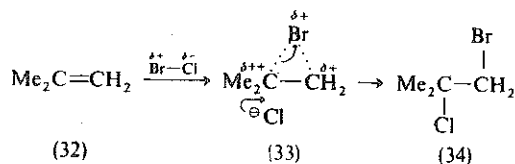
7.4 تفاعلات الانضمام الأخرى OTHER ADDITION REACTIONS

7.4.1 بعض المشتقات الهالوجينية Further halogen derivatives

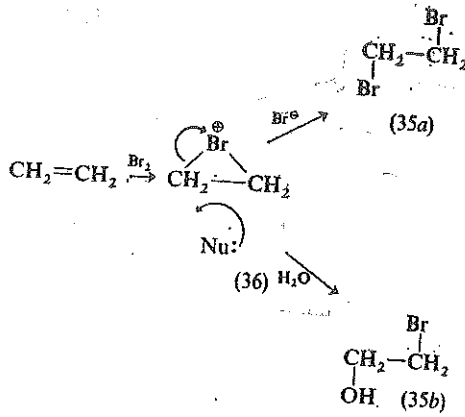
تنضم المركبات الهالوجينية المختلطة إلى الألكينات انضماماً يشبه جداً انضمام هالوجينات نفسها وترتب قدرتها التفاعلية ، كما يلي :



ويتعرض الانضمام بالنهاية المستقطبة إيجابياً (أي ذرة الهالوجين الأقل كهروسلبية) للجزئية غير المتناظرة وينتج ، كما يبدو ، أيون الهالونيوم الوسطي . في الألكين غير المتناظر ، مثل 2 - ميثيل بروبين (32) ، يكون توزيع الشحنة في المركب الوسطي غير متناظر أيضاً ، فالكربون الأكثر ألكة يكون أكثر إيجابية (33) سيهاجم من النوكليوفيل الهاليد المتبقي ، وبذلك يتحدد توجيهه (ماركوفنكوف) الانضمام الكلي (34) :

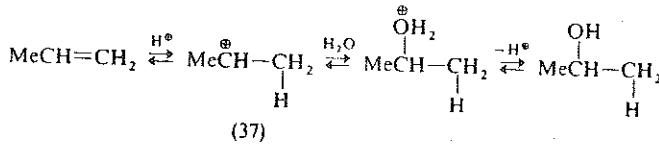


وقد كان يظن أن الحموض الهيدرو هالوجينية مثل $\text{Br}^{\delta+} - \text{HO}^{\delta-}$ (أي ماء البروم) تنضم انضماماً مشابهاً ، ولكن لا توجد شواهد على أن الألكتروليفيل الفعلي هو الهالوجين نفسه ، مثل Br_2 ، ولكن تشكل كل من 1,2-ثنائي بروميد (35 a) و 1,2-بروموهيدرين (35 b) يحدث بنتيجة تنافس بين Br^{\ominus} و H_2O على أيون البرومونيوم الوسطي (36) :



7.4.2 الإماهة Hydration

إن إماهة الالكينات بواسطة حمضية هي انعكاس لتفاعل مشابه - نزع الماء من الأغوال (بمسار 1 E انظر الفقرة 9.2) ، بواسطة حمضية ، وتحويلها إلى الكينات :

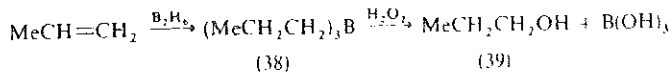


وتم تشكل ايون الكربونيوم الوسيطى (37) ، إما مباشرة وإما خلال معقد π ويبدو أن هذه المرحلة هي المحددة للسرعة ، كما أن التوجيه العام للانضمام يكون ماركويفيكوفياً . وهناك دلائل على وجود بعض الانتقائية الفراغية آتية ، لكنها ليست بارزة ، وهي ترتبط بالالكين وبشروط التفاعل .

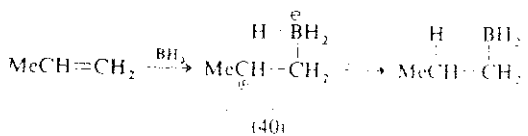
إن الحموض التي تملك انيونات نوكليوфильية ضعيفة مثل HSO_4^- في محاليل H_2SO_4 المائية ، تنتخب وسطاء ، فانيوناتها لا تقوم بمنافسة H_2O ، وعلى كل حال فإن أية كمية من ROSO_3H تشكل فسوف تتفكك بالماء إلى ROH في شروط التفاعل .

وقد تحدث أيضاً إعادة ترتيب في ايون الكربونيوم الوسيطى ويحدث إنضمام الكتروليفيلى إليه فيتحول إلى الكن غير مبرتن (الفقرة 7.4.3) . ويستخدم هذا التفاعل استخداماً واسعاً لتحويل الأجزاء الالكينية للبتروال المكسر إلى أغوال وذلك بمعالجتها ببخار الماء فوق وسطاء حمضية غير متجانسة . وتنضم الأغوال ROH أيضاً ، بوجود وسيط حمضى إلى الالكينات وتعطي ايترات ، كما تنضم الحموض RCO_2H وتعطي إسترات .

ان الانضمام إلى الالكينات ، بعكس ماركو فنيكوف ، يتحقق تحققاً غير مباشر ، بإضافة B₂H₆ (هيدروبويرة) ، ثم أكسدة الناتج — ثلاثي الكيل بور (38) بـ H₂O₂ القلوي :



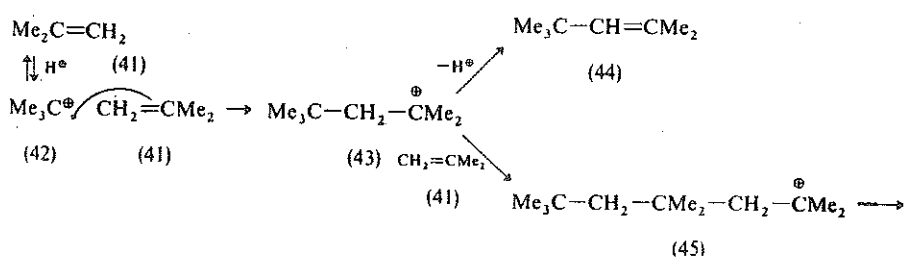
ويتولد الثنائي بوران (إما في مكان التفاعل ، وإما وحده من Na BH₄ و EtO[⊕] BF₃[⊖]) ويشكل كما يبدو معقداً على شكل مونومر BH₃ ، مع المذيب الايتري المستخدم في التفاعل . ويعد HB₃ حمض لويس وينضم إلى الذرة الكربونية الأقل استبدالاً في الالكين (انضمام ماركو فنيكوف) . ويكتمل الانضمام بانتقال الهيدريد إلى ذرة الكربون المجاورة المستقطبة إيجابياً :



وربما كان لـ (40) بعض الخواص الحلقية ، لأنه وجد أن انضمام BH₃ ، في حالات ملامحة ، يكون ذا انتقالية فراغية سين (SYN) . ويتفاعل RBH₂ المتشكل والالكين ويتكرر التفاعل إلى أن ينتج R₃B (38) . وتؤدي الأكسدة بـ H₂O₂ إلى تحطم الرابطة C—B وإعطاء الغول (39) وتكون المحصلة النهائية للتفاعل إمالة عكس ماركو فنيكوف تكون غالباً ، ذات انتقائية فراغية سين ، والمردود يكون عادة راتعاً .

7.4.3 ايونات الكربونيوم Carbonium ions

تعطي برتنة الالكينات ايونات كربونيوم ، كما رأينا سابقاً ، وتستطيع هذه الايونات ، في غياب نوكلويوفيلات مؤثرة أخرى (مثلاً H₂O) ، أن تقوم بمهمة الكترولوفيلات تجاه الالكينات غير المبرتنة بعد ، (أنظر فقرة 5.3) ، فمثلاً مع 2-ميثيل بروبن (41) :



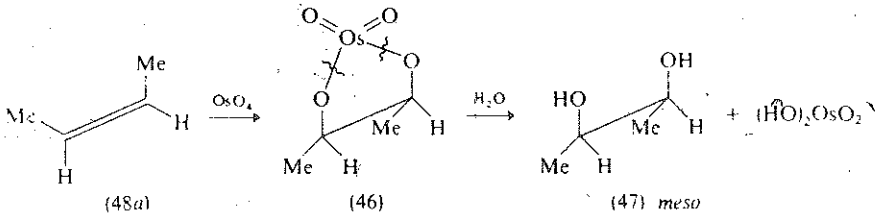
ويستطيع الكاتيون المشكل في البدء (42) أن ينضم إلى جزيئة أخرى من 2- ميثيل بروبن (41) ويعطي كاتيوناً جديداً (دي مرياً) (43) ، وهو اما أن يفقد بروتوناً ويتحول إلى الكن C_8 (44) وإما أن ينضم إلى جزيئة الكن ثالثة ليعطي كاتيوناً (تري مرياً) (45) ، وهكذا . وينبغي ملاحظة أن البرتنة والانضمام اللاحق لها يحدثان فيعطيان دائماً الكاتيون الأكثر ثباتاً .

ويمكن جعل 2- ميثيل بروبن يستمر في العملية حتى حدوث بولي مر عالي - بلمرة كاتيونية . ولكن معظم الالكينات البسيطة لا تستطيع الذهاب إلى أكثر من بى دي مرية أو تري مرية .

الالكينات المونومرية الرئيسة المستخدمة استخداماً واسعاً هي 2- ميثيل بروبن والستيرين $PhCH = CH_2$ وإترات الثنيل $ROCH = CH_2$. تخرض البلمرة الكاتيونية غالباً بمحوض لويس مثل BF_3 بوجود مصدر للبروتونات - مساعد الوسيط - مثل آثار من H_2O ... الخ ، وتحدث البلمرة حدوثاً غزيراً عند درجة منخفضة من الحرارة وتكون ذات سرعة كبيرة عادة . وأخيراً فإن هناك بعض الالكينات التي تبلمر بمسار محرض راديكالياً (الفقرة 11.5.1.4) .

7.4.4 الهدر كسلة Hydroxylation

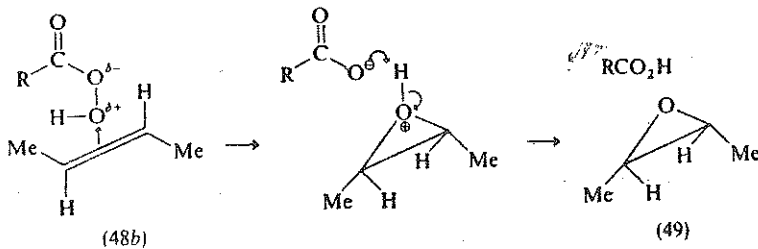
يوجد عدد من الكواشف التي تؤدي إلى انضمام زميرتين OH إلى الالكينات . فمثلاً تترأ أكسيد الأوسميوم ، OsO_4 ، ينضم إلى الالكين ويعطي إسترات أوسمية حلقة (46) ، ويمكن جعل الروابط $Os - O$ فيها تخضع لتحطم هيدروليتي حيث ينتج 2,1- ديول (47) :



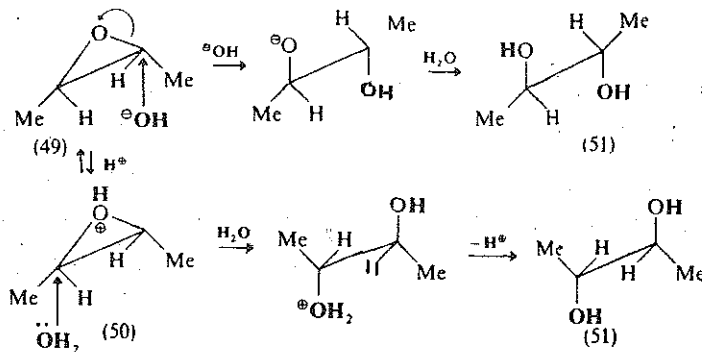
فيس 2- بوتن (48 a) يعطي ميزو 2,1- ديول (47) . ويلاحظ أن الهدر كسلة تكون ذات انتقائية فراغية سين (SYN) ، كما هو متوقع من تحطم $Os-O$ في الاستر الحلقي سيس (46) . ومن مساوىء هذا التفاعل من حيث هو طريقة تحضير كلفة وسمية OsO_4 . ويمكن التغلب على هذه الصعوبة باستخدام المركب السابق بكميات وساطية فقط ولكن بوجود H_2O_2 الذي يؤكسد حمض الأوسميك المشكل ويعيده ثانية إلى OsO_4 .

البرمنغنات القلوية MnO_4^- ، وهي الكاشف الكلاسيكي لمدر كسلة الالكينات ، تنشيط الانضمام
 ذا الإنتقائية الفراغية سين ، ويعتقد أن هذا الانضمام ، بالتشابه وما ذكر سابقاً ، يحدث خلال الأسرات
 البرمنغناتية (سيس) الحلقية . وليس ممكناً عزل مثل هذه الأصناف من المركبات (وقد أمكن كشف
 بعضها طيفياً) ، لكن استخدام $\text{Mn}^{18}\text{O}_4^-$ أدى إلى 1,2- ديول (مثل 47) تكون ذرتا الأكسجين فيه
 ^{18}O موشومتان ، مما يدل على أنهما أخذتا من $\text{Mn}^{18}\text{O}_4^-$ وليس من المذيب H_2O ، وهذا يقدم الدعم
 للمركب البرمنغناتي الشبيه بـ (46) من حيث هو مركب وسطي ، شريطة ألا يحدث تبادل ^{18}O
 بين $\text{Mn}^{18}\text{O}_4^-$ والماء H_2O في هذه الشروط - كما هي الحال فعلاً . ومن مساويء استخدام MnO_4^-
 في المدر كسلة أن الناتج 2,1- ديول (47) حساس جداً للأكسدة الإضافية بها .

إن مافوق الحموض أكسي ، $\text{RCO}\cdot\text{OOH}$ ، تؤكسد أيضاً الالكينات ، مثل ترانس 2- بوتن
 (48 b) ، حيث تنضم ذرة أكسجين خلال الرابطة الثنائية ، ويشكل إيبوكسيد (49) :



تشبه الإيبوكسيدات ، على الرغم من أنها غير مشحونة أيونات البرومونيوم الوسطية الحلقية
 (الفقرة 7.1) ، ولكنها تختلف عنها في كونها ثابتة ويمكن عزلها عزلاً سهلاً . ومهما يكن من أمر
 فإنها تخضع لهجوم نوكليوفيلي سواء في شروط وساطية حمضية أو في شروط وساطية أساسية وتعطي 2,1-
 ديول . ويكون هجوم النوكليوفيل على ذرة الكربون دوماً من الجهة المعاكسة للجسر الأكسجيني في (49)
 ويتضمن مثل هذا الهجوم على الإيبوكسيد انقلاباً في التكوين (أنظر الفقرة 4.4.5) :



ويجري الهجوم النووي فيبلي على ذرة كربون واحدة فقط من الذرتين اللتين يمكن الهجوم عليهما في (49) و (50) ، أما الهجوم على الذرة الكربونية الأخرى ، في كل حالة ، فسوف يؤدي إلى الناتج ميزو 2,1- ديول نفسه (51) . ومن مقارنة تكوين (51) مع تكوين الالكن الأصلي (b 48) يرى أن هدر كسلة ذات انتقائية فراغية آتت قد جرت .

إذن يمكن بالاختيار المناسب للكاشف جعل هدر كسلة الالكنات تم بانتقائية فراغية سين أو آتت حسب ما نريد .

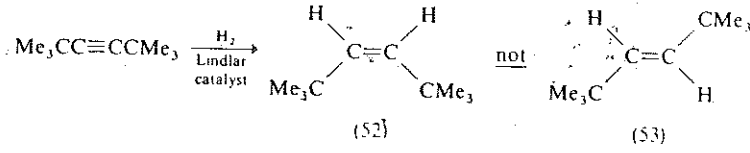
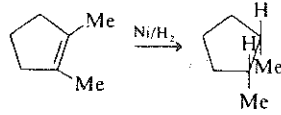
7.4.5 الهدرجة Hydrogenation

إن انضمام الهيدروجين إلى المركبات غير المشبعة هو من بين أشهر تفاعلات الانضمام إليها ، ومن المؤكد أنه الأكثر فائدة ، ولذلك تفضل دراسة هذا الانضمام هنا — وعلى الرغم من أنه غير قطبي في طبيعته — على دراسته مع تفاعلات الراديكالات . ويتم إنضمام الهيدروجين المباشر بواسطة غير متجانسة من بعض المعادن مثل Ni أو Pt أو Pd أو Ru أو Rh . ويبدو واضحاً أن الذرات الموجودة على سطح بلورة معدنية تختلف عن الذرات التالية في جسم البلورة ، في امتلاكها أطراف ذات قوة رابطة متجهة بعيداً عن السطح . والمهم هنا للإشارة إلى أن التفاعل بين كل من الالكن ، مثل الأئين ، والهيدروجين وبين المعادن الوسيطة ، مثل النيكل ، يكون ناشراً للحرارة وعكوسياً . يتحقق التفاعل بالنسبة إلى الالكنات ، خلال الالكترونات π أما الالكنات فلها لا تتمز امتزازاً مشابهاً . ولا يمتلك الهيدروجين الكترونات π ويتضمن امتزازه إضعافاً محسوساً للرابطة σ ، دون أن يحدث انقسام كامل لهذه الرابطة أو إعطاء ذرات H₂ .

وتكون الأبعاد الفعلية بين الذرات على سطح البلورة المعدنية مهمة في جعل سطح ما فعالاً وساطياً و سطح آخر غير فعال وذلك حسب ما تكون المساحات بين الذرات مقارنة للأبعاد الرابطة في جزيئات الالكن والهيدروجين . أما من الناحية العملية فإن جزءاً ضئيلاً فقط من السطح المعدني يكون فعالاً وساطياً — وهو ما يسمى « بالنقط الفعالة » .

وتتمت هذه النقط الالكن امتزازاً قوياً ، وتتخلى مباشرة عن الالكن الناتج ، حيث تصبح حرة في امتزاز الالكن آخر .

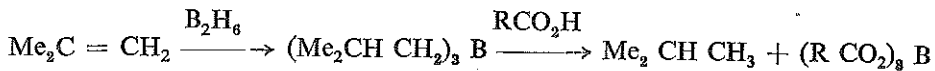
وطبقاً لاستيطان جزيئات الالكن بهذا الشكل على سطح الوسيط ، واحتمال اقتراب جزيئات الهيدروجين المفعلة من جسم المعدن ، فإنه يتوقع أن تحدث الهدرجة بانتقائية فراغية سين (SYN) . وهذا الشيء صحيح صحة كبيرة وذو أهمية اصطناعية / بنيوية ، كما في المثالين التاليين :



وغالباً ما ترجع الألكينات انتقائياً إلى الكينات باستخدام وسيط ليندلار [Pb على CaCO_3 ، المسمم جزئياً بـ $\text{Pb}(\text{OAc})_2$] . ومرة أخرى تلاحظ هنا انتقائية فراغية سييسن (SYN) ، على الرغم من أن ذلك يؤدي إلى الكن - سييس أكثر ازدحاماً ، وأقل ثباتاً ترموديناميكياً ، أي يتشكل (52) عوضاً عن (53) .

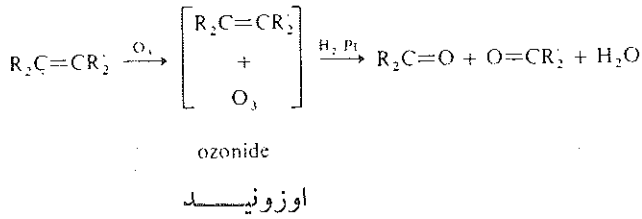
ولا تصل الانتقائية الفراغية غالباً إلى % 100 سين (SYN) ، وهي قد تتأثر بشروط التفاعل وفي بعض الأحيان تكون بعيدة جداً عن % 100 سين . وقد درست الآلية الفعلية للهدرجة دراسة جادة باستخدام D_2 ووجد أنها شديدة التعقيد ، فمن بين أشياء كثيرة يحدث تبادل هيدروجيني مع الألكن . وبذلك تم التأكد من أن الهيدروجين لا ينضم إلى الألكن في الوقت نفسه مما يوضح كون الانتقائية الفراغية > % 100 سين . كما وجد أن الألكينات سييس مثل سييس 2 - بوتن ، تتهدرج عادة بسرعة أكبر من الألكينات ترانس ، مثل ترانس 2 - بوتن ، وفي جميع الأحوال تنخفض سرعة الهدرجة بازدياد الاستبدال في الألكن .

وأخيراً يمكن أيضاً تحقيق انضمام الهيدروجين - بانتقائية فراغية سين - بتفاعل ثلاثي ألكيل البور (أنظر فقرة 7.4.2) والحموض الكربوكسيلية:

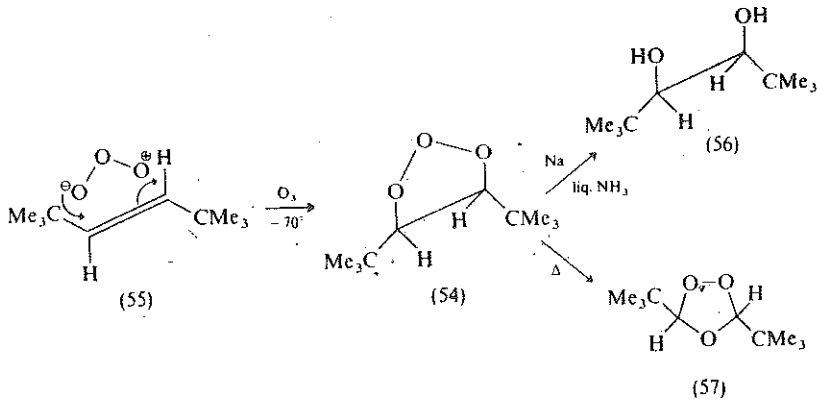


7.4.6 الأوزونة Ozonolysis

إن انضمام الأوزون إلى الألكينات وتشكل الأوزونيدات ، ثم تفكك هذه المركبات الأخيرة إلى مركبات كربونيلية ، معروف منذ زمن بعيد ، لكن بنية الأوزونيد كانت قد أثارت بعض الجدل :

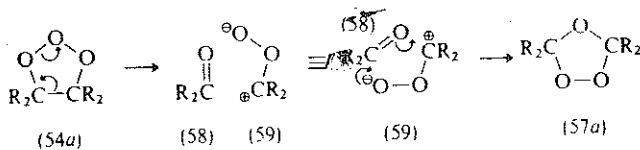


ويسهل تصور انضمام الأوزون انضماماً ثنائي القطب -3,1 والذي يتحرض بنهايته
الالكتروفيلية ، وقد أمكن مثلاً عزل ناتج الانضمام المتبلور (54) من تفاعل الأوزون والالكن (55)
عند الدرجة -70° .

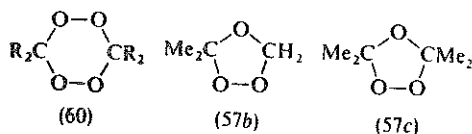


وقد أثبتت بنيته بمطيافية n.m.r. وإرجاعه بالصوديوم والنشادر السائل إلى 2,1-ديول (56)
ويصعب معرفة كيف يعطي الإرجاع الواسطي لـ (54) النواتج الكربونيلية النهائية . ولكن مما يفيد
أن نعرف أن رفع درجة الحرارة يجعل (54) يتحول إلى (57) ، الذي يستطيع أيضاً إعطاء النواتج
الكربونيلية العادية عند الإرجاع الواسطي .

ويسمى (54) بـ مولوزونيد و (57) بالأوزونيد العادي . ويعتقد أن تحول الأول إلى الثاني
يتم وفق المسار التالي :

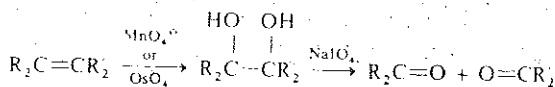


وينج من تقطع (54 a) مركب كربونيلي (58) وأيون البيروكسي الهجين (59) ، ويقوم هذا الأخير بالإنضمام الثنائي القطب -3,1 إلى (58) ليعطي الأوزونيد (57 a) . ولم يتم عزل الأصناف (58) و (59) ، لكن هناك شواهد على وجودها منها (a) تحول البروكسيدات الحلقية بيس (60) - التي يمكن تشكيلها من الانضمام الثنائي القطب -3,1 لـ (59) إلى نفسه - (b) وعزل الأوزونيد (57 b) ، وأخيراً عزل (57 c) الذي يتوقع تشكيله من التفكك الأوزوني لـ $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$ بوجود CH_2O - حيث يتم التفاعل بين (59) والألدهيد المضاف (تجربة تصالبيه Crossover experiment) :

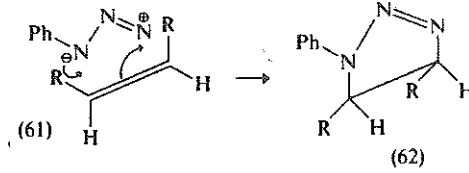


ولا يعرف إلا القليل فقط عن تحول الأوزونيدات (57) إلى النواتج الكربونيلية النهائية . ويتعرض مسار الأوزنة المذكور سابقاً للملاح الرئيسية ولا يتعرض تعرضاً وافياً للكيمياء الفراغية للتفاعل ، أي للعلاقة بين الكيمياء الفراغية للألكن الأصلي (55) ، مثلاً سيس - ترانس) والأوزونيد الناتج (57) . وقد استخدمت الأوزنة قديماً استخداماً واسعاً ، في التفسيرات البنيوية - بسبب سهولة تمييز النواتج الكربونيلية - ولكنها أصبحت عقيمة أمام الطرائق الآلية ، ولا سيما مطيافية n.m.r . وتخضع الألكينات أيضاً للأوزنة ، التي تحدث في هذه الحالة بسرعة منخفضة جداً بالمقارنة مع الألكينات .

ويفضل اتباع الخطوات التالية في حالة الانقسام الاستحضاري للألكينات :



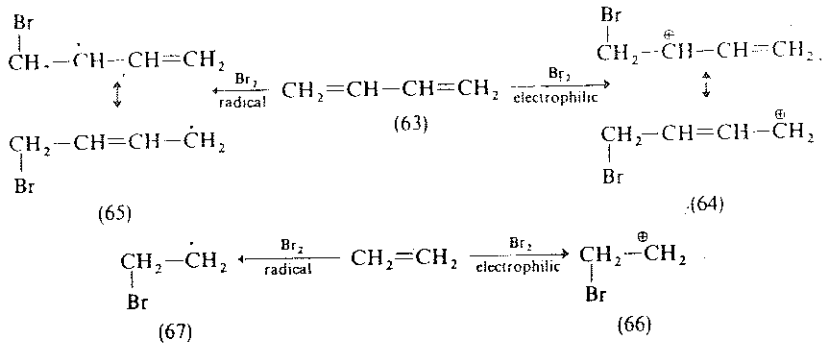
ويمكن إجراء التفاعل بمرحلة واحدة ، حيث تضاف الصوديوم ميتا برايدوات ، المستخدمة لقسم 2,1- ديول ، بكمية زائدة لكي تعيد أكسدة الكميات الواسطة فقط من MnO_4^- أو OsO_4 اللازمة للمرحلة السريعة . إن الإنضمام الثنائي القطب -3,1 إلى الألكينات يحدث أيضاً مع قسيمات أخرى غير الأوزون ، ويعطي نواتج أكثر ثباتاً من المولوزونيدات غير المستقرة (54) ، فمثلاً يعطي انضمام الأزيدات (61) دي هيدرو تري آزولات (62) .



وسيبحث الانضمام الثنائي القطب -3,1 إلى الالكينات مرة أخرى فيما بعد (الفقرة 12.4.2)

7.5 الانضمام إلى الديينات المترافقة ADDITION TO CONJUGATED DIENES

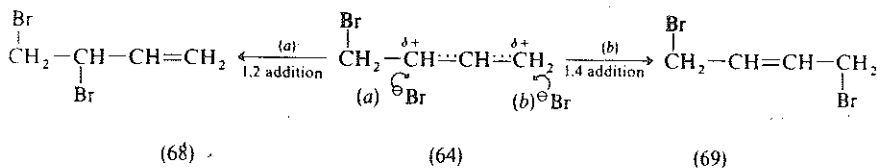
إن الديينات المترافقة ، مثل البوتاديين (63) ، أثبت بعض الشيء من الديينات التي لا تكون الروابط الثنائية فيها مترافقة (أنظر الفقرة 1.3.5) . وينعكس ذلك على درجات هدرجتها (أنظر الفقرة 1.3.6) ، على الرغم من أن طاقة عدم التوضع في الحملة المدارية الواسعة π التي هي من مرتبة 17 لكج (4 لك) / مول -1 فقط : وتضع الديينات المترافقة ، مع ذلك ، لتفاعلات الانضمام خصوصاً سريعاً وأكبر قليلاً من الديينات غير المترافقة . ويرجع السبب في ذلك إلى أن المركبات الوسيطة (والأهم من ذلك الحالات الانتقالية التي تسبقها) ، الناجمة عن الهجوم الأولي للالكتروفيلات (64) أو الراديكالات (65) ، هي من النوع الأليلي (انظر الفقرة 5.2 و 11.4) وهي أكثر ثباتاً بعدم التوضع من الديين الأولي . وهي أكثر ثباتاً أيضاً من المركبات الوسيطة المقابلة (66 و 67) الناتجة من الانضمام المماثل للألكينات البسيطة :



7.5.1 الانضمام الالكروفيلي Electrophilic addition

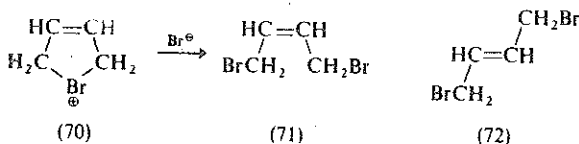
يجد الهجوم الأولي دائماً على الذرة الكربونية الحدية في الحملة المترافقة ، وإلا فإن ايون الكربونيوم

الوسطي (64) المثبت بعدم التموضع ، لن يتشكل . ويكتمل الانضمام بالهجوم النوكليوفيلي على (64) والذي يحدث إما عند C_2 [انضمام - 2,1 (a) ← (68)] وإما عند C_4 [انضمام - 4,1 (b) ← (69)] :

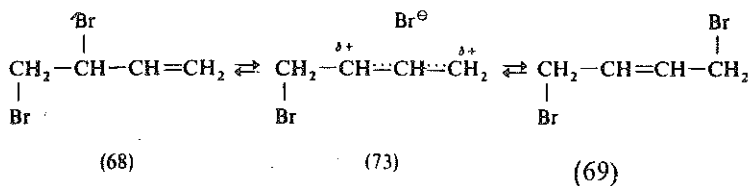


ويتشكل عموماً كلا الناتجين ، ولكن كميتهما النسبية ترتبط كثيراً بشروط التفاعل ، مثل درجة الحرارة وكذلك يعطي HCl مع البوتادين (63) عند 60°C فقط 25% - 20% من الناتج -4,1 (وما تبقى الناتج -2,1) ، في حين أنه عند درجات مرتفعة من الحرارة يكون الناتج -4,1 ≈ 75% . ثمة ما يدعو إلى الاعتقاد بأنه عند الدرجات المنخفضة يكون التحكم تحريكياً (أنظر الفقرة 2.2.3) فالناتج -2,1 يتشكل من (64) تشكلاً ذا سرعة أكبر من الناتج -4,1 ، لكن عند الدرجات المرتفعة من الحرارة أو عند إطالة مدة التفاعل ، يكون التحكم ترموديناميكياً ويكون الناتج -4,1 ثابت ترموديناميكياً هو الناتج الرئيس . وقد ولد الاعتقاد السابق من كون كلا الناتجين النقيين -2,1 و -4,1 ، عند درجات مرتفعة من الحرارة ، يتحول في شروط التفاعل إلى مزيج متوازن من -2,1 و -4,1 . وكذلك يكون الانضمام -4,1 مفضلاً عند ازدياد قطبية المذيب .

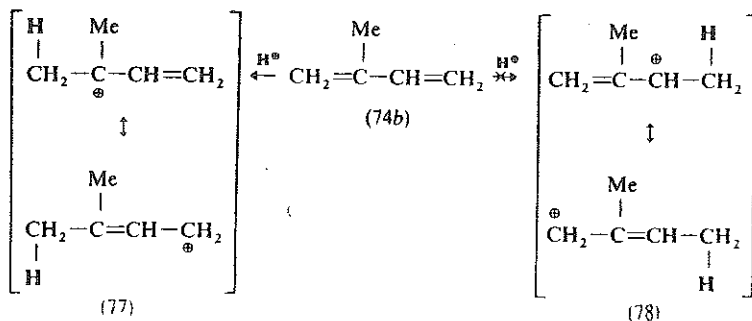
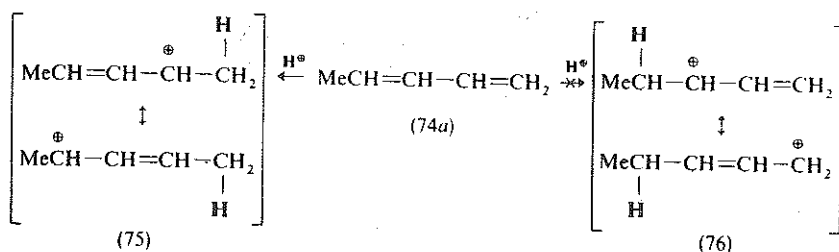
والسؤال الآن هو إذا ما كان تشكل الناتج -4,1 ، في انضمام البروم مثلاً ، يتم خلال أيون البرومونيوم الحلقي الحماسي غير المجهد (70) . وإذا كان ذلك صحيحاً فإن الانقسام النوكليوفيلي بـ Br^\ominus يؤدي إلى سيس -4,1 دي بروميد (71) :



ولا يتشكل في الواقع إلا ترانس -4,1 دي بروميد (72) ، مما يدل على أن القسيمات ، مثل (70) لا يمكن أن تكون موجودة . ويبدو مفضلاً أن نعد المركب الوسطي العام هو الزوج الايوني (73) الذي يتضمن أيون كربونيوم غير متموضع ، ومن ثم فإن تحول الناتجين -2,1 و -4,1 ، (68) و (69) ، على التوالي إلى بعضهما بعضاً يمكن أن يتم أيضاً خلال مثل هذا المركب الوسطي :



أما بالنسبة إلى الديينات غير المتناظرة (74 a و 74 b) والنواتج غير المتناظرة، فتكون المشكلة متمثلة في توجيه الانضمام (أنظر الفقرة 7.3). ولكن يبقى الهجوم الأولي على ذرة الكربون الحدية في الجملة المترافقة، حيث يتشكل مركب وسطي الليلي غير متموضع. والمهجوم المفضل هو الهجوم على الذرة الكربونية الحدية الذي يعطي كاتيوناً أكثر ثباتاً، أي (75) يكون مفضلاً على (76) و (77) يكون مفضلاً على (78):

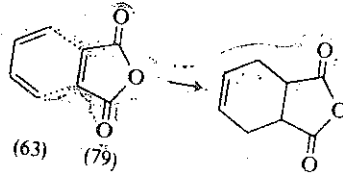


تخضع الديينات المترافقة إلى تفاعلات انضمام أخرى مثل الهدرجة الواسطية (2,1- و 4,1-) وتشكل الايبوكسيد (2,1- فقط وببطء أشد مما في حالة الالكينات البسيطة)، لكنها نادراً ما تخضع للإمهاء.

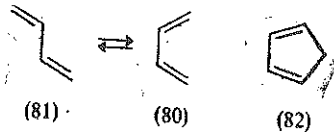
7.5.2 تفاعل ديلز - ألدرد Diels - Alder reaction

المثال الكلاسيكي على هذا التفاعل هو التفاعل بين البوتاديين (63) ولاماء المالتيك (79)، حيث

يتم انضمام الألكن انضماماً (-4,1) إلى الديين المترافق .

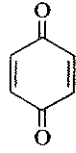


وهذا التفاعل سهل وسريع ، عادة ، وله انتشار واسع ، ويتضمن تشكل روابط كربون - كربون ، ومن هنا يأتي استخدامه الواسع في الاصطناع . وينبغي أن يتفاعل الديين في الامتثال السيسوثيدي (Cisoid) (80) ، بدلاً من الامتثال الترانسوئيدي (Transoid) (81) :



لقد وجد أن الديينات المغلقة ذات الامتثال السيسوثيدي تتفاعل تفاعلاً أسرع كثيراً من الديينات غير الحلقية ، حيث يتشكل الامتثال المطلوب نتيجة دوران حول الرابطة الأحادية (الامتثال الترانسوئيدي هو الأكثر ثباتاً في الديينات غير الحلقية) . ولذلك فإن السيكلوبنتاديين (82) ذو فاعلية كافية لكي ينضم بعضه إلى بعضه الآخر ويشكل ديمراً ثلاثياً حلقياً . وتشكل الديمر المذكور - مثل معظم تفاعلات ديلز - الدر - عكوس .

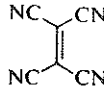
وتنشط هذه التفاعلات بوجود المتبادلات المانحة للإلكترونات في الديين والمتبادلات الساحبة للإلكترونات في الألكن ، الدينوفيل . وتكون عادة متوازعة في حالة الألكينات البسيطة غير المستبدلة . فالبيوتاديين (63) يتفاعل والإتن فقط عند الدرجة 200° وتحت الضغط ، وفي هذه الشروط لا يعطي مردوداً أكثر من 18% في حين أن المردود يصل إلى 100% في حالة الماء المثلثي (79) ، عند الدرجة 15° في البنزين . وهناك ديتنوفيلات عامة أخرى مثل سيكلوهكساديين -4,1- ديون (P- بنزو كوينون 83) وبروبانال (أكرولين ، 84) وتتراسانيون إتن (85) وبنزين (86) ، أنظر الفقرة 6.10.3) وأيضاً الألكينات المستبدلة ، مثل ، دي إثيل بوتين -4,1- ديون (استيلان دي كربوكسيليك استر ، 87) :



(83)



(84)



(85)

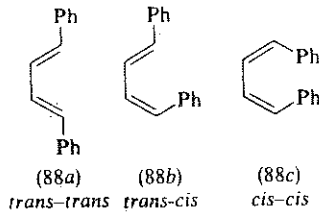


(86)



(87)

إن تفاعل ديلز - آلدلر حساس أيضاً تجاه العوائق الفراغية ، فمن بين الأيزومرات الثلاثة لـ 4,1-دي فينيل بوتاديين (88a ← 88c) يتفاعل فقط الشكل ترانس - ترانس (88 a) :



سيس - سيس ترانس - سيس ترانس - ترانس

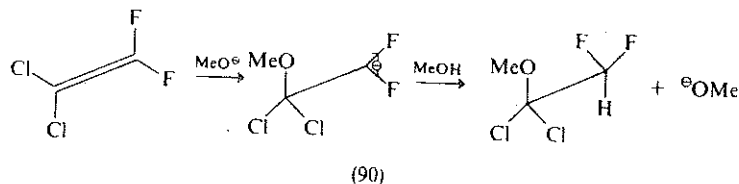
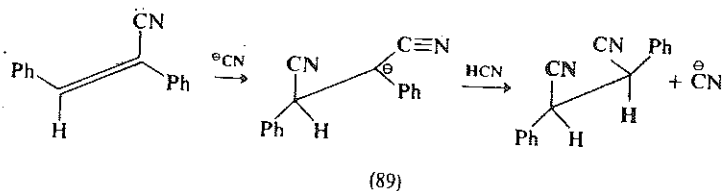
ولقد وجد أن تفاعلات ديلز - آلدلر لا تتأثر إلا قليلاً بالراديكالات (أنظر الفقرة 11.1) ، أو بتغير قطبية المذيب : مما يدل على أنها لا تتضمن لاراديكالات ولا أزواجاً أيونية وسطية . كذلك وجد أنها تحدث بانتقائية فراغية سين بالنسبة إلى كل من الديثن والديثنوفيل ، ويعتقد أنها تتم خلال مسار محدد يتوافق فيه ، تواقماً ما ، تشكل الرابطة وتحطم أخرى ، في الحالة الانتقالية ، على الرغم من أن التوافق ليس ضرورياً . وتكون هذه الحالة الانتقالية الحلقية مسطحة ، وعطرية ومنتشرة بسبب التداخل الحلقي الذي يمكن أن يحدث بين المدارات P الستة في الديثن المستبدل والديثنوفيل . وستبحث مثل هذه التفاعلات البري حلقية فيما بعد (الفقرة 12.1) .

7.6 الانضمام النوكليوفيلي NUCLEOPHILIC ADDITION

يؤدي إدخال الزمر الساحبة للإلكترونات إلى النوى العطرية كما رأينا سابقاً إلى تثبيط الاستبدال الألكتروني (الفقرة 6.7.1.1) ، ويجعل الاستبدال النوكليوفيلي ممكناً (الفقرة 6.10.1) : وهذا ما يحدث فعلاً عند الانضمام إلى الألكينات . فقد رأينا فعلاً أن إدخال الزمر الساحبة للإلكترونات يثبط الانضمام المتحرض بالالكتروفيلات (الفقرة 7.2) ، وأن الزمر نفسها تنشيط الانضمام المتحرض بالنوكليوفيلات . وترتب بحسب تأثيرها كما يلي :



ولكن تأثير SOR و SO_2R و F متشابه . تنقص هذه الزمر الكثافة الالكترونية π عند الذرات الكربونية في الالكين ، ومن ثم فإنها تسهل اقتراب النوكليوفيل Y^- ، وتأثيرها الأكبر ناجم عن عدم تموضع الشحنة السالبة في الكربانيون الوسطي ، مثل (89) و (90) . وعدم التموضع هذا عموماً ، أكثر تأثيراً عندما يشتمل على عدم تموضع مزومري (89) ، مما هو عليه في حالة السحب الالكتروني التحريضي فقط (90) :



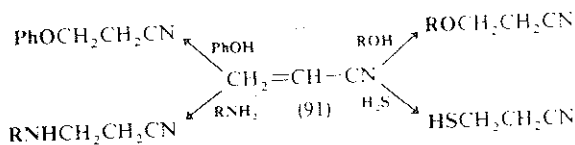
إن توجيه انضمام كاشف غير متناظر مثل HY أو XY ، إلى الكين مستبدل استبدالاً غير متناظر سوف يتحدد بالتشكل التفاضلي للكربانيون الأكثر ثباتاً كما رأينا سابقاً (أنظر التشكل التفاضلي لأيون الكاربانيون الأكثر ثباتاً في الانضمام الالكتروفيلي ، الفقرة 7.3) . ولا توجد إلا شواهد قليلة على الانتقائية الفراغية لمثل هذه الانضمامات النوكليوفيلية إلى الالكينات غير الحلقية . ويحدث الانضمام النوكليوفيلي إلى الالكينات الملائمة أيضاً انضماماً أكثر سهولة ، عادة ، مما في حالة الالكينات المقابلة .

وهناك عدد من تفاعلات الانضمام النوكليوفيلية ذات أهمية اصطناعية كبيرة :

7.6.1 سيانو أتيلاه Cyanoethylation

ومن بين تفاعلات الانضمام النوكليوفيلية الأكثر أهمية ، والتي لها فائدة اصطناعية ، تفاعل يكون الإتن فيه حاملاً لتبادل - سيانو (أكريلو نتريل ، 91) . ويؤدي هجوم Y^- أو Y على الكربون غير المستبدل ، ثم استخلاص بروتون من المذيب ، إلى ارتباط زمرة -2 سيانو إتيلا إلى النوكليوفيل

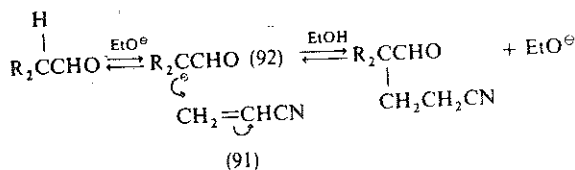
الأصلي ، ولذلك يطلق على العملية اسم سيانو أتيلاه . وتجري العملية ، غالباً ، بوجود أساس وذلك



لتحويل HY إلى النوكليوفيل الأقوى Y^\ominus . وتكمن فائدة السياند إتيلاه في الاصطناع في أنها تمكن من ربط ثلاث ذرات كربونية ، واحدة منها ، وهي الحديدية ، يمكن أن تخور بالإرجاع ، والحلمهة ... إلخ وتستعمل في عمليات اصطناعية أخرى .

7.6.2 تفاعل ميكل Michael reaction

عندما يكون النوكليوفيل المهاجم ، للألكن المستبدل ، كاربأنيوناً (أنظر الفقرة 10.5.1) فإنه يطلق على العملية اسم تفاعل ميكل ، وتكمن فائدته الاصطناعية في أنه يعد طريقة عامة لتشكيل الرابطة كربون - كربون ، فمثلاً مع (91) :

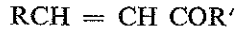
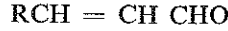


وينشط التفاعل بعدد من الأسس - وبكميات وساطية منها فقط - التي تعطي تركيزاً متوازناً من الكاربأنيون (92) . ويكون التوازن عكوساً ويعتقد أن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي تشكل الرابطة كربون - كربون ، أي تفاعل الكاربأنيون (92) مع الألكن المستبدل (91) . والشيء المهم من الناحية الاصطناعية هو وجود مجموعة واسعة من الألكينات المستبدلة والكاربأنيونات التي يمكن استخدامها ، ولعل أهم الكاربأنيونات هي تلك الناتجة من $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ أو $\text{Me COCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ أو $\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ أو RCH_2NO_2 ... إلخ . وأخيراً فإن هناك الكثير من تفاعلات ميكل التي تتضمن ، كألكن مستبدل ، الجملة $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$:

7.6.3 الانضمام إلى $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$ Addition to

تعد الزمرة الكربونيلية $\text{C}=\text{O}$ من بين أشهر المتبادلات المنشطة للألكن تجاه الهجوم النوكليوفيلي

كما في المركبات غير المشبعة - β, α مثل

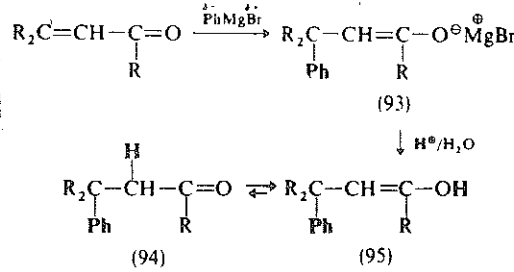


أو

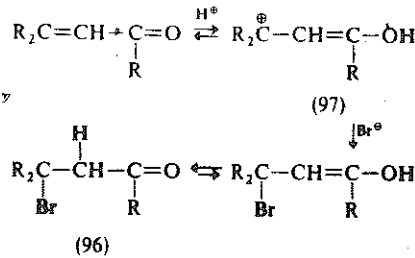


أو

وبما أن الزمرة الكربونيلية نفسها ، في مثل هذه المركبات ، يمكن أن تخضع لهجوم نوكليو فيلي (انظر مقدمة الفصل 8) ، فإن السؤال الذي يفرض نفسه هو أي انضمام يكون سائداً ، أهو الانضمام إلى $C=C$ أم الانضمام إلى $C=O$ أم الانضمام (-4,1) إلى الجملة $C=C-C=O$ كلها . إن الواقع يدل على أن الانضمام الأخير (93) يعطي إعطاء طبيعياً الناتج (94) نفسه الناجم عن الانضمام إلى $C=C$ ، وذلك بسبب التتوميريا الحاصلة في الإنول (95) المتشكل في البداية ، فمع كاشف غرينيارد $PhMgBr$ المتبوع بالتحميض مثلاً يكون :

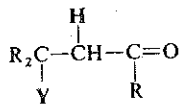


وكذلك ، يعطي الانضمام الالكتروفيلى - 4,1 (مثلاً انضمام HBr) أيضاً ناتج الانضمام إلى $C=C$ نفسه ، وذلك للسبب المذكور سابقاً نفسه ، ويمكن النظر إلى هذا الإنضمام على أنه انضمام بواسطة حمضية للنوكليو فيل Br^{\ominus} (97) :

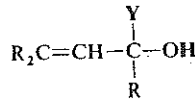


ويمكن جعل النوكليو فيلات الأقل قوة مثل ، ROH تنضم على شكل (-4,1) بواسطة حمضية .

ويكون الانضمام (-4,1) سائداً ، أو الانضمام إلى $C=O$ هو السائد وذلك بحسب ما يكون التفاعل أعكوس هو أم لا : فإذا كان التفاعل عكوساً كان التحكمم بالنواتج تحكماً ترموديناميكياً (أنظر الفقرة 2.2.3) أي يكون الانضمام -4,1 هو المفضل . ويرجع السبب في ذلك إلى أن ناتج الانضمام إلى $C=C$ (98) الناتج عن الانضمام -4,1 يكون ترموديناميكياً أكثر ثباتاً من ناتج الانضمام إلى $C=O$ (99) ، لأن الأول يحتوي على رابطة π متبقية في $C=O$ وهي أقوى من الرابطة π المتبقية في $C=C$ والكائنة في الثاني :



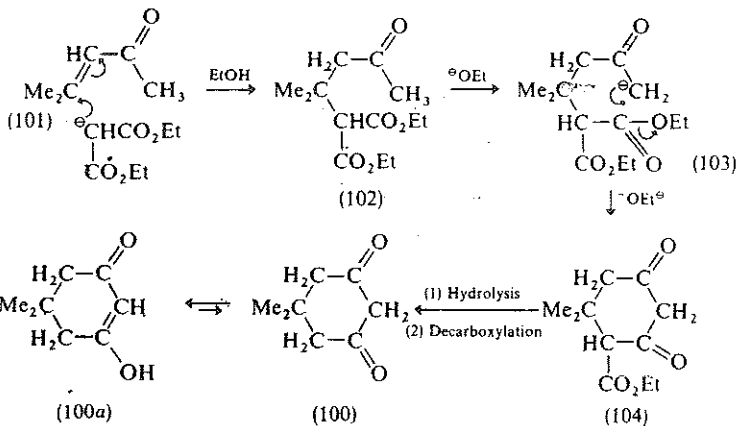
(98)



(99)

إن العوائق الفراغية في أحد المواقع تنشط جداً الانضمام إلى الموقع الآخر ، ولذلك فقد وجد أن $\text{Ph CH}=\text{CH CHO}$ يخضع لإنضمام إلى $C=O$ بنسبة تبلغ %100 مع كاشف غرينيارد PhMgBr ، في حين أن $\text{Ph CH}=\text{CH COCMe}_3$ يخضع لانضمام إلى $C=O$ بنسبة تبلغ %100 مع الكاشف نفسه . ويعكس هذا أيضاً تناقص الفعالية الكربونيلية في الزمرة $C=O$ بحسب الترتيب الدهيد < كيتون < إستر (أنظر الفقرة 8.1) وفي الوقت نفسه تزداد نسبة الانضمام $C=C$.

وتستطيع الأمينات ، والثيولات و OH^\ominus (الفقرة 8.4.4) ... إلخ الانضمام أيضاً إلى الذرة الكربونية β - في المركبات الكربونيلية غير المشعة β,α - والاسترات ، ولكن أكثر تفاعلات الحملة $C=C-C=O$ أهمية هي تفاعلات ميكل التي تم بينها وبين الكربانينات : أي التفاعلات التي تشكل



(100a)

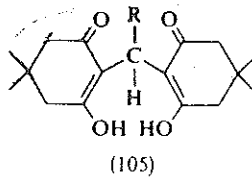
(100)

(104)

فيها روابط كربون - كربون . والمثال الجيد على ذلك هو اصطناع 1,1 - دي ميثيل سيكلوهكسان
 -5,3- ديون (ديمدون 100) بدء من 2- ميثيل بنت-2-ن-4- أون (مزيل أكسيد ، 101)
 والكربانيون $\ominus\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$:

يتتهي تفاعل ميكل عند تشكل الناتج (102) ، لكن معالجة هذا الناتج بالأساس $(\ominus\text{OEt})$ يعطي
 الكربانيون (103) ، الذي يستطيع أيضاً أن يهاجم ذرة الكربون الكربونيلية في واحدة من الزمرتين
 CO_2Et ، وتنفصل الزمرة OEt^- وهي زمرة مغادرة جيدة - مؤدية إلى تشكل مركب حلقي
 (104)- يذكرنا بتفاعل ديكمان (الفقرة 8.4.8) . وأخيراً فإن حلمهة الكربوكسيل ونزعه
 من الزمرة الباقية CO_2Et يعطيان الناتج النهائي المطلوب وهو الـديمدون (100) ، الذي يوجد بالشكل
 الإينولي (100a) بنسبة $\approx 100\%$.

وللديمدون فائدة كبيرة ، تتمثل في استخدامه لتمييز الأدهيدات والكيتونات ، وفصلهما إذ
 يعطي إعطاءً سهلاً مشتقات (105) مع الأولى ولا يتفاعل والثانية في مزيج منهما :



وترجع هذه الانتقائية دون شك إلى أسباب فراغية .



الفصل الثامن

الانضمام النوكليوفيلي الى $C=O$

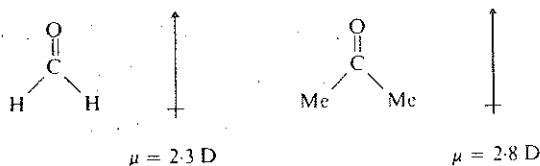
Nucleophilic addition to $C=O$

- 8.1 البنية والفعالية
- 8.2 تفاعلات الانضمام البسيطة
 - 8.2.1 الإماهة
 - 8.2.2 الأغوال
 - 8.2.3 الثيولات
 - 8.2.4 سيانيد الهيدروجن
 - 8.2.5 البيسلفيت والأنيونات الأخرى
 - 8.2.6 أيونات الهيدريد
 - 8.2.6.1 معقدات أيونات الهيدريد المعدنية
 - 8.2.6.2 تفاعل ميرفن - بوندورف
 - 8.2.6.3 تفاعلات كاننيززارو
 - 8.2.7 الالكترونات
- 8.3 تفاعلات الانضمام/الحذف
 - 8.3.1 مشتقات NH_2
- 8.4 الانضمامات النوكليوفيلية الكربونية
 - 8.4.1 كواشف غرينيارد وغيرها
 - 8.4.2 أنيونات الأستيليد
 - 8.4.3 الكربانيونات (نظرة عامة)

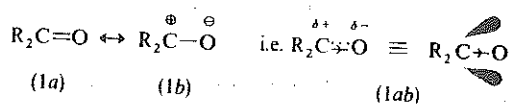
- 8.4.4 تفاعلات الألدول
8.4.5 النثرو الكانات
8.4.6 تفاعل بركين
8.4.7 تفاعلات كنو إفتاجل وستوب
8.4.8 تكائف كلايزن الاستري
8.4.9 التكايف البنزويني
8.4.10 إعادة التريب الحمضية البنزيلية
8.4.11 تفاعل ويتنغ
8.5 الانتقائية الفراغية في تفاعلات الانضمام الكربونيلية
8.6 تفاعلات الانضمام / الحذف في المشتقات الكربوكسيلية
8.6.1 كواشف غرينيارد وغيرها
8.6.2 بعض النوكليوفيلات الأخرى
8.6.3 التفاعلات الجارية بوساطة حمضية .
8.7 الانضمام إلى $C\equiv N$



تملك المركبات الكربونيلية عزم ثنائية قطب (μ) لأن ذرة الأوكسجين في الزمرة $C=O$ أكثر كهرسلبية من الكربون :

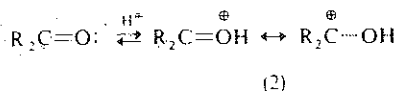


بما أن التأثير التحريضي $C \rightarrow O$ في الرابطة σ يتعلق بالذرتين ، فإن الالكترونات π الأكثر قدرة على الاستقطاب تتأثر أيضاً ، حيث يفضل تمثيل الزمرة الكربونيلية ببنية هجينية (1) :

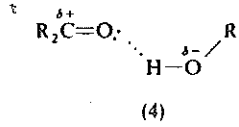
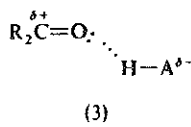


تعرض الرابطة $C=O$ بسبب التشابه بينها وبين الرابطة $C=C$ ، لتفاعلات انضمام ، لكننا نجد أن الهجوم القطبي على الأخيرة يتعرض بالالكتروفيلات ، ولذا فإن الهجوم على الأولى - بسبب طبيعتها الثنائية القطب - يمكن أن يتعرض إما بالهجوم الالكتروفيلي لـ X^{\oplus} أو X على الأوكسجين وإما بالهجوم النوكليوفيلي لـ Y^{\ominus} أو Y على الكربون (تفاعلات الانضمام المتحرضة بالراديكالات إلى المركبات الكربونيلية نادرة) . من الناحية العملية ليس للهجوم الالكتروفيلي على الأوكسجين أهمية كبيرة إلا عندما يكون الالكتروفيل حمضاً (أو حمض لويس) ، حيث تحدث برتنة سريعة وعكوسة تجعل هجوم النوكليوفيل على الكربون لاتمام التفاعل أقل تحديداً للسرعة ، أي أن الانضمام يتم بواسطة حمضية .

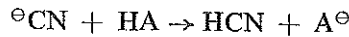
فالبرتنة تزيد زيادة واضحة الخواص الموجبة لذرة الكربون الكربونيلية (2) ،



كذلك تسهل الهجوم النوكليوفيلي عليها . ويحدث تنشيط مماثل ، ذي درجة أقل ، عند تشكل رابطة هيدروجينية بين حمض (3) أو مذيب هيدروكسيلي (4) وذرة الأوكسجين الكربونيلية :



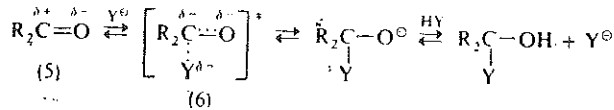
وفي حال غياب هذا التنشيط ، تتفاعل النوكليوفيلات الضعيفة ، مثل H_2O تفاعلاً شديداً بطيء ، ولكن القوية منها مثل CN^\ominus لا تحتاج إلى مثل هذه المساعدة ويمكن أن تحدث الانضمامات بواسطة أساسية ، ومهمة الأساس ، في هذه الحالة هي تحويل النوكليوفيل الضعيف HY إلى نوكليوفيل أقوى Y^\ominus ، فمثلاً $\text{CN}^\ominus + \text{HCN} \rightarrow \text{أساس} + \text{Y}^\ominus$. تنشيط الحموض ذرة الكربون الكربونيلية تجاه الهجوم النوكليوفيلي ، ولكنها في الوقت نفسه تنقص من التركيز الفعال للنوكليوفيل ، مثلاً



ولذلك وجد أن الكثير من تفاعلات الانضمام البسيطة إلى المركبات الكربونيلية لها pH مثالية ، ولهذا الأمر أهمية عظيمة في النواحي التحضيرية .

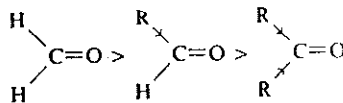
8.1 البنية والفعالية Structure and Reactivity

يكون هجوم Y^\ominus في تفاعلات الانضمام النوكليوفيلية هو الخطوة المحددة للسرعة ، وأما الخواص الموجبة لذرة الكربون الكربونيلية فتتناقص عند الانتقال من المادة الأولية (5) إلى الحالة الانتقالية (6) :

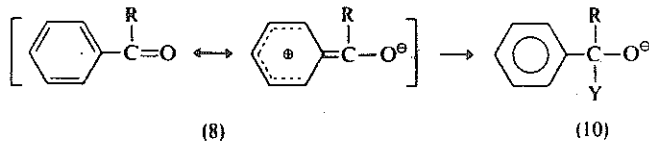
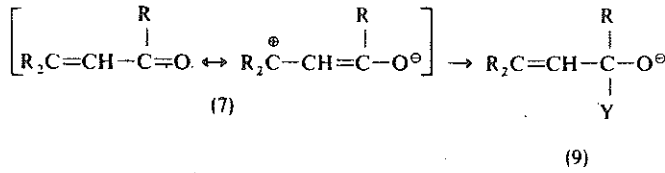


(6)

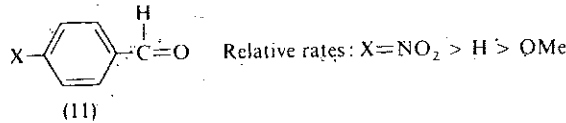
واستناداً إلى ذلك فمن المتوقع أن تنقص سرعة التفاعل إذا كانت الزمر المجاورة للزمر الكربونيلية مانحة للإلكترونات R ، وعلى العكس من ذلك تزداد سرعة التفاعل إذا كانت الزمر جاذبة للإلكترونات ، ويمكن وضع الترتيب التالي :



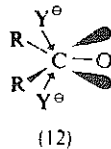
فعندما تحتوي الزمرة R على رابطة C = C أو حلقة بنزينية مترافقة مع الزمرة الكربونيلية (الانضمام 4,1- يمكن أن يتحقق هنا ، انظر الفقرة 7.6.3) تكون تفاعلات الانضمام أبطأ مما هي عليه الحال في حالة R المشبعة . ويرجع السبب في ذلك إلى فقدان الثبات الناجم عن عدم التوضع في المركبات الكربونيلية الأولية (7 و 8) عند حصول الانضمام (9 و 10) وفي الحالات الانتقالية السابقة له :



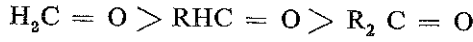
وتؤثر العوامل الفراغية والالكترونية ، في الأمثلة المذكورة سابقاً في سرعة التفاعل النسبية ، ويمكن رؤية تأثير العوامل الالكترونية وحدها في سلسلة المركبات التالية :



ولقد وجدنا عند دراسة التأثيرات الفراغية ، أن اقتراب النوكليوفيل من ذرة الكربون الكربونيلية يحتاج إلى طاقة أقل عندما يكون من أعلى المركب الايوني المسطح أو من أسفله . ومن المستحسن أن يحدث الاقتراب قليلاً من مؤخرة الذرة الكربونية (12) بسبب التداخل الكولومبي بين النوكليوفيل المقرب والكثافة الالكترونية العالية عند ذرة الأكسجين الكربونيلية :



إن إزدياد حجم الزمر R يبطنىء التفاعل لأن ذرة الكربون الهجينة sp^2 في المركب الكربونيلي الأصلي (الزاوية الرابطة $R - C - R \approx 120^\circ$) سوف تتحول إلى ذرة كربون هجينة sp^3 في الناتج - وفي الحالة الانتقالية السابقة له - (الزاوية الرابطة $R - C - R \approx 109^\circ$) وتصبح الزمر R أقرب إلى بعضها عند حدوث التفاعل ، أي أن الحالة الانتقالية تصبح أكثر إزدحاماً ، ويزداد مستوى طاقتها وتهبط سرعة التفاعل . ويتحدد الانخفاض في سرعة تفاعل المركبات التالية



بكل واحد من التأثيرات الفراغية والالكترونية . وكذلك يؤدي إزدياد حجم النوكليوفيل ، في حالة مركب كربونيلي معين ، إلى هبوط سرعة التفاعل للسبب نفسه . ودون النظر إلى التفاعلات مع النوكليوفيلات القوية مثل AlH_4^- (الفقرة 8.2.6.1) ، $MgBr^{\delta+} R^{\delta-}$ (الفقرة 8.4.1) فإن الكثير من الانضمامات إلى $C = O$ تكون عكوسة . وعموماً يمكن أن تكون العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل (k) مؤثرة أيضاً في وضع التوازن (K) بطريقة مشابهة ، ويرجع السبب في أن ذلك إلى الحالة الانتقالية ، من أجل تفاعلات الانضمام البسيطة ، ربما كانت مشابهة لناتج الانضمام أكثر من مشابهتها للمركب الكربونيلي الأصلي . ولذلك فإن K_s من أجل تشكل السيانو هيدرين (الفقرة 8.2.4) تعكس تأثير كل من العوامل الفراغية والالكترونية :

	K
$CH_3 CHO$	كبيرة جداً
$P - NO_2 C_6 H_4 CHO$	1420
$C_6 H_5 CHO$	210
$P - Me O C_6 H_4 CHO$	32
$CH_3 CO CH_2 CH_3$	38
$C_6 H_5 CO CH_3$	0.8
$C_6 H_5 CO C_6 H_5$	ضئيلة جداً

ويمكن ألا تتفاعل الكيتونات الشديدة الإعاقة ، مثل $Me_3 CCO CMe_3$ ، مطلقاً ، إلا عندما تكون النوكليوفيلات صغيرة جداً وعالية الفعالية . وتتأثر K ، من أجل مركب كربونيلي معين ، بحجم النوكليوفيل ، لذلك فإن قيمة K من أجل انضمام البيسلفيت ($S_2O_3^{2-}$ ، انظر الفقرة 8.2.5) إلى $(MeCH_2)_2 C = O$ هي فقط 4×10^{-4} ($K = 38$) من أجل انضمام HCN إلى $MeCOCH_2 Me$ المذكور سابقاً) . وتتأثر K أيضاً بطبيعة الرابطة المشكلة بين النوكليوفيل وذرة الكربون الكربونيلية ، كما هو ملاحظ من التركيز التوازني للناتج ، ويمكن ترتيب النوكليوفيلات على النحو التالي :

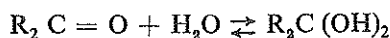


وستدرس ، في الفقرات التالية ، تفاعلات الانضمام الأكثر تميزاً دراسة ذات عناية أكبر ، وسوف تصنف تحت العناوين التالية : (a) الانضمام البسيط ، و (b) الانضمام / الحذف و (c) انضمام النوكليوفيلات الكربونية .

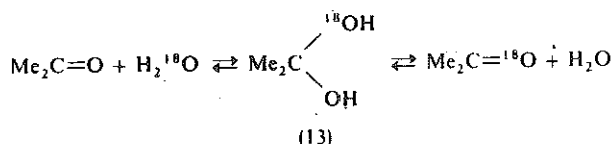
8.2 تفاعلات الانضمام البسيطة SIMPLE ADDITION REACTIONS

8.2.1 الإماهة Hydration

ينخفض الكثير من المركبات الكربونيلية لإماهة عكوسة في محلول مائي :

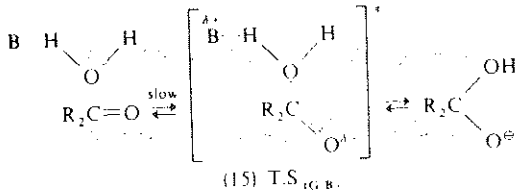
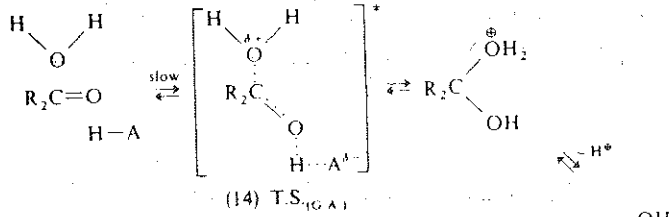


وتكون قيم K عند الدرجة 20° من أجل $Me_2C=O$, $MeHC=O$, $H_2C=O$ 2×10^3 ، 1,4 و 2×10^{-8} على الترتيب ، ويعكس هذا الترتيب تأثير ازدياد المنح الالكتروني ، وترى العكوسة في حالة $H_2C=O$ من (امكانية) تقطيره من محاليله المائية . وكذلك فإن التوازن التحريكي قائم فعلاً في حالة $Me_2C=O$ ، على الرغم من أن تركيز الهيدرات منخفض (اكتشف وجودها في مزائج فروزن Me_2CO/H_2O) ويمكن اكتشافه ، هذا التوازن باستخدام $H^{18}O$:



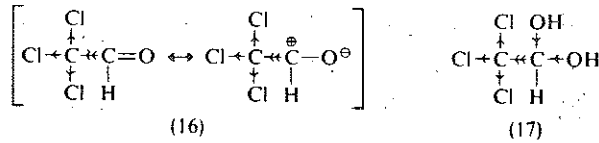
ويكون ارتباط ^{18}O مع الكيتون صعباً جداً في هذه الشروط أي عند $pH = 7$ ، ولكن بوجود آثار من الحمض أو الأساس فإن الارتباط يحدث بسرعة كبيرة [خلال الهيدرات (13)] . والشيء المهم الآن هو أن إماهة المركب الكربونيلي لا تؤثر في الانضمامات النوكليوفيلية غير العكوسة ولكنها قد تؤثر في وضع التوازن في تفاعلات الانضمام العكوسة ، وكذلك تؤثر في سرعة التفاعل لأن التركيز المجدي للمركب الكربونيلي الحر $[R_2C=O]$ سوف ينخفض .

ولقد وجد أن الإماهة حساسة لكل من الوساطة العامة الحمضية أو الوساطة العامة الأساسية (الفقرة 3.3) ، أي أن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن إما برتنة المركب الكربونيلي (الحمض العام 14) ، وإما تحويل H_2O إلى النوكليوفيل الأقوى OH^\ominus (الأساس العام 15) :

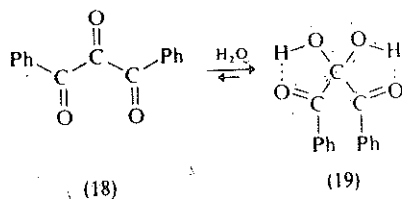


إن H_2CO بعكس Me_2CO يتميه تميهاً سهلاً جداً عند pH 7 ، مما يؤكد أن ذرة الكربون الكربونيلية الأكثر إيجابية فيه تخضع لهجوم H_2O دون حاجة إلى برتنة مسبقة لذرة الأكسجين الكربونيلية : وهو مع ذلك يتميه تميهاً ذا سرعة أكبر كثيراً من pH 4 أو 11 !! .

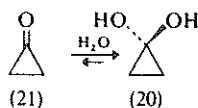
وبما أن المتبادلات المانحة للإلكترونات تثبط تشكل الهيدرات ، فإن المتبادلات الساحبة للإلكترونات تنشط تشكلها . ولذلك فإن K من أجل إمارة $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (16) تبلغ 2.7×10^4 . ويعطي هذا الألدريد (ثلاثي كلورو اتانال، الكلورال) فعلاً هيدرات بلورية قابلة للعزل (17) ، فلذرات الكلور شديدة السحب الإلكتروني وهي تقلل من ثبات المركب الكربونيلي الأصلي، لكنها تنشط تشكل الهيدرات :



ولكي تنقلب الهيدرات إلى المركب الكربونيلي الأصلي يجب أن تفقد OH^{\ominus} أو H_2O ، وهوشيء صعب في حالة وجود الزمر الساحبة للإلكترونات . كذلك تكون الزمر الكربونيلية مجدية في تثبيت الهيدرات ، ربما بسبب تشكل روابط هيدروجينية ، فمثلاً يتبلور دي فنيل بروبان تري أون (18) من الماء على شكل هيدرات (19) :



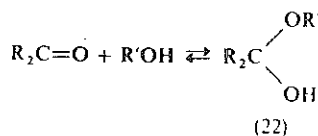
وكمثال آخر على الهيدرات السهلة العزل نذكر الهيدرات (20) الناتجة عن سيكلوبروبانون (21)



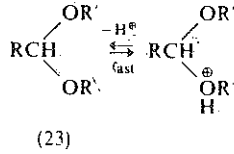
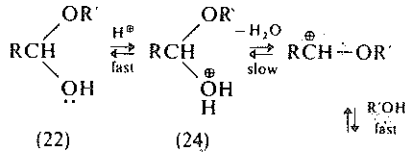
ويرجع الثبات في هذه الحالة إلى نقصان التوتر الزاوي عند الانتقال من المركب الكربونيلي (الزاوية الرباطية C—C—C تساوي 60° بالمقارنة مع القيمة العادية 120°) إلى الهيدرات (الزاوية الرباطية تساوي 60° ، بالمقارنة مع القيمة العادية 109°) .

8.2.2 الأغوال Alcohols

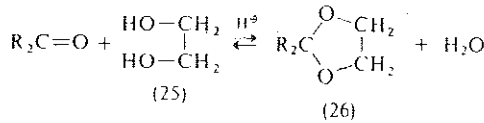
تفاعل الأغوال R'OH مع المركبات الكربونيلية ، تفاعلاً مشابهاً جداً لتشكيل الهيدرات ، وتعطي أستينات نصفية (22) :



وبما أن هذه التفاعلات تخضع للوساطة الحمضية العامة ، فإن التوازن يكون متزاحاً نحو الجهة اليمنى فقط في حالة الألدهيدات البسيطة . وقد أمكن عزل أستينات نصفية ثابتة من المركبات الكربونيلية الحاملة لزمرة ساحبة للإلكترونات مثل Br₃CCHO مع EtOH . ويتطلب تحويل الأستينال النصفى إلى أستينال كامل (23) وساطة حمضية نوعية (الفقرة 3.3) ، أي أن فقدان H₂O من (24) هو الخطوة المحددة للسرعة (S_N1 الفقرة 4.1) يلي ذلك هجوم نوكليو فيل-سريع يقوم به R'OH :

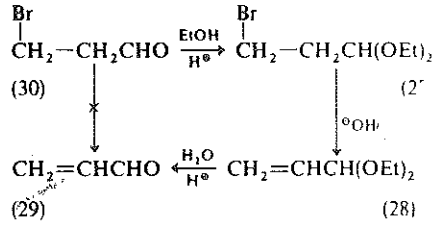


ولا يحدث هذا التفاعل حدوثاً عادياً مع الكيتونات ضمن هذه الشروط (أي مع الأغوال البسيطة). ولكن يمكن تحقيق تفاعل بين الكيتونات وبين 2,1- ديولات مثل (25) لتشكيل أستيالات حلقيّة (26):



ويعود السبب في أن التفاعل يجري مع (25) ولا يحدث مع الأغوال البسيطة R'OH إلى أن قيمة ΔS^\ddagger (أنظر الفقرة 2.1) من أجل الأول أكثر ملاءمة من قيمتها من أجل الأخير، حيث يكون هناك نقصان في عدد الجزيئات عند الذهاب من المواد الأولية إلى النواتج. إن الألدهيدات والكيتونات الأخرى التي يصعب تحويلها إلى أستيالات يمكن تحويلها باستخدام الأورتواسترات مثل HC(OEt)₃، ترى إيتوكسي ميثان (إثيل أورتوفورمات)، بوجود وسيط هو NH₄Cl.

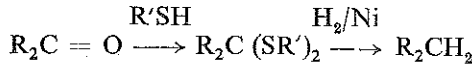
إن الأستيالة التي تحدث بوساطة حمضية تكون عكوسة ويتحدد وضع التوازن من أجل الدهيد معين بكميات R'OH و H₂O الموجودة. ولذلك يجري التشكل التحضيري للأستيال بوجود زيادة من R'OH ووسيط حمضي غير مائي مثل HCl الغازي، والأخير يزيح التوازن أيضاً بتحويله الماء المتحرر إلى أيون الهيدرونيوم (H₂O: → H₃O⁺). ويمكن أن تتأثر حلمهة الأستيال رجوعاً إلى المركب الكربونيلي الأصلي بالحموض الممددة، لكنها ليست حساسة للوساطة الأساسية - فلا يوجد هناك بروتون يمكن إزاحته من ذره الأوكسجين - مما يجعل الأستيالات زمراً مفيدة جداً لحماية الوظيفة C=O، الحساسة جداً لهجوم الأسس (أنظر الفقرة 8.4.4). وتسمح مثل هذه الحماية بحذف HBr، بوساطة أساسية من الأستيال (27) يلي ذلك حلمهة سهلة للأستيال غير المشبع الناتج (28) إلى مركب كربونيلي غير مشبع (29)، وقد لا يمكن إجراء هذا التفاعل مباشرة على برومو الدهيد (30) بسبب تبلمره بالأساس.



وتتمتع الاستيالات بصفات ثلاث مهمة تجعلها زمسراً مجدية في الحماية : فهي (a) سهلة الإدخال و (b) ترتبط بثبات عند اللزوم و (c) سهلة الإزاحة .

8.2.3 الثيولات Thiols

تتفاعل المركبات الكربونيلية مع الثيولات وتعطي ثيواسيتالات نصفية و ثيواسيتالات . ويحدث هذا التفاعل بصورة أسهل مما هو في حالة الأغوال ROH ، يعكس ذلك نوكليو فيلية الكبريت الكبيرة بالمقارنة مع الأكسجن الكائن في موقع مماثل . تقدم الثيواسيتالات حماية ، أفضل من الاستيالات لزمرة C=O لأنها ثابتة نسبياً تجاه الحموض الممددة . ولكن مع ذلك يمكن تفكيكها تفككاً سهلاً بـ $\text{HgCl}_2/\text{CdCO}_3$. وكذلك تخضع الثيواسيتالات لعملية نزع الكبريت بواسطة نيكل راني ، وهي لذلك تقدم طريقة اصطناعية مفيدة من أجل التحويل غير المباشر لـ $\text{CH}_2 \leftarrow \text{C} = \text{O}$:



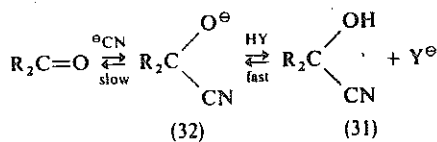
إن إجراء مثل هذا التحويل مباشرة صعب .

8.2.4 سيانيد الهيدروجين Hydrogen cyanide

على الرغم من أن انضمام HCN يعد تفاعلاً كاربانيونياً ، فإنه يعد كذلك متضمناً أنيونياً بسيطاً . وهو ذو أهمية عامة لأنه ، على الأغلب ، أول تفاعل عضوي وضعت أليته (لاورث 1903) . و HCN نفسه لا يعد نوكليو فيلاً ذا قوة كافية لمهاجمة C=O ، ولذلك يتطلب التفاعل معه وساطة أساسية من أجل تحويل HCN إلى نوكليو فيل أقوى هو CN^- ، ويخضع التفاعل عندئذ لقانون السرعة :

$$\text{السرعة} = k [\text{R}_2\text{C} = \text{O}] [\text{CN}^-]$$

إن انضمام CN^\ominus عكوس ، ويكون متزاحاً نحو المواد الأولية مالم يكن هناك مانع بروتوني يدفع التفاعل نحو الجهة اليمنى لأن التوازن المتضمن وجود سيانو هيدرين (31) أفضل عموماً من التوازن المتضمن الايون (32) :

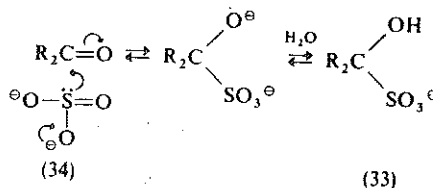


ويكون هجوم CN^\ominus بطيئاً (محددًا للسرعة) ، في حين أن انتقال البروتون من HCN أو من مذيب بروتوني مثل H_2O يكون سريعاً . هذا وقد أشير سابقاً إلى تأثير بنية المركب الكربونيلي في وضعية التوازن في تفاعل تشكل السيانو هيدرين (الفقرة 8.1) :

فهذا التفاعل يعد طريقة تحضيرية ، عند استخدام الألدهيدات والكيوتونات البسيطة الأليفاتية والحلقية ، ولكنه تفاعل ضعيف في حالة ArCOR ، ولا يحدث مطلقاً مع ArCOAr . في حالة ArCHO يمكن أن يكون التفاعل البتروني (الفقرة 8.4.9) منافساً لتشكيل السيانو هيدرين ، ومع $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ يمكن أن يكون الانضمام - 4,1 منافساً (الفقرة 7.6.3) .

8.2.5 البيسلفيت والأيونات الأخرى Bisulphite and other anions

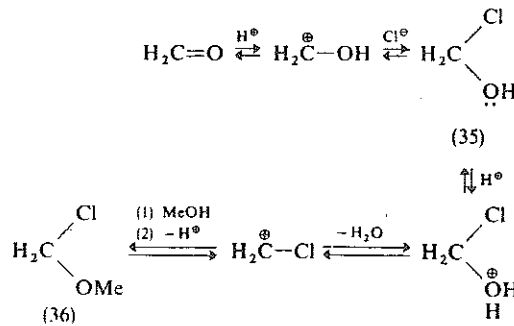
بعد التفاعل مع أيون البيسلفيت تفاعلاً أيونياً كلاسيكياً آخر ويعطي نواتج انضمام بلورية ، كانت بنيتها مثار جدل عنيف إلى أن تأكد العلماء من أنها فعلاً أملاح للحموض السلفونية (33) . ويعكس ذلك نوكليو فيلية الكبريت الكبيرة بالنسبة إلى الأوكسجين في الأيون المهاجم . ومن المؤكد تقريباً أن النوكليو فيل المجدي هو $\text{SO}_3^{2\ominus}$ (34) بدلاً من HSO_3^\ominus $\text{HO}^\ominus + \text{HSO}_3^\ominus \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2\ominus}$ ، فعلى الرغم من أن الأخير يكون موجوداً في حالة تركيز أعلى فإن الأول هو النوكليو فيل الأكثر فعالية :



ويكون الأيون المهاجم موجوداً في المحلول فلا تكون هناك حاجة إلى الوساطة الأساسية ، كما

أن SO_3^{2-} نوكليوفيل قوي فلا يتطلب المركب الكربونيلي تفعيلاً بالبرتنة ، وكذلك لا لزوم لوساطة حمضية . إن SO_3^{2-} نوكليوفيل كبير ولذلك تكون قيم K من أجل تشكل الناتج أصغر نسبياً مما هي عليه في حالة تشكل السيانوهيدرين ومن أجل المركب الكربونيلي نفسه (الفقرة 8.1) ، لذلك يكون تشكل مركب البيسلفيت من حيث التحضير مقتصرأً اقتصاراً فعلياً على الألدهيدات والمتيل كيتونات وبعض الكيتونات الحلقية . فمثل هذه المركبات الكربونيلية يمكن أن تفصل من المزائج بتحويلها إلى نواتج ببسلفيتية ثم تعزل هذه النواتج الأخيرة وتنقى وتفكك .

تعد الايونات الهاليدية نوكليوفيلات أيضاً تجاه الألدهيدات بوجود وساطة حمضية ، ولكن الناتج مثل مركب 1,1-هيدروكسي كلورو (35) يكون كثير عديم الثبات ، ويكون التوازن مزاحاً نحو المواد الأولية . وفي حالة محلول HCl في الغول ROH يكون التوازن أكثر ملاءمة ويمكن تحضير مركبات 1,1-الكوكسي كلورو بكميات وافرة مثل 1-كلورو -1-ميثوكسي-متان (36) ، α - كلورو متيل ايتير من CH_2O و MeOH (أنظر تشكل الاسيتال الفقرة 8.2.2) شريطة أن يتم تعديل مزيج التفاعل قبل محاولة عزل الناتج :



8.2.6 ايونات الهيدريد Hydride ions

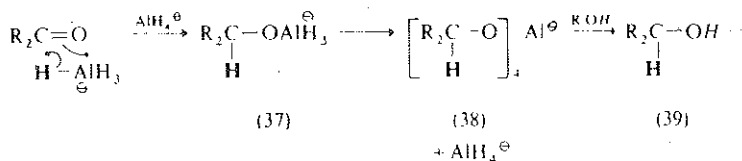
يمكن أن ترجع المركبات الكربونيلية غير المشبعة بالوساطة أينما كانت الرابطة غير المشبعة كربون-كربون (الفقرة 7.4.5) . ويصعب في هذه الحالة تحقيق الإرجاع الواسطي لـ $\text{C}=\text{O}$ عندما تكون الروابط $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}\equiv\text{C}$ و $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}\equiv\text{N}$ موجودة . ولكن يمكن تحقيق الإرجاع الانتقائي للزمرة $\text{C}=\text{O}$ بوجود الزمر الأخيرة ، بالمعدنات الهيدريدية المختلفة .

8.2.6.1 الايونات الهيدريدية المعدنية المعقدة $\text{Complex metal hydride ions}$

من بين أكثر هذه الايونات قوة يأتي هيدريد الألومنيوم والليثيوم $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$ ، الذي يرجع

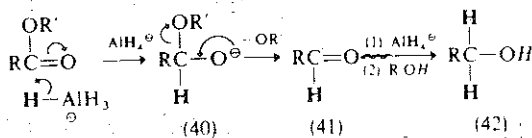
الزمرة C=O في الألدهيدات والكتيونات والحموض والاسترات والأميدات إلى CH₂ ، في حين أن الروابط C=C أو C≡C التي يمكن أن تكون موجودة في الجزئية ، تبقى دون مساس بها (ولكن الرابطة C=C المترافقة مع C=O تتأثر في بعض الأحيان) . والعامل المرجح المجدي هو AlH_4^\ominus الذي يقوم بمهمة مانح لأيون الهيدريد القوي H^\ominus ، وبما أن الأمر كذلك فإن الإرجاع لا يمكن أن يجري في مذيبات بروتونية مثل H_2O و ROH لأن الشبيء المفضل عند ذلك ، بالنسبة إلى AlH_4^\ominus ، هو اقتران البروتون . لذلك تستخدم الايرات ، التي يكون $\text{Li}^\oplus\text{AlH}_4^\ominus$ شديد الذوبان في عدد منها ، عموماً ، كمذيبات في مثل هذه التفاعلات .

ويعطي النوكليوفيل AlH_4^\ominus أيون الهيدريد H^\ominus ، بشكل غير عكوس ، إلى ذرة الكربون بينما يرتبط الجزء المتبقي AlH_3 مع ذرة الأكسجين ليشكل (37) :



وتتزع البروتونات من (37) ويشكل (38) و AlH_4^\ominus الذي يعتقد أنه القسيمة الوحيدة الموجودة حقيقة في عملية المنح الهيدريدي . ويتحول بعد ذلك المعقد (38) ، عند المعالجة بمذيب بروتوني ، إلى الناتج الغولي (39) : ولذلك فإن واحدة من ذرتي الـ H في (39) تكون مقدمة من AlH_4^\ominus بينما يقدم R'OH الذرة الأخرى .

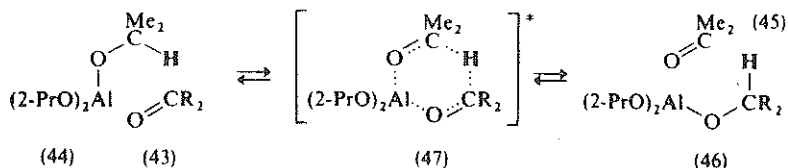
وتميل أملاح الليثيوم $\text{RCO}_2^\ominus \text{Li}^\oplus$ ، عند إرجاع الحموض ، إلى الانفصال عن المحلول الايتري ، وتجعل الإرجاع متعزراً ، ويمكن تجنب ذلك بتحويل الحمض ، في البدء ، إلى استر مثيلي أو اتيلي بسيط ، فعند إرجاع المركب الأخير ، يعطي الهجوم النوكليوفيلي الأولي الذي يقوم به AlH_4^\ominus تفاعل انضمام / وحذف - وتكون OR' في (40) زمرة مغادرة جيدة ، يلي ذلك هجوم عادي - كما هو مشروح سابقاً - على المركب الكربونيلي الناتج (41) يؤدي إلى تشكل الغول الأولي (42) :



وهناك معتمد معدني هيدريدي أقل قوة من $\text{Li}^{\oplus}\text{AlH}_4^{\ominus}$ هو $\text{Na}^{\oplus}\text{BH}_4^{\ominus}$ ، يرجع الألدهيدات والكيتونات فقط ، ولا يهاجم مشتقات الحموض الكربوكسيلية ، وهو كذلك لا يهاجم $\text{Li}^{\oplus}\text{AlH}_4^{\ominus}$ - الزمرة NO_2 أو $\text{C}\equiv\text{N}$ الموجودة في المركب نفسه ويمتاز الكاشف الأخير بانحلاله في المذيبات الكربوكسيلية وتلك ميزة عظيمة . أخيراً ثمة مجموعة واسعة من الكواشف الأخرى من الشكل MH_4^{\ominus} و $\text{MH}_3\text{OR}^{\ominus}$ و $\text{MH}_2(\text{OR})_2^{\ominus}$ التي تطورت في الأزمنة الأخيرة ، ترتبط فعاليتها النسبية بنوكليوفيلية وحجم MH_4^{\ominus} .

8.2.6.2 تفاعل ميروين - بوندورف Merwien - Ponndorf reaction

يمكن أن ترجع الكيتونات بانتقال الهيدريد من الكربون إلى ذرة الكربون الكربونيلية ، ويتم التفاعل في هذه الحالة بصورة عكوسة . وكمثال كلاسيكي على ذلك نذكر إرجاع الكيتونات (43) بـ $\text{Al}(\text{OCHMe})_3$ (44) بوجود البروبان-2 - أول حيث يتحقق التوازن التالي :



البروبانون (45) هو المكون الأخفض غلياناً في الجملة ، ويمكن أن يتزاح التوازن جذرياً نحو الجهة اليمنى بتقطيره بتقطيراً مستمراً .

وتستخدم زيادة من البروبان-2- ول لتتفاعل مع Al ألكوكسيد الناتج (46) لتحرير ناتج الإرجاع المطلوب R_2CHOH . وهنا أيضاً تقدم ذرة هيدروجين واحدة بالانتقال الهيدريدي بينما تقدم الذرة الأخرى من المذيب الهيدروكسيلي . وبسبب الطبيعة النوعية للتوازن والطريقة التي يتحقق بها ، فإن الإرجاع لا يصيب أية زمرة أخرى موجودة في الكيتون الأصلي .

ولقد تم التأكد من حدوث هذا الانتقال الهيدريدي النوعي من الكربون إلى الكربون باستخدام $\text{Al}(\text{Me}_2\text{CDO})_3$ موشوم ، فأدى ذلك إلى تشكيل R_2CDOH . ويحدث التفاعل ، كما يبدو ، خلال حالة انتقالية حلقية (47) ، على الرغم من أنه في بعض الحالات يلاحظ دخول جزئيتين من الألكوكسيد - واحدة لنقل ايون الهيدريد والأخرى لتتعد مع ذرة الأكسجين الكربونيلية . والتفاعل الآن قد نسخ بسبب استخدام الإرجاع بـ MH_4^{\ominus} ، ولكن يمكن في بعض الحالات الاستفادة

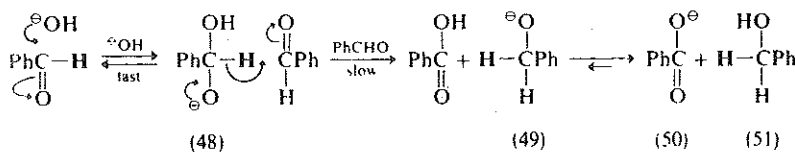
من التفاعل العكسي (الأكسدة) باستخدام $Al(OCMe_3)_3$ وسطياً وباستعمال زيادة كبيرة من البروبانول لتحريك التوازن نحو الجهة اليسرى :

8.2.6.3 تفاعلات كاننيزارو Cannizzaro reaction

يتضمن هذا التفاعل انتقال هيدريد من جزيئة الدهيد مثل $HCHO$ أو R_3CHO أو $ArCHO$ إلى جزيئة أخرى إما من الألدريد نفسه (disproportionation) وإما من ألدريد آخر (كاننيزارو متصلب). ويحتاج التفاعل إلى أسس قوية ويكون قانون السرعة ، في حالة $PhCHO$ وارداً على النحو التالي :

$$\text{السرعة} = k [PhCHO]^2 [^{\ominus}OH]$$

يعتقد أن التفاعل يتبع المسار التالي :



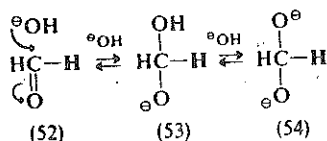
ويعطي انضمام $^{\ominus}OH$ ، السريع والعكوس ، إلى $PhCHO$ المانح الكامن للهيدريد (48) ، يلي ذلك الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وهي انتقال الهيدريد إلى الذرة الكربونية الكربونيلية (49) في جزيئة أخرى من $PhCHO$. وينتهي التفاعل بتبادل بروتوني سريع وتشكل الزوج (50) و (51) الأكثر ثباتاً وهكذا تحدث أكسدة / إرجاع متبادلة بين جزيئتين من الألدريد وتعطي جزيئة من أنيون الكربوكسيلات (50) وجزيئة من الغول الأولي (51) :

لقد تم التأكد من الانتقال المباشر للهيدريد من الكربون إلى الكربون بإجراء التفاعل في D_2O : فلم يلاحظ أي وجود لـ D في الزمرة CH_2 في (51) ، فلو كان H^{\ominus} حرّاً لتوازن مع المذيب D_2O :

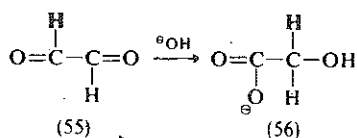
ولدخل D في (51) في الأسس القوية جداً ، ويقرب قانون السرعة ، في حالة HCHO (52) من الشكل التالي :

$$\text{السرعة} = k (\text{HCHO})^2 [\text{OH}^\ominus]^2$$

يتلاءم ذلك مع انتقال البروتون الثاني من الجزيئات (53) ، المقابلة لـ (48) وتشكل الذي أنيون (54) . ومن الواضح أن (54) أقوى منحهً للهيدريد بكثير من (53) أو (48) :



وتخضع بعض الـديدهيدات الملائمة لانتقال هيدريدي بين جزيئي ، كما هي الحال في حالة تفاعل كاننيزارو ، في حالة إيتان-1 ، 2- ديال (55 ، غليوكسال) الذي يعطي هيدروكسي إيتانوات أنيون (غليكولات ، 56) :



ويكون قانون السرعة في هذه الحالة ، كما هو متوقع أيضاً على الشكل التالي :

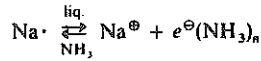
$$\text{السرعة} = k [\text{OH}^\ominus \text{CCHO}] [\text{OH}^\ominus]$$

ولا تخضع الألددهيدات الملائكة لذرات H عند الذرة الكربونية المجاورة للزمرة CHO (ذرة الكربون α-) لتفاعل كاننيزارو بوجود الأسس . بل على العكس من ذلك فهي تخضع للتفاعل الألدولي (الفقرة 8.4.4) الذي يكون أسرع كثيراً في هذه الحالة .

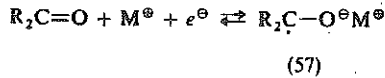
8.2.7 الالكترونات Electrons

تستطيع ذرات عدد من المعادن القوية الكهربية مثل Na و K ، وفي شروط ملائمة ، أن

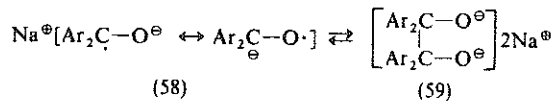
تعطي الكترولونات منحلّة في المحلول :



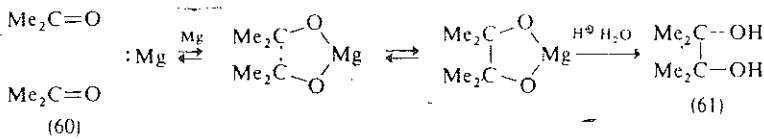
ويمكن أن تقوم هذه الالكترولونات بمهمة الكترولوفيلات فننضم إلى ذرة الكربون الكربونيلية في الزمرة C=O لتعطي انيون راديكال (57) ، الذي غالباً ما يكون على شكل زوج أيوني مع الكاتيون المعدني ، M[⊕] :



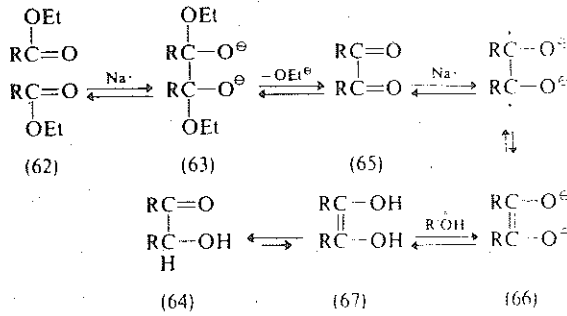
لذلك فإنه إذا ما حل الـ Na ، بغياب الهواء ، في المحاليل الإيثرية للكيتونات العطرية ، يلاحظ ظهور لون أزرق ، يعزى إلى وجود جزيئات غير متموضعة (58) (يشمل عدم التموضع الـ Ar والـ C=O) من كتيلات الصوديوم ،



ويكون المركب الأخير في توازن مع ديمره (59) - دي أنيون 2,1- ديول أو البيناكول . وفي شروط ملائمة ، تؤدي إضافة مانح بروتوني مثل ROH إلى تشكل البيناكول نفسه. وتم العملية بصورة أفضل في حالة الكيتونات العطرية مما في حالة الكيتونات الأليفاتية ، ولكن البروبانون (60) يمكن أن يتحول تحولاً سريعاً بالمغزنيوم إلى 3,2- ثنائي مثيل بوتان 3,2- ديول (61) أي إلى ما يدعى بالبيناكول :



ويحدث انضمام الكترولوني نوكلوفيلي مماثل إلى ذرة الكربون الكربونيلية في الاسترات (62) ، في مذيبات مثل الكسيلين . لكن الذي أنيونات الديميرسة الناتجة (63) في هذه الحالة تختلف عن (59) بأنها تمتلك زمراً مغادرة جيدة مثل OEt[⊖] ، وتكون المحصلة النهائية للتفاعل تكاثف أسيلوثيني :

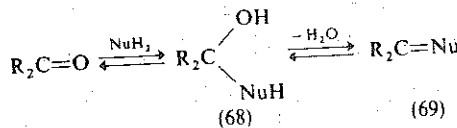


يكون الناتج النهائي إذن 1 - هيدروكسي كيتون ، الذي مري ، أو الأسيلوين (64) . ويحدث التفاعل كما يبدو خلال 2,1 - دي كيتون (65) الذي يستطيع أيضاً أن يستقبل الكترولونات أخرى من الصوديوم ويكون الناتج الأخير ، في الكسيلين ، ملح الصوديوم لـ (66) . ولكن إضافة R'OH تسبب برتنة تعطي 2,1 - ثنائي ديول (67) ، والأسيلوين النهائي (64) ماهو الا التتومير الأكثر ثباتاً لـ (67) . وهذا التفاعل ذو أهمية تحضيرية كبيرة في تخلق الاسترات ذات السلسلة الطويلة ، لـ EtO₂C (CH₂)_nCO₂ Et ، وعند اصطناع هيدروكسي كيتونات ذات حلقة ضخمة . يكون مردود التفاعل جيداً 60 - 95 % في المجال n = 8 - 18 أي من أجل الحلقات ذات الأضلاع 10 - 20 على التوالي .

8.3 تفاعلات الانضمام / الحذف

ADDITION ELIMINATION REACTIONS

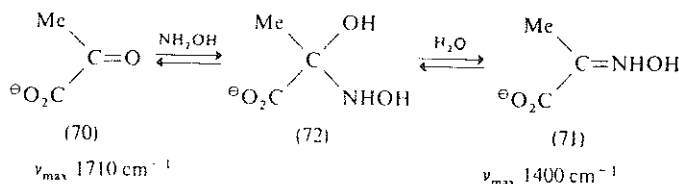
ثمة عدد من الانضمامات النوكلية فيلية إلى C=O يبقى فيها بروتون حمضي عندالنوكلية فيل ثمة المنضم (68) ، يصبح الحذف ممكناً ، في هذه الحالة ، وتكون المحصلة النهائية استبدال (69) :



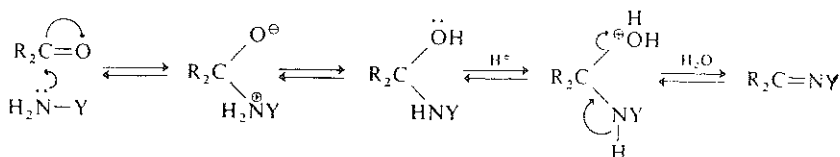
والأمثلة الأكثر شيوعاً على ذلك هي تلك التي تم باستخدام مشتقات الـ NH₃ ، ولاسيما HONH₂ و NH₂CONH NH₂ و PhNH NH₂ .. الخ ، التي استخدمت منذ مدة طويلة لتحويل المركبات الكربونيلية السائلة إلى مشتقات صلبة يسهل تمييزها .

8.3.1 مشتقات الـ NH_2 Derivatives of

إذا ماتمت مراقبة التفاعل ، عند pH7 ، بين أنيون البيروقات (70) والهيدروكسيل أمين NH_2OH ، بطيف الأشعة مادون الحمراء فإن الامتصاص المميز لـ $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\max} 1710 \text{ cm}^{-1}$) - في المادة الأولية 70 - ينحفي تماماً قبل أن يظهر الامتصاص المميز لـ $\text{C}=\text{N}$ ($\nu_{\max} 1400 \text{ cm}^{-1}$) في الأوكسيم الناتج (71) . ومن الواضح أن مركباً وسطياً يجب أن يتشكل ، ويكون لبنيته الشكل (72) أو شيئاً ما يشبه هذه البنية العامة [قارن مع (68) سابقاً] :



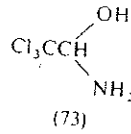
لقد وجد أن زيادة حموضة مزيج التفاعل تؤدي إلى نقصان سرعة اختفاء امتصاص $\text{C}=\text{O}$ - ويتحول NH_2OH إلى $\text{HN}^+\text{H}_2\text{OH}$ ، غير النوكليوفيلي - وتؤدي كذلك إلى زيادة سرعة ظهور امتصاص $\text{C}=\text{N}$ زيادة ملموسة جداً وتزداد سرعة نزع الماء بواسطة حمضية من (72) ← (71) . ويتلاءم ماسبق مع مسار للتفاعل مستمد من الشكل العام التالي :



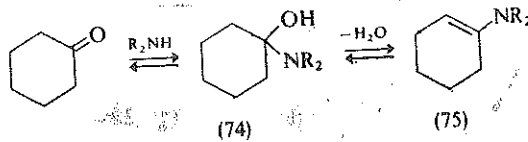
ولا تحتاج النوكليوفيلات القوية مثل NH_2OH ($\text{Y} = \text{OH}$) إلى وساطة من أجل انضمامها إلى $\text{C}=\text{O}$ ، ولكن الضعيفة منها مثل $(\text{Y} = \text{PhNH})\text{PhNHNH}_2$ و $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2$ غالباً ما تتطلب وساطة حمضية لتفعيل الزمرة $\text{C}=\text{O}$ (انظر بداية الفصل 8) . وتكون خطوة الانضمام الأولى ، أي خطوة نزع الماء محددة لسرعة التفاعل وذلك حسب pH المحلول . فإذا كانت pH معتدلة أو قلوية . كان نزع الماء ، مثلاً (72) ← (71) بطيئاً ومحدداً للسرعة (أنظر ماسبق) ، في حين أنه عندما تكون pH أكثر حموضة فسيكون الانضمام الأولي للنوكليوفيل ، مثلاً ، (70) ← (72) عموماً بطيئاً وهو المحدد لسرعة التفاعل . ومن الواضح أنه لما سبق أهمية تحضيرية كبيرة ، وكذلك فإنه من الواضح أن تشكل مثل هذه المشتقات من المركبات الكربونيلية يحتاج إلى pH مثالية

ترتبط قيمتها بطبيعة المركب الكربونيلي وبالمشتق النشادري المستخدم ، ولذلك وجد أنه من أجل تشكل أوكسيم من بروبانون ، Me_2CO أن pH المثالية تبلغ ≈ 4.5 .

يعطي النشادر نفسه إيمينات $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$ ، مع المركبات الكربونيلية . إلا أن هذه المشتقات غير ثابتة بل تتفاعل مع بعضها بعضاً لتشكل بوليمرات مختلفة الحجم . فقد وجد أن ألدهيد أمونياز مؤلف من تري مرات حلقيية مميحة . ولكن في حالة الألدهيدات الحاملة لمتبادلات ساحبة للالكترونات قوية يمكن عزل ناتج انضمام النشادر البسيط [73 ، أنظر (72) الهيدرات الفقرة 8.2.1 ، الاستاتالات النصفية ، الفقرة 8.2.2)] :



وفي حالة وجود RNH_2 تكون النواتج أيضاً إيمينات ، وهي أيضاً غير ثابتة مالم يكن واحد من المتبادلات عند الذرة الكربونية الكربونيلية عطرياً، مثلاً $\text{ArCH}=\text{NR}$ وتعرف النواتج الثابتة عندئذ بأسس شيف . وعند استخدام R_2NH لا يفقد ناتج الانضمام (74) الماء بالطريقة العادية . وقد أمكن عزل بعض هذه القسيمات التي لم تكن قوية الثبات . ومهما يكن فإنه إذا كان في ناتج الانضمام أية ذرات $\alpha\text{-H}$ فإنه يمكن جعل نزع الماء يحدث حدوثاً مختلفاً فيعطي إنامين (75) :



والانامينات ذات أهمية بالغة كمركبات وسطية في الاصطناع .

8.4 الانضمامات النوكليوفيلية الكربونية

CARBON NUCLEOPHILE ADDITIONS

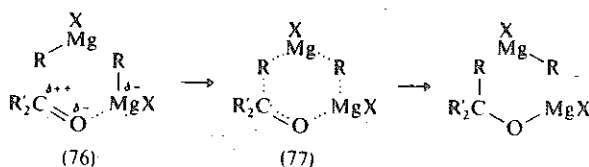
عند مناقشة هذه المجموعة من التفاعلات لانميز بين الانضمامات البسيطة وتلك التي تحدث على شكل انضمام / حذف . فقد عدت مع بعضها مجموعة وحدها ، لأنها كلها تؤدي إلى تشكل روابط كربون - كربون ولبعض هذه التفاعلات أهمية كبيرة واستخدامات كثيرة في الكيمياء

العضوية الاصطناعية . وقبل مناقشة تفاعلات الكاربأنيونات ، بصورة عامة ، سنذكر أولاً انضمامين نوكليو فيليين كربونيين آخرين .

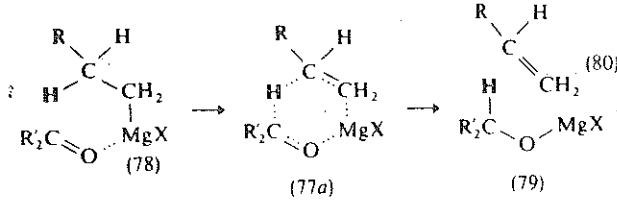
8.4.1 كواشف غرينيارد Grignard reagents

ما تزال البنية الفعلية لكواشف غرينيارد - التي تكتب عادة على الشكل $RMgX$ - مثاراً لبعض الجدل . وكما يبدو فإن بنية هذه الكواشف ترتبط بطبيعة الزمرة R وبالمذيب المنحلة فيه أو التي كانت منحلة فيه . فطيف الطنين المغناطيسي النووي (n.m.r) لـ $MeMgBr$ في Et_2O يشير إلى أنه يكون موجوداً بدرجة كبيرة على الشكل $MgMe_2 + MgBr_2$ ، في حين أن قياسات أشعة $X-$ على بلورات من $PhMgBr$ عزلت من محلول Et_2O تشير إلى أن المركب السابق يملك التركيب $PhMgBr \cdot 2 Et_2O$ ، وتكون المرتبطات الأربعة مرتبة على شكل رباعي الوجوه حول ذرة Mg . ومهما تكن التفاصيل فإن كواشف غرينيارد يمكن أن تعد مصادراً للكربون المستقطب سلباً أي $\delta^- RMg X \delta^+$

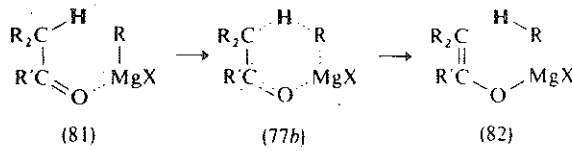
وثمة شواهد تدل على أن ذرة الـ Mg في كواشف غرينيارد تكون متعقدة مع ذرة الأوكسجين الكربونيلية (76) ، وكذلك وجد أن جزيئين من $RMgX$ ، على الأقل في بعض الحالات ، تكونان مشتركين في تفاعل الانضمام . ويتم ذلك كما يبدو خلال حالة انتقالية حلقية مثل (77) :



ويمكن النظر إلى جزيئة $RMgX$ الثانية ، على أنها وسيط من حمض لويس الذي يزيد من الاستقطاب الايجابي للذرة الكربون الكربونيلية خلال تعقدها مع الأوكسجين . فقد وجد عملياً أن إضافة بعض حموض لويس مثل $MgBr_2$ تزيد فعلاً سرعة انضمامات غرينيارد ولذا يستغرب أن تكون التفاصيل الموثوقة عن آلية انضمام غرينيارد إلى الـ $C=O$ ضئيلة بالنسبة إلى تفاعل معروف جيداً . ومهما يكن من أمر فإنه يمكن اعتماد مسارات تشبه مشابهة المسار المذكور سابقاً لشرح الملاحظتين المهمتين التاليتين (a) كواشف غرينيارد الحاوية ذرات هيدروجين عند الذرة الكربونية β - $(RCH_2CH_2MgX, 78)$ تميل إلى إرجاع $C=O \leftarrow CHO(79)$ وتتحول هي نفسها في أثناء العملية إلى الكنات (80) (ويحدث انتقال H بدلاً من RCH_2CH_2) :



(b) الكيتونات المعاقفة فراغياً والتي تملك ذرات H عند الذرات الكربونية α - (81) تتحول إلى إنولاتها (82) بينما يجرّج كاشف غرينيارد RMgX من العملية على شكل RH :

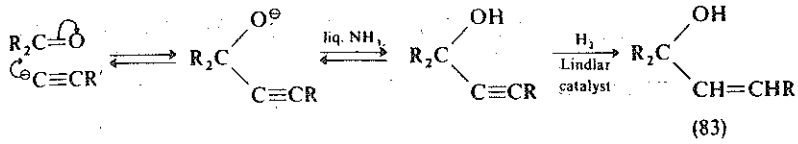


تعد كواشف غرينيارد نوكليو فيلات قوية ، وغالباً ما يكون تفاعل الانضمام غير عكوس (أنظر الانضمام المترافق إلى $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ الذي درس سابقاً في الفقرة 7.6.3) . وتكون النواتج الأولية لانضمامات غرينيارد أغوالاً ، إلا أنه ينبغي التأكيد على أن الفائدة العظمى لانضمامات غرينيارد والانضمامات الشبيهة بها ، إلى $\text{C}=\text{O}$ ترجع إلى أنها تعد طريقة عامة لربط الزمر المختلفة من الذرات الكربونية ببعضها بعضاً . فالنواتج الغولية الأولية يمكن تحويلها بمجموعة واسعة من التفاعلات . كما أن مركبات التوتياء العضوية التي استخدمت قديماً في تفاعلات مماثلة ، قد طردت تماماً تقريباً بكواشف غرينيارد . كما أن كواشف غرينيارد تطرد الآن بالكيلات وأريلات الليثيوم ، و RLi و AlLi . وهذه الكواشف الأخيرة تعطي نواتج انضمام طبيعية مع الكيتونات المعاقفة فراغياً أكثر مما تفعل كواشف غرينيارد، وكذلك تعطي انضمام -1 ، 2 أكثر وانضمام -1 ، 4 أقل من كواشف غرينيارد مع $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$.

8.4.2 انيونات الأستيليد Acetylide anions

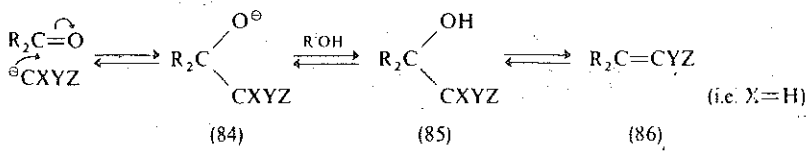
من المعروف أن الاستلينات $\text{RC}\equiv\text{CH}$ و $\text{HC}\equiv\text{CH}$ حمضية ويمكن تحويلها بالأسس القوية مثل NH_2^- في النشادر السائل ، إلى الانيونات المقابلة (الفقرة 10.1) ، التي تعد نوكليو فيلات أقوى قليلاً من CN^- . وعلى الرغم من أن هذه التقسيمات ، مثلاً $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ ، تعد كاربأنيونات واضحة ، فإنها تعالج من حيث هي مجموعة منفصلة لأنها تكون على عكس المجموعة التي ستدرس بعد قليل فهي لا تحتاج إلى تثبيت بالزمر الساحبة للإلكترونات مثل $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}\equiv\text{N}$ و NO_2

..... الخ . وهكذا نحصل على مجموعة مفيدة من الذرات الكربونية التي يمكن ضمها إلى الزمرة الكربونية $C=O$ وللتفاعل أهمية اصطناعية خاصة إذ إن الرابطة $C \equiv C$ الموجودة يمكن تحويلها بمجموعة واسعة من الطرائق ، فمثلاً يمكن إرجاعها إلى الالكينات (83) بالـ H_2 بوجود وسيط ليندلار (أنظر الفقرة 7.4.5) :



8.4.3 الكاربانيونات (نظرة عامة) Carbanions (general)

تم هذه التفاعلات ، عموماً ، بوجود وساطة أساسية ، لأن إزاحة بروتون من HCXYZ ضروري لتشكيل الكاربانيون $^\ominus\text{CXYZ}$ ، الذي يعد نوكليو فيلاً مجدداً ، وينبغي أن يكون واحداً أو أكثر من X أو Y أو Z ساحباً للإلكترونات لتثبيت الكاربانيون السابق . ويلتقط ناتج الإنضمام الأولي (84) ، بروتوناً من المذيب (و غالباً ما يكون H_2O أو ROH) ويعطي ناتج الإنضمام البسيط (85) . ويرتبط نزع الماء اللاحق من المركب السابق وتشكيل المركب (86) بوجود ذرة H عند الذرة الكربونية α - أي أن يكون X أو Y أو $H=Z$. وكذلك يرتبط بكون الرابطة $C=C$ في الناتج مترافقة أو غير مترافقة مع روابط مثل $C=C$ أو $C=O$:

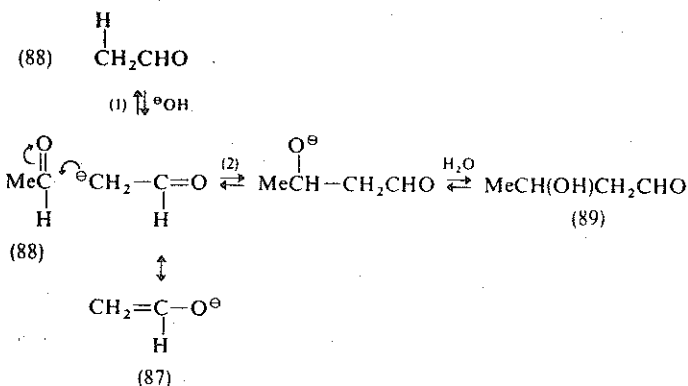


غالباً ما يكون تشكل الرابطة (كربون - كربون) (84 ←) عكوساً والخطوة التالية - مثل نزع الماء - قد تكون ضرورية لإزاحة التوازن . وتختلف التفاعلات الكثيرة التي سيمر ذكرها عن بعضها بطبيعة المركب الكربونيلي (الدهيد أو كيتون أو استر الخ) فقط وبنوع الكاربانيون المستخدم .

8.4.4 التفاعلات الألدولية Aldol reactions

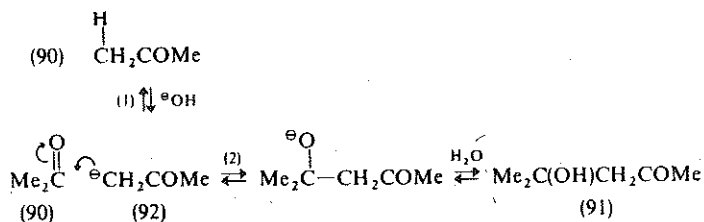
ينضم في هذا التفاعل ، الكاربانيون (87) الناتج بتأثير أساس (يكون عادة OH^\ominus) في ذرة α -H

في جزيئة مركب كاربونيلى (88) ، إلى جزيئة أخرى منه (88) ليعطي مركب β - هيدروكسي كاربونيلى . وهكذا من الايتانال ، CH_3CHO ، ينتج 3- هيدروكسي بوتانال (89) - وهو الألدول نفسه :

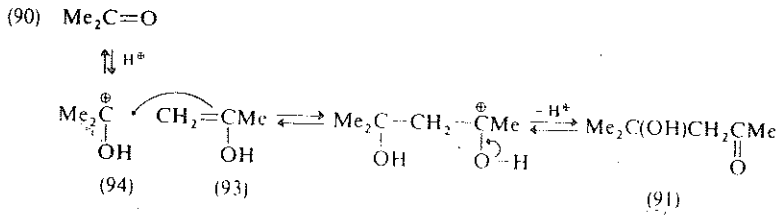


ويكون التوازن ، في حالة CH_3COH ، منزاحاً نحو الجهة اليمنى أي إلى جهة الألدول . ويكون التفاعل الحاصل في الخطوة (2) والتفاعل العكسي في الخطوة (1) متنافسين على الكاربانيون (87) . كما لا يؤدي إجراء التفاعل في D_2O إلى ارتباط أي ديريوم إلى الزمرة CH_3 ، التي تبقى دون تغير كما كانت في الايتانال ، وكذلك تكون حالة الخطوة (2) فهي أسرع كثيراً من التفاعل العكسي في الخطوة (1) مما يجعل الخطوة (1) عملياً غير عكوسة .

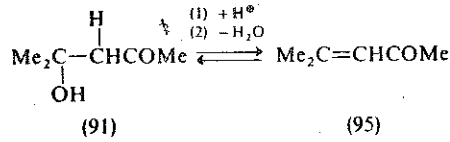
ويكون التوازن في حالة الكيتونات ، وإن كانت بسيطة ، منزاحاً جداً نحو الجهة اليسرى . ففي حالة البروبانون (90) يكون الناتج (91) $\approx 2\%$ فقط - يعكس ذلك صعوبة هجوم الكاربانيون (92) على ذرة الكربون الكربونيلية الكيتونية (90) بالمقارنة مع هجومه على ذرة الكربون الكربونيلية الألهيدية (88) :



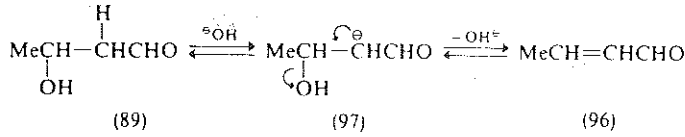
ولذلك وجد أن إجراء التفاعل ، في حالة البروبانون (90) ، في D_2O يؤدي إلى ارتباط الديتريوم .
 بالزمرة CH_3 الكائنة في البروبانون ، إن الخطوة (2) لم تعد سريعة بالمقارنة مع التفاعل العكسي في
 الخطوة (1) . ويمكن ، على كل حال ، جعل التفاعل من أجل (91) تحضيراً وذلك بعملية تقطير
 وشفط مستمرة في جهاز سوكسلت : ويحقق التوازن في البروبانون الساخن على $Ba(OH)_2$ الصلب
 (وهو وسيط أساسي) ، ثم يشفط المزيج المتوازن [الحاوي % 2 \approx من (91)] . ويقطر الآن هذا
 المزيج فينتقطر فقط البروبانون (الذي تبلغ درجة غليانه $56^\circ C$) الذي يعاد ثانية إلى الـ $Ba(OH)_2$. أما
 الـ % 2 \approx من 2- ميثيل - 2 - هيدروكسي ببتان - 4 - ون (غول دي اسيتون ، 91 ، ن . غ .
 $164^\circ C$) فيبقى في الدورق . وتضيف عملية شفط ثانية مقدار % 2 \approx من (91) المتوازن إلى
 الـ % 2 الأولى ، وهكذا حتى يحدث التحويل الكامل تقريباً (90) \leftarrow (91) . ويمكن إنجاز هذه
 التفاعلات الألدولية الضعيفة إنجازاً أكثر سهولة بوجود وسطاء حمضية . وينشط الحمض تشكل
 تركيز وافر من الشكل الإنولي (93) ، للبروبانون (90) مثلاً ، الذي يخضع لهجوم جزيئة أخرى
 مبرتنة من المركب الكربونيلي - كربونيوم ايون (94) :



يخضع الغول التالي (91) ، في شروط حمضية ، دوماً تقريباً لعملية نزع الماء بوساطة حمضية
 (أنظر الفقرة 9.1) ويعطي الكيتون غير المشبع β,α -4- ميثيل بنت - 3 - ن - 2 - أون (أكسيد
 المزيل 95) :

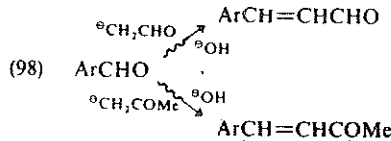


ويمكن أيضاً نزع الماء من الألدولات بتأثير الأسس ، فمثلاً ينزع الماء من الألدول نفسه (89)
 ويتشكل بوت - 2 - نال (كروتون الدهيد 96) :



إن عملية نزع الماء بواسطة أساسية عملية غير طبيعية وحدوثها ناجم عن الحقيقتين التاليتين : (a) إحتواء (89) على ذرات $\alpha - \text{H}$ يمكن إزاحتها بأساس حيث ينتج تركيز واغر من الكاربانيون (97) ، (b) إمتلاك الكاربانيون الأخير زمرة مغادرة جيدة $-\text{OH}^-$ عند ذرة الكربون β المجاورة . وبسبب إمكانية مثل هذا الحذف ينزاح التوازن نحو الجهة اليمنى في عدد من التفاعلات الألدولية البسيطة ، التي لولا ذلك الحذف لكان التوازن فيها منزاحاً كثيراً نحو الجهة اليسرى ، ومن المهم أن نتذكر أن العملية كلها - أي الانضمام الألدولي + نزع الماء - تكون عكوسة ، أي (88) \rightleftharpoons (96) ، وأن المركبات الكربونيلية غير المشبعة β, α تنشطر بالأسس تحت شروط ملائمة . كما يبقى (96) الدهيداً ويمكن أن يخضع لانضمام كاربانيوني آخر يليه نزع الماء وهكذا ... وهذا هو السبب في تشكل بوليمرات ذات وزن جزيئي منخفض عند تسخين الألدهيدات الأليفاتية البسيطة مع محلول مائي من NaOH : يلزم للوقوف عند المرحلة الألدولية إضافة بعض المركبات مثل K_2CO_3 .

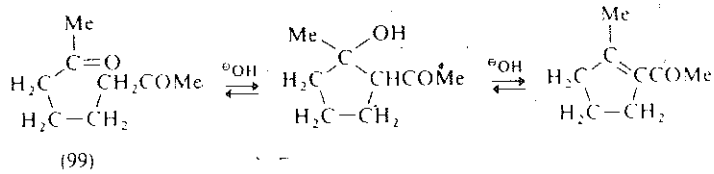
ولا تكون التكاثرات الألدولية المتصالبة ، في حالة الدهيدين مختلفين (أو مركبات كربونيلية أخرى ملائمة) يملك $\alpha - \text{H}$ ، ذات قيمة تحضيرية عادة ، بسبب تشكل مزيج من أربعة نواتج مختلفة ، لكن قد يكون لها فائدة اصطناعية ، عندما يكون أحد الألدهيدين غير حاو $\alpha - \text{H}$ ، لذا يستطيع عندئذ القيام فقط بمهمة مستقبل للكربانيون . ونذكر مثلاً على ذلك تكاثر كلايزن - شميت بين الألدهيدات العطرية (98) و الألدهيدات الأليفاتية البسيطة أو الكيتونات (عادة المتيل كيتونات) بوجود محلول مائي تركيز % 10 من KOH (يحدث نزع الماء دائماً بعد انضمام الكاربانيون ضمن هذه الشروط) :



تبطيء الزمر الساحية للالكترونات التفاعل ، كما هو متوقع ، فمثلاً تكون سرعة تفاعل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ مع P - MeO C_6H_4 CHO سبع سرعة تفاعل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$. وقد يكون التكاثر الناتج للألدهيد الأليفاتي

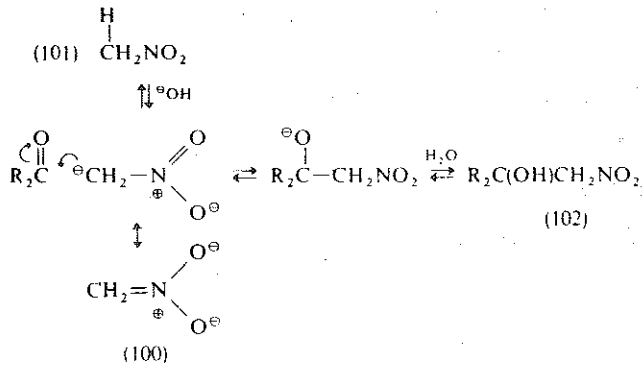
منافساً مهماً في هذه الشروط ، لكن تفاعل كانيزارو مع ArCHO (أنظر الفقرة 8.2.6.3) بطيء جداً ولا يشكل منافسة ملموسة . ويتأثر التكاثر السابق أيضاً بالوساطة الحمضية (أنظر ماسبق) .

وأخيراً يمكن أن تكون التفاعلات الألدولية ، في حالة المركبات الثنائية الكربونيل المناسبة مثل (99) ، ضمن جزئية أي تحلقية :



8.4.5 النيترو الكانات Nitroalkanes

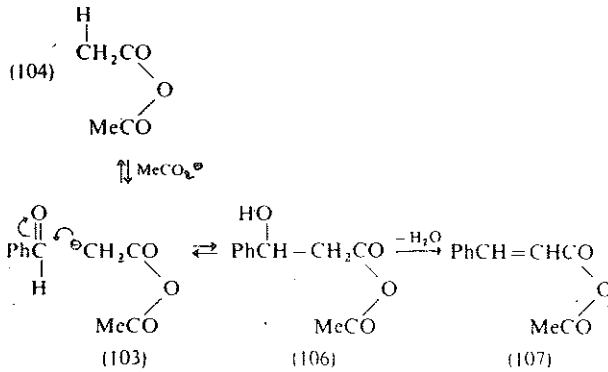
ثمة تفاعل آخر مفيد اصطناعياً هو تفاعل انضمام الكاربانيونات ، مثل (100) ، المشتقة من مركبات النيترو الأليفاتية كالنيترو متان (101) ، إلى الألديدات أو الكيتونات :



تستخدم أسس مثل $^{\ominus}\text{OH}$ و $^{\ominus}\text{OEt}$ للحصول على الكاربانيون . وإن خضوع مركب β -هيدروكسي نيترو (102) أو عدم خضوعه إلى نزع ماء وتحويله إلى $\text{R}_2\text{C}=\text{CHNO}_2$ مرتبط بشروط التفاعل . فعندما يكون المركب الكاربونيلي الدهيداً يكون هناك خطر من دخوله في تفاعل الدولي مع نفسه ، لكن عدم تموضع الكاربانيون (100) الذي يتشكل عادة تشكلاً أكثر سهولة من تشكل $\text{R}^{\ominus}\text{CHCHO}$ ، يقلل من هذا الخطر نسبياً . ويمكن إرجاع مركبات النيترو الناتجة إلى أمينات ، تستخدم أيضاً للحصول على مركبات مختلفة .

8.4.6 تفاعل بركين Perkin reaction

يستحصل الكاربانيون (103) في هذا التفاعل بإزاحة ذرة α -H من جزيئة لاماء حمض (104) ، ويقوم أيون الحمض الموافق بمهمة الأساس الضروري ، ويقتصر الكربونيل المستقبل على الألدهيدات العطرية . وتكون النواتج ، في هذا التفاعل ، الحموض غير المشبعة β,α ، ونرى مثلاً جيداً ، على هذه التفاعلات ، في اصطناع 3 - فنييل - حمض البريبونيك (حمض السيناميك ، 105) .

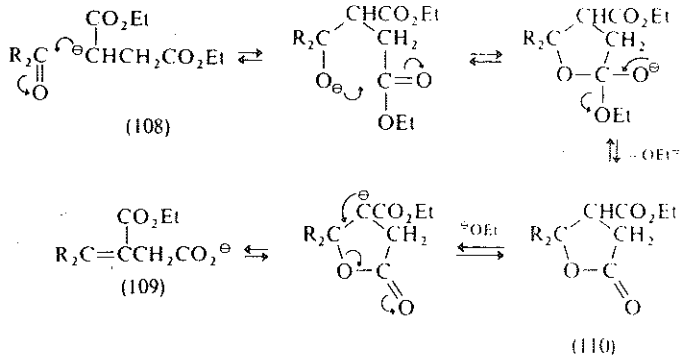


ويحدث نزع الماء من ناتج الانضمام الأولي (106) في شروط التفاعل (زيادة من لاماء ، الذي يعد مديباً عند الدرجة 140°) ، ويكون الناتج الفعلي في مزيج التفاعل هو اللاماء المختلط (107) ، الذي يتحلله عند صب المزيج في الماء ، فيعطي الحموض المقابلة $\text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ (105) ، $\text{MeCO}_2\text{H} +$. لا يحدث نزع الماء اللاحق للانضمام في حالة بعض اللاماءات من الشكل $(\text{R}_2\text{CHCO}_2)_2\text{O}$ ، وقد أمكن في هذه الحالة عزل مركبات وسطية من النوع الألدولي (106) .

8.4.7 تفاعلات ستوب ونوفيناغل Knoevenagel and stobbe reactions

ويشتمل هذا الانضمام على كاربانيونات ناجمة عن مجموعة واسعة من المركبات ذات الصيغة CH_2XY ولا سيما عندما يكون كل من X و Y زمرة من الشكل CO_2R مثل $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ ، ويستخدم ، غالباً ، وسيط من الأسس العضوية ويجول الألدول الوسيط في معظم الحالات إلى ناتج غير مشبع β,α (إستر) بنزع الماء منه ، ومن الأمثلة المشوقة على ذلك حالة الكاربانيونات مثل (108) المشتقة من إستر حمض 4,1- بوتان ديويك (سوكسينيك) مثل $(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ ، مع الألدهيدات أو الكيتونات ، باستخدام ايونات الألكوكسيد التي تعد وسطاء أساسية : وهذا هو تكاثف ستوب . وتتفاعل هذه الأسترات تفاعلاً ذا سهولة أكبر مما هو متوقع ، وتتحول واحدة من الزمرتين CO_2R

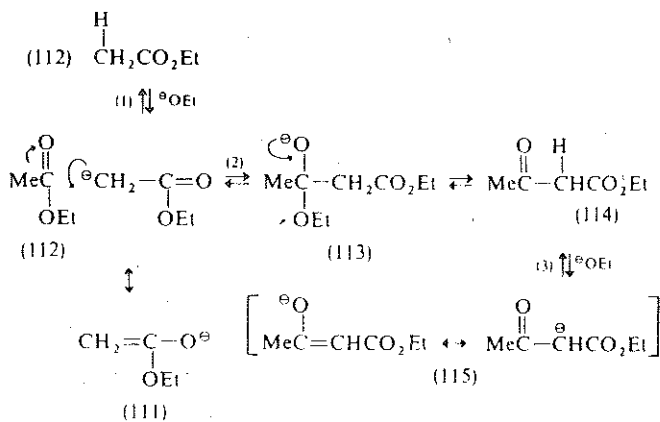
دوماً تحولاً غير متوقع في أثناء سير التفاعل إلى CO_2^- ، ويكون الناتج دوماً مشتقاً غير مشبع β, α - (109) ولا يستحصل أبداً على الألدول . ويتضمن المسار المتلاءم ، مع كل الحقائق المذكورة سابقاً ، مركباً حلقياً وسطياً (لاكتون) (110) :



وقد أمكن في بعض الحالات عزل المركب الحلقي الوسطي (110) .

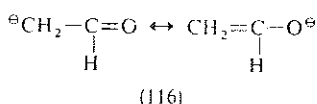
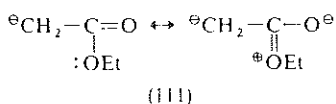
8.4.8 تكاثف كلايزون في الاسترات Claisen ester Condensation

وثمة تفاعل آخر يتضمن كاربانيونات مشتقة من الاسترات وتملك الصيغة (111) ، لكن الانضمام في هذه المرة يتم إلى ذرة الكربون الكربونيلية في جزئية إستر آخر . ويرجع السبب في بحث هذه التفاعلات هنا بدلاً من بحثها مع المشتقات الكربوكسيلية (الفقرة 8.6) ، إلى أنها تعد في بدايتها مشابهة للتكاثف الألدولي في الألديدات (الفقرة 8.4.4) فمع اتيل ايتانوات (استات 112) مثلاً يكون :

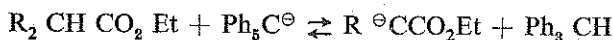


ولكن الفرق المهم بين هذا التفاعل والتفاعل الألدولي البسيط هو أن ناتج الانضمام الأولي (113) هنا يملك زمرة مغادرة جيدة (OEt) ، فبدلاً من ضم بروتون ، كما في التفاعل الألدولي (الفقرة 8.4.4) تخرج OEt[⊖] ويتشكل β- كيتو استر - إثيل 3- كيتو بوتانوات (إثيل استيو استيات 114) . ويتحول المركب الأخير ، بأساس (OEt[⊖]) إلى كاربانأيون المتثبت (غير المتوضع) (115) .

ويقدم الوسيط الأساسي OEt[⊖] إلى التفاعل بإضافة جزيئة غرامية من الصوديوم (على شكل سلك أو قطع صغيرة جداً) مع قليل من الـ EtOH فيتشكل تركيز ضئيل من Na[⊕]OEt[⊖] كاف لسير التفاعل لأن الكميات الأخرى من EtOH التي تتولد في المرحلة (1) تعطي كميات إضافية من Na[⊕]OEt[⊖] ، فيبقى تركيز OEt[⊖] ثابتاً . هذا ويحتاج إلى جزيئة غرامية أخرى OEt[⊖] لتحويل الـ β- كيتو استر (114) إلى أيونيه (115) (الخطوة 3) - MeCOCH₂CO₂Et أكثر حموضة من Et OH (أنظر الفقرة 10.1) - وإذا ما أريد إزاحة التوازن الكلي نحو الجهة اليمنى . ويكون هذا الشيء ضرورياً لأن توازن تشكل الكاربانيون - خطوة (1) - متزاح كثيراً نحو الجهة اليسرى - أكثر مما هو عليه في حالة CH₃CHO ، ويعكس ذلك قلة الثبات المجدي الناجم عن لامتوضع كاربانيون الاستر (111) بالمقارنة مع الثبات الناجم عن اللامتوضع في حالة الألدريد (116) :



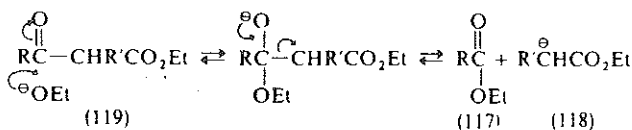
وتتبع الحاجة إلى دفع التوازن في الخطوة (1) نحو الجهة اليمنى من كون التفاعل في حالة R₂CHCO₂Et لا يحدث بوجود OEt[⊖] ، على الرغم من (امكانية) تشكل β- كيتو استر طبيعي R₂CHCOCR₂CO₂Et . ولكن من المهم هنا ملاحظة أن β- كيتو استر الناتج لا يملك ذرة α-H ، لذا لا يمكن تحويله إلى كاربانيون مقابل الـ (115) ، أي أن الخطوة (3) غير ممكنة الحدوث . لكن وجد أن استخدام أساس ، مثل Ph₃C[⊖]Na[⊕] يكون كافي القوة لجعل الخطوة (1) عملياً غير عكوسة بل سائرة إلى الأمام ،



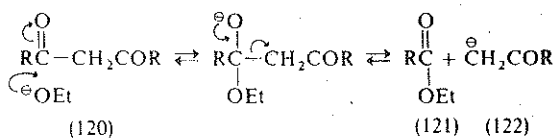
ويحرض تفاعل كلايزن الطبيعي في حالة R₂CHCO₂Et ، على الرغم من أن الخطوة (3) لا تزال غير ممكنة .

ومن المهم التأكيد على العكوسة الكاملة لتفاعلات كلايزن الطبيعية ، تحت شروط مناسبة ، كما

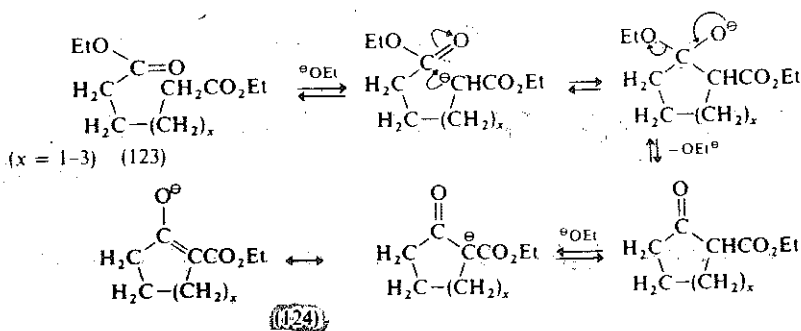
في حالة التفكك الحمضي [لأن الناتجين (117) و (118) مشتقان حمضيان] لـ β - كيتواسترات (119) مثلاً :



وكذلك تنشطر 3,1- (أي β -) دي كيتونات مثل (120) تحت هذه الشروط لتعطي مشتقاً حمضياً هو (121) وكيتوناً بسيطاً هو (122) :



نادراً ما تكون تفاعلات كلايزن المتصلبة ، في حالة وجود استرين مختلفين ، يملك كل منهما ذرات α -H ، مفيدة اصطفاً ، بسبب امكانية تشكل أربعة نواتج مختلفة ، ولكن على الرغم من ذلك فإنه غالباً ما تكون تفاعلات كلايزن المتصلبة مفيدة عندما لا يملك أحد الاسترين ذرات α -H ، مثل HCO_2Et و ArCO_2Et ، $(\text{CO}_2\text{Et})_2$... الخ ، فهذا الاستر يقوم فقط بمهمة مستقبل للكربانيون . وتكون مثل هذه القسيمات ، في الواقع ، مستقبلات جيدة ، كما أن التفاعل الجانبي للاستر الآخر (التكاثف الذاتي) - مثل $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ - لا يعد مشكلة . وتدعي تفاعلات كلايزن ضمن الجزئية حيث تكون الزمرتان CO_2Et جزءاً من الجزئية نفسها [مثل (123)] بتحلقات ديكمان . وتحقق هذه التفاعلات ، تحت شروط بسيطة تحقّقاً أفضل عندما تكون الأنيونات المتشكلة ، من الـ β - كيتواسترات ، 5- و 6- و 7- الاضلاع [مثل (124)] ، أي في حالة $\text{EtO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{Et}$ حيث إن $n = 4 - 6$:



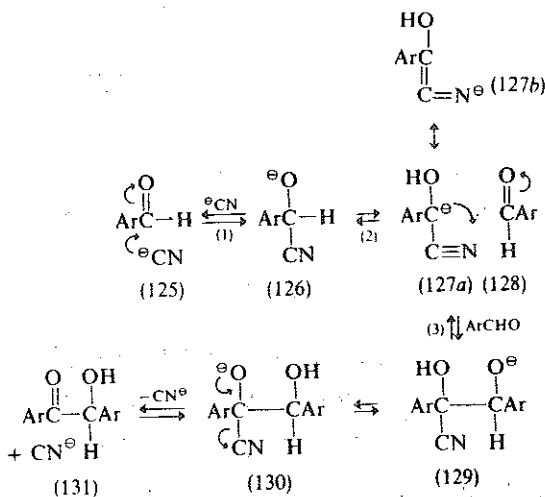
ويمكن أيضاً الحصول على كيتونات ذات حلقات كبيرة (أنظر التكايف الاسيلوثي ، الفقرة 8.2.7) وذلك باستخدام محاليل عالية التمديد ، فذرة الكربون الكربون الأيونية تملك فرصة للتفاعل مع ذرة الكربون الكربونيلية الاسترية عند الطرف الآخر من سلسلتها أكبر مما هي عليه في حالة ذرة الكربون الكربونيلية الاسترية المرتبطة مع جزيئة أخرى (تفاعل بين جزيئي) .

8.4.9 التكايف البنزويدي Benzoin condensation

يشبه هذا التفاعل - تفاعل الألدهيدات العطرية ، مثل ArCHO - تفاعل كانيززارو من حيث الهجوم المبدي [السريع والعكوس - الخطوة (1)] الذي يقوم به الأنيون CN^- في هذه المرة - على ذرة الكربون الكربونيلية في جزيئة أولى ، «المانح» (125) ، لكن بدلاً من الانتقال الهيدريدي (أنظر كانيززارو الفقرة 8.2.6.3) يحدث الآن انضمام كاربأنيوني من (127) إلى ذرة الكربون الكربونيلية في جزيئة أخرى من ArCHO ، «المستقبل» (128) . لقد كان هذا التفاعل بالإضافة إلى تفاعل تشكل سيانو هيدرين (الفقرة 8.2.4) ، من أقدم التفاعلات التي عرف مسارها معرفة صحيحة تماماً ! - في عام 1903 . وقانون السرعة ، كما هو متوقع ، يكون على النحو التالي :

$$\text{السرعة} = k [\text{ArCHO}]^2 [\text{CN}^-]$$

ويعتقد أن التفاعل يتبع المسار التالي :



وعندما يجزي التفاعل في الـ MeOH لا تكون الخطوة (2) أي الكاربأنيون (127) ، ولا الخطوة (3)

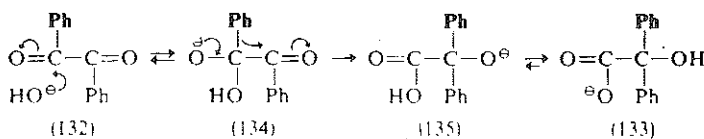
أي انضمام هذا الكاربأنيون إلى الكربون الكربونيلي في الجزئية المستقبلية (128) وحدها محددة تماماً لسرعة التفاعل . وبلي هاتين الخطوتين انتقال بروتوني سريع ، (129) ← (130) ، ثم ، أخيراً ، فقدان سريع لـ CN^\ominus وهي زمرة مغادرة جيدة - أي أن التفاعل انعكاس لتشكل السيانو هيدرين (الفقرة 8.2.4) من الناتج 2 - هيدروكسي كيتون (131) . يدعى التفاعل بالتكاثف البنزوني عندما يكون $\text{Ar}=\text{Ph}$ ، وهو عكوس تماماً . أما CN^\ominus فهو وسيط ذو نوعية عالية جداً ، في هذا التفاعل ، ليس لأنه في الوقت نفسه نوكليو فيل جيد أو زمرة مغادرة فقط ، بل لأنه أيضاً قادر على سحب الالكترونات ، مما يزيد من حموضة الرابطة $\text{C}-\text{H}$ في (126) وينشط تشكل الكاربانيون (127) ، الذي تثبته الزمرة CN بعدم التموضع (127 a ↔ 127 b) . ولا يملك الوسيط في تفاعل كانيززارو $-\text{OH}^\ominus$ أي واحدة من هذه القدرات ، والمركب المقابل لـ (126) يقوم عندئذ بمهمة مانح هيدريد إلى الجزئية الأخرى من ArCHO .

8.4.10 إعادة الترتيب الحمضية البنزيلية Benzylic acid rearrangement

تعطي أكسدة البنزوين ، $\text{PhCH}(\text{OH})\text{COPh}$ ، البنزيل PhCOCOPh (132) . والبنزيل مثل الـ 2,1- دي كيتونات ، يعاني عموماً من إعادة الترتيب ، بوساطة أساسية ، ويعطي أنيون α - هيدروكسي حمض ، أنيون بنزيلات ، $\text{PhC}(\text{OH})\text{CO}_2^\ominus$ (133) . ويكون قانون السرعة على النحو التالي :

$$\text{السرعة} = k [\text{PhCOCOPh}] [\text{OH}^\ominus]$$

ويعتقد أن التفاعل يتبع المسار العام التالي :



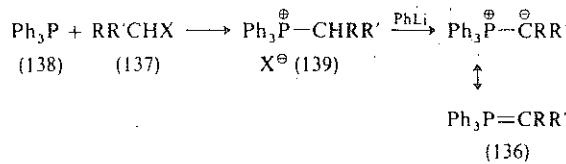
ومن المؤكد تقريباً أن الخطوة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل هي هجرة الفينيل في ناتج الانضمام المبدئي أي (134) ← (135) . وتشبه هذه الخطوة في 2,1- دي كيتونات تفاعل كانيززارو الضمن جزئي في 2,1- دي الدهيد غليكوكسال ، OHCCHO (الفقرة 8.2.6.3) . ففي التفاعل الأخير تهاجر ذرة الـ H مع زوج الكترونات ، أي على شكل ايون هيدريد ، إلى زمرة $\text{C}=\text{O}$ المجاورة ، أما في البنزيل فإن Ph هي التي تهاجر مع زوج الكترونات ، أي على شكل كاربانيون ، ولذلك

يعد هذا التفاعل انضماماً كاربأنيونياً (ضمن جزئي) إلى C=O . ولا توجد كما يبدو أمثلة مكافئة من تفاعلات كانيزارو بين جزئية في الكيتونات تتضمن هجرة R مع زوج الكبروناتها من جزئية إلى أخرى أي

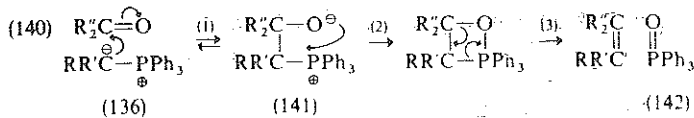


8.4.11 تفاعل ويتنغ Witting reaction

إن هذا التفاعل مفيد جداً ، في اصطناع الألكينات ، وهو يتضمن انضمام يليد الفوسفونيوم (مثل 136) : اليليدات هي قسيمات تحمل ، في الحالة الأساسية ، شحنات متعاكسة عند ذرات متجاورة) ، الذي يعرف أيضاً بالفوسفوران إلى الدهيد أو كيتون : إن اليليد كاربأنيون يحتوي أيضاً على ذرة غير متجانسة . ولقد اصطنعت هذه القسيمات بتفاعل الكيل هاليد ، (137) RR'CHX ، مع ثلاثي الكيل - أو ثلاثي أريل - فوسفين (138) - غالباً ما يستخدم Ph₃P- حيث يتشكل ملح الفوسفونيوم (139) ، يلي ذلك استخلاص يوتون منه بأساس قوي جداً مثل PhLi :



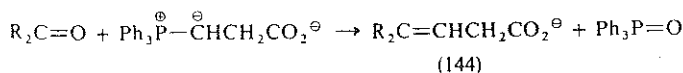
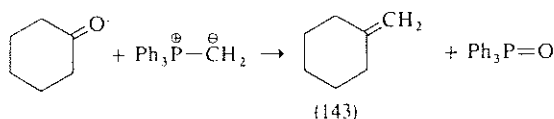
ويعتقد أن انضمام كاشف ويتنغ (136) إلى C=O يتبع المسار التالي :



وقد تكون الخطوة (1) متوازنة أو لا تكون ، وكذلك يمكن أن تكون الخطوة (1) أو الخطوة (2) محددة للسرعة ، كما أن الخطوة (3) (2)/(3) ربما كانتا متواققتين وقد أمكن في بعض الحالات عزل الأيون الهجين الوسطي (141) . كما أن ملح الفوسفونيوم الأصلي غير متناظر ، مثل RR'R''P[⊕]-CH₂R ، فإن تكوينه ينحفظ في أكسيد الفوسفين الناتج ، RR'R''P=O (142) .

وبسبب الاحتمالات الممكنة للمصدر R في الهاليد الأصلي (137) وفي المكون الكربونيلي (140) ،

فإن هذا التفاعل يعد طريقة رائعة ومفيدة للحصول على الألكينات المستبدلة . ولا يؤثر وجود $C=C$ أو $C\equiv C$ أي تأثير في التفاعل حتى لو كانت كل واحدة منهما مترافقة مع $C=O$ ، وكذلك لا تؤثر زمرة مثل CO_2R في التفاعل ، على الرغم من أنها ستفاعل مع الييليد (136) ، لكن تفاعلها مع الييليد أبطأ كثيراً من تفاعلها مع $C=O$ وهي لذلك لا تؤثر في أي منهما . ويكون هذا التفاعل مفيداً ، فائدة خاصة ، في إدخال رابطة ثنائية إلى الأماكن الصعبة كما في حالة الزمير المتيلينية الايكز وحلقية (143) ، أو في حالة عدم الحصول على المركب بطريقة أخرى ، كما في حالة الحصول على الحموض غير المشبعة γ,β - (144) .

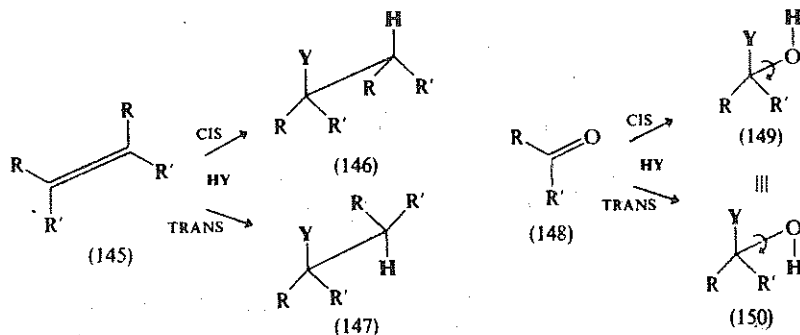


وتحرض معظم الطرائق ، في حالة (144) ، ايزومريا وتحوله إلى الحمض المترافق غير المشبع β,α - والأكثر ثباتاً ترموديناميكياً . وكذلك يستخدم تفاعل ويتتبع الضمن جزئياً لتحضير الألكينات الحلقية الحاوية 5-16 ذرة كربونية .

8.5 الانتقائية الفراغية في تفاعلات الانضمام الكربونيلية

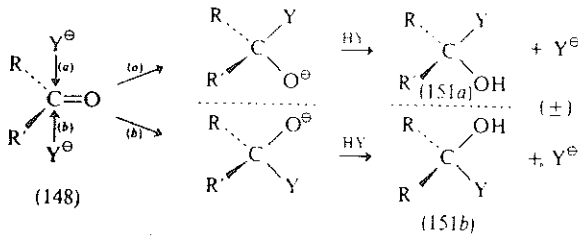
STEREOSELECTIVITY IN CARBONYL ADDITION REACTIONS

لا فرق بين حدوث الانضمام النوكليوفيلي لـ HY إلى $C=O$ بانتقائية فراغية سيس أو ترانس

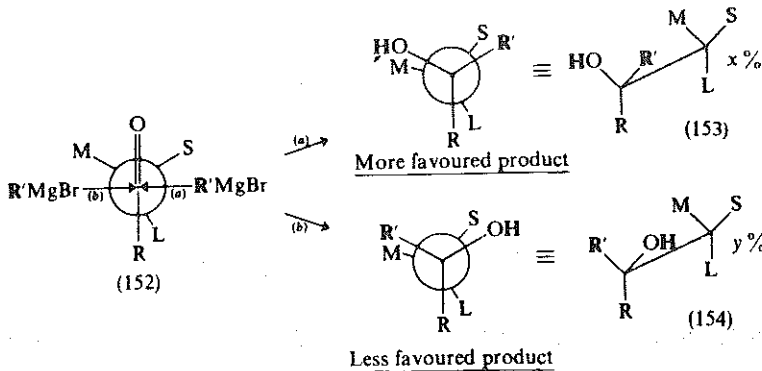


- يختلف بذلك عن الانضمام النوكليوفيلي لـ HY إلى $C=C$ [(145) ← (146) أو (147)] - وذلك لأنه في حالة وجود $[C=O$ (148) ← (149) أو (150)] تكون النواتج المحتملة متماثلة، بسبب الدوران الحر حول الروابط الأحادية $C-O$:

ويخلق انضمام HY إلى $C=O$ RR' مركز عدم تناظر في ناتج الانضمام (151) ، ولكن الناتج يكون دوماً من الشكل (\pm) - مزيجاً راسيمياً (151 ab)- لأن احتمال الهجوم النوكليوفيلي الأولي من الأعلى (a) أو من الأسفل (b) على المركب الكربونيلي المستوي (148) متساو من حيث الإحصاء



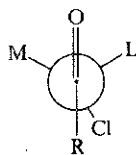
إذا كانت R أو R' غير متناظرة - ولا سيما إذا كان عدم التناظر عند الذرة الكربونية - α - فإن وجهي المركب الكربونيلي (148) لا يظلان متكافئين وعندئذ لا يكون الانضمام من الأعلى أو من الأسفل متساوياً من حيث الإحصاء . وبما أن التفاعل عكوس فإن المكون السائد في مزيج التفاعل هو الناتج الأكثر ثباتاً ترموديناميكياً (التحكم التوازني أو الترموديناميكي ، أنظر الفقرة 2.2.3) . في حالة التفاعلات غير العكوسة ، مثل التفاعل مع $RMgX$ و $LiAlH_4$... الخ ، يكون الناتج السائد هو الأسرع تشكلاً (التحكم الحركي) ، ويمكن التكهّن بما يحدث من قاعدة كرام التي تنص على أن الكيتون يتفاعل بالامتثال الذي يكون فيه أكسجين الزمرة $C=O$ في وضع أنفي بالنسبة إلى المتبادل



الأكثر من المتبادلات الثلاثة الموجودة عند الذرة الكربونية α - (152) . إذن سيحدث هجوم نوكليو فيلي تفضلي (يقوم به $R'MgBr$ مثلاً) من جانب الذرة الكربونية الكربونيلية الأقل إعاقة، أي (a) . ويرى ذلك رؤية أفضل باستخدام صيغ نيومان المسطوية (أنظر الفقرة 1.3.1) :

يمكن القول إن التفاعل التفضلي يحدث خلال حالة انتقالية أقل ازدحاماً (أخفض طاقة) وهذا شيء معقول ولذلك نتوقع أن تزداد النسبة x/y : (i) بازدياد الفرق في الحجم بين M و S و (ii) بازدياد حجم R' في $R'MgBr$. وقد وجد عملياً أنه عند هجوم $MeMgI$ على الألدريد $(C_6H_5(Me)CHCHO)$ (152) ، $L=C_6H_5$ ، $M=Me$ ، $S=H$ ، $R=H$ تكون $x/y = 2:1$. ولكن إذا استبدلت زمرة الاثيل الأكبر حجماً بزمرة Me أصبحت $x/y = 2.5:1$. وكذلك وجد أن استبدال C_6H_5MgBr الأضخم حجماً بالـ $MeMgI$ في الهجوم على المركب الـ $(M = Me , 152) Me$ ، يزيد النسبة x/y إلى $4:1$.

ولقد بحث قاعدة كرام كثيراً في حالة انضمامات غرينيارد وبعض الانضمامات الهيدريدية إلى $C=O$ ، وهي ، عموماً ، مفيدة في التنبؤ عن نوع الناتج المفضل ، على الرغم من وجود بعض الاستثناءات . والحقيقة أنه من المستغرب وجود مثل هذه القاعدة التي تفترض أن التحكم بالناتج يرتبط فقط بالتأثيرات الفراغية المتبادلة في حين أن تشكل معقد - بين زمرة في المداد مثل الرابطة الهيدروجينية أو بين المداد والنوكليو فيل المهاجم مثل $RMgX$ وذرة الأكسجين الكربونيلية - والتأثير المتبادل بين ثنائيات القطب يمكن أن يساهم مساهمة كبرى في التفاعل . ومثالاً على التأثير الأخير وجد أن α -كلورو الدهيدات ، و α -كلورو كيتونات تتفاعل (بسبب التدافع الكهروساكن بالامتثال ، مثلاً (155) ، الذي يكون فيه الـ Cl وذرة الأوكسجين الكربونيلية في وضع أني بالنسبة إلى بعضهما بعضاً ، دون النظر إلى حجم الزمر الأخرى ، بالنسبة إلى الكلور ، المرتبطة مع الذرة الكربونية α - . فالتأثيرات الأخيرة يمكن أن تعادل التأثيرات الفراغية عند تحديد هندسة الحالة الانتقالية المفضلة .

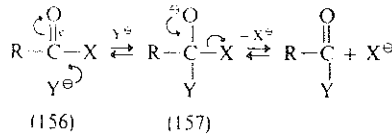


(155)

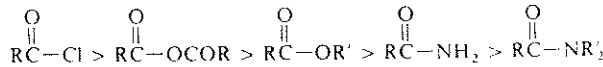
8.6 تفاعلات الانضمام / الحذف في المشتقات الكربوكسيلية

ADDITION/ELEIMINATION REACTONS OF CARBOXYLIC DERIVATIVES

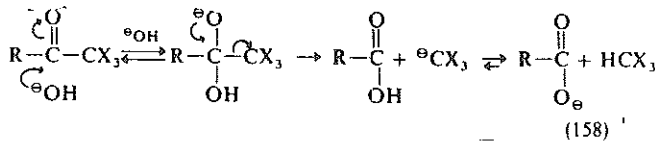
تكون التفاعلات العامة لهذه الطائفة من الشكل التالي :



بعد التفاعل انضمام / حذف، عادياً ، يتحقق خلال مركب وسطي رباعي الوجوه (157) ، يؤدي إلى استبدال عام . وينشأ الفرق بين تفاعلات المشتقات الكربوكسيلية (156) وتفاعلات المركبات الكربونيلية البسيطة (الألدهيدات والكيونات) من كون الأولى تحتوي على زمرة مغادرة جيدة - X - مرتبطة بذرة الكربون الكربونيلية . وترتبط الفعالية النسبية لهذه الطائفة من المركبات (156 الحاوية زمرة X المختلفة) تجاه نوكليو فيل معين Y^{\ominus} (مثل OH^{\ominus}) بس : (a) قوة المنح أو قوة السحب الالكتروني للزمرة X تجاه ذرة الكربون الكربونيلية و (b) القدرة النسبية لـ X من حيث هي زمرة مغادرة. كما أنه ليس ضرورياً أن تبقى فعالية مركب معين نفسها تماماً من أجل كل Y^{\ominus} : وتتبع الفعالية ، عموماً ، الترتيب التالي :



ولذلك تتفاعل كلوريدات ولا ماعات الحموض تفاعلاً يسيراً مع ROH و NH_3 لتعطي استرات وأميدات على التوالي ، كما أن الاسترات تتفاعل مع NH_3 أو الامينات لتعطي اميدات . ولكن تطبيق أي واحد من هذه التفاعلات على الأמיד ، على الرغم من أنه غير مستحيل ، يكون صعباً جداً . كذلك ترتبط الفعالية النسبية أيضاً بكل من التأثيرات الالكترونية عامة والتأثيرات الفراغية خاصة لـ R وتكون الزمرة CX_3^{\ominus} (مثلاً Cl_3^{\ominus}) في تفاعل الهالوفورم (158) زمرة مغادرة جيدة (أنظر الفقرة 10.5.6) :

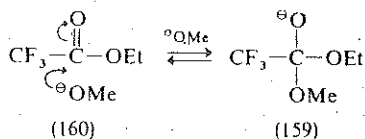


ويكون قانون السرعة المتبع في هذا التفاعل ، على الشكل التالي :

$$\text{السرعة} = k [\text{RCOX}] [\text{Y}^{\ominus}]$$

والسؤال الآن يتعلق بإذا ما كانت هذه التفاعلات تتم على شكل استبدال مباشر ، بخطوة واحدة

(أنظر S_N2) عند الذرة الكربونية الكربونيلية . إنه من غير الممكن ، عادة ، عزل مركب وسطي رباعي الوجوه مثل (157) ، لكنه تأكد طيفياً بشكل مركب وسطي مثل (159) ، عندما تكون R حاملة لمرز شديدة السحب الألكتروني (أنظر Cl_3CCHO ، والفقرة 8.2.1) ، كما في تفاعل OMe^\ominus مع CF_3CO_2Et (160) في ثنائي بوتيل ايتير كذيب :

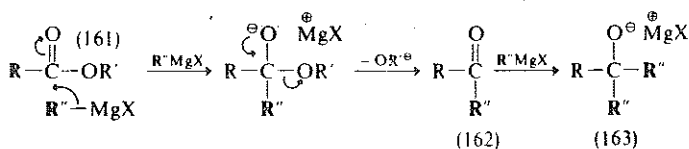


ويختلفي امتصاص $C=O$ في i.r. ($\nu_{max} 1790 \text{ cm}^{-1}$) تماماً بإضافة $Na^\oplus OMe^\ominus$ ، ويلاحظ ظهور (160) دون تغير ، عند إضافة غاز HCl جاف إلى المحلول . فعند التقدم من المشتق الكربوكسيلي الأصلي (156) إلى المركب الوسطي الرباعي الوجوه (157) تغير الذرة الكربونية الكربونيلية تهجينها من $sp^2 \rightarrow sp^3$ وتكون الحالة الانتقالية للمرحلة المحددة لسرعة كل التفاعل مشابهة لـ (157) ، لذلك يتوقع أن تكون هذه التفاعلات حساسة تجاه العوائق الفراغية : وهذا هو ما يحدث فعلاً (أنظر ماسياتي)

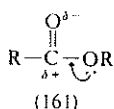
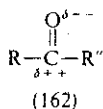
لقد ناقشنا الانضمام الكاربأنيوني إلى الاسترات RCO_2Et (تكتاف كلايزن في الاسترات ، الفقرة 8.4.8) وإرجاعها بـ $Li^\oplus AlH_4^\ominus$ (الفقرة 8.2.6.1) ، وسنسرده الآن بعض الأمثلة الأخرى على الهجوم النوكليوفيلي .

8.6.1 كواشف غرينيارد ، reagents ، etc

يتبع هجوم كواشف غرينيارد ، على الاسترات مثل (161) ، المسار العام المشار إليه سابقاً فيكون الناتج الأولي للانضمام / حذف (OR^\ominus زمرة مغادرة) كيتون (162) :



وتكون ذرة الكربون الكربونيلية في (162) أكثر فعالية تجاه النوكليوفيلات من ذرة الكربون الكربونيلية في الاستر الأصلي (161) ، وذلك بسبب التأثير المزومري المانح للألكترونات للذرة الأوكسجين في الاستر :

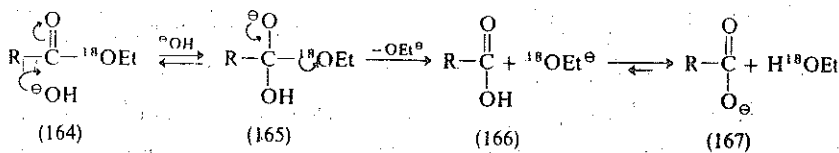


وحالما يتشكل (162) فإنه يدخل مع الاستر (161) الذي لما يتفاعل بعد في منافسة على كاشف غرينيارد ، $\text{R}''\text{MgX}$ ، ويكون الناتج النهائي الفعلي للتفاعل مع الغول التالي (163) ، وتكون زمرة من زمرة الالكيلية آتية من كاشف غرينيارد .

ومن المستغرب حقاً أن تعطي هاليدات الأسيل ، مثل RCOCl ، النواتج السابقة نفسها مع كواشف غرينيارد ، إلا أن التفاعل ، في هذه الحالة يمكن وقفه عند مرحلة الكيتون باستخدام مركب الكادميوم العنصري ، CdR''_2 . وكذلك يمكن وقف التفاعل ، في حالة الاسترات ، عند مرحلة الكيتون ، إذا ما استخدم $\text{R}''\text{Li}$ ، عند درجات عالية من الحرارة ، بدلاً من $\text{R}''\text{MgX}$.

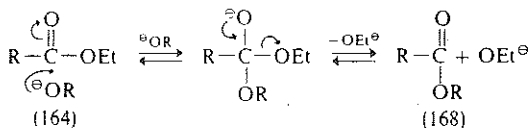
8.6.2 بعض النوكليوفيلات الأخرى Some other nucleophiles

من التفاعلات التي بحث بحثاً مستفيضاً تفاعل حلمهة الاسترات ، مثل (164) ، بالأسس المائية ، أي OH^- . ولقد وجد أن التفاعل هو من المرتبة الثانية ، كما أكدت تجارب الوشم النظيري بـ ^{18}O على (164) أن التفاعل يخضع عادة لانشطار اسيل - أوكسجين (أنظر التمرة 2.3.3) ، أي أنه ينسجم مع آلية المركب الوسطي ، الرباعي الوجوه ، مثل (165) ، العامة التي درست فيما سبق :

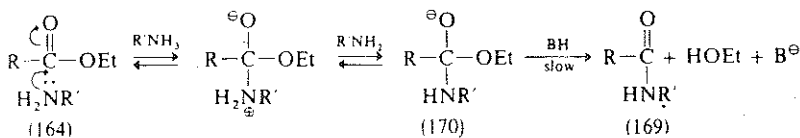


والخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي - بالتأكيد تقريباً - هجوم OH^- على الاستر الأصلي (164) ، والتفاعل الكلي ، عموماً ، غير عكوس وذلك لأن OEt^- بدلاً من أن تهاجم ذرة الكربون الكربونيلية في (166) فإنها تزيح بروتوناً منه ، وكذلك لا يكون انيون الكربوكسيلات (167) حساساً تجاه الهجوم النوكليوفيلي من EtOH أو من EtO^- . ويرمز عادة إلى هذه الآلية بـ $\text{B}_{\text{Ac}2}$ (B-تم بواسطة أساسية ، Ac^- تتضمن انشطار اسيل - أوكسجين ، 2 - ثنائية الجزئية) كذلك عندما يكون الهجوم النوكليوفيلي آتياً من OR^- بدلاً من OH^- تحدث استرة متبادلة ، ويكون الناتج مزيجاً متوازناً

من الاسترين (164) + (168) ، ويرتبط وضع التوازن بالتراكيز النسبية والقدرات النوكليوفيلية لـ $^{\ominus}\text{OR}$ و $^{\ominus}\text{OEt}$:



يتبع هجوم $^{\ominus}\text{OH}$ على الأميدات ، RCONH_2 ، طريقاً مماثلاً لما هو عليه الأمر في الاسترات وتكون الزمرة المغادرة هنا $^{\ominus}\text{NH}_2$ بدلاً من $^{\ominus}\text{OEt}$. وتزيج $^{\ominus}\text{NH}_2$ بروتوناً من (166) لتشكل زوجاً ثابتاً من أنيون الكربوكسيلات والنشادر (167) + NH_3 ، أما انطلاق النشادر من المحلول الأساسي الساخن فيزيح التفاعل نحو الجهة اليمنى . وكذلك يتبع هجوم الأمينات RNH_2 على الاسترات ، مثل (164) ، لتشكل أميدات (169) مساراً مشابهاً جداً للمسار في الأمثلة المذكورة سابقاً (ولقد وجد أن RNH^{\ominus} ، الأساس المرافق لـ RNH_2 ، لا يكون موجوداً في الهجوم النوكليوفيلي على الاستر) :



يبدو أن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي فقدان الزمرة المغادرة من (170) ، ويحتاج هذا الأمر عادة إلى مساعدة مانح بروتوني BH ، مثل H_2O .

وتخضع كلوريدات الحموض ، RCOCl خضوعاً سهلاً للهجوم من نوكليوفيلات أضعف ، مثل H_2O ، ROH (ولا حاجة هنا إلى $^{\ominus}\text{OH}$ أو $^{\ominus}\text{OR}$) . والتفاعل يمكن أن يتحقق خلال المركب الوسطي الرباعي الوجوه (كما سبق) ، أو خلال عملية من النوع $\text{S}_{\text{N}}1$ (انظر الفقرة 4.1) والتي تتضمن فقداناً بطيئاً ، محدداً للسرعة ، للكlor من RCOCl وتشكل أيون الأسيل كربونيوم ، $\text{R}^{\oplus}\text{C}=\text{O}$ ، ويلى ذلك تفاعل سريع للأيون الأخير مع النوكليوفيل . ويستغرب أن يرتبط المسار المتبع بقطبية المذيب وبقدرته على استحلال الأيون (انظر الفقرة 4.2) ، كما يرتبط ببنية المداد .

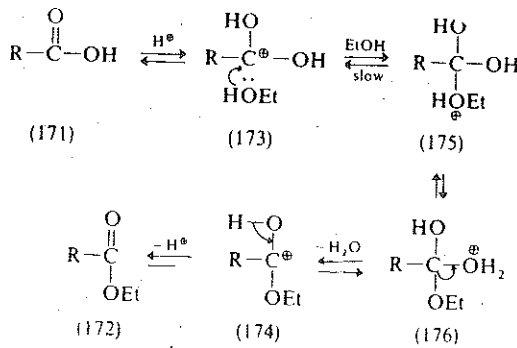
وتتفاعل لا اماءات الحموض ، $(\text{RCO})_2\text{O}$ ، أيضاً مع النوكليوفيلات الضعيفة ، ويكون تفاعلها أبطأ مما هي عليه الحال في حالة كلوريدات الحموض ، ولا يحدث التفاعل بالآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ (انظر ماسبق) عادة . وأخيراً يمكن أن تكون لاماءات الحموض معتدلة الفعالية - تجاه نوكليوفيل معين - وتقع بين الكلوريدات والاسترات ويكون ترتيب قدرتها من حيث هي زمرة مغادرة على النحو التالي :



8.6.3 التفاعلات التي تم بوساطة حمضية Acid - Catalysed reactions

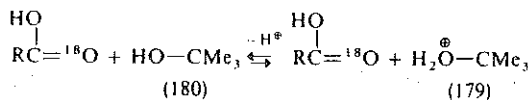
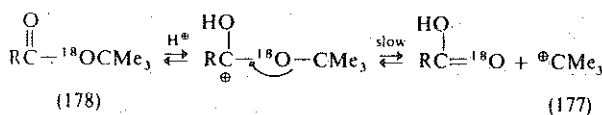
من الصعب تحقيق هجوم على ذرة الكربون الكربونيلية في RCO_2H ، بالنوكليوفيلات العامة Y^{\ominus} ، وذلك لأنها تزيح عادة بروتوناً بدلاً من قيامها بالهجوم ، ويكون الناتج RCO_2^{\ominus} غير حساس تجاه الهجوم النوكليوفيلي . ولا ترى مثل هذه المشكلة في حالة النوكليوفيلات الضعيفة من الشكل YH ، مثلاً ROH ، ولكن يمكن أن تكون تفاعلاتها مع ذرة الكربون الكربونيلية ، غير الفعالة نسبياً ، في RCO_2H بطيئة .

ويمكن تنشيط الخواص الكربونيلية بالبروتنة ، أي بالوساطة الحمضية ، كما في الاسترة مثلاً : [(171) ← (172)] :



وتؤكد طيوف n.m.r. حدوث البرتنة التفاضلية للأكسجين الكربونيلي في الحمض (173) في أثناء التفاعل المباشر (الاسترة) وللأكسجين الكربونيلي في الاستر (174) في أثناء التفاعل العكسي (حلقة) . وكذلك تنشيط الواسطة الحمضية فقدان الزمرة المغادرة ، أي عندما يكون فقدان H_2O من (176) - استرة - أو EtOH من (175) - حلقة - أسهل من فقدان OEt^{\ominus} من (165) المذكور سابقاً . ويمكن إزاحة التوازن في الاتجاه المرغوب فيه باستخدام زيادة من ROH (أو H_2O) في حالة الحلقة) ، كما يرمز إلى هذه الآلية عادة بـ $\text{A}_{\text{Ac}2}$ (A) - تم بوساطة حمضية -Ac انشطار اسيل - أكسجين ، 2 - ثنائية الجزئية) . ويؤدي تفاعل $\text{R}'\text{OH}$ مع $\text{RCO}_2\text{R}''$ ، تحت الشروط نفسها إلى تغير الأسترة ، ويتحدد وضع التوازن ، في هذه الحالة ، بالكميات النسبية لـ $\text{R}'\text{OH}$ و $\text{R}''\text{OH}$. تتحلله لامعات الحموض والأميدات ، بوساطة حمضية ، بطريقة مشابهة جداً لما هي الحال في الاسترات .

ولقد وجد - باستخدام تجارب الوشم بـ ^{18}O - أن الاسترات $\text{RCO}_2\text{R}'$ ، حيث إن R' زمرة أكسجين قادرة على تشكيل أيون كربونيوم ثابت ، مثلاً (177) من (178) ، تخضع لانشطار الكيل - أكسجين :

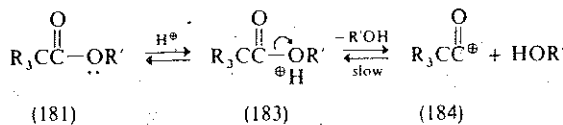


(180)

(179)

ويرمز إلى هذه الآلية عادة بـ $\text{A}_{\text{AL}}1$ (A) -A) تم بواسطة حمضية ، $\text{A}1$ - انشطار الكيل - أكسجين ، 1- أحادية الجزئية) ، وترى أيضاً في حالة الزمر الالكيلية الاسترية التي تشبه Ph_2CH وعندما جرت محاولات لتغير أسترة (178) بـ $\text{R}'\text{OH}$ لم يكن الناتج الأسترات المتوقع ، $\text{RCO}_2\text{R}'$ ، بل كان RCO_2H زائداً الايتر $\text{R}'\text{OCMe}_3$ ، وينشأ هذا الأخير من هجوم $\text{R}'\text{OH}$ على ايون الكربونيوم الوسطي (177) [قارن مع تحول (177) إلى (179) بـ H_2O ، المذكور سابقاً] .

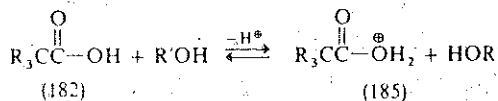
وعندما تكون الزمرة الالكيلية الحمضية ، R في $\text{RCO}_2\text{R}'$ ، ككبيرة كبراً كافياً ، مثل R_3C (181) بحيث تكون الحامهة ثنائية الجزئية ، خلال مركب وسطي رباعي الوجوه مكبوتة (بسبب التزاحم الكبير الممكن في الحالة الانتقالية) ، فإنه تلاحظ آلية وساطة حمضية أخرى ، وتكون نادرة نسبياً - $\text{A}_{\text{AC}}1$ (A) -A) تم بواسطة حمضية ، AC - انشطار اسيل - أكسجين ، 1- أحادية الجزئية) وتحدث فقط في مذيبات قوية التأين :



(181)

(183)

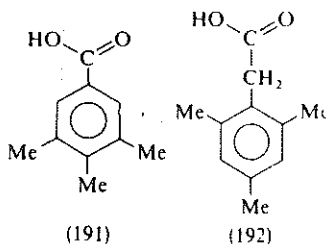
(184)



(182)

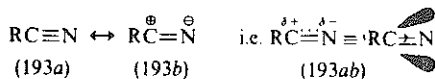
(185)

الكربون في $C=O^{\oplus}$ من $MeOH$ سهلاً ، ويحدث من الاتجاهين القائمين على مستوي الجزئية. يرجع هذا التغير في الآلية إلى العوائق الفراغية ، ويستدل على ذلك من كون الحمضين (191) و (192) واستريهما يخضعان خضوعاً سهلاً لـ الاسترة / حلمهة بالشكل الطبيعي A_{AC2} :

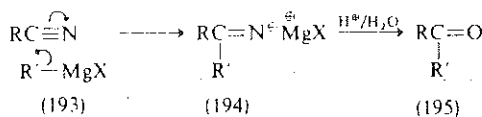


8.7 الانضمام إلى $C \equiv N$ ADDITION TO

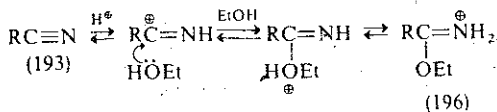
تشبه الرابطة $C \equiv N$ شبهاً واضحاً الرابطة $C=O$ ،



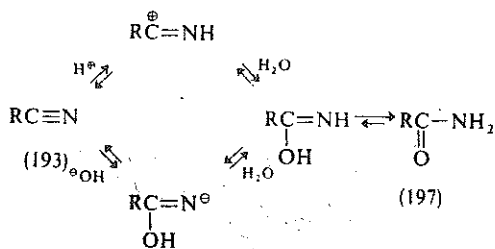
ومن المتوقع أن تخضع لعدد من تفاعلات الانضمام النوكليوفيلية المماثلة . ولذلك فهي تضم كواشف غرينارد وتعطي أملاح الكيتيمينات (194) ، التي يمكن أن تتحلّمه إلى الكيتونات (195) :



ويعطي إرجاع المركبات $RC \equiv N$ بـ $Li^{\oplus} AlH_4^{\ominus}$ (أنظر الفقرة 8.2.6.1) RCH_2NH_2 ، كما أن انضمام الـ NH_3 إليها ، بوجود $NH_4^{\oplus} Cl^{\ominus}$ يعطي أملاح الأמידينات ، $RC(NH_2) = NH_2^{\oplus} Cl^{\ominus}$. يعطي انضمام الأغوال ، مثل $EtOH$ ، بواسطة حمضية أملاح الايمينو ايترات (196) ، فإرن مع الاستيالات النصفية والفقرة 8.2.2) :



ويمكن أن يحدث انضمام H_2O (حلقة) إما بواسطة حمضية وإما بواسطة أساسية :



ويكون الناتج المبدئي أميداً (197) ، ولكن هذا الأخير يكون أيضاً خاضعاً خضوعاً سهلاً لحلمهة أساسية أو حمضية (أنظر ماسبق) حيث غالباً ما يكون الناتج المعلي حمضاً كربوكسيلياً ، RCO_2H أو أنيونه .



الفصل التاسع

تفاعلات الحذف

Eliminations

9.1 الحذف (β) - 2,1

9.2 الآلية E 1

9.3 الآلية E1 cB

9.4 لآلية E 2

9.4.1 الانتقائية الفراغية في E2

9.4.2 التوجيه في E2 : حذف زايتسف - هوفمان

9.5 الحذف والاستبدال

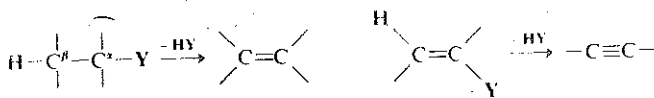
9.6 تأثير الزمر المنشطة

9.7 تفاعلات حذف - 2,1 أخرى

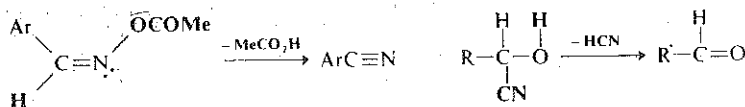
9.8 الحذف (α) - 1,1

9.9 الحذف سين الحاراري

تتضمن تفاعلات الحذف انزياح ذرتين أو زمرتين ، من جزئية ، دون أن تستبدل بهما ذرات أو زهر أخرى . وفي الغالبية العظمى من هذه التفاعلات تنفصل الذرات أو الزمر عن ذرات كربونية متجاورة ، مؤدية إلى تشكل رابطة مضاعفة - حذف 2,1 (أو β, α) - وغالباً ما تكون إحدى الذرات أو الزمر المغادرة بروتوناً والأخرى نوكليو فيلاً : Y أو Y^{\ominus} :



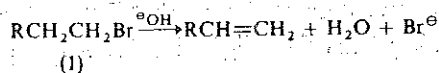
و يتم الحذف في بعض الأحيان من ذرات غير كربونية .



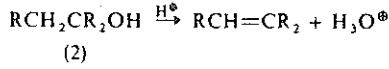
وكذلك قد يكون الحذف من الذرة نفسها فيعطي حذفاً 1,1 (α -) (انظر الفقرة 9.8) وقد يكون من ذرات أكثر بعداً من 2,1، مثل الحذف 4,1، أي عكس الانضمام 4,1 (الفقرة 7.5.1)، أو الحذف 5,1 و 6,1 اللذين يؤديان إلى التحلق . وأهم أنواع الحذف هو 2,1 لذلك ستركز مناقشاتنا على هذا النوع منه .

9.1 الحذف 2,1 (β -) ELIMINATION (β -) 1,2

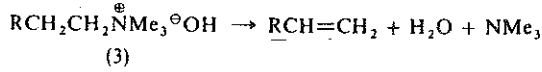
في حالة الحذف 2,1 الذي يتم من ذرات الكربون (وهو الأكثر شيوعاً) ، تسمى الذرة التي تنفصل عنها Y بالكربون 1 (α -) والذرة التي ينفصل عنها H بالكربون 2 (β -) ، ولقد حذف α من الاصطلاح السابق β, α وأصبح يشار إلى هذه التفاعلات بالحذف β . ومن الأمثلة الأكثر شيوعاً حذف هاليد الهيدروجين من الكيل هاليدات - وهذا الحذف بالتأكيد هو من أشهر أنواع الحذف - ولا سيما من البروميدات (1) ،



ونزع الماء من الأغوال (2) بواسطة حمضية ،

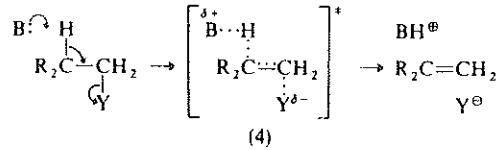


ونخسف هو فمان في هيدروكسيدات الكيل أمونيوم الرابعة (3) :

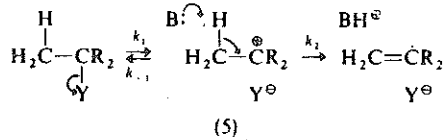


وهناك قسيمات أخرى من Y^{\ominus} أو Y^{\oplus} معروفة على أنها زمراً مغادرة مثل SO_2R ، SR_2 ، OSO_2Ar إلخ .

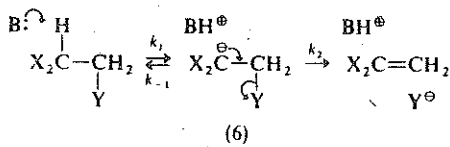
ويمكن تخيل ثلاث آليات بسيطة مختلفة للحذف -2,1 تختلف عن بعضها بعضاً بتوقيت تحطم الرابطتين $\text{H}-\text{C}$ و $\text{C}-\text{Y}$. فالآلية الأولى (a) ، هي عملية ذات خطوة واحدة ، تمر خلال حالة



انتقالية وحيدة ، ويشار إلى هذه الآلية بـ E1 (حذف - E ، 2 - ثنائي الجزئية) وهي تذكرنا ، تذكرنا ، بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ (الفقرة 4.1) . وكذلك فقد تحطم الرابطتان $\text{C}-\text{Y}$ و $\text{H}-\text{C}$ تحطماً منفصلاً في عملية مؤلفة من خطوتين ، فإذا تحطمت الرابطة $\text{C}-\text{Y}$ أولاً (b) تشكل أيون كربونيوم وسطي (5) :



ويرمز إلى هذه الآلية بـ E1 (حذف - E ، 1 - أحادي الجزئية) وهي تذكرنا بالآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ (الفقرة 4.1) ويكون أيونا الكربونيوم الوسيطان في $\text{S}_{\text{N}}1$ و E1 متماثلين طبعاً . وأخيراً قد يكون تحطم الرابطة $\text{H}-\text{C}$ أولاً (c) ، في عملية مؤلفة من خطوتين ، تتضمن تشكل كاربانيون وسطي (6) ،



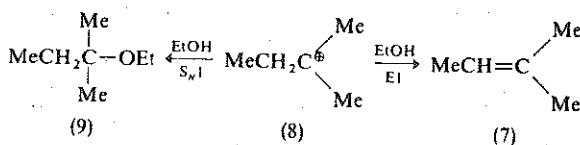
ويرمر إلى هذه الآلية بـ E1 cB (E - حذف ، 1 - أحادي الجزئية ، cB - من أساس مرافق (6) Conjugate base) . وتوجد أمثلة معروفة على الأنواع الثلاثة من الآليات : وأفضل هذه الآليات مصادفة هي E1 cB أما E2 فأكثرها شيوعاً . وستدرس الآن الآليات الثلاث واحدة إثر أخرى ، ولكن قبل ذلك تجدر الإشارة إلى أن هذه الآليات ماهي إلا حالات حدية (فان ذلك بـ SN1/SN2) ، إذ يوجد في الواقع طيف آلي مستمر ، بحسب الزمن النسبي لتحطم الرابطين وهذا فعلاً ما يلاحظ عملياً .

9.2 الآلية E1 MECHANISM

إذا كان تشكل ايون الكربونيوم (5) بطيئاً ومحدداً لتسرعته ، كما هي الحال عادة ، (أي $k_2 > k_{-1}$) ، فإن قانون السرعة الملاحظ من أجل البروميد $\text{Me CH}_2 \text{CMe}_2 \text{Br}$ هو

$$\text{السرعة} = k [\text{Me CH}_2 \text{CMe}_2 \text{Br}]$$

ويكتمل الحذف بالانفصال السريع للبروتون عن (8) ، وهي خطوة غير محددة للسرعة وتتحقق عادة بتأثير جزيئة المذيب - الـ EtOH في هذه الحالة :



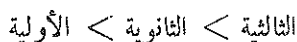
وقد يظن بأن الحذف السولفوليبي E1 (وهو حذف نتيجة تفكك بالمذيب) لا يختلف حركياً عن الحذف E2 الثنائي الجزئية ، حيث يقوم الـ EtOH بمهمة أساس ، وذلك إذا مارا عينا الحذف [EtOH] في قانون سرعة E2 ،

$$\text{السرعة} = k [\text{Me CH}_2 \text{CMe}_2 \text{Br}] [\text{EtOH}]$$

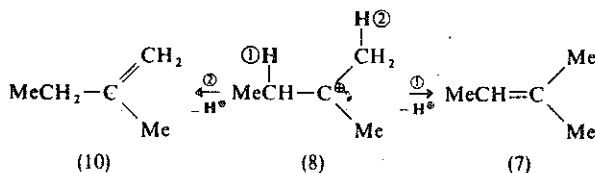
ونظراً إلى أنه حد ثابت ، ويمكن التمييز بين الآليتين بإضافة قليل من الأساس المرافق إلى المذيب $^{\ominus}\text{OEt}$ في هذه الحالة . فإذا لم تتغير السرعة فإن الآلية E2 لا يمكن أن تتحقق ، لأنه إذا كان $^{\ominus}\text{OEt}$ لا يقوم في التفاعل بمهمة أساس فإن الأساس الأضعف EtOH بالتأكد لا يستطيع المشاركة .

ويشبه أيون الكربونيوم (8) أيون الكربونيوم في حالة الاستحلال $\text{S}_{\text{N}}1$ (الفقرة 4.1) ، ويكون تفاعل الأخير لإعطاء ناتج استبدال (9) منافساً للحذف E1 . تستقي بعض الدلائل من أن العمليتين تملكان مركباً وسطياً عاماً من كون النسبة E1/ $\text{S}_{\text{N}}1$ ثابتة ثبوتاً ما ، من أجل زمرة الكيلية معينة دون النظر إلى الزمرة المغادرة Y^{\ominus} . ومهما يكن من أمر فإن العمليتين تحدثان من (8) إلى النابجين - (7) و (9) على الترتيب - خلال حالتين انتقاليتين مختلفتين . وستدرس العوامل المؤثرة في الحذف المنافس للاستبدال فيما بعد (الفقرة 9.5) .

إن العوامل المنشطة للحذف الأحادي الجزئية E1 ، بالنسبة للحذف ثنائي الجزئية E2 تشبه جداً تلك العوامل المنشطة لـ $\text{S}_{\text{N}}1$ بالنسبة إلى $\text{S}_{\text{N}}2$ وهي : (a) زمرة الكيلية في المداد تجعل أيون الكربونيوم ثابتاً نسبياً و (b) وسط جيد للتأين - يساعد على استحلال الايون . وتنبثق (a) من ازدياد الحذف E1 ، في حالة الهاليدات ، بحسب الترتيب التالي :



الذي يعكس الثبات النسبي لأيونات الكربونيوم الناتجة ، ويصعب جداً تحقيق الحذف E1 في الهاليدات الأولية . كما أن التفرع عند ذرة الكربون - β يلائم أيضاً الحذف E1 ، ولذلك يعطي $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2\text{Cl}$ فقط 34% الكين ، بينما يعطي $\text{Me}_2\text{CHCMe}_2\text{Cl}$ 62% . ويرجع السبب في ذلك ، جزئياً ، إلى العوامل الفراغية : فكلما كان التفرع أكبر كان توتر التزاحم المتحرر عند الذهاب من الهاليد ذو التهجين sp^3 إلى أيون الكربونيوم الوسطي ذي التهجين sp^2 أكبر ، ويرجع هذا التوتر عند الاستبدال ($\text{S}_{\text{N}}1$) ، لكنه لا يرجع عند فقدان البروتون (E1) لإعطاء الكين . وكذلك فإنه يحتتمل أن يعزى السبب أيضاً إلى أن الكلوريد الثاني يعطي الكيناً أكثر استبدالاً ، ومن ثم أكثر ثباتاً ترموديناميكياً (الفقرة 1.5.4) ، من الذي يعطيه الكلوريد الأول . وهذا هو أيضاً العامل الأكثر تحكماً (حذف زايتسف ، الفقرة 9.4.2 في توجيه الحذف ، عند احتمال تشكل أكثر من الكين ، نتيجة فقدان بروتونات β - مختلفة من أيون الكربونيوم الوسطي (8) :



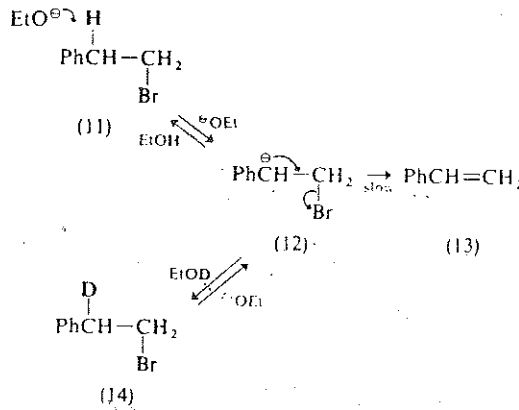
ولذلك يكون ناتج الحذف ، في الحالة المذكورة سابقاً ، حاوياً 82% من (7) . وكذلك فقد تنشأ الكينات غير متوقعة نتيجة حدوث إعادة ترتيب في ايون الكربونيوم الوسيطى الأولي قبل فقدان البروتون . وأخيراً يمكن أن تعدد تفاعلات الحذف E1 مشتملة على ايون كربونيوم منتشر ، فهي ، في الواقع ، تشتمل على أزواج ايونية ذات درجات مختلفة من حيث الالفة ، بحسب طبيعة المذيب (قارن ذلك مع SN1 الفقرة 4.4.3) .

9.3 الآلية E1 cB MECHANISM

إذا كان تشكل الكاربانيون الوسيطى (6) ، كما هو متوقع ، سريعاً وعكوساً ، وفقدان الزمرة المغادرة Y^{\ominus} ، بطيئاً ومحدداً للسرعة ، أي $k_1 > k_2$ فإن التفاعل يتبع عندئذ قانون السرعة التالي :

$$\text{السرعة} = k [RY] [B]$$

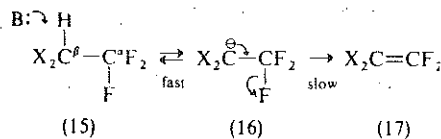
ويكون غير قابل للتمييز حركياً من الآلية E2 المعتمدة . إلا أنه يمكن التمييز بين الآليتين بمراقبة التبادل الأيزو وتوبي ، بين المواد غير المتفاعل بعد والمذيب ، الذي يحدث في أثناء تشكل الكاربانيون (6) السريع وغير العكوس — ويبدو واضحاً أن هذا الشيء لا يحدث في الآلية (E2) ذات الخطوة الواحدة . وبعد $PhCH_2CH_2Br$ (11) مثلاً جيداً للاختبار . فالزمرة Ph عند الذرة الكربونية β - تزيد ، كما هو متوقع ، من حموضة ذرات الـ β -H ، وتثبت الكاربانيون الناتج (12) بعدم التوضع :



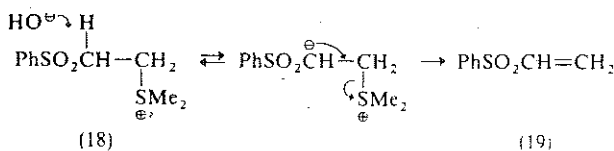
وقد أجري التفاعل بوجود EtOEt^{\ominus} في EtOD وأعيد عزل (11) بعد تحوّل نصفه تقريباً إلى (13) .

ولقد وجد أن (13) لا يحتوي على أي ديتريوم ، أي لا تتشكل أية كمية من (14) . وكذلك لا يحتوي الألكن (13) على أي ديتريوم ، كما كان متوقعاً نتيجة حدوث الحذف من (14) المتشكل . فهذا التفاعل الملائم ، من حيث المبدأ ، لا يحدث وفق المسار E1cB بالشكل المفصل سابقاً على الرغم من أن الحالة المدروسة ليست الحالة التي فيها $k_2 \gg k_{-1}$ ، أي الحالة التي يكون تشكل الكاربانيون فيها غير عكوس .

وفي الحقيقة نجد أن التفاعلات التي تحدث بهذه الآلية الكاربانيونية نادرة ، وهذا الشيء ليس مستغرباً وذلك لأن حسابات طاقة التنفيع توضح أن الآلية E2 أفضل من حيث الطاقة من الآلية E1cB بمقدار يتراوح من 30 إلى 60 كج (14 - 7 كج) مول⁻¹ (ويحتاج التفاعل العكسي في الخطوة (2) إلى انضمام Y^{\ominus} إلى $C=C$ ، ومن المؤكد أن هذا الانضمام لا يتحقق تحقّقاً سهلاً . وهناك تفاعل ، من المؤكد تقريباً ، حدوثه وفق الآلية E1cB وهو تفاعل X_2CHCF_3 (15) (X = هالوجن) :



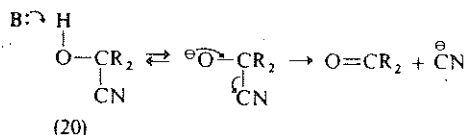
فالمركب (15) يملك كل الصفات الضرورية للمداد : (a) ذرات الهالوجن عند الكربون β -H تجعل β -H أكثر حموضة ، (b) ثبات الكاربانيون (16) الناجم عن السحب الإلكتروني لذرات الهالوجن عند ذرة الكربون الكاربانيونية و (c) زمرة مغادرة رديئة F . وهناك خاصية بنيوية أخرى تشجع حدوث التفاعل بالآلية E1cB هي وجود متبادل مشحون إيجابياً عند الذرة الكربونية α - ، مما يزيد في حموضة ذرات β -H . ولقد وجد أن (18) ، مثلاً ، يخضع لحذف ويتحول إلى (19) في محلول مائي عند درجة حرارة الغرفة - وهي شروط ألطف كثيراً مما هو معروف من أجل هذه الهيدروكسيدات السولفونومية :



ويحقق السحب الإلكتروني القوي ، لـ PhSO_2 ، المعيارين (a) و (b) المذكورين سابقاً

أيضاً .

ومن الأمثلة الأخرى على المسار E1cB ، تشكل البنزين (الفقرة 6.10.3) والتفاعل المعاكس للانضمام البسيط إلى C=O ، مثل حلمهة السيانوهيدرين (20) (الفقرة 8.2.4) :

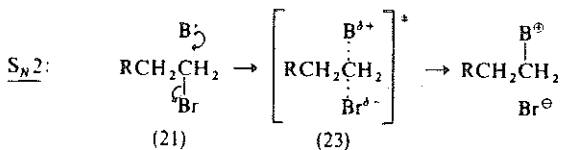
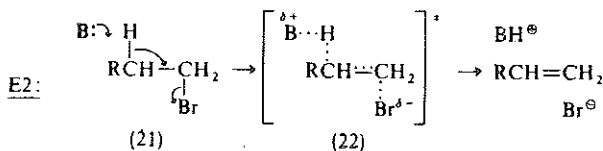


9.4 الآلية E2 MECHANISM

إن الآلية E2 المؤلفة من خطوة واحدة هي آلية الحذف الأكثر شيوعاً ، ويكون قانون السرعة ، من أجل حذف HBr ، بوساطة أساسية ، من RCH₂CH₂Br (21) مثلاً ، على النحو التالي :

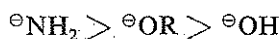
$$\text{السرعة} = k [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}] [\text{B}]$$

وما دام B نوكليوفيلاً وهو في الوقت نفسه أساس ، فإن الحذف غالباً ما يكون مترافقاً باستبدال نوكليوفيلي (S_N2) وحيد الخطوة (الفقرة 4.1) :



وسندرس فيما بعد (الفقرة 9.5) العوامل المؤثرة في الحذف المنافس للاستبدال ، وكذلك تعطي مراقبة التأثير الأيزوتوبي الحركي الأولي (الفقرة 2.3.3) ، عند استبدال D بـ H عند الكربون-β شواهد على أن تحطيم الرابطة H-C هو الخطوة المحددة للسرعة - ويتوافق ذلك والآلية المعتمدة .

ويستغرب جداً أن تكون قوة الأساس المستخدم من العوامل المؤثرة في سرعة التفاعلات E2 ، وترتب الأسس بحسب تأثيرها كما يلي :



ولقد أجريت بعض الدراسات على أسس من نوع ArO^{\ominus} ، تسمح بدراسة تأثير تغير قوة الأسس (بإدخال متبادلات P- في $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\ominus}$) دون أن يحدث تغير في الظروف الفراغية للأساس . وكذلك وجد ، من أجل أساس معين ، أن الانتقال من مذيب هيدروكسيلي ، مثل H_2O أو EtOH ، إلى مذيب لابروتوني ثنائي قطب ، مثل $(\text{DMF}) \text{HCONMe}_2$ أو $\text{O}^{\ominus} - (\text{DMSO})\text{Me}_2\text{S}^{\oplus}$ ، يمكن أن يؤدي إلى تأثير محسوس ، وذلك لأن قوة الأساس ، مثل $^{\ominus}\text{OH}$ أو $^{\ominus}\text{OR}$ ، تزداد ازدياداً عظيماً . فالأساس في المذيبات الأخيرة ، لايشكل وجزئيات المذيب روابط هيدروجينية ، تجب إزالتها قبل أن يقوم الأساس بمهمته الأساسية (أنظر تأثير المذيب في النوكليوفيلية في S_N2 الفقرة 4.2) . ومثل هذا التغير في المذيب يمكن أن يؤدي إلى إنزياح في المسار الآلي من E1 إلى E2 لبعض الأزواج ممداد / أساس .

وكذلك يمكن أن يؤثر المذيب أيضاً في ابتعاد الزمرة المغادرة ، Y^{\ominus} أو Y ، خلال الربط الهيدروجيني أو استحلال آخر أولي للحالة الانتقالية (22 ، سابقاً) . وكذلك فإنه ، عند تغير Y في ممداد ذي بنية معينة نجد أنه كلما كانت الزمرة المغادرة أفضل كان التفاعل أسرع ، وأفضل الزمر المغادرة هي الأيونات (الأسس الفراغية) الحموض القوية HY . وترتبط قدرة الزمر المغادرة جزئياً ، بالقوة النسبية للحمض HY ، فمثلاً نجد أن $\text{P} - \text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^{\ominus}$ (توزيلات) أفضل ، من حيث هي زمرة مغادرة ، كثيراً من $^{\ominus}\text{OH}$. وكذلك تساهم قوة الرابطة $\text{C}-\text{Y}$ مساهمة كبرى في العملية ، وقد يكون ذلك متوافقاً أو غير متوافق وقوة HY . وقد ولدت فكرة قوة الروابط $\text{C}-\text{Y}$ من ترتيب السرعات النسبي التقريبي الملاحظ في حالة $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ مع $^{\ominus}\text{OEt}$ في EtOH :

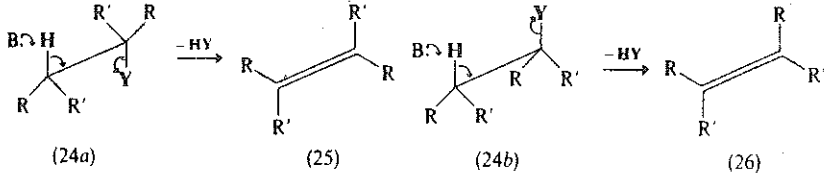
$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{F}$	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{I}$
السرعة النسبية : 1	70	4.2×10^3	2.7×10^4

ويمكن أن يقوم الاستحلال الأولي ، في الحالة الانتقالية ، بمهمته في تحديد القدرة النسبية للزمر المغادرة ، كما رأينا سابقاً ، وقد يتبع ذلك الترتيب العام لقوة الحموض HY أو قوة الرابطة $\text{C}-\text{Y}$ أو قد لا يتبعهما . ولذلك فإن تغير المذيب يمكن أن يغير من ترتيب القدرة النسبية للزمر المغادرة في سلسلة من Y^{\ominus} .

وأخيراً فإن ملامح الممداد البنوية الهامة ، التي تنشط الحذف E2 هي تلك التي تساعد على تثبيت الألكن الناتج ، أو بالأصح الحالة الانتقالية السابقة له . ومن هذه الملامح البنوية ازدياد الاستبدال الألكيلي عند كل من الدرتين الكربويتين α - و β - (المؤدي إلى الكنات ذات ثبات ترموديناميكي مترابطة) ، أو إدخال زمرة فينيلية يمكن أن تترافق والرابطة الثنائية المشكلة .

9.4.1 الانتقائية الفراغية في E2 Stereoselectivity in E2

في حالة الجزئيات غير الحلقية ، يمكن تصور حدوث الحذف من أحد الامتثالين الحديدين -
الآتي (24a) أو السين (24b) :

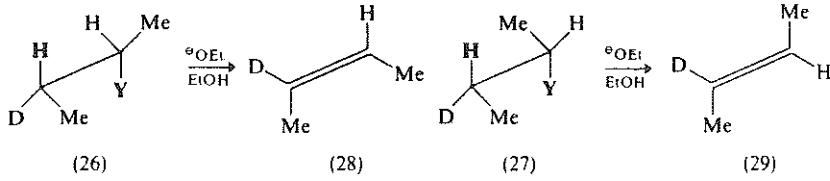


وهناك ميزة واضحة للحذف ، الذي يحدث من امتثال تكون فيه ذرات H و C β و C α و Y في مستوى واحد ، فالمداران p اللذان سيظهران عند C β و C α ، بعد خروج H $^+$ و Y $^-$ ، سيكونان متوازنين ويمكنهما تحقيق التداخل الأعظمي عند تشكل الرابطة π . وكذلك سيكون مفيداً من حيث الطاقة من أجل الذرة المهاجمة من الأساس B ، أن تقع هذه الذرة في المستوي العام نفسه أيضاً . والآن بعد أن شاهدنا أن الحذف من الامتثال المستوي أمر مرغوب فيه يبقى السؤال مطروحاً حول أي من الامتثالين (24 a) أو (24 b) يفضل على الآخر ؟

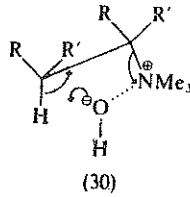
يوجد أساسان واضحا لتقرير أفضلية الامتثال (24 a) ، الآتي : هما (a) الزوج الإلكتروني ، المتحرر عند C β نتيجة فقدان H $^+$ ، الذي يقرب من C α من الجهة المعاكسة لجهة ابتعاد الزوج الإلكتروني مع Y $^-$ ، أي أن الزوجين الإلكترونيين القادم والمغادر سيكونان أبعد عن بعضهما بعضاً — ويكون هذا الهجوم الخلفي ملائماً للمسار S $_N$ 2 (الفقرة 4.1) و (b) حدوث الحذف من الامتثال المتعارض الأخفض طاقة (24a) ، ولا يحدث من الامتثال المتحاجب الأعلى طاقة (b) (24 الفقرة 1.3.1) . وينبغي التأكيد على أن المعول عليه هنا هو التوزيع الإلكتروني والامتثال في الحالة الانتقالية ، لا التوزيع الإلكتروني والامتثال في الحالة الأساسية . ولكن ، على الرغم من ذلك ، يبقى الحذف ، كما هو متوقع ، من الامتثال (24 a) — الحذف آتي (من جهتين متعاكستين) — مفضلاً على الحذف من (24 b) — الحذف سين (من الجهة نفسها) .

وعندما تكون كلتا الذرتين الكربونيتين C β و C α غير متناظرتين ، كما في (24) ، سابقاً ، فإن الحذف من الامتثالين سوف يؤدي إلى نواتج مختلفة — ترانس — الكن (25) من (24 a) وسيس — الكن (26) من (24 b) . ولذلك فإنه من معرفة تكوين الدياستريومر الأصلي (مثل 24) وتحديد تكوين الايزومريديات الهندسية المشكلة يمكننا تحديد درجة الانتقائية الفراغية لعملية الحذف . وفي معظم

الحالات غير الحلقية يكون الحذف آتياً مفضلاً جداً على غيره ، كما في الجملتين البسيطتين (26) و (27) والتاليتين اللتين تسمحان بالتمييز الكيميائي فراغي :



ولقد كان للحذف انتقائية ذات فراغية آتية 100 % ، في حالة $\text{Y} = \text{Br}, \text{Ts}, \text{NMe}_3^+$ ، فمن (26) ينتج (28) فقط ومن (27) ينتج (29) فقط . ولكن نجد أن هناك عدداً كبيراً من الاستثناءات التي تظهر في حالة المركبات NR_3^+ الطويلة السلسلة . ويعود السبب في ذلك ، كما يبدو ، إلى بعض الحذف سين لـ $\beta\text{-H}$ الذي يتم خلال حالة انتقالية حلقية تتضمن وجود الزوج الأيوني هيدروكسيد الأمونيوم (30) :

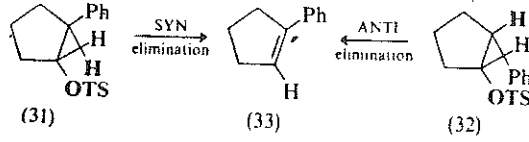


وقد تتأثر درجة الانتقائية الفراغية ، تأثراً ما ، باستقطاب المذيب وبقدرته على الاستحلال الأيوني .

وفي المركبات الحلقية يتحدد الامتثال الذي يتم منه الحذف ، إلى حد كبير ، بالصلابة النسبية للبنية الحلقية . ولذلك تكون درجة الانتقائية الفراغية ، من أجل سلسلة الحذوفات من حلقات مختلفة الحجم ، على النحو التالي :

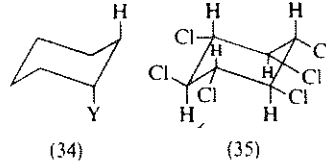
حجم الحلقة	الحذف سين %
سيكلو بوتيل	90
سيكلو بنتيل	46
سيكلو هكسيل	4
سيكلو هبتيل	37

ويتضح النقص النسبي للانتقائية الفراغية في حالة مركبات السيكلوبنتيل من سلولكالايزومريدين سيس-وترانس - (31) و (32) . فكل واحد منها إذا ماتم الحذف منه بالآلية E2 يتحول إلى الألكن (33) نفسه - فيتحول (31) خلال حذف سين ويتحول (32) خلال حذف أنتي :



ولقد وجد أن الحذف أنتي [(32) ← (33)] يتحقق تحقّقاً أكبر سرعة بـ 14 مرة فقط من سرعة حدوث الحذف سين [(31) ← (33)] ، مما يدل على أن الطاقة اللازمة لنشويه الحلقة ، حيث يستطيع (32) اتخاذ امتثال انتي سطحي تقريبي ، تعادل تقريباً الميزة الطاقية الطبيعية للامتثال المتعارض على الامتثال المتحابب السين سطحي أي (31) .

أما الانتقائية الفراغية البارزة أنتي والملاحظة في حالة جمل السيكلوهكسيل (أنظر ماسبق) فتعكس قابلية الوصول إلى الامتثال ترانس - ثنائي محوري (34) ، وسهولة الحذف منه :

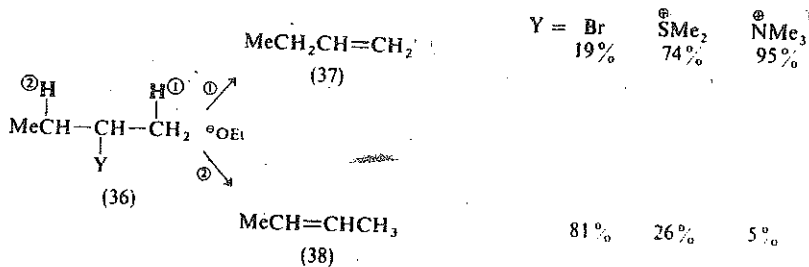


ولذلك وجد أنه من بين الايزومرات الهندسية للهكساكلورو سيكلوهكسان $C_6H_6Cl_6$ يخضع واحد منها فقط لحذف HCl خضوعاً أبطأ سرعة بـ $7 - 24 \times 10^3$ مرة من الايزومرات الأخرى : وهذا الايزومر هو (35) الذي لا يستطيع اتخاذ الامتثال ترانس - ثنائي محوري المذكور سابقاً .

9.4.2 التوجيه في E2 : زايتمسف المنافس هو فومان

Orientation in E2 : Saytzev V. Hofmann

يمكن في الأمدة التي تملك ذرات هيدروجن - β الحصول على أكثر من الكن واحد عند الحذف ، كما في حالة (36) حيث توجد إمكانيتان :



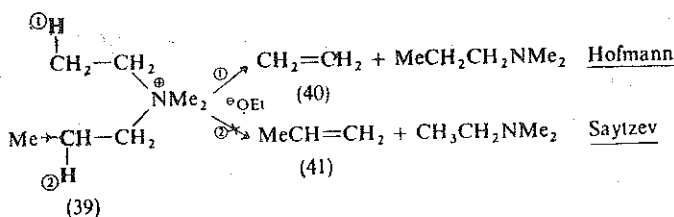
وتوجد قاعدتان تجريبيتان قديمتان مفيدتان في تقرير أي من الألكنين أكثر تشكلاً من الألكن الآخر تتلخصان بما يلي : (a) قاعدة هوفمان (1851) ، الذي أجرى تجارب على مركبات $\text{R}^\oplus\text{NMe}_3$ أي $Y = \oplus\text{NMe}_3$ التي تنص على أن الألكن السائد هو الألكن الذي يملك متبادلات ألكيلية أقل عند كربوني الرابطة الثنائية أي (37) سابقاً ، و (b) قاعدة زايتسف (1875) ، الذي أجرى تجارب على مركبات RBr أي $Y = \text{Br}$ التي تنص على أن الألكن السائد هو الألكن الذي يملك متبادلات أكثر عند كربوني الرابطة الثنائية ، أي (38) سابقاً . وكلتا القاعدتين صحيحة كما تشير الأرقام المذكورة سابقاً . ويبدو واضحاً أن تركيب مزيج الألكينات الناتجة عند الحذف يتأثر بـ Y وطبيعة الزمرة المغادرة ، ولا بد من شرح كيفية حدوث هذا التأثير ، ويستغرب أن يكون لهذا التأثير مكونات الكهرونية وأخرى فراغية .

إن الرابطة $\text{C}-\text{Br}$ أسهل تحطماً من الروابط $\text{C}-\text{S}$ أو $\text{C}-\text{N}$ ، أي أن Br^\oplus من حيث هي زمرة مغادرة أفضل من SMe_2 أو NMe_3 . ولذلك فإنه في حالة البروميدات وعندما يبدأ الأساس المهاجم تحطيم الرابطة $\text{H}-\text{C}^\beta$ فإن الرابطة $\text{C}-\text{Br}$ تبدأ تتحطم أيضاً ، لأن Br^\oplus زمرة مغادرة جيدة . فالرابطة الثنائية تبدأ تتشكل إذن في وقت مبكر من مجمل العملية ، أي أن الحالة الانتقالية تملك مقداراً كبيراً من خواص الرابطة الثنائية ، وتثبت بالأشياء المثبتة للألكن الناتج . ومن بين هذه الأشياء استبدال الزمر الألكيلية عند كربون الرابطة الثنائية : فكلما كان الألكن أكثر استبدالاً كان أكثر ثباتاً (أنظر الفقرة 1.5.4) . ولذلك يكون حذف زايتسف سائداً عندما تكون Y زمرة مغادرة جيدة ، فالأساس المهاجم يفضل إزاحة الهيدروجين $\beta-$ ، الذي يؤدي إزاحته إلى تشكل حالة انتقالية ، شبيهة بالألكن ، الأكثر ثباتاً ، ومن ثم إلى تشكل الألكن الأكثر ثباتاً ، أي تكون الأفضلية للمسار (2) المذكور سابقاً والمؤدي إلى (38) : حذف زايتسف . وقد أشير سابقاً إلى أفضلية الحذف الذي هو من نوع زايتسف في حالة الآلية Ei (الفرقة 9.2) .

عندما تكون Y زمرة مغادرة رديئة ، مثل NMe_3 ، فإن انزياح الهيدروجين $\beta-$ بالأساس المهاجم يقطع شوطاً كبيراً قبل أن تبدأ الرابطة $\text{C}-\text{Y}$ تتحطم . وتكون الحالة الانتقالية

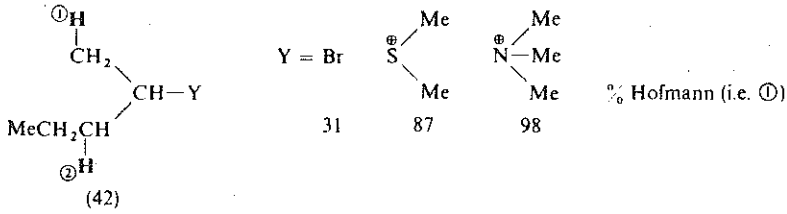
أقل شبهاً بالألكن وأكثر شبهاً بالكاربانيون في خواصها ، وهي تثبت بالأشياء المثبتة للكاربانيونات . ومن بين هذه الأشياء قلة الاستبدال بالزمر الألكيلية عند الذرة الكربونية الكاربانيونية ، أي يكون الثبات النسبي للكاربانيونات على النحو التالي : الأولية < الثانوية < الثالثية (أنظر الفقرة 10.2) . ولذلك فإن الأساس المهاجم يفضل إزاحة الهيدروجين -β ، الذي تؤدي إزاحته إلى تشكل الحالة الانتقالية الشبيهة بالكاربانيون الأكثر ثباتاً ، ومن ثم إلى تشكل الألكن الأقل استبدالاً ، أي تكون الأفضلية للمسار (1) المذكور سابقاً والمؤدي إلى (37) : حذف هوفمان .

وهناك مظهر آخر لحذف هوفمان حيث يتم حذف الهيدروجين -β من المتبادلات الألكيلية في أملاح الأونيوم ، مثل (39) . وتكون الأفضلية في هذه الحالة ، للحذف المؤدي إلى الألكن الأقل استبدالاً أي بتشكيل (40) لا (41) :

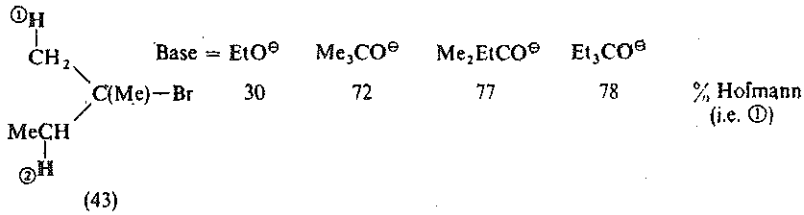


ينجم ذلك عن كون الكاربانيون الأولي المشكل من H-β (2) منزوع الثبات ، بالمقارنة مع الكاربانيون الناجم عن إزاحة H-β (1) ، بسبب التأثير التحريضي المانح للإلكترونات للزمرة Me ، أي يكون الكاربانيون الأولي (1) أكثر ثباتاً من الكاربانيون الثانوي (2) . وكذلك فإنه من أجل زمرة Y معينة نجد أنه كلما ازداد الاستبدال الألكيلي عند الذرة الكربونية -β ، شريطة بقاء ذرة H واحدة ، حذفت هوفمان ونشط حذف زايتسف . وكذلك ينشط إدخال الزمر Ph و C=C إلخ ، التي تستطيع الترافق مع الرابطة الثنائية المشكّلة ، حذف زايتسف ، وأخيراً فإن المتبادلات -β التي تساعد على ثبات الشحنة السالبة الناشئة تنشط حذف هوفمان .

وقد يتضمن تأثير Y في نوع الحذف عنصراً فراغياً أيضاً . ولذلك وجد أن ازدياد حجم Y ، أو بالأحرى تفرعها ، يقود إلى ازدياد نسبة حذف هوفمان ، مع بقاء الزمر الألكيلية ثابتة ، مثلاً (42) :

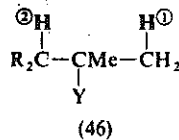


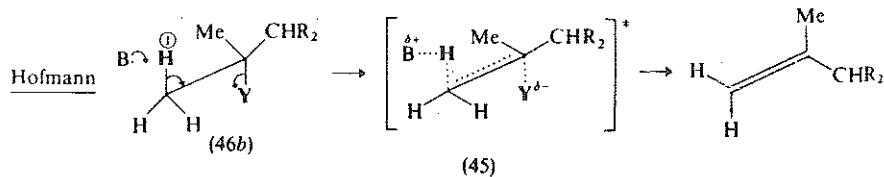
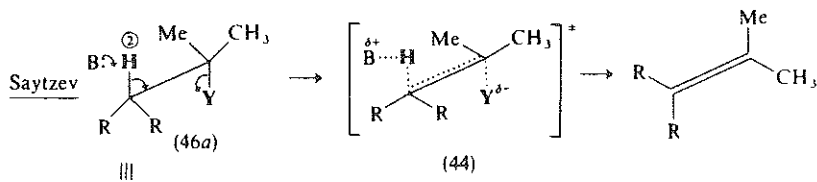
وكذلك تزداد نسبة حذف هوفمان بازدياد التفرع في الزمرة الألكيلية في المواد (Y والأساس ثابتان) ، وبازدياد التفرع في الأساس ، كما في حالة البروميد (43) ، الذي يتوقع عادة حدوث حذف زايتسف فيه :



وتجدر الإشارة إلى أن المعطيات المتاحة ، والاستنتاجات الكمية في هذا الحقل من الكيمياء ترجع ، رجوعاً رئيسياً إلى استخدام الكروماتوغرافيا الغازية / السائلة التي تعطي تحليلاً سريعاً ودقيقاً للمزائج الألكينية .

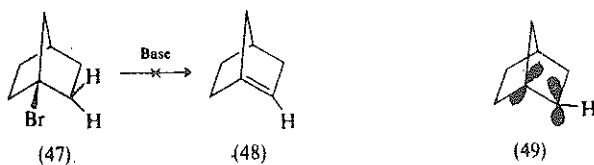
وتفسر هذه التأثيرات الفراغية اعتماداً على أن أي ازدحام ، مهما كان أصله ، يجعل الحالة الانتقالية (44) ، التي تتضمن انزياح بروتون (2) من (46a) - حذف زايتسف - أكثر ازدحاماً ، نسبياً ، من الحالة الانتقالية (45) التي تتضمن انزياح بروتون (1) من (46b) - حذف هوفمان وتزداد المفاضلة بين الحظفين بازدياد الازدحام (في R و Y و B) ويصبح حذف هوفمان مفضلاً على حذف زايتسف :



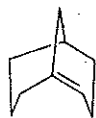


ولا يمكن ، في الكثير من الحالات ، التمييز بين فعل التأثيرات الفراغية وفعل التأثيرات الألكترونية لأنهما غالباً ما يتصافران في الوصول إلى النتيجة النهائية نفسها . ولكن عندما يكون الازدحام شديداً تصبح التأثيرات الفراغية مسيطرة ، عموماً .

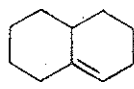
ويمكن ، في الحمل الحلقية ، تجاهل المتطلبات العادية البسيطة لقاعدتي هوفمان وزايتسف ، والنظر إلى متطلبات خاصة أخرى للجلمة ، مثل أفضلية الحذف من الامثال ترانس - ثنائي محوري في مشتقات السيكاوهكسان (أنظر الفقرة 9.4.1) وكذلك فإن هناك قيود أخرى مثل عدم إمكانية تحقيق الهدف المؤدي إلى رابطة ثنائية عند ذرة الكربون الرأس جسرية ، في الحمل الحلقية المندرجة (قاعدة بريت) مثلاً (47) \rightarrow (48) :



ويبدو ما ذكر سابقاً منطقياً لأن المدارين p المنبثقين في التفاعل E2 ، لا يقعان في مستوى واحد (أنظر الفقرة 9.4.1) بل هما ، عملياً ، عموديان على بعضهما بعضاً (49) ، ولا يستطيعان التداخل تداخلاً مجدياً لتشكيل رابطة ثنائية . وتكون الجلمة الحلقية الصغيرة نسبياً صلبة حيث تجعل التشوه اللازم للتداخل المداري p المجدي غير ممكن من حيث الطاقة ولا يوجد أي سبب يجعل المسار E1 أو E1cB ناجحاً ؛ وفعالاً لم يحضر قط البيسكلوهبتن (48) . في حالة الحلقات الأكبر ، مثل البيسكلونون (50) ، أو الحمل الأكثر مرونة (51) يكون التشوه الكافي ممكناً ويمكن عندئذ إدخال رابطة ثنائية بتفاعل حذف :



(50)



(51)

9.5 الحذف المنافس للاستبدال ELIMINATION v. SUBSTITUTION

تكون تفاعلات الحذف E1 مصحوبة ، عادة ، بتفاعلات استبدال S_N1 مادام نوعا التفاعلات يمتلكان مركباً وسطيّاً عاماً — هو أيون كربونيوم . ويتحول هذا المركب الوسطي إما إلى ناتج حذف وإما إلى ناتج استبدال خلال حالتين انتقاليّتين تتضمنان خطوة سريعة غير محددة للسرعة . كذلك يكون الحذف E2 مصحوباً ، عادة ، باستبدال S_N2 ، على الرغم من أن العمليتين المتوازيتين ، في هذه الحالة ، تملك مسارين منفصلين تماماً ولذلك توجد ، عند دراسة الحذف المصحوب بالاستبدال ثلاثة أمور رئيسية هي : (a) العوامل المؤثرة في نسب النواتج E1/S_N1 و (b) العوامل المؤثرة في نسب النواتج E2/S_N2 و (c) العوامل المغيرة للآلية أي E2/S_N2 → E1/S_N1 والعكس صحيح .

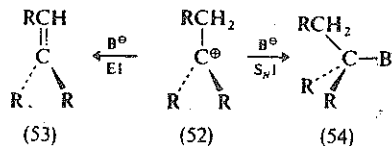
إن آخر هذه العوامل (c) أقواها ، فقد وجد أن استحلال Me₃CBr و EtMe₂CBr في EtOH (عند الدرجة 25°) يعطي 19% و 36% الكن ، على الترتيب ، في حين أنه عند إدخال MeO[⊖] — الذي يزيح الآلية نحو E2/S_N2 — يرتفع مردود الألكن إلى 93% و 99% على التوالي .

ولقد وجد فعلاً ، من أجل مداد معين ، أن النسبة E2/S_N2 أعلى كثيراً من النسبة E1/S_N1 . ولذلك يستخدم عند إجراء عمليات الاصطناع مذيب أقل قطبية (العملية E1/S_N2 لها الأفضلية في الأوساط القطبية المساعدة على الاستحلال الأيوني) ، يستخدم محلول غولي للبوتاس بدلاً من محلول مائي عند حذف HBr من البروميدات الألكيلية . وكذلك يمكن تحقيق انزياح الآلية بزيادة تركيز الأساس المستخدم مثل OH[⊖] ، وتستعمل محاليل البوتاس المركزة بدلاً من الممددة في تفاعلات الحذف .

أما ما يتعلق بالعوامل في الفقرتين (a) و (b) فإن البنية الكربونية للمداد ذات أهمية كبيرة جداً . وتزداد نسبة الحذف بحسب الترتيب التالي : الأولية > الثانوية > الثالثية . ويرجع سبب ذلك — بحسب المعايير الإلكترونية — إلى إزدياد الثبات النسبي للحالة الانتقالية عند الحذف بازدياد عدد الزمر الألكيلية عند الذرتين الكربونيتين للرابطة الثنائية المشكّلة (أنظر الفقرة 9.4.2) . ولذلك وباستخدام EtO[⊖] في الإيتانول تعطي البروميدات الألكيلية الأولية حوالي 10% الكن ، والثانوية 60% والثالثية < 90% . ولا يعود سبب ذلك إلى ازدياد سرعة التفاعل فقط بل يرجع أيضاً إلى نقصان سرعة الاستبدال . وكذلك تنشط المتبادلات ، مثل C=C و Ar ، التي تستطيع تثبيت الرابطة الثنائية بالترافق

(انظر الفقرة 9.4) ، الحذف : ففي شروط متقارنه يعطي $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \approx 1\%$ الكن ، في حين أن ، $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br} \approx 99\%$ يعطي .

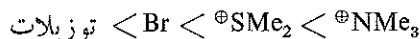
وهناك أيضاً تأثيرات فراغية في اتجاه التأثيرات الالكترونية المذكورة سابقاً ففي $\text{E1/S}_{\text{N}}1$ تكون ذرة الكربون في ايون الكربونيوم الوسطي (52) ذات تهجين sp^2 وتبقى كذلك عند الحذف (53) (الزوايا الرابطة $\approx 120^\circ$) ، ولكنها تصبح ذات تهجين sp^3 عند الاستبدال (54) (الزوايا الرابطة $\approx 109^\circ$) :



وهكذا فإن توتر الازدحام يعود في الحالة الانتقالية المؤدية إلى الاستبدال ، ولكنه يكون أقل كثيراً في الحالة الانتقالية المؤدية إلى الحذف ، ويصبح الفرق بين الحالتين أكبر - أي يصبح الحذف أفضل - كلما ازداد الحجم ودرجة التفرع في الزمر R . وهناك نقطة أخرى هي أن H البعيد عن المركز أسهل منلاً من كربون أيون الكربونيوم المعاق . ولذلك فإنه يتوقع أن تزداد نسبة الحذف بازدياد حجم الأساس / النوكليوفيل المهاجم وهذا مما يلاحظ فعلاً ، فـ $\text{Me}_3\text{CO}^\ominus$ أفضل ، عادة ، من EtO^\ominus من أجل تفاعلات الحذف .

وتوجد عوامل فراغية مشابهة للعوامل السابقة تبدو لنا عند مناقشة الثبات التفاضلي للحالة الانتقالية لـ E2 بالنسبة إلى الحالة الانتقالية لـ $\text{S}_{\text{N}}2$.

ولا ترتبط النسبة $\text{E1/S}_{\text{N}}1$ بالزمرة المغادرة Y ، ولكن الأمر مختلف في حالة $\text{E2/S}_{\text{N}}2$ ، حيث يحدث تحطيم الرابطة $\text{C}-\text{Y}$ في كل من الحالات الانتقالية . ويلاحظ ازدياد الحذف بحسب الترتيب التقريبي التالي :

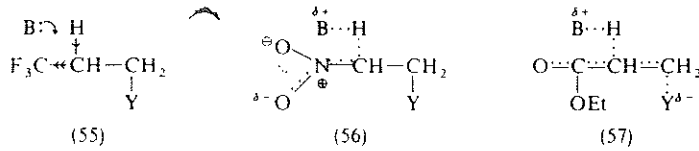


ويبدو واضحاً أيضاً أن هجوم الأساس / النوكليوفيل مهم ، ونحتاج إلى أصناف عالية الأساسية ومنخفضة النوكليوفيلية أي إلى ما يدعى بالأسس «القاسية» (أنظر الفقرة 4.5.1) . ولذلك فإنه غالباً ما تستخدم الأمينات الثالثية مثل NEt_3 والبيريدين وغيره بدلاً من OH^\ominus ، OEt^\ominus ... إلخ ، وكذلك يكون استخدام أساس ذي درجة غليان عالية (أنظر ماسيلي) مفيداً .

وأخيراً يكون الحذف مفضلاً - سواء بـ E1 أو بـ E2 - على الاستبدال عند درجات مرتفعة من الحرارة . وربما عزي سبب ذلك إلى أن الحذف يؤدي إلى عدد متزايد من الجزئيات في حين أن الاستبدال لا يؤدي إلى ذلك ولذا فإن الحذف يملك انتروبية أفضل . وبما أن هذه الانتروبية (ΔS^\ddagger) مضروبة بـ T في علاقة طاقة التنشيط الحرة ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$) ، الفقرة 2.2.1 ، فإنها سوف تخفض تخفيضاً متزايداً من أثر ΔH^\ddagger عند ارتفاع درجة الحرارة .

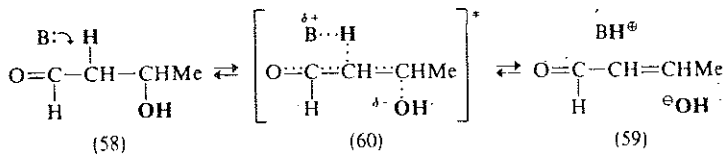
9.6 تأثير الزمر المنشطة EFFECT OF ACTIVATING GROUPS

لقد درسنا حتى الآن تأثير المتبادلات الألكيلية في تنشيط تفاعلات الحذف ، في الأمثلة الملائمة ، وكذلك درسنا تأثير Ar و C=C . وينشط الحذف ، عموماً ، بوجود معظم المتبادلات الساحبة للالكترونات من مثل CF_3 و NO_2 و $ArSO_2$ و CN و C=O و CO_2Et ... إلخ ، التي تؤثر على النحو التالي : (a) تجعل H- β أكثر حموضة (55) ومن ثم أسهل انزياحاً بالأساس و (b) وتثبت الكاربأنيون الناشئ بسحب الالكترونات منه (56) و (c) تثبت ، في بعض الحالات ، الرابطة الثنائية الناشئة بالترافق وإياها (57) :



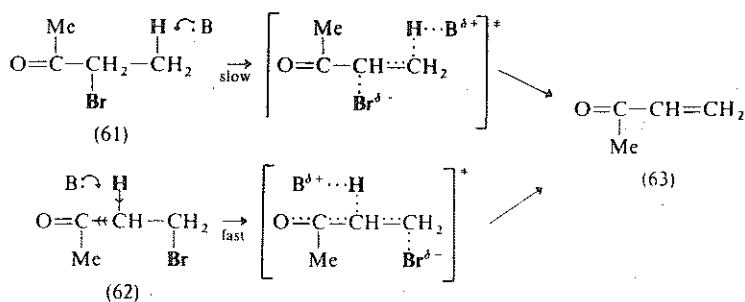
وكلما كان المتبادل أكثر سحياً للالكترونات كانت الحالة الانتقالية للحذف E2 أكثر شبيهاً بالكاربأنيون (الفقرة 9.4.2) وكذلك يمكن أن تتزاح آلية التفاعل نحو $E1cB$ (الفقرة 9.3) ، كما في حالة NO_2 أو $ArSO_2$ ولا سيما إذا كانت الزمرة المغادرة Y بائسة .

ومن الأمثلة الجيدة تنشيط الحذف بـ CHO في الألدول (58) ، حيث يكون ممكناً نزع الماء بواسطة أساسية وتشكل الدهيد غير مشبع - α, β (59) ، أنظر الفقرة 8.4.4 :



ويتم نزع الماء ، عادة ، بواسطة حمضية (تحول البرتنة $\dot{O}H$ إلى $\overset{\oplus}{O}H_2$ ، والماء زمرة مغادرة

أفضل من OH^\ominus) ، والحذف الذي يتم هنا بوساطة أساسية يتحقق نتيجة لتأثير الزمرة CHO ، التي تجعل ذرات $\beta - \text{H}$ أكثر حموضة وتثبت الكاربانيون الناتج أي نتيجة للتأثيرين (a) و (b) المذكورين سابقاً. إن الثبات بسبب ترافق الرابطة الثنائية الناشئة [(c) سابقاً] مبين في الحالة الانتقالية (60) سابقاً ، ولكن حجم هذا الثبات غير واضح تماماً . ومهما يكن من أمر فإن التبادلات الساحبة للإلكترونات تكون ، عادة ، مجدية أكثر عندما تكون عند الذرة الكربونية β بدلاً من الذرة الكربونية α : وتستطيع الترافق والرابطة الثنائية الناشئة ، ترافقاً متساوياً ، من أي واحد من الموضعين ، ولكنها تستطيع زيادة حموضة $\beta - \text{H}$ فقط ، وتثبت الكاربانيون من الموضع β . ويرى ذلك رؤية واضحة في حذف $\text{H} - \text{Br}$ ، الذي يتم بوساطة أساسية ، من 1- و 2- برومو كيتونات ، (61) و (62) على الترتيب ، فكلاهما يعطي الكيتون (63) (الترافق) ، غير المشبع $\alpha - \beta$ نفسه ، لكن (62) ، يحذف HBr حذفاً ذا سرعة أكبر ، كثيراً من (61) ، تحت شروط متشابهة .



ومثل هذه التبادلات $\beta - \text{H}$ غالباً ما تكون كافية لتنشيط خروج كثير من الزمر المغادرة البائسة مثل OR و NH_2 إلخ (و OH سابقاً) .

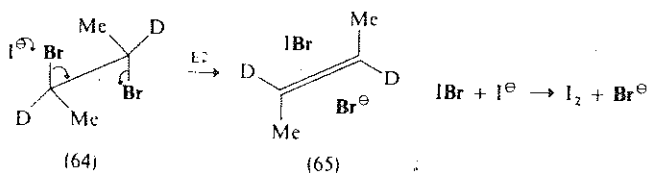
9.7 تفاعلات حذف 2,1 - أخرى OTHER 1,2 - ELIMINATIONS

لقد تركز الاهتمام حتى الآن تماماً تقريباً ، على تفاعلات الحذف ، التي يتم فيها خروج H ، على شكل بروتون ، من الذرة الكربونية β . وتفاعلات الحذف هذه هي الأهم بالتأكيد ، ولكن هناك أمثلة معروفة تتضمن خروج ذرة أو زمرة غير H من β ، ولعل أشهرها نزع الهلجنة - 2,1 ، ولاسيما نزع البرومة - 2,1 . ويمكن تحقيق ذلك بعدد من القسيمات المختلفة مثل ايون اليوديد ، I^\ominus ، والمعادن مثل التوتياء ، وبعض الايونات المعدنية ، مثل $\text{Fe}^{2\oplus}$. وقد وجد أن التفاعل في حالة I^\ominus وفي الأستن يتبع قانون السرعة (بعد السماح لـ I^\ominus بالتعقد مع I_2 الناتج في التفاعل) ،

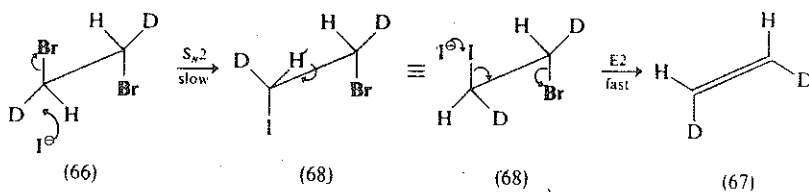
$$[\text{I}^\ominus] \text{ - } 2,1 \text{ - ثنائي بروميد}] = k \text{ السرعة}$$

الذي ينسجم وآلية E2 البسيطة .

ويستنتج ذلك من الانتقائية الفراغية العالية أني الملاحظة في الأمثلة غير الحلقية (الفقرة 9.4.1) عندما تكون ذرة بروم واحدة أو الذرتان مرتبطتان بذرات كربونية ثانوية أو ثالثية ، مثل (64) :

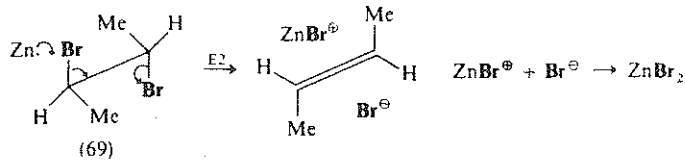


ولا ينتج ، في الحالة السابقة ، إلا الألكن - ترانس (65) فقط . ولكن عندما تكون إما ذرة بروم واحدة أو ذرتان منه مرتبطتان بذرات كربونية أولية ، مثل (66) ، فإن التفاعل يحدث بانتقائية فراغية سين ، أي يتشكل فقط الألكن - سيس (67) . وهذه النتيجة الغريبة لا يعتقد بأنها تمثل تغيراً في الكيمياء الفراغية للحذف ، ولكنها تنجم عن آلية مركبة SN2/E2 ، وتحدث إزاحة SN2 للبروم بـ I⁻ يرافق ذلك انقلاب في التكوين (68) ، يلي ذلك حذف بانتقائية فراغية أني ، في 1- يودو 2-بروميدي (68) ، يعطي (67) - ويبدو التفاعل الكلي كأنه حذف سين [(66) ← (67)] :

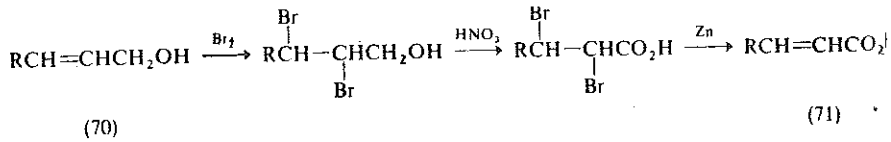


أما خطوة الحذف الفعلية ، في كل الحالات ، فتم بالآلية E2 . ويستدل على ذلك من أن تغير المتبادلات عند C_β و C_α يؤدي إلى سرعات تفاعلات تزداد ، بصورة عامة ، بازدياد الثبات الترموديناميكي للألكن الناتج .

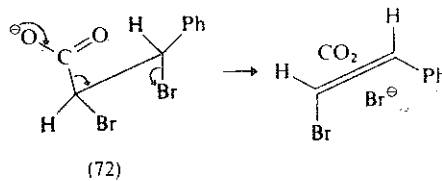
إن Br⁻ و Cl⁻ أقل فعالية كثيراً من I⁻ في تحريض نزع الهلجنة - 2,1 . وكذلك أيضاً استخدمت المعادن - ولا سيما Zn منها - لتحقيق نزع الهلجنة - 2,1 منذ مدة طويلة . ويحدث التفاعل حدوثاً غير متجانس على سطح المعدن ، الذي يتجدد سطحه الفعال بتأثير المذيب ، الذي يزيح هاليد المعدن المتشكل هناك . تكون الأمثلة البسيطة ، المذكورة سابقاً (69) ، ذات درجة كبيرة من الانتقائية الفراغية أني وربما كانت آلية التفاعل من الشكل E2 البسيط :



وتختفي الانتقائية الفراغية آتبي الصارمة بازدياد طول السلسلة في 2,1- بروميدات ، أي عندما تكون السلسلة أكبر من C₄ . ويمكن إجراء التفاعل أيضاً بالمغنزيوم ، بسبب عدم إمكانية تشكل كاشف غرينيارد من 2,1- بروميدات . وكذلك استخدمت الكاتيونات المعدنية لتحريض نزع الهلجنة . يمتاز التفاعل ، في هذه الحالة ، في أنه يحدث حدوداً متجانساً كما أن نزع البرومة نادراً ما يكون تفاعلاً ذا فائدة تحضيرية وذلك لأن المادة الأولية ، 2,1- ثنائي بروميد ، غالباً ماتحضر بضم البروم إلى الألكين الناتج ! ومهما يكن من أمر فإن البرومة / نزع البرومة تستخدم في بعض الأحيان لحماية الروابط الثنائية كما هي الحال عند أكسدة (70) ← (71) ، التي لا يمكن إجراؤها مباشرة لأن الهجوم على الرابطة الثنائية يكون مفضلاً :

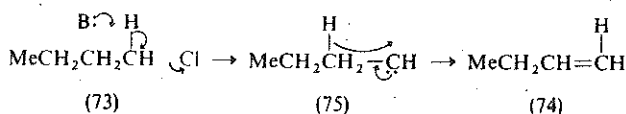


ولقد أجريت أيضاً تفاعلات حذف في عدد من المركبات ذات الشكل Hal CH₂CH₂Y ، حيث إن OH = Y أو OR أو OCOR أو NH₂... إلخ . وتحتاج هذه التفاعلات ، عادة ، إلى شروط أكثر قساوة مما تحتاج إليه في حالة 2,1- ثنائي هاليدات وتكون المعادن والكاتيونات المعدنية أكثر فعالية ، في هذه الحالة ، من I[⊖] . وتبدو هذه التفاعلات مشوشة في كيميائها الفراغية . ونذكر مثلاً شائعاً على حذف CO₂/Br[⊖] من أنيون 21- ثنائي برومو - 3- فنييل حمض البريونيك (ثنائي بروميد حمض السيناميك ، 72) . إذ لا يحتاج هذا التفاعل إلى كاشف خارجي لبدء الحذف ، ويتحقق تحت شروط لطيفة جداً :



9.8 الحذف (α-) 1,1- ELIMINATION

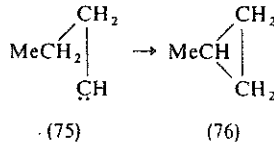
يوجد عدد ضئيل من الأمثلة المعروفة على الحذف - 1,1 حيث تخرج كل من الزمرة المغادرة وذرة الهيدروجين من عند الذرة الكربونية (α) نفسها ، مثلاً (73) ← (74) . وتعدو هذه التفاعلات أكثر احتمالاً : (a) بوجود الزمر Y الشديدة السحب الإلكتروني - تزيد هذه الزمر حموضة ذرات H - α وتثبت الشحنة السالبة المنبثقة عند الذرة الكربونية (α) و (b) باستخدام أسس ، B ، قوية جداً و (c) بغياب ذرات H - β - على الرغم من أن هذه الشيء ليس ضرورياً (انظر 73) :



ويعتقد أن خروج H⁺ و Cl⁻ يتم في الوقت نفسه ، على الرغم من أن ذلك ليس ضرورياً ، ويؤدي مباشرة إلى تشكل الكربون الوسيط (75) (انظر الفقرة 2.3.4) . ويتطلب تشكل الألكين الناتج من (75) هجرة H مع زوج الإلكترونات من الذرة الكربونية -β . ولا يتميز الحذف -1,1(Eα) حركياً من الحذف -2,1(E2) ، وترتكز دلائل حصوله على الوشم الأيزوتوبي وعلى الشواهد المشيرة إلى تشكل الكربينات (75) .

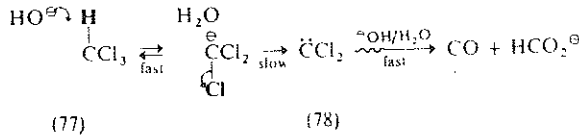
ولقد لوحظ عند الذهاب من المركب (73) ، الذي يحتوي على ذرتي ديتريوم عند الذرة الكربونية -α ، إلى (75) فقدان ذرة ديتريوم وبقاء ذرة واحدة فقط - تبقى الذرتان في حالة الآلية E2 - أما عندما تكون ذرتا الديتريوم عند الذرة الكربونية -β فإنه يلاحظ بقاء الذرتين في (74) ، علماً بأن واحدة منهما تكون موجودة الآن عند الذرة الكربونية الحدية (-α في 73) - تفقد ذرة ديتريوم لو كانت الآلية E2 .

استناداً إلى معطيات مثل هذا الوشم الأيزوتوبي يكون ممكناً تحديده مدى حدوث حذف معين وفق المسار - 1,1 ومدى الحدوث وفق المسار - 2,1 . ولقد وجد أن استخدام C₆H₆⁺Na⁺ - وهو أساس قوي جداً - يؤدي إلى 94% حذف -1,1 من (73) ، بينما يعطي استخدام Na⁺NH₂⁻ مردوداً أقل كثيراً ، أما استخدام Na⁺OMe⁻ فيصعب أن يعطى شيئاً - العامل (b) المذكور سابقاً . ولقد وجد أيضاً أنه ، من أجل أساس معين ، يكون الحذف - 1,1 من البروميدات واليوديدات الألكيلية أقل كثيراً مما هو عليه في حالة الكلوريدات - العامل (a) المذكور سابقاً . وأخيراً يستدل على تشكل الكربون الوسيط (75) بعزل السيكلوبروبان (76) من مزيج التفاعل



ويعد هذا التأثير ضمن الجزئي وتشكيل السيكلوبروبانات من التفاعلات العامة للكربينات ،
ويعد مثلاً على القنص الداخلي ، (أنظر الفقرة 2.3.4) . ولقد عزل % 4 فقط من (76) عند تفاعل
(73) ، ولكن لا تنقل هذه الكمية عن % 32 من (76) عند حدوث الحذف - 1,1 من الكلوريد
الايزومري ، $\text{Me CH (Cl) CH}_2 \text{CH}_3$ ،

إن المثال الأكثر شهرة ، والأكثر دراسة ، على الحذف - 1,1 يتحقق عندما تكون ذرات $\beta - \text{H}$
متوفرة - العامل (c) المذكور سابقاً - وذلك في حالة حلمهة الهالوفورمات ، مثل CHCl_3 (77) ،
بالأسس القوية . ويتضمن هذا التفاعل حذفاً - 1,1 ، يتم كما يبدو خلال مسارذي خطوتين
أي $\text{E1cB} - 1,1$ ليعطي ثنائي كلورو كربن وسطي (78) ،

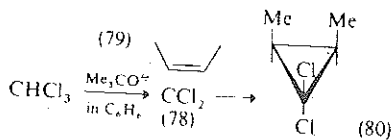


تتبع الحلمهة ، كما هو متوقع ، قانون السرعة التالي .

$$\text{السرعة} = k [\text{CHCl}_3] [\text{OH}^-]$$

ويتأكد من وجود الخطوة الأولى السريعة والعكوسة من كون الكلوروفورم المترن CD Cl_3
يخضع للتبادل الديتريومي مع الماء ، بوساطة أساسية (فقدان D) ، أسرع كثيراً من الحلمهة . وكذلك
يأتي الدعم إلى الآلية المذكورة سابقاً من إضافة قسيمات أكثر أساسية من OH^- ، مثل PhS^- ،
الذي يؤدي إلى تشكل HC (SPh)_3 ، مع العلم بأن CHCl_3 نفسه حامل تجاه PhS^- عند غياب OH^- .

وإذا ما ولد CCl_2 ، ذو القنص الإلكتروني العالي ، في مذيب لابروتيوني فإنه يمكن أن ينضم إلى
الألكينات الغنية بالالكترونات ، مثل سين - 2 - بوتن (79) ، ليشكل سيكلوبروبانات ، مثل (80)
- تفاعل قنص :



يعد هذا التفاعل طريقة مفيدة لتحضير السيكلو بروبانات ، تحت شروط ملائمة ، وهناك تفاعل اقتناص آخر لـ CCl_2 يستخدم في التحضير هو هجومه النوكليوفيلي على الفينولات في تفاعل رايمر - تايمن (الفقرة 10.5.3.3) .

وأخيراً تجدر الإشارة إلى أن إجراء العملية في مذيبات قطبية ، بوجود الأسس العامة وأمددة تحتوي على ذرات $\beta - \text{H}$ يؤدي إلى حذف 1,1- ضئيل جداً .

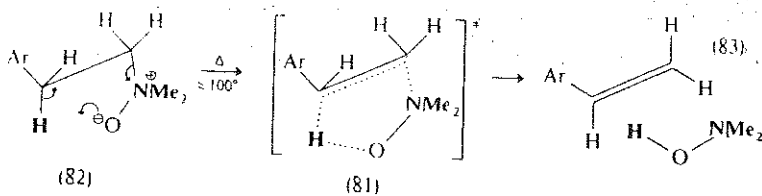
9.9 الحذف سين الحراري PYROLYTIC SYN ELIMINATION

يوجد عدد من المركبات العضوية مثل الاسترات - ولا سيما الايسيتات والكسانثات (أنظر ماسيلي) - والأكاسيد الأминية والهاليدات ، تخضع للحذف الحراري - وخروج HY - بغياب الكواشف . يتم ذلك سواء في المذيبات الحاملة أو في غيابها - في الطور الغازي في بعض الحالات . وتتبع هذه الحذوفات قانون السرعة التالي :

$$\text{المداد}] = k \text{ السرعة}$$

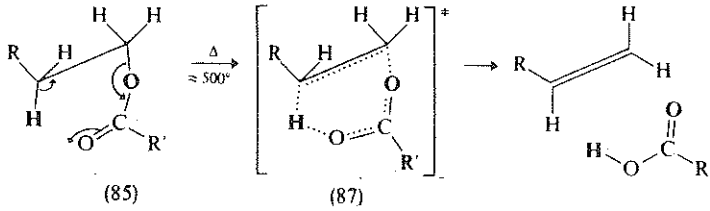
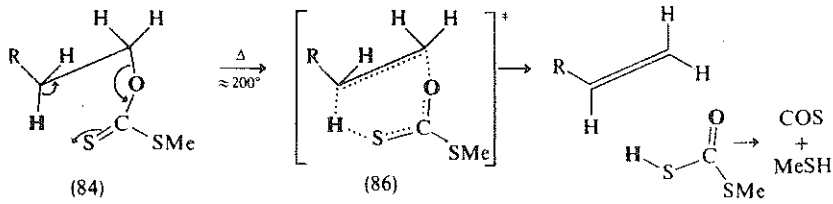
وتتميز هذه التفاعلات من الحذوفات E1 (التي تتبع قانون السرعة نفسه) بدرجة الانتقائية الفراغية سين التي تظهرها . ويرمز إلى هذه التفاعلات ، في بعض الأحيان ، بالحذوفات Ei (حذف ضمن جزئي) ، وتدل درجة الانتقائية الفراغية سين على مدى حدوث هذه الحذوفات خلال الحالات الانتقالية الحلقية ، مثل (81) التالي ، الموجبة للمسار سين .

ولعل أكثر هذه التفاعلات من حيث الفائدة الاصطناعية تفاعل كوب في أكاسيد الأمين الثالثية ، مثل (82) - بسبب حدوثه عند درجات منخفضة نسبياً من الحرارة :



وينبغي أن تكون الزمرتان H و NMe₂O في امتثال سين ، بالنسبة إلى بعضهما بعضاً ، حيث تكونان قريبتين قريباً كافياً لإتمام ظهور الرابطة O...H في الحالة الانتقالية (81) ، ويكون الناتج الكن (83) و -N,N- متيل هيدروكسيل أمين . ويبدى تفاعل كوب ، الذي يحدث خلال حالة انتقالية خماسية الأعضاء مسطحة ، أكبر درجة من الانتقائية الفراغية من بين هذه التفاعلات .

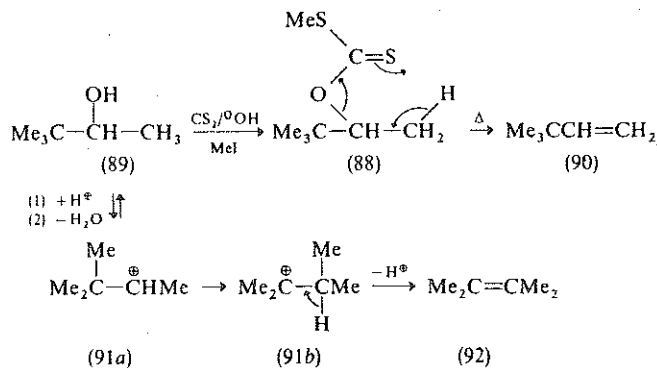
ويختلف التفكك الحراري للكسانثات (84)- تفاعل تشوغايف – والاسترات الكربوكسيلية عما ذكر سابقاً في أن هذه التفاعلات الأخيرة تحدث خلال حالات انتقالية حاكية سداسية الأعضاء ، مثل (86) و (87) على الترتيب :



وتكون الحلقات سداسية الأعضاء ، في هذه الحالات الانتقالية ، أكثر مرونة من الحالات الانتقالية الخماسية الأعضاء – (81) سابقاً – ومن ثم ليس ضرورياً أن تكون مسطحة . ويحدث الخذف عندئذ – جزئياً على الأقل – من امتثالات أخرى غير الامتثال سين مما يجعل درجة الانتقائية الفراغية سين في هذه الحدوفات أخفض مما هي عليه في تفاعل كوب . ويحتاج كلا التفاعلين السابقين إلى درجات حرارة أعلى مما يحتاج اليه في تفاعل كوب ولا سيما في حالة الاسترات الكربوكسيلية .

ومن بين الميزات العظيمة لهذه المجموعة من التفاعلات من حيث هي طرائق تحضيرية للألكنات ، أنها تحدث في شروط لطيفة نسبياً . ويعني ذلك أنه يمكن اصطناع الكنات يصعب اصطناعها بطرائق أخرى ، بسبب تماكبها خلال العملية ، نتيجة هجرة الروابط (بالترافق وروابط أخرى) أو إعادة الترتيب الجزئية . واعتماداً على ذلك فإن التفكك الحراري للكسانثات (88) والغول (89) يؤدي إلى تشكل الكن (90) ليس فيه إعادة ترتيب ، في حين أن نزع الماء بوساطة حمضية من (89) يترافق

بإعادة ترتيب في أيون الكربونيوم الوسطي (91 ، أنظر الفقرة 5.4.2.1) ويؤدي ، من ثم ، إلى تشكيل الألكن (92) الأكثر ثباتاً ترموديناميكياً والذي فيه إعادة ترتيب :



ويؤدي التفكك الحراري للكوريدات والبروميديات الألكيلية (الفلوريدات الألكيلية شديدة الثبات ، واليوديدات الألكيلية تعطي بعض الألكينات نتيجة إرجاع الألكن المشكل بـ HI المنحذف) إلى تشكيل الألكينات أيضاً ، ولكن التفاعل ، في هذه الحالة ، يحتاج إلى درجات حرارة أعلى من 600° ونادراً ما يكون لهذا الحذف استخدام تحضيري . ومن المفارقات الغريبة ، أن يلقي هذا التفاعل الاهتمام الأكبر من هذه المجموعة من التفاعلات . وتتضمن الحالة الانتقالية الحلقية فيه حلقة رباعية الأعضاء شديدة التوتر ، وتبدو حذفات الهاليدات أقل تواتراً من كل الحذفات التي درست حتى الآن ، وتتضمن كما يبدو مقداراً كبيراً من تحطم الرابطة C - Hal ، في الحالة الانتقالية ، تحطماً غير متجانس حيث تظهر خواص أيون كربونيوم على ذرة كربون الزمرة المغادرة ولذلك لا يستغرب أن تظهر الحذفات الهاليدية انتقائية فراغية سين أقل من الحذفات الأخرى وسيأتي فيما بعد ذكر للحذفات المتوائمة E_i والتفاعلات الأخرى المتضمنة حالات انتقالية حلقية (الفقرة 12.1) .



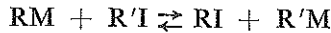
الفصل العاشر

الكاربانينات

Carbanions

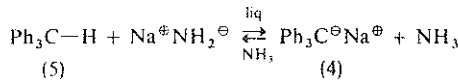
- 10.1 تشكل الكاربانينات
- 10.2 ثبات الكاربانينات
- 10.3 الكيمياء الفراغية للكاربانينات
- 10.4 الكاربانينات والتتومريا
 - 10.4.1 آلية التحولات المتبادلة
 - 10.4.2 السرعة والبنية
 - 10.4.3 التوازن والبنية
- 10.5 تفاعلات الكاربانينات
 - 10.5.1 الانضمام
 - 10.5.1.1 الكربنة
 - 10.5.2 الحذف
 - 10.5.2.1 نزع الكربوكسيل
 - 10.5.3 الإزاحة
 - 10.5.3.1 التبادل الديريومي
 - 10.5.3.2 النوكليوفيلات الكاربانينية
 - 10.5.3.3 تفاعل رايمر - تايمن
 - 10.5.4 إعادة الترتيب
 - 10.5.5 الأكسدة
 - 10.5.6 هليجنة الكيتونات

ملاح بنوية تنشيط حموضة ذراتها الهيدروجينية أو تثبت الكاربانيون بالمقارنة مع الألكان غير المتشرد (الحموض الكربوكسيلية ، الفقرة 3.1.2) . ولذلك فإن الميتان يملك pK_a تبلغ 43 \approx بالمقارنة مع حمض الخل $MeCO_2H$ الذي يملك $pK_a = 4.76$. ومن الطبيعي ألا تكون الطريقة العادية لتعيين pK_a قابلة للتطبيق عند هذه الحموضة المنخفضة . وتقدر قيم pK_a في هذا المجال المنخفض من قياسات التوازن التالي :



لقد افترض أنه كلما كان الحمض ، RH ، أقوى كانت نسبته في الصيغة RM (حيث إن $M = Li$ مثلاً) أكبر من نسبته في RI . ومن تعين ثابت التوازن K يمكننا قياس الحموضة النسبية لـ RH و $R'H$. ويمكن ، باختيار مناسب للأزواج ، تسلسل pK_a حتى نستطيع المقارنة المباشرة مع مركب حددت pK_a له بوسائل أخرى .

ولذلك وجد أن Ph_3C-H (5) يملك pK_a بقيمتها البالغة 33 أي أنه حمض أقوى كثيراً من CH_4 ، ويمكن الحصول على الكاربانيون (4) ، تحضيرياً ، منه بتأثير أميد الصوديوم ، أي NH_2^- في النشادر السائل :



ويمكن الحصول على Ph_3C^{\ominus} ، كما رأينا سابقاً ، بتأثير الصوديوم في Ph_3C-Cl (3) في مذيب خامل ، ويعد محلول ثلاثي فينيل ميثيل الصوديوم أساساً عضوياً قوياً جداً (أنظر الفقرة 8.4.8) نظراً إلى قدرة الكاربانيون (4) على أخذ البروتون . وتكون الألكينات أقوى حموضة قليلاً من الألكانات (يملك $CH_2=CH_2$ pK_a تبلغ قيمتها 37) ولكن الألكينات أقوى حموضة من ذلك كثيراً ، فلاستل $HC \equiv CH$ يملك pK_a تبلغ قيمتها 25 . ويمكن توليد الكاربانيون $HC \equiv C^{\ominus}$ (أو $RC \equiv C^{\ominus}$) من الفحم الهيدروجيني بتأثير NH_2^- في النشادر السائل ، ولهذه الأنيونات الاستثنائية بعض الأهمية الاصطناعية (الفقرة 8.4.2) .

ويؤدي إدخال المتبادلات السالبة للكترولونات إلى زيادة حموضة ذرات الهيدروجين عند الكربون . ولذلك رأينا فعلاً تشكل الكاربانيون غير الثابت ، عموماً ، CCl_3^{\ominus} عند تأثير الأسس القوية في الكالوروفورم (الفقرة 9.8) ، وكذلك تكون قيمتا pK_a من أجل HCF_3 و $HC(CF_3)_2$ ≈ 28 و 11 على الترتيب . أما تأثير المتبادلات التي تشتت الشحنة السالبة بالإضافة إلى تأثيرها التحريضي

الساحب للالكترونات فمشهور، ولكن قيم pK_a لـ CH_3CN و CH_3COCH_3 و CH_3NO_2 تكون 25 و 20 و 10.2 على الترتيب. وفي حالة CH_3NO_2 يمكن الحصول على الكاربأنيون المقابل $CH_2NO_2^-$ بتأثير $EtOH$ أو حتى بتأثير OH^- في الماء (أنظر الفقرة 8.4.5)، ولكن ينبغي ظهور تراكيز ضئيلة من الكاربأنيون في المحلول المائي حتى لو كانت المركبات الكربونيلية قليلة الحموضة لكي يحدث التكاثف الألدولي (الفقرة 8.4.4).

ونورد فيما يلي جدولاً لبعض قيم pK_a للحموض الكربونية، قبل الانتقال إلى مناقشة العوامل المؤثرة في ثبات الكاربأنيونات:

	pK_a		pK_a
CH_4	43	$CH_2(CO_2Et)_2$	13.3
$CH_2=CH_2$	37	$CH_2(CN)_2$	12
C_6H_6	37	$HC(CF_3)_3$	11
$PhCH_3$	37	$MeCOCH_2CO_2Et$	10.7
Ph_3CH	33	CH_3NO_2	10.2
CF_3H	28	$(MeCO)_2CH_2$	8.8
$HC\equiv CH$	25	$(MeCO)_3CH$	6
CH_3CN	25	$CH_2(NO_2)_2$	4
CH_3COCH_3	20	$CH(NO_2)_3$	0
$C_6H_5COCH_3$	19	$CH(CN)_3$	0

10.2 ثبات الكاربأنيون CARBANION STABILISATION

هناك عدد من المعالم البنيوية في $R-H$ تنشط إزاحة البروتون بالأسس يجعله أكثر حموضة، وهناك معالم أخرى تثبت الكاربأنيون الناتج R^- ، وفي بعض الحالات ينشط كلا التأثيرين السابقين بالمعالم البنيوية نفسها. أما المعالم الرئيسية التي تثبت الكاربأنيونات فهي (انظر المعالم المثبتة لإيونات الكربونيوم، الفقرة 5.2): (a) ازدياد الخواص s عند الكربون الكاربأنيوني و (b) التأثيرات التحريضية الساحبة للالكترونات و (c) ترافق الزوج الالكتروني الكاربأنيوني الحمر مع الروابط المضاعفة و (d) العطرية.

يرى فعل (a) من تزايد حموضة الذرات الهيدروجينية وفق الترتيب التالي:

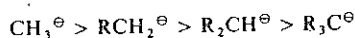


ويكون تزايد الحموضة بارزاً (أنظر الجدول السابق) عند الذهاب من الألكينات إلى الألكينات. ويعكس ذلك تزايد الخواص s للمدار الهجين الكائن في الرابطة σ إلى الهيدروجين أي $sp^3 > sp^2 > sp$. تكون المدارات s أقرب إلى النوى من المدارات p المقابلة وتقع عند مستويات

طاقة أخفض ، وينتقل هذا الفرق إلى المدارات المهجينة الناتجة من تداخلها . ولذلك يكون الزوج الالكتروني في المدار sp^2 أقرب ، وأكثر ارتباطاً ، بالذرة الكربونية من زوج الالكترونات الموجود في المدار sp^3 أو sp^3 (وتزداد الكهرسلبية الظاهرية للذرة الكربونية) . وهذا الشيء لا يجعل ذرة الهيدروجين أسهل خروجاً فقط مختلفة وراها زوجها الالكتروني ، أي أن تكون أكثر حموضة ، بل يثبت أيضاً الكاربأنيون الناتج .

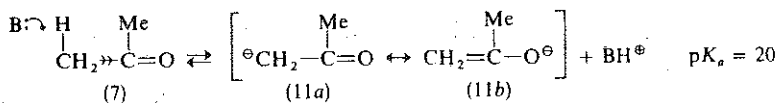
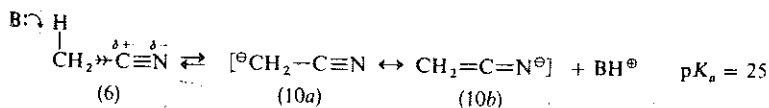
أما فعل (b) فيرى في HCF_3 ($pK_a = 28$) و $HC(CF_3)_3$ ($pK_a = 11$) ، اللذين يختلفان عن CH_4 ($pK_a \approx 43$) بالتأثير التحريضي ، القوي الساحب للالكترونات لذرات الفلور ، مما يجعل ذرة الهيدروجين أكثر حسوضة ويثبت الكاربأنيونين CF_3^\ominus و $C(CF_3)_3^\ominus$ نتيجة السحب الالكتروني . ومن الطبيعي أن يكون غذا التأثير أكثر بروزاً في $HC(CF_3)_3$ نظراً الى وجود تسع ذرات F - بالمقارنة مع HCF_3 الذي لا يوجد فيه إلا ثلاث ذرات فقط - على الرغم من أن ذرات الفلور التسع لا تؤثر مباشرة في ذرة الكربون الكاربأنيونية . وقد أشرنا سابقاً إلى تشكل CCl_3^\ominus من $HCCl_3$ (الفقرة 9.8) حيث يوجد تأثير تحريضي ساحب للالكترونات مشابه . لكن التأثير التحريضي في حالة الكلور ، أقل مما هو عليه في حالة الفلور الأكثر كهرسلبية ، إلا أن هذا النقص يعوض تعويضاً ما بعدم تموضع زوج الكترونات الكاربأنيون إلى المدارات d الفارغة الكائنة في الكلور ، وهو عنصر من عناصر الدور الثاني - وهذا غير ممكن ، طبعاً ، في الفلور الذي هو عنصر من عناصر الدور الأول .

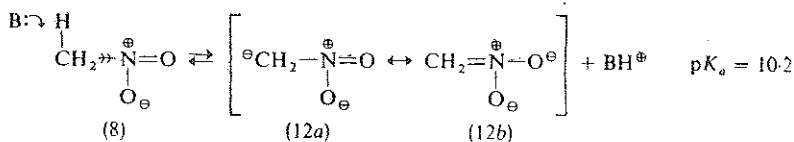
تقلل الزمر الالكيلية ، ذات التأثير التحريضي المانح للالكترونات ، من ثبات الكاربأنيون ويرى ذلك من الترتيب التالي لثبات الكاربأنيون :



ويبدو واضحاً أنه معاكس تماماً لترتيب ثبات أيونات الكربونيوم (الفقرة 4.3) .

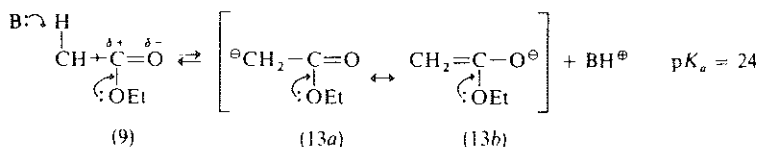
ويعد الترافق - العامل (c) - من أكثر العوامل المثبتة شيوعاً ، كما في حالة (6) CN و (7) $C=O$ و (8) NO_2 و (9) CO_2Et ، إلخ .





ويوجد في كل حالة تأثير تحريضي صاحب للالكترونات يزيد حموضة الذرات الهيدروجينية عند الذرة الكاربأنيونية ، ولكن ثبات الكاربأنيون الناتج بعدم التوضع هو الأهم . وتكون الزمرة NO_2 أقوى الزمر تأثيراً ، كما هو متوقع ، كما يلاحظ التأثير البارز لإدخال أكثر من زمرة واحدة من هذه الزمر ، على الذرة الكربونية من جدول قيم pK_a (الفقرة السابقة) ، وتعد $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ و $\text{CH}(\text{CN})_3$ حموضاً قوية مثل HCl و HNO_3 ... إلخ . والسؤال الآن يدور حول إذا ما كانت (10 a b) و (11 a b) و (12 a b) كاربأنيونات أم لا : فالأوكسجين والآزوت أكثر كهربية من C ومن ثم تكون أهمية (10 b) و (11 b) و (12 b) أكبر ، في بنية الأنيون الهجيني ، من (10 a) و (11 a) و (12 a) على الترتيب .

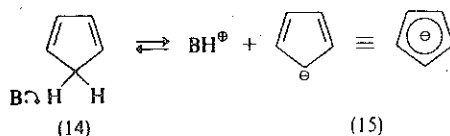
وتكون الزمرة الكربوكسيلية ، مثل $\text{CO}_2 \text{Et}$ (9) ، أقل تأثيراً في ثبات الكاربأنيون من الزمرة $\text{C}=\text{O}$ في الألهيدات والكيثونات البسيطة ، كما هو واضح من ترتيب قيم pK_a : $\text{CH}_2(\text{CO}_2 \text{Et})_2$ ، 13.3 و $\text{Me CO CH}_2 \text{CO}_2 \text{Et}$ ، 10.7 و $\text{CH}_2(\text{COMe})_2$ ، 8.8 . ويعزى سبب ذلك إلى القدرة الترافقية المانحة للالكترونات لزوج الالكترونات الحر الموجود عند ذرة الأوكسجين في الزمرة OEt :



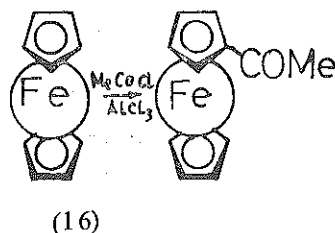
وفي حالة عناصر الدور الثاني ، يلي أي تأثير تحريضي تقوم به ، كما رأينا عدم سابقاً ، تموضع لزوج الالكترونات الحر الموجود عند الذرة الكربونية الكاربأنيونية إلى المدارات d الفارغة الكائنة في هذه العناصر ، ويحدث ذلك في حالة s في ArSO_2 و p في $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}$.

ويرى الفعل (d) في سيكاو بنتادين (14) الذي يملك pK_a البالغة قيمتها 15.5 بالمقارنة مع 37 من أجل الألكن البسيط . ويرجع سبب ذلك إلى أن الكاربأنيون الناتج ، أنيون السيكلوبنتا ديثيل (15) ، يحتوي على جملة الكترونية غير متموضعة مؤلفة من 6p الكترون ، أي جملة هيوكلمية $4n + 2$ حيث $n = 1$ (أنظر الفقرة 1.3.6) . ويمكن أن تتوضع الالكترونات الستة في ثلاثة مدارات جزئية

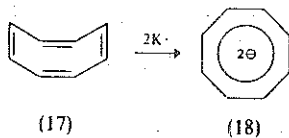
مثبتة كما في البنزن ، ويمتلك الأنيون ثباتاً عطرياً ظاهرياً ، فهو مثبت بالعطرية :



لاستطيع اختبار عطرية المركب السابق بمحاولة تحقيق الاستبدال الالكتروفيلى ، وذلك لأن هجوم X^{\oplus} لا يؤدي إلا إلى اتحاده المباشر بالانيون . ومهما يكن من أمر فإن الخواص العطرية الحقيقية (تفاعل فريدل كرافتز مثلاً) يمكن استعراضها من سلسلة المركبات الشهيرة المعتدلة والثابتة جداً التي تستحصل من (15) وتدعى الميتالوسينات ، مثل الفروسين (16) ، الذي يكون المعدن فيه ممسكاً بالروابط π على شكل شطيرة جزئية بين البنيتين السيكلو بنتا ديثيليتين :



ويمكن أيضاً إضافة الكرومين إلى السيكلو اوكتا تيران (17) ، غير المسطح وغير العطري (الفقرة 1.3.6) وذلك بمعالجته بالبوتاسيوم ، حيث يتحول إلى دي أنيون السيكلو اوكتا ترائثيل (18) وهو ملح مبلور قابل للعزل :

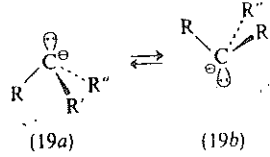


وهذه أيضاً جملة هيوكلية مؤلفة من $4n + 2$ p الكترون (في هذه المرة $n = 2$) ، وتتمتع بشبات عطري ظاهري ، ومرة أخرى نشاهد ثباتاً ناجماً عن العطرية يكون في هذه المرة في الكاربأنيون ثنائي الشحنة (18) .

10.3 الكيمياء الفراغية للكاربأنيون CARBANION STEREOCHEMISTRY

يستطيع الكاربأنيون البسيط من النوع R_3C^{\ominus} من الناحية النظرية اتخاذ تكوين هرمي (sp^3)

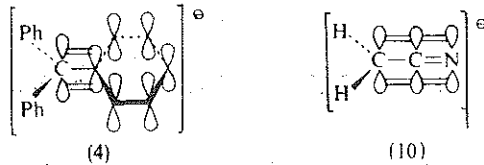
أو مسطح (sp^2) أو تكوين ما بين هذين التكوينين الحديسيين ويرتبط ذلك بـ R . أما البنية الفعلية فليست معروفة تماماً ، ولكن توجد دلائل تؤيد التكوين الهرمي ، حيث يحتل الزوج الالكتروني غير الرابطي المدار الرابع sp^3 (19) . يكون الكاربأنيون في هذا التكوين مشابهاً للأمينات وايزو الكترونيا معها :



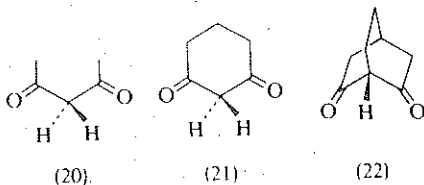
وإذا كان هذا واقع الأمر فإن الكاربأنيونات تكون قادرة على التحول السريع المتبادل وأخيلتها المرآتية ، (19 a \rightleftharpoons 19 b) مثل الأمينات الثالثية غير المتناظرة من الشكل : $RR'R''N$ ، التي لا يمكن فصلها إلى متخايلاتها بسبب التحول المتبادل السريع جداً . وانطلاقاً من ذلك تم البرهان على عدم امكانية تحقيق الحفاظ التكوين في الزمر $RR'R''C$ في التفاعلات التي يشكل الكاربأنيون فيها مركباً وسطياً وتوجد دلائل إيجابية في صالح التكوين sp^3 تستخلص من كون التفاعلات الكاربأنيونية تحدث عند الذرات الكربونية الرأس جسمية ، بعكس تفاعلات الايونات الكربونومية (الفقرة 4.3) .

ويعرف ، في حالة المركبات العضوية المعدنية من الشكل $RR'R''C-M$ ، طيف ارتباط كامل يتراوح بين التكافؤي والتكافؤي القلبي ، $M^{\delta+} - RR'R''C^{\delta-}$ إلى الايوني ، $RR'R''C^{\ominus}M^{\oplus}$. تلاحظ في تفاعلات هذه المركبات كل الاحتمالات : من سيطرة الحفاظ التكوين وانقلابه والرسمة ، ولا ترتبط الحصيلة في حالة معينة بالبقية الألكيلية فقط بل ترتبط أيضاً بالمعدن والمذيب . حتى في حالة أكثر الأمثلة إيونية يبدو أننا نتعامل وكاربأنيون بسيط ، ولذلك وجد ، تحت شروط متماثلة ، أن السرعات النسبية تختلف ضمن مجال $\approx 10^4$ من أجل $Li = M$ و Na و K .

إن الكاربأنيونات التي تملك متبادلات قادرة على عدم التموضع الترافقي لزوج الالكترونات تجبر على التسطح (sp^2) ، لكي يتحقق تداخل مداري أعظمي للمدار p مع مدارات المتبادل ، مثل (4) و (10) :



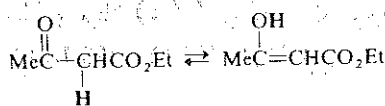
ولا يحدث الثبات المتوقع عندما يكون التسطح معافاً بنتيجة معالم بنيوية أو فراغية. في حين أن بنتان - 4,2 - ديون (20) ، الذي يملك pK_a قيمتها 8.8 وسيكلوهكسان - 3,1 - ديون (21) يذوبان ذوباناً سهلاً في NaOH المائية (لا يذوبان في الماء) ويعطيان لوناً أحمر في محلول $FeCl_3$ (أنظر الفينول) فإن -3,1- دي كيتون (22) المماثل لهما شكلياً لا يحقق مثل هذه التفاعلات :



إن ذرة الهيدروجين المحاطة بالزمرتين $C=O$ في (22) لا تزيد حموضتها على حموضة مثيلتها في الفحم الهيدروجيني المقابل . وينجم سلوك (22) المختلف من كون المدار الحايي زوج الالكترونات في الكاربأنيون واقعاً في مستوى عمودي على المستويين اللذين يحويان المدارين p عند السدرتين الكربونيتين الكربونيليتين (أنظر الفقرة 9.4.2) : ولا يحدث ثبات في الكاربأنيون ، الذي لا يتشكل في هذه الحالة .

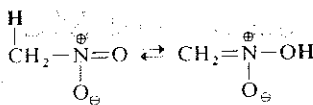
10.4 التوتومريا والكاربأنيونات CARBANIONS AND TAUTOMERISM

تستخدم كلمة التوتومريا ، في كل الأحوال وتحت كل الشروط ، لتدل على التحول المتبادل العكوس بين الايزومرات . ولكن من الناحية العملية تطاق هذه العبارة إطلاقاً مترابداً على الايزومرات التي تتحول إلى بعضها بعضاً تحولاً سهلاً والتي تختلف عن بعضها فقط بـ (a) التوزع الالكتروني و (b) موضع الذرة أو الزمرة المنقلة . وتكون الذرة المنقلة في معظم الأمثلة ، هيدروجناً ، ويطلق على هذه الظاهرة عندها بالبروتوتوتومري . من الأمثلة الشهيرة β - كيتواسترات ، مثل إثيل -2- كيتو بوتانوات (إثيل أسيتواستاتات، 23) ومركبات النترو الأليفاتية ، مثل نترو ميتان (24) :



(23a) Keto

(23b) Enol



(24a)

(24b)

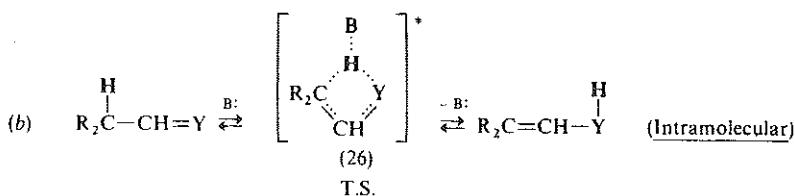
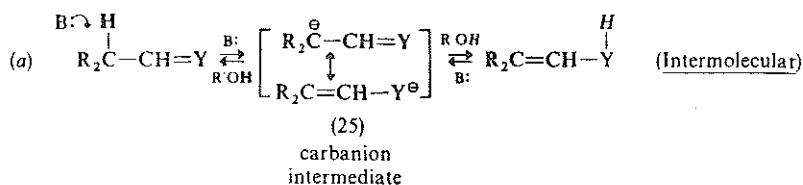
Pseudo-acid

Aci-form

وتتحقق مثل هذه التحولات المتبادلة بواسطة كل من الحموض أو الأسس .

10.4.1 آلية التحولات المتبادلة Mechanism of interconversion

لقد كانت التحولات المتبادلة البروتوتروبية موضوعاً لدراسات مفصلة كثيرة ، فهي ملائمة للبحث والاستقصاء بالوشم الديتريومي ، للمذيب أو للمداد ، وبتعين مصير الكيمياء الفراغية للأمددة الفعالة ضوئياً التي تملك مركز عدم تناظر عند موقع ابتعاد البروتون . ان الآليات الحدية الممكنة هي (أنظر S_N1/S_N2) : (a) الآلية التي يكون فيها انزياح البروتون واستقباله (من المذيب) عمليتين منفصلتين وتتضمنن كاربأنيوناً وسطياً ، أي أن هذه الآلية بين جزئية و (b) الآلية ضمن الجزئية التي ينتقل فيها البروتون نفسه ضمن الجزئية :

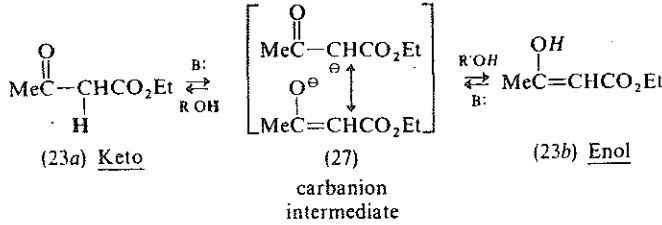


حالة انتقالية

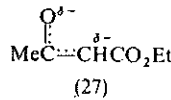
وتشكل معظم المركبات التي تخضع لتحولات كيتو \rightleftharpoons اينولية ، بواسطة أساسية ، مثل β - كيتواسترات ، 3,1- β دي كيتونات ومركبات النتر الأليفاتية ، إلخ ، كاربأنيونات ثابتة نسبياً ، مثل (25) ، يمكن عزلها . ولذلك يمكن الحصول على كاربأنيونات من الصيغ « كيتو » لـ β - كيتواستر (a) (23) والنتر ميتان (a) (24) ويمكن تحت شروط مناسبة برتنة المركبات السابقة للحصول على الأشكال الاينولية (b) (23) و (b) (24) على الترتيب .

يبدو تتبع هذه التحولات الآلية ما بين الجزئية محتملاً (a) فكلما كان المداد أكثر حموضة ، أي كلما كان الكاربأنيون المنبثق منه أكثر ثباتاً ، كان احتمال حدوث التحول المتبادل البروتوتروبي خلال كاربأنيون وسطي أكبر .

وتوضح الآلية (a) توضيحاً رقيقاً الفرق بين التتومريا والمزومريا ، اللتين غالباً ما تختلطا . فإذا أخذنا إيثيل 2- كيتوبوتانوات (23) مثلاً وجدنا أن (23 a) و (23 b) تتومران : متميزان تماماً ومختلفان كيميائياً ، ويتحولان تحولاً سهلاً إلى بعضهما بعضاً ، ولكنهما يمكن فصلهما وعزلهما

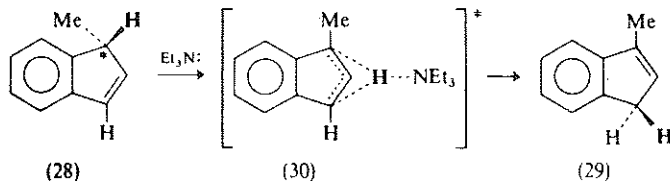


فصلاً وعزلاً نقيين . أما البنيتان المكتوبتان من أجل الكاربأنيون الوسطي (27) فهما مزومريتان ، ولا تملكان وجوداً حقيقياً وهما ليستا سوى محاولة غير دقيقة لتمثيل التوزيع الإلكتروني في الكاربأنيون ، الذي هو في الحقيقة وحدة متكاملة ، وربما كان من الأفضل تمثيل (27) ببنية وحيدة من الشكل



ولكن هذه البنية أيضاً ليست مرضية تماماً ، فهي لا توضح الحقيقة الهامة وهي أن معظم الشحنة السالبة للأنيون تكون متموضعة على ذرة الأكسجين بدلاً من ذرة الكربون . وغالباً ما توجد أزواج التتومرات مثل (23 a) و (23 b) مصحوبة بكاربأنيون غير متموضع ومثبت مثل (27) .

وتلاحظ الحالة الحدية الأخرى ، أي الانتقال البروتوني ضمن الجزيئي - أو الآلية (b) - في تحول المادة (28) الفعّال ضوئياً إلى (29) بواسطة Et_3N :

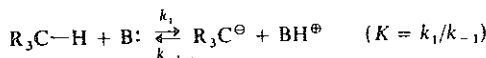


ولقد وجد هنا أن سرعة فقدان الفعالية الضوئية وسرعة الايزومريا متماثلتان . وإذ أجازي التفاعل بوجود D_2O (خمسة جزيئات لكل جزيئة مداد) فإنه لا يلاحظ ارتباط أي ديبريوم في الناتج .

فالتفاعل إذن ضمن جزئي تماماً تحت هذه الشروط - ولا يتضمن كاربأنيون - ويعتقد بأنه يحدث خلال حالة انتقالية جسرية مثل (30). ويلاحظ في عدد من الحالات وجود الآليتين معاً ، ولا ترتبط نسبة وجود الآليتين بالمداد فقط بل هي ترتبط ارتباطاً عاماً بالأساس والمذيب المستخدمين .

10.4.2 السرعة والبنية Rate and Structure

في كل الأمثلة التي تكلمنا عليها حتى الآن تقريباً تكون المرحلة المحددة للسرعة هي مرحلة تحطم الرابطة C - H أو تشكيلها ، وهذه هي إحدى السمات الرئيسية التي تميز الحموض الكربونية عن الحموض التي يرتبط فيها البروتون بـ O و N... الخ ويمكن قياس سرعة تحطم الرابطة بتعين سرعة التبادل الهيدروجيني باستخدام مواد مائحة للبروتون (الديتريوم) مناسبة مثل D₂O و EtOD .. الخ . ومن المشوق والغريب ألا يكون سلم الحموضة التحريكية (المحدد بـ k₁) متناسباً مباشرة وسلم الحموضة الترموديناميكية (المحدد بـ K) ، الذي اعتمدنا عليه حتى الآن ، أي أن قيم pK_a



تتضمن في الحالة الأولى الحد ΔG^{\ddagger} وفي الحالة الثانية الحد ΔG^{\ominus} وليس ضرورياً أن تكون هناك علاقة بين الحدين . بل من المؤكد أن التغيرات البنوية في المداد ، التي تؤدي إلى ازدياد الحموضة (الترموديناميكية) تؤدي أيضاً إلى ازدياد سرعة التحول إلى الكاربأنيون ، على الرغم من وجود بعض الاستثناءات كما يرى فيما يلي

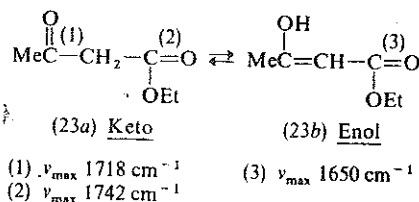
	pK _a	k ₁ (sec ⁻¹)
CH ₂ (NO ₂) ₂	4	8.3 × 10 ⁻¹
CH ₂ (COMe) ₂	8.8	1.7 × 10 ⁻²
CH ₃ NO ₂	10.2	4.3 × 10 ⁻⁸
MeCOCH ₂ CO ₂ Et	10.7	1.2 × 10 ⁻³
CH ₂ (CN) ₂	12	1.5 × 10 ⁻²
CH ₂ (CO ₂ Et) ₂	13.3	2.5 × 10 ⁻⁵
CH ₃ COCH ₃	20	4.7 × 10 ⁻¹⁰

وتكون سرعة تأين مركبات النرو البسيطة ضئيلة بالنسبة إلى قوتها الحمضية العالية ، لذلك يملك CH₃NO₂ و MeCOCH₂CO₂Et pK_a نفسها تقريباً إلا أن الأول يتأين ببطء أكبر من الثاني بحوالي 10⁵ . ويرجع سبب ذلك ، كما يبدو ، إلى ازدياد درجة عدم تموضع الشحنة في الكاربأنيون المشتق من CH₃NO₂ بالمقارنة مع عدم تموضع الشحنة في الكاربأنيون المشتق من MeCOCH₂CO₂Et .

في مثل هذه الحالات ، يكون كل من استخلاص البروتون ومنحه بطيئين بالمقارنة مع الحموض الكربونية التي تكون الشحنة فيها أكثر تمركزاً ، على الذرة الكربونية ، في كاربأنيوناتا . ولقد استنتج ذلك من تأثير المتبادلات $C \equiv N$ في الكاربأنيونات ، حيث يكون عدم تموضع الشحنة أقل مما هي عليه في حالة المتبادلات $C = O$ ، ولذلك وجد أن $CH_2(CN)_2$ يملك قيمة السرعة نفسها التي يملكها $CH_2(COMe)_2$ ، على الرغم من أن قيمة pK_a للأول أكبر (حموضة أقل) بـ 3.2 وحدة . وأخيراً فإنه يمكن أن تتأثر العلاقة بين pK_a و k_1 كثيراً بالمذيب .

10.4.3 التوازن والبنية Position of equilibrium and structure

لقد تركزت الدراسة حتى الآن على الجمل الكيتو / إينولية وستقتصر مناقشتنا هنا على هذه الجمل أيضاً . ولقد حددت نسبة الشكلين كيميائياً - بمعايرة الشكل الإينولي بالبروم تحت شروط محددة كأن تكون سرعة التحول المتبادل كيتو / إينول بطيئة جداً : إن إجراء ذلك طيفياً ، كما في $i. r$ لـ إثيل 3- كيتوبوتانوات ، يكون أكثر ملائمة ودقة :



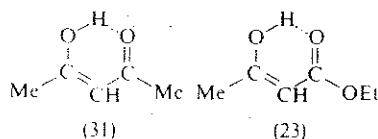
وتكون نسبة الشكل الإينولي في المركبات الكربونيلية البسيطة ، مثل $MeCOMe$ ، صغيرة جداً : يمكن رؤية المعالم البنوية التي تزيد هذه النسبة من الجدول الوارد فيما يلي :

	% Enol in liquid
$MeCOCH_3$	1.5×10^{-4}
$CH_2(CO_2Et)_2$	7.7×10^{-3}
$NCCH_2CO_2Et$	2.5×10^{-1}
Cyclohexanone	1.2
$MeCOCH_2CO_2Et$	8.0
$MeCOCHPhCO_2Et$	30.0
$MeCOCH_2COMe$	76.4
$PhCOCH_2COMe$	89.2

إن الأشياء الأكثر تأثيراً هي الرابطة الثنائية والجملة المدارية π كما في Ph . وتستطيع هذه المعالم الترافق والرابطة الثنائية $C = C$ في الشكل الإينولي . ويبدو واضحاً أن $C = O$ ذات تأثير بارز وتكون $C = O$ في المركبات الكربونيلية العادية أكبر تأثيراً من $C = O$ في الأسترات $MeCOCH_2CO_2Et$ (8%)

و $\text{MeCOCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (76.4%) . ويمكن رؤية تأثير Ph من مقارنة $\text{MeCOCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (8%) مع $\text{MeCOCHPhCO}_2\text{Et}$ (30%) و $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$ (76.4%) مع $\text{PhCOCH}_2\text{COMe}$ (89.2%) .

أما الشيء الآخر المثبت للشكل الاينولي بالمقارنة مع الشكل الكيتوني فهو إمكانية تشكل رابطة هيدروجينية ضمن جزيئية ، كما في $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$ (31) و $\text{MeCOCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (23) :



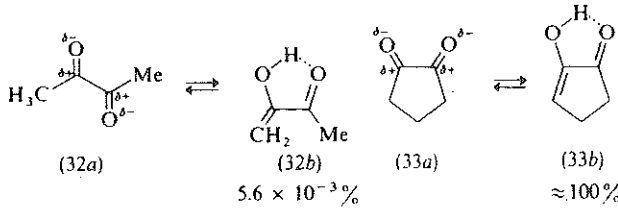
وتؤدي هذه الرابطة الهيدروجينية إلى نقصان الخواص القطبية للايونول ، وكذلك فهي تجعل امتثال الجزيئة أكثر اكتنازاً وانطواءً بالمقارنة مع امتثال الشكل الكيتوني الأكثر امتداداً . وهذا الشيء هو الذي يجعل فصل الشكلين الكيتوني والايينولي ممكناً عن بعضهما بعضاً ، فالأخير يملك درجة غليان أخفض على الرغم من وجود الزمرة الهيدروكسيلية فيه . وترى فعالية الرابطة الهيدروجينية ، في تثبيت الشكل الاينولي بالنسبة إلى الشكل الكيتوني ، من تغير المذيب ولا سيما عند الانتقال إلى مذيب هيدروكسيلي ، كما في حالة $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$ (31) :

المذيب	% ايونول
H_2O	15
MeCN	58
سائل (المركب نفسه)	80
C_6H_6	92
طور غازي	92

ولذلك تكون نسبة الاينول في المذيب غير القطبي (الهكسان مماثلة لنسبته في الطور الغازي ، وهي أعلى مما هي عليه في السائل نفسه ، الذي يقوم بمهمة مذيب ذاتي قطبي ، وتهدب النسبة ثانية في MeCN الأكثر قطبية ، وتهدب هبوطاً شديداً في الماء . ويرجع السبب إلى أن الثبات النسبي للصيغة الكيتونية يزداد بازدياد الاستحلال . ويكون ذلك بارزاً بروزاً خاصاً ، في الماء ، حيث تتشكل روابط

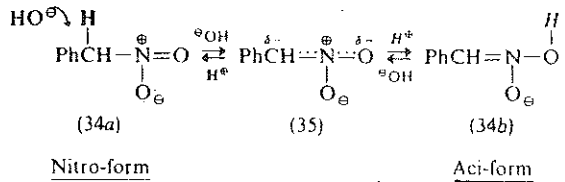
هيدروجينية مايزن جزئية من الزمر $C=O$ ، في الصبغة الكيتونية ، والماء بدلاً من تأنولها . وينطبق ذلك على $MeCO CH_2 CO_2 Et$ (2) انطباقاً جيداً ، ولذلك تزداد نسبة 8% إينول الموجودة في السائل إلى 46% في الهكسان وإلى 50% في الطور الغازي ، لكنها تهبط إلى 0.4% في محلول مائي ممدد . وكذلك ترتبط نسبة الإينول بدرجة الحرارة .

ويرى مثال مشوق جداً من مقارنة $MeCOCOMe$ (32) مع 2,1- دي كيتون حلقي - سيكلوبنتان - 2,1 - ديون (33) :

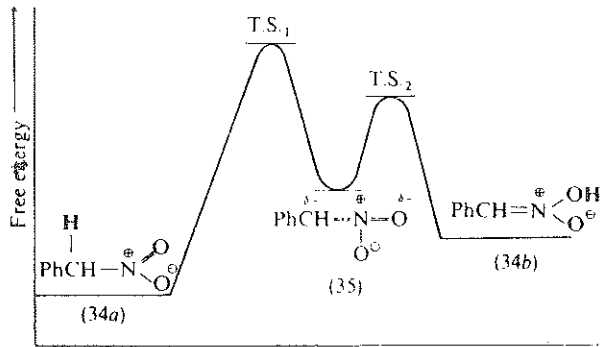


وفي (32) وعلى الرغم من وجود رابطة هيدروجينية ضمن جزئية في الشكل الإينولي (32 b) نجد أن التوازن يميل ميلاً تاماً إلى الشكل الكيتوني (32 a) ، وذلك لأن هذا الشكل الأخير يستطيع أخذ امتثال آتبي تكون ذرنا الأكسجين الكهرسليبتين فيه أبعد ما يمكن عن بعضهما بعضاً ، وتكون ثنائيتنا القطب الكربونيليتان ، فيه متعاكستين . وفي حالة (33) تكون الزمرتان $C=O$ في امتثال - سين في كلا الشكلين الكيتوني (33 a) والإينولي (33 b) وتجعل الرابطة الهيدروجينية ضمن الجزئية ، الشكل الإينولي (33 b) سيد الموقف .

ويكون تركيب مزيج التوازن ، في الأمثلة المذكورة سابقاً ، محكوماً بالثبات الترموديناميكي النسبي للشكلين في الشروط الخاصة التي تم الدراسة فيها . وينشأ وضع مشوق في حالة مركبات النترو الأليفاتية ، مثل فنيل نترو ميتان (34) ، ففي هذه الحالة يكون الشكل الطبيعي لمركب النترو (34 a) - وهو حمض زائف - أكثر ثباتاً من الشكل الآخر - آسي - ويكون سائداً عند التوازن ، حيث يخضع الشكل آسي (34 b) تماماً تقريباً :



وعلى الرغم مما سبق فإن تحميض ملح الصوديوم ، القابل للعزل ، للكربانأيون الوسطي (35) يعطي إعطاءً كليا تقريباً الشكل - آمبي الأقل ثباتاً (34 b) ، وينجم ذلك عن البرتنة السريعة للموضع الأعلى كثافة الكرونية ، أي أن تشكل الناتج في هذه الشروط يكون تحت سيطرة تحريكية . وبمكث خضط طاقة الجملة الشكل التالي (شكل 10.1) ،



الشكل (10.1)

أي أن الحالة الانتقالية بين (35) و (34 b) - T.S._2 - تكون أخفض طاقة من الحالة الانتقالية بين (35) و (34 a) - T.S._1 - مما يشير إلى أن تحطيم الرابطة C - H أسهل من تحطيم الرابطة O - H . بالرغم من أن النتيجة المباشرة لتحميض (35) هي شكل (34 b) فإن هذا الأخير يخضع لتأين آني ، ويتحقق التوازن تدريجياً نتيجة التشكل البطيء لـ (34 a) الأكثر ثباتاً ؛ ولذلك يكون التركيب النهائي للناتج محكوماً ترموديناميكياً .

10.5 تفاعلات الكربانأيونات CARBANION REACTIONS

تشارك الكربانأيونات في معظم الأنواع الرئيسة من التفاعلات ، مثل الانضمام ، والحذف ، والإزاحة وإعادة الترتيب إلخ . وكذلك تكون موجودة ، في تفاعلات مثل تفاعلات الأكسدة وهي لا تمت إلى التصنيف السابق بصلة ؛ على شكل مركبات وسطية نوعية في عدد من العمليات . وسندرس الآن مجموعة من التفاعلات التي تشارك فيها الكربانأيونات ، وبعض هذه التفاعلات لها فائدة اصطناعية لأنها تؤدي إلى تشكل روابط كربون - كربون .

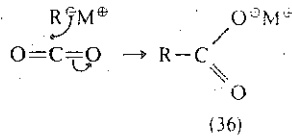
10.5.1 الانضمام Addition

لقد درسنا سابقاً مجموعة كبيرة من التفاعلات التي ينضم فيها الكربانأيون إلى الزمرة $\text{C}=\text{O}$ (أنظر

الفقرتين 8.4 و 8.5) ، التي تتضمن أمثلة من الانضمام الكاربانيوني ضمن الجزئي ، مثل التفاعل الأولي (الفقرة 8.4.4) ، وتفاعل ديكمان (الفقرة 8.4.8) وإعادة ترتيب حمض البنزيبك (الفقرة 8.4.10) . وكذلك درسنا التفاعلات التي يتم فيها انضمام الكاربانيون إلى الجملة $C=C-C=O$ ، تفاعل ميكل (الفقرة 7.6.2) .

10.5.1.1 الكربنة Carbonation

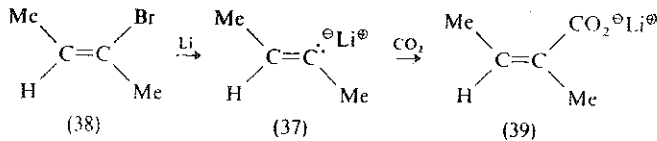
تمة تفاعل آخر ، مشوق ومفيد اصطناعياً ، للكربانيونات ، والمركبات المعدنية العضوية التي تعد مصدراً للكربون السالب - يتمثل في إنضمامها إلى الالكتروفيل الضعيف جداً CO_2 ، لتشكيل انيون الكربوكسيلات الموافق (36) - الكربنة :



ويحدث هذا التفاعل في حالة الكيالات المعادن الأكثر كهرجابية من المغنيزيوم وأربلاتها واستيليداتاها ، بالإضافة إلى كواشف غرينيارد نفسها ، ويجرى عادة بإضافة محلول المركب المعدني العضوي ، في مذيب خامل ، إلى زيادة كبيرة من CO_2 الصلب المسحوق ، وهذه الطريقة مفيدة في تحضير الحموض الاستيلينية .

يعد تفاعل كولب - شميت (الفقرة 10:5.3.3) مثلاً آخر على الكربنة الكاربانيونية .

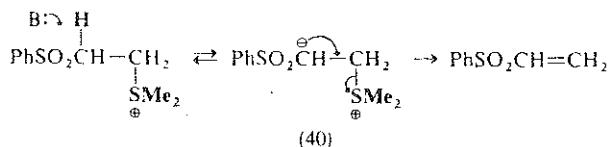
استخدم تفاعل الكربنة جيداً لدراسة الكاربانيونات ، ولكشف تشكيلها كانت تحول إلى نواتج ثابتة قابلة للتمييز . فمثلاً تم التأكد من انخفاض التكوين في كاربانيون الألكنيل (37) ، في تفاعل (38) مع الليثيوم ، وذلك بتحويله إلى (39) :



وكان مردود (39) $\approx 75\%$ ، في حين كان مردود ايزومريده الهندسي $> 5\%$.

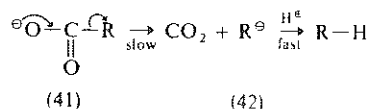
10.5.2 الحذف E1cB

لقد رأينا سابقاً أمثلة تكون فيها الكاربأنيونات مركبات وسطية ، مثل (40) ، في تفاعلات الحذف ، أي تلك التفاعلات التي تحدث بمسار E1cB (الفقرة 9.3) مثلاً :



10.5.2.1 نزع الكربوكسيل Decarboxylation

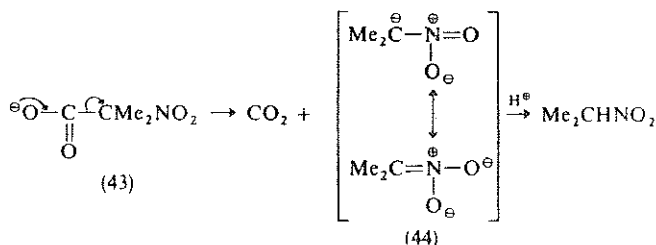
يعتقد بأن فقدان CO_2 من انيونات الكربوكسيلات (41) يتم خلال مركب وسطي كاربأنيوني (42) يلتقط ، فيما بعد ، بروتوناً من المذيب ، أو من مصدر آخر :



تكون ، عادة ، مرحلة فقدان CO_2 محددة للسرعة ، أي أن قانون السرعة هو

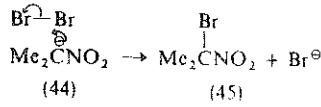
$$\text{السرعة} = k [\text{RCO}_2^\ominus]$$

وتكون مرحلة أخذ البروتون سريعة ولذلك يجب أن تنشط عملية نزع الكربوكسيل بوجود المتبادلات الساحبة للالكترونات في R والتي تستطيع تثبيت الكاربأنيون الوسطي (42) بعدم تموضع الشحنة السالبة. ويستنتج ذلك من كون نزع الكربوكسيل من انيون الكربوكسيلات المستبدل بالنترو (43) أسهل كثيراً من نزعها من $\text{Me}_2\text{CHCO}_2^\ominus$ نفسه :

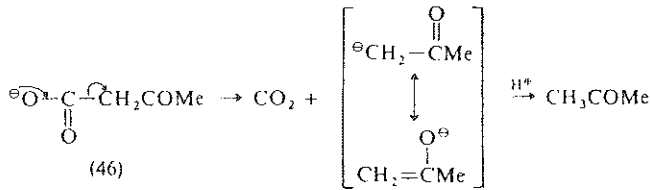


وتلاحظ سهولة نزع الكربوكسيل أيضاً في $\text{Hal}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2^\ominus$ و $2,4,6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2^\ominus$ ، إلخ ، لكن التفاعل لا يكون ، عادة ، ذا فائدة تحضيرية في حالة انيونات الحموض الأليفاتية البسيطة من غير MeCO_2^\ominus .

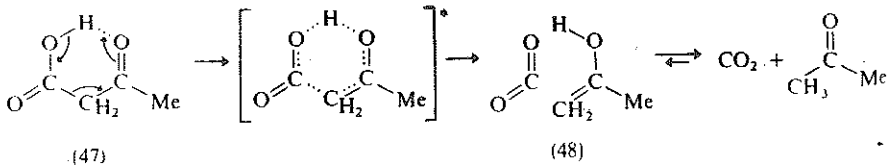
وتشتق دلائل وجود كاربأنيونات وسطية مثل (44) ، من إجراء نزع الكربوكسيل بوجود البروم ، ولا يؤثر ذلك في السرعة الكلية للتفاعل ، ولكن الناتج النهائي ، في هذه الحالة ، يكون $\text{Me}_2\text{CBrNO}_2$ بدلاً من Me_2CHNO_2 وفي هذه الشروط لا يتبروم $\text{Me}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CO}_2^\ominus$ ولا Me_2CHNO_2 وينتج الناتج البرومي (45) من هجوم Br_2 السريع على الكاربأنيون الوسيط (44) ، الذي يلتقطه (أنظر برومة الكيتونات ، بوساطة أساسية ، الفقرة 10.5.6) :



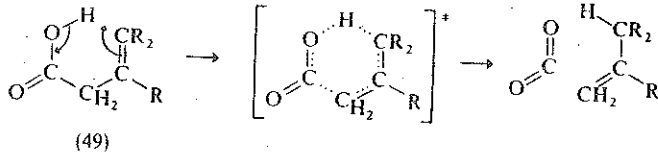
وتستطيع $\text{C}=\text{O}$ أن تؤثر تأثير NO_2 ، فنزع الكربوكسيل من أنيونات β -كيتو حموض (46) سهل جداً :



لقد وجد أن قانون السرعة العام يحتوي على حد يتضمن [كيتو حمض] (47) بالإضافة إلى الحد المتضمن [أنيون كيتو حمض] ، ويعتقد بأن ذلك ينجم عن الانتقال البروتوني الأولي إلى الزمرة الكيتونية خلال رابطة هيدروجينية :

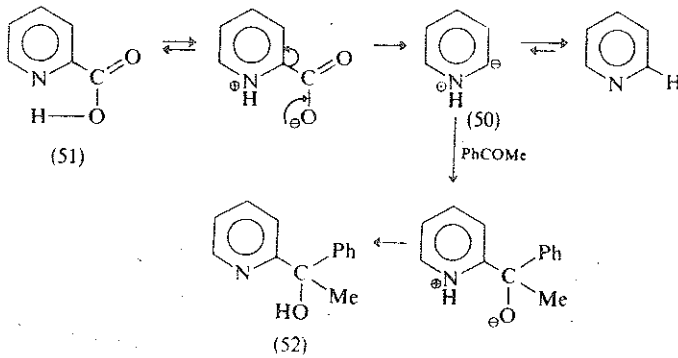


وتشتق بعض الشواهد ، على هذا النمط من نزع الكربوكسيل في الحموض الحرة ، بعزل الإينول الوسطي (48) . وكذلك يحتمل أن يتم نزع الكربوكسيل من الحموض غير المشبعة- $\gamma\beta$ بآلية مماثلة :



ويحتمل أيضاً أن يتم نزع الكربوكسيل من الحموض غير المشبعة - $\beta\alpha$ بالآلية نفسها ، فقد تبين أن هذه الحموض تتماكب إلى الحموض غير المشبعة- $\gamma\beta$ قبل نزع الكربوكسيل منها .

وبعد نزع الكربوكسيل من حمض بيريدين-2- كربوكسيليك (51) مثلاً آخر على نزع الكربوكسيل نزعاً سهلاً من الحموض الحرة ، ولكن التفاعل في هذه الحالة ، يحدث خلال كاربأنيون وسطي (50) ، يليه . يكون نزع الكربوكسيل من هذا الحمض أسهل كثيراً من نزعته من ايزومراته 3- و 4- :



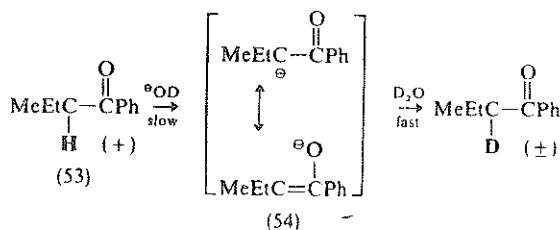
ويمكن اقتناص الييليد الوسطي (50) بإجراء نزع الكربوكسيل بوجود مركبات كربونيلية ، مثل PhCOMe ، حيث يتشكل ناتج انضمام كاربأنيوني ، مثل (52) ويمكن ، فعلاً ، استخدام هذه العملية تحضيرياً . ويعزى سبب سهولة نزع الكربوكسيل من (51) ، بالمقارنة مع ايزومراته 3- و 4- ، إلى الثبات الناتج من تأثير N^{\oplus} في الذرة الكربونية الكاربأنيوية المجاورة ، في الييلد الوسطي (50) .

10.5.3 الإزاحة Displacement

توجد مجموعة واسعة من تفاعلات الإزاحة تتضمن كاربأنيونات وقسيمات مماثلة إما من حيث هي مركبات وسطية ، وإما من حيث هي نوكليو فيلات مهاجمة .

10.5.3.1 التبادل الديتريومي Deuterium exchange

لقد وجد أن الكيتون (53) يتعرض لتبادل ذرة الديتريوم بالهيدروجين- α عندما يعالج بأساس ($^{\ominus}\text{OD}$) في محلول من D_2O . وإذا ما أُجري التفاعل على الشكل الفعال ضوئياً من (53) فإنه يفقد فعاليته الضوئية (يترسز) بالسرعة نفسها التي يتم بها التبادل الديتريومي . وعندما يخضع مركب ماثل ، يحتوي على D بدلاً من الهيدروجين ، لتبادل في H_2O فإنه يلاحظ تأثير ايزوتوبي تحريكي ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) عند مقارنة سرعي التبادل للمركبين :

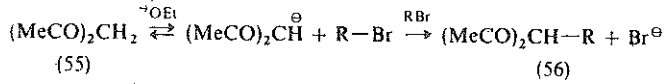


ويعطي تحطم الرابطة C - H البطيء والمحدد للسرعة كاربأنيوناً وسطياً ثابتاً (54) ، يلي ذلك أخذ D^{\oplus} من المذيب D_2O . ويحدث فقدان التمايلية الضوئية عند كل تحطم للرابطة C - H ، لأن روابط ذرة الكربون الكاربأنيونية يجب أن تأخذ تكويناً مسطحاً إذا ما أريد للثبات ، بعدم التوضع إلى $\text{C}=\text{O}$ المجاورة ، أن يحدث . ويتم بعد ذلك انضمام D^{\oplus} باحتمال متساوٍ من الجانبين . وهذا التشكل البطيء والمحدد للسرعة للكاربأنيون الوسطي ، المتبوع بهجوم الكتروليفي سريع لاتمام الاستبدال ، يشبه شكلياً تشكل إيون الكربونيوم المحدد للسرعة في الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ ، ولذلك يشار إلى العملية السابقة بالآلية $\text{S}_{\text{E}}1$.

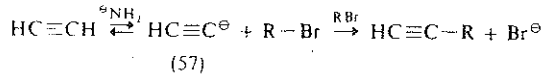
10.5.3.2 النوكليو فيلات الكاربأنيونية Carbanion nucleophiles

تعد الكاربأنيونات الصريحة والمركبات المعدنية العضوية ، مثل كواشف غرينيارد ، نوكليو فيلات قوية كما رأينا في تفاعلات انضمامها إلى $\text{C}=\text{O}$ (الفقرة 8.4) ، فهي تميل إلى أخذ الآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ في تفاعلات الإزاحة . والكاربأنيونات المفيدة ، في التحضير ، هي تلك التي تكون مشتقة من $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$

و β - كيتو استرات و 3,1- ($-\beta$) دي كيتونات ، مثل (55).... إلخ - وهذا هو ما يدعى « بالميلينات المنشطة » :

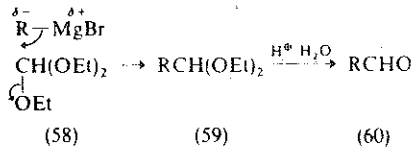


ولقد أثبتت الخواص $\text{S}_{\text{N}}2$ للعملية تحريكياً ، وأمكن ، في حالات ملائمة ، استعراض انقلاب التكوين عند الذرة الكربونية المهاجمة في $\text{R}-\text{Br}$ المذكور سابقاً. ولا يزال الناتج المؤلّك ل(56) حاوياً بهيدروجيناً حمضياً ، ويمكن أن تتكرر العملية لتعطي ناتجاً ثنائي الألكيل $(\text{MeCO})_2\text{CRR}'$. وكذلك يمكن إنجاز الأكلات مفيدة اصطناعياً على أنيون الأستيليد (57) :

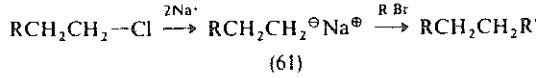


تجدر الإشارة هنا إلى إمكانية حدوث الأكلة ثانية تعطي $\text{RC}\equiv\text{CR}$ أو $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}$ ، ومهما يكن من أمر فإننا يجب أن نتذكر أن الكاربأنيونات المذكورة سابقاً ولا سيما أنيون الأستيليد (57) - هي أنيونات لحموض ضعيفة ، ومن ثم فإنها هي نفسها تكون أسساً قوية ، بالإضافة إلى أهمانوكليوفيلات جبارة . ولذلك فإنها تستطيع تحريض الخذف (الفقرة 9.5) بالإضافة إلى الإزاحة ، وتفاعلها والهاليدات الثالثة غالباً ما يؤدي إلى تشكل الكن بدلاً من الأكلة .

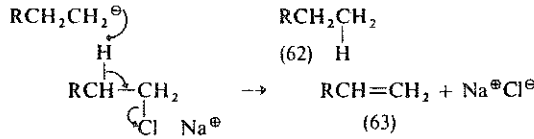
وكذلك تعد كواشف غرينيارد مصادر للكربون السالب ، في تفاعلات الإزاحة ، مثل التفاعل بينها وبين ثلاثي إيتوكسي ميثان ، المفيد اصطناعياً (إثيل أورتوفورمات ، 58) ، حيث تعطي استالات (59) ، ومن ثم ، ألدهيدات مقابلة (60) :



ويمكن ، تحت شروط ملائمة ، توليد الكيكلات المعادن الأكثر كهرجارية ، مثل الصوديوم (61) ، ومن ثم جعلها تتفاعل والألكيل هاليدات :



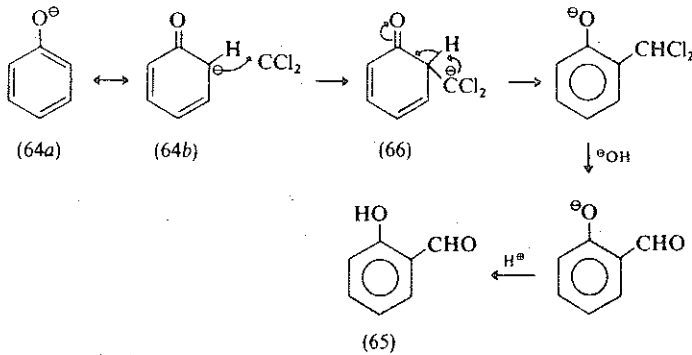
وهذا ، طبعاً هو ، تفاعل ورتز ، ويأتي الدعم لهذه الآلية ، المتضمنة كاربأنيونات (قد تكون هناك راديكالات تحت بعض الشروط) من ملاحظة أنه في بعض الحالات ، يكون ممكناً - في حالة الهاليدات الفعالة ضوئياً - إقامة الدليل على انقلاب التكوين عند الذرة الكربونية الخاضعة للهجوم النوكليوفيلي . ويستطيع الكاربأنيون أيضاً ، مثل (61) ، أن يقوم بمهمة أساس فيشجع الخلف :



يؤدي ذلك إلى اختلال التناسب - الكان (62) + الكن (63) - الذي غالباً ما يلاحظ نتيجة لتفاعل ثانوي يصاحب ازدواج ورتز الطبيعي .

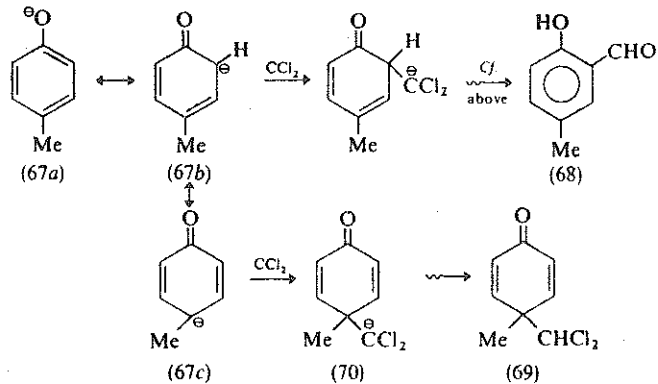
10.5.3.3 تفاعل رايمر - تيمنان Reimer - Tiemann reaction

يشتمل هذا التفاعل على اربيل كاربأنيون (64) غير متموضع و CCl_2^\ominus ، مشتق من تأثير الأسس القوية في HCl_3 (الفقرة 9.8) ، مع العالسم بأن المركب CCl_3^\ominus يملك فقط وجوداً عابراً يتفكك بعده إلى CCl_2 ، الذي يعد الكتر وفيلاً شديداً للنقص الالكتروني ، والذي يهاجم النواة العطرية :



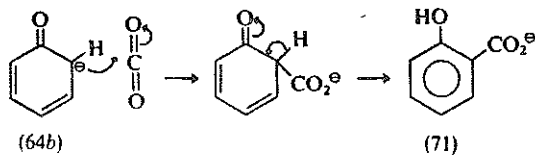
ويكون الناتج الرئيس من ايون الفينوكسيد (64) ، بعض التحميص ، -O ألدهيداً (ساليسيليك ألدهيد ، 65) زائداً كمية ضئيلة من -P ايزومر .

ويأتي بعض الدعم إلى آلية التفاعل المقترحة سابقاً من الشيء الملاحظ عند إجراء التفاعل على أنيون -P هيدروكسي تولون (P- كريسول ، 67) :



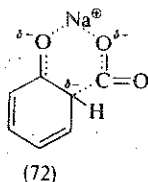
وبالإضافة إلى -O ألدهيد (68) المتوقع ، يمكن أيضاً عزل مركب - ثنائي الكلور (69) غير المحلّم . يعطي هجوم CCl₂ على الموضع -P في (67 c) المركب الوسيط (70) الذي يكون معاكساً لـ (66) السابق ، ولا تملك ذرة H القدرة على الخروج على شكل H⁺ ، حيث تعود العطرية للحلقة ، ولا يحتاج (70) إلا إلى بروتون ، عند التحميص النهائي ، ليعطي (69) . وتعزى مقاومة مركب - ثنائي كلورو (69) ، للحلّمه ، جزئياً إلى عدم ذوبانه في الوسط الأساسي المائي . وكذلك تعزى أيضاً إلى أن ذرات الكلور تكون موجودة في محيط مؤلف من نيوبنتيل ، معاق فراغياً (أنظر الفقرة 4.3) .

ويشبه التفاعل التالي ، شبةً ما ، تفاعل كولب - شميت ويشتمل على CO₂ الذي يعد الكبر وفيلاً يهاجم فينوكسيد الصوديوم المسحوق (64 b) :



ويكون الناتج ، كلية تقريباً ، -O هيدروكسي بنزوات الصوديوم (ساليسلات ، 71) وتشكل آثار فقط من الايزومر -P ، وإذا ما أجري التفاعل على فينوكسيد البوتاسيوم فإن الناتج الأعظم ويكون

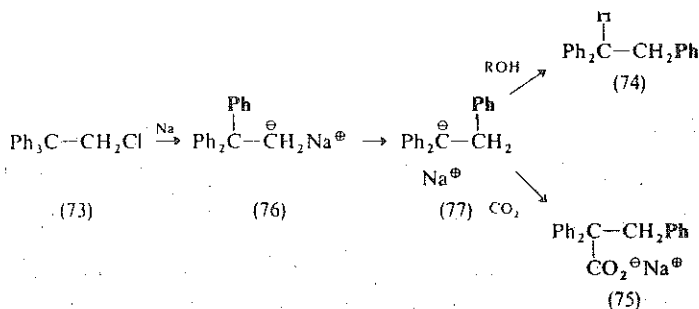
ملح الحمض P- . ويعتقد بأن الهجوم O- المفضل في حالة فينوكسيد الصوديوم يعزى إلى ثبات الحالة الانتقالية (72) خلال حلقة مخلبية في الزوج الأيوني :



إن كاتيون البوتاسيوم K^{\oplus} يكون أكبر حجماً وأقل رغبة في القيام بالمهمة التي قام بها الصوديوم، ولذلك يكون الهجوم على الموضع P- أكثر احتمالاً .

10.5.4 إعادة الترتيب Rearrangement

إن إعادة الترتيب المشتملة على كاربأنيونات ، حيث تتحرك الزمرة المهاجرة إلى ذرة الكربون الكاربأنيونية دون أخذ زوج الالكترونات معها ، قليلة المصادفة بالمقارنة مع إعادة الترتيب المشتملة على أيونات كربونيوم (الفقرة 5.4) ، حيث تاخذ الزمرة المهاجرة زوج الالكترونات معها ، ومهما يكن من أمر فإن إنزياح - 2,1 الزمر الأريلية من الكربون معروف تماماً ، كما في تأثير الصوديوم في الكلوريد (73) :



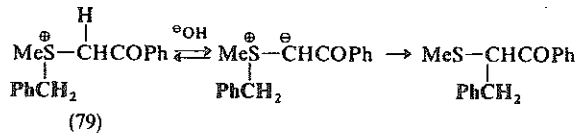
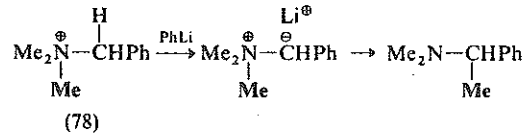
ويكون الناتج الكيل الصوديوم ، كما هو متوقع ، ولكن البرتنة والكربنة تؤديان إلى ناتج إعادة الترتيب (74) و (75) على الترتيب . ولا يعرف إذا ما كان الكيل الصوديوم (76) غير المعاد ترتيبه يتشكل وتحدث فيه إعادة الترتيب ، أو أن فقدان الكلور وهجرة Ph يحدثان في الوقت نفسه ، حيث يتشكل الكيل الصوديوم المعاد ترتيبه (77) مباشرة . في حالة Li بدلاً من Na يكون ممكناً تشكل

الكيل الليثيوم غير المعاد ترتيبه ، والمقابل لـ (76) ، كما تشير إلى ذلك نواتج برنتته وكرنته ، ومن ثم يمكن تحقيق إعادة الترتيب فيه برفع درجة الحرارة . ولقد وجد أن الرغبة في إعادة الترتيب عند معالجة (73) بالمعادن ، أو بالمشتقات المعدنية ، تتناقض بحسب الترتيب ،

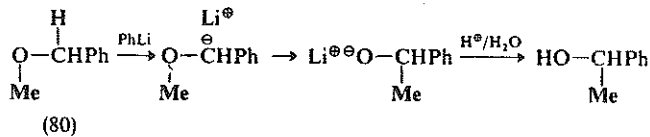


أي بحسب ترتيب تناقص الخواص الايونية للرابطة الكربون - معدنية . وهذا الشيء ، بالإضافة إلى دراسة قابلية الهجرة النسبية للزمر Ar المستبدلة في الـ p- التي تدل على أن الـ Ar[⊕] هو الذي يهاجر لا Ar. يدعم دعماً قوياً وجهة النظر القائلة إن الانزياح - 2,1 كاربأنيوني ، لاراديكالي ، في طبيعته .

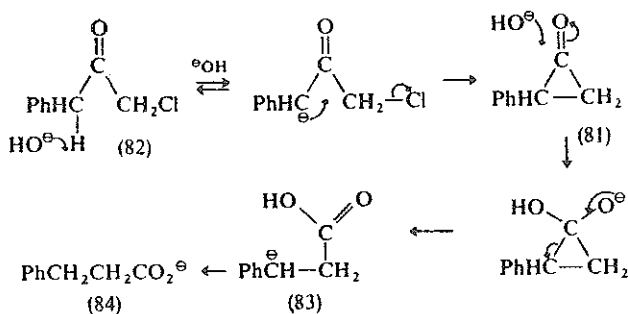
ولا تعرف انزياحات بسيطة للألكيل من كربون إلى آخر تتصف بأنها كاربأنيونية في طبيعتها . ولكن هناك أمثلة معروفة تتضمن انزياحاً - 2,1 من ذرات أخرى، مثل الـ N أو الـ S إلى الذرة الكاربأنيونية - تسمى إعادة ترتيب ستيفنس :



وتحتاج إلى أسس قوية جداً ، مثل PhLi ، لإزاحة البروتون من القسيمات (78) المشحونة شحناً إيجابياً ، ما لم يكن متبادلاً لساحب للالكترونات مثل C=O موجوداً ، كما في (79) . ولقد وجد أن PhCH₂ تفضل الهجرة إلى الـ Me (انظر 79) ، معطية الناتج الأكثر ثباتاً ، دون أخذ زوج الالكترونات معها (انظر الفقرة 5.2) . وتخضع إيترات الأليل والبنزيل ، مثل (80) ، لإعادة ترتيب مماثلة - إعادة ترتيب ويتنغ (ينبغي تمييز هذا التفاعل عن تفاعل ويتنغ المستخدم في اصطناع الالكينات ، الفقرة 8.4.11) :



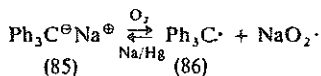
وأخيراً توجد إعادة ترتيب كاربأنيونية تتعرض بالأسس وتتضمن حذفاً - 1 و 3 حيث تعطي سيكلو بروبانون وسطي ، مثل (81) - إعادة ترتيب فافورسكي في 1 - (α-) هـالو كيتونات ، مثل (82) :



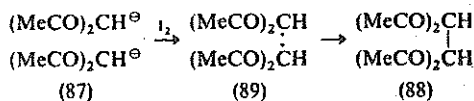
يخضع السيكلو بروبانون الوسطي (81) لانضمام OH^\ominus ، يلي ذلك انفتاح الحلقة وإعطاء الكاربأنيون الأكثر ثباتاً (83 ، البتريلي < الأولي) . ويحدث بعد ذلك تبادل بروتوني يؤدي إلى الناتج النهائي (84) - أنيون الكربوكسيلات المعاد ترتيبه .

10.5.5 الأوكسدة Oxidation

تتأكسد الكاربأنيونات ، ضمن شروط ملائمة ، ولذلك يتأكسد انيون تري فينيل ميثيل (85) ، تتأكسد بشدة البطء في الهواء :



إن الراديكال الناتج (86) يمكن أن يرجع هو أيضاً إلى الكاربأنيون بخضه مع ملغمة الصوديوم . قد تكون أكسدة الكاربأنيونات ، مثل (87) ، بالعوامل المؤكسدة الوحيدة الالكترولون ، كاليود ، والمفيدة ، اصطناعياً ، في تشكيل رابطة كربون - كربون خلال ديمرة (88) → الراديكال الناتج (89) :



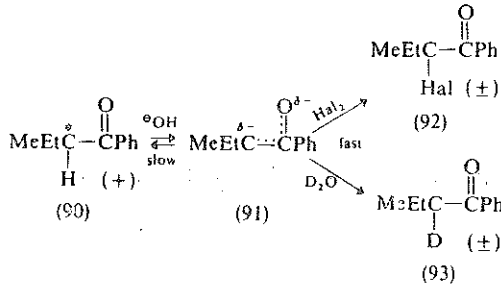
10.5.6 هالجنة الكيتونات Halogenation of ketones

تعد برومات الاسيتون ، بوجود أساس مائي ، واحدة من المشاهدات القديمة على إمكانية تشكل الكاربانيونات التي تعد مركبات وسطية في التفاعلات ، وهي تتبع قانون السرعة ،

$$\text{السرعة} = k [\text{Me COMe}] [\text{OH}^-]$$

أي أنها لاتتعلق بـ $[\text{Br}_2]$. ولقد تبين فيما بعد أن اليوددة ، تحت شروط مماثلة ، تحدث بسرعة البرومة نفسها ، كما يتوقع من قانون السرعة المذكور سابقاً .

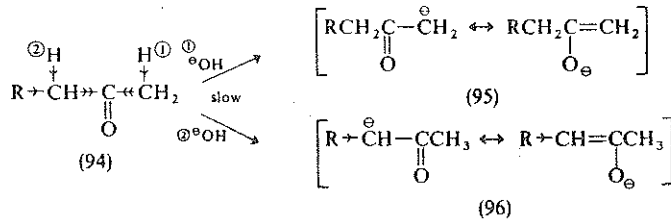
ولقد رأينا ، فعلاً ، (في الفقرة 10.5.3.1) أن رسمزة الكيتون الفعال ضوئياً (90) والتبادل الديبروميوم فيه يحدثان بالسرعة نفسها . ويظهر تأثير ايزوتوبي تحريكي ($k_H > k_D$) عندما يستبدل الديبريوم بذرة الهيدروجين- α . أي عندما يكون تحطم الرابطة C—H متضمناً في المرحلة المحددة للسرعة . وكل هذه المشاهدات تجعل تشكل الكاربانيون الوسطي أمراً لا مفر منه :



ويهاجم هذا المركب الوسطي ، في مرحلة سريعة غير محددة للسرعة ، من أحد النوكليوفيلات التالية - Cl_2 أو Br_2 أو I_2 أو D_2O ... إلخ - ليعطي النواتج النهائية مثل (92) ، و (93) ... إلخ ، وتشكل كل هذه النواتج بالسرعة نفسها . وتشبه هذه العملية ، شكلياً ، عملية تشكل ايون الكربونيوم الوسطي ، المحددة للسرعة والبطيئة ، التي تتبع بهجوم نوكليوفيلي سريع ، في الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ ، ولذا يرمز إلى هذه العملية بـ $\text{S}_{\text{E}}1$.

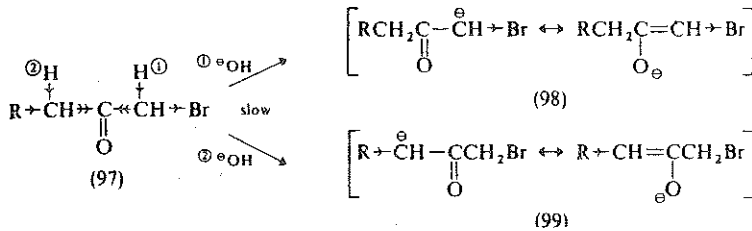
وفي حالة الكيتونات الشبيهة بـ (94) ، الحاوية أكبر من زمرة فيها ذرات α -H يمكن مهاجمتها ، ينبثق سؤالان : (a) أين يفضل الهجوم أعلى CH_2 أم على CH_3 ، و (b) عندما يستبدل الهالوجن بذرة هيدروجين ، فأين سيرتبط الهالوجن الآخر ، هل سيرتبط بالذرة الكربونية نفسها أو

سيرتبط بذرة كربونية α - أخرى . وتجعل الزمرة الألكيلية R ، ذات التأثير التحريضي المانح للالكترونات ، ذرات الهيدروجين في الزمرة CH_2 أقل حموضة ، من هيدروجينات الزمرة CH_3 ، وتقل ، من ثم ، من ثبات الكاربأنيون (96) بالمقارنة مع (95) :

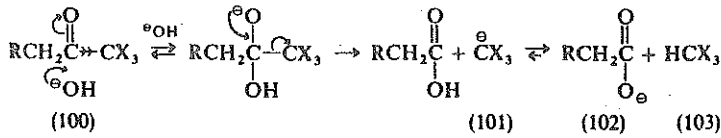


ولذلك يكون تشكل (95) مفضلاً والمهجنة ، تحدث ، فعلاً عند الزمرة CH_3 .

ويأتي الجواب على (b) من دراسة الكاربأنيونين (98) و (99) الناتجين من الكيتون (97) الوحيد المهجنة :



إن التأثير التحريضي الساحب للالكترونات للبروم في (97) يجعل ذرات الهيدروجين α - ، عند الذرة الكربونية α - ، في CH_2Br أكثر حموضة من ذرات H الكائنة عند الكربون α - في RCH_2 ويشته الكاربأنيون (98) بالمقارنة مع (99) ، وتتعزز هذه المفاضلة ، طبعاً ، بتأثير الزمرة R . يكون إذن تشكل الكاربأنيون (98) مفضلاً ، وتحدث المهجنة في الزمرة CH_2Br بدلاً من الزمرة RCH_2 . كما إنه بسبب التأثير التحريضي الساحب للالكترونات لذرة البروم ، يكون تشكل (98) أسهل من تشكل (95) ، أي أن المهجنة الثانية تكون أسهل من الأولى . أما المهجنة الثالثة فتكون أيضاً أسهل من الثانية ، ويكون الناتج الطبيعي للمهجنة ، بوساطة أساسية ، هو $\text{RCH}_2\text{COCX}_3$ (100) . وتعد الزمرة CX_3 زمرة مغادرة جيدة ، حيث يؤدي انضمام أساس إلى الزمرة $\text{C}=\text{O}$ في الكيتون إلى انقصاص الرابطة C - C (الفقرة 8.6) :

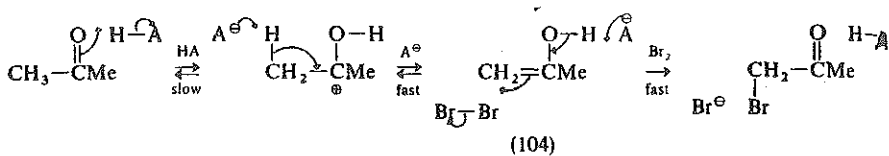


وتعد زمرة مغادرة جيدة ، بسبب التأثير التحريضي الساحب للالكترونات لذرات الهالوجن الثلاث ، وينشط ذلك ذرة الكربون الكاربونيلية في (100) اتجاه الهجوم النوكليوفيلي ويثبت أيضاً الكاربانيون المبتعد (101). ويكون الناتج النهائي ، بالإضافة إلى انيون الكربوكسيلات (102) ، هو الهالوفورم (103) ولذلك تدعى العملية - $\text{RCH}_2\text{COCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CO}_2^- + \text{HCX}_3$ - بتفاعل الهالوفورم . ولقد استخدم هذا التفاعل كاختبار تشخيصي للمثيل كيتونات ، باستعمال I_2 في أساس مائي ، حيث يكون الناتج CHI_3 « يودوفورم » أصفر ذرأحة مميزة قوية وغير ذواب في وسط التفاعل .

تتحقق هلجنة الكيتونات بوساطة حمضية أيضاً (أنظر الواسطة الحمضية العامة الفقرة 3.3.1) وقانون السرعة الملاحظ هو :

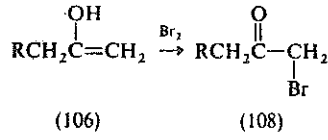
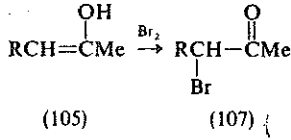
$$\text{السرعة} = k [\text{الكيتون}] [\text{الحمض}]$$

وكما في حالة التفاعل الذي يتم بوساطة أساسية تكون سرعات البرومة ، واليوددة والتبسالد الـديتيريومي والرسمزة متماثلة . أما المركب الوسطي العام ، في هذه المرة ، فهو الاينول (104) الذي يكون تشكله بطيئاً ومحدداتاً للسرعة :



يخضع الاينول بعد تشكله لهجوم سريع وغير محدد للسرعة من Br_2 أو أي الكترول فيل آخر موجود .

ولمعرفة أية زمرة من ذرات $\alpha - \text{H}$ في $\text{RCH}_2\text{COCH}_3$ تخضع للاستبدال المفضل (a) وأية زمرة ، في الناتج الأولي الوحيد المهلجنة ، تخضع للهجوم اللاحق (b) نحتاج إلى مقارنة تشكل الاينولات المناسبة . وفي الحالة الأولى (a) نقارن بين الاينولين (105) و (106) :



أن الإينول (105) أكثر ثباتاً من (106) لأنه الأكثر استبدالاً عند الرابطة الثنائية (الفقرة 1.5.4). ولقد وجد فعلاً أن ناتج البرومة هو (107) لا (108) ، أي إنه يعاكس ما يحدث تماماً تحت شروط الوساطة الأساسية . في الحالة الثانية (b) يسهل فهم ما يحدث إذا أخذنا البروبانول نفسه . فالمرحلة البطيئة ، عند تشكل الإينول (104) منه هي برتنة الأوكسجن (أنظر ماسبق) ، وكالما كان الكيتون أكثر أساسية كان تحوله إلى إينول أسهل . ولذلك يكون -1 برومو بروبانول MeCOCH_2Br أقل أساسية من البروبانول MeCOCH_3 نفسه بسبب التأثير التحريضي الساحب للالكترونات لذرة البروم ، إذن يمكن أن تكون برتنة البروبانول الأصلي وتحوله إلى إينول مفضلة على برتنة الناتج الوحيد البرومة وتحوله . ولذلك يكون ممكناً تحضير الناتج وحيد البرومة وعزله من تفاعل البرومة التي تتم بوساطة حمضية - ولا يكون ذلك ممكناً في حالة البرومة التي تتم بوساطة أساسية . وكذلك على عكس ما يحدث في التفاعل بوساطة أساسية فإن البرومة اللاحقة لـ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ بوساطة حمضية ، تؤدي إلى تشكيل 3,1 - ثنائي برومو كيتون ، $\text{BrCH}_2\text{COCH}_2\text{Br}$.



الفصل الحادي عشر

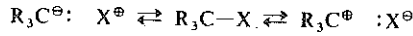
الراديكالات

Radicals

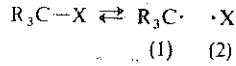
- 11.1 مقدمة
- 11.2 تشكل الراديكالات
 - 11.2.1 التفكك الضوئي
 - 11.2.2 التفكك الحراري
 - 11.2.3 تفاعلات الإرجاع / الأكسدة
- 11.3 كشف الراديكالات
- 11.4 شكل الراديكال وثباته
- 11.5 التفاعلات الراديكالية
 - 11.5.1 الانضمام
 - 11.5.1.1 الهالوجينات
 - 11.5.1.2 بروميد الهيدروجين
 - 11.5.1.3 الانضمامات الأخرى
 - 11.5.1.4 البلمرة القنيلية
 - 11.5.2 الإزاحة
 - 11.5.2.1 الهلجنة
 - 11.5.2.2 الأكسدة الذاتية
 - 11.5.2.3 الاستبدال العطري
 - 11.5.3 إعادة الترتيب
- 11.6 الي راديكالات

11.1 مقدمة INTRODUCTION

إن معظم التفاعلات التي درست حتى الآن تتضمن مشاركة متفاعلات ومركبات وسطية قطبية ، أي ايونات كربونيوم وكاربأنيونات أو قسيمات أخرى متعلقة بها عالية الاستقطاب وناجمة عن الانقسام غير المتجانس وعن تشكل الروابط التكافؤية :

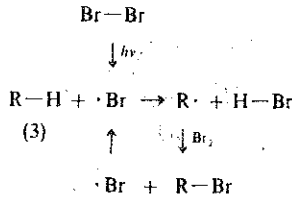


ولكن يحدث أيضاً انقسام متجانس يولد قسيمات مالكة لإلكترون عازب - الراديكالات ، مثل (1) و (2) :



وتحدث التفاعلات المتضمنة راديكالات ، حدوثاً واسعاً ، في الطور الغازي فمثلاً يتم احتراق أية مادة عضوية دائماً تقريباً على شكل احتراق راديكالي ، فتحطم الألكانات التأكسدي ، الذي يحدث في محركات الاحتراق الداخلي ، يعد مثلاً واضح الانتشار على التفاعلات الراديكالية . وتحدث التفاعلات الراديكالية أيضاً في المحلول ولا سيما إذا ما أجريت في المذيبات غير القطبية ، أو أخضعت لوساطة ضوئية أو وساطة مواد تفكك وتعطي راديكالات مثل ، البروكسيدات العضوية . ولقد وجد أن الراديكالات التي تتشكل في محلول ، تكون أقل انتقائية ، في هجومها على القسيمات الأخرى أو على مواضع مغايرة في القسيمات نفسها ، من ايونات الكربونيوم أو الكاربأنيونات .

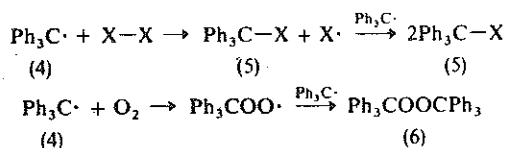
وتوجد صفة أخرى لمعظم التفاعلات الراديكالية ، فهي ما إن تبدأ حتى تستمر استمراراً عظيم السرعة نظراً إلى نشوء تفاعلات متسلسلة وسريعة ومنخفضة الطاقة ، كما في هليجنة الألكانات (3) الفقرة ، 11.5.2.1 :



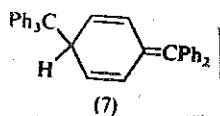
يولد الراديكال - ذرة البروم - المتشكل كيميائياً ضوئياً راديكالاتاً أخرى $R\cdot$ ، عند تفاعله

وجزيئة المواد المعتدلة R - H (3) . ويتفاعل هذا الراديكال أيضاً وجزيئة معتدلة أخرى ، Br₂ ، ويعطي مرة ثانية Br· : وهكذا تستمر الدورة دون حاجة إلى توليد الـ Br· كيميائياً مرة أخرى ، أي تستمر العملية من تلقاء نفسها . وتمتاز مثل هذه التفاعلات الراديكالية أيضاً بأنها يمكن إخمادها ، بإدخال مواد تتفاعل والراديكالات تفاعلاً سهلاً (مثبطات أو كاسحات) ، مثل الفينولات ، والكوينونات ، وثنائي فينيل أمين ، واليود إلخ . ويمكن استخدام هذه المواد أيضاً ، ومواد أخرى مماثلة ، في وقف التفاعل الراديكالي ، الذي يكون في طور التطور (موقفات) .

ويستغرب أن تكون أولى الراديكالات التي درست هي تلك الراديكالات الأقل فعالية ، والتي لها وجود مستقل لمدة طويلة . فأول راديكال جلي اكتشف ، Ph₃C· (4) ، في عام 1900 بمعالجة CCl₄ بالفضة المسحوقة جيداً (أنظر الفقرة 2.3.1) . لقد وجد أن هذا الراديكال يتفاعل والهالوجينات ليشكل ، ثانية ، تري فينيل مثيل هاليد (5) ، أو يتفاعل وأكسجين الهواء ليشكل بروكسيد (6) :



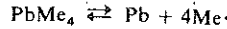
ويكون الراديكال الأصفر (4) متوازناً ، في المذيبات الخاملة ، مع الديمر العديم اللون ، وتزداد نسبة الراديكال بازدياد تمدد المحلول وارتفاع درجة الحرارة . واعتماداً على ذلك نجد أن محلول 3 % من الديمر ، في البنزين ، يحتوي على 2 % من Ph₃C· عند الدرجة 20° و 10 % تقريباً عند الدرجة 80° ، وعند إزالة المذيب يستحصل فقط الديمر . ولقد افترض في البداية أن الديمر هو هكسافينيل إيتان ، و CPh₃ - Ph₃C ، وكما ذكرنا سابقاً (الفقرة 2.3.1) تبين بعد 70 سنة (باستخدام طيوف (n.m.r.) أن الديمر يملك البنية (7) :



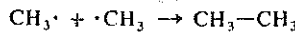
ولم يحضر فعلاً هكسافينيل إيتان قط ، فوجوده غير ممكن ، تحت شروط عادية ، بسبب التزاحم الفراغي الهائل . وستناقش أسباب الثبات النسبي العالي لـ Ph₃C· فيما بعد (الفقرة 11.4) .

إن الراديكالات الألكيلية البسيطة أكثر فعالية جداً ، من الراديكال السابق ، وقد درست أول

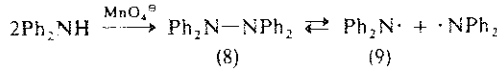
مرة ، دراسة جادة ، في عام 1929 . وقد ولدت هذه الراديكالات بالتفكك الحراري للمركبات المعدنية العضوية ، مثل $PbMe_4$ ،



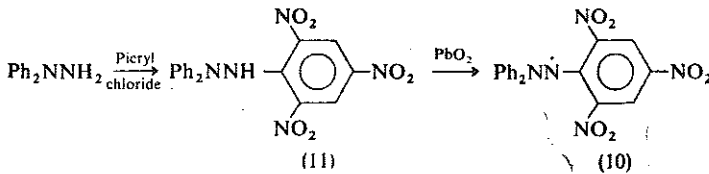
ومررت خلال أنبوب زجاجي محمولة بتيار من غاز خامل ، مثل الآزوت . ولقد وجد أن تيار الراديكالات يهاجم مرابا رقيقة من الرصاص ، موضوعة على أبعاد مختلفة داخل الأنبوب . من قياس البعد ، داخل الأنبوب ، الذي يستمر فيه هجوم الراديكالات على المرابا الرصاصية ، بالإضافة إلى معرفة سرعة جريان الغاز الحامل ، أمكن تقدير نصف العمر للراديكالات الألكيلية تقديراً دقيقاً ، فوجد أن نصف عمر راديكال Me يبلغ 8×10^{-8} ثانية . وتتدمر هذه الراديكالات الألكيلية ، بغياب المرابا المعدنية ، بصورة كبيرة :



واقدمت بهذه الطريقة اكتشاف راديكالات الكيالية تعد مركبات وسطية في عدد من التفاعلات (أنظر ماسيلي) . وكذلك اكتشفت راديكالات على درجات مختلفة من الثبات ، وهي تتضمن ذرات غير الذرة الكربونية — راديكالات غير متجانسة . واعتماداً على ذلك اكتشف في عام 1911 أن تسخين N, N', N' - رباعي أريل هيدرازينات ، مثل (8) ، في مذيبات غير قطبية ، يؤدي إلى ظهور لون أخضر يعزى إلى الراديكال (9) :

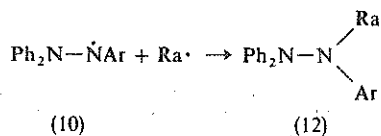


ويوجد راديكال نثروجيني آخر ، ذو أهمية ملموسة ، هو 1,1 - ثنائي فنيل - 2 - بيكريل هيدرازيل (10) ، ويستحصل عليه بأكسدة ثلاثي أريل هيدرازين (11) بـ PbO_2 :



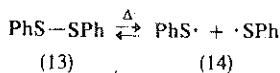
وهذا الراديكال ثابت (سيبحث سبب ثباته فيما بعد في الفقرة 11.4) إلى درجة أنه يمكن إعادة بلورته من مذيبات مختلفة ، والحصول على مواشير بنفسجية يمكن حفظها لمدة طويلة . وكذلك يكون

هذا الراديكال غير فعال نسبياً تجاه الجزيئات المعتدلة الأخرى ، لكنه يتفاعل تفاعلاً سهلاً والراديكالات الأخرى ، حيث يشكل نواتج ثابتة ، مثل (12) ، مع أي راديكال آخر تقريباً :

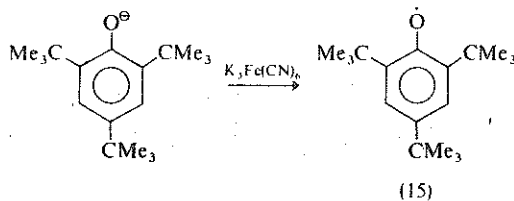


وبما أن محاليله شديدة التلوين ، فإنه يمكن تتبع تفاعلاته والراديكالات الأخرى لتشكيل نواتج عديمة اللون ، بالطرائق اللونية .

وتصبح محاليل دي فنيل دي سولفيد (13) صفراء عند التسخين ، ويختفي اللون ثانية عند التبريد :



يمكن اقتناص الراديكالات (14) المتشكلة بالراديكال (10) مثلاً . وقد اكتشفت راديكالات ثييل الكيل بسيطة ، مثل MeS. ، وهي تعد مركبات وسطية شديدة الفعالية . وكذلك عرفت أيضاً راديكالات أكسجينية ثابتة نسبياً . لذلك يوجد راديكال الفنو كسيد (15) على شكل راديكال لاعلى شكل ديمري ، سواء في المحلول أو في الحالة الصلبة ، ويوجد ، في الحالة الصلبة ، على شكل بلورات صلبة زرق غامقة (ن . غ . 97°) .



ويعزى سبب قلة فعالية هذا الراديكال ، بصورة مؤكدة تقريباً ، إلى العوائق الفراغية . فالمرتان الضخمتان CMe_3 في الموضعين O- تعيقان اقتراب أية جزيئة أخرى من (15) أو أي قسيمة أخرى ، من ذرة الأوكسجن الراديكالية .

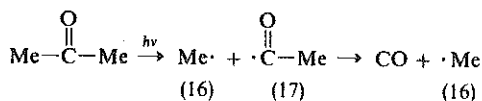
11.2 تشكل الراديكالات RADICAL FORMATION

يوجد عدد من الطرائق المستخدمة لتوليد الراديكالات من الجزيئات المعتدلة ، وقد رأينا فعلاً ،

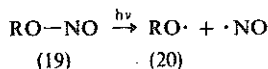
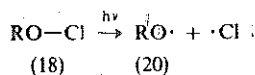
عدداً منها فيما سبق ، وأهم هذه الطرائق (a) التفكك الضوئي ، (b) والتفكك الحراري (c) وتفاعلات الإرجاع/الأكسدة – بالأيونات غير العضوية وبالمعادن أو بالتفكك الكهربائي – التي تتضمن انتقال الكترون واحد .

11.2.1 التفكك الضوئي Photolysis

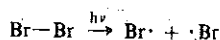
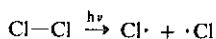
تطلب هذه الطريقة أن تكون الجزيئة المقصودة قادرة على امتصاص الاشعاعات في المجال مافوق البنفسجي أو المرئي . ولذلك يتفكك الاستون ، في الطور البخاري ، بالضوء الذي يبلغ طول موجته $\approx 320 \text{ nm}$ (3200 \AA) :



ويحدث ذلك لأن المركبات الكربونية تملك حزمة امتصاص في هذه المنطقة من الطيف . ويعطي التفكك الضوئيميائي زوج الراديكالات الأولى (16) و (17) . ويتفكك الراديكال الأخير مباشرة ليعطي راديكالاً مشابهاً آخرأً وصنفأً ثابتاً CO . وتوجد قسيمات أخرى تخضع للتفكك الضوئي خضوعاً سهلاً مثل الهينو كلورينات الألكيلية (18) والنترينات (19) ، فكلاهما يمكن استخدامه لتوليد راديكالات الألكوكسيل (20) :

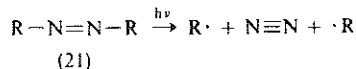


ويوجد تفكك ضوئي آخر متجانس ومفيد جداً هو تفكك جزيئات الهالوجينات إلى ذرات

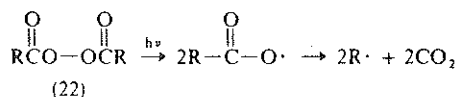


ويستطاع تجريض هليجنة الألكانات ، مثلاً ، (الفقرة 11.5.2.1) أو الإنضمام إلى الالكينات (الفقرة 11.5.1)

و يمتاز التفكك الضوئي على التفكك الحراري (أنظر ماسيلي) ، لتوليد الراديكالات ، بميزتين اثنتين : (a) يمكنه تحطيم الروابط القوية ، التي لا تتحطم تحطماً سهلاً - أو لا تتحطم أبداً - عند درجات معقولة من الحرارة ، كما في آزو ألكانات (21) ،



و (b) تعد هذه الطريقة أكثر نوعية ، في انجاز التفكك المتجانس ، من التفكك الحراري ، لأن الطاقة المنتقلة إلى الجزيئة هي فقط الطاقة الكائنة عند مستوى معين . وهكذا فإن انشطار الذي أسيل بروكسيدات ، مثل (22) ، يحدث حدوثاً نظيفاً بالتفكك الضوئي ،

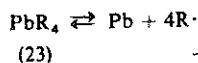


في حين أن التفكك الحراري يسبب ، في عدد من الحالات ، تفاعلات ثانوية أخرى :

ويعد التفكك الضوئي الوميضي تقنية مشوقة جداً لتوليد الراديكالات ، حيث تولد نبضة شديدة جداً من الإشعاعات (المرئية أو مافوق البنفسجية) خلال مدة زمنية قصيرة . ويعطي ذلك ، مباشرة ، تركيزاً عالياً من الراديكالات ، التي يمكن اكتشافها - وتتبع مصيرها - بالمطيافية خلال نبضة لاحقة ، أو أكثر ، منخفضة الشدة من الإشعاعات التي لها طول موجة ملائم θ وتستخدم هذه التقنية ، طبقاً ، لدراسة الراديكالات أكثر مما تستخدم في تحضيرها .

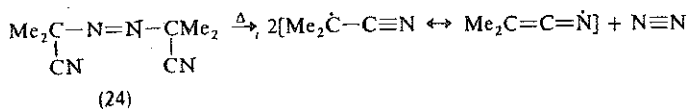
11.2.2 التفكك الحراري Thermolysis

إن الكثير من الأعمال الأولى على الراديكالات الألكيلية القصيرة العمر ، كانت قد أجريت ، كما رأينا سابقاً (الفقرة 11.1) ، في الطور الغازي باستخدام تفكك الألكيلات المعدنية ، مثل (23) :



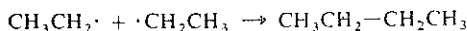
ويعزى هذا التفكك الحراري إلى ضعف الرابطة $Pb-R$ ، أي إلى سهولة انفصامها الحراري ، ويمكن توليد الراديكالات في المذيبات الخاملة ، كما في الطور الغازي ، بالتفكك الحراري لروابط ضعيفة بصورة كافية ، كما في حالة الروابط ، التي تكون طاقة تشردها $> 165 \text{ kJ} \approx (40 \text{ kcal})$

مول⁻¹ - غالباً ماتتضمن مثل هذه الروابط عناصر غير كربونية . ولذلك يعد التفكك الحراري للبروكسيدات (O - O) ومركبات آزو (C - N) الملائمة من أهم مصادر محاليل الراديكالات الحرة . ويحتاج إلى شروط قاسية نسبياً لتحقيق التفكك ، إذ إذا كان المداد مفتقراً إلى متبادلات مثبتة للراديكال الناتج . ولذلك فإن₂(Me₃CCOO) يملك نصف عمر يبلغ 200 ≈ ساعة عند الدرجة 100° ، في حين أن₂(phCOO) يملك نصف عمر يبلغ فقط 0.5 ≈ ساعة ، عند الدرجة نفسها من الحرارة . ويعزى ذلك إلى ثبات الراديكال phCO₂· بعدم التوضع . ولقد ذكرنا سابقاً أن مركبات الآزو الألكيلية البسيطة ، مثل (21) ، تكون شديدة الثبات ولا تتفكك عند درجة معقولة من الحرارة ، ولكنه يمكن جعلها مصادر مفيدة للراديكالات بإدخال متبادلات مناسبة ، كما في (24) :

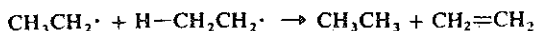


ولذلك يكون MeN = N Me ثابتاً حتى الدرجة 200° ≈ ، على الرغم من أن الزمرة N≡N من أفضل الزمر المغادرة ، في حين أن (24) يملك نصف عمر لا يتجاوز 5 ≈ دقائق عند الدرجة 100° .

وعند غياب القسيمات الأخرى التي يستطيع الراديكال التفاعل وإيائها (مثل استخلاص الـ H من مذيب ملائم) ، فإن حياته تنتهي نهاية سريعة بالدمرة ،



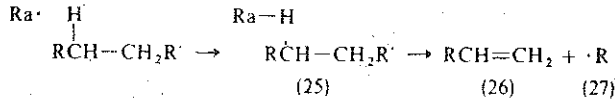
أو بتفاعل آخر مثل :



ويعزى استخدام PbEt₄ في البترول ، من حيث هو عامل مضاد للدق ، جزئياً إلى قابلية راديكالات الإثيل ، المتولدة عند تفككه الحراري ، للاتحاد بالراديكالات الناتجة من الاحتراق مافوق السريع للفحوم الهيدروجينية البترولية ، وهكذا تتوقف التفاعلات السلسلية المؤدية إلى الفرقات (الدق) . ولا تعرف تفاصيل عمل PbEt₄ تماماً ، ولكنه توجد شواهد على أن جزيئات PbO₂ الدقيقة والمشتقة منه تستطيع وقف التفاعلات السلسلية .

ويرى تشكل راديكالات ، عند انفصام رابطة كربون - كربون ، بتكسير السلاسل الطويلة في الألكانات ، عند الدرجة 600° ≈ . تقوم الراديكالات المدفوعة إلى الجملة ، في البداية ، كما يبدو ، بنزع ذرة هيدروجين من الزمرة CH₂ في السلسلة ، ويخضع الراديكال الناتج ، غير الحدي والطويل

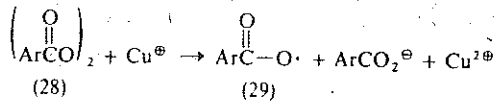
السلسلة (25) ، لانقسام ، في الموقع β بالنسبة إلى الذرة الكربونية الراديكالية ، يعطي ألكناً (26) ذا وزن جزيئي أدنى ، زائداً عليه راديكالياً آخر (27) يجعل التفاعل السلسلي مستمراً



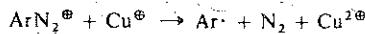
ولا يحدث توقف التفاعل ، نتيجة التأثير المتبادل بين الراديكالات ، حدوثاً محسوساً إلا إذا تدنى تركيز الألكان الطويل السلسلة إلى مستوى منخفض جداً .

11.2.3 تفاعلات الإرجاع / الأكسدة Redox reactions

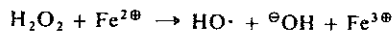
تتضمن كل هذه التفاعلات انتقال الكترول ، عند تشكل الراديكال . ولذلك لا يستغرب أن نجد الأيونات المعدنية ، مثل $\text{Fe}^{2\oplus}/\text{Fe}^{3\oplus}$ و $\text{Cu}^{\oplus}/\text{Cu}^{2\oplus}$ ، وهي تقوم بأثر فعال في هذه التفاعلات . ولذلك وجد أن أيونات Cu^{\oplus} تسرع جداً تفكك بروكسيد الأسيل ، مثل (28) :



ويشكل هذا التفاعل طريقة مفيدة لتوليد ArCO_2 ، لأن التفكك الحراري لـ (28) قد يؤدي إلى تفكك (29) إلى $\text{Ar} \cdot + \text{CO}_2$. وكذلك يساهم Cu^{\oplus} مساهمة بارزة في تحول أملاح ديازونيوم $\text{ArN}_2^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ ، إلى $\text{ArCl} + \text{N}_2$ (تفاعل ساندمايير) ، حيث يشمل جداً تشكل $\text{Ar} \cdot$ على شكل مركب وسطي عابر :

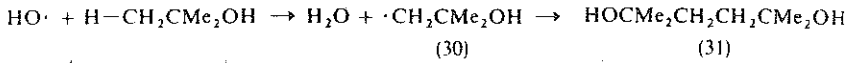


ويعد التفاعلان السابقان إرجاعيين . كما يستخدم $\text{Fe}^{2\oplus}$ وسيطاً في تفاعلات الأكسدة ، في محاليل بروكسيد الهيدروجن المائية :

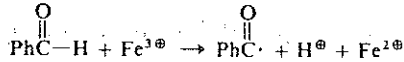


ويعرف المزيج بكاشف فينتون ، كما أن العامل المؤكسد المجدي في الحملة هو راديكال الهيدروكسيد $\text{HO} \cdot$ ، الذي يكون مفيداً ، فائدة خاصة ، في انتزاع H ، لذا يمكن استخدامه إما لتوليد الراديكال ،

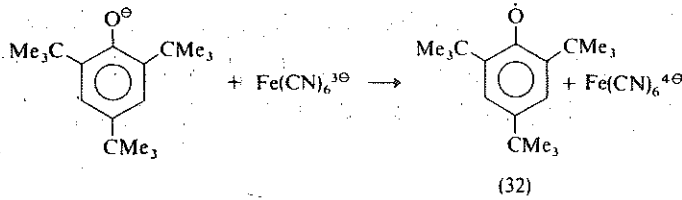
مثل (30) ، للدراسة ، وإما لتحضير بعض المركبات ، خلال الديمرة ، مثل (31) :



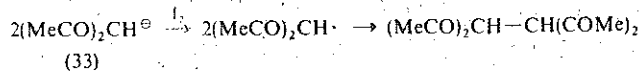
وتحدث أكسدة ذاتية في البنز الدهيد تؤدي إلى تشكل راديكالات (أنظر الفقرة 11.5.2.2) . كما يمكن إنجاز هذه العملية ، بواسطة عدد من ايونات المعادن الثقيلة ، القادرة على نقل الكترول واحد ، مثل $\text{Fe}^{3\oplus}$:



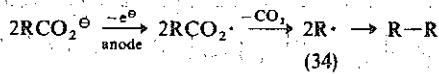
ولقد رأينا ، سابقاً ، تشكل راديكال الفينوكسي الثابت (32) ، خلال أكسدة وحيدة الالكترول بـ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3\ominus}$ ،



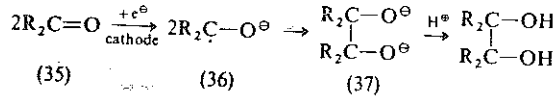
وكذلك رأينا الأكسدة الديمرية للكاربانيونات ، مثل (33) ، باليود (الفرقة 10.5.5) :



وتستحصل الراديكالات (34) ، التي تتدبر فيما بعد ، بالأكسدة المهبطية لأنيونات الكربوكسيلات RCO_2^{\ominus} ، في اصطناع كولب الكهربي للفحوم الهيدروجينية :



وترجع الكيتونات (35) ، لإرجاعاً معاكساً عند المصعد وتعطي راديكالات انيونية (36) ، تتدبر إلى دي أنيونات البيناكولات (37) :



لقد رأينا سابقاً تشكل أنيونات راديكالية مشابهة ، عند معالجة الكيتونات بالصدوديوم أو المغنزيوم – الإرجاع البيناكولي (الفقرة 8.2.7) ، وعند معالجة الاسترات بالصدوديوم ، في التكاثف الاسيلوبيني (الفقرة 8.2.7) :

11.3 كشف الراديكالات RADICAL DETECTION

لقد رأينا سابقاً كيف أن الفعالية الكيميائية للراديكالات القصيرة العمر تستخدم لكشفها ، خلال قدرة هذه الراديكالات على حفر المرايا المعدنية (الفقرة 11.1) .

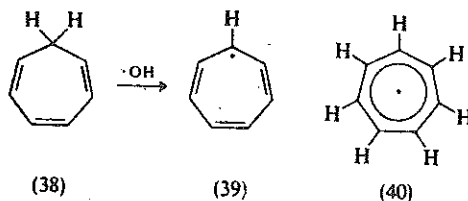
ويتطلب انتقال الالكترتون ، غير المتزوج ، بين مستويات الطاقة في الراديكال ، طاقة أقل من الطاقة اللازمة لانتقال الالكترونات المتزوجة في الجزيئة الأصلية . ويعني ذلك أن الراديكال يمتص الطاقة عند الأطوال الموجية الأطول . ولذا تكون بعض الراديكالات ملونة – بخالفة بذلك سلفها – ويمكن كشفها كشفاً سهلاً ، بهذه الطريقة ، مثل (11 ، الفقرة 11.1) و (15 الفقرة 11.1) . وكذلك يمكن كشف الراديكالات من إزالتها للون المحاليل الحاوية قسيمات مثل 1,1 - دي فيسل - 2 - بيكريل هيدرازيل (11) .

وهناك اختبار حساس جداً ومفيد هو اختبار تحريض البلمرة (أنظر الفقرة 11.5.1.4) . ويمكن تحريض البلمرة ، في أمدّة مناسبة ، بالكاتيونات والأنيونات بالإضافة إلى الراديكالات . ويمكن جعل تأثير هذه القسيمات المختلفة مختلفاً ، باستخدام مزيج 50/50 من فنيل إن (الستيرن) ، $phCH=CH_2$ ، ومثيل - 2 - مثيل يروبانوات (مثيل ميتا كريلات) ، $CH_2=C(Me) CO_2 Me$ ، كمداد : فالمحرضات الكاتيونية تعطي بولي ستيرن فقط ، وتعطي المحرضات الأنيونية بولي مثيل ميتا كريلات فقط ، في حين أن الراديكالات تنتج كوبوليمراً يحتوي على كميات متساوية من المونومرين السابقين .

ولقد استخدمت ، منذ مدة طويلة ، طريقة مفيدة لكشف الراديكالات هي طريقة مطيافية الطنين السبيني الالكتروني (e.s.r.) ، التي تعتمد على العزم المغناطيسي الدائم المتجلي على الراديكال بفضل سين الكترونه غير المتزوج (الراديكالات قسيمات بارا مغناطيسية أما القسيمات التي تحتوي أزواج الكترونية فقط فإنها تكون ديا مغناطيسية) . ويستطيع سين الالكترون أن يأخذ إحدى القيمتين $1/2 +$ أو $1/2 -$ ، أنظر الفقرة 1.1) . وتقابل هاتان القيمتان ، بوجود حقل مغناطيسي خارجي ،

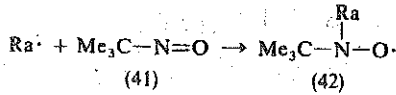
سويات طاقة مختلفة ، ويكون الانتقال بين سويات الطاقة هذه ممكناً ويؤدي إلى طيف امتصاص ، متميز ، وقابل للكشف . ولذلك تشبه مطيافية e.s.r. للالكترونات غير المتزاوجة مطيافية n.m.r. في النوى التي تملك عزماً مغناطيسياً ثابتاً ، مثل ^1H و ^{13}C ... إلخ ، ومما يدهش حقاً أن هاتين العمليتين تحدثان في مجالات طاقة مختلفة (يملك الالكترون غير المتزاوج عزماً مغناطيسياً أكبر من البروتون - ^1H - ويحتاج من ثم إلى طاقة أكبر لقلب سبينه) .

ويحدث في مطيافية e.s.r. تأثير متبادل « تفريق » بين الالكترون غير المتزاوج والنوى المغناطيسية المجاورة - ولا سيما H - مما يؤدي إلى أنماط معقدة من الخطوط التي يعطي تحليلها كمية وافرة من المعلومات الدقيقة عن بنية الراديكال وشكله . ولذلك وجد أن استخلاص هيدروجين من سيكلوهكسول هبنا تريغن (38) بفعل $\cdot\text{OH}$ يؤدي إلى تشكل راديكال يملك طيفاً من نوع e.s.r. البسيط جداً : وتوجد في هذا الطيف ثمانية خطوط متماثلة تشير إلى التأثير المتبادل بين الالكترون غير المتزاوج والنوى ^1H السبع المتكافئة . والراديكال الناتج لا يمكن أن تكون له البنية المتوقعة (39) - التي ينبغي أن تملك طيف e.s.r. أكثر تعقيداً - بل يجب أن تكون بنيتها غير متموضعة (40) ، أنظر الفقرة (5.2) :



ولقد اكتشفت راديكالات بفضل مطيافية e.s.r. ، تحت شروط ملائمة ، بتركيز منخفضة ، 10^{-10} M . وأمكن بلوغ هذه التركيزات بتوليد الراديكال - من سلفه أو أخذه على شكل مركب وسطي في تفاعل قريباً من الجهاز واستخدام تقنية الجريان المستمر للحفاظ على تركيز ثابت ضمن فجوة الجهاز أما عيب هذه الطريقة فهو أنها تحتاج إلى حجوم وكميات كبيرة من المادة الأولية . فكلما كان عمر الراديكال أطول ازدادت فرصة مشاهدة طيفه ، فالقسيمات التي هي من مثل $\text{ph}_3\text{C}\cdot$ تشاهد مشاهدة سهلة في حين أن القسيمات التي هي من مثل $\text{ph}\cdot$ ، و $\text{phCH}_2\cdot$ ، و $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$... إلخ تكون مشاهدتها أكثر صعوبة .

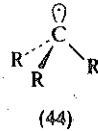
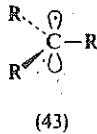
وتمة طريقة لإطالة عمر الأصناف القصيرة العمر وهي إدخال مادة ديا مغناطيسية ملائمة ، مثل (41) ، تتفاعل والراديكال القصير العمر وتحوله إلى راديكال أطول عمراً (42) ويكون كشفه سهلاً :



ويعرف ذلك « بالقلنس السبيني ». وتوجد طريقة أخرى تستخدم لدراسة الراديكالات القصيرة العمر جداً وهي أن تولد هذه الراديكالات بالتفكك الضوئي، من سلفها، في قالب صلب خامل، مثل الأرغون المتجمد. وهكذا يطول عمر هذه الراديكالات، اصطناعياً لأنها تكون مقيدة ولا يمكنها التصادم فيما بينها أو وقسيمات أخرى تستطيع أنهاء وجودها.

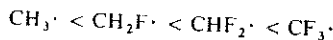
11.4 اشكال الراديكالات وثباتها RADICAL SHAPE AND STABILISATION

ينشأ هنا سؤال كما في حالة ايونات الكربونيوم (الفقرة 5.2) والكاربانيونات (الفقرة 10.3) حول إذا ما كانت الراديكالات البسيطة - مثل $\text{R}_2\text{C}\cdot$ - تأوي الكترولونها (العزب) في مدار P (الشكل المستوي، 43) أو في مدار هجين sp^3 (الشكل الهرمي، 44) ،



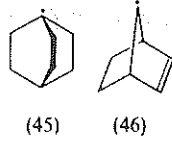
أو أن شكل الراديكال يكون في موضع ما بين الحالتين السابقتين. وتستقي شواهد فيزيائية مباشرة عن $\text{CH}_3\cdot$ من طيف e.s.r لـ $^{13}\text{CH}_3\cdot$ ، فتحليل خطوط هذا الطيف، الناجمة عن التأثير المتبادل بين الالكترولون العزب والنوى ^{13}C البارامغناطيسية، يقدم معلومات وافرة عن درجة الخواص S في المدار الذي يقطنه الألكترولون (العزب).

كذلك وجد أن الخواص S في $\text{CH}_3\cdot$ تكون ضئيلة. أو غير موجودة قط، وأن الراديكال يكون بصورة رئيسة مستوياً (95% ≈)، أي (43، R = H)، وهو استنتاج مدعوم أيضاً بطيف u.v. و i.r. وتزداد أيضاً الخواص S في المدار نصف الممتلئ بحسب السلسلة



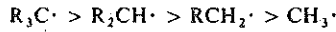
ففي $\text{CF}_3\cdot$ تكون المدارات، بصورة رئيسة sp^3 ، أي أن الراديكال الأخير يكون هرمياً (44، R = F)، وكذلك تكون الراديكالات $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ و $\cdot\text{CMe}_2\text{OH}$ حنئية. ويتضح ذلك من

مقارنة سهولة تشكل الراديكالات الجسرية ، وفعالية المتشكل منها – مثل (45) و (46) –



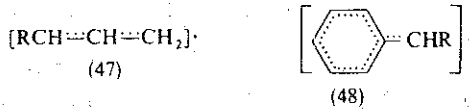
إن الراديكالات الألكيلية تميل بعض الميل إلى الحالة المستوية . ويشبه ذلك كثيراً حالة أيونات الكربونيوم ، إلا أنه على عكس الأخيرة (الفقرة 4.3) توجد بعض الصعوبة في توليد الراديكالات عند المواضع الرأس جسرية .

لقد وجد أن الثبات النسبي للراديكالات الألكيلية يتبع الترتيب التالي :



يعكس ذلك سهولة النسبية التي يتم بها تحطم الرابطة C - H المتجانس ، في الألكانات المقابلة ، وتناقص الثبات بتأثير مافوق الترافق أو بتأثير الأمور الأخرى . وكذلك يتناقص التوتر (عندما تكون R كبيرة) عند الانتقال من السلف ذي التهجين sp^3 إلى الراديكال الذي يكون sp^2 تهجينه الرئيس . ومهما يكن من أمر فإن اختلاف الثبات هنا أقل كثيراً مما هو عليه في حالة أيونات الكربونيوم المقابلة .

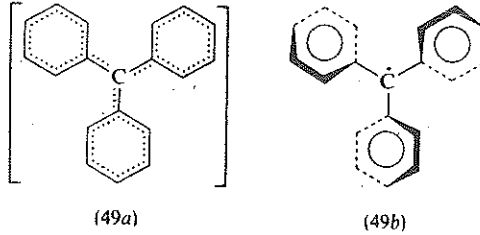
تكون الراديكالات الأليلية ، $RCH = CHCH_2\cdot$ (47) ، والبنزيلية ، $ph\dot{C}HR$ (48) أكثر ثباتاً وأقل فعالية ، من الراديكالات الألكيلية البسيطة ، وذلك بسبب عدم تموضع الإلكترون (العزب) على الجمجمة المدارية π في كل حالة :



فالراديكالات السابقتان متساويتان ، عموماً ، أي أن التهجين عند الذرة الكربونية الراديكالية من النوع sp^2 ، فصي هذا التكوين فقط يكون التداخل المداري p/π الممكن – وما ينتج منه من ثبات – أعظماً . ويزداد ثبات الراديكال إذا ازداد مدى عدم التموضع الكامن ، وكذلك يكون الراديكال $Ph_2CH\cdot$ أكثر ثباتاً من $PhCH_2\cdot$ ، ويكون $Ph_3C\cdot$ راديكالاً ثابتاً تماماً .

ومن الأشياء الشائعة دراسة شكل الراديكال $Ph_3C\cdot$ (49) ، لأن شكله يؤثر في عدم تموضع

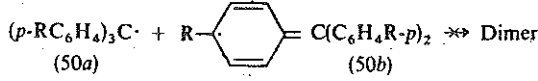
الالكترون (الغزب) ، وما ينتج من ذلك من ثبات . فمن المؤكد أن ذرة الكربون الراديكالية تكون ذات تهجين sp^2 في (49) ، أي أن الروابط التي تصلها بالنوى البنزنية الثلاث تقع كلها في مستوى واحد ، ولكن الثبات الأعظمي يحدث فقط عندما تقع النوى البنزنية الثلاث ، في الوقت نفسه ، في مستوى واحد (49 a) ،



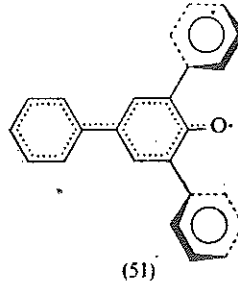
ففي هذا التكوين فقط تستطيع المدارات p الكائنة عند الذرة الكربونية المركزية التعامل تعاملاً متساوياً أعظماً ، وإلحمل المدارية π في النوى الثلاث . لكن ، في الحقيقة ، تبرز ، من القياسات الطيفية وقياسات أشعة X - أن راديكال ثلاثي أريل مثل يكون مروحي الشكل (49 b) ، فالحلقات البنزنية تكون منحرفة عن المستوي العام انحرافاً زاويته 30° وعلى الرغم من حدوث عدم التموضع في (49) - كما يشير إلى ذلك إلى طيف e.s.r - فإن عدم التموضع لا يكون أعظماً ولا يكون في $Ph_3C\cdot$ أكبر مدى كثيراً عما هو عليه في $Ph_2CH\cdot$ ، أو في $PhCH_2\cdot$.

ويعزى سبب خروج الحلقات البنزنية من المستوي الواحد إلى التعامل الفراغي بين ذرات H - o في الحلقات المتجاورة ، وكما هو متوقع فإن الخروج من المستوي يكون أكبر كلما ازداد حجم المتبادلات - o ، فقد تبلغ زاوية ثنائي الوجوه للنوى العطرية 50° أو أكثر . وعدم التموضع ينبغي أن يكون أقل ، ولكن وجد أن مثل هذه الراديكالات ، التي تحتوي على متبادلات كبيرة ، على الرغم مما سبق ، تكون أكثر ثباتاً ، أي أكثر ممانعة لتشكيل ديمرات من $Ph_3C\cdot$ نفسه . ومن الطبيعي أن يعزى السبب إلى التأثير الفراغي - فالمتبادلات - o تكون قريبة جداً من الذرة الكربونية الراديكالية ، ولذلك تعيق دنوها من القسيمات الأخرى أو تعيق دنو القسيمات الأخرى منها [انظر (15) الفقرة 11.1] . ويتضح إذن ، على ضوء ما ذكر سابقاً ، أن جدوى المتبادلات - o في حجب الذرة الكربونية الراديكالية يزداد كلما كانت الحلقات البنزنية أكثر خروجاً عن الامتثال المتحد المستوي ، أي كلما ازدادت زاوية ثنائي الوجوه .

فإذا كان في كل نواة عطرية متبادل كبير - p ، كما في (50) مثلاً ، فإنه دون النظر إلى أي متبادل في المواضع - o تكون الديمرة خامدة جداً ، وقد تكون ممنوعة [انظر (7) ، الفقرة 11.1] .



ويعزى الثبات النسبي للراديكالات غير المتجانسة التي أشرنا إليها سابقاً (9, 10, 14, 15، الفقرة 11.1) - [فيما يخص ديمرتها - عدا 1,1 - ثنائي فنيسل - 2 - بيكريل هيدرازيل (10)] إلى مجموعة من العوامل: (a) الضعف النسبي للروابط N - N و S - S و O - O و (b) عدم التموضع في النوى العطرية و (c) المنع الفراغي بالنسبة إلى الاقتراب من الذرة الحاملة للإلكترون (العزب) أو من الموضع p- الأريل [أنظر (50)]. وللعامل الأخير مهمة بارزة (بالإضافة إلى ضعف الروابط O - O) في الثبات الكبير للراديكال (15، الفقرة 11.1)، وكل العوامل الثلاثة تعمل على ثبات (51)، الذي يكون متشرداً تماماً في المحلول:



وفي هذا الراديكال تكون الزمرة الـ p- فيلية، كما تدل على ذلك حسابات طيف e.s.r.، متحدة المستوى والنواة الفينوكسية المركزية، لكن الزمرتين o- الفيليتين تشكلان زاوية قدرها 46° مع تلك النواة. ولذلك تستطيع الزمرة p- أن تحقق عدم تموضع أعظمي - b- وأن تقوم بمهمة زمرة ضخمة تحمّد الديمرة - (c)، [أنظر (50) سابقاً]، في حين أن المتبادلين o-، المنحرفين عن المستوى، يعيقان الاقتراب من الذرة O ويمنعان بذلك تشكل الديمر O - O [وتحدث الديمرة في الحالة الصلبة، وتتحقق عندها خلال أحد المواضع - p، (7 الفقرة 11.1)].

11.5 التفاعلات الراديكالية RADICAL REACTIONS

يمكن منطقياً تصنيف التفاعلات المتنوعة للراديكالات من زاوية الراديكالات نفسها في: (a) التفاعلات الأحادية الجزيئية، مثل تفاعلات التقطيع وإعادة الترتيب، (b) والتفاعلات الثنائية الجزيئية بين الراديكالات، مثل الديمرة وعدم التناسب، و (c) التفاعلات الثنائية الجزيئية بين الراديكالات والجزيئات الأخرى، مثل تفاعلات الانضمام والإزاحة وانتزاع الذرة (غالباً H). إلا أن هذا التصنيف

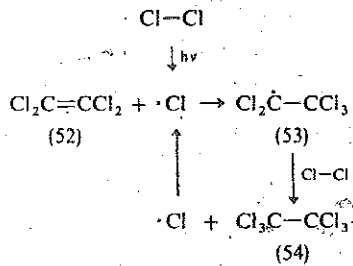
لا يتطابق جيداً والتصنيف العام لأنواع التفاعلات المعتمد فعلاً . ولذلك سنناقش التفاعلات الراديكالية التي تكون الراديكالات فيها إما متفاعلات أو وسطيات ، تحت العناوين الرئيسية – الانضمام والإزاحة وإعادة الترتيب .

11.5.1 الانضمام Addition

لاشك في أن تفاعلات الانضمام إلى $C=C$ هي من أهم التفاعلات المشتملة على راديكالات ، ويعزى ذلك كثيراً إلى أهمية البلمرة الانضمامية (فينيل Vinyl) (الفقرة 11.5.1.4) وما يتبع ذلك من بحث لآليتها ، لكن انضمام الهالوجينات والحموض الهيدروجنية الهالوجنية أيضاً يكون ذا أهمية كبيرة .

11.5.1.1 الهالوجينات Halogens

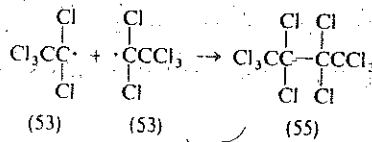
إضافة إلى الآلية القطبية ، التي درست سابقاً (الفقرة 7.1) تنضم الهالوجينات إلى الألكينات خلال الوسطيات الراديكالية . وتكون الآلية الأولى مفضلة على الأخرى ، في المذيبات القطبية بوجود حموض لويس التي تعد وسطاء بينما تكون الآلية الثانية مفضلة على الأولى في المذيبات غير القطبية (أو في الطور الغازي) ، وبوجود ضوء الشمس أو الإشعاع مافوق البنفسجي أو بإضافة بعض الراديكالات (محرضات) – وسطاء . ومن الأمثلة على ذلك انضمام الكلور إلى رباعي كلورو إين (52) والذي يتم بواسطة كيمياء ضوئية ، ويتضمن تفاعلاً سلسلياً (أنظر الفقرة 11.1) :



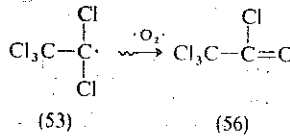
وتعطي كل جزيئة من الكلور ، عند الإنشطار الكيمياءضوئي ، ذرتي كلور ، أي راديكالين يستطيع كل منهما تحريض تفاعل سلسلي مستمر . فكل كوانت طاقة يمتص يؤدي فعلاً إلى تحريض تفاعلين سلسلين ويتأكد ذلك بالعلاقة التالية :

$$\text{سرعة} \propto \sqrt{\text{شدة الضوء الممتص}}$$

إن ذرات الكلور الكثر وفيلية (الكلور كهرسلي ، ولذلك يأخذ Cl[•] الكثر ونأ ليكمل ثمانيته) وهي لذلك تنضم انضماماً سهلاً إلى الرابطة الثنائية في (52) لتعطي الراديكال (53) . يستطيع هذا الراديكال أيضاً أن ينتزع ذرة كلور من جزيئة أخرى (وتعبد هذه العملية تفاعل إزاحة راديكالية يتم على Cl - Cl) ليعطي ناتج الإنضمام النهائي (54) زائداً عليه ذرة إضافية من الكلور تؤمن استمرار التفاعل السلسلي ، أي ينطلق تفاعل سلسلي ، سريع جداً ، بفعل كل ذرة كلور تتولد كيميائياً . ولقد وجد أن كل كوانت طاقة يمتص يؤدي إلى تحول عدة آلاف من الجزيئات (52) إلى (54) ، ويقال إن السلاسل التفاعلية ، في هذه الحالة ، طويلة . تبقى تراكيز (53) و Cl[•] صغيرة جداً ، بالمقارنة مع المواد الأولية ، حتى المراحل الأخيرة من التفاعل ، حيث تكون كل الجزيئات (52) و Cl₂ قد استهلكت ، ويكون اصطدام الراديكال وجزيئة أكثر احتمالاً من اصطدام الراديكال وراديكال آخر . يتوقف التفاعل السلسلي عندما يحدث تصادم الراديكالات فيما بينها :



ولقد وجد أن التفاعل السابق يتحرض بوجود الأوكسجن ، ويعزى ذلك إلى أن جزيئة الأوكسجن تملك الكثرين (عزبين) وتعد راديكالاً ثنائياً (انظر الفقرة 11,6) ، O - O[•] ، ولكنه قليل التفاعلية ومهما يكن من أمر فإن الأوكسجن يستطيع أن يتحد والوصطيات الراديكالية الفعالة جداً ، في الانضمام المذكور سابقاً ، ليحولها إلى راديكالات البروكسي الأقل فعالية كثيراً RaO - O[•] ، والتي لا تستطيع تأمين استمرار السلسلة ؛ ولذا تعد مشيطات عالية الكفاءة . ويستدل على حدوث تفاعل الأوكسجن وراديكالات بنتا كلورو إيتيل من تشكّل (56) ،

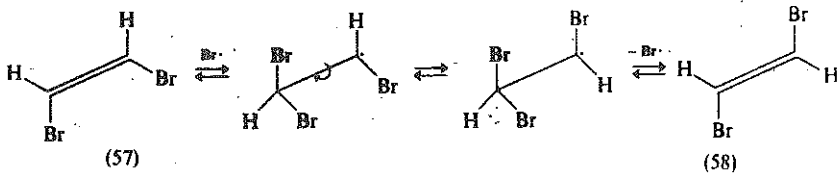


مما يؤدي إلى تثبيط تفاعل الانضمام العادي .

يبدو ترتيب فعالية الهالوجينات ، في تفاعلات الانضمام المتجانسة إلى الألكينات ، مستغرباً ، $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. فانضمام الفلور الذي لا يحتاج إلى تفعيل كيميائياً أو أي تفعيل آخر - يكون عنيفاً ولا يستخدم استعمالاً واسعاً ، كما أنه يترافق ، عادة ، وتفاعلات ثانوية .

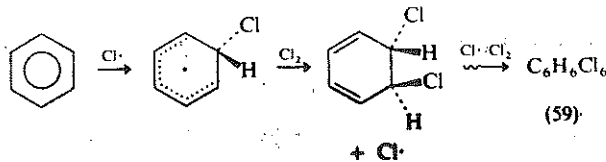
كذلك تكون الكلورة سريعة ، عموماً ، وتعطي تفاعلات سلسلية طويلة، ولا تكون عكوسة إلا في درجات مرتفعة من الحرارة $< 200^\circ$ ، فعندما ترتفع درجة الحرارة يزداد الميل إلى نزع الهيدروجين مما يؤدي إلى استبدال عام بالكلور - بدلاً من الانضمام - في حالات ملائمة (أنظر الفقرة 11.5.2.1). أما البرومة فإنها تكون سهلة ، ولكن التفاعلات السلسلية في هذه الحالة تكون أقصر ، وتكون عادة عكوسة . وأخيراً يكون حدوث اليوددة صعباً ، وقد لا تتحقق أبداً ، كما أنها سهلة الانعكاس جداً . ولقد وجد أن الاستبدال الألكيلي عند ذرات كربون الرابطة الثنائية لا يؤثر إلا قليلاً نسبياً في سرعة انضمام الهالوجن - أقل تأثيراً بكثير مما هو عليه في حالة الانضمام بألية قطبية (أنظر الفقرة 7.2) كما يؤدي أيضاً الاستبدال بالهالوجن ، Cl مثلاً ، عند ذرات كربون الرابطة الثنائية إلى نقصان سرعة التفاعل ، فمثلاً ينضم الكلور إلى $Cl_2C = CCl_2$ انضماماً أكثر بطأً من انضمامه إلى $CH_2 = CH_2$.

لقد استخدمت عكوسة انضمام Br_2 و I_2 ولا سيما الأخير منهما - في تحويل الأيزومرات ، الحاوية رابطة ثنائية ، والأقل ثباتاً ، إلى الأيزومرات الحاوية رابطة ثنائية ، والأكثر ثباتاً : تحويل سيس إلى ترانس ، مثلاً (58) → (57) . ويجري هذا التفاعل بفعل الإشعاع مافوق البنفسجي ، وبوجود كميات وساطية من Br_2 أو I_2 :



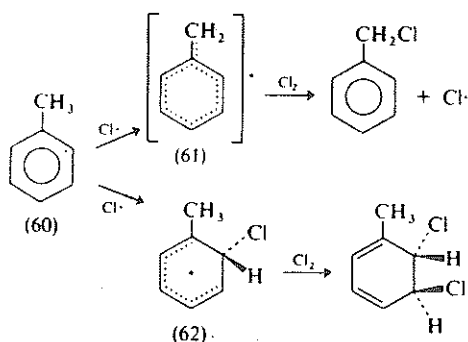
يتشكل عادة مزيج متوازن يكون الشكل الثابت فيه أكثر وجوداً . ويتأكد حدوث التحول المتبادل خلال انضمام $Br\cdot$ وحذفه ، باستخدام Br_2 المشع وسيطاً : فقد وجد أن كلا (57) و (58) للكائنين في المزيج المتوازن يحتوي على Br مشع .

كذلك يحدث انضمام الكلور والبروم إلى البنزن - وهذا واحد من تفاعلات الانضمام القليلة التي تحدث في البنزن - خلال مسار راديكالي ، أي يتم بتأثير الضوء أو البروكسيدات ويبطؤ أو يتوقف بالمثبطات العادية . يكون معقولاً أن يتحقق التفاعل ، في حالة الكلور ، على النحو التالي :



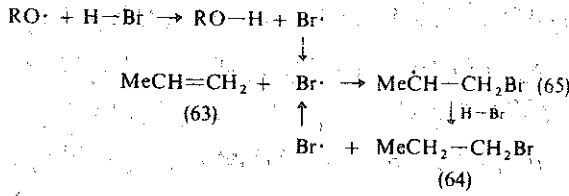
ويكون الناتج مزيجاً من مختلف الأيزومرات الهندسية الممكنة لهكسا كلوروسيكلو هكسان (59) . ولا يحدث التفاعل ، في غياب الضوء أو البروكسيدات ، في حين أن وجود حموض لويس يؤدي إلى حدوث استبدال الكتروفيبي شامل ذي مسار انضمام / حذف (الفقرة 6.3) . وفي حالة الراديكالات أخرى غير $\text{Cl}\cdot$ ، مثل $\text{Ph}\cdot$ ، يمكن أن يحدث استبدال متجانس شامل ذي مسار انضمام / حذف أيضاً (الفقرة 11.5.2.3) .

ويؤدي الهجوم الراديكالي على مثيل بنزن (التولون) إلى جعل انتزاع الهيدروجين مفضلاً ويقوم بذلك الكلور . ويحدث استبدال شامل في الزمرة CH_3 ، بدلاً من الانضمام إلى النواة البنزنية . ويعكس ذلك الثبات الكبير لراديكال البنزيل ، المتشكل في البدء بسبب عدم التموضع ، $\text{Ph}\cdot\text{CH}_2$ (61) ، بالمقارنة مع راديكال هكسا ديثيل (62) ، الذي فقد الثبات العطري الذي كانت تتمتع به المادة الأولية :



11.5.1.2 بروميد الهيدروجين Hydrogen bromide

سبق أن أشرنا إلى انضمام HBr إلى البروين ، $\text{MeCH}=\text{CH}_2$ (63) ، تحت شروط قطبية ، حيث يعطي 2- برومو بروبين الفقرة (7.3) . لكن بوجود البروكسيدات (أو تحت شروط أخرى تشجع على تشكل الراديكالات) يحدث الانضمام خلال تفاعل سلسلي ويعطي 1- برومو بروبان (64) ، ويعرف ذلك بتأثير البروكسيد ويؤدي إلى انضمام معاكس لماركوفنيكوف . ويعزى سبب هذا الاختلاف في توجيه انضمام HBr إلى أن الانضمام ، في الحالة الأولى (القطبية) يتحرض به H^\oplus ويتحقق خلال أيون الكربونيوم (الثانوي) الأكثر ثباتاً ، في حين أن الانضمام في الحالة الثانية يتحرض به $\text{R}\cdot$ ويحدث خلال الراديكال (الثانوي) الأكثر ثباتاً (65) :



ويكون التحريض بـ $\text{Br}\cdot$ ، لأن انتزاع الهيدروجين بـ $\text{RO}\cdot$ من HBr (كما هو مبين سابقاً) يكون من حيث الطاقة أكثر ملاءمة من انتزاع البروم وتشكيل $\text{ROBr} + \text{H}\cdot$. وكذلك أيضاً لا يحدث انضمام $\text{Br}\cdot$ إلى (63) وتشكيل $\text{MeCH}(\text{Br})\text{CH}_2\cdot$ (66) لأن الراديكالات الثانوية ، مثل (65) ، أكثر ثباتاً (الفقرة 11.4) من الراديكالات الأولية ، مثل (66) .

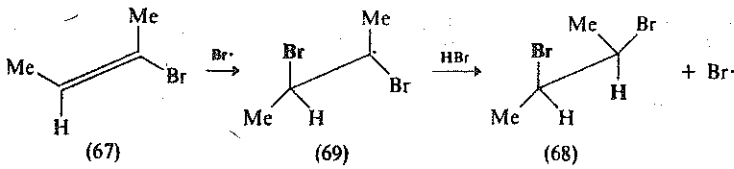
إن HBr هو الوحيد من بين الهاليدات الهيدروجينية الأربعة الذي يمكنه الانضمام إلى الألكينات خلال مسار راديكالي . ويكمن السبب في قيم ΔH - مقدرة بـ $\text{KJ}(\text{kcal}) \text{mol}^{-1}$ - والمبينة فيما يلي ، من أجل خطوتي التفاعل التسلسلي لانضمام HX إلى $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$:

	(1) $\text{X}\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2$	(2) $\text{XCH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{HX}$
H-F	-188 (-45)	+155 (+37)
H-Cl	-109 (-26)	+21 (+5)
H-Br	-21 (-5)	-46 (-11)
H-I	+29 (+7)	-113 (-27)

تكون كلتا الخطوتين التسلسلتين ناشرة للحرارة فقط في حالة HBr ، ففي حالة HF تكون الخطوة الثانية شديدة الأخذ للحرارة ، وبالعكس ذلك قوة الرابطة $\text{H}-\text{F}$ وصعوبة تحطيمها ، وفي حالة $\text{H}-\text{Cl}$ تكون الخطوة الثانية أيضاً ماصة للحرارة امتصاصاً ليس كبيراً ، في حين أنه في حالة HI تكون المرحلة الأولى هي التي تمتص الحرارة ، مما يشير إلى أن الطاقة المكتسبة عند تشكيل الرابطة الضعيفة $\text{I}-\text{C}$ لا تعادل الطاقة المفقودة عند تحطيم الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$. ولذلك لا يعرف إلا عدد قليل من التفاعلات الراديكالية في حالة HCl ، وتكون هذه التفاعلات سريعة جداً ، والسلاسل فيها قصيرة عند درجات عادية من الحرارة . وكذلك يكون الأمر في حالة انضمام HBr حيث تميل السلاسل التفاعلية إلى القصير وتكون أقصر من السلاسل التفاعلية في انضمام الهالوجن - وتحتاج إلى كمية أكبر من البروكسيد لكي تعطي كمية كافية من المحرضات الراديكالية . ويتبعي عملياً إضافة كمية تصل إلى 0.01 مول من البروكسيد لكل مول واحد من الألكن . وقد توجد في الألكن كمية كافية من البروكسيد - بسبب تأكسده الذاتي (الفقرة 11.5.2.2) - بأكسجين الهواء - من أجل التحريض الذاتي لانضمام HBr ، انضماماً ذا مسار راديكالي سواء أردنا ذلك أم لم نرد . ويكون التفاعل - حالماً يبدأ - بهذا المسار أسرع كثيراً من أي انضمام منافس ، يتم بمسار قطبي . وبذلك يكون ناتج

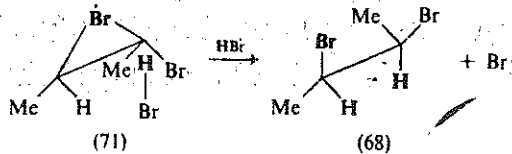
الانضمام المعاكس لماركوفنيكوف ، مثل (64) ، سائداً ، وإذا ما أريد الحصول على ناتج انضمام ماركوفنيكوف ، مثل $\text{MeCH}(\text{Br})\text{CH}_2$ ، من البرون ، فإنه ينبغي إما تنقية الألكن جيداً قبل استخدامه ، وإما إضافة مثبتات (مثل الفينولات ، والكوبونات ... الخ) لابتلاع أيّة راديكالات ، أو راديكالات كامنة ، موجودة : وإضافة المثبتات أسهل من الناحية العملية . ولذلك يمكن التحكم تماماً في انضمام HBr ، في أي من الاتجاهين ، إما بإضافة البروكسيدات (المحرّضات الراديكالية) وإما بإضافة المثبتات إلى مزيج التفاعل . وهذا النوع من التحكم مفيد لأنه لا يتعلق بالألكينات نفسها . ويمكن ، مثلاً تحويل $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Br}$ إلى 2,1- أو 3,1- ثنائي برومو بروبان .

وعند البحث عن أية انتقائية فراغية في الانضمام الراديكالي ، إلى أمددة غير حلقية ، نصادف نتائج معقدة لأن الألكينات يمكن أن تتحول ، جزئياً على الأقل ، إلى ايزومرياتها الهندسية بوجود آثار من البروم (الفقرة 11.5.1.1) . ويمكن التقليل من ذلك بالعمل عند درجات منخفضة من الحرارة ، وباستخدام تركيز عالٍ من HBr . ولذلك وجد أن انضمام HBr السائل ، عند $80^\circ -$ إلى سيس 2- بروموبوت-2 ، يحدث بانتقائية فراغية عالية ترانس ، ويعطي (68) فقط تقريباً :



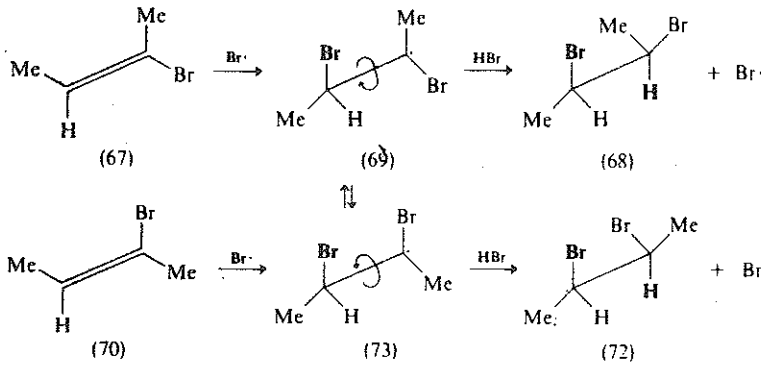
وكذلك يحدث انضمام ترانس حصري لـ HBr إلى الإيزومريد ترانس لـ (67) أي إلى (70) ، ضمن شروط مماثلة .

ولتفسير الانتقائية الفراغية العالية ترانس ، أقترح أن انضمام يحدث خلال راديكال البرومونيوم الحلقي (71) ، المماثل لكاتيونات البرومونيوم الحلقية ، الملاحظة في الانضمام البروم أقطبياً إلى الألكينات (الفقرة 7.1) :



وبعد ذلك يتحقق الانضمام الكلي بهجوم HBr من الجهة الأقل إعاقة (بعيداً عن الجسر البرومي) حيث يتشكل ناتج الانضمام ترانس (68). كذلك وجد أن انضمام HBr إلى (67)، عند درجة حرارة الغرفة، وباستخدام تركيز منخفض من HBr يعطي مزيجاً، 22% : 78%، من النواتج المنبثقة عن الانضمام بانتقائية فراغية ترانس و سيس، (68) و (72)، على الترتيب.

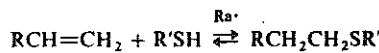
ويتشكل المزيج نفسه من النواتج، ضمن هذه الشروط، من الإيزومريد ترانس لـ (67) أي (70)، مما يؤكد تأكيداً قوياً على أنه لا بد من مرور زمن كفي يتمحق التوازن الامتثالي، بين المركبات الوسطية الراديكالية - (79) و (73) - وذلك قبل انتزاع الهيدروجن من HBr واكتمال الانضمام:



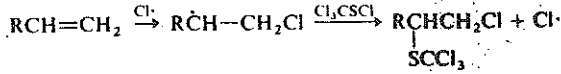
وثمة ما يدعو إلى الاعتقاد بأن مزيج النواتج الذي يعطيه كل من الألكنين - (67) و (70) - لا ينبثق من التوازن بين هذه المواد الأولية، قبل بدء الانضمام. ففي الألكينات الحلقية، حيث لا يكون التوازن بين الوسطيات الراديكالية ممكن الحدوث، توجد أفضلية، ولكن ليست كاملة (باستثناء السيكلوهكسنت)، للانضمام ترانس.

11.5.1.3 الانضمامات الأخرى Other additions

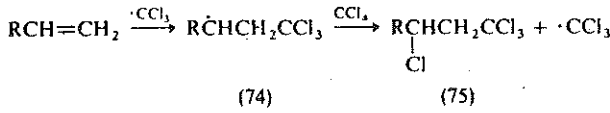
يمكن الحصول على الراديكالات الثيلية، RS•، بانتزاع الهيدروجن من RSH، وهذه الراديكالات تنضم انضماماً سهلاً إلى الألكينات، بتفاعل سلسلي مماثل لانضمام HBr. ولهذا الانضمام أهمية تحضيرية في صنع ثنائي الكيل سلفيدات، لكنه عكوس:



كذلك يمكن أيضاً استخدام كلوريدات السولفينيل ، مثل Cl_2CSCl ، مصدرًا للراديكالات الثيلية ، ولكن الانضمام في هذه الحالة يتحرض بـ $\text{Cl}\cdot$ ، وترتبط عندها $\text{R}'\text{S}$ بالذرة الكربونية الأخرى في الرابطة الثنائية :



ونستطيع تشكيل روابط كربون - كربون بانضمام الراديكالات الهالومثيلية إلى الألكينات . فـ CX_3 (حيث إن $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) يمكن أن يتولد بفعل البروكسيدات أو بالتفكك الضوئي ، على CX_3 :



ويثير انضمام CCl_4 الخامل ، على هذه الطريقة ، قليلاً من الاستغراب ، لكن قيم ΔH لكل من خطوتي السلسلة التفاعلية ، تكون سالبة (تكون كلتا الخطوتين ناشرة للحرارة) : $(-18) - 75$ و $(-4) - 17$ - ك جول (ك ك) مول - 1 . ومهما يكن من أمر فإن الراديكال المتشكل في البدء (74) قد يتناقص و $\cdot\text{CCl}_3$ في الانضمام إلى $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ، حيث تتشكل بوليميرات ذات وزن جزيئي منخفض ، ضمن بعض الشروط ، إضافة إلى ناتج الانضمام الطبيعي (75) .

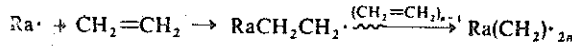
11.5.1.4 البلمرة الثيلية Vinyl polymerisation

لقد كان هذا التفاعل موضوع اهتمام نظري ودراسة آلية ، نظراً إلى الأهمية التجارية للبوليميرات التي يعطيها . ويتضمن هذا التفاعل ، مثل التفاعلات الراديكالية الأخرى التي ناقشناها ، ثلاث مراحل هي (a) التحريض و (b) النمو ، و (c) التوقف :

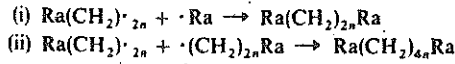
(a) التحريض :

تشكل المحرض من البروكسيدات أو مركبات آزو

(b) النمو :



و (c) التوقف

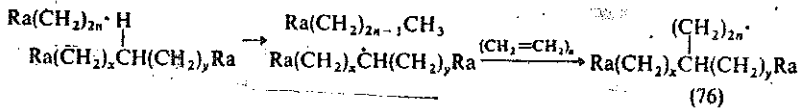


(iii) عدم التناسب أيضاً (الفقرة 11.2.2) .
وتكون مرحلة النمو سريعة جداً عادة .

بما أن المونومرات الألكينية تستطيع امتصاص أكسجين الهواء، وتشكيل بروكسيدات (الفقرة 11.5.2.2) يؤدي تفككها السهل إلى تحريض البلمرة الذاتية ، فإنه تضاف عادة كمية صغيرة من مثبط ، مثل الكوينون ، لتثبيت المونومر في أثناء عملية الخزن . وعندما يراد إجراء بلمرة لاحقة ، ينبغي إضافة كمية كافية من المحرض الراديكالي لإشباع المثبط قبل بدء البلمرة ، ولذلك تلاحظ مرحلة تريض قبل انطلاق التفاعل .

ولا تعد المحرضات الراديكالية وسطاء - على الرغم من أنه يشار إليها على أنها وسطاء - لأن كل راديكال يحرض سلسلة بوليمرية يرتبط بها ارتباطاً غير عكوس ، وإذا كان تركيبه مناسباً أمكن كشفه في الجزئيات الناتجة . وتكون كفاءة بعض المحرضات كبيرة كبراً يجعل كل راديكال متولد ، في مرحلة التريض ، يؤدي إلى انطلاق سلسلة بوليمرية .

ويحدث توقف السلسلة المتنامية إما نتيجة اصطدام الراديكالات المحرصة ببعضها بعضاً (ci) ، وإما نتيجة اصطدام السلاسل المتنامية (cii) ، والتوقف على الشكل الأخير أكثر احتمالاً ، وذلك لأن الراديكالات المحرصة تكون قد استهلكت استهلاكاً كبيراً عند بدء السلسلة . ويكون التوقف المذكور سابقاً نتيجة ديمرة فقط ، ولكنه قد يكون أيضاً بسبب عملية غير تناسبية (الفقرة 11.2.2) بين السلاسل المتنامية (ciii) . وقد يحدث أيضاً انتزاع H - نتيجة هجوم سلسلة متنامية على بوليمر ميت (متوقف عن النمو) ، مما يؤدي إلى تشكل نقطة نمو جديدة وتفرغ (76) :

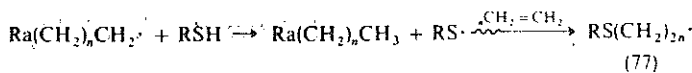


وتؤثر درجة التفرع ، تأثيراً كبيراً ومستغرباً ، في الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمير

الناتج :

وثمة شيء آخر له تأثير كبير في خواص البوليمير هو الوزن الجزيئي الوسطي ، أي الطول الوسطي للجزئيات البوليمرية الذي يتراوح ما بين عدة وحدات مونومرية و عدة آلاف وحدة مونومرية. وكذلك أيضاً ، دون النظر إلى الطول الوسطي للجزئيات البوليمرية ، يكون للتفاوت في الأطوال بين الجزئيات البوليمرية تأثير ملموس في خواص البوليمر . ولذلك تختلف جداً صفات بوليمرين ، لهما الوزن الجزيئي الوسطي نفسه تقريباً ، إذا كان أحدهما مكوناً من جزئيات لها كلها الطول نفسه في حين أن الآخر مكون من جزئيات بوليمرية طويلة جداً وأخرى قصيرة جداً . وتوجد طرائق كثيرة للتحكم بطول الجزئيات في البوليمر . فزيادة تركيز المحرض ، بالنسبة إلى الألكن ، سوف يؤدي إلى سلاسل قصيرة . ويزداد عدد السلاسل النامية ، ويصبح التوقف أكبر احتمالاً من استمرار النمو . وكذلك يمكن إضافة معيقات فعلية أو عوامل نقل السلسلة ، وهي موادها الشكل XH وتخضع لنزع H تقوم به السلسلة البوليمرية النامية ، وتوقف بذلك نمو السلسلة لكنه كذلك يشوّل راديكال جديد X[•] يستطيع تحريض سلسلة جديدة (77) من المونومر .

وغالباً ماتستخدم الثيولات لهذه الغاية .



وبهذا الشكل تتولد سلسلة نامية جديدة وتستمر عملية تحول المونومر إلى بوليمر . في حالة الموقوفات الفعلية ينتقمى XH حيث يكون X غير كافي الفعالية لتحريض سلسلة جديدة من المونومر .

وتحتاج بلمرة الألكينات البسيطة ، مثل الأثيلين والبروين ، والتي تتحرض بالراديكالات إلى شروط عنيفة ، كالضغط العالي مثلاً ، في حين تتبلمر بعض الألكينات الأخرى ، التي تحمل متبادلات ، بلمرة سهلة جداً . ومن هذه الأخيرة نذكر $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ← بولي فثيل كلوريد (P.V.C) المستخدم في صنع الأنابيب ، و $\text{CH}_2 = \text{CHMeCO}_2\text{Me}$ ← برسبيكس ، و $\text{PhCH} = \text{CH}_2$ ← البوليستيرين المستخدم عازلاً ، و $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ← التفلون الذي يملك عامل احتكاك منخفض جداً ونقطة انصهار عالية (يستخدم لطلي المقالي) ، كما أنه حامل كيميائياً . وكذلك يمكن أن تختلف صفات البوليمر أكثر من ذلك - وبحسب الرغبة تقريباً - بجعل مونومرين مختلفين يتبلمران ويرتبطان ، بنسب متساوية أو مختلفة ، في الجزئيات البوليمرية . وقد أشير سابقاً (الفقرة 11.3) إلى الاستخدام التحليلي للبلمرة التساندية لـ $\text{PhCH} = \text{CH}_2$ و $\text{CH}_2 = \text{CHMeCO}_2\text{Me}$ (50 : 50) في تمييز البلمرة المتحرضة بالراديكالات ، عن تلك المتحرضة بالأيونات أو الكاتيونات (الفقرة 7.4.3) .

وغالباً ماترافق البلمرة المتحرضة بالراديكالات بعض الصعوبات ، منها التفرع الناتج عن

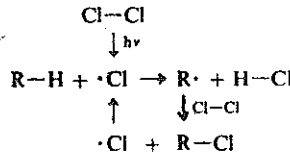
انتزاع H- من السلسلة النامية ، وقد أشير إلى ذلك قبل قليل . وكذلك تنشأ صعوبة أخرى في حالة المونومرات ذات الشكل $CH_2 = CHX$ (أي كل المونومرات العامة ماعدا $CH_2 = CH_2$ و $CF_2 = CF_2$) تتعلق بتوجيه المتبادلات ، X ، بالنسبة إلى هيكل السلسلة الألكانية في الجزيئات البوليمرية ، التي تجمد امتثالها في المادة الصلبة القاسية النهائية . وتكون إعادة ترتيب الزمر X في البلمرة الراديكالية ، اعتباراً ، وتكون مثل هذه البوليمرات الفوضوية ، البوليبروبين الفوضوي مثلاً ، غير مبلورة ، ومنخفضة الكثافة وذات نقطة انصهار منخفضة وضعيفة ميكانيكياً . ولقد وجد أن استخدام وسيط من $AlEt_3$ و $TiCl_4$ لا يؤدي فقط إلى جعل البلمرة تحدث ضمن شروط لطيفة جداً ، بل يجعل زمر الـ Me ، في حالة البروبين مثلاً ، متجهة اتجاهها منتظماً في الجهة نفسها . وهذا البوليبروبين المنتظم يكون متبلوراً وعالي الكثافة (تمة سلاسل أكثر ازدحاماً وقرباً من بعضها بعضاً) وله نقطة انصهار عالية وهو قوي ميكانيكياً . أي له كل المواصفات المرغوب فيها كما أنه خالٍ من التفرع تقريباً . ويعتقد بأن هذه البلمرة المنتظمة ترجع إلى وجود مجموعة من الذرات على سطح الوسيط غير المتجانس تشكل ما يشبه القالب فتستطيع كل جزيئة مونومرية الانضمام إلى السلسلة البوليمرية النامية ، فقط خلال إحدائيات محددة وجهة معينة عند سطح الوسيط .

11.5.2 الإزاحة Displacement

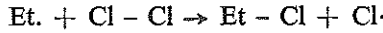
مع أن معظم التفاعلات التي ستعالج تحت هذا العنوان هي في النهاية استبدالات أو إزاحات ، فإن ذلك عموماً ، لا يتحقق مباشرة (أنظر S_N2) ، اذ يتشكل ، في بعض الحالات ، راديكال من المداد باستخلاص H (عادة) . ويحقق هذا الراديكال ، بعدئذ ، إزاحة القسيمات الأخرى أو انضمامها . وفي بعض الحالات تنحقق الإزاحة النهائية بـ انضمام / استخلاص .

11.5.2.1 الهلجنة Halogenation

تشتمل الإزاحة الحادثة عند الكربون نتيجة كلورة الألكانات مثلاً ، (بعد التشكل المبدئي لـ $Cl\cdot$) على استخلاص H من $R-H$ بـ $Cl\cdot$ يليه استخلاص Cl من $Cl-Cl$ بـ $R\cdot$ (يمكن أن تعد هذه الخطوة إزاحة مباشرة تحدث عند Cl) . وتتناوب هاتان الخطوتان في تفاعل سلسلي سريع جداً :

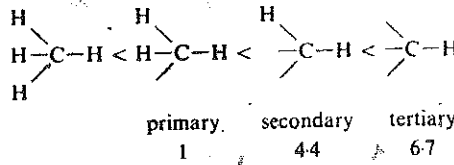


ويكون طول السلسلة ، أي عدد التحولات $RH \rightarrow RCl$ من أجل كل $Cl\cdot$ ناتج من التفكك الضوئي ، هو $10^8 \approx$ ، وقد يكون التفاعل منفجراً في ضوء الشمس . وكذلك يمكن تحريض الكلورة بالتفكك الحراري ، ولكنه ينبغي استعمال درجات مرتفعة من الحرارة لتحقيق $Cl_2 \rightarrow 2Cl\cdot$. فسرعة كلورة C_2H_6 في الظلام ، عند 120° ، صغيرة جداً ولا يمكن كشفها . وتصبح هذه الكلورة سريعة جداً عند وجود آثار من $PbEt_4$ ، فهذا المركب الأخير يتفكك ، عند هذه الدرجة من الحرارة ويعطي راديكالات الإثيل $Et\cdot$ ، التي تقوم بمهمة محرضات :



ونادراً ما تكون كلورة مثل هذه الألكانات البسيطة مفيدة في تحضير مشتقات أحادية الكلور ، لأن هذه المشتقات ما إن تشكلت حتى تخضع خضوعاً سهلاً لهجوم لاحق يقوم به الكلور العالي الفعالية وتشكل مزائج معقدة من النواتج .

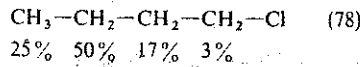
ولقد وجد أن سهولة الهجوم على ذرات الهيدروجين المختلفة تزداد وفق الترتيب التالي :



أي تزداد سهولة الهجوم عند ازدياد ضعف الرابطة $C-H$ وعند ازدياد ثبات الراديكال الناتج (انظر الفقرة 11.4) ، وتشير الأرقام المذكورة سابقاً إلى السرعات النسبية لاستخلاص H بـ $Cl\cdot$ عند 25° . ويعاكس هذا الترتيب ، في أغلب الأحيان ، التأثير الإحصائي ، أي العدد النسبي من الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين المتاحة : يوجد مثلاً ، في $CH_3(CH_2)_8$ تسع ذرات متاحة من الهيدروجين الأولي لكل ذرة هيدروجين ثالثة متاحة . وعند كلورة $CH_3(CH_2)_8$ وجد أنه يعطي نواتج أحادية الكلور وفق النسب التالية : 65% من CH_3CH_2Cl و 35% من $CH_3(CH_2)_7CCl$ وهي لا تتطابق تماماً مع نسب السرعات الإحصائية ، وعند إجراء الكلورة في محلول وجد أن النسب السابقة ترتبط بطبيعة المذيب ولا سيما بقابليته على تشكيل معقد مع $Cl\cdot$ ، وتثبيته ، وزيادة انتقائيته (انظر فيما بعد) .

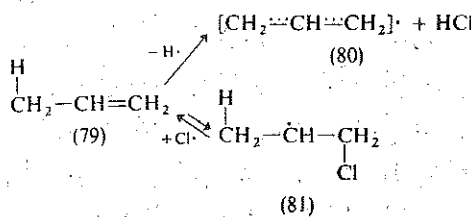
وتتأثر الملمحة ، ولا سيما الكلورة منها معاكسة ، في ذلك معظم التفاعلات الراديكالية ، تأثيراً كبيراً

بوجود متبادلات قطبية في الماد ، ويعزى سبب ذلك إلى أن Cl ، بسبب كهروسلبية الكلور العالية ، يكون ذا الكهروفيلية عالية (أنظر الفقرة 11.5.1.1) ويكون هجومه مفضلاً على المواقع ذات الكثافة الالكترونية العالية . ولذلك تميل الكلورة إلى الحمود بوجود الزمر الآخذة للكثرونات كما هو واضح من كميات الاستبدال النسبية ، عند ذرات الكربون الأربع المختلفة في 1 - كلوزو بوتان (78) ، في الكلورة المتحرضة كيميائياً عند الدرجة 35° :



أما التدرج المشاهد بالنسبة للزمر الثلاث المختلفة CH_2 فيوضح توضيحاً جلياً هبوط التأثير التحريضي الساحب للكثرونات لـ Cl . وتسلك الزمرة $\gamma - (3) - \text{CH}_2$ سلوكاً مشابهاً لما في $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ في حين أن الرقم الصغير المقابل لـ CH_3 يشير إلى أن تحطيم الرابطة C - H في CH_3 أصعب كثيراً مما هو عليه في CH_2 (أنظر سابقاً) .

وفي حالة البروين ، $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ (79) ، إما أن ينضم الكلور إلى الرابطة الثنائية وإما أن يهاجم الزمرة CH_3 . ولقد وجد أن الاستبدال ، عند درجات مرتفعة من الحرارة $450^\circ \approx$ (يتشكل Cl عندنا من التفكك الحراري لـ Cl_2) يكون مفضلاً تفضيلاً تاماً على الانضمام . ويرجع سبب ذلك إلى أن راديكال الأليل (80) الناتج من نزع الـ H يكون متشعباً بعدم التوضع ، في حين أن الراديكال (81) الناتج من انضمام Cl لا يكون كذلك . ومهما يكن من أمر فإن تشكل الراديكال (81) عكوس ، عند درجات مرتفعة من الحرارة ، ويكون التوازن متراجحاً نحو الجهة اليسرى .



ويخضع السيكلوهكسن لكلورة أليلية مشابهة تستند إلى الأسباب السابقة نفسها .

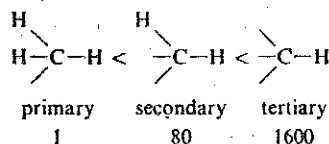
وفي حالة الهالوجينات الأخرى تكون قيم $-\Delta\text{H} - \text{KJ (K Cal) mole}^{-1}$ من أجل خطوتي التفاعل السلسلي (انظر بداية هذه الفقرة) على النحو التالي :

	(1) X· + H-CH ₃	(2) CH ₃ · + X ₂
F ₂	-134 (-32)	-292 (-70)
Cl ₂	-4 (-1)	-96 (-23)
Br ₂	+63 (+15)	-88 (-21)
I ₂	+138 (+33)	-75 (-18)

وتشير الأرقام ، في حالة الفلوسورة ، إلى ضعف الرابطة F - F [150 KJ (36 Kcal) mol⁻¹]
 وإلى قوة الرابطة H - F [560 KJ (134 Kcal) mol⁻¹]

ولا تحتاج الفلورة ، عادة إلى تحريض نوعي (أنظر بداية هذه الفقرة) وتكون متفجرة ما لم تجر في محاليل عالية التمديد . ويستدل على أن الفلورة تم بمسار راديكالي ، على الرغم من أنها لا تحتاج إلى تحريض نوعي ، من تحرض الكلورة ، في الظلام ، وعند درجة حرارة الغرفة ، بإضافة آثار من F₂ . وتكون البرومة أبطأ كثيراً من الكلورة تحت شروط متقارنة ، فالخطوة (1) - انتزاع H بـ Br· - تكون ، عموماً ، ماصة للحرارة . وتكون هذه الخطوة شديدة الامتصاص للحرارة ، في حالة I· ، شدة تجعل يوددة الألكانات المباشرة لا تحدث حدوثاً طبيعياً .

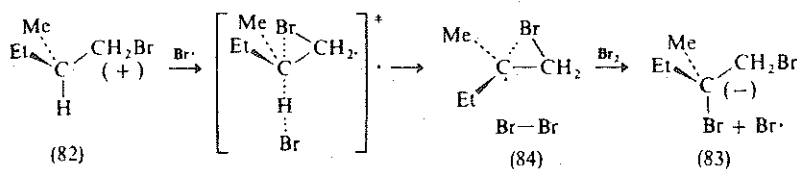
إن انخفاض فعالية Br انخفاضاً بارزاً عن فعالية Cl تجاه نزع الـ H يعني أن البرومة أكثر الانتائية كثيراً من الكلورة (تشير الأرقام إلى انتزاع H بـ Br· عند 300°) :



ويمكن استغلال الحقيقة السابقة في الاصطناع حيث تعطي برومة (CH₃)₃CH فقط (CH₃)₃CBr . (أنظر الكلورة في هذه الفقرة) . ويكون التأثير أكبر بـ 10³ في حالة وجود متبادلات مثبتة للراديكال المبدئي حيث تختلف السرعات النسبية للبرومة خلال السلسلة CH₄ و PhCH₃ و PhCH₂ و ph₃CH في المجال 10⁹ ، ولكنها لا تختلف إلا في المجال 10⁹ في حالة الكاسورة . ومهما يكن من أمر فإن الإنتقائية تنقص عند ارتفاع درجة الحرارة .

ولقد وجد أن لهجنة أي شكل فعال ضوئياً لألكان غير متناظر RR'R''CH ، تعطي ، عادة ، هاليداً راسيميكياً (±) ولا تبنينا هذه النتيجة بالامتثال المفضل للراديكال الوسطي ، RR'R''C· ، لأن الرسمزة تشاهد في حالة البنية المستوية ، كما تشاهد في حالة البنية الهرمية غير المستقرة (الفقرة 11.4)

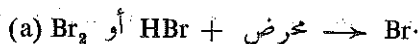
وعلى الرغم مما سبق فقد وجد أن برومسة (+) 1 - برومو - 2 - ميثيل بوتان (82) تعطي بروميداً فعالاً ضوئياً ، (-) 2,1 - ثنائي برومو - 2 - ميثيل بوتان (83) ، أي يبقى التكوين منحفظاً خلال عملية الاستبدال . ويعتقد بأن سبب ذلك يرجع إلى أن المتبادل الأصلي يتعامل وأحد جانبي الراديكال الوسطي (84) - وهو الجانب المعاكس للجهة التي يتم منها نزع الـ H - فينشط هجوم Br₂ على الجانب الآخر ولذلك يبقى التكوين منحفظاً :

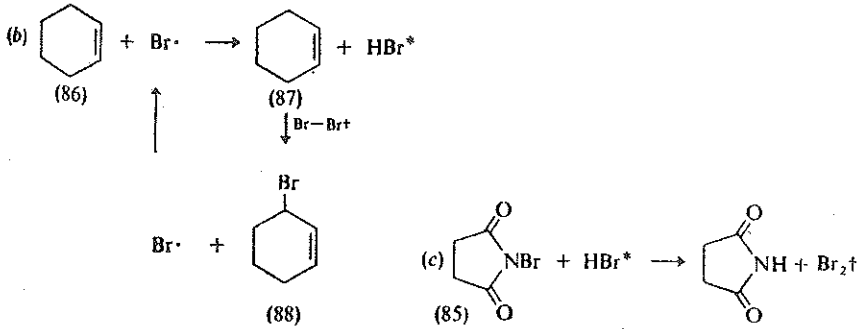


وكذلك تعطي برومسة الشكل الفعال ضوئياً من المركب الكلوري المقابل (1 - كلورو - 2 - ميثيل بوتان) ناتجاً فعالاً ضوئياً ، وينحفظ التكوين أيضاً . وقد يتشكل فعلاً راديكال جسري ، إلا أنه قد يحدث أيضاً تعامل أقل انضباطاً لأن الهلجنة بالكلور الأكثر فعالية تقود تماماً إلى الرسمزة .

و غالباً ماتكون الهلجنة الراديكالية ، ولا سيما الكلورة ، بالكواشف الأخرى ، أكثر أهمية في الاصطناع من الهلجنة بالهالوجينات نفسها . وهكذا يمكن تحقيق الكلورة بـ Me₃COCl بوجود محرض راديكالي ينتزع الـ Cl ويترك Me₃CO· حيث تنتزع هذه الجزيئة الأخيرة H من RH : يستخدم هذا الكاشف استخداماً خاصاً في الكلورة الأليلية . وثمة كاشف آخر مفيد في الكلورة التحضيرية هو SO₂Cl₂ الذي ينتزع المحرض منه Cl· ويعطي SO₂Cl· وهذه الجزيئة الأخيرة و Cl· ، الذي تعطيه نتيجة فقدانها SO₂ ، يسلكان سلوك نازع - H من RH .

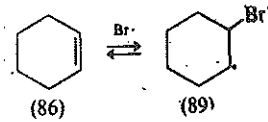
ويوجد كاشف آخر مفيد جداً اصطناعياً هو N - بروموسوكسين إيميد (NBS ، 85) ، وهو كاشف ذو انتقائية عالية جداً في هجومه على الروابط C - H الضعيفة فقط ، أي عند الموضع الأليلية والبنزولية ... إلخ . ويتطلب هذا الكاشف وجود محرضات راديكالية ، ويحقق الكلورة بتقدمه تركيزاً ثابتاً ، ولكنه منخفض جداً ، من Br₂ - نتيجة تفاعله و HBr ، الناتج في التفاعل (أنظر فيما بعد) . توجد ، عادة ، آثار من HBr في NBS وتستطيع التفاعل والمعرض وتوليد Br· مبدياً لازم لبدء التفاعل (التفاعل a التالي) :





ويبقى تركيز البروم ثابتاً بفضل التفاعل (c) السريع ، وهو تفاعل أيوني ينشط فقط بـ HBr الناتج من التفاعل التسلسلي (b) .

يكون التفاعل البديل - انضمام Br· إلى الرابطة الثنائية وتشكيل (89) - عكوساً ،



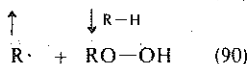
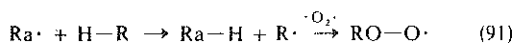
في حين أن تشكل (87) ليس كذلك . إذن فسيكون الاستبدال مفضلاً على الانضمام طالما بقي $[Br_2]$ منخفضاً . وكذلك يكون الراديكال (87) مثبثاً بعدم التوضع في حين أن (89) غير مثبث (أنظر الفقرة 11.4) . ويبدو تفسير تفاعل NBS على النحو السابق معقولاً ويدعم بالحقائق التالية : (أ) يملك NBS انتقائية ذات نسب مماثلة تماماً لنسب الانتقائية التي يملكها Br_2 و (ب) يخضع السيكلوهكس (86) خضوعاً كبيراً لانضمام في حالة وجود تراكيز عالية من البروم ، ولكن الاستبدال الأليلي يكون سائداً في حالة وجود تراكيز منخفضة (ومن الضروري إزالة HBr المتشكل - كما يحدث فعلاً بـ NBS) .

11.5.2.2 الأكسدة الذاتية Autoxidation

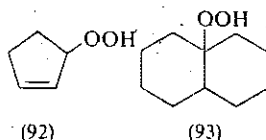
إن الأكسدة الذاتية هي الأكسدة بـ O_2 التي تحدث في المركبات العضوية عند درجات معينة من الحرارة ، وتتضمن تفاعلاً تسلسلياً راديكالياً . فالمرحلة المبدئية في هذا التفاعل هي ، عموماً ، تشكل الهيدروبروكسيدات ، $RH \rightarrow ROOH$ ، نتيجة استبدال يتضمن نزع -H وانضمام O_2 (أنظر فيما بعد) وغالباً ما تخضع الهيدروبروكسيدات المتشكلة في البدء لتفاعلات لاحقة . والأكسدة الذاتية مهمة في

جفاف الدهانات ، حيث تشكل الاسترات غير المشبعة في الزيوت المستخدمة هيدروبروكسيدات فتتفكك وتعطي $RO\cdot$ الذي يحرص بلمرة في جزيئات غير مشبعة أخرى ، وتشكيل طبقة رقيقة سطحية بوليمرية حافظة . لكن الأكسدة الذاتية تكون مسؤولة أيضاً عن التغيرات المؤدية التي تصيب المواد الحاوية روابط غير مشبعة ، كالأحماض الكبريتية في الدهون والضعف في المطاط . فالتفكك التدريجي الذي يصيب معظم المركبات العضوية المعرضة للهواء وضوء الشمس يعزى فعلاً إلى الأكسدة الذاتية . وكذلك يمكن أن تبدأ الأكسدة الذاتية بوجود آثار من الايونات المعدنية (انظر فيما بعد) والمحرضات الراديكالية العادية .

ويشتمل مسار التفاعل الرئيس على سلسلة من خطوتين تتضمنان نزع H :



ويتحطم البروكسيد (90) نفسه ويعطي راديكاليين $RO\cdot + \cdot OH$ ، يستطيعان أن يقوما بمهمة محررضات وتصبح الأكسدة الذاتية ذاتية الوساطة . وكذلك تكون راديكالات البروكسي (91) ، عادة ، منخفضة الفعالية (أنظر $O-O\cdot$ نفسه ، الفقرة 11.5.1.1) وهي لذلك تكون عالية الانتقائية عند انتزاع H . واستناداً إلى ماسبق يكون الهجسوم على الروابط $C-H$ الأليلية والبزيلية أسهل نسبياً لأن هذه الروابط أضعف قليلاً ، والراديكالات الناتجة منها مشبهة بعدم التوضع . وفي حالة الألكانات البسيطة تتأثر الروابط الثنائية $C-H$ فقط . فمثلاً يعطي الموضع الأليلي البروكسيد (92) ، كما يعطي الموضع الثنائي البروكسيد (93) :

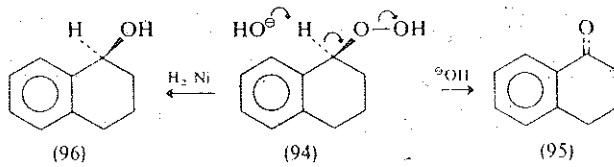


ولقد وجد أن الفعاليات النسبية تجاه نزع H بـ $RO_2\cdot$ ، عند الدرجة 30° ، تكون على النحو التالي : (1) $Ph CH_3$ و (30) Ph_2CH_2 و (63) $Ph CH_2 CH=CH_2$

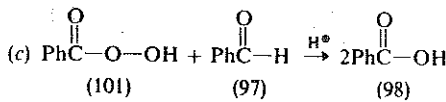
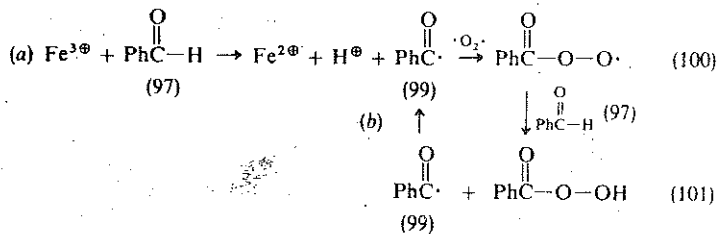
وفي حالة الألكانات وعلى عكس ما هي الحال عليه في الألكانات فقد تتضمن الأكسدة الذاتية انضمام $RO_2\cdot$ إلى الرابطة الثنائية إضافة إلى ، أو بدلاً من ، نزع H ، ولا سيما عندما تكون الروابط $C-H$ الأليلية أو البزيلية أو الثالئية متاحة . ولقد سبق لنا أن أشرنا إلى تأثير وجود مثل

هذه البروكسيدات في توجيه انضمام HBr إلى الألكينات (الفقرة 11.5.1.2). وتحدث أكسدة ذاتية ولا سيما في الأيترات، ويحدث الهجوم المبدئي على الرابطة C-H الواقعة عند الموضع α ، بالنسبة إلى ذرة الأكسجن، حيث يعطي راديكالاً مثبثاً، ويتفاعل الهيدرو بروكسيد المتشكل، في البدء، ويعطي بروكسيدات ثنائية الألكيل، وهي بروكسيدات شديدة الانفجار عند التسخين - ويتبقي عدم نسيان ذلك عند تبخير المحاليل الأيترية حتى الجفاف! ويمكن تفكيك البروكسيدات المتجمعة، في الأيترات المخزونة، تفككاً أميناً قبل استعمالها وذلك بغسل هذه الأيترات بمحاليل فيها كواشف مرجعة مثل $FeSO_4$.

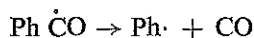
ويمكن الاستفادة من الأكسدة الذاتية في عمليات التحضير أحياناً كما في عملية إنتاج الفينول + أسيتون الواسعة وذلك بإعادة الترتيب التي تحدث بواسطة حمضية في الهيدرو بروكسيد الناتج عن 2- فنيل بروبان (الكومن، الفقرة 5.7.2). وثمة مثال آخر يتضمن الهيدرو بروكسيد (94) المستحصل من الأكسدة الهوائية، عند الدرجة 70° ، لرباعي هيدرو فنتلين (تترالين). ويؤدي تأثير الأساس في هذا البروكسيد إلى تشكل كيتون (α -تترالون، 95)، كما يعطي إنشطار الرابطة O-O الإرجاعي غولا (α -تترالول 96):



إن الألدهيدات، ولا سيما العطرية منها، حساسة جداً تجاه الأكسدة الذاتية، فالبنز الدهيد (97) يتحول سريعاً إلى حمض البنزويك (98) إذا ماتعرض للهواء في درجة حرارة الغرفة. ويحدث هذا التفاعل بواسطة الضوء والمحرضات الراديكالية العادية، وهو شديد الحساسية أيضاً لأنار الأيونات المعدنية التي تستطيع القيام بمهمة عوامل مؤكسدة مستقبلية للإلكترون واحد (انظر الفقرة 11.2.3) مثل Fe^{3+} و Co^{3+} إلخ:

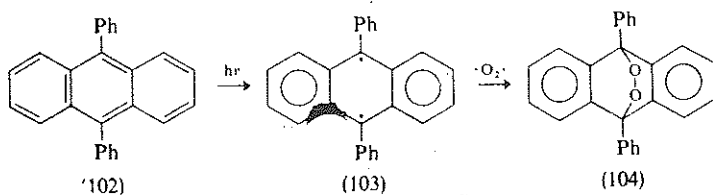


وتتعرض الأكسدة بـ Fe^{3+} (a) فتعطي راديكال البنزوثيل (99) ، الذي ينضم إلى جزيئة أكسجن ويشكل راديكال مافوق البنزوات (100) . ويتفاعل هذا الراديكال الأخير ، والبنز الدهيد (97) ويعطي حمض مافوق البنزوثي (101) وراديكال بنزوثيل آخر (99) - وتؤلف هاتان الخطوتان التفاعل السلسلي (b) . ولا يعد حمض ما فوق البنزوثي الناتج النهائي الفعلي ، فهو يتفاعل تفاعلاً سريعاً (c) غير راديكالي ، وبوساطة حمضية ، والبنز الدهيد (97) ويعطي حمض البنزوثي (98) . وبما أن التفاعل الأخير (c) يتم بوساطة حمضية ، فإنه يصبح أسرع كلما ازداد تركيز حمض البنزوثي الناتج (98) أي أن التفاعل يتحقق بوساطة ذاتية. ويتأكد من وجود راديكالات البنزوثيل (99) من إجراء التفاعل عند درجات حرارة أعلى ($100^\circ \approx$) ، وتركيز منخفض من الأكسجن حيث يتشكل CO أي يحدث التفاعل التالي :

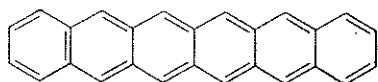


ويمكن تقليل شأن الأكسدة الذاتية في الألدهيدات والمركبات العضوية الأخرى قليلاً ملموساً بتنقيتها تنقية دقيقة جداً - بإزاحة البروكسيدات وآثار الايونات المعدنية ... إلخ الموجودة فيها - والأفضل من ذلك إضافة مثبطات راديكالية ملائمة تدعى مضادات الأكسدة . وتعد الفينولات والأمينات العطرية من أفضل مضادات الأكسدة ، فهي تحتوي على ذرة H سهلة الانتزاع ، ويكون الراديكال الناتج منخفض الفعالية وقادراً على القيام بمهمة موقف جيد للسلسلة (بالتفاعل وراديكال آخر) ، وفي الوقت نفسه يجرى السلسلة (بالتفاعل وجزيئة جديدة من المواد) لكنه محرض ضعيف فقط .

ونمة أكسدة ذاتية شائعة ، ومختلفة بعض الاختلاف ، وهي الأكسدة الضوئية في الفحموم الهيدروجينية مثل 9 ، 10 - ثنائي فنييل أنتراسين (102) والتي تم في مذيبات مثل CS_2 . ويحول الضوء الممتص الفحم الهيدروجيني إلى راديكال ثنائي مثبت (103) ، أنظر الفقرة 11.6 ، أو ما يشبه ذلك . ويعزى ثبات هذا الراديكال إلى عدم تموضع الالكترونات غير المتزاوجة الموجودة فيه وإلى تحوله من حالة جزيئية العطرية (102) إلى حالة كاملة العطرية (103) . ويضم الراديكال الثنائي ، بعدئذ ، جزيئة أكسجن ويعطي بروكسيدياً (104) ترانس - حلقياً بخطوة غير سلسلية :



وتزداد سهولة مثل هذه الأكسدة الضوئية كلما ازداد عدد الحلقات البنزنية الخطية (الحلقات المرتبطة ارتباطاً متتالياً في خط واحد) في الفحم الهيدروجني ، أي كلما نقصت خواصه العطرية العامة ، ويحدث هذا الشيء حدوثاً سهلاً ، على سبيل المثال ، في الهكساسين (105) وهو فحم هيدروجني أخضر غامق جداً ،

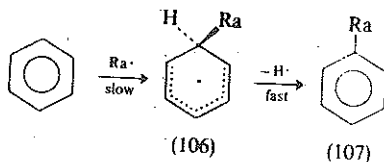


(105)

وهذا الأمر يجعل التعامل بهذا المركب مستحيلاً بوجود ضوء الشمس والهواء ، (انظر الفقرة 11.6)

11.5.2.3 الاستبدال العطري Aromatic Substitution

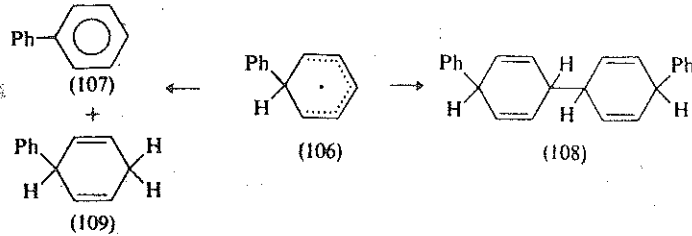
تقوم الراديكالات بالهجوم على المركبات العطرية مثلها في ذلك مثل الإلكتر وفيلات (الفقرة 6.1) والنوكليوفيلات (الفقرة 6.10) التي درسنا هجومها على المركبات العطرية فيما سبق . ويحدث الاستبدال العطري المتجانس بمسار انضمام / حذف وهو يشبه في ذلك الاستبدال الذي يتم عند هجوم الجزيئات القطبية :



ولا يحدث فقدان ذرة الهيدروجين من الراديكال الوسطي غير المتموضع سيكلوهكساديينيل (106) وإعطاء ناتج الاستبدال النهائي (107) أنبياً بل يتطلب تدخل راديكال آخر (أو تدخل الراديكال السلف - حيث ينطلق في هذه الحالة تفاعل سلسلي مستمر) . ويكون التفاعل بين الراديكاليين - (106) ونازع الـ H - سريعاً أي غير محدد لسرعة التفاعل ولا يلاحظ تأثير ايزوتوبي حركي k_H/k_D ملموس ، أي أن هجوم $Ra\cdot$ على الماد العطري الأصلي هو المحدد لسرعة التفاعل . ولقد بحثت تفاعلات استبدال كثيرة كان فيها $Ra\cdot$ أريل $Ar\cdot$ (ولا سيما $Ph\cdot$) أو $PhCO_2\cdot$ ، أو $R\cdot$ (أو $RCO_2\cdot$) أو $\cdot OH$.

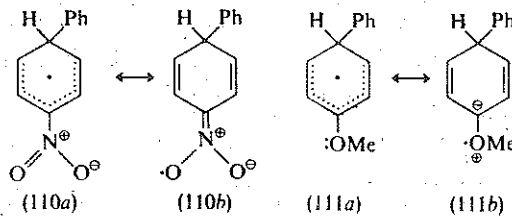
ولكن التفاعل الأول منها - الفينيلة أو الأريلية - هو الذي درس دراسة مفصلة جداً...

ولقد وجد أن هجوم $\text{Ph}\cdot$ ، مثلاً ، على الجزئيات العضوية مثل البنزن يؤدي إلى نواتج مغايرة لتلك التي تنتج عن الاستبدال (107) $\text{Ra} = \text{ph}$. ويرجع سبب ذلك إلى أن الراديكال الوسطي (106) في أثناء خضوعه لنزع H وتحوله إلى (107) ، يستطيع أن يتديمسر إلى (108) أو يفقد الانسجام ويتحول إلى (107) + (109) :



وترى أعلاه نواتج التعامل - p فقط في (106) ، وذلك من أجل السهولة ، لكن التعامل - o يؤدي أيضاً إلى ايزومر - o - ثنائي هيدرو لـ (109) وإلى كلا الأيزومرات المتزاوجة - o/o و - p/o لـ (108) . فالمرائج الناتجة من أريالة الجزئيات العضوية تكون إذن شديدة التعقيد .

ولقد ناقشنا حتى الآن تفاعل الاستبدال (← 107) على نحو عام ، ولكن هذا التفاعل يختلف اختلافاً جذرياً عن الهجوم النوكليوفيلي والالكتروفييلي إذا ما نظرنا إلى سلوك مشتقات البنزن المستبدلة $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$. فلقد وجد أن الهجوم المتجانس على $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ يكون أسرع من الهجوم على C_6H_6 ، دون النظر إلى إذا ما كان Y جاذباً للإلكترونات أو مانحاً إياها . إضافة إلى ذلك يحدث دوماً هجوم تفاضلي على الموضعين - o/p بالنسبة إلى Y مهما كانت طبيعته . ويبدو ذلك مفهوماً إذا علمنا بأن الألكترون الذي يقدمه الراديكال ، مثلاً $\text{Ph}\cdot$ ، إلى الوسطي (106) يمكنه أن يدخل في عدم تواضع - ويصبح الوسطي مثبثاً - مع المتبادل سواء أكان المتبادل جاذباً للإلكترونات (110) أم مانحاً إياها (111) :



ومهما يكن من أمر فإنه لا يوجد تفسير ، مقنع تماماً ، للحقيقتين الموضحتين بمعطيات السرعة الجزئية (الفقرة 6.7.2) المدونة فيما يلي . فالحقيقة الأولى هي أن الهجوم على الموضع - m بالنسبة إلى Y

يكون أيضاً أسرع من الهجوم على البنزن ، والحقيقة الثانية هي أن الهجوم على الموضع - 0 بالنسبة إلى Y يكون دوماً أسرع ما لم يكن Y كبيراً كبيراً يعمق اقتراب الكاشف ، مثلاً CMe_3 :

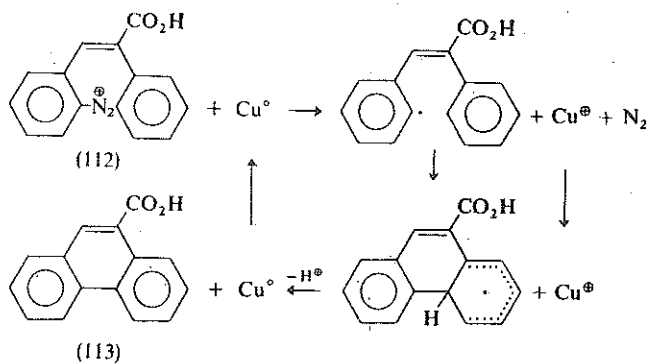
PhY	f_o	f_m	f_p
PhOMe	5.60	1.23	2.31
PhNO ₂	5.50	0.86	4.90
PhMe	4.70	1.24	3.55
PhCl	3.90	1.65	2.12
PhBr	3.05	1.70	1.92
PhCMe ₃	0.70	1.64	1.81

وتعود الأرقام السابقة إلى الفينيلة بـ Ph المتولد من $(PhCO_2)_2$ ، ويتعارض انتشار الأرقام الصغير جداً تعارضاً بارزاً والانتشار الملاحظ في حالة الاستبدال الالكتروفيلى (الفقرة 6.7.2) . وليس كل ماسبق مستغرباً إذا ما تذكرنا أن الهجوم تقوم به جزيئات غير قطبية بل إن ذلك يعني - على عكس ماهي الحال عليه في الاستبدال الالكتروفيلى - أن الايزومرات الثلاثة تشكل عادة .

ويمكن توليد الراديكالات الأريلية المهاجمة من مجموعة مختلفة من الأسلاف ، ولا يكون أي من هذه الأسلاف مرضياً تماماً ، فالدي أسيل بروكسيدات ، مثل $(PhCO_2)_2$ ، استخدمت كثيراً ولكن بما أن تفككها يتضمن الخطوة $PhCO_2 \rightarrow Ph\cdot + CO_2$ فهي تؤدي دوماً إلى تشكل بعض الاستر (اسيلو كسيلة) بسبب التفاعل $Ph\cdot + PhCO_2$ أو نتيجة هجوم $PhCO_2$ على المداد العطري . وكذلك استخدمت مركبات الآزو والذي آزو العطرية ، مثل N - نترزو أسيت أنيليد $PhN(NO) COMe$ وأملاح الدي آزونيوم + أساس $OH^\ominus + ArN_2^\oplus$ (أو $MeCO_2^\ominus$) - تفاعل غومبرغ لاصطناع الذي أربلات $Ar - Ar'$ غير المتناظرة .

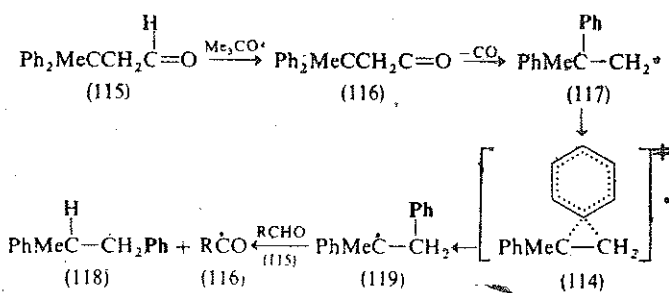
وعلى أية حال فإن السلف يتفكك بوجود زيادة من المداد العطري الذي هو في الحقيقة مذيب ، ونادراً ما يكون لمثل تفاعلات الأريلية هذه تطبيق عام على الرغم من أنها معقولة . بعض تفاعلات الأريلية الراديكالية ما بين الجزيئية تكون جيدة ، مثل تفاعل بشور ، ويتضمن هذا التفاعل تفكك أملاح الديازونيوم تفككاً حرارياً ، مثل (112) ، بوجود وسيط من مسحوق النحاس ، ويستخدم هذا التفكك في اصطناع الفينانثرينات مثل (113) .

والتفاعل السابق تفاعل متسلسل يتضمن التحول $Cu^\ominus \rightleftharpoons Cu^\oplus$ ، وقد تم الحصول على نتائج مماثلة من التفكك الضوئي ليوريد الأريل الذي يقابل ملح الذي آزونيوم (112) .



11.5.3 إعادة الترتيب Rearrangement

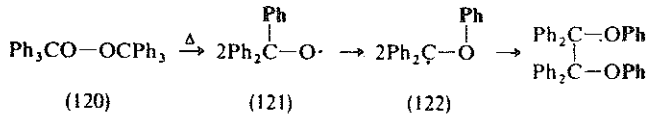
عندما يكون الأمر متعلقاً بإعادة الترتيب فإن الراديكالات تشبه الكاربأنيونات شبيهاً كبيراً (الفقرة 10.5.4) ، أكثر مما تشبه ايونات الكربونيوم (الفقرة 5.4) . ولذلك فإنه كما في حالة الكاربأنيونات لا تعرف انزياحات - 2,1 الكيلية من كربون إلى آخر - بل تعرف انزياحات - 2,1 هيدروجينية - ولكنه مع ذلك تعرف بعض الانزياحات - 2,1 الأريلية التي تتضمن ، في معظم الحالات وجود مركب وسطي جسري مثبت ، والأفضل وجود حالة انتقالية مثل (114) . ومن الأمثلة الجيدة على ذلك الألدهيد (115) الذي يخضع لنزع هيدروجين من الزمرة CHO بـ $(\text{Me}_3\text{COOCMe}_3)\text{Me}_3\text{CO}\cdot$ حيث يعطي راديكال الأسيل (116) ، الذي يفقد CO فقداناً سهلاً ويعطي (117) ، الذي ينتزع H من RCHO (115) ويعطي فحماً هيدروجينياً ، لكن الفحم الهيدروجيني الوحيد المستحصل في الواقع ليس هو الفحم الهيدروجيني المشتق من (117) بل الفحم الهيدروجيني (118) المشتق من الراديكال (119) المعاد ترتيبه :



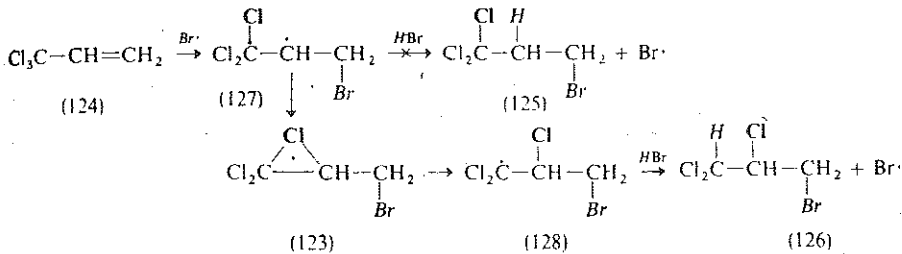
ويكون الراديكال (119) المعاد ترتيبه أكثر ثباتاً من الراديكال الأصلي (117) ليس فقط بسبب كون الأول ثالثياً والثاني أولياً ، بل لأن (119) مثبت أيضاً بعدم تموضع الالكترين العزب فوق الجحلة

المدارية π في النواة البنزنية . ومن المهم معرفة أن Ph فقط هو الذي يهاجر في (117) ، على الرغم من أن هجرة المثل سوف تعطي راديكالا أكثر ثباتاً ، $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{Me}$ ، ويعكس هذا الشيء الفائدة ، من حيث الطاقة للهجرة التي تتم خلال حالة انتقالية جسرية غير متموضعة مثل (114) . وعندما لا تكون الزمرة Ph موجودة ، كما في حالة $\text{EtMe}_2\text{CCH}_2\cdot$ المتشكل من $\text{EtMe}_2\text{CCH}_2\text{CHO}$ ، فإن الهجرة لا تحدث قط ويكون الناتج النهائي هو $\text{EtMe}_2\text{CCH}_3$.

ولا تنتسب الهجرات الأريلية إلى الهجرات كربون - كربون ، كما يبدو من سلوك $(\text{Ph}_3\text{CO})_2$ (120) ، أنظر الفقرة 11.1) عند التسخين :

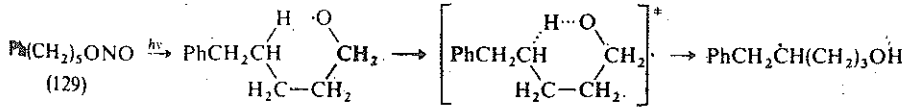


يحدث التفاعل الأخير أيضاً خلال حالة انتقالية جسرية ، ومرة أخرى يكون ثبات (122) الكبير بالنسبة إلى (121) هو القوة المحركة لإعادة الترتيب . وتعرف أيضاً هجرات مماثلة ، للانزياحات 2,1 - الأريلية ، مثل هجرات الزمر الفينيلية والاسيلية والأسيلوكسية ، وتحدث أيضاً خلال حالات إنتقالية أو وسطيات جسرية . وكذلك تحدث إنزياحات 2,1 في حالة الكاور ، وفي هذه الحالة يستخدم المدار d الشاغر في الهالوجن لاستيعاب الإلكترون العازب ، في المركب الوسيط الجسري ، مثل (123) : واستناداً إلى ماسبق لا يعطي انضمام HBr إلى $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (124) ، والذي يتم بواسطة ضوئية ، أية كمية من $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (125) ، بل يعطي $\text{CHCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Br}$ (126) بمردود 100 % :



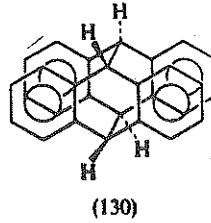
ويكون تشكل الراديكال الأكثر ثباتاً هو القوة المحركة للتفاعل ، أي يكون عدم تموضع الإلكترون العازب أكثر جدوى في حالة الكاور (128) مما في حالة الهيدروجن (127) . ولا تحدث هجرة في حالة الفلور لأن مداراته لا تكون سهلة المنال أما هجرة البروم فنادرة لأن الراديكالات الوسطية تخضع لحذف (إلى الألكن) يكون أسهل من إعادة الترتيب .

إن هجرة الهيدروجين الراديكالية معروفة أيضاً ، لكنها تكون أبعد مما هي عليه في حالة الانزياحات - 2,1 كما في الانزياح - 5,1 إلى الأوكسجن ، الذي يتم خلال حالة انتقالية سداسية الأعضاء ، عند التفكك الضوئي لإستر النتريت (129) - وهو مثال على تفاعل بارتون :

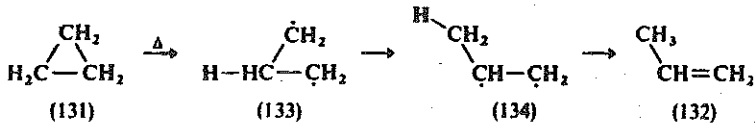


11.6 الراديكالات الثنائية BIRADICALS

تعد جزيئة الأوكسجن ، وهي جزيئة بارامغناطيسية فيها إلكترون عازب عند كل ذرة ، راديكالاتاً ثنائياً لكنه راديكال غير فعال . وقد سبق أن أشرنا إلى تهييج الأنتراسين الكيمياضوي وتحوله إلى راديكال ثنائي أو مايشبه ذلك (الفقرة 11.5.2.2) . إذا ما أجري هذا التهييج في غياب الهواء أو الأوكسجن فإنه يستحصل ، بدلاً من البروكسيد ترانس حلقي - 104 - على ديمر ضوئي (130) :



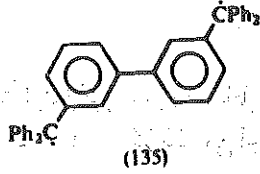
وكذلك أيضاً عدت الراديكالات الثنائية وسطيات عند إرجاع الكيتونات إلى بيناكولات بالمغنزيوم (الفقرة 8.2.6.3) ، وانيونات راديكالية عند تكاثف الاسترات الأسيلوني (الفقرة 8.2.6.3) . وكذلك يعتقد أن تفكك السيكلوبروبان (131) الحراري إلى بروبين (132) عند $500^\circ \approx$ يشتمل على وسطيات راديكالية ثنائية ، مثل (133) و (134) :



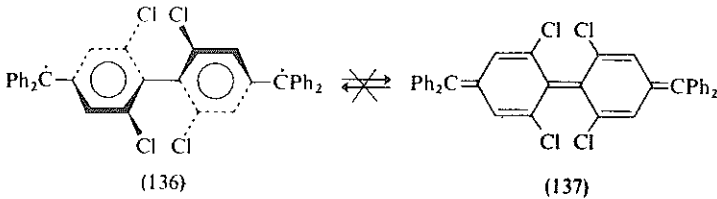
ولكي يتشكل الراديكال الثنائي (133) ، تهييج جزيئة السيكلوبروبان بالتصادم وجزيئة أخرى

فتتحطم الرابطة C - C وتنطلق كمية فائضة من الطاقة تصبغ بالتصادمات التالية بين الجزيئات ، وتوجد هنا قوة محرقة لانتقال - 2,1 الهيدروجين - على عكس ماهي عليه الحال في حالة المونو راديكالات = وتعزى أسبابها إلى التزاوج الالكتروني وتشكيل رابطة π (وانطلاق طاقة) في (134) . وثمة شواهد على أن هجرة H هي ، عموماً ، الخطوة المحددة لسرعة التفاعل .

إن كل الراديكالات الثنائية السابقة ، باستثناء جزيئة الأكسجن ، قليلة الثبات جداً ، إلا أنه يوجد عدد من الأصناف الأكثر ثباتاً والتي تملك خواص الراديكال الثنائي ، فالنحم الهيدروجني (135) يوجد ، جزئياً ، في المحلول على شكل راديكال ثنائي :



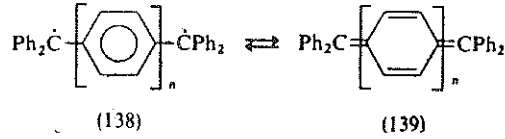
ويستغرب جداً أن يتصرف هذا الراديكال تصرفاً مشابهاً لتصرف ph_3C^+ (الفقرة 11.1) ، فهو يوجد خارج المحلول على شكل صلب وعديم اللون ولكنه على عكس ماهي عليه الحال في حالة ph_3C^+ قد يكون بوليمراً لاديمراً . أما درجة انحلال هذا المركب الصلب في المحلول فتماثل تقريباً درجة انحلال ديمر ph_3C^+ . ولا يستطيع الالكترونان غير المتزاوجين ، في الراديكال الثنائي (135) ، أن يتعاملا وبعضهما بعضاً لتشكيل جزيئة ديا مغناطيسية كاملة التزاوج لأن مثل هذا التعامل ، الذي ينبغي أن يتم خلال النواتين البنزيتين المركزيتين ، يستلزم تشكل صيغ $m -$ كوينويدية لا يمكن تشكيلها ، فالإلكترونان ممزولان داخلياً عن بعضهما بعضاً . وقد ينشأ مثل هذا العزل الداخلي أيضاً لأسباب فراغية ، فجزيئة مثل (136) توجد في المحلول على شكل راديكال ثنائي بنسبة تبلغ % 17 \approx وتكون في توازن بوليمر (كما هي الحال في حالة 135) :



ولا يوجد هنا عائق الكتروني يعيق التعامل بين الإلكترونين أي التزاوج لتشكيل جزيئة ديامغناطيسية (137) ، لكن التزاوج لا يحدث لأن ذرات الكلور الضخمة الموجودة في الموضع - o تمنع الحلقتين

البنزفيتين من بلوغ الامتثال الذي تكون فيه الحلقة في مستوى واحد - وهو الوضع الوحيد الذي يحدث عنده تداخل مداري - P ملموس وضروري لحدوث التزاوج الإلكتروني .

وتمه شيء شائق حقاً وهو أن بعض الخواص الراديكالية الثنائية كانت قد شوهدت في جمل شبيهة بـ (136) ، حتى عندما لا تكون ذرات كلور ضخمة موجودة كي تعيق فراغياً عدم التموضع . كما في الجملة (139) \rightleftharpoons (138) .



وإذا ما كانت $n=3$ و $n=4$ فستكون الجزئيات بارامغناطيسية في الحالة الصلبة ، وتكون الخواص الراديكالية الثنائية $\approx 8\%$ من أجل $n=3$ و 15% من أجل $n=4$ وذلك عند الدرجة 20° .



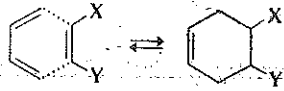
المفصل الثامن عشر

التفاعلات المحكومة بالتناظر

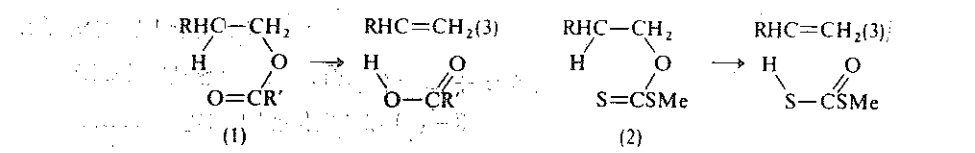
Symmetry Controlled reactions

- 12.1 مقدمة
- 12.2 طور المدارات وتناظرها
- 12.3 التفاعلات الألكتروحلقية
- 12.4 الانضمامات الحلقية
 - 12.4.1 تفاعلات ديلز - آلدز ($4\pi + 2\pi$)
 - 12.4.2.1 الانضمامات الثنائية القطب - 3
- 12.5 اعادة الترتيب السيغماتروبية
 - 12.5.1 الانزياحات الهيدروجينية
 - 12.5.2 الانزياحات الكربونية

بعد أن أضاءت الأفكار الآلية العامة الطريق لنا وساعدتنا على فهم المجموعة الضخمة من التفاعلات العضوية ، فقد بقيت مجموعة صغيرة من التفاعلات غير المتعلقة بالتفاعلات السابقة والتي ، كما يبدو ، لا تحدث لا بمسار قطبي ولا بمسار راديكالي . وهي لا تشمل على كواشف قطبية ولا تتأثر عموماً ، بتغيرات قطبية المذيب ، ولا بوجود محرضات الراديكالات (أو المثبطات) أو الوسطاء الأخرى . وقد أخفقت كل محاولات عزل وسطيات أو كشفها أو اقتناصها في هذه التفاعلات . وقد مرت بنا فعلاً بعض هذه التفاعلات مثل تفاعل ديلز - آلدز (الفقرة 7.5.2) الذي يتضمن انضمام الألكينات المستبدلة (عادة) انضماماً - 4,1 إلى الديينات المترافقة ،



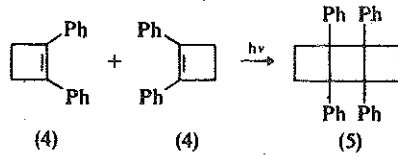
وتفاعلات الحذف الحرارية في الإسترات الكربوكسيلية (1) والكسثات (2) إلخ حيث تشكل الألكينات (3) :



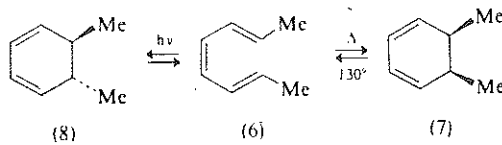
يبدو واضحاً أن هذه التفاعلات متناغمة ، أي إن إعادات الترتيب الإلكتروني فيها ، عند تشكل الروابط وتحطمها ، تحدث في وقت واحد ، وفي عملية مؤلفة من خطوة واحدة ، وليس ضرورياً أن تكون كل رابطة ، تخضع ، للتغير ، متشكلة أو متحطمة تشكلاً أو تحطماً متشابهين عند الوصول إلى الحالة الانتقالية . فالحالات الانتقالية تكون حلقية ، أما التي تتضمن منها ستة إلكترونات P (انظر العطرية في الفقرة 1.3.6) فتكون مفضلة ، علماً بأن ذلك ليس جوهرياً ، وكذلك تكون مثل هذه التفاعلات مصحوبة بدرجة عالية من الانتقائية الفراغية (أنظر الفقرة 9.9) . وقد ابتكر مصطلح إطار حلقي لوصف مثل هذه التفاعلات المتناغمة التي تتحقق خلال حالات انتقالية حلقية .

وما دامت تفاعلات الإطار الحلقي لا تتأثر بالكواشف القطبية ولا بتغيرات المذيب والمحرضات الراديكالية إلخ فإن الوسيطتين أنوحيدتين اللتين، تؤثران فيها هما الحرارة والضوء . ومن الملاحظ الهامة في هذه التفاعلات أن الحرارة والضوء يؤديان إلى نواتج بارزة الاختلاف ، سواء من حيث

تعرض التفاعل وسهولة حدوثه ، أو من حيث المسار الكيميائي فراغي الذي يسلكه . فتفاعل ديلز-آلدر مثلاً عملية انضمام حلقي متناغمة يمكن أن تتعرض حرارياً فقط ولا تتعرض ضوئياً ، في حين أن انضمام جزيئي الكن ، مثل (4) هو انضمام حلقي متناغم لتشكيل سيكلو بوتان (5) ،



ويتعرض بالضوء فقط لابلحرارة . وكذلك يرى التأثير الكيميائي فراغي التفاضلي واضحاً في حالة ترانس ، سيس ، ترانس 6,4,2 - أكتاتريين (6) ، فقد وجد أنه يتحلق ، عند تسخينه ، ويعطي سيس 2,1 - ثنائي مثيل سيكلو هكسا - 5,3 - ديئن (7) فقط ، في حين أنه يتحلق ، عند تعريضه للإشعاع ، ويعطي ترانس 2,1 - ثنائي مثيل سيكلو هكسا - 5,3 - ديئن (8) فقط :



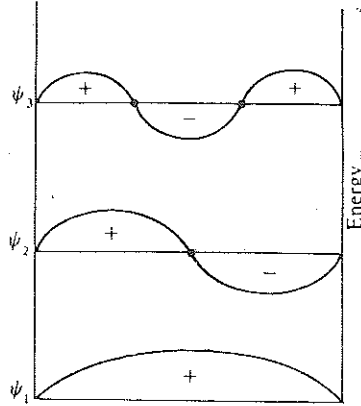
ويعرف هذا النوع من التفاعل ، سواء تضمن تحلقاً متناغماً لبوليئن ، كما هي الحال هنا ، أو كان انفتاح حلقة متناغماً في مركب حلقي وإعطاء بوليئن ، بالتفاعل الإلكتروني وحلي .

ويتحقق التفاعل ، في كل حالة من الحالتين السابقتين ، خلال المسار الذي يحتاج إلى أخفض طاقة (المسار الذي تكون فيه ΔG^\ddagger أخفض ما يمكن) ، فالمسار المتناغم يمتاز في أن جزءاً من الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة فيه يؤخذ من الطاقة الناتجة من تشكل الرابطة الذي يحدث في الوقت نفسه . ولذلك يبدو معقولاً افتراض أن المسار الذي يحتاج إلى أخفض طاقة ، في أية حالة معينة ، هو التفاعل الذي يبقى فيه أكبر قدر من الروابط دون مساس بها خلال التفاعل ، ولا سيما في الحالة الانتقالية . أما انخفاض الإرتباط فيتطلب انخفاض التداخل المداري ، ولذلك ينبغي لنا تحديد الشروط الضرورية لتأكد من انخفاض مثل هذا التداخل المداري . وهذا يحتاج إلى دراسة خاصة من خواص المدارات الذرية والجزيئية التي لما نشر إليها بعد وهي الطور Phase .

12.2 طور المدارات وتناظرها . PHASE AND SYMMETRY OF ORBITALS.

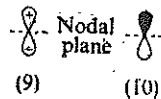
لقد سبق أن رأينا فعلاً (الفقرة 1.1) أن الالكترونات المستقبلية في ذرة ما يمكن وصفها بالتوابع

الموجة ψ ، ويمكن استقراء بعض التماثل الفيزيائي ، بين سلوك مثل هذه الالكترونات التي تشبه الأمواج ، وسلوك الأمواج المستقرة التي يمكن توليدها في حبل مربوط من نهايته ، علماً بأن الأمواج الالكترونية المستقرة تكون ثلاثية الأبعاد ، في حين أن الأمواج المستقرة في الحبل تكون أحادية البعد وترى أنماط الاهتزاز الثلاثة الأولى الممكنة في الشكل التالي (الشكل 12.1) :



الشكل (2.1)

ففي النمط الأول ψ_1 ، يزداد مطال الموجة من الصفر إلى نهاية عظمى ، ثم يتناقص إلى الصفر ثانية ، أما في النمط الثاني ، ψ_2 ، فإن المطال يزداد إلى نهاية عظمى ثم يتناقص ، ماراً بالصفر ، إلى نهاية صغرى (وتتكون عقدة يرمز إليها بالرمز ●) ثم يعود إلى الصفر ثانية أي أن طور الموجة يتغير مرة واحدة . وأخيراً يتغير المطال في النمط الثالث ، ψ_3 ، من الصفر إلى نهاية عظمى ، ثم إلى الصفر ثم إلى نهاية صغرى ثم إلى الصفر ثانية ثم إلى نهاية عظمى وأخيراً يعود إلى الصفر ، فتتكون عقدتان (يرمز إليهما بالرمز ●) ويتغير طور الموجة مرتين . ويرمز إلى الانزياحات التي تقع فوق المستوي العقدي بـ + وإلى تلك التي تقع تحت هذا المستوي بـ - . ولذلك تختلف فلقنا المدار الذري $2p$ ، مثلاً ، الذي يملك مستوى عقدياً واحداً ، في الطور ويشار إليهما اصطلاحاً بـ + و - ، إلا أن ذلك يمكن أن يؤدي إلى اضطراب لأن الإشارتين + و - مرتبطنتان ، بالشحنة* . ولذا يرمز إلى تغيرات الطور ، التي هي قيم نسبية فقط بجعلها ظلية أو غير ظلية (10) :

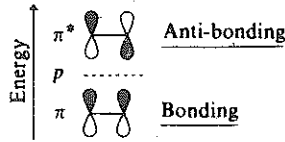


(9)

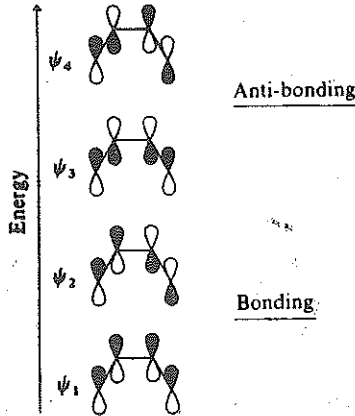
(10)

* لا بد من التأكيد أن ψ^2 الذي يمثل احتمال وجود الالكترون في عنصر فراغي خاص ، يكون موجياً دوماً سواء كان ψ موجياً أو سالباً .

وتنتج المدارات الجزيئية من الاتحاد الخطي للمدارات الذرية ويتغير الطور فيها أيضاً . ونستطيع كتابة المدارين الجزيئيين MOs (π و π^* انظر الفقرة 1.3.2) الناجمين عن المدارين الذريين في الإن على النحو التالي :



ونستطيع كتابة المدارات الأربعة MOs (ψ_1 و ψ_2 و ψ_3 و ψ_4) الناجمة عن المدارات الأربعة pAO_s في البوتادين (أنظر الشكل 1.2 في الفقرة 1.3.5) بالامتثال السيسويدي (الفقرة 7.5.2)



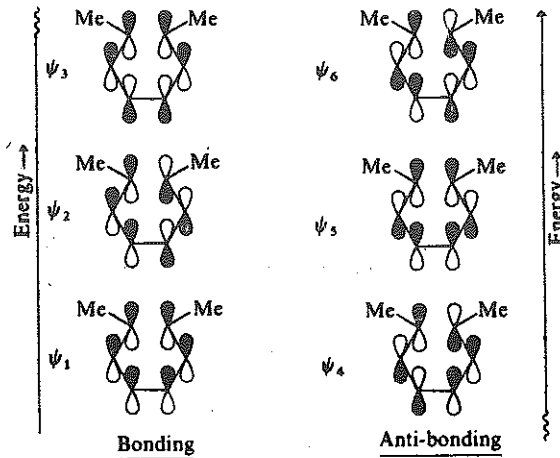
وتعود أهمية دراسة طور المدارات إلى كون المدارات التي لها طور متماثل هي فقط التي تتداخل وتعطي الإرتباط ، في حين أن المدارات المختلفة في الطور لا تتداخل وتكون في وضع متناظر ومعاكس للإرتباط .

ولقد تمكن العالمان دوارد وهوفمان ، من دراسة الأطوار النسبية للمدارات ، من وضع مجموعة من القواعد في عام 1965 : ولا تشرح هذه القواعد سلوك تفاعلات الإطار الحلقي التي عرفت حتى ذلك التاريخ فقط ، بل تنبأ تنبؤاً دقيقاً بالسلوك المتوقع لتفاعلات أخرى كثيرة لما تجر بعد ، كأن تنبأ مثلاً ، بإذما كانت هذه التفاعلات تتعرض بالحرارة أو الضوء وما هي تفاصيل الكيمياء الفراغية المتبعة . وقد بدت بعض هذه التنبؤات غير قابلة للتصديق وتبينت صحتها فيما بعد . ولصنع هذه التنبؤات كان لابد من دراسة الأطوار ، أي تناظر كل المدارات التي يشملها التحول من المواد المتفاعلة إلى النواتج

ومهما يكن من أمر فانه يمكن الحصول على فهم معقول ، وأكثر بساطة ، وذلك باستخدام الطريقة المدارية الحدودية . ففي هذه الطريقة تعد الالكترونات الكائنة في أعلى مدار جزيئي مأهول (HOMO) ، في أحد التفاعلات مماثلة للإلكترونات الخارجية (التكافؤية) في ذرة ما كما يعد التفاعل متضمناً تداخل هذا المدار (HOMO) مع أخفض مدار جزيئي غير مأهول (LUMO) في متفاعل آخر . وعندما تكون قسيمة واحدة مشمولة بالتفاعل ، كما هي الحال في حالة التفاعلات الإلكتر وحلقية ، فإنه يكفي مراعاة المدار (HOMO) فقط .

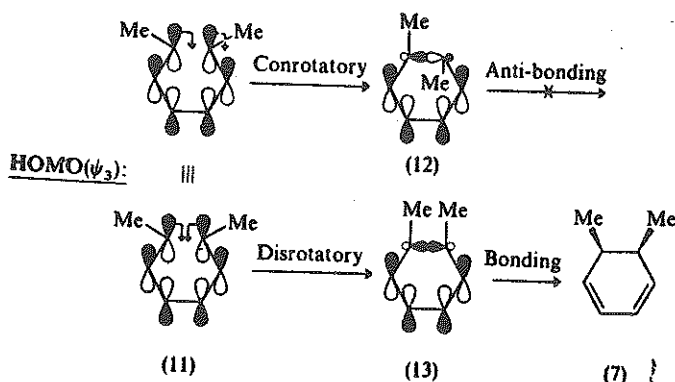
12.3 التفاعلات الإلكتر وحلقية ELECTROCYCLIC REACTIONS

لقد رأينا فعلاً (الفقرة 12.1) أن نخلق ترانس ، سيس ، ترانس 6,4,2 - أكتا تريثن (6) يحدث حرارياً ويعطي سيس 2,1 - ثنائي مثيل سيكلوهكسا - 5,3 - ديثن (7) فقط ، ويحدث كيمياً ضوئياً ويعطي الايزومر ترانس المقابل (8) فقط ، وفي كل حالة من الحالتين السابقتين يكون التوازن منزاحاً تماماً تقريباً نحو الشكل الحلقى . وتكون درجة الانتقائية الفراغية كبيرة كبراً يجعل التحاق الحراري يعطي $> 0.1\%$ من الايزومر ترانس (8) ، علماً بأن الأخير أكثر ثباتاً ترموديناميكياً من الشكل سيس (7) . ويمكن كتابة المدارات الجزيئية الستة في (6) - ψ_1 و ψ_2 و ψ_3 و ψ_4 و ψ_5 و ψ_6 الناشئة من المدارات الذرية الستة - (أنظر البوتاديين في الفقرة 12.2) على النحو التالي :



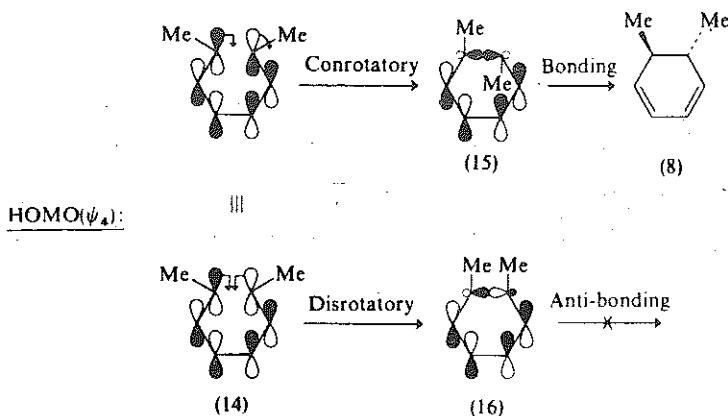
وما دامت توجد ستة الكترونات فينبغي إسكانها - الكترونات في كل مدار - فإن المدار HOMO سيكون ψ_6 (11) . ولتشكيل رابطة $C-C \sigma$ عند التحلق ينبغي أن يغير المداران p ، عند الدرتين الكربونيتين الحديدتين في الجحمة المترافقة (C_2 و C_7 - في الدرتين الكربونيتين الحاملتين للمبتادلين Me) ،

تهجينهما إلى sp^3 وأن يدور كل منهما بمقدار 90° لكي يحدث تداخلهما . ويمكن أن يكون الدوران في الاتجاه نفسه - دوران ذات اتجاه واحد (12) ، أو ذات اتجاهين متعاكسين - دوران متعاكس (13) :



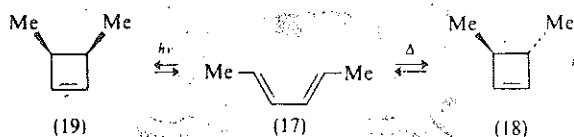
ويؤدي الدوران باتجاه واحد إلى تراكم مدارين sp^3 متعاكسين في الطور أي يعطي وضعاً غير رابطي ، في حين أن الدوران ذات الاتجاهين المتعاكسين يؤدي إلى تراكم مدارين sp^3 متماثلين في الطور ، أي يعطي وضعاً رابطياً يقود إلى تشكل السيكلوهكساديين (7) الذي تكون فيه الزمرتان في وضع سيس .

وعند انغلاق الحلقة كيميائياً ضوئياً يؤدي التعرض للإشعاع إلى ارتفاع الكثران إلى المدار التالي الأعلى من حيث مستوى الطاقة أي $\psi_4 \leftarrow \psi_3 \xrightarrow{h\nu}$ والحالة الأرضية LUMO (ψ_4) تصبح الآن HOMO (14) :

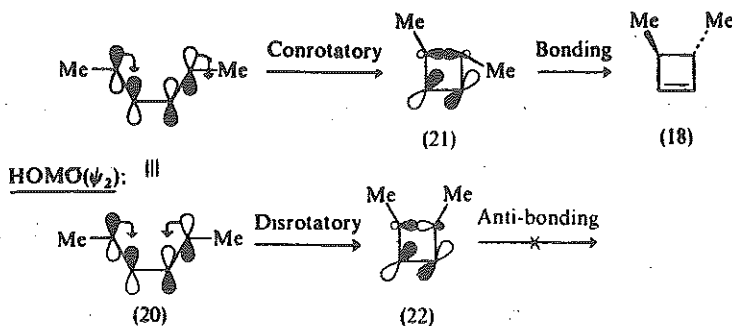


وفي هذه الحالة يؤدي الدوران ذا الاتجاه الواحد إلى تراكب مدارين sp^3 متماثلين في الطور مما يعطي وضعاً رابطياً يقود إلى تشكل الايزومر ترانس (8).

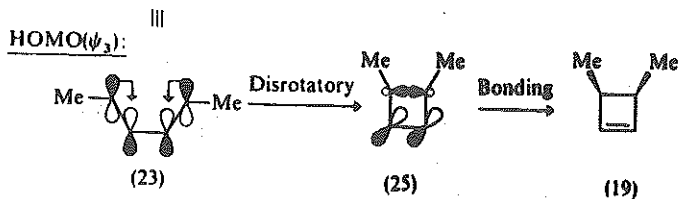
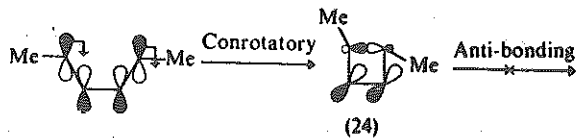
ويكون شائعاً مقارنة الأوضاع السابقة مع وضع هكسا-4,2- ديين \rightleftharpoons 4,3- ثنائي مثيل سيكلوبوتن. وتلاحظ هنا علاقة متبادلة كيميائية فراغية مغايرة تماماً، أي يترافق ترانس، ترانس -4,2- ديين (17) حرارياً وترانس 4,3- ثنائي مثيل سيكلوبوتن (18)، في حين أنه يترافق كيميائياً ضوئياً والايزومر سيس (19):



وعند التحول الداخلي الحراري (التوازن يميل نحو الديين) يكون HOMO، من أجل الديين (17) هو ψ_2 (20) حيث يوجد هنا أربعة الكبرونات p فقط (الفقرة 12.2):



وفي هذه المرة يؤدي الدوران ذا الاتجاه الواحد إلى وضع رابطي وإلى تشكل ترانس ثنائي مثيل سيكلوبوتن (18) ولكن في حالة التحول الداخلي الكيميائى ضوئي (يكون التوازن في صالح السيكلوبوتن) يؤدي تعرض الديين للإشعاع إلى ارتقاء الكبرون إلى المدار التالي الأعلى من حيث مستوى الطاقة أي $\psi_2 \leftarrow \psi_3$ ، والحالة الأرضية LUMO (ψ_3) تصبح الآن HOMO (23):



وهكذا يؤدي الدوران المتعاكس الآن إلى وضع رابطتي وإلى تشكل سيس ثنائي مثيل سيكلو بوتن .

ويبدو واضحاً أن هذا الفرق في السلوك ينبثق من الطريقة التي تنتظم فيها الأطوار النسبية ، عند الذرات الكربونية الحدية ، للمدارات الجزيئية في الجملتين الديشيميين أي يتعلق بتناظر هذه المدارات الجزيئية : فيكون الطور متماثلاً من أجل HOMO (ψ_3) في الجملة الإلكترونية 6π ومن أجل LUMO (ψ_4) في الجملة الإلكترونية 4π ، ويكون الطور مختلفاً من أجل HOMO (ψ_2) في الجملة الإلكترونية 4π ومن أجل LUMO (ψ_4) في الجملة الإلكترونية 6π . ويؤدي الطور المتماثل إلى حركة دوران متعاكس لكي تشكل الرابطة أو تتحطم ، أما الطور المتعاكس فيؤدي إلى حركة دوران ذي اتجاه واحد من أجل تشكل الرابطة أو تحطمها .

وهذا التناقض بين النتائج الحرارية والكيميائية ملخص فيما يلي :

الحركة المؤدية إلى الارتباط	شروط التفاعل	عدد الإلكترونات π
دوران ذو اتجاه واحد	حراري	$4n$
دوران متعاكس	كيميائي	$4n$
دوران متعاكس	حراري	$4n + 2$
دوران ذو اتجاه واحد	كيميائي	$4n + 2$

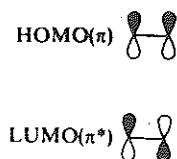
إضافة إلى ظرافة هذه التفاعلات الإلكترونية حلقية فإن لها أهمية كبيرة في اصطناع الرابطة كربون-كربون وتشكلها وذلك بسبب النوعية الفراغية الصارمة التي تتمتع بها والتي هي أكبر كثيراً مما هي عليه في كثير من التفاعلات الأخرى غير المتناغمة .

12.4 الإنضمامات الحلقية CYCLOADDITIONS

يدخل في عملية الإنضمام الحلقية مكونان وترتبط هذه العملية باذاما كان التداخل بين HOMO من أحد المكونين و LUMO من المكون الآخر ممكناً. فمن أجل ديتن ومونوثن ،

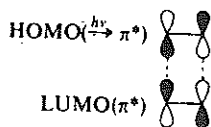


يكون الوضع رابطياً ويكون الإنضمام المتناغم معقولاً دون النظر إلى المكون الذي يملك HOMO أو LUMO : ويقال إن الإنضمام الحلقية مسموح به تناظرياً. وعلى العكس من ذلك وفي حالة مكونين مونومرين ،

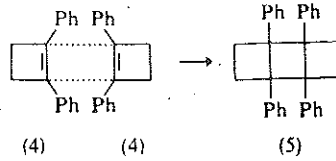


فإن الوضع يكون غير رابطي ، ولا يكون الإنضمام المتناغم معقولاً : ويقال إن الإنضمام الحلقية ممنوع تناظرياً .

ويكون هذا الوضع عاماً في حالة التفاعلات الحرارية المتناغمة ، فالتفاعلات التي تحتوي على جمل $4\pi e + 2\pi e$ تحدث حدوثاً سهلاً ، مثل تفاعل ديلز - آلدز ، في حين أن التفاعلات التي تحتوي على جمل $2\pi e + 2\pi e$ ، مثل الديمرة الحلقية في الألكينات ، لا يكون حدوثها سهلاً . ومهما يكن من أمر فإننا نستطيع التنبؤ بأن الديمرة الحلقية الكيمياء ضوئية في الألكينات تكون مسموحاً بها تناظرياً ، وذلك لأن التعرض للإشعاع يؤدي إلى ارتقاء الكترولون من أحد المكونات إلى المدار التالي الأعلى من حيث مستوى الطاقة أي $\pi \xrightarrow{h\nu} \pi^*$ أما حالته الأرضية π^* LUMO فتصبح الآن HOMO :



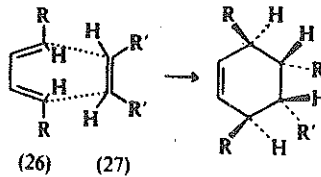
يمكن فعلاً إجراء كثير من مثل هذه التفاعلات ، تحت شروط كيميائية ضوئية ، علماً بأنها ، لأسباب لا يمكن شرحها هنا (تتعلق بالآلية المفصلة للتغيرات الكيميائية الضوئية) ، لا تكون في كثير من الأحيان متناغمة بل تتحقق خلال وسطيات راديكالية ثنائية . ولقد أشرنا سابقاً إلى واحد من الانضمامات الحلقية الكيميائية الضوئية ($2\pi + 2\pi$) التي تحدث بعملية متناغمة :



إن أهمية الإنضمامات الحلقية المتناغمة الحرارية ($4\pi + 2\pi$) كبيرة إلى كبير أكافياً يبرر دراستها منفصلة .

12.4.1 تفاعلات ديلز - ألد - Diels - Alder reaction

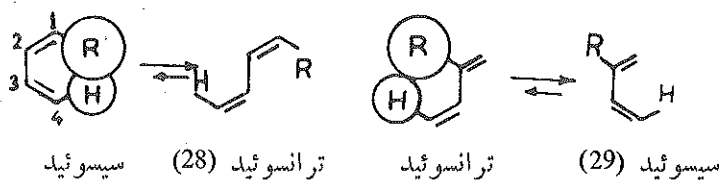
إن أشهر تفاعلات الانضمام الحلقية ($4\pi + 2\pi$) هو تفاعل ديلز - ألد . وقد ناقشنا هذا التفاعل مناقشة بسيطة (الفقرة 7.5.2) ، ووجدنا أنه يحدث بنوعية فراغية ، سين ، صارمة ، بالنسبة إلى كل من الديين (26) والدينوفيل (27) :



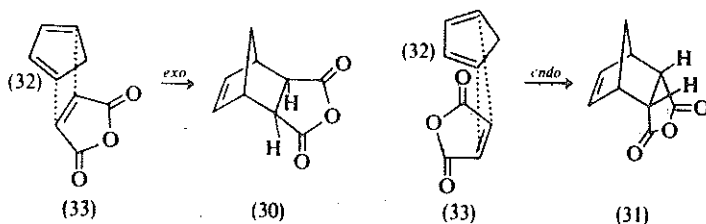
ويعد ذلك برهاناً صادفاً على حدوث التفاعل بمسار متناغم يتضمن بداهة ، عند حدوثه ، تشكلاً متوافقاً لكلتا الرابطين الجديتين σ في الحالة الإنتقالية . علماً بأنه ليس ضرورياً تشكل الرابطين الجديتين بالمقدار نفسه ، في الحالة الانتقالية ، ويستند هذا الرأي إلى كون التفاعل يتأثر بتأثيراً بالتأثير الإلكتروني في المتبادلات . فقد وجد أنه ينشط بالمتبادلات المانحة للإلكترونات في الديين والمتبادلات الساحية لها في الدينوفيل ، ويحدث التفاعل ، فعلاً ، حدوثاً طفيفاً ، أو قد لا يحدث أبداً ، عند غياب المتبادلات . وكما يبدو فإن وجود المتبادلات والذرات غير المتجانسة لا يؤثر في تناظر المدارات المقصودة .

ويمكن أن تؤثر المتبادلات الموجودة في الديين فراغياً في الإنضمام الحلقية ، وذلك بتغيرها نسبة الديين الموجود في الامتثال السيسوثيدي المطلوب . فاستناداً إلى ماسبق تبطي المتبادلات 1 - سيس

الضخمة (28) التفاعل ، في حين أن المتبادلات 2 - الضخمة (29) تسرعها كما هو مبين فيما يلي :



وثمة نقطة كيميائية مهمة أخرى وهي أنه في بعض تفاعلات ديلز - آلدز يكون هناك نمطان للانضمام ايكزو (30) وإيندو (31) ، كما في حالة سيكلوبنتا ديثن (32) ، ولا ماء المالثيك (33) الذي يعد ديثنوفيلاً :



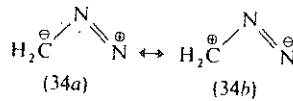
ففي هذه الحالة (وكل الحالات المماثلة) يكون ناتج الانضمام ايندو هو السائد . ويعزى سبب ذلك إلى أنه في الحالة الانتقالية للانضمام ايندو يحدث ثبات إضافي (يخفض الطاقة اللازمة وهو لذلك يسرع سير التفاعل) ، لا يشاهد في حالة الانضمام ايكزو ، ناجم عن تعامل مداري ثانوي ، يشمل مدارات ملائمة أخرى في (32) ومدارات أخرى متاحة (إضافة إلى مدارات الرابطة الثنائية كربون - كربون) في (33) . وقد لا يحدث مثل هذا التداخل الثانوي في الحالة الانتقالية للانضمام ايكزو لأن المدارات المناسبة تكون بعيدة جداً عن بعضها بعضاً .

إن أهم ما في تفاعل ديلز - آلدز (من حيث هو عملية تشكيل رابطة كربون - كربون) كونه تفاعلاً عاماً ، فمجموعة الديثنوفيلات المختلفة التي يمكن استخدامها تحضيرياً واسعة فعلاً (الاحتمالات الممكنة في الديثن أقل اتساعاً) ، ويمكن إيجاد الشروط الملائمة لجعل الغالبية العظمى من مثل هذه الانضمامات الحلقية تتحقق تحقّقاً مرضياً . وتكون تفاعلات ديلز - آلدز ، مثل الانضمامات الحلقية الأخرى ، عكوسة ، ويمكن في بعض الحالات جعل العملية العكسية مفيدة تحضيرياً . فالسيكلوبنتا ديثن (32) يخضع خضوعاً سهلاً لتفاعل ديلز - آلدز ذاتي ، ويشكل ديمراً فيه ثلاث حلقات ، ويخزن عادة ، على هذه الصورة ، الثابتة نسبياً ، لكنه يتحول ثانية إلى (32) بالتسخين أو بالتقطير . وقد استخدم التكسير الحراري لسيكلوهكسن (ناتج انضمام ديلز - آلدز الناجم عن البوتاديين والإثن - على الرغم من أنه لا يحضر بهذه الطريقة) من حيث هو طريقة تحضيرية لتحضير البوتاديين . وكذلك يمكن النظر

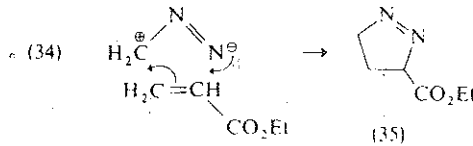
إلى الحذف سين الحراري في الاسترات الكربوكسيلية والكسانثات ، والذي أشير إليه سابقاً (الفقرة 9.9) على أنه يشبه جداً التفاعلات العكسية في الانضمامات الحلقية (2 + 4) .

12.4.2 الانضمامات الثنائية القطب 3,1 - Dipolar additions 1,3

ليس ضرورياً أن يكون المكون $4\pi e$ في الانضمام الحلقى $(2\pi + 4\pi)$ جملة مكونة من أربع ذرات (كما في حالة الديينات - 3,1) ، وكذلك ليس ضرورياً أن تشمل الجملة على ذرات كربونية فقط ، فالمهم أن تتحقق شروط المسار المتناغم . وأشهر أنواع هذه الجمل غير الديينية $4\pi e$ تلك التي تشمل على ثلاث ذرات وتملك بنية قانونية واحدة ثنائية القطب أو أكثر . وعلى أية حال فان هذه الجمل لا تحتاج إلى أن تملك ثنائية قطب دائمة كبيرة (34 a ↔ 34 b) :



ويمكن أن يعد انضمام الأوزون المبدئي إلى الالكينات لتشكيل مولوزونيدات (الفقرة 7.4.6) انضماماً ثنائي القطب - 3,1 . ويكون لهذا الانضمام وانضمامات أخرى كثيرة مماثلة فائدة اصطناعية ملموسة في تحضير الجمل الحلقية غير المتجانسة . وقد رأينا فعلاً تحضير 3,2,1 - ثلاثي آزول من $\text{PhN}^{\ominus} - \text{N} = \text{N}^{\oplus}$ (الفقرة 7.4.6) ورأينا مثلاً آخر يتضمن تحضير ثنائي هيدروبيرازول (35) من ثنائي آزو ميثان (34) :



والفرق المهم بين هذه الانضمامات الحلقية $(2\pi + 4\pi)$ وتفاعل ديلز - ألدز هو أن الأولى تتضمن حالات انتقالية ثنائية القطب بعض الشيء وأقل تناظراً .

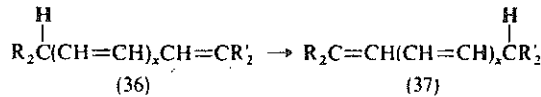
12.5 إعادة الترتيب السينماتروبية SIGMATROPIC REARRANGEMENTS

يمكن أن ينظر إلى تفاعلات الإطار الحلقى على أنها تتضمن هجرة رابطة σ - ومن هنا يأتي اسمها -

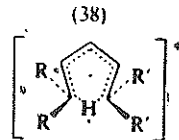
خلال الهيكل الإلكتروني - π . وأبسط الأمثلة على هذه الهجرة تلك التي تتضمن هجرة رابطة σ تحمل ذرة هيدروجين .

12.5.1 الانزياحات الهيدروجينية Hydrogen shifts

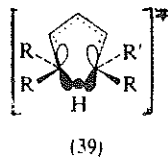
نستطيع تعميم مثل هذه التفاعلات على الشكل التالي :



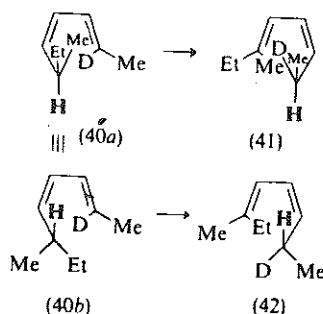
إن بحث احتمال حدوث هذه الانزياحات من حيث هي عمليات متناغمة ، أي من حيث هي عمليات تم خلال حالات انتقالية حلقية ، يتطلب عموماً بحث تناظر المدارات المشمولة في العملية . ويمكن بناء نموذج الحالة الانتقالية استناداً إلى افتراض أن الرابطة σ C - H ، المهاجرة يمكن أن تتحطم إلى مدار هيدروجيني 1 s ومدار كربوني 2 p . ففي الحالة التي يكون فيها $x = 1$ (كما في 36) يمكن أن تعد الحالة الانتقالية مؤلفة من بنتا ديثيل راديكال (38) ، حيث تكون ذرة الهيدروجين (وهي ذات إلكترون واحد في مدار 1s) مهاجرة بين ذرتي الكربون الحديتين في جملته $5 \pi e$ (أي توجد جملة $6 \pi e$ إلكترون) :



يمكن ، كما في تفاعلات الإطار الحلقي ، التي درسناها سابقاً ، تحديد احتمال حدوث هذه الهجرة من الطور النسبي للفلقتين الحديتين ، أي من تناظر HOMO في راديكال البنتاديثيل (38) . وبما أن هذا الراديكال يعد جملة $5 \pi e$ فإن تكوينه الإلكتروني يكون على النحو التالي $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2 \psi_5^2$ ويكون HOMO هو ψ_5 . فهذا المدار الجزيئي ينبغي أن يملك فلقتين حديتين لهما الطور نفسه ، ليبقى التداخل ، بين المدار 1s الهيدروجيني وكلتا الفلقتين الحديتين في المدار الجزيئي في (38) ، منحفظاً في الحالة الانتقالية (39) :

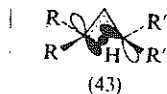


ولذلك تكون الانزياحات الهيدروجينية - 5,1 الحرارية ممكنة ، بسبب تناظر الحالة الانتقالية (39) وتكون ذرة الهيدروجين في الناتج ($x = 1,37$) في الجهة نفسها ، من المستوى العام للمدارات الكربونية البوليثنية ، التي كانت فيها في المادة الأولية ($x = 1, 36$) ، ويوصف هذا الانزياح بالانزياح مافوق الوجهية الوجهي . ولا يمكن التحقق من هذه النقطة في المثال السابق ، ولكن استعراض الهجرة مافوق الوجهية الأكيدة ، عند الانزياحات - 5,1 الحرارية (الشائعة) ممكن في المركب (40) . فلقد وجد أن هذا المركب يعطي ، عند التسخين ، مزيجاً من (41) و (42) اللذين ينتجان من الانزياحات مافوق الوجهية في الامتثالين المشتقين (40 a) و (40 b) على الترتيب :



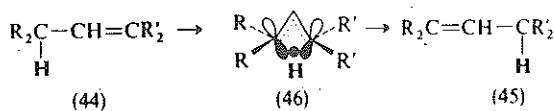
يكون للفلقتين الحديتين في HOMO الطور نفسه أيضاً في نونا ترائيل ، أي من أجل ($x = 3,36$) وتكون الانزياحات - 9,1 (جملة 10 e) ممكنة وتكون مافوق وجهية . إلا أنه قد يلاحظ في حالة انتقالية ملائمة من 10 أضلاع بعض الصعوبات الهندسية ويشك في احتمال حدوث هذه الانزياحات - 9,1 المتناغمة . فغالباً لم تلاحظ انزياحات حرارية مافوق وجهية قط في الجمل الأخرى $(x = 3,5, \dots, 36) - (4n + 2)e$.

ويمكن تخيل تداخل مدار الهيدروجين $1s$ المتناظر الكروي ، خلال مستوى ذرات الكربون البوليثنية وذلك عندما تكون الفلقتان الحديتان في HOMO متعاكستين في الطور - تداخل جوفي . وتكون الفلقتان الحديتان متعاكستين في الطور من أجل ($x = 0,2,4, \dots, 36$) ، وتعطيان حالة انتقالية مثل (43) عند $x = 0$ (جملة 4e) :

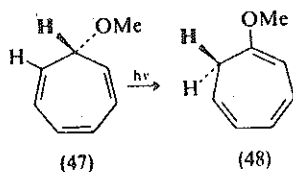


تكون مثل هذه الحالة الانتقالية شديدة التوتر ، ولذلك لم تلاحظ مثل هذه الانزياحات الجوفية

3,1- ولكن الانزياح - 7,1 الجوفي الحراري في (36, 2 = x) ، حيث تكون الحالة الانتقالية أقل توتراً ، إلى درجة كبيرة ، أمكنت ملاحظته في سلسلة فيتامين D . أما الانزياحات الكيميائية الضوئية - 3,1 فتكون ممكنة وتكون مافوق وجهية (45 → 44) لأن HOMO يملك في الحالة الانتقالية (ψ_3) بسبب $\psi_1^1 \psi_2^2 \rightarrow \psi_1^2 \psi_2^1$ فلقنتين متماثلتين في الطور (46) :



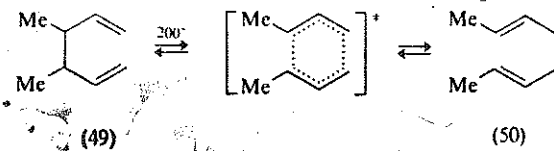
وفعالاً تكون مثل هذه الانزياحات - 3,1 شائعة نسبياً . أما الانزياحات الكيميائية الضوئية - 5,1 فينبغي أن تكون جوفية ، لكن الحالة الانتقالية فيها تكون شديدة التوتر ولم تعرف أمثلة على هذه الانزياحات بعد . أما الانزياحات الكيميائية الضوئية - 7,1 فيجب أن تكون ممكنة وما فوق وجهية ، وفعالاً يوجد مثال عليها (47 → 48) :



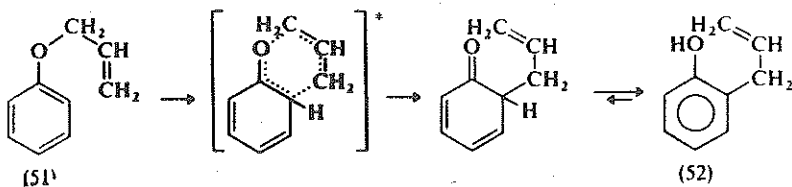
ولا تكفي الملاحظة السابقة للجزم بأن الانزياح مافوق وجهي ، ولكن البنية الحلقية القاسية نسبياً لاترك مجالاً للبحث في المسار الجوفي .

12.5.2 الانزياحات الكربونية Carbon shifts

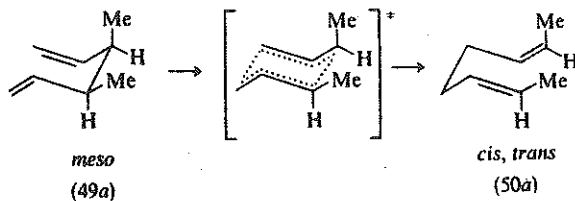
تشاهد أشهر الأمثلة المتضمنة انزياح كربون إلى آخر في إعادة ترتيب كوب في 5,1 - دينانات (50 → 49 ولا ينبغي الخلط بين إعادة الترتيب هذه وبين حذف كوب ، الفقرة 9.9) ،



وفي الانزياح من الأكسجن إلى الكربون في إعادة ترتيب كلايزن في الكيل أريسل إيترات (51 → 52) :

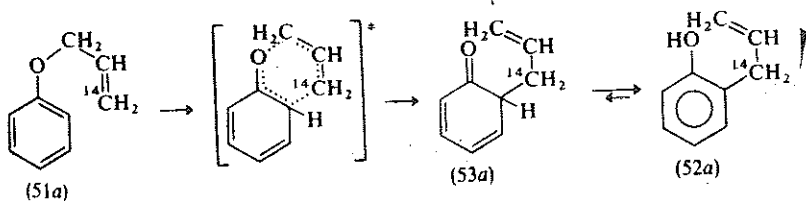


وما دامت التفاعلات الحرارية متناغمة ، فإن الذي يجري منها خلال حالة إنتقالية سداسية الأضلاع يحدث حدوداً أكثر سهولة ، وهو الأكثر شيوعاً . وتكون الحالة الانتقالية السداسية الأضلاع ، في امتثال الكرسى مفضلة عموماً ، ويتضح ذلك من كون الشكل ميزول (49) هو الذي يعطي فقط (99.7%) الشكل سيس - ترانس (50 a) ، من بين ثلاثة ايزومريجات هندسية ممكنة (سيس ، سيس وسيس ، ترانس و ترانس ، ترانس) لـ (50) :



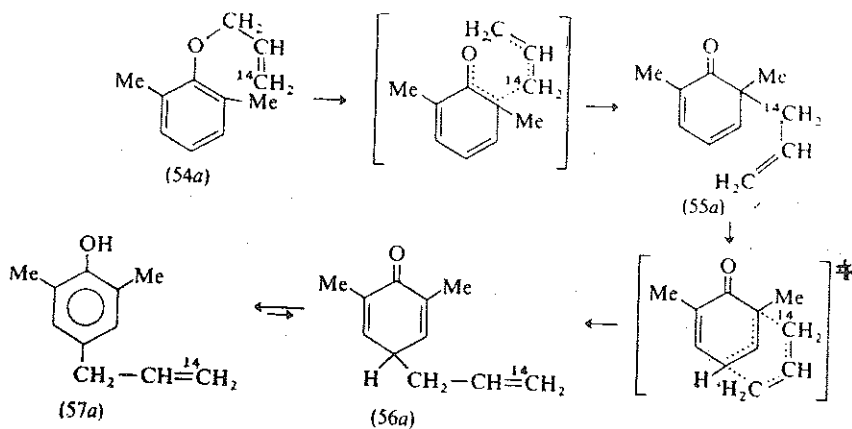
ويقابل هذا انزياحاً مافوق وجهياً عند كلتا النهايتين في الحملة المهاجرة .

وتكون إعادة ترتيب كلايزن ضمن جزيئة تماماً وتكون ΔS^\ddagger من أجلها سالبة جداً ، وهو شيء مميز لدرجة الانتظام اللازمة من أجل الحالة الانتقالية الحلقية . كذلك يشير الوشم بـ C^{14} إلى أن موضع ذرة ^{14}C في الزمرة الأليلية ينقلب في أثناء الهجرة (51 a \rightarrow 52 a) :



ويستطيع الديثنون الوسطي (53 a) بتأنوله إلى الفينول (52 a) أن يقوم بإعادة ترتيب كوب ، حيث يعطي ديثنوناً ثانياً (56 a) ، يكون اينوله فينولاً مستبدلاً - p (57 a) . وتكون الأنولة طاغية ، عادة ، ولكن عندما يملك (51) متبادلات - o (54 a) فإن الأنولة - o لا تكون ممكنة ويتشكل عندها - p فينول فقط (57 a) . ويتشكل هذا الناتج فعلاً بانزياحين متتاليين للزمرة الأليلية وليس بهجرتها

المباشرة ، ويتضح ذلك من التحول الثنائي الذي يحدث لموضع ^{14}C المشوم في الزمرة الأليلية :



ونحصل على اثبات إضافي ، على حدوث الانزياح مرتين والتحول الثنائي لموضع ^{14}C المشوم ، باقتناص (الفقرة 2.3.4) الديتون الوسطي الأول (55 a) بـ لاما المالميثيك في تفاعل ديلز - ألسدر.

وأخيراً ينبغي التأكيد على أنه عندما نقول عن أي من التفاعلات الإلكترونية وحلقية أو الانضمامات الحلقية أو إعادة الترتيب السيمغما تروبية المدروسة فيما سبق أنها ممنوعة تناظرياً فإن ذلك ينطبق فقط على المسار المتناغم ، أما المسار غير المتناغم فيبقى ممكناً ، من حيث الطاقة ، ويشتمل على وسطيات راديكالية ثنائية أو أيونات ثنائية الكهربائية . وكذلك لا يعني القول إن التفاعل ممكن بالتناظر أنه سوف يحدث حدوثاً سهلاً عملياً : فقد لا تتحقق الهندسة الضرورية في الحالة الانتقالية ، بسبب حجم الحلقة اللازمة أو بسبب وجود متبادلات معينة أو بسبب أمور أخرى .



مراجع مختارة

Select bibliography

Structural theory and spectroscopy

- DEWAR, M. J. S. and DOUGHERTY, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry* (Plenum, 1975).
- FLEMING, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* (Wiley, 1976).
- MORTIMER, C. T. *Reaction Heats and Bond Strengths* (Pergamon, 1962).
- STREITWIESER, A. *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* (Wiley, 1961).
- WILLIAMS, D. H. and FLEMING, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry* (McGraw-Hill, 2nd Edition, 1973).

Structure and reaction mechanism

- ALDER, R. W., BAKER, R. and BROWN, J. M. *Mechanism in Organic Chemistry* (Wiley-Interscience, 1971).
- AMIS, E. S. *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms* (Academic Press, 1966).
- BANTHORPE, D. V. *Elimination Reactions* (Elsevier, 1963).
- BUNCLE, E. *Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects* (Elsevier, 1975).
- COLLINS, C. J. and BOWMAN, N. S. (Eds.). *Isotope Effects in Chemical Reactions* (Van Nostrand Reinhold, 1970).
- CRAM, D. J. *Fundamentals of Carbanion Chemistry* (Academic Press 1965).
- DE LA MARE, P. B. D. *Electrophilic Halogenation* (C.U.P., 1976).
- DE LA MARE, P. B. D. and BOLTON, J. *Electrophilic Addition to Unsaturated Systems* (Elsevier, 1966).
- DE MAYO, P. (Ed.). *Molecular Rearrangements* (Interscience, Vol. I, 1963; Vol. II, 1964).
- ELIEL, E. L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, 1962).
- GARRATT, P. J. *Aromaticity* (McGraw-Hill, 1971).
- GILCHRIST, T. L. and REES, C. W. *Carbenes, Nitrenes and Arynes* (Nelson, 1969).
- GILCHRIST, T. L. and STORR, R. C. *Organic Reactions and Orbital Symmetry* (C.U.P., 1972).
- GILLIOM, R. D. *Introduction to Physical Organic Chemistry* (Addison-Wesley, 1970).

- GOULD, E. S. *Mechanism and Structure in Organic Chemistry* (Holt-Dryden, 1959).
- HARTSHORN, S. R. *Aliphatic Nucleophilic Substitution* (C.U.P., 1973).
- HINE, J. *Physical Organic Chemistry* (McGraw-Hill, 2nd Edition, 1962).
- HINE, J. *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry* (Wiley, 1975).
- HOFFMANN, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes* (Academic Press, 1967).
- HOGGETT, J. G., MOODIE, R. B., PENTON, J. R. and SCHOFIELD, K. *Nitration and Aromatic Reactivity* (C.U.P., 1971).
- INGOLD, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (Bell, 2nd Edition, 1969).
- ISAACS, N. S. *Reactive Intermediates in Organic Chemistry* (Wiley, 1974).
- JENCKS, W. P. *Catalysis in Chemistry and Enzymology* (McGraw-Hill, 1969).
- KIRMSE, W. *Carbene Chemistry* (Academic Press, 2nd Edition, 1971).
- KOCHI, J. K. (Ed.). *Free Radicals* (Wiley-Interscience, Vols. I and II, 1973).
- KOSOWER, E. M. *An Introduction to Physical Organic Chemistry* (Wiley, 1968).
- LEFFLER, J. E. and GRUNWALD, E. *Rates and Equilibria of Organic Reactions* (Wiley, 1963).
- LWONSKI, W. (Ed.) *Nitrenes* (Interscience, 1970).
- MILLER, J. *Aromatic Nucleophilic Substitution* (Elsevier, 1968).
- NEWMAN, M. S. (Ed.). *Steric Effects in Organic Chemistry* (Wiley, 1956).
- NONHEBEL, D. C. and WALTON, J. C. *Free-radical Chemistry* (C.U.P., 1974).
- NORMAN, R. O. C. and TAYLOR, R. *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds* (Elsevier, 1965).
- OLAH, G. A. and SCHLEYER, P. VON R. (Eds.). *Carbonium Ions* (Interscience, Vols. I-V, 1968-76).
- SAUNDERS, W. H. and COCKERILL, A. F. *Mechanisms of Elimination Reactions* (Wiley-Interscience, 1973).
- SHORTER, J. *Correlation Analysis in Organic Chemistry* (O.U.P., 1973).
- SYKES, P. *The Search for Organic Reaction Pathways* (Longman, 1972).
- THYAGARAJAN, B. S. (Ed.). *Mechanisms of Molecular Migrations* (Interscience, Vol. I, 1968; Vol. II, 1969; Vol. III, 1971).

Review periodicals

- Advances in Physical Organic Chemistry.* GOLD, V. (Ed.) (Academic Press, Vol. I, 1963-).
- Organic Reaction Mechanisms.* BUTLER, A. R. and PERKINS, M. J. (Eds.) (Interscience, Vol. I, 1966-).
- Progress in Physical Organic Chemistry.* TAFT, R. W. (Ed.) (Interscience, Vol. I, 1963-).

كَلِمَاتُ الْمَطْبَعَةِ الْعِلْمِيَّةِ

A

Ability	قابلية
Absorption	امتصاص
Acetal	استيتال
Acid	حمض
Acid Catalysis	وساطة حمضية
Acid Strength	قوة الحمض
Acidity	حموضة
Acrylo	أكريلو
- nitrile	أكريلونتريل
Activated	مفعّل
- Complex	معقد مفعّل
Activation	تفعيل
- Parameters	معايير التفعيل
Acyl	أسيل
Acylation	أسيلة
Acylium	اسيليوم
Acyloin	أسيلوين
- Condensation	تكاثف أسيلويني
Addition	انضمام
Agent	عامل
Alcohol	غول
Aldehyde	ألدهيد
Aldole	ألدول
- Reaction	تفاعل ألدولي
- Condensation	تكاثف ألدولي

Aliphatic	اليفاتي
- Acids	حموض أليفاتية
Alkane	ألكان
Alkene	ألكين
Alkylation	ألكلة
Alkyne	ألكين
Allylic	أليبي
Ambident	متذبذب
- Nucleophile	نوكليوفيل متذبذب
Amide	أميد
Amplitude	مطال
Anion Stability	ثبات أيوني
Annular	حلقي
Antarafacial	جوفي
Anthracene	أنتراسين
Anti	مضاد
- Knock	مضاد للدق
Anti-Knock agent	عامل مضاد للدق
Approach	اقتراب
Afrontier Orbital -	اقتراب مداري جبهي
Aromatic	عطري
- Acid	حمض عطري
Aromaticity	عطرية
Aryl	أريل
Arylation	أريلة
Atactic	فوضوي
- Polymer	بوليمر
Atom	ذرة

Atomic	ذري
Autolysis	تفكك ذاتي
Autoxidation	أكسدة ذاتية

B

Base Catalysis	وساطة أساسية
Basic	أساسي
Basicity	أساسية
Benzene	بنزين
Bi-	ثنائي ، ثاني
Bipolar	ثنائي قطب
Bisulphite	ثنائي سولفيت
Bond	رابطة
- Breaking	انكسار الرابطة
- length	طول الرابطة
Bonding	ربط
- Anti	تضاد الربط
- orbital	مدار رابط
H- Bonding	ربط هيدروجيني
Branching	تفرع

C

Canonical	قانوني
- structure	بنية قانونية
Carbanion	كاربانيون
Carbene	كربن
Carbon	كربون

Carbonation	كربنة (تمحيم)
Carbonyl	كربونيل
Carboxylic	كربوكسيل
- acid	حمض كربوكسيلي
dicarboxylic acid	حمض ثنائي الكربوكسيل
Catalysis	وساطة
Catalyst	وسيط
Cation	كاتيون
Allyl -	كاتيون الأليل
Cationic	كاتيوني
Chain	سلسلة
Charge	شحنة
- Cloud	سحابة شحنة
- transfer complex	معقد انتقال الشحنة
Chelation	تمخّاب
Chirality	لاتطابق
Cis	مقرون
Cisoid	مقروني
- Conformation	امتثال مقروني
Classification	تصنيف
Combustion	احتراق
Competition	تنافس
Complex	معقد
Composition	تركيب
Compound	مركب
Condensation	تكاثف
Configuration	تكوين

Conformation	امثال
Conjugate	مرافق
- Acid	حمض مرافق
Conjugation	ترافق
Conrotation	دوران باتجاه واحد
Constant	ثابت
Coordination	تساند
Conpling	تزاوج
Cracking	تكسير
Criterion	محك
Crossed	متقاطع
Crowding	تزاحم
Crystallography	علم البلورات
Cyclic	حلقي
Cyclisation	تحلق
Cycloaddition	انضمام حلقي
Concerte	تناغم ، انسجام

D

Data	معطيات
De-	سابقة تعني نزع
Dealkylation	نزع الألكيل
Decarboxylation	نزع الكربوكسيل
Decompostion	تفكك
Deficient	نقص
Definition	تحديد ، تعريف
Delocalisation	لا توضع

Degradation	حسف
Density	كثافة
electron-	كثافة الكترونية
Depression	انخفاض
Derivative	مشتق
Detection	كشف
Spectroscopic-	كشف طيفي
Determination	تعيين
Deuterium	ديتريوم
- exchange	تبادل ديتريومي
Diamagnetism	ديا مغناطيسية
Dianion	ثنائي أنيون
Diaxial	ثنائي محوري
Digonal	قطري
Dilute	ممدد
Demerisation	ديمرة
Dipolor	ثنائي القطب
Dipole	ثنائي قطب
- moment	عزم ثنائي قطب
Displacement	ازاحة
- reaction	تفاعل ازاحة
Disproportion	علم انسجام
Disrotation	دوران متعاكس
Dissociation	تفكك
Distribution	توزيع
Donating	منح
electron -	منح الكتروني

Eclipsed	متحجب
Effect	تأثير
inductive -	تأثير تحريضي
Electrocyclic	الكتروحلقي
Electromeric	الكتروميري
- effect	تأثير الكتروميري
Electronysis	تفكك كهربائي
Electrolytic	الكتروليتي
Electrophilic	الكتروفيلي
Electron	الالكترون
Electronegativity	الكتروسلبية (كهرسلبية)
Electronic	الكتروني
- effects	تأثيرات الكترونية
Endo-	داخلي
Energy	طاقة
Enolisation	إنولة
Entering	داخل
- group	زمرة داخلة
Enthalpy	انتالبية
Entropy	انتروبية
Equilibrium	توازن
Esterification	استرة
Ether	اثير
Excessive	مفرط
Excited	متهيج
- state	حالة متهيجة

Exclusion	استثناء
- Principle	مبدأ الاستثناء
Exo-	خارجي

F

Factor	عامل
Fat	دهن ، دسم
Field	حقل
Fission	انشطار
Formation	تشكل
Free	حر
- energy	طاقة حرة
Freezing	تجمد
Function	وظيفة
Functional	وظيفي
Fragmentation	تشظية

G

General	عام
Grignard reagent	كاشف غرينيارد
Ground state	الحالة الأرضية

H

Half - life	نصف العمر
Halogenation	هالوجنة
Hard base	أساس قاسي
Hemi	نصفي

- Acetal	استيتال نصفي
Hetero	غير متجانس
- Cyclic	حلقوي غير متجانس
Heterogeneous	غير متجانس
- Catalysis	وساطة غير متجانسة
Heterolysis	تفكك غير متجانس
Heterolytic	غير تجانسي
- fission	انشطار غير تجانسي
Hindrance	منع
steric -	منع فراغي
Homolysis	تفكك متجانس
Homolytic	تجانسي
- fission	انشطار تجانسي
Hybrid	هجين
Hybridisation	تهجين
Hydrate	ماءات ، هيدرات
Hydration	اماهة
Hydroboration	هيدروبوورة
Hydrogenation	هدرجة
Hydrolysis	حلمهة
Hydroxylation	هدركسلة
Hyper	فوق
- conjugation	ما فوق ترافق

I

Imide	إيميد
Induction	تحرير

Inductive	تجزیعی
Inductomeric	الذوکتومری
Inhibitor	مشبط
Initiation	مبادرة
Interaction	تأثیر متبادل (تعامل)
Intermediate	مركب وسطي
Intermolecular	بین جزیئی
Internal	داخلي
Interpretation	تفسیر
Intiator	محرّض
Intimate	تلاصق
- ion pair	زوج ایونی وثیق
Intramolecular	ضمن جزیئی
Intramolecularity	ضمن جزیئیه
Inversion	انقلاب
Ion	ایون (شاردة)
Ionisation	تأین
Irreversible	غير عكوس
Isolated	معزول
Isolation	عزل
Isomerism	تماكب
Isotope	نظیر (ایزوتوب)
Isotopic	نظیری (ایزوتوی)
- label	وسم ایزوتوی
- labels	وسمات ایزوتوییه

Kinetic

- control

- isotope effect

Knocking

K

حركي
تحكم حركي
التأثير الايزوتوبي الحركي

دق

Label

Laternal

- overlap

Leaving

- group

Lobe

Localisation

Lone pair

L

وسمة

جانبي

تداخل جانبي

مغادرة

زمرة مغادرة

فلقة

تموضع

زوج حر

M

Magnetic

- moment

Mass spectrometry

Mass spectrum

measurement

Mechanism

Mechanistic

Mesomeric

- effect

Method

مغناطيسي

عزم مغناطيسي

مقياسية الطيف الكتلي

طيف كتلي

قيايس

آلية

آلي

مزومري

تأثير مزومري

طريقة

Migration	هجرة
Migratory aptitude	قابلية الهجرة
Mixture	مزيج
Model	نموذج
Molecularity	جزيئية
Monitoring	رصد
Multiple	متعدد
Multiply bonded N	آزوت متعدد الارتباط

N

Nitration	نترجة
Nitro	نيترو
- Alkane	نيترو ألكان
Nitrosation	نترزة
Nodal	عقدي
Node	عقدة
Non-protic solvent	مذيب غير بروتوني
Nucleophilic	نوكليو فيلي
Nucleophilicity	نوكليو فيلية

O

Orbit	فلك
Orbital	مدار ، مداري
Order	مرتبة
- of reaction	مرتبة التفاعل
Organisation	تنظيم

Organometallic compound	مركب معدني عضوي
Organic	عضوي
Orientation	توجيه
Origin	أصل
Overlap	تداخل
Oxidant	مؤكسد
anti -	مضاد للمؤكسد
Oxidation	أكسدة
Oxidizable	قابل للأكسدة
Oxide	أكسيد

P

Paramagnetism	بارا مغناطيسية
Partial	جزئي
Participation	مشاركة ، مساهمة
neighbouring group-	مشاركة الزمر المجاورة
Pathway	مسار
Pericyclic	قرب حلقي
- reaction	تفاعل قرب حلقي
Peroxide	فوق أكسيد
Phase	طور
Phenol	فينول
Phenyl	فينيل
Photochemical	كيمياء ضوئي
Photochemistry	كيمياء ضوئية
Photolysis	تفكك ضوئي
Planar	سطحي

antiperi-	مضاد سطحي
Planarity	سطحية
Polar	قطبي
di-	ثنائي القطب
- addition	انضمام قطبي
Polarity	قطبية
Polymer	بوليمر
Polymérisation	بلمرة
Primary	أولي
Product	نتيجة
Projection	مسطط ، إسقاط
Propagation	تطور
Protecting	حامي
- group	زمرة حامية
Protonation	برتنة
Prototropy	بروتروبية
Pseudo	زائف
- acid	حمض زائف
	Q
Quantum	كم (كوانتوم)
	R
Racemic	راسيمي
Racemisation	رسمرة
Radical	جذر
- addition	انضمام جذري

Rate	سرعة
- limiting step	خطوة محددة للسرعة
Ratio	نسبة
Reactivity	فعالية
Reagent	كاشف
Rearrangement	اعادة ترتيب
allilic-	اعادة ترتيب الليلي
Reduction	ارجاع
Requirement	متطاب
Resonance	طنين
Retention	انحفاظ
Reversible	عكوس
Reversibility	عكوسية
Rotation	دوران
Rotational	دوراني
Rubber	مطاط
Rule	قاعدة
Hukel's-	قاعدة هيوكل

S

Sandwich	شطيرة
- compound	مركب شطيري
Sawhorse	سرج
- projection	مستقط سرجي
Scramling	زحف
Secondary	ثانوي
Selective	انتقائي

Selectivity	انتقائية
Stereo -	انتقائية فراغية
Shape	شكل
Shift	انزياح
alkyl-	انزياح الألكيل
chemical	انزياح كيميائي
Sigmatropic	سيغماتروبي
n.m.r - signal	اشارة ط . م . ن
Soft	يسير
Softness	يسر
Solvation	استئابة
Solvolysis	تفكك مذبي
Solvent	مذيب
Spatial	مكاني
Species	قسمة
Specific	نوعي
Spectroscopy	مطيافية
Spectrum	طيف
n.m.r.-	طيف ط . م . ن
Spin	سبين
Splitting	انقسام
Stability	ثبات
anion-	ثبات انيوني
Relative	ثبات نسبي
cation-	ثبات كاتيوني
Staggered	متعارض
Standard	معيار ، إمام

Standing wave	موجة مستقرة
Stereochemistry	كيمياء فراغية
Steric	فراغي
- effect	تأثير فراغي
Structure	بنية
Subsidiary	فرعي
Substituent	متبادل
Substitution	استبدال
Substrate	مداد
Symmetry	تناظر
Syn-	سين (مقرون)
Synthesis	اصطناع
Suprafacial	ما فوق وجهي

T

Tautomerism	توتوميريا
Temperature	درجة الحرارة
Termination	الحد
Terminator	مُحد
Tertiary	ثالثي
Tetra	رباعي
Tetrahydal	رباعي الوجوه
Thermal	حراري
Thermodynamic	تحريك حراري
Thermolysis	تفكك حراري
Trans	مفروق
Transannular	خاتمي مفروق

Transation	انتقال
- state	حالة انتقالية
Transesterification	استرة متصالية
Transoid	مفروفي
- conformation	امتثال مفروفي
Trapping	اقتناص
Tri-	سابقة تعني ثلاثي
Trigonal	مثلثي
- hybridisation	تهجين مثلثي
Type	نمط

U

Ultra-violet	ما فوق بنفسجي
Unsaturated	غير مشبع

V

Vibration	اهتزاز
Vibrational	اهتزازي
Versus	منافس

W

Withdrawing	سحب
electron-	سحب الكتروني

X

X- ray	أشعة X-
--------	---------

Y

Yield

مردود

Z

Zinc

توتياء

Zwitterion

ايون ثنائي الكهربية



الخطأ والصواب

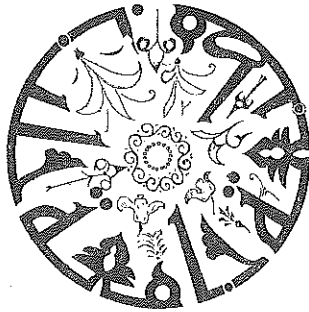
الصواب	الخطأ	السطر	الصفحة
2p	sp	٧ من الأسفل	١٢
في هذه الحالة (1.38 A°)	ففي الحالة العليا (1.3 A°)	٦ من الأسفل	١٤
الشكل المتحاجب	الشكل المتحاجب	١٧ من الأعلى	١٥
الامتثال المتحاجب	الامتثال المتحاجب	الشكل السفلي	١٦
2p	sp	١١ من الأعلى	١٦
2p	sp	٢ من الأعلى	١٧
الحديد* بالمدار π	الحديد بالمدار π^*	١١ من الأعلى	١٧
١46	١43	٨ من الأسفل	١٧
2p	sp	٢ من الأعلى	١٨
2p	sp	٣ من الأعلى	١٨
2p _z	2p _x	٤ من الأعلى	١٨
١40 nm	1.40 nm	١٠ من الأعلى	١٩
فسيكالو أوكتاتراين	فسيكالو هكساتتراين	٣ من الأسفل	٢٤
كربون — كربون ثنائية	كربون — كربون	١١ من الأعلى	٢٦
وطاقة عدم التوضع mol ⁻¹	وطاقة عدم التوضع mol	٥ من الأسفل	٢٦
الزمرتان	الذرتان	١٣ من الأعلى	٢٧
الكربونيوم	الكابونيوم	١ من الأعلى	٣١
-6,2	-3,2	٤ من الأسفل	٣١
		١ من الأعلى	٣٨

الصفحة	السطر	الخطأ	الصواب
٣٨	٥ من الأسفل	ثلاثي متيل	ثلاثي إتبيل
٤١	٨ من الأعلى	المواد	المداد
٤٦	٤ من الأعلى	حيث إن	حيث إن T
٤٦	١١ من الأسفل	السابقة	السابقة
٤٨	٧ من الأسفل	بينما	ومع ذلك
٧٢	١١ من الأسفل	sP	sp
٧٨	٧ من الأعلى	(فيوماريك) $6,p K'_a = 3.02$	(فيوماريك) $6,p K'_a = 3.02$
٩٠	٩ من الأعلى	تتعلق $[H_3O^{\oplus}]$	تتعلق بـ $[H_3O^{\oplus}]$
٩٠	١١ من الأعلى	$[H_3O^{\ominus}]$	$[H_3O^{\oplus}]$
٩٤	٢ من الأسفل	4.4.2	4.5.2
١١٨	٢ من الأسفل	$H_{13} C_5 - \overset{\ominus}{O}H$	$C_6 H_{13} - \overset{\oplus}{O}H$
١٢٢	٥ من الأعلى	$R^{\oplus} Sb F_6^{\ominus}$	$R^{\oplus} Sb F_6^{\ominus}$
١٢٢	٤ من الأسفل	$- \overset{H}{ } CH - CH -$	$- \overset{H}{ } CH - \overset{\oplus}{C} H -$
١٢٥	١ من الأعلى	$Me_3 C^{\oplus} Sb F_6^{\ominus}$	$Me_3 C^{\oplus} Sb F_6^{\ominus}$
١٣٣	٥ من الأسفل	الدقة	الدق
١٤٢	١٠ من الأعلى	$Ar N_2^{\ominus}$	$Ar N_2^{\oplus}$
١٤٢	١ من الأسفل	نتروزو ثلاثي ثلاثي ألكيل	نتروزو ثلاثي ألكيل
١٥٢	١٢ من الأعلى	$C_6 H_6 Y$	$C_6 H_5 Y$
١٥٧	١ من الأسفل	ترجة	الترجة
١٦٣	١٠ من الأعلى	$H_2 O + H_3 O^{\oplus}$	$+ H_3 O^{\oplus}$
١٦٥	٢ من الأعلى	$[RX]$	$[RX]$
١٧٨	٢ من الأسفل	OR	مكررة

الصواب	الخطأ	السطر	الصفحة
$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{R} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{R} \\ \end{array}$	١٣ من الأعلى	١٨٠
$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\ \\ \text{H} \text{N}^\oplus = \text{C} - \text{R} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\ \\ \text{HN} = \text{C} - \text{R} \\ \end{array}$	نفس السطر	١٨٠
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$	٣ من الأسفل	١٨٤
زوج الالكترونات الزائدة في الوسطية المشحونة سلباً (72)	زوج الكترونات الزائدة في الوسطية المشحون سلباً (62)	٦ من الأسفل	١٩٣
إما بانفصال OH^\ominus (الطريق 1)	إما بانفصال H^\ominus (الطريق 1)	٩ من الأعلى	١٩٤
$\text{C}_6\text{H}_5^\oplus$	$\text{C}_6\text{H}_5^\ominus$	٧ من الأعلى	١٩٦
البيريدين	البيريدين	٣ من الأسفل	١٩٧
Substituents	Substituents	٦ من الأسفل	٢١٠
(20)	(2)	٤ من الأسفل	٢١١
الهيپوهاليتية	الهيپوهالويتية	٤ من الأسفل	٢١٤
الالكتروفيلي	الالكتروني	٤ من الأسفل	٢٢٧
غير المشبعة	غير المشعة	٤ من الأسفل	٢٣١
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_6\text{H}_5$	٨ من الأسفل	٢٣٨
pH 4	pH ₄	٣ من الأعلى	٢٤٠
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{OOC} - \text{C} = \text{NHOH} \\ (71) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{OOC} - \text{C} = \text{NHOH} \\ (71) \end{array}$	المعادلة العليا	٢٥٢
$\text{Ph}_3\text{C}^\ominus$	$\text{Ph}_3\text{C}^\ominus$	٤ من الأسفل	٢٦٣
Y^\ominus	Y^\oplus	٦ من الأعلى	٢٨٩

الصفحة	السطر	الخطأ	الصواب
٣٤٨	١٠ من الأسفل	في أمددة	في أمددة (سوبراتات)
٣٦٧	١٤ من الأعلى	Br	Br.
٣٧٠	١٤ من الأعلى	البنزيلة	البنزيلة
٤٠١	٢ من الأسفل	الدوبي	الدولي
٤٠٥	٨ من الأعلى	Conpling	Coupling
٤٠٨	١٦ من الأعلى	Griguard	Grignard
٤٠٨	١٧	Gronnd	Grouud







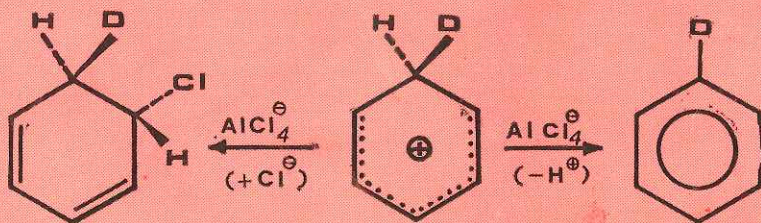
Aleppo University Publications
Faculty of Science

A guidebook to Mechanism in organic chemistry

Fourth edition

Peter Sykes

University of Cambridge



هذا الكتاب تحت اشراف
بنة انجاز الكتاب الجامعي
١٩٨١

Translated by :

Dr. Saleh El - Kadri

Professor in organic chemistry

Dr. Farouk Kandil

Associate professor in organic chemistry

مطبعت جامعة حلب

