



منشورات جامعة دمشق  
كلية العلوم

# الكيمياء العضوية " ٢ "

آليات التفاعلات العضوية

الدكتور

أحمد الحمصي

عضو الهيئة التدريسية  
في كلية العلوم بجامعة دمشق

الدكتور

فاروق قذيل

استاذ في كلية العلوم  
جامعة دمشق

١٤٣١ - ١٤٣٢ هـ

٢٠١٠ - ٢٠١١ م

جامعة دمشق



## المقدمة

لقد أسهمت دراسة آليات التفاعلات العضوية إسهاماً كبيراً في تطور الكيمياء العضوية ولم يعد هذا العلم يبدو للدارسين مجرد عدد من الطرائق والتفاعلات الكيميائية المترفة ، بل أصبح اهتمام الكيميائي منصباً على كيفية تكون منتجات التفاعلات والآليات التي تجري وفقها . وقد أدى ذلك الى تغير ملموس في كيفية تدريس هذه المادة في مراكز البحث العلمي والجامعات والمعاهد العليا . واولت الكتب التدريسية الحديثة اهتماماً خاصاً لدراسة الأسس النظرية للكيمياء العضوية وآلياتها مما يسهل على الطالب فهم هذه المادة وتمثلها .

يتضمن هذا الكتاب عرضاً للأفكار الرئيسية عن بنية المركبات العضوية وعلاقة ذلك بفعاليتها ، كما يعرض للتصورات الحديثة عن الآليات المختلفة للتفاعلات العضوية . وقد صمم الكتاب بحيث يلي كل فصل من فصوله فصل ملحق متمم له . فالفصول الرئيسية تستعرض المبادئ الأساسية لآليات التفاعلات ، أما الفصول الملحقة فتستعرض الدراسات والأبحاث المعاصرة في المجالات المدروسة . فمثلاً يوجد للفصل المكرس لدراسة تفاعلات المركبات الكربونيلية ملحق يدرس تفاعلات الأوكسدة والإرجاع فيها ، كما أنه يوجد للفصل الذي يبحث في آلية التبادل الإلكتروني ملحق يدرس دور العقيدات - π في التبادل الإلكتروني .

وقد توخينا عند وضعنا لهذا الكتاب الدقة العلمية وسهولة العرض ، وهو يعكس على الرغم من صغر حجمه التصورات الحديثة عن آليات التفاعلات العضوية ليعرف

القارئ بالاتجاهات الأساسية في الكيمياء العضوية المعاصرة في مجال آليات التفاعلات العضوية .

وقد وضعنا هذا الكتاب لطلاب مقرر الكيمياء العضوية / ٢ / وهو يغطي منهاج هذا المقرر ، كما ورد في الخطة الدراسية الحالية .

يعد هذا الكتاب مرجعاً لطلبة الدراسة الجامعية الأولى وطلبة الدراسات العليا والمهندسين الكيميائيين والعاملين في الاختصاصات ذات الصلة بالكيمياء العضوية والمهتمين بمسائل فعالية المركبات العضوية وآليات تفاعلاتها .

إننا إذ نقدم هذا الكتاب لطلابنا الأعزاء نعتزف باننا قد استفدنا من أسئلتهم في أثناء إلقاءنا المحاضرات وأدركنا أنهم يتقبلون جيداً الاتجاه الجديد في دراسة مادة الكيمياء العضوية . آملين أن تكون قد أسهمنا بتقديمنا لهذا الجهد المتواضع في إغناء المكتبة العلمية العربية .

الدكتور احمد الحمصي

الدكتور فاروق قنديل

# الفصل الأول

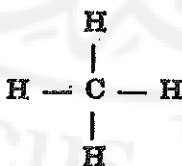
## الارتباط في المركبات العضوية

### BONDING IN ORGANIC COMPOUNDS

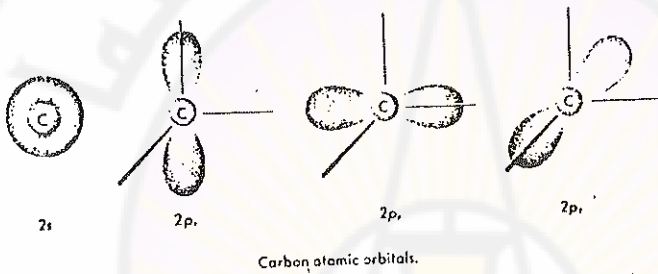
إن الموضوع الرئيس لهذا الكتاب هو دراسة آلية التفاعلات الكيميائية . ومع ذلك فإن موازنة فعالية المركبات المتماثلة تسمح في الأغلب بتحديد آلية التفاعل . ويمكن الحصول على الكثير من المعلومات عن آلية التفاعل من دراسة تغيرات السرعة المعزوة الى بعض التبدلات في بنية الجزيء . ولفهم العلاقات بين البنية والفعالية فإن من الضروري قبل كل شيء استعراض بعض جوانب نظرية التكافؤ .

#### 1\_1 الجزيئات البسيطة Simple Molecules :

المِتان : يمكن وصف الرابطة الواصلة بين ذرتين بقبول وجود زوج من الالكترونات في الحيز الواقع بين النواتين الموجبتين ، يشد الواحدة الى الأخرى ، وعلى هذا الأساس يمكن تمثيل المِتان رمزياً بالشكل التالي يوافق فيه كل خط قصير ( - ) ثنائية الكترونية .



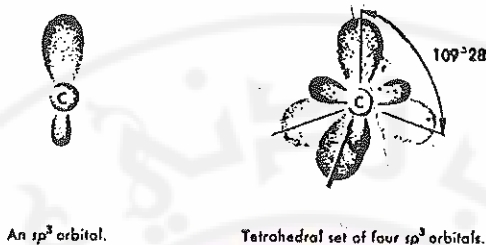
وتمكن نظرية المحطات الذرية وتراكبها بوصف الروابط بدقة أكبر وهكذا يكون للكربون الكترونات في طبقته الداخلية  $1s$  • ولا يستطيع هذان الالكترونات الإسهام في تشكّل رابطة ، وبإمكان الكربون أن يقبل في طبقته الالكترونية حتى ثمانية الكترونات ، فيقبل الكترونين في كل محط من المحطات الأربعة ، أي في المحط  $2s$  والمحطات الثلاثة  $2p$  • وقد مثلت هذه المحطات فيما يلي ( تأخذ المحاور  $x$  و  $y$  و  $z$  اتجاهات اختيارية ولكنها تشكل فيما بينها سطوح ثلاثي الزوايا القائمة ) •



### المحطات الذرية للكربون

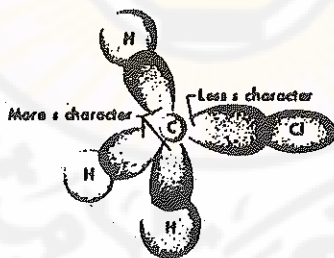
تتألف المحطات  $2s$  من كرة داخلية ومن طبقة خارجية ، وتملك المحطات  $p$  أيضاً عنصرين ( فسين ) متعاكسين قطرياً بالنسبة الى نواة ذرة الكربون - وتتهجن هذه المحطات الأربعة في المتان في أربعة محطات رباعية الوجوه تسمى المحطات  $sp^3$  • ويكون لهذه المحطات شيء من شكل المحط  $p$  ، ولكن الحسابات الرياضية لنظرية التكافؤ تشير الى أن إسهام  $25\%$  من المحط  $s$  يسبب ازدياد أحد فصي المحط  $p$  ونقص الآخر • ويشير الحساب إضافة الى ذلك الى أن محاور هذه المحطات الأربعة موجهة نحو رؤوس رباعي وجوه نظامي تشغل ذرة الكربون مركزه • وتنشأ الرابطة  $C-H$  بتراكب كل من هذه المحطات مع محط  $1s$  في الهيدرجن • إن المحطات الأربعة في المتان متكافئة كلياً ، ولكن التهجين في الجزيئات الأقل تناظراً يمكن أن يجري بحيث يظهر مزيد من الصفة  $p$  في المحطات الأخرى • وتجدر

الملاحظة أن طاقة المحط  $s$  2 في الكربون هي 5.3 إلكترونات - فلتاً (122 حرة/مول) وهي أضعف من طاقة المحط  $2p$  ، وبالتالي فإن المحطات الهجينة التي تمتلك مزيداً



جملة رباعي الوجوه للمحطات  $sp^3$  الأربعة المحط  $sp^3$

من الصفة  $s$  تجذب الإلكترونات جذباً أقوى • فذرة الكلور الأشد كهربية في كلور المتيل مثلاً تجذب الكترونيّ الرابطة  $H-Cl$  • ويامكان زمرة المتيل أن تدفع دفعاً خفيفاً هذين الإلكترونين بأن تستعمل من أجل الرابطة مع الكلور محطاً هجيناً ذا صفة  $s$  تقل عن 25% ؛ وهكذا يجذب محط كهذا الإلكترونين جذباً أقل ، إلا أن الصفة  $s$  تزداد في المحطات الثلاثة للرابطة  $C-H$  •

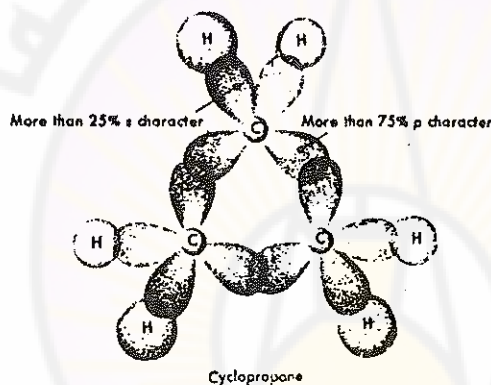


كلور المتيل

ويتمخض ذلك عن نقص في طول الروابط  $C-H$  (1.06 أنغستروم) في كلور

المتيل بالمقارنة مع 1.09 انغستروماً في المتان ) ذلك أن محط الكربون الأكثر كهرسلبية تتيخة للصفة s فيه الأكثر شدة يزيد في جذب الكتروني الرابطة .

وقد تؤدي العوامل الهندسية الى انحرافات في التهجين في رباعي الوجوه المثالي ، ففي حلقي البروبان مثلاً تكون زوايا الروابط C-C مساوية 60° فهي إذاً أصغر بكثير من الزاوية 109° الكائنة بين المحطات  $sp^3$  أما المحطات p البسيطة فتصنع فيما بينها زاوية مقدارها 90° والتي هي أقرب بكثير من زاوية الروابط في الحلقة . زاوية مقدارها 90° والتي هي أقرب بكثير من زاوية الروابط في الحلقة .

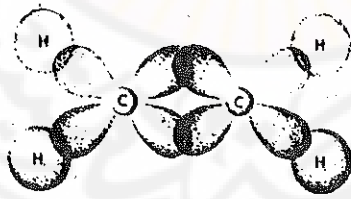


حلقي البروبان

وبالتالي فإن الروابط في حلقي تتم بسحطات هجينة ذات زيادة من الصفة p ؛ ويكون للروابط C-H صفة s أعلى من 25% من الصفة s وهي لذلك أقصر من الروابط C-H في المتان .

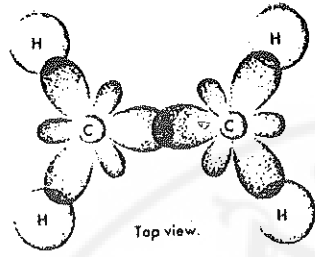
من الواضح أن عدداً ضئيلاً من الجزيئات المشبعة تبدي تهجيناً كاملاً رباعي الوجوه إلا أننا لا نأخذ ذلك بعين الاعتبار في كثير من الحالات ، ونفترض أن تشكل الروابط بواسطة ذرة الكربون المشبعة يتم على حساب المحطات الهجينة  $sp^3$  .

**الإتيان :** يمكن تصور تكون الرابطة المزدوجة في الاثيلين بحدوث تراكب محظين من محطات رباعي الوجوه الخاص بكل ذرة كربون . وعلى العكس من هذه الفرضية التي تقبل بوجود « الروابط المنحنية » فهناك وصف للرابطة المزدوجة يتضمن حدوث تهجين بين محط واحد s مع محظين p فقط في كل ذرة كربون ويقال عن ذرة الكربون هذه إنها في حالة تهجين  $sp^2$  ، وهذا التهجين يجعل لكل ذرة كربون ثلاثة محطات هجينة تقع محاورها في المستوي x o y ( وذلك عند استعمال المحظين  $p_x$  ,  $p_y$  ) ، وتصنع فيما بينها زاوية مقدارها  $120^\circ$  أما المحط  $p_z$  الذي لم يدخل في التهجين فيبقى معامداً للمستوي . وفي هذه الشروط تتألف الرابطة المزدوجة التي تربط بين ذرتي كربون من رابطة بسيطة عادية ناتجة عن التراكب الجانبي بين محط  $sp^2$  من كل ذرة كربون ( وهي الروابط  $\sigma$  أو الرابطة المباشرة والتي تكون الكثافة الالكترونية فيها عالية على طول الخط الواصل بين ذرتي الكربون ) . ورابطة خاصة متشكلة من التراكب الجانبي للمحطات  $p_z$  ( وهي الرابطة  $\pi$  التي تكون فيها الكثافة الالكترونية مرتفعة فوق الخط الواصل بين النواتين وأسفله ) .

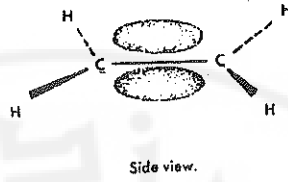


The bent-bond description of ethylene.

الروابط المنحنية



The  $\sigma$  bands of ethylene. The molecule lies in the plane of the paper and the  $p_z$  orbitals are perpendicular to it.



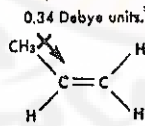
The  $\pi$  bond of ethylene. This bond is produced by the combination of the  $p_z$  orbitals of each carbon.

الروابط  $\sigma$  في الاثيلين

الرابطة  $\pi$  في الاثيلين

وهناك فارق بين هذين الوصفين للرابطة المزدوجة ، فالنموذج الأول الذي يقبل بتشكيل الروابط المنحنية يسمح بتوقع زاوية  $\text{H}-\overset{\wedge}{\text{C}}-\text{H}$  مقدارها  $109^\circ 28'$  بينما النموذج الذي يستخدم الروابط  $\sigma$  ،  $\pi$  فهو يتوقع زاوية مقدارها  $120^\circ$  أما القيمة الحقيقية فهي  $117^\circ$  وهي قيمة وسطية بينهما ولكنها أقرب الى تلك المتوقعة عن طريق الوصف الذي يستخدم الروابط  $\sigma - \pi$  .

ليس للاتيلين عزم ثنائي قطب \* وعلى الرغم من أن الرابطة  $\text{C}-\text{H}$  هي بدون شك مستقطبة فإن هندسة الجزيء تكون بحيث تلغي ثنائيات الأقطاب الأربع ويمكن البرهان وبالطريقة نفسها على أن ثنائيات الأقطاب  $\text{C}-\text{H}$  في بعض الفحوم



الهيدروجينية المشبعة وحتى في المعقدة منها يلغي بعضها بعضاً \* إلا أن للبروبيلين عزم ثنائية قطب يبلغ 0.34 وحدة ديباي ويعود ذلك الى انزياح طفيف للالكترونات في مجموعة المثيل نحو الكربون غير المشبع \*

في هذه الحالة يفترض أن إحدى ذرات الكربون أكثر كهرسلبية من الأخرى ، وهذا مثير للدهشة للوهلة الأولى . إلا أن النقطة الهامة هي كهرسلبية المحطات إذ أن الالكترونات تنزاح من المحط  $sp^3$  للكربون المشبع نحو المحط  $sp^2$  للكربون غير المشبع . وان مستوي الطاقة للمحط 2 هو أخفض من مستوي الطاقة للمحط 2 p وبالتالي ستكون الالكترونات أكثر استقراراً في محط يمتاز بزيادة من الخاصة s .

**الاستيلين :** يمكن وصف الرابطة الثلاثية C-C بالاستعانة بالروابط المنحنية ولكن التمثيل المألوف يعدها مؤلفة من رابطة  $\sigma$  ورابطتين  $\pi$  نتيجة للتهجين الحاصل بين المحط 2 s للكربون مع محط واحد من المحطات 2 p وينتج عن ذلك محطان هجينان sp أما المحطان الباقيان عند كل ذرة كربون فيستخدمان في تشكل الروابط  $\pi$  .



The two  $sp$  hybrid orbitals at an acetylenic carbon, each with one large and one small lobe.



The  $\sigma$  bonds of acetylene.

محطان هجينان  $sp$

الروابط  $\sigma$  في الاستيلين



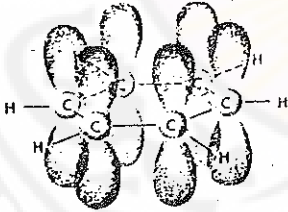
The  $\pi$  bonds of acetylene. The molecule is really cylindrically symmetrical.

الروابط  $\pi$  في الاستيلين

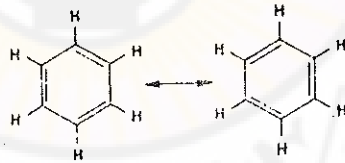
## 2\_1\_ الجزيئات المترافقة Conjugated Molecules :

**البنزن** : لا تمثل النظرية المتعلقة بوجود زوج الكتروني يربط بين ذرتين متجاورتين بشكل جيد بنية البنزن . وهنا أيضاً تكون ذرات الكربون في حالة تهجين  $sp^2$  وتكون جميع ذرات الكربون والهيدروجن متوضعة في المستوى نفسه (المستوى  $xy$ ) . أما المحطات  $p$  الباقية (المحطات  $p_z$ ) فتكون متوازية فيما بينها ومعامدة لمستوي الجزيء .

لو كانت المسافات الداخلية بين ذرات الكربون في البنزن غير متماثلة لكان بالإمكان افتراض تشكل رابطة  $\pi$  بين كل محطين  $p$  متجاورين . ولكن بما أنه لجميع الروابط  $C-C$  الطول نفسه وهو  $1.39 \text{ \AA}$  ، فإن كل محط يجب أن يرتبط مع كل من المحطين الواقعين عند ذرتي الكربون المتجاورتين بصورة متساوية من الجانبين . وهذا يتوافق مع نظرية الرابطة التكافؤية المتضمنة روابط يتألف كل منها من زوج الكتروني، ولكن يجب أن يكتب البنزن كهجين طنيني لصيغتين حديتين (طينيتين) وتشير هاتان الصيغتان الأخيرتان ببساطة الى اتحاد المحطات في أزواج ، أما أسهم الطنين فتشير الى أن الصيغة الحقيقية تتضمن كلا النطين من أزواج المحطات .



The atomic  $p$ , orbitals in benzene



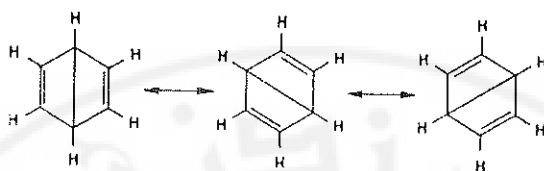
A resonance hybrid of two different pairing schemes

المحطات الذرية  $P$  في البنزن

هجين طنيني للشكلين الحديين

ويمكن تصور أنماط أخرى من الازدواج ، تتضمن حدوث الارتباط عبر

الحلقة ، ومساهمتها ضعيفة في البنية الحقيقية للبنزن ، على الرغم من أنه يجب أخذها بعين الاعتبار في الحسابات الكمية للرابطة التكافؤية •




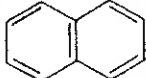
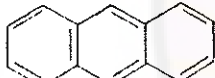
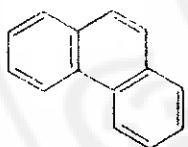
A set of higher energy canonical structures (resonance forms) which contribute only slightly to the structure of benzene

لا تنطوي هذه البنى الطينينة على أي تبدل في الشكل الهندسي • وهي تمثل كيفية ازدواج المحطات في جزيء ذي بنية مستوية ومتناظرة • وبما أن البنزن لا يتضمن ثلاث روابط مزدوجة معزولة بل جملة من الالكترونات  $\pi$  غير المتوضعة فهذا يعني أنه أشد استقراراً بكثير مما قد يتوقع والحرارة المنطلقة من هدرجة هذه الجملة غير المشبعة تسمح بتقويم مدى استقرارها • يلاحظ عند هدرجة الرابطة المزدوجة العادية في الشروط المعيارية انتشار طاقة مقدارها 28.6 حرة/مول ولو أن للبنزن ثلاث روابط مزدوجة عادية لأدى إرجاعه الى حلقي الهكسان الى نشر حرارة مقدارها 85.8 حرة/مول وهذا يعني أن طاقة البنزن أخفض ب 36 حرة/مول من تلك التي يمكن توقعها إذا لم يكن هناك ترافق • هذا المقدار من الطاقة الذي يساوي 36 حرة/مول يدعى بطاقة الطينين • تفسر نظرية الطينين زيادة الاستقرار هذه •

يعد وجود طينين بين عدة بنى افتراضية عامل استقرار • فكلما أمكن كتابة عدد أكبر من الصيغ الطينينة من أجل جزيء ما ، كان المركب الحقيقي أشد استقراراً • أما الصيغ الطينينة غير المستقرة فتسهم بشكل ضعيف في استقرار الجزيء • فإذا أهملنا البنى الحاوية روابط طويلة أو شاردية فإن البنى المستقرة تدهى غالباً بصيغ كيكوليه • يمكن تقويم طاقة الطينين ( الزيادة في الاستقرار ) لعدد كبير من الجمل

العطرية ( الجدول 1-1 ) ويرى في هذا الجدول صيغة واحدة من صيغ كيكوليه لكل مركب وهو استخدام شائع سنعمده في هذا الكتان لتوفير المكان . وكان من المفترض طبعاً تمثيل البنى الحقيقية برسم سائر الصيغ الطينية الهامة المرتبطة فيما بينها بالأسهم الطينية .

### الجدول 1-1 طاقات الطين لعدد من الصيغ الطينية

المركب Molecule	عدد صيغ كيكوليه Number of Kekulé Forms	الطاقة بالكيلو Resonance Energy in Kcal Mole
 Benzene	2	36
 Naphthalene	3	61
 Anthracene	4	83.6
 Phenanthrene	5	91.3

وهناك طريقة أخرى في وصف الجزيئات وذلك اعتماداً على ميكانيك الكم في تمثيل المحطات الجزيئية وهذه الطريقة مخالفة تماماً لنظرية الارتباط التكافوي إذ أنها تتخلى تماماً عن فكرة الثنائية الالكترونية . على الرغم من أنه يمكن وصف الجزيئات البسيطة كالمثان مثلاً رياضياً وذلك بالاستعانة بطريقة المحطات الجزيئية ،

فإن استعمال هذه الطريقة من أجل مثل هذه الجزيئات عند المعالجة الوصفية لا يعطيها أفضلية على طريقة الرابطة التكافؤية . إلا أن نظرية المحطات الجزيئية تغطي نتائج مفيدة جداً في حالة الجمل المترافقة وسنطبقها بطريقة بسيطة ونصف تجريبية . وتجدر الإشارة الى أن البحوث العميقة في الكيمياء النظرية في وقتنا الحاضر تهتم بالحسابات الدقيقة للخواص الجزيئية بتطبيق طرائق المحطات الجزيئية .

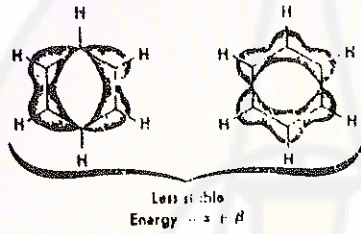
لنفترض بأن طريقة الثنائيات الالكترونية في وصف الروابط تعكس جيداً بنية الروابط C-C و C-H العادية في البنزن . إلا أنه عوضاً عن وضع ستة الكترونات - π في محطات ذرية ، وما يلي ذلك من عدم اعتماد لازدواجها اثنين اثنين والتأثير المتبادل فيما بينها ، فإنه يجب أولاً توحيد المحطات الذرية  $p_z$  في محطات جزيئية تغطي جميع ذرات الكربون ، ومن ثم وضع الالكترونات - π مباشرة في هذه المحطات الجديدة . ستكون ثلاثة من هذه المحطات ضرورية لاستيعاب الالكترونات الستة بمقدار الكترونين في كل محط . إن التطبيق الكمي لهذه النظرية يُمكن من تحديد طاقة كل من هذه المحطات الثلاثة وشكله .

توجد أيضاً ثلاثة محطات جزيئية غير مستقرة ، وهي لا تلعب عادة أي دور . غير أنه عند امتصاص البنزن للأشعة فوق البنفسجية ، يتهيج أحد الالكترونات ويقفز من محط مستقر الى محط غير مستقر . ويصبح من الممكن بالاستعانة بالحسابات الكمية للمحطات الجزيئية حساب الطاقة المطلوبة من أجل التهيج كما يمكن التنبؤ عن طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذا المركب .



المحط الجزيئي الأكثر استقراراً

$$\beta_2 + \alpha = \text{الطاقة}$$



المحطان الجزيئيان الأقل استقراراً

$$\beta + \alpha = \text{الطاقة}$$

المحطات الجزيئية -  $\pi$  المشغولة في البنزن


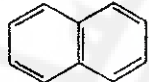
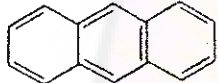
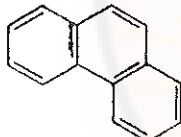
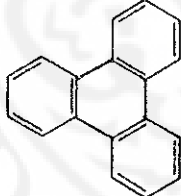
تقدر طاقة المحطات الثلاثة المشغولة في البنزن بنوعين من الكميات  $\alpha$  و  $\beta$  :  
 أما  $\alpha$  فهي تكامل كولومب ، وهي تمثل طاقة محط كربوني -  $2p$  معزول  
 بينما تمثل  $\beta$  تكامل الطنين ، وهي طاقة سالبة لا يمكن حساب قيمتها بسهولة ،  
 ولذلك تقدر قيمة  $\beta$  انطلاقاً من المعطيات التجريبية كحرارة الاحتراق أو  
 الهدرجة . فعلى المحط الجزيئي للبنزن ذي الطاقة الدنيا ، تقدر قيمة الطاقة بالعلاقة  
 $E = \alpha + 2\beta$  ، وهذا يعني أن أحد الإلكترونات يبدي استقراراً إضافياً مقداره  
 $2\beta$  ( طاقة سالبة ) نتيجة عدم توضعها على ذرات الكربون الست جميعها ، وذلك

بالمقارنة مع تلك الطاقة التي يمكن أن يملكها لو كان معزولاً في محط كربوني  $2p$  وحيد له طاقة مقدارها  $\alpha$ . يكون الالكترون الموجود على كل من المحطين الجزيئين للبنزن غير متوضع بقوة ولذلك فإن الفرق الموافق بين طاقات الالكترونات في الحالة الأخيرة يساوي  $1\beta$ ، فإذا وجد على كل محط من المحطات الثلاثة الكترونان فإن الطاقة الكاملة لجملة الالكترونات  $\pi$  تشكل  $6\alpha + 8\beta$ .

إن الالكترونات الرابطة المزدوجة المادية هي غير متوضعة أيضاً بين ذرتي كربون وتساوي طاقة كل من هذين الالكترونين  $\alpha + \beta$ . فإذا كان البنزن يتضمن ثلاث روابط مزدوجة عادية معزولة فإن الطاقة الكلية للالكترونات  $\pi$  تساوي عندئذٍ  $6\alpha + 6\beta$ . وهذه الطريقة تسمح بتوقع أن الجزيء الحقيقي للبنزن يكون أكثر استقراراً من حلقي الهكساترين غير المترافق الافتراضي بطاقة مقدارها  $[6\alpha + 8\beta - (6\alpha + 6\beta)] = 2\beta$  ويقدر هذا الفرق في الطاقة عادة بـ  $36$  حرة/مول والمحسوبة من حرارة الهدرجة، ونستنتج من ذلك أن  $\beta = 18$  - حرة/مول. ومع أن هذه النظرية تلجأ الى عدد كبير من التبسيطات إلا أنها تستطيع أن تفيد بشكل معقول في مقارنة طاقات الطنين لجمال عطرية مختلفة (الجدول 1-2).

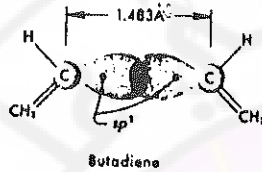
الجدول 1 - 2

*Resonance Energies Calculated by Simple Molecular Orbital Theory*

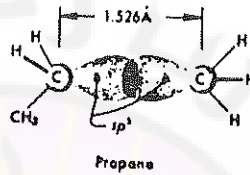
المركب Compound	طاقة الرنين المحسوبة Calculated Resonance Energy Kcal/Mole $\beta$ 's ( $\beta = 18$ Kcal/Mole)	طاقة الرنين المقاسة Measured Resonance Energy in Kcal/Mole
 Benzene	2.00      36.0	36.0
 Naphthalene	3.68      61.4	61.0
 Anthracene	5.31      95.6	83.5
 Phenanthrene	5.45      98.1	91.3
 Triphenylene	7.28      131.0	117.7

طاقات الرنين المحسوبة بواسطة نظرية المحط الجزيئي البسيطة

**البوتاديين :** في هذه الجزئية المفتوحة السلسلة ، فإن أفعال الترافق لا تلعب إلا دوراً صغيراً . فقد كان يظن أن قصر الرابطة  $C_2 - C_3$  ( 1.48 ) انستروماً بالمقارنة مع طول الرابطة  $C-C$  في البروبان والذي يساوي 1.52 انستروماً ) ناتج عن بعض خواص الرابطة المزدوجة . أما الآن فقد أصبح واضحاً أن معظم الانكماش في طول الرابطة ناتج عن التهجين .



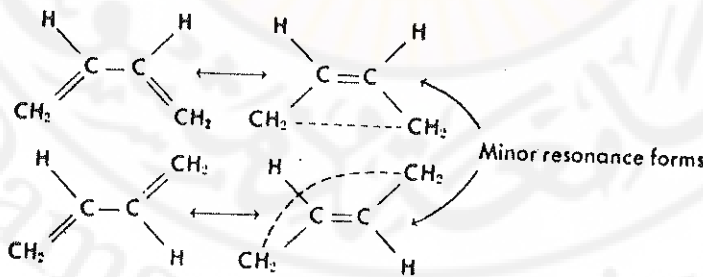
البوتاديين



البروبان

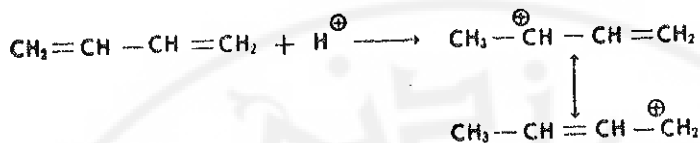
فالرابطة  $C_2 - C_3$  هي بشكل أساسي رابطة أحادية ، ولكنها متكونة نتيجة للتغطية المتبادلة بين محطات هجينة  $sp^2$  . ونتيجة لزيادة الصفة s لمحطات هذه الجزئية فإن هذه الرابطة أقصر من الرابطة المتشكلة بين ذرات كربون مشبعة .

تشير حرارة الهدرجة المقيسة الى أن طاقة الطنين من أجل البوتاديين تساوي 3.5 حرة/مول ومن المحتمل أن بعضاً من طاقة الطنين الظاهرية هذه تعود الى أسباب أخرى . وبالتالي فإن نمطاً وحيداً من التغطية المتبادلة يكون ذا أهمية في البوتاديين . أما الصيغ الطنينية التي تتضمن وجود روابط طويلة فهي لا تسهم إسهاماً كبيراً في البنية .



صيغ طنينية أقل إسهاماً في بنية الهجين الطنيني

إلا أن برتنة البوتادين ، يجعل الوضع مختلفاً ، فبنية الشرجة الكربونية تكون هجيناً لصيفتين طينيتين متكافئتين تقريباً .



وهناك تفاعلات أخرى تتم أيضاً من خلال مركبات وسطية شديدة الاستقرار بالطينين . غير أن البوتادين نفسه لا يبدي أفعالاً ترافقية هامة ، وإن تأثيرات كهذه قد تصبح هامة في تفاعلاته . وهكذا فإن تشكل شرجة كربونيم شديدة الاستقرار بالطينين كما في المثال المذكور أعلاه وذلك انطلاقاً من ديين ضعيف الاستقرار يجعل التفاعل مفضلاً ، ويسكن التأكد من هذه التأثيرات إذا أخذت بعين الاعتبار القوى النسبية للحوض والأسس المضوية .

### 1\_3 الحوض والأسس العضوية Organic Acids and Bases :

يتشرد الحمض البروتوني في محلول مائي بانتقال البروتون الى المحل . ويمكن قياس ثابت التوازن من أجل هذا الإجراء، يدعى اللوغاريتم السالب لثابت التوازن هذا بـ pKa للحمض . ومن السهل أن نتذكر أن pKa هي pH محلول يكون الحمض فيه متشرداً أو معتدلاً بنسبة 50 % . وهكذا فإن الحوض الضعيفة تكون ذات pKa مرتفعة ، حيث أنها تحتاج لـ pH مرتفع (أي قلوي قوي) لتفقد بروتوناتها .



$$\text{pKa} = \text{pH} \quad \text{عندما} \quad \left[ \frac{\text{A}^-}{\text{HA}} \right] = 1$$

وليس ممكناً قياس قيم  $pK_a$  في الماء إذا كانت بعيدة عن القيم الواقعة بين صفر و 14 حيث أن الماء نفسه يعد حمضاً وأساساً • فحمض قوي ذو  $pK_a$  أدنى من الصفر ينقل ببساطة جميع بروتوناته إلى الماء مشكلاً حمضاً جديداً هو  $H_3O^+$  وبالعكس فإن أساساً لا يمكنه نزع بروتون من حمض ضعيف له  $pK_a$  أعلى من 14 وفي هذه الحالة فإن الأساس يهاجم الماء ليشكل  $OH^-$  • إلا أنه من الممكن حساب قيم  $pK_a$  أدنى من الصفر أو أعلى من 14 باستعمال معطيات أخرى • والجدول 1-3 يتضمن قيم  $pK_a$  لبعض المركبات الهامة •

بما أن تشرّد الحمض القوي يعطي أساساً ضعيفاً (يُدعى الأساس المرافق للحمض الذي يولده) وبالعكس فإن الجدول 1-3 يمكن أيضاً أن يعطي فكرة عن قوى الأسس • وهكذا يمكن استنتاج أن شرسبة المتيل هي أساس قوي جداً • بينما شاردة النترات ليست شديدة الأساسية • وترى أيضاً أن الأيلين هو أساس أضعف من متيل الأمين •






إن وضع التوازن يعتمد على الاستقرار النسبي للمواد الداخلة في طرفي المعادلة ويمكن وصف طبيعة هذا الارتباط رياضياً بالاستعانة بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = - 2,3 RT \log K^\circ$$

حيث أن  $\Delta G^\circ$  هي تغير الطاقة ، ويدعى تغير الطاقة الحرة المعيارية عند المرور من المواد الداخلة في التفاعل إلى نواتج التفاعل و  $K$  هو ثابت توازن التفاعل و  $T$  درجة الحرارة المطلقة و  $R$  ثابت الغازات • في الحالة التي تهتمنا يكفي ملاحظة أن تعويض  $R$  و  $T$  و  $K$  بقيمها في العلاقة السابقة يُظهر أنه في الدرجة العادية من الحرارة تنخفض قيمة  $pK_a$  بمرتبة واحدة إذا حدث ربح في طاقة تشرّد الحمض مقداره 1.4 حرة/مول • عند تفسير قيم  $pK_a$  للحموض نأخذ بعين الاعتبار الاستقرار النسبي للحموض والأسس المرافقة •

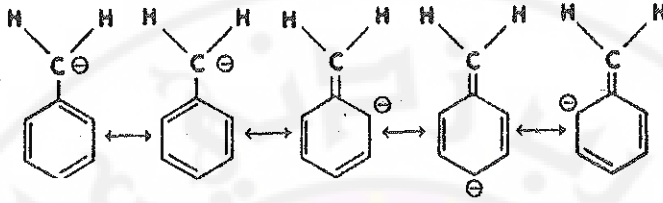
الجدول 1-3 قيم pKa التقريبية لبعض الحموض البروتونية

Approximate pK<sub>a</sub>'s of Some Proton Acids

Compound	C-H IONIZATIONS	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> -H	Methane	58
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	Toluene	37
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C-H	Phenylacetylene	21
	Acetone	20
CH <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> -H	Nitromethane	10.2
H-CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	Hydrogen cyanide	9.14
H-CN	Acetylacetone	9.0
	Dinitromethane	3.6
H-CH(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	N-H IONIZATIONS	
NH <sub>2</sub> -H	Ammonia	36
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH-H	Aniline	27
	Methylammonium ion	10.64
	Pyridinium ion	5.17
	Anilinium ion	4.58
	O-H IONIZATIONS	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO-H	t-Butyl alcohol	20
CH <sub>3</sub> O-H	Methanol	16
H <sub>2</sub> O	Water	15.7*
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O-H	Phenol	9.95
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> -H	Acetic acid	4.76
HCO <sub>2</sub> -H	Formic acid	3.77
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> -H	Trifluoroacetic acid	-0.25
H-ONO <sub>2</sub>	Nitric acid	-1.37

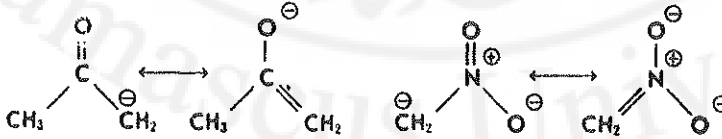
\* مصححة من القيمة 14 حيث أن تركيز الماء هو 55 مولا/لتر

فالتولوين هو أكثر حمضية بكثير من المتان ، وهذا عائد كلياً الى الترافق في شرسبة البنزيل .

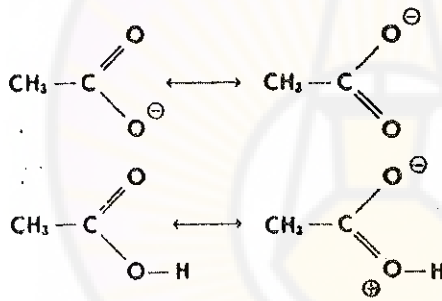


إن الصيغتين الأوليين من الصيغ الطينية هما طبعاً من الصيغ الطينية العادية للبنزن . وان طينياً كهذا يجعل التولوين أيضاً مستقراً . غير أني الصيغ الثلاث الأخيرة هي الوحيدة التي تجعل الشرسبة مستقرة بالنسبة للتولوين . وهي تسهم إذن في زيادة الحموضة . فإذا كان الارتفاع في حموضة التولوين بالنسبة للمتان ناتجاً عن أفعال طينية فقط وإذا كانت قيم  $pK_a$  صحيحة ، فإن الفرق الذي هو 21 وحدة  $pK_a$  يوافق استقراراً طينياً مقداره 29 حرة/مول (  $21 \times 1.4$  ) من أجل شاردة البنزيل . ويلاحظ تأثير زمرة الفينيل نفسه أيضاً في حموضة الاتيلين عند مقارنتها بحموضة النشادر . والشيء نفسه يقال من أجل قيم  $pK_a$  للفتول وشرسبة الانيلينيوم ولكن تأثير هذه الزمرة في الحالتين الأخيرتين هو أضعف بكثير . من المحتمل أن تكون الشحنة السالبة في شاردة الفنووكسيد مثلاً متوضعة على الاكسجين الكهرسليبي ، وبالتالي فإن الصيغ الطينية التي تكون فيها الشحنة السالبة متوضعة على الحلقة البنزينية تصبح أقل أهمية .

يعد أيضاً الاستون والنترومتان من الحموض ذلك أن شرسباتها تشكل جملاً مترافقة . وتكون بنيتها الحقيقية هجيناً للصيغ الطينية التالية :



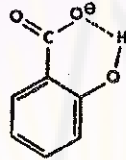
من الواضح في هذه الحالات أن الأفعال الطينية ليست هي الهامة فقط ، بل إن إحدى الصيغتين الطينيتين تحمل الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الأكثر كهرسلبية والتي تجعل هذه الصيغة أكثر إسهاماً في بنية الهجين الطيني . . . يحتوي كل من استيل الاستون وثنائي ترو المتان على مجموعتين منشطتين في الجزيئة نفسها تزيدان حموضة كل من المركبين المذكورين . كذلك يسمح الطين بتفسير حموضة حمض الخل ، ومع أن عدد الصيغ الطينية لحمض الخل مساوٍ عدد الصيغ الطينية لشاردة الخل ، فإن الطين في الشاردة أكثر تثبيتاً لها حيث أن الصيغتين الطينيتين للشاردة متكافئتان طاقياً . بينما لا يتحقق ذلك بالنسبة لحمض الخل نفسه . إن الصيغ الطينية التي تتضمن فصل الشحنات هي عموماً أقل إسهاماً في بنية الهجين الطيني .



هناك أيضاً عوامل أخرى تؤثر في الحموضة ، فالحلقة ( تأثير المحل ) يمكن أن تكون هامة جداً . كما يظهر ذلك بعض الأمثلة الواردة في الجدول 1-3 وهكذا فللمتانول والماء حموضة متقاربة ولكن الغول البوتيلي الثالثي يفتد حمضاً أضعف من سابقه . ويعود هذا الفارق غالباً الى صعوبة حلقة شرسبة الغول البوتيلي الثالثي نتيجة وجود زمر المتيل قريبة من ذرة الأكسجين فجزيئات الماء تستطيع الإحاطة بسهولة بالأكسجين المشحون في شرسبة المتوكسيد أو الهدروكسيد مثبتة إياها بواسطة الروابط الهيدروجينية ، وبوساطة توجيه ثنائيات قطب جزيئات المحل . ويعزى سبب ارتفاع حموضة حمض الخل بالنسبة لحموضة حمض الخل الى سهولة

حلحلة شاردة الفورميات أما شاردة الخلات فإن جانباً من زمرة الكربوكسيلات تكون مغطاة (محبوبة) بزمرة المتيل .

قد يسهل المتبادل أحياناً عملية الحلحلة جاعلاً المركب بذلك أكثر حموضة .  
فلحمض الساليسيليك  $pK_a$  2.98 بينما تبلغ قيمة  $pK_a$  لحمض البنزويك 4.20 وتري المقارنة مع مركبات أخرى أن ازدياد الحموضة يعود غالباً الى تشكيل الهدروكسيل في الموضع أورثو لروابط هيدروجينية ضمن جزيئية مع شرسبة الكربوكسيلات .  
حيث تسلك زمرة OH سلوكاً مشابهاً لجزيئية المحل .



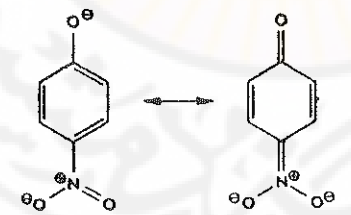
Salicylate ion.

### شاردة الساليسيلات

فالزمر القطبية يمكن أن تسهل تشكل الشرسبة بفعل تأثيراتها الجاذبة للالكترونات ، وهكذا فإن حمض ثلاثي فلور العنبر أكثر حموضة من حمض العنبر ويعود هذا جزئياً الى انزياح الالكترونات على طول الرابطة ، مما يؤدي الى انزياح عام للالكترونات نحو ذرات الفلور مما يجعل الاكسجين فقيراً إلكترونياً بحيث يصبح قادراً على استيعاب شحنة سالبة . وإضافة الى هذا العامل يوجد تأثير متبادل هام يدعى بتأثير الحقل . إذ أنه يمكن حلحلة شحنة سالبة بتقريب شاردة مشحونة إيجابياً منها ، أو بتوجيه ثنائية قطب جزيء المحل بحيث تكون النهاية الموجبة لثنائية القطب قريبة من الشحنة السالبة . إن تأثير الحقل هو مثال ضمن جزيئي على ظاهرة ثنائية القطب . فثنائية القطب كربون - فلور تكون موجهة بحيث تكون فيه نهايتها الموجبة قريبة من شاردة الكربوكسيلات ، وان التأثير المتبادل بين ثنائية القطب والشحنة يسهم في ثبات الشاردة . ومثل تأثيرات الحقل

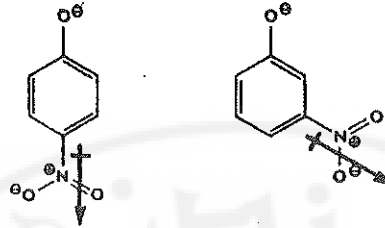
هذه للزمر القطبية شائعة تماماً ، ويمكن ملاحظة مثال آخر في مشتقات نترو الفينول حيث نجد أن  $pK_a$  لبارا نترو الفينول 7.14 وليميتا نترو الفينول 8.35 أي أن المركبين أكثر حموضة من الفينول نفسه حيث تبلغ قيمة  $pK_a$  له 9.95 . في حالة شاردة بارانترو الفينوكسيد توجد صيغة طينية هامة تكون فيها الشحنة السالبة متوضعة على زمرة النترو . أما في حالة ميتا نترو الفينول فلا يمكن حدوث ذلك ويعود استقرار الشاردة الى الفعل المتبادل بين الشحنة السالبة مع ثنائية القطب . وان مثل هذا الفعل المتبادل يلعب بعض الدور أيضاً في ثبات شاردة بارا نترو الفينوكسيد .

إن الأثر التحريضي وتأثيرات الحقل تلعب دوراً أيضاً في بعض الجمل التي درست على أساس نظرية الطين ، وهكذا يجب توقع وجود تأثيرات قطبية في مركبات الكربونيل والنترو . يعزى انخفاض أساسية الانيلين بالنسبة لمثيل الأمين (والذي يتوافق مع ارتفاع حموضة شاردة الانيلينيوم بالنسبة لشاردة مثيل الامونيوم) جزئياً الى كون زمر الفينيل تبدي فعلاً تحريضياً جاذباً للالكترونات بالمقارنة مع زمر المثيل ، ويعود ذلك الى الاختلاف في كهربية المحطات المستخدمة في تشكيل الروابط (المحط  $sp^2$  في زمرة الفينيل أكثر كهربية من  $sp^3$  في زمرة المثيل) .



Conjugative stabilization of *p*-nitrophenoxide ion.

الاستقرار الترافقي لشاردة بارا - نترو الفينوكسيد

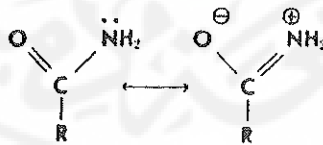


Ion-dipole interaction in *p*- and *m*-nitrophenoxide ions.

الفعل المتبادل (ثنائي قطب - شاردة) في شوارد *p*- و *m*- نetro الفنووكسيد

وقد يكون لكهرسلبية المحطات الرابطة تأثيراً مباشراً في الحموضة ، فالفحوم الهيدروجينية الاستيلينية الحقيقية الطرفية هي حموض لأن الرابطة  $\sigma$  (C-H) تتضمن محطاً كربونياً تهجينه  $sp$  ويستوعب المحط  $sp$  هذا زوجاً إلكترونياً أي شحنة سالبة نتيجة لانخفاض طاقة المحط  $s$  ، ونجد في HCN تأثيراً مماثلاً يضاف إليه الفعل التحريضي للأزوت . إن كهرسلبية المحطات  $sp^2$  تزيد من زلوقية الهيدروجينات الاتيلينية ، وكذلك يعود سبب كون البيريدين أساساً أضعف من متيل الأمين بصورة أساسية الى وجود الثنائية الالكترونية الحرة على الأزوت في البيريدين في محط  $sp^2$  .

وعلى الرغم من أننا درسنا ضمناً العوامل التي تؤثر في قوة الأسس وذلك عند مناقشة قوة الحموض ، فإننا يجب أن نشير الى بعض النقاط الخاصة . فالأميدات هي أقل أساسية كثيراً من الامينات . فبرتنه أزوت أميد ما تتداخل مع الطنين الأميدي .

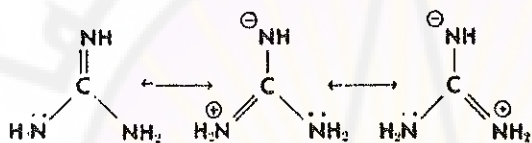


Amide resonance

الطنين الأميدي

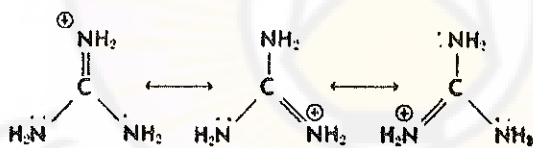
غير أنه وبسبب هذا الطين فإن أميداً ما يمكن أن يبرتن عند الاكسجين في وسط حمضي قوي ، ويكون الأميد المبرتن هذا أشد استقراراً بالطين حيث توجد له صيغتان طينيتان لا يحدث فيها فصل للشحنات .

يجب أن يكون واضحاً أن مناقشاتنا حول الطين غير ملائمة للتنبؤ عما إذا كان هذا الطين الذي يتداخل مع الطين الأميدي سيكون أسهل أو أصعب من برتنة الامين البسيط حيث أن التفاعلين غير مرتبطين ببعضهما وليسا قابلين للمقارنة . وتقابلنا المشكلة نفسها في الغوانيديين ، فبرتنة زمرة أمينية فيه يمكن أن تتداخل



Resonance in guanidine

الطين في الغوانيديين



Resonance in guanidinium ion

الطين في شاردة الغوانيدينيوم

مع الطين في الغوانيديين ، ولكن البرتنة تحدث في الواقع على الآزوت الايسيني معطية شاردة موجبة شديدة الثبات ، وبالتالي فإن الغوانيديين يعد أساساً قوياً جداً .

## الفصل الثاني

### المطرية والقاعدة $4n + 2$

#### AROMATICITY AND THE $4n + 2$ RULE

يعد البنزن مركباً عطرياً بسبب الترافق الحلقي الذي يضمني عليه استقراراً كبيراً . ( للأسباب التي درسناها من وجهة نظر الميزوميرية والمحطات الجزيئية ) وتعني العطرية Aromaticity الثبات الخاص الناتج عن الترافق الحلقي . وقد تستعمل أحياناً تعاريف أخرى للعطرية تشد الانتباه الى بعض الخواص الأخرى المميزة للبنزن وأقرانه . وسيكون مفهوم العطرية في هذا الكتاب مقصوراً على استقرار الجزيء بواسطة الترافق فقط . أي ستركز الدراسة على الاستقرار الناجم عن الترافق الحلقي .

تعد المشتقات المستبدلة المختلفة للبنزن كالفنول مثلاً ، مركبات عطرية أيضاً لاحتوائها على نواة بنزنية . وهناك جمل عطرية أخرى ، كمشتقات النفثالن ، والانتراسن ، والفناترن ، وتحوي جميعها جمللاً عطرية أخرى ، ولكنها مرتبطة بالبنزن حيث أنها مؤلفة من عدة نوى بنزنية ملتحمة ، وتوجد كذلك مركبات عطرية أخرى تحتوي على أقران البنزن الآزوتية كحلقات البيريدين ، والبيريدين ، أو الملتحمة بنوى عطرية أخرى ، ومرة أخرى فإن هذه المشتقات لا تشمل سوى توسع بسيط في مفهوم العطرية .

ونجد أنفسنا في وضع مختلف قليلاً في حالة النوى العطرية للفوران والبيرول

والتيوفين ، وجمل أخرى كالأوكسازول ، والايמידازول ، والتيازول .



Furan

الفوران



Pyrrole

البيرول



Thiophene

التيوفين



Oxazole

الأوكسازول



Imidazole

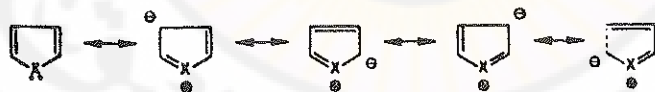
الايמידازول



Thiazole

التيازول

إن طاقة الطنين ( الاستقرار بالطنين ) المحددة انطلاقاً من حرارات الاحتراق هي 16 حرة/مول من أجل الفوران و 21 حرة/مول من أجل البيرول و 28 حرة/مول من أجل الثيوفين ، وهكذا فالجمل الثلاث هي شديدة الاستقرار بالطنين ، ولكن ليس بقدر استقرار البنزن نفسه ، ويمزى هذا الاستقرار من وجهة النظر الطنينية الى إسهام سلسلة من الصيغ ذات الشحنات المنفصلة .



Resonance forms for the five-membered heterocycles.

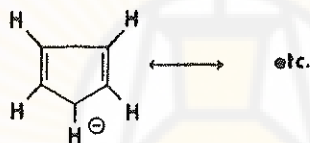
الصيغ الطنينية للحلقات غير المتجانسة الخماسية

يمكن تفسير كون البيرول أكثر عطرية من الفوران بأن الصيغ الطنينية للبيرول والحاوية شحنة موجبة متوضعة على الآزوت تكون ذات إسهام أكثر أهمية من تلك

التي في الفوران والتي تكون فيها هذه الشحنة متوضعة على الاكسيجن الذي هو أكثر سلبية من الآزوت أما الثيوفين فيكون أشد استقراراً ويعزى هذا عادة خلافاً لما هو في ذرات الكربون والاكسيجن والآزوت الى أن ذرات الكبريت تستوعب أكثر من ثمانية الكترونات في طبقتها التكافؤية ، حيث يمكنها وضع الالكترونات الإضافية في المحطات 3 d الشاغرة . وهكذا يمكن كتابة صيغة طنينية إضافية للثيوفين تستطيع فيها ذرة الكبريت توسيع طبقتها التكافؤية لتستوعب عشرة الكترونات .

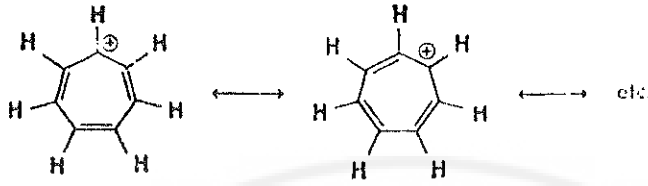


تعد شرسبة البنتادينيل جملة عطرية مشابهة للحلقات المتغايرة السابقة .



وليس من السهل تحديد طاقة طنين هذه الشرسبة اعتماداً على حرارة الهدرجة أو الاحتراق ولكن يمكن تقديرها انطلاقاً من قيمة pKa لحلقي البنتادين والتي تساوي 20 تقريباً . وبما أن تغير pKa بمقدار وحدة واحدة من pKa يوافق تغيراً في الطاقة مقداره 1.4 حرة/مول فإن الفرق بين حموضة حلقي البنتادين والمثان يشير الى الثبات الطيني الكبير لشرسبة حلقي البنتادينيل .

تشكل شرجبة حلقي الهبتاترينيل والتي تدعى غالباً : « شاردة تروبيليوم » جملة عطرية هامة أخرى .



إن أفضل معيار للعطرية هنا أيضاً هو قيمة  $pK_a$  • فشاردة الكربونيوم يمكن أن تتفاعل عكوسياً مع الماء لتعطي الغول الموافق وفق التفاعل المتوازن التالي :



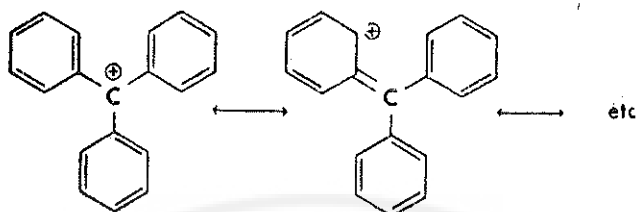
$$1 = \frac{[R^+]}{[ROH]} \quad \text{عندما} \quad pK_{R^+} = pH$$

يمكن تعريف ال  $pK$  لهذا التفاعل مرة أخرى على أنه اللوغاريتم السالب لثابت التوازن • وللدلالة على أنه يشير إلى شاردة الكربونيوم يرمز لهذا الثابت عادة بـ  $pK_{R^+}$  ولكن هنا أيضاً يصبح مساوياً ال  $pH$  عندما تكون شاردة الكربونيوم نصف

معتدلة • وهكذا فإن  $pK_{R^+}$  مشابه جداً لـ  $pK_a$  • إن قيمة  $pK_{R^+}$  لشاردة

التروبيليوم المساوية 4.7 تدل على أن شاردة الكربونيوم شديدة الثبات حتى في المحلول المائي ، ولا تتحول إلى غول إلا عندما تكون  $pH$  أعلى من 4.7 أي عندما يكون المحلول معتدلاً • تكون شاردة الكربونيوم غير المترافقة فعالة جداً تجاه الماء • وحتى شرجة ثلاثي فينيل المتيل والتي تكون فيها الشحنة الموجبة مترافقة مع ثلاث نوى بنزنية يكون لها  $pK_{R^+}$  مساوياً 6.63 — فهي إذن ثباتاً بكثير من شاردة

التروبيليوم ولا يمكن أن توجد إلا في محاليل الحموض القوية جداً •

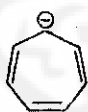


Triphenylmethyl cation,  $pK_{R^+} = -6.6$

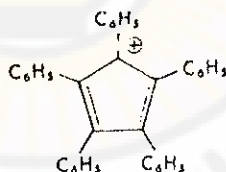
شرجبة ثلاثي فنييل المتيل ،  $pK_{R^+} = -6.6$

يظهر من هذه الأمثلة أن الجملة الحلقية تكون عطرية إذا كانت الالكترونات غير متوضعة بحيث أن عدداً من الصيغ الطينية تسهم في البنية الحقيقية . يلاحظ أن هذا الشرط غير متوافر في حالة شاردة حلقي الهبتاترينيل والتي هي ذات استقرار ضعيف جداً ولم تحضر إلا حديثاً . ونجد عدم الاستقرار هذا في شرجبة حلقي البنتادينيل ، حتى أنه غير ممكن تحضيرها على الرغم من أن عدداً من مشتقاتها معروف . تبلغ قيمة  $pK_{R^+}$  لشرجبة خماسي فنييل حلقي البنتادينيل 16 - تقريباً ،

وهي تشير الى عدم استقرار شديد وأن الشرجبة لا يمكن أن تتواجد إلا في الحموض التي هي أقوى من حمض الكبريت المركز .



Nonaromatic systems



Pentaphenylcyclopentadienyl cation,  
 $pK_{R^+} = -16$

جمل غير عطرية

شرجبة خماسي فنييل حلقي البنتادينيل

$pK_{R^+} = -16$

فكيف يمكن إذن تفسير الظاهرة التالية ؟ ان الشرسبة الحلقية المؤلفة من خمس ذرات كربون والشرجة الحلقية المؤلفة من سبع ذرات كربون تكون عطرية بينما تصبح جملاً غير مستقرة إذا غيرنا شحناتها . يوجد اقتراح قديم يشد الانتباه الى أن جميع الجمل العطرية تمتلك ستة إلكترونات -  $\pi$  آخذين بعين الاعتبار أن المركبات العطرية ذات النوى المتكاثفة تعد كامتدادات بسيطة للجمل وحيدة الحلقة . وهكذا فقد عبّر عن فكرة « السداسية العطرية » من الإلكترونات -  $\pi$  بأن لها صفات خاصة . وهذه الفرضية تفسر سبب كون حلقي الاوكنترايين غير عطري ، ومن المعروف أن هذا المركب غير مستوٍ ويبدو مستغرباً أن لا يفضل اتخاذ امثالٍ مستوٍ بغية الحصول على الثبات العطري ، ولكنه يتضمن ثمانية إلكترونات  $\pi$  ، ولذلك فإنه وفقاً لمسلمة السداسية العطرية من غير المتوقع أن يكون عطرياً حتى ولو كان مستوياً .



Cyclooctatetraene, nonaromatic and nonplanar

حلقي الاوكنترايين ، جزيء ليس عطرياً وغير مستوٍ

ويمكن على أساس هذه الفرضية تفسير البراهين القاطعة التي تم التوصل إليها في الوقت الحاضر حول عدم الثبات الشديد لحلقي البوتادين القادر على التواجد لفترة قصيرة جداً . ويمكن الاعتقاد أنه يمكن لهذا المركب الاستقرار على حساب الطنين ، طالما توجد له صيغتان طنينيتان ممكنتان من صيغ كيكولية كما في البنزن .

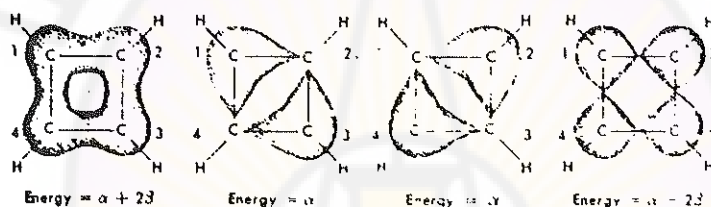


Resonance forms for cyclobutadiene, a nonaromatic system

البنى الطنينية لجزيء حلقي البوتادين غير العطري

غير أن حلقي البوتادين لا يملك إلا أربعة إلكترونات  $\pi$  بدلاً من السادسة الإلكترونية السحرية .

لا تسمح نظرية الروابط التكافؤية بتفسير لماذا تتطلب العطرية سداسية الكترونية . ويمكن على أساس وصف حلقي البوتادين بالاستعانة بنظرية المدارات الجزيئية فهم لماذا تكون خواص هذا المركب شديدة الاختلاف عن البنزن . إن الإلكترونات  $\pi$  الأربعة لحلقي البوتادين يمكن أن تشغل المحطات الجزيئية الأربعة كما هو واضح في الشكل التالي .



الطاقة  $2\beta + \alpha$  الطاقة  $\alpha =$  الطاقة  $\alpha =$  الطاقة  $2\beta - \alpha =$

$\Psi_1$

$\Psi_2$

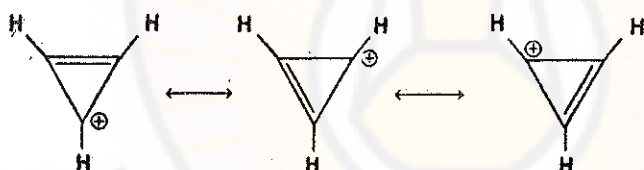
$\Psi_3$

$\Psi_4$

لقد رسمت المحطات الجزيئية الأربعة ، وعلى الرغم من وجود الإلكترونات  $\pi$  الأربعة فإن المحط ذا الطاقة الأعلى لن يشغل . يقوم إلكترونان بملاء المحط الجزيئي  $\Psi_1$  أما الإلكترونان الباقيان فيذهبان بشكل انفرادي الى  $\Psi_3$  و  $\Psi_4$  . وهكذا فإن الطاقة الكلية للإلكترونات الأربعة تساوي  $4\alpha + 4\beta$  . هذه الطاقة تساوي أيضاً من أجل رابطتين مزدوجتين معزولتين  $4\alpha + 4\beta$  أي أنه ليس لحلقي البوتادين أية طاقة طين . وهذه الحقيقة تفسر بصورة أكيدة لماذا هو غير عطري ، إلا أن هناك عوامل أخرى يفترض أن تكون مسؤولة أيضاً عن عدم استقراره .

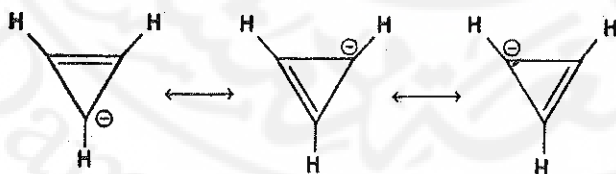
من المؤسف أن هذه النتيجة تعتمد كلياً على حقيقة أن الحساب الكمي

للمحطات الجزيئية يسمح بتوقع الطاقات المشار إليها لكل محط ، ولذلك فمن الضروري أن نكون على دراية بميكانيك الكم لفهم هذه الحسابات . فعندما نحري مثل هذه الحسابات من أجل عدد من الجمل المترافقة ، تظهر فائدة هذه الحسابات في توقع أن جملاً أحادية الحلقة ذات أربعة إلكترونات مثل حلقي البوتادين أو شرجية حلقي البنتادينيل تكون ضعيفة الثبات أو عديمة الثبات بالتراشق . وعلى النقيض من ذلك فإنه يمكن توقع أن جملاً ذات ستة إلكترونات مثل  $\pi$  - شرسبة حلقي البنتادينيل أو البنزن أو شاردة الترويلليوم تكون شديدة الثبات . وهكذا فإن الأثر « السحري » المرتبط بالسداسية الالكترونية يمكن توقعه في ضوء نظرية المحطات الجزيئية . ومن المدهش أن نلاحظ أن السداسية الالكترونية ليست العدد السحري الوحيد الذي يمكن على أساسه توقع ظهور العطرية ، فالحسابات تدل على أن شرجية حلقي البروبنيل والذي هو جملة حلقية مترافقة ذات إلكترونين ، يجب أن تكون جملة عطرية على عكس قرينتها ذات الإلكترونات  $\pi$  - الأربعة وهي شرسبة حلقي البروبنيل غير العطرية .



Cyclopropenyl cation, a two  $\pi$  electron aromatic system

شرجية حلقي البروبنيل ، جملة عطرية ذات إلكترونين  $\pi$  +

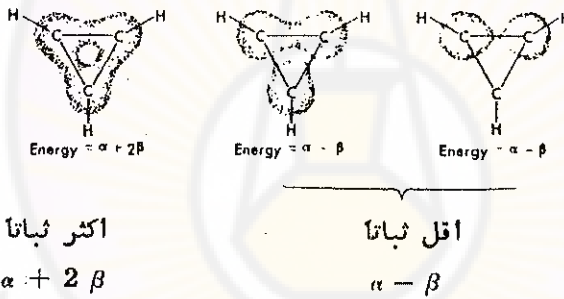


Cyclopropenyl anion, a four  $\pi$  electron nonaromatic system

شرسبة حلقي البروبنيل ، جملة ليست عطرية حاوية أربعة إلكترونات  $\pi$  -

ويمكن بسهولة فهم هذه النتيجة إذا ما تأملنا ثبات محطات حلقي البروبيل المتوقعة وفق طريقة المحطات الجزيئية . فعند التراكم الجانبي للمحطات الذرية الثلاثة  $p_z$  لذرات كربون الحلقة تتشكل ثلاثة محطات جزيئية .

يوجد في شرجة حلقي البروبيل الكترونان يشغلان المحط الجزيئي ذا الطاقة الأخفض . إن الطاقة الكلية للالكترونات  $\pi$  هي  $2\alpha + 4\beta$  أما طاقة الجملة غير المترافقة فإن طاقتها تساوي  $2\alpha + 2\beta$  ( طاقة الكتروني رابطة مزدوجة عادية ) . وهكذا فإن طاقة استقرار شرجة حلقي البروبيل بالطنين تساوي  $2\beta$  كما هي الحال في البنزن . أما في شرسبة حلقي البروبيل فإنه يتوضع الكترونان إضافيان

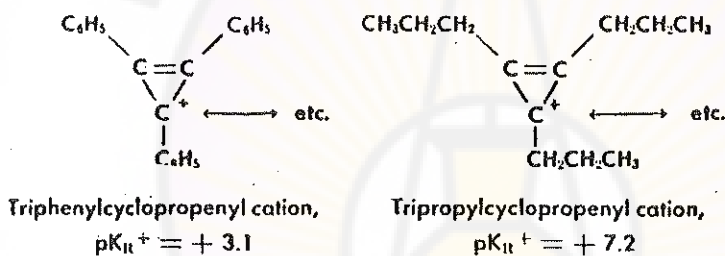


المحطات الجزيئية الثلاثة لجملة حلقي البروبيل

في المحطين الجزيئيين التاليين . ولأن طاقة كلاً من المحطين متساوية ، فإن كلاً من المحطات الجزيئية سيُشغل بالكترون وحيد ، أي أنها ستكون نصف ممثلة كما في حالة حلقي البوتادين . وهكذا فإن الطاقة الكلية للالكترونات  $\pi$  من أجل الشرسبة ستكون مساوية إذن  $4\alpha + 2\beta$  من أجل رابطة مزدوجة معزولة و  $1\alpha$  من أجل الكترون وحيد يشغل  $p$  المعزول) . وهكذا يتضح بأن شرسبة حلقي البروبيل لا تملك طاقة طنينية إضافية فهي إذن غير عطرية .

وقد تم التأكد من هذه التوقعات ، وعرف عدد كبير من المشتقات الثابتة لشرجة حلقي البروبنيل ، أما المركب نفسه فقد حضر حديثاً . وهكذا فإن قيمة  $pK_{R^+}$  لشرجة ثلاثي فينيل حلقي البروبنيل تساوي 3.1 + بينما تبلغ قيمة  $pK_{R^+}$

لثلاثي بروبيل حلقي البروبنيل 7.2 + ، وهكذا فإن هذا الأخير ثابت حتى في الماء المعتدل  $pH = 7$  . وهي تعد الشرجة الأكثر ثباتاً بين شرجيات الفحوم الهيدروجينية المعروفة حتى الآن . ووفقاً لهذه التوقعات فقد وجد أن شرسبة حلقي البروبنيل غير عطرية ، وهي غير مستقرة بحيث أنه لم يتم عزل أي من مشتقاتها ، على الرغم من أنه قد أمكن الكشف عنها على شكل مركبات وسطية غير ثابتة . وفي الحقيقة فإن المعطيات التجريبية تشير الى أن شرسبة حلقي البروبنيل ليست عطرية أي أنها ليست مستقرة بالطين .



وكذلك فإن التجربة تؤكد تماماً التوقعات النظرية عن إمكان وجود جمل عطرية حاوية الكترولونات -  $\pi$  لا يساوي عددها ستة الكترولونات  $\pi$  ( السداسية الالكترونية ) .

عند إجراء حسابات وفق طريقة المحطات الجزيئية على مركبات مختلفة من الممكن أن تكون عطرية بسا فيها جمل ليست معروفة بعد . إن خاصية العطرية يمكن أن تتصف بها جمل أحادية الحلقة حاوية 2 أو 6 أو 10 أو 14 أو 18 ... الخ من الكترولونات  $\pi$  . وهذه الأرقام تعطى عادة بالصيغة  $4n + 2$  حيث تأخذ  $n$  القيم 0 و 1 و 2 ... وقد أطلق على هذه العلاقة « قاعدة  $4n + 2$  » أو قاعدة هيوكل Hückel's rule تقديراً لمؤلفها .

فإذا افترضنا الحالة التي يكون فيها  $n = 2$  أي حالة الجمل الحلقية العطرية الحاوية 10 الكترولونات -  $\pi$  ، فإن المثال الواضح على هذه الحالة هو الديكابنتاين .

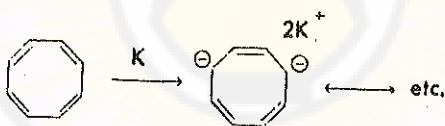
غير أن الحلقة المشارية الحاوية خمس روابط مزدوجة في الوضع المقرون والتي تكون غير متوضعة وتشكل جملة عطرية يجب أن تكون زواياها الداخلية مساوية  $144^\circ$  ، بينما تكون قيمة الزاوية النظامية عند الرابطة المزدوجة مساوية  $120^\circ$  ، ولذلك يكون في الحلقة بعض التوتر الذي يمكن أن لا يكون كبيراً . يخفي التوتر الزاوي إذا وجدت في الحلقة رابطتان مزدوجتان في موضع مفروق بالنسبة لبعضهما، غير أنه يظهر في هذه الحالة عوائق فراغية ملموسة نتيجة لتدافع ذرات الهيدروجين في وسط الحلقة . ولم يحضر حتى العام 1968 أي من هذه الجمل . من ناحية أخرى



Two possible cyclodecapentanes.

صيغتان ممكنتان لحلقي الديكابنتاين

توجد جملتان بسيطتان تملكان 10 إلكترونات - π وهما الآن معروفتان ويبدو أنهما عطريتان . وإحداهما هي الشرسبة الثنائية لحلقي أوكنتراينيل حيث أن العطرية وحدها قادرة على تفسير سهولة وضع شحنتين سالبتين على الحلقة نفسها .



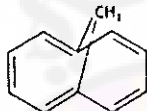
أما الجملة الأخرى فهي شرسبة حلقي نوناتراينيل الذي يعد جملة لامتوضعة مستقرة .



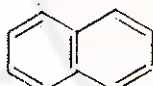
Cyclononatetraenyl anion

شرسبة حلقي نوناتراينيل

وقد خضر فوغل بعض الجمل بعشرة الكترونات ، وعلى الرغم من أن هذه المركبات ليست أحادية الحلقة ( لوجود جسر ) فإن الالكترونات  $\pi$  - قد بقيت على محيط الجملة وأن هذه المركبات هي عطرية وفق المعايير المطيافية والكيميائية .  
يجب ملاحظة أن النفثالين يمتلك 10 الكترونات  $\pi$  - كما في الأزولين . غير أن هذه

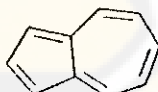


المركبات العطرية لا تخضع للقاعدة  $4n + 2$  مباشرة ، التي وصفت من الجمل أحادية الحلقة . إلا أن النمط نفسه من الحساب وفق طريقة المحطات الجزيئية الذي أدى الى القاعدة  $4n + 2$  يمكن أن يطبق على الجمل متعددة الحلقات التي يمكن إثبات عطريتها عن طريق نظرية المحطات الجزيئية أيضاً .



Naphthalene

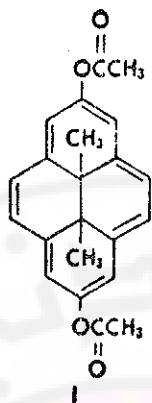
النفثالين



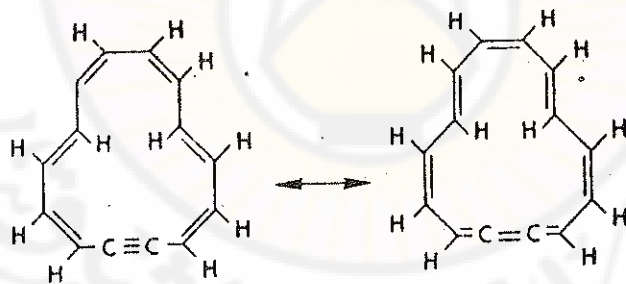
Azulene

الأزولين

إن المركب I غير المألوف يعد مثلاً على جملة ذات 14 الكترونات  $\pi$  - . إن هذا المركب متعدد الحلقات وعلى الرغم من ذلك فإن قاعدة هيوكل تبقى صالحة للتطبيق ، ذلك أن جملة الالكترونات  $\pi$  - هي جملة أحادية الحلقة ، يتواجد فيها الأربعة عشر الكترونات  $\pi$  - في محيط حلقة ذات أربعة عشر ضلعاً .

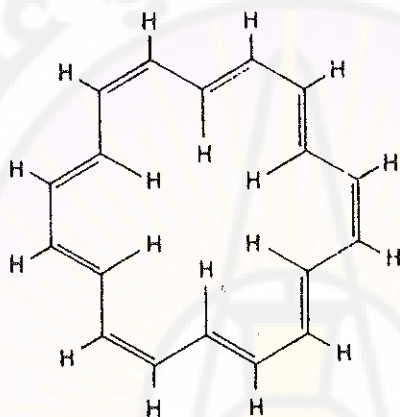


ويشكل المركب II مثالا آخر على جملة ذات 14 الكترونا ، وهو مركب يتضمن 6 روابط مزدوجة ، ورابطة ثلاثية واحدة ، والرابطة الثلاثية تملك طبعا أربعة الكترونات ، اثنين منها فقط يشاركان في جملة الالكترونات - غير المتوضعة ، أما الالكترونات الأخران فإنهما يشكلان رابطة متوضعة ضمن مستوي الحلقة . وهذا المركب يستجيب لقاعدة هيوكل وخواصه تظهر عطريته .



وهذا المركب هو أحد الحلقات الضخمة ذات الروابط المزدوجة والثلاثية ( وهي المركبات التي تحوي في الوقت نفسه روابط مزدوجة وروابط ثلاثية ) ،

والتي اصطنعها سوندهايمر ومساعدوه . ومن هذه المركبات حلقة ذات ثماني عشرة ذرة كربونية تتضمن تسع روابط مزدوجة وقد دعاها سوندهايمر بالأنولن - 18 وحلقة ذات 30 ذرة كربونية ( الأنولن - 30 ) ويستجيب هذان المركبان لقاعدة هيوكل . وهناك دلائل على أن الأنولن - 18 عطري إلا أن الأنولن - 30 فهو على العكس من ذلك غير ثابت . ومن الممكن نظرياً بيان سبب فعاليته الشديدة . وربما يقترح هذا وجود حدود لإمكان تطبيق قاعدة هيوكل من أجل قيم  $n$  الأكبر .



Cyclooctadecanonaene, an 18 - electron aromatic system.

حلقي اوكتاديكانوناين ، وهي جملة عطرية ذات 18 - إلكترونات .

## الفصل الثالث

### آليات التفاعلات وسرعاتها

#### REACTION MECHANISM AND REACTION RATES

3 \_ 1 تصنيف التفاعلات العضوية Classes of Organic Reactions :

يمكن تصنيف التفاعلات العضوية الى أربع فئات :

1 \_ الاستبدال ( يدعى أحياناً بالإزاحة ) .

2 \_ الضم .

3 \_ الحذف .

4 \_ إعادات الترتيب .

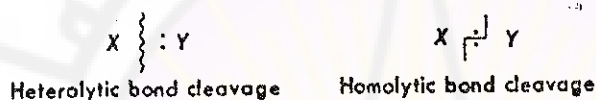
في بعض الحالات ، يمكن لتفاعل معقد أن ينتمي الى أكثر من فئة ، ولكن كل مرحلة من المراحل المتعاقبة المكونة للتفاعل المعقد يمكن أن تصنف ضمن واحدة من الفئات المذكورة .

إن معنى العبارات واضح . وهكذا فتفاعل استبدال نموذجي هو تحول البنزن الى بروم البنزن . فالبروم يستبدل بالهدرجن ، وضم البروم الى رابطة مزدوجة وحذف  $\text{HBr}$  لتشكيل رابطة مزدوجة تشكل أمثلة عن الفئتين الثانية

والثالثة • بينما تشكل أنولة كيتون مثلاً بسيطاً على اعادة الترتيب ( نقول إن هناك اعادة ترتيب في حال حدوث تغير ما في مواضع الذرات ضمن الجزيء ) •

تسمح هذه التصنيفات بوصف التفاعلات ، لكنها لا تتضمن أية معرفة بالآلية •

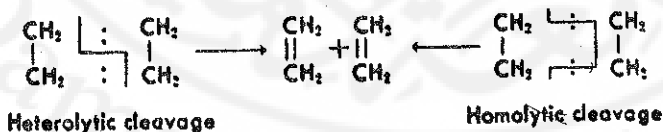
يمكن تصنيف التفاعلات أيضاً الى تفاعلات الضم المتغاير وتفاعلات الفصم المتجانس وهذا يشير الى أن انفصام الرابطة يكون غير متناظر إذا بقي الكترون الرابطة عند إحدى ذرتي الرابطة ويكون متجانساً إذا بقي الكترون واحد عند كل ذرة •



انفصام متغاير للرابطة

انفصام متجانس للرابطة

تدعى تفاعلات الانفصام المتغاير أحياناً بالتفاعلات الشاردية • بينما تدعى تفاعلات الانفصام المتجانس بالتفاعلات الجذرية الحرة • إن غالبية التفاعلات العضوية التي سندرسها هنا هي شاردية • أما التفاعلات الجذرية فستناقش في الفصل الثاني عشر • تفترض طريقة التصنيف هذه معرفة متقدمة نوعاً ما في الآليات • وفي بعض الحالات ليس ممكناً أن نقرر فوراً ما إذا كان التفاعل انفصاماً متجانساً أو متغايراً • وهكذا ففي التفكك الحراري لحلقي البوتان الى اثيلين تتحطم رابطتان • ويمكن تصور إحدى الآليتين المتجانسة أو المتغايرة •

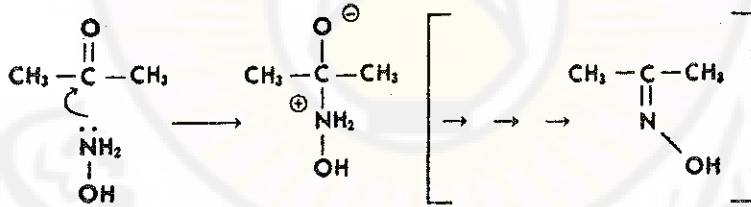


انفصام غير متجانس

انفصام متجانس

إن ناتج التفاعل لا يعطي أي دليل عن الطريق الذي سلكه التفاعل ، وحيث أنه لا توجد طريقة لوسم الإلكترونات ومعرفة المصير الذي آلت إليه ، فإن تفاعلات كهذه تدعى أحياناً ( تفاعلات بدون آلية ) . وهي نظرة متشائمة قليلاً كما سنرى في الفصل السابع .

وهناك تصنيف آخر لا يستخدم إلا في حالة التفاعلات الشاردية . ويعتمد على طريقة وصف الكاشف . ووفقاً لتعريف لويس فإن الأساس هو عبارة عن نوع ( قسيمة ) Species يحمل زوجاً من الإلكترونات الحرة ، بينما يعد الحمض نوعاً ( قسيمة ) يمكن أن يرتبط مع مثل هذه الثنائية الإلكترونية . وبالتالي فإن حمض لويس شغوف بالإلكترونات بينما أساس لويس باحث عن النوى . وبما أن العبارات « حمضاً » و « أساساً » ذات معان خاصة فإننا نقول عادة إن الكواشف التي تهاجم الكربون هي إما تكليوفيلات أو الكتروفيلات وذلك وفقاً لطبيعة الكواشف التي هي مانحة للإلكترونات أو قابلة لها في التفاعلات المعتبرة . وتصنف التفاعلات إذن وفقاً لنوع الكاشف الداخلة في التفاعل . فمثلاً يحدث ضم نكليوفيلي إلى زمرة كربونيل يتم في مرحلة من مراحل تشكل الأوكسيم .

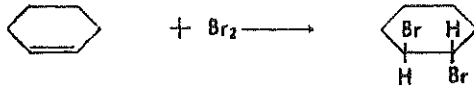


تجدر الإشارة إلى أنه في الترسيم السابقة تشير الأسهم المنحنية إلى انتقال الثنائية الإلكترونية . وتستعمل هذه الأسهم دائماً للإشارة إلى انتقال الإلكترونات . إن الذرات التي ترتبط بالثنائية ستتبع اتجاه الأسهم طبعاً ، وهذه المفاهيم مفيدة جداً في تتبع مصير الزوج الإلكتروني ، ولفت النظر إلى الخاصية الإلكترونية أو النكليوفيلية لكل مرحلة ، وسوف تستخدم باستمرار في هذا الكتاب .

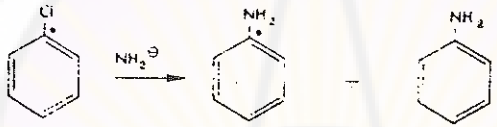
لوصف آلية تفاعل حقيقي يجب معرفة الكثير من التفاصيل ، غير المتضمنة في التصنيفات السابقة . فالآلية هي الطريق المفصل الذي يسلكه التفاعل ، ولمعرفته يتعين تحديد الوضع الدقيق لكل الذرات التي تدخل التفاعل سواء أكانت جزيئات المحل ، أم الجزيئات المتفاعلة أثناء تقدم التفاعل . ويتعين أيضاً معرفة طبيعة الأفعال المتبادلة أو الروابط بين هذه الذرات ، وطاقة الجملة في كل مرحلة والسرعات التي تتم بها مختلف التغيرات خلال سير التفاعل . وهذه المعلومات هي أكثر مما نعرفه حتى وقتنا هذا عن أي تفاعل ، ولذلك يسكننا تركيز الاهتمام على هدف ضيق من المسألة التي نحن بصددنا ، وهكذا فإننا نقوم ببداية جيدة نحو فهم آلية تفاعل ما إذا كانت لدينا فكرة عن جميع المركبات الوسيطة المتشكلة ، وإذا استطعنا تحديد الخطوات العريضة التي تجري وفقها كل مرحلة فردية من مراحل التفاعل الكلي . يمكن تحقيق مثل هذا الوصف العام عندما يكون معلوماً لدينا أي الذرات تهاجم الذرات الأخرى وما مدى السهولة التي يتم بها مثل هذا الهجوم وما هو نمط الروابط المتكونة خلال المراحل المختلفة من التفاعل . ومن الواضح في هذا الكتاب أنه حتى هذا الهدف المحدد الضيق لا يمكن تحقيقه بنجاح إلا في حالات قليلة جداً .

يمكن اعتماد آلية تفاعل ما عادة بعد استبعاد الآليات البديلة الممكنة وبعد التأكد من أن هذه الآلية المعتمدة تكون محققة لدى أي اختبار تخضع له . وفيما يلي بعض المعايير الهامة التي يلجأ إليها في تحقيق مثل هذه الاختبارات :

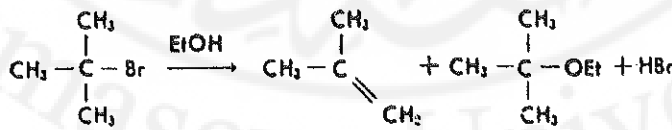
1) يجب على الآلية أن تفسر تشكل منتجات التفاعل . ويبدو هذا بديهياً ، ولكن هناك نقطة هامة وهي أن تحقيق مثل هذا الهدف مرتبط بضرورة تفسير هذه الآلية للكيمياء الفراغية للتفاعل ، وكذلك تفسير نتائج دراسة التفاعل باستخدام الوسم بالنظائر المشعة . وهكذا فإنه عند ضم البروم إلى حلقي الهكسن فإن ناتج التفاعل هو مفروق 1،2 - ثنائي بروم حلقي الهكسان . وان على الآلية المقترحة لهذا التفاعل أن تفسر الضم المفروق .



وعند معالجة كلور البنزن بأמיד البوتاسيوم يتكون الانيلين . إلا أنه ظهر أنه إذا كانت المادة الأولية المستخدمة موسومة بوساطة كربون مشع فإن مجموعة الأمينو في الانيلين لا تكون مرتبطة بذرة الكربون الموسوم فقط بل تكون أيضاً مرتبطة بذرة الكربون المجاور وذلك بنسبة 50% لكل منهما . وهذه النتيجة تجد تفسيراً لها بالآلية التي تحظى بالقبول في الوقت الحاضر ( الفصل الثامن ) .



( 2 ) إذا سلمنا بوجود مركب وسطي في سياق آلية ما فمن المرغوب فيه كشف المركب الوسطي بوسائل فيزيائية أو كيميائية . وفي كل الأحوال فإن المركب الوسطي المقترح يجب أن يعطي المنتجات التي يتم الحصول عليها إذا ما أدخل في الوسط المتفاعل خلال سير التفاعل . فإذا لم يكن الأمر كذلك وجب استبعاد الآلية المقترحة . وهكذا إذا ترك مزيج من بروم ثالثي البوتيل والاتانول فترة من الزمن فإنه يتشكل مزيج من ثالثي بوتيل انيل الايترو وايزو البوتيلين . إلا أن الايترو لا يتحول الى أوليفين في هذه الشروط ، والمكس بالمكس . ولذلك فإن الايترو لا يمكن أن يكون مركباً وسطياً في آلية تشكل الاوليفين .

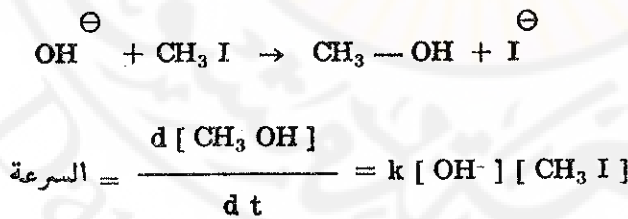


3 ) يجب على الآلية أن تفسر تأثير التغيير في شروط التفاعل . وهذا يتضمن التأثيرات في طبيعة المنتجات وفي سرعات التفاعل والنتيجة عن تغيير المحلات أو درجات الحرارة أو إضافة الوسطاء . وهذا يعني أيضاً أن الآلية يجب أن تفسر الفعاليات النسبية للمركبات المدروسة . ويعد هذا من أصعب الاختبارات التي يجب القيام بها للتأكد من صحة آلية ما ، وذلك لوجود عدد لا متناه من الطرائق المستخدمة في تغيير شروط التفاعل ، وسيوضح هذا المعيار بإسهاب في هذا الكتاب .

4 ) يجب أن تفسر الآلية حركية التفاعل . وهي حالة خاصة من المعيار 3 ولكنها تعد نقطة هامة .

### 3 - 3 الحركية Kinetics

تعتمد سرعة تفاعل ما بصورة عامة بشكل أو بآخر على تراكيز المواد الداخلة في التفاعل والوسيط . إن دراسة طبيعة هذه التبعية يشكل جانباً من الحركية الكيميائية . فمثلاً عند تفاعل شاردة الهيدروكسيل مع مركب يود الميثيل في محلول مائي ، أمكن البرهان على أن سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز كل مادة داخلة في التفاعل ( فإذا ضاعفنا تركيز إحدى هذه المواد تضاعفت السرعة ، وإذا ضاعفنا كلا التركيزين فإن سرعة التفاعل تتضاعف أربع مرات ... الخ ) . ويمكن التعبير عن هذه الحقيقة بالعلاقة البسيطة التالية :



يمكن أن يعبر عن سرعة تشكل المتانول على شكل تفاضل كما هو واضح أعلاه

وهذه السرعة متناسبة مع التراكيز  $[OH^-]$  و  $[CH_3I]$  ويدعى ثابت التناسب  $k$  بثابت السرعة . وتجدر الإشارة الى أن الثابت  $k$  لهذا التفاعل ليس رقماً دون أبعاد بل ان له أبعاد مقلوب الزمن ومقلوب التركيز بحيث أن الواحدات تكون متوازنة في طرفي المعادلة .

إن معادلة السرعة تصنف مرتبة التفاعل kinetic order . وهذا التفاعل هو من المرتبة الثانية ، حيث يتضمن الطرف الثاني من المعادلة جداء تركيزين ، وهو من المرتبة الأولى بالنسبة لـ  $OH^-$  ، حيث أن  $[OH^-]$  مرفوع الى القوة 1 .

وينبغي ملاحظة أن معادلات السرعة اشتقت تجريبياً . فسرعة تشكل المتانول ضمن حدود الخطأ التجريبي تبدو متناسبة مع تركيز  $OH^-$  وتركيز  $CH_3I$  . يعبر عن مرتبة التفاعل الحركية في هذه الحالة بمسار الآلية ثنائية الجزيء . bimolecular mechanism .



ووفقاً لهذه الآلية المقترحة فإن  $OH^-$  يزيح  $I^-$  من زمرة الميثيل ببساطة .

إن الفائدة الكبيرة من الحركية تنجم عن تطبيق قاعدة هامة تقول : إن مرتبة الحركية لأية مرحلة من مراحل تفاعل ما تكافئ جزئية هذه المرحلة . وهذا أمر منطقي إذ أن عدد الصدمات في واحدة الزمن بين الجزيئات A و B ينبغي أن تتعلق بتركيزيهما . وهذه القاعدة تعني أن كل آلية مفترضة تتضمن توقعات حركية يمكن التأكد منها . وهكذا فإن التفاعل الثنائي الجزيئي لـ  $OH^-$  مع  $CH_3I$  يجب أن يعطي حركية من المرتبة الثانية . إن الحركية من المرتبة الثانية الملاحظة تؤكد

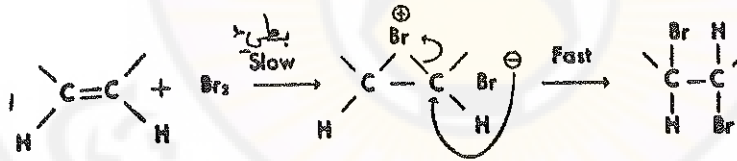
الآلية الثنائية الجزيئية البسيطة . غير أن هناك آليات أخرى يمكن أن تتصف بهذه الحركة أيضاً .

إن برومة حلقي الهكسن توضح ما سبق . إذ أن هذا التفاعل يمد حركياً من المرتبة الثانية .



$$\text{السرعة} = k [\text{حلقي الهكسن}] [\text{Br}_2]$$

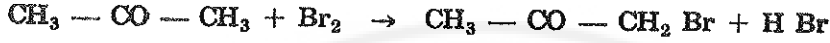
وهذه المعادلة يمكن أن توافق تفاعلاً ثنائي الجزيء يجري في مرحلة واحدة وهي الضم المباشر للبروم الى الرابطة المزدوجة . إلا أن تفاعلاً كهذا يجب أن يؤدي الى تكون مقرون ثنائي بروم حلقي الهكسان ، إلا أنه في الحقيقة يتكون مفروق ثنائي بروم حلقي الهكسان . وانطلاقاً من هذا التصور وتصورات أخرى ( الفصل السادس ) يتضح أن آلية التفاعل تتضمن مرحلتين .



المرحلة الثانية سريعة ، أما المرحلة الأولى فبطيئة . وتشكل ( عنق القارورة ) التي يجب أن يجتازها التفاعل . والمرحلة الأولى ثنائية الجزيء وذات حركية من المرتبة الثانية . فالحركية الكلية للتفاعل تتوافق مع سرعة المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، لكون سرعة التفاعل هي سرعة المرحلة الأكثر بطأً .

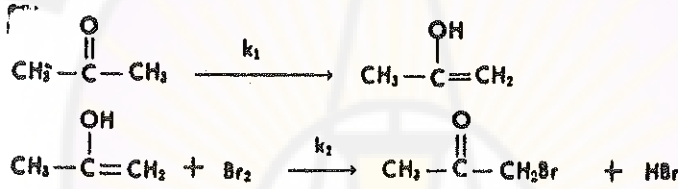
لنناقش الآن تفاعلاً آخر وهو برومة الاستون ، في محلول مائي عند pH ثابت ( انظر الفصل العاشر ) فقد وجد أنه عندما تكون كمية البروم المستخدمة كافية

فإن سرعة التفاعل تكون مستقلة عن تركيز البروم وتكون سرعة التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة للاستون .



$$\text{السرعة} = \frac{d \text{ (برومة الاستون)}}{d t} = k \text{ [ الاستون ]}$$

والآلية التالية تفسر هذه المعطيات التجريبية .



وكل مرحلة من مراحل التفاعل تتبع القاعدة التي تنص على أن مرتبة التفاعل تماثل جزيئته . وهكذا فسرعة تشكل الإنول من الاستون تكون من المرتبة الأولى بالنسبة للاستون ، بينما تكون سرعة برومة الانول من المرتبة الأولى بالنسبة للانول وكذلك بالنسبة للبروم . والآلية المقترحة يمكنها تفسير الحركية الملاحظة إذا فرضنا أن المرحلة الثانية سريعة جداً بالنسبة للمرحلة الأولى . فكل انول يتشكل سيتحول فوراً الى بروم الاستون مهما يكن تركيز البروم (إلا إذا كان تركيز البروم ضعيفاً جداً) ، وبالتالي فإن سرعة التفاعل الكلية لا تعتمد إلا على سرعة تشكل الانول . والمرحلة البطيئة في هذه الحالة هي الإنولة وهي المرحلة التي تحدد سرعة التفاعل ، أما المراحل اللاحقة التالية فلا تؤثر في حركية التفاعل الكلي لأن كل ما يجتاز عنق القارورة في المرحلة البطيئة يتحول فوراً الى المنتجات النهائية .

أما في حالة تراكيز البروم الضعيفة جداً فإنه يعبر عن سرعة التفاعل بعلاقة أخرى :

$$\frac{d [\text{بروم الاستون}]}{dt} = k [\text{الاستون}] [\text{Br}_2]$$

وسبب ذلك يعود الى كون إنولة الاستون يمكن أن يكون تفاعلاً عكوساً إذا لم يلتقط البروم الإنول بأجمعه في حال تشكله ، فالآلية تتضمن إذن توازناً عكوساً بين الاستون والإنول في حين تكون برومة الإنول المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، وهكذا يجب أن تكون سرعة التفاعل متناسبة مع تراكيز الإنول والبروم ،

$$\frac{d [\text{بروم الاستون}]}{dt} = k' [\text{إنول}] [\text{Br}_2]$$

إلا أنه من أجل تراكيز ضعيفة جداً من البروم نقترح تواجد الاستون والإنول معاً في توازن حقيقي ويعطى ثابت التوازن K بالعلاقة :

$$K = \frac{[\text{إنول}]}{[\text{الاستون}]} ; [\text{إنول}] = K [\text{الاستون}]$$

فإذا عوضنا تركيز الإنول في معادلة سرعة برومة الإنول نحصل على المعادلة (1) إذا افترضنا أن  $k = k' K$  ، وهكذا يصبح كل شيء واضحاً وصحيحاً حيث أن k ثابت تناسب يحدد تجريبياً ، ويمكن النظر إليه إذا أردنا كحاصل جداء ثابتين آخرين .

إن المثال الأخير الذي يري كيف يمكن للحركية الملاحظة أن تتغير إذا تغيرت

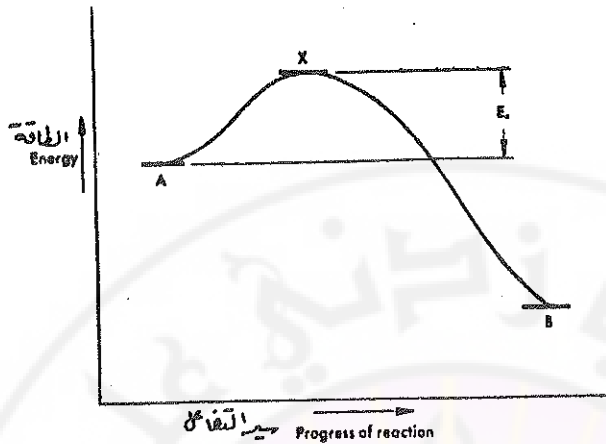
التراكيز تغيراً كبيراً يبين أيضاً الصعوبات التي قد تواجه أحياناً تفسير حركية التفاعل باستخدام الآليات . فالحركية كانت من المرتبة الأولى بالنسبة للاستون ولكن الإنول كان النوع ( القسيمة ) الذي تتضمنه المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . وبما أن الإنول كان في وضع توازن مع الاستون فإن تركيزه يتناسب مع تركيز الاستون ، وهكذا يقال إن الإنول مكافئ حركياً للاستون . ويمكن تفسير قانون السرعة الملاحظ عند استعمال تراكيز ضعيفة جداً من البروم كما لو أن الاستون أو الإنول هو الذي يتفاعل فعلاً . قد يحدث أحياناً أن تستطيع عدة آليات تفسير الحركية الملاحظة من أجل تفاعل ما ، وبخاصة عندما تكون هناك توازنات سريعة يتكون خلالها عدد من الأنواع ( القسيمات ) المتكافئة حركياً .

### 3 \_ 4 . نظرية سرعة التفاعل Reaction Rate Theory :

لقد استخدمت ثوابت سرعة التفاعل  $k$  حتى الآن دون أن تناقش بالتفصيل أما الآن فسندرس ما الذي يجعل ثابت سرعة ما  $k$  أعلى من غيره ، أي سبب كون تفاعل ما أسرع من آخر مشابه له . إن معلومات كهذه ستقودنا الى معرفة مفصلة بآليات المراحل المختلفة في سير تفاعل ما .

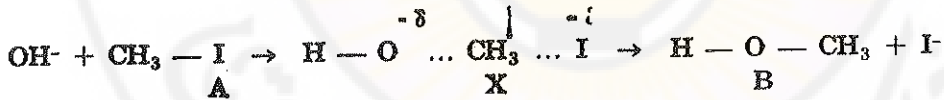
### نظرية التصادم Collision theory :

من الممكن حساب تواتر التصادمات بين جزيئين في الشروط المعطاة من التركيز ودرجة الحرارة . ليست كل التصادمات تؤدي الى التفاعل وإنما هناك نسبة ضئيلة جداً ( تبلغ نسبة التصادمات الفعالة تصادماً واحداً من كل تصادماً ) . ولشرح هذه الحقيقة نفترض بأن التفاعل لا يحدث إلا عندما يتصادم جزيئان تكون طاقتهما أعلى من قيمة صغرى معينة تدعى بطاقة التنشيط ، وهذه الطاقة ضرورية لفصم الروابط حيث أن الروابط المنفصمة تفقد عموماً ثباتها قبل أن يتم تشكل الروابط الجديدة بشكل تام . ويمكن وصف التفاعل بوساطة منحى طاقي يري تغيرات الطاقة كتابع للزمن .



الشكل 3 — 1 المنحني الطاقى لنظرية التصادم

وهكذا فأثناء سير تفاعل بسيط تكون فيه المواد الداخلة في التفاعل A أقل ثباتاً من منتجات التفاعل B ، فإنه يجب الوصول الى نقطة X تكون طاقتها أعلى من A و B وهي تدعى أحياناً « المعقد المنشط » . لناخذ مثلاً على ذلك تفاعل الاستبدال بين  $\text{OH}^-$  ومركب يود الميتل حيث يتشكل المعقد المنشط أثناء سير التفاعل :



فالمعقد X ليس مركباً وسطياً في التفاعل وإنما هو ببساطة تركيب غير ثابت لذرات تكون طاقتها أعلى من طاقة جميع الترتيبات التي يمكن أن تتشكل خلال سير التفاعل .

إن الفارق بين الطاقة الوسطية للمواد الداخلة في التفاعل وطاقة المعقد المنشط هو طاقة التنشيط  $E_a$  ، والجزئيات القادرة على التفاعل إثر التصادم هي جزيئات

المواد الأولية التي يكون متوسط طاقتها أعلى بمقدار يساوي طاقة التنشيط  $E_a$  .  
 أما في حالة التفاعل العكسي ( التحول من B نحو A ) فإن طاقة التنشيط تكون أعلى  
 ولكن المعقد المنشط يبقى نفسه ، وذلك لأنه توجد نقطة وحيدة طاقتها أعظمية على  
 طريق التفاعل الذي يصل بين A و B .

ويمكن أن نبين أن نسبة الجزيئات التي تملك طاقة مساوية أو أعلى من E  
 تساوي  $e^{-E/RT}$  حيث  $e = 2.718$  أساس اللوغاريتم الطبيعي و T درجة الحرارة  
 المطلقة و R ثابت الغازات . وبتعويض هذه المعايير بقيمها الموافقة نجد أن 10%  
 من الجزيئات تملك طاقة أعلى من المتوسط بمقدار 1.4 حرة/مول في درجة الحرارة  
 العادية و 1% من الجزيئات تملك على الأقل طاقة إضافية مقدارها 2.8 حرة/مول ،  
 وكل طاقة إضافية مقدارها 1.4 حرة/مول ستخفض من قيمة الكسر عشر مرات .

$$\frac{E_a}{RT} \\ \text{السرعة} = Ze$$

حيث أن Z هي عدد التصادمات في وحدة الزمن ( بالثانية مثلاً ) أما بقية  
 العلاقة فتري نسبة التصادمات الفعالة .

تستجيب بعض التفاعلات بشكل جيد لمعادلة السرعة هذه . ويمكن في معظم  
 الحالات البرهان على أن بعض التصادمات التي تتم بطاقة كافية لا تؤدي إلى  
 التفاعل ، لأن الجزيئات تتصادم بطريقة خاطئة حيث أن نسبة ضئيلة p من التصادمات  
 تكون فيها الذرات مرتبة بشكل صحيح حتى لو كانت طاقتها كافية . ولهذا نضمن  
 المعادلة عامل احتمال P فتصبح المعادلة بشكلها النهائي التالي :

$$\frac{E_a}{RT} \\ \text{السرعة} = PZe$$

إن تغيراً في درجة الحرارة لا يسبب إلا تعديلاً بسيطاً في تواتر التصادمات Z

فالتأثير الرئيس لرفع درجة الحرارة يكون في زيادة نسبة الجزيئات التي تملك طاقة كافية لحدوث التفاعل . وهكذا يمكن تحديد طاقة تنشيط تفاعل ما بدراسة تأثير الحرارة في سرعة التفاعل . والقيمة  $E_a$  تعطي فكرة عن قوة الروابط المختلفة في المعقد المنشط وطاقاتها ، بينما تبين القيمة  $P$  مدى حساسية التفاعل لترتيب محدد للجزيئات المتفاعلة . وهكذا فإن تطبيق نظرية التصادمات ودراسة تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل يمكننا من الحصول على معلومات عن الآلية المفصلة لإحدى مراحل تفاعل ما .

### نظرية الحالة الانتقالية Transition state theory :

هناك طريقة أخرى للنظر الى نظرية سرعة التفاعل تستخدم بشكل خاص في مناقشة التفاعلات التي تجري ضمن محلول . هذه الطريقة مبنية أيضاً على الفكرة القائلة إن المواد الداخلة في التفاعل يجب أن تجتاز « حاجزاً » من الطاقة لكي تتفاعل ولكنها لا تأخذ بعين الاعتبار التصادمات . وهكذا فإن الحاجز الطاقي ليس مرتبطاً بالضرورة باحتمال التصادمات الفعالة ، و عوضاً عن ذلك تقوم طاقة التنشيط بتحديد موضع توازن معين .

لنأخذ حالة تصادم جزيئين طاقة كليهما أخفض من طاقة التنشيط المطلوبة . فوفقاً لنظرية التصادمات يباشر هذان الجزيئان تفاعلهما ويشكلان معقداً يتوضع على الطريق الموصل الى المعقد المنشط ولكن بسبب عدم توافر الطاقة الكافية فإن التفاعل لا يستمر . ويتفكك المعقد معطياً من جديد المواد الداخلة في التفاعل . فإذا تخيلنا أن هذه الظاهرة تحدث دون انقطاع في وسط التفاعل فإنه يمكننا استنتاج أن هناك احتمال وجود توازن بين المواد الداخلة في التفاعل والمعقد ، ويمكن وصف حالة توازن كهذا بثابت التوازن  $K$  .



ويمكن ربط ثوابت التوازن كافة بالاستقرار النسبي للمواد الداخلة في التفاعل  
والمواد الناتجة عنه . ويمكن أن يعبر عن هذه العلاقة كتابع لفروق الطاقة الحرة .

$$\Delta G^{\circ} = - 2.3 RT \log K$$

حيث  $\Delta G^{\circ}$  هي فرق الطاقة الحرة المعيارية بين المواد المتشكلة والمواد الداخلة  
في التفاعل .

$$\Delta G^{\circ} = G^{\circ} - G^{\circ}$$

( المواد الداخلة في التفاعل )      ( المواد الناتجة )

وفرق الطاقة هذا مؤلف من حدين :

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

$\Delta H^{\circ}$  هو فرق الأنتالبية المعيارية ، وهو مقياس لفروق طاقات الروابط وطاقات  
الحلحلة . الخ بين المواد الداخلة في التفاعل ومنتجات التفاعل . والمباراة  $T\Delta S^{\circ}$   
حاصل جداء درجة الحرارة المطلقة بفرق الانتروبية المعيارية  $\Delta S^{\circ}$  . وان الانتروبية  
هي مقياس لحرية الحركة في الجلمة . فأى عملية تؤدي الى الحد من هذه الحرية  
تسبب في نقصان الانتروبية . وعامل الانتروبية هذا يتدخل في تحديد ثابت التوازن  
لأنه من غير المحتمل أن تترتب أعداد كبيرة من الدقائق الصغيرة المتحركة في كل  
اتجاه بطريقة أو بأخرى فاقدة بذلك كل حرية في التحرك بصورة مستقلة ، فالعمليات  
التي تسبب في فقدان كهذا لحرية الحركة أمر غير مفضل . وعندما تصبح الدقيقتان  
مرتبطتين في معقد فإن الانتروبية تنقص ولذلك فإن المعقدات تصبح مستقرة فقط  
في الحالة التي يكون فيها  $\Delta H^{\circ}$  أكبر من  $T\Delta S^{\circ}$  .

نفترض في التفاعل المدروس أن المواد الداخلة في التفاعل هي في حالة توازن

مع كل المعقدات المتواجدة قبل المعقد المنشط ومع المعقد المنشط نفسه أيضاً. وهكذا فإن تركيز المعقد المنشط يتحكم به ثابت توازن يدعى  $K^{\neq}$  وذلك لتمييزه كثابت توازن يتمتع بأهمية خاصة. إن الفرضية الأساسية المقبولة في هذه النظرية هي أن كل المعقدات المنشطة تعطي منتجات التفاعل بالسرعة نفسها. ويمكن إعطاء أساس معقول لهذه الفرضية بتطبيق الميكانيك الاحصائي، ولكنها تبقى على أي حال فرضية هامة وهذا يعني إذا كانت صحيحة أن سرعة تفاعل ما لا تعتمد إلا على ثابت التوازن الخاص بالتفاعل  $K^{\neq}$ .

إن ثابت السرعة العام الناتج عن الميكانيك الاحصائي يساوي  $kT/h$  حيث  $k$  هو ثابت بولتزمان، و  $T$  درجة الحرارة المطلقة. و  $h$  ثابت بلانك في الدرجة العادية من الحرارة،  $kT/h = 6 \times 10^{12}$  في الثانية. يعبر عن جميع سرعات التفاعل بالشكل التالي:

$$\text{[المعقد المنشط]} \text{ السرعة} = \frac{kT}{h}$$

غير أن تركيز المعقد المنشط متناسب مع تركيز المواد الداخلة في التفاعل.

$$\frac{\text{[المعقد المنشط]}}{\text{[المواد الداخلة في التفاعل]}} = K^{\neq}$$

وهكذا فمن أجل سرعة التفاعل يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$\text{[المواد الداخلة في التفاعل]} \text{ السرعة} = \frac{h}{kT} K^{\neq}$$

وهذا يعني أن ثابت السرعة  $k = \frac{T}{h} K^\ddagger$  ويتناسب ثابت السرعة عند

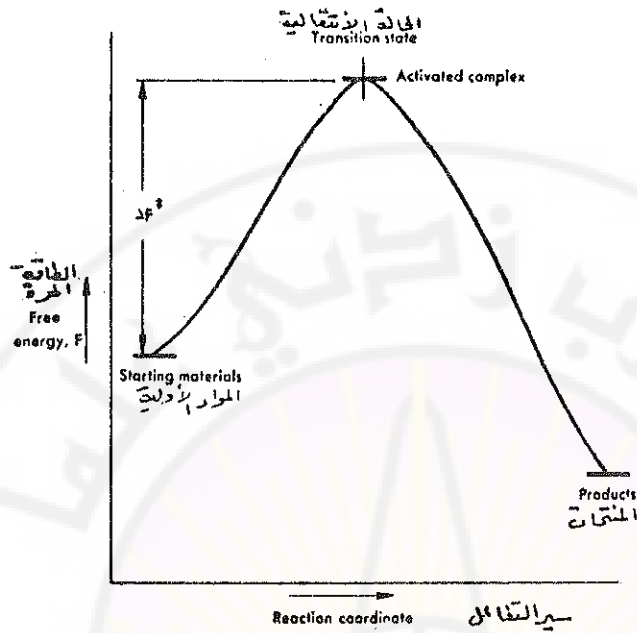
درجة حرارة معينة مع ثابت التوازن  $K^\ddagger$  . وتحدد قيمة ثابت توازن ما ببساطة وذلك بفرق الطاقة الحرة بين المواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة عنه . وهكذا فإن ثابت السرعة لتفاعل ما يعتمد على فرق الطاقة الحرة المعيارية بين المواد الداخلة في التفاعل والمعقد المنشط وهذا الفرق يكتب  $(\Delta G^\ddagger)$  ويقراً ( طاقة التنشيط الحرة ) .

$$\Delta G^\ddagger = -2.3 RT \log K^\ddagger$$

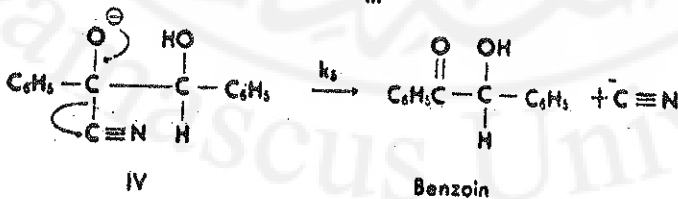
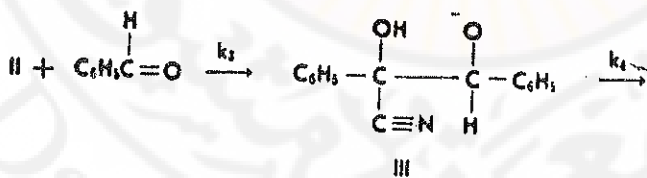
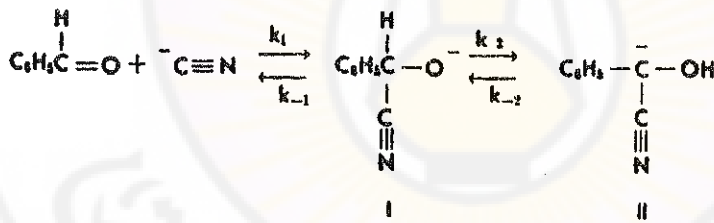
ويمكن مناقشة السرع النسبية للتفاعلات بالاستعانة بالتعاريف نفسها التي سبق ذكرها في دراسة بعض التوازنات نذكر منها قيم  $k_{\text{لك}}$  للحموض . ويمكن رسم المنحني الطاقى لسير التفاعل ( الشكل 3 - 2 ) وشكله مماثل تقريباً للمنحني المرسوم في حالة نظرية التصادمات .

تعد كل المعقدات المتوسطة على يسار المعقد المنشط في حالة توازن مع المواد الداخلة في التفاعل . بينما تعد كل المعقدات المتوسطة على يمين المعقد المنشط في حالة توازن مع منتجات التفاعل . وهكذا فإن المعقد المنشط يتكون في لحظة تدعى الحالة الانتقالية . ( مكان نقطة التحول بين المواد الداخلة ومنتجات التفاعل ) . وقد جرت العادة على تسمية المعقد نفسه الحالة الانتقالية .

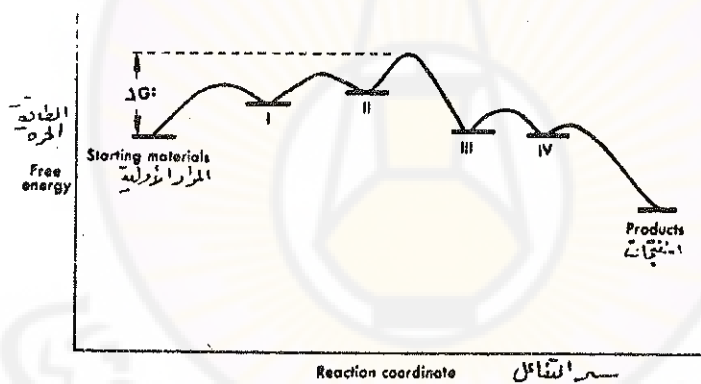
ومن السهل تمثيل سلسلة معقدة من التفاعلات بمخطط طاقي وحيد . فعند معالجة البنزaldehid بمركب سيان البوتاسيوم في المتانول مثلاً يتشكل البنزوين وفقاً للآلية التالية ( انظر الفصل 10 ) .



الشكل 3 — 2 المنحنى الطاقي لنظرية الحالة الانتقالية

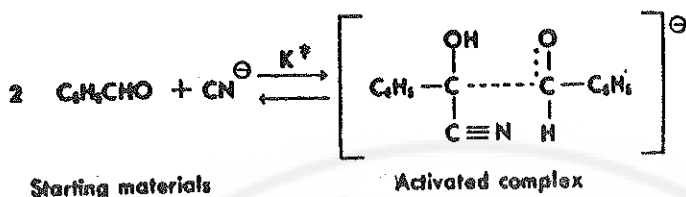


يُرى هنا خمسة تفاعلات وتوازنات وثلاثة تفاعلات غير عكوسة ( في الحقيقة ليس هناك تفاعل غير عكوس ولكن يمكن عملياً إهمال عكوسية كل المراحل التي تأتي بعد المرحلة البطيئة ) • إن لكل من هذه التفاعلات حالته الانتقالية الخاصة به • والنقطة ذات الطاقة الأعلى في سلسلة التفاعلات المذكورة توافق الحالة الانتقالية للمرحلة المحددة لسرعة التفاعل وفي هذه الحالة فإن المرحلة 3 هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل وأن ثابت سرعتها هو  $k_3$  • وهكذا فإن سرعة تشكل البنزوين لاتتعلق إلا بفرق الطاقة الحرة بين المواد الداخلة في التفاعل وهي البنزالدهيد والسيان ، والمعقد المنشط في الحالة الانتقالية للمرحلة الثالثة • ويترى ذلك واضحاً في الشكل 3 - 3 حيث يظهر فيه أن  $\Delta G^\ddagger$  من أجل التفاعل الكلي أكبر مما هي من أجل أي مرحلة من مراحل التفاعل •



الشكل 3 - 3 المنحني الطاقي من أجل التكايف البنزويني

وهذا يعني أنه يمكن وصف سرعة التفاعل انطلاقاً من التوازن بين المواد الداخلة في التفاعل والمعقد المنشط دون أخذ بعين الاعتبار التوازنات ومراحل التفاعل الأخرى •



وبما أن السرعة لا تتعلق إلا بتركيز المعقد المنشط فإن هذا التوازن يرشدنا في الحال إلى أن الحركة ستكون من الشكل التالي ، وقد تأكد ذلك تجريبياً .

$$\text{Rate} = k \left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}^- \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right] [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = k' [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^2 [\text{CN}^-]$$

ونلاحظ أن العبارة الأولى مكافئة حركياً للعبارة الثانية ، زد على ذلك أنه إذا ما درسنا تأثير الحرارة و pH والمحل . . . الخ في سرعة التفاعل ، فإننا لا نأخذ بعين الاعتبار إلا تأثيرها في التوازن ونهمل التأثيرات في كل مرحلة بمفردها . وهذا يجعل التفسير أكثر بساطة ، ولكن هذا يشير مرة أخرى إلى أن الحركة لا تعطي أية معلومات عن التوازنات السريعة التي تحدث قبل المرحلة المحددة لسرعة التفاعل .

### 3 - 5 الوساطة Catalysis :

الوسيط مادة تسرع التفاعل دون أن تتغير في نهايته . والوسيط إما أن يعمل على خفض طاقة الحالة الانتقالية للتفاعل الذي يجري بدون وسيط أو أن يوجه التفاعل وفق مسار جديد يتطلب طاقة تنشيط منخفضة . ولا تزال الطريقة التي يعمل بها الكثير من الوسطاء غير معروفة ، وبخاصة الوسطاء في الطور المتغاير ، كالبلايين مثلاً الذي يتوسط تفاعل الهدرجة . ومن ناحية أخرى ، فقد أمكن اقتراح آليات محددة لعمل غالبية الوسطاء في المحاليل ، وما عمل شاردة السيان في آلية تشكل البنزوين المدروسة سابقاً إلا مثال جيد على ذلك . وحيث أن الحالات الأكثر أهمية

في الوساطة المتجانسة في الكيمياء العضوية تتضمن الحموض والأسس ، ولذلك فإنها ستناقش مع بعض التفصيل .

### الوساطة الحمضية العامة والوساطة الأساسية العامة :

: General acid and general base catalysis

يحتوي محلول حمض الخل في الماء على نوعين ( قسيميّين ) حمضيين  $H_3O^+$  ,  $HOAc$  ( مع إهمال  $H_2O$  الذي هو حمض ضعيف جداً ) . ويمكن قياس تركيزي هذين الحمضين بشكل مستقل ، حيث أن pH هي مقياس لـ  $H_3O^+$  بينما يعطي مقياس الحموضة الكمية الكلية للحمضين في المحلول . لا تعتمد سرعة بعض التفاعلات إلا على pH هذه التفاعلات . ومثل هذه التفاعلات التي تزداد سرعتها عند نقصان قيمة pH يقال إنها تجري بحضور وساطة حمضية نوعية ، حيث أن  $H_3O^+$  المتعلقة بالمحل هي وحدها القادرة على القيام بدور الوسيط . وعلى العكس فهناك تفاعلات تبدي وساطة حمضية عامة ، حيث تزداد السرعة مع ازدياد تركيز حمض الخل حتى ولو كان الـ pH ثابتاً .

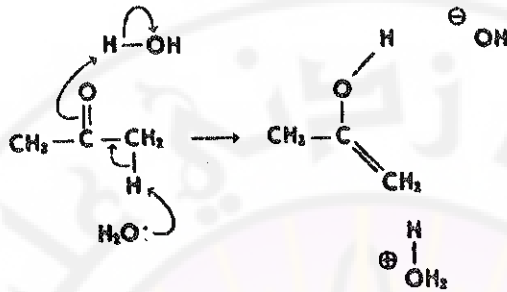
عند إجراء عملية برومات الاستون في الماء عند قيم pH متغيرة وبتركيز مختلفة من حمض الخل نجد أن التفاعل يتواسطه كلا النوعين الحمضيين ( القسيميّان ) ويلاحظ قانون سرعة بسيط .

$$\text{السرعة} = k_1 [ \text{الاستون} ] [ H_3O^+ ] + k_2 [ \text{الاستون} ] [ HOAc ]$$

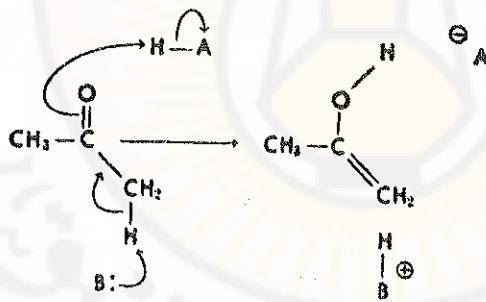
يجب أن تكون كمية البروم المتواجدة في المحلول كافية لكي تكون الإنزولة هي المرحلة التي تحدد سرعة التفاعل ولهذا فلن يظهر تركيز البروم في معادلة السرعة .

إذا أخذنا بعين الاعتبار ما يحدث خلال سير عملية إنزولة الاستون . فمن السهل فهم العمل المساعد الذي يقوم به وسيط حمضي . فإذا ما تم التفاعل في الماء

فقط فإن على المحلل أن يتزعج بروتوناً من ذرة كربون ويضم آخر الى ذرة الاكسجين .



غير أنه من الواضح أن عملية النقل تكون أسهل لو كان البروتون ممنوحاً من حمض أقوى من الماء ، أو انتزع بواسطة أساس قوي . وهكذا يمكن وصف دور الحمض في عملية الوساطة في تفاعل الإنولة ببساطة كما يلي :



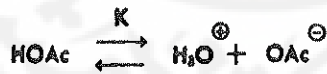
وقد افترضنا هنا أن مانحات البروتون يمكن أن تكون أي نوع (قسيمة) حمضي، وكذلك يمكن أن يكون مستقبل البروتون أي أساس . وقد وجد أن هذا ما يحصل فعلاً في محلول خلاص الصوديوم حيث يتوسط كل من  $\text{OH}^-$  و  $\text{OAc}^-$  تفاعل البرومة ، ويمكن وصف إسهامهما في سرعة التفاعل بالاستعانة بعبارات حركية بسيطة .

$$\text{السرعة} = k_3 [\text{OH}^-] [\text{الاستون}] + k_4 [\text{AcO}^-] [\text{الاستون}]$$

فإذا كان الحمض والأساس موجودين معاً ، كما هي الحال في محلول موقفي لحمض الخل وخرلات الصوديوم في الماء ، فالعبارة الحركية التامة تكون كما يلي :

$$\begin{aligned} \text{السرعة} &= k_0 [\text{الاستون}] + k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{الاستون}] \\ &+ k_2 [\text{HOAc}] [\text{الاستون}] + k_3 [\text{OH}^-] [\text{الاستون}] \\ &+ k_4 [\text{AcO}^-] [\text{الاستون}] + k_5 [\text{HOAc}] [\text{AcO}^-] \end{aligned}$$

إن الحد الأول عبارة عن تفاعل إنولة الاستون ببساطة بوساطة الماء ( إن الماء لا يظهر في قانون السرعة وذلك لأنه يشكل المحل الذي يبقى تركيزه ثابتاً بل تظهر التراكمز التي يمكن أن تتغير تجريبياً ، حيث أن الحركية تتعلق بالتغيرات الملاحظة في السرعة مع تغير التركيز ) ويمثل الحد الثاني الإنولة حيث يلعب  $\text{H}_3\text{O}^+$  دور مانع البروتون ، و  $\text{H}_2\text{O}$  دور الأساس . . الخ . أما الحد السادس فيشير إلى أن شاردة الخلات يمكن أن تنتزع بروتوناً من الكربون بينما يشته حمض الخل على الأكسيجن . وهذا يثير نقطة هامة ألا وهي لماذا لا يوجد أي حد يوافق تفاعل يسهم فيه  $\text{AcO}^-$  و  $\text{H}_3\text{O}^+$  معاً ( أو  $\text{AcOH}$  و  $\text{OH}^-$  معاً ) ؟ والجواب عن ذلك هو أن هذه الحدود تقع ضمناً في العبارات المكتوبة سابقاً . ففي الماء يكون حمض الخل في توازن مع كل من  $\text{H}_3\text{O}^+$  ،  $\text{AcO}^-$  .



$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{OAc}^{\ominus}] = K [\text{HOAc}]$$

$$\therefore k[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{OAc}^{\ominus}] = k' [\text{HOAc}]$$

يظهر هذا التوازن أن الحد الثالث من قانون السرعة لا يمثل بالضرورة الواسطة بحمض الخل ولكنه يشير في الواقع إلى الواسطة بـ  $\text{H}_3\text{O}^+$  و  $\text{AcO}^-$  حيث أن التوازن يجعلها متكافئة حركياً . وبصورة عامة فإن الحد الخامس الذي يشير إلى الواسطة بـ  $\text{AcO}^-$  والماء يمكن أن يشير في الحقيقة إلى الواسطة بـ  $\text{HOAc}$  و  $\text{OH}^-$  ، حيث أن هذين الزوجين متكافئان حركياً . وهناك وقائع تجريبية تثبت أن هذين النمطين من الواسطة يسهمان في حدود قانون السرعة الملاحظ .

يوضح هذا المثال أن قياس الحركة عادة أسهل من تفسيرها بطريقة لا لبس فيها . وبغض النظر عن هذا فإن الواسطة الحمضية والأساسية يجب أن تفسر على أساس آليات محددة وليس على أساس قوى وساطية خفية وغامضة . وفي الفصول التالية ستناقش أمثلة أخرى عن الواسطة الحمضية والأساسية .

✱ ✱ ✱

# الفصل الرابع

## التبادل النكليوفيلي في المركبات الاليفاتية

### NUCLEOPHILIC ALIPHATIC SUBSTITUTION

إن تفاعلات التبادل النكليوفيلي على ذرة كربون مشبعة هي من التفاعلات التي نالت حظاً وافراً من الدراسة . سنناقش في الجزء الأول من هذا الفصل الحقائق التي سمحت بوضع آليات التفاعل المقبولة عادة بينما سنناقش في الجزء الثاني العلاقة بين البنية والفعالية .

#### 4 - 1 آليات التفاعلات Reaction Mechanisms :

#### التفاعلات $S_N2$ reactions

إن تفاعل مركب بروم المتيل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم يعطي المتانول ، يعد التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لشاردة الهيدروكسيل ، والمرتبة الأولى بالنسبة لبروم المتيل . وطبقاً لذلك فإن النوعين ( القسيمين ) موجودان في الحالة الانتقالية للتفاعل الذي يجري وفق آلية إزاحة مباشرة بسيطة . وقد صنفها اينغولد بالرمز  $S_N2$  الذي يعني تبادل نكليوفيلي ثنائي الجزيء bimolecular nucleophilic substitution . وينبغي ملاحظة أن الرقم 2 يشير إلى أن التفاعل ثنائي الجزيء وليس إلى كونه من المرتبة الثانية ، إذ أن مرتبة التفاعل قيمة تحدد تجريبياً بينما الجزيئية تتعلق بعدد

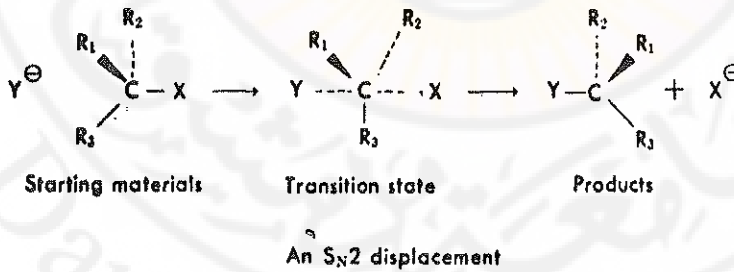
الأنواع المشاركة ( التي تعاني تغيراً في التكافؤ ) في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل  
للآلية المدروسة .



$$\text{السرعة} = K [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

وقد وجد تجريبياً أن الحركة من المرتبة الثانية المتضمنة آلية  $S_N2$  تميز عدداً  
كبيراً من تفاعلات التبادل .

عندما تكون ذرة الكربون مركز التبادل غير متناظرة فمن الممكن دراسة  
الكيمياء الفراغية للتفاعل ، وقد وجد في كل الحالات المدروسة أن الاستبدال يتم  
بإقلاب التشكيل *inversion of configuration* حيث يقترب الكاشف النكليوفيلي  
من خلف ذرة الكربون بينما تغادر الزمرة الراحلة من الجانب المقابل ويمكن توضيح  
هذه العملية كما يلي :



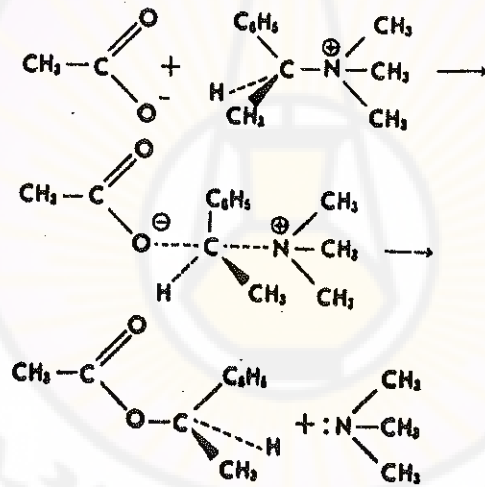
المواد الداخلة في التفاعل

الحالة الانتقالية

منتجات التفاعل

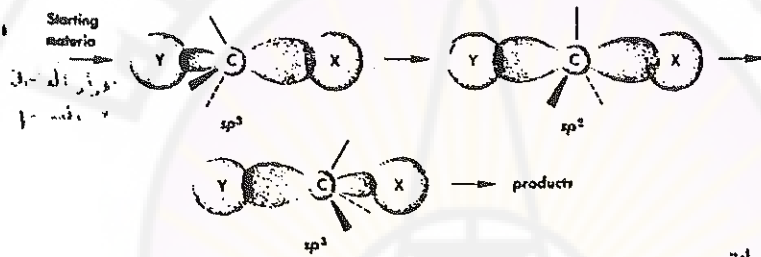
الآلية  $S_N2$

إن انقلاب التشكيل الذي يحدث أثناء سير التفاعل  $S_N2$  لا يرد ببساطة إلى التنافر الكهراكدي بين شاردة الهيدروكسيل المهاجمة ، وشاردة الهالوجن الراحلة مثلاً ، فحتى إنه لو كان هناك تجاذب كهرساكن بين النوكليوفيل والزمرة الراحلة فإن التبادل يتم مع انقلاب في التشكيل . وإن تفاعل شاردة  $\alpha$ -D - فيسيل إثيل ثلاثي ميتل الأمونيوم مع شاردة الخلات والذي يتم وفقاً للآلية  $S_N2$  يقدم مثلاً جيداً على ذلك . فمن المفروض في الحالة الانتقالية أن يكون هناك تجاذب بين زمرة الخلات المهاجمة والتي لا تزال تملك بعضاً من شحنة سالبة وثلاثي إثيل الأمين المتحرر الذي لا يزال يملك بعضاً من شحنة موجبة ، وعلى الرغم من هذا فإن التفاعل يتم مع انقلاب تام .



ويمكن وصف الاستبدال  $S_N2$  باستخدام طريقة المحطات الجزيئية كما يلي : يقترب النكليوفيل من المحط  $sp^3$  الذي يستعمله الكربون لتشكيل الرابطة مع الزمرة القابلة للإزاحة ، حيث يبدأ النكليوفيل بتغطية الفص الصغير لهذا المحط . وحالما تبدأ الرابطة الجديدة بالتشكل فإن الكربون يغير من تهجينه بحيث أن كلاً من النكليوفيل والزمرة الراحلة يرتبط بذرة الكربون بفص من فصي المحط  $p$  . تستمر

العملية حيث تتحول ذرة الكربون من حالة التهجين  $sp^2$  الى الحالة  $sp^3$  في منتجات التفاعل . إن ظاهرة انقلاب التشكيل الملاحظة دائماً تعكس الثبات الأعظمي للروابط في هذا النوع من الحالة الانتقالية . أما الاحتمال الآخر الذي يفترض تراكم كل من النكليوفيل والالكتروفيل مع الفص نفسه من المحط  $sp^3$  عند هجوم النكليوفيل من الأمام ( أي من الجانب نفسه الذي توجد فيه الزمرة الراحلة ) فهو احتمال مستبعد .

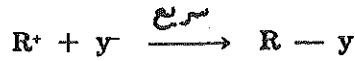


المواد الداخلة في التفاعل

المنتجات

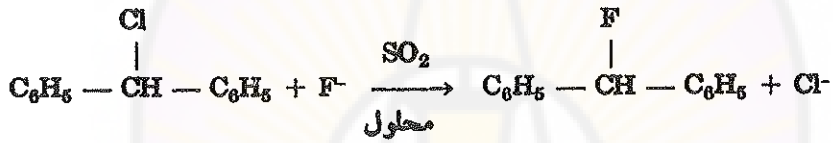
### التفاعلات $S_N1$ reaction

في حالة آلية  $S_N1$  ( التبادل النكليوفيلي أحادي الجزيء ) يتم الاستبدال على مرحلتين . في المرحلة الأولى تشتد الزمرة الراحلة معطية شاردة كربونيوم ، ومن ثم تتفاعل شاردة الكربونيوم مع النكليوفيل . إن شوارد الكربونيوم عديدة الثبات مما يجعلها تتفاعل بسرعة كبيرة مع النكليوفيلات ( باستثناء بعض شوارد الكربونيوم ) الخاصة جداً مثل شاردة التروبيليوم مثلاً ) . وبصورة عامة فإن المرحلة الأولى أي تشتد تشكل المرحلة المحددة لسرعة التفاعل وطبقاً لذلك فإن الحركة تكون من المرتبة الأولى وان السرعة لا تتعلق إلا بتركيز الركازة وليس بتركيز النكليوفيل .

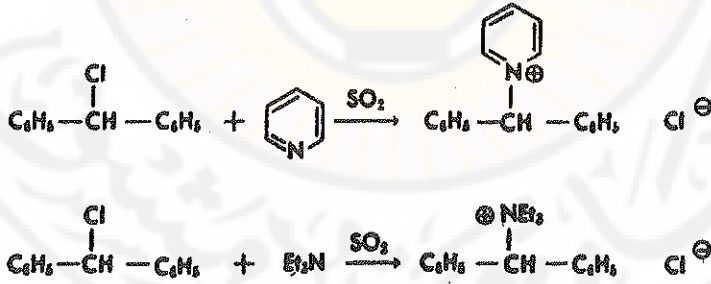


$$\text{السرعة} = k [RX]$$

إن سلوكاً حركياً كهذا يظهر غالباً في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، وذلك عندما تستطيع شوارد الكربونيوم الوسطية أن تستقر سواء بالطنين أو بالأفعال التحريضية . فمثلاً يتفاعل كلور البنزهديل مع شاردة الفلور في محلول ثنائي أكسيد الكبريت السائل وفقاً للآلية  $S_N1$  وسرعة التفاعل لا تتعلق عملياً بتركيز شاردة الفلور ( ضمن حدود التركيز المدروسة ) :



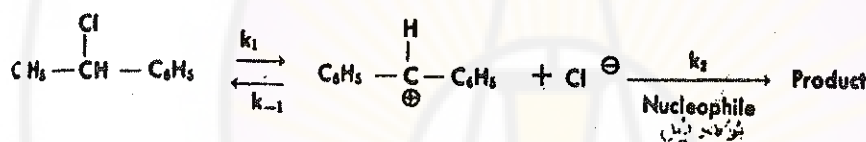
$$\text{السرعة} = k [ \text{كلور البنزهديل} ]$$



لا تتعلق سرعة التفاعل بتركيز النكليوفيل أو بطبيعته . فإذا تفاعل كلور البنزهديل مع البيريدين أو مع ثلاثي إيثيل الأمين بدلاً عن شاردة الفلور فإن سرعة

التفاعل تبقى نفسها ، على الرغم من اختلاف المواد الداخلة في التفاعل . وفي كل هذه الحالات نجد بأن حركية التفاعل تكون من المرتبة الأولى وهي مستقلة عن تركيز النكليوفيل .

إن الترسيم الحركية لهذه التبادلات ليست بهذه البساطة التي أشرنا إليها . وقد وجد أنه مع تقدم التفاعل فإن شاردة الكلور المتحررة قادرة على التصرف كنكليوفيل بحيث أنها تنافس شاردة الفلور تجاه شاردة الكربونيوم . ووفقاً لذلك فمن الممكن تخفيض سرعة تفاعل التبادل بإضافة شاردة الكلور التي تقوم بالتقاط بعضاً من المركب الوسيطى الفعال معطية المركبات الداخلة في التفاعل . ويمد هذا مثلاً على تأثير الشاردة المشتركة وهذه الظاهرة مميزة للتفاعل  $S_N1$  . ويمكن تفسير ذلك بأن مرحلة التشرد في الآلية المقترحة أعلاه تكون عكوسة .



إن الجزء المتحول الى منتجات من شوارد الكربونيوم يساوي نسبة سرعتين تتضمن كل منهما ثابت السرعة والتركيز :

$$\text{كمية شوارد الكربونيوم المتحولة الى منتجات} = \frac{k_2 [\text{النكليوفيل}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{النكليوفيل}]}$$

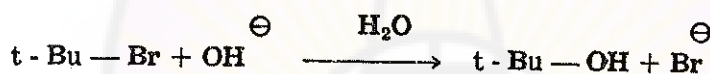
وهكذا فإنه إذا أخذنا تأثير الشاردة المشتركة بعين الاعتبار فإن سرعة التبادل ليست في الحقيقة مستقلة عن تركيز النكليوفيل .

$$\text{السرعة} = k_1 [\text{R-Cl}] \frac{k_2 [\text{نكليوفيل}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{نكليوفيل}]}$$

وقد وجد تجريبياً انخفاض الحركة من المرتبة الأولى في المرحلة الأولية للتفاعل وذلك قبل تشكل كمية كبيرة من الشاردة المشتركة . والمثال التالي يبين كيف يمكن استخدام تأثير الشاردة المشتركة في الكشف عن الآلية  $S_N1$  .

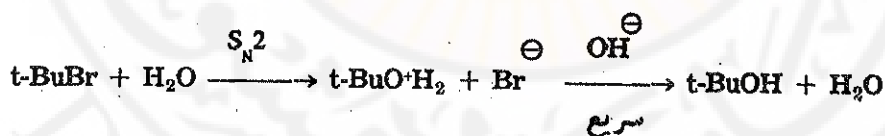
### الخطوة المفككة Solvolysis :

لقد أخفقت الدراسة الحركية البسيطة في تقرير ما إذا كانت الآلية المدروسة  $S_N1$  أو  $S_N2$  إذا كان النكليوفيل هو المحل . ولتحديد ما إذا كانت المرحلة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن النكليوفيل أم لا وذلك بشكل تجريبي ، علينا أن نكون قادرين على تغيير تركيز النكليوفيل ، الأمر الذي لا يمكن تحقيقه إذا كان النكليوفيل هو المحل نفسه . فسرعة حلقة مركب بروم ثالثي البوتيل في الماء مثلاً تكون مستقلة عن تركيز شاردة الهيدروكسيل .



$$\text{السرعة} = k [ t\text{Bu} - \text{Br} ]$$

وهذا يظهر أن الآلية لا تتضمن أي تبادل  $S_N2$  بشاردة الهيدروكسيل ولكنه لا يستبعد التبادل  $S_N2$  بالماء .



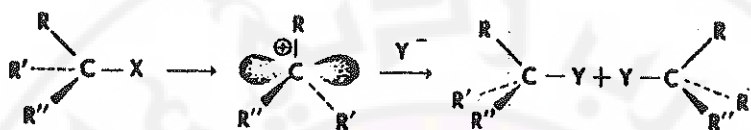
ويمكن التفكير بحل هذه المسألة باستعمال مزيج من المحلات ، بحيث يمكن تغيير تركيز الماء . فلو استعمل الاستنون المائي محلاً ، لوجد أن سرعة حلقة مركب بروم ثالثي البوتيل تزداد عندما تتغير نسبة الماء في المحل من 10 % إلى 30 % .

وقد لوحظ أن السرعة تتضاعف 40 مرة عند مضاعفة تركيز الماء ثلاث مرات . وتعزى هذه الظاهرة بشكل رئيس الى أن سرعة التفاعل تكون أكبر في المحل الأكثر قطبية . ولكنه غير ممكن تقرير ما إذا كان ازدياد السرعة بمقدار 40 مرة ناتجاً كلياً عن ارتفاع قطبية الوسط ، إذ أن تغير القطبية يمكنه زيادة السرعة بمعامل قدره 13 ، أما العامل 3 الإضافي فيعود الى أن الماء يقوم بدور التكلوفيل في معادلة الحركية . ووفقاً لذلك فإنه ليس ممكناً استعمال الحركية بهذه الطريقة لتحديد ما إذا كان المحل يتصرف كتكلوفيل في تفاعل من النمط  $S_N2$  أو أن آلية التفاعل هي فعلاً من نوع  $S_N2$  .

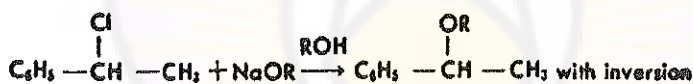
يمكن في بعض الحالات استعمال تأثير الشوارد المشتركة في حل هذه المشكلة . وهكذا فإن سرعة حلمة كلور البنزهيدريل في مزيج من الماء والاستون لا يتأثر بفصل الأساس ، إلا أن هذا لا يجلي الفموض الذي ناقشناه آنفاً والمتعلق بالاختيار بين الآلية  $S_N1$  أو الإزاحة وفق  $S_N2$  بالماء . غير أنه وجد أنه بينما تؤدي إضافة أملاح مختلفة الى زيادة كبيرة في سرعة التفاعل ، لأنها تزيد من قطبية الوسط ، فإن إضافة كلور الليثيوم تؤدي الى تباطؤ الحلمة بشكل واضح . إن فعل الملح يثبت بدون أي لبس بأن الحلمة تجري وفقاً للآلية  $S_N1$  . غير أن تأثير الشاردة المشتركة لا يلاحظ إلا إذا كانت شاردة الكربونيوم الوسطية ثابتة بشكل كاف لتبقى في جوار جزيئات المحل الى أن تصطادها الشاردة المشتركة .

يبدو أن الدليل الأكثر إقناعاً على جريان تفاعل الحلمة وفق الآلية  $S_N1$  تقدمه دراسة الكيمياء الفراغية للتفاعل . وكنا قد رأينا سابقاً أن التفاعلات  $S_N2$  تتم مع انقلاب التشكيل عند ذرة الكربون التي يتم عندها التبادل . إن شاردة الكربونيوم تكون مستوية وان الكربون الذي يكون في حالة تهجين  $sp^2$  يستخدم كلاً من محطاته الثلاثة الهجينة لتشكيل روابط بسيطة ، أما المحط  $p$  غير الهجين فيبقى شاغراً

ولذلك فإن هجوم النكليوفيل على شاردة الكربونيوم المتشكلة يمكن أن يكون على أي من جانبي الشاردة باحتمال متساوٍ (أي على كل فص من فصي المحط p) ولذلك فالآلية  $S_N1$  ينبغي أن تؤدي الى الرسمة (التعنب) بدلاً من بقاء التشكيل كما هو أو انقلابه .



طبق هذا الاختبار على تفاعل الحلمة . فعندما يخضع 1 - كلور - 1 - فينيل الإيثان الفعالي ضوئياً لشروط التفاعل  $S_N2$  (أي إذا عولج مثلاً بمتوكسيد أو اتوكسيد الصوديوم اللذين يمدان نكليوفيلان قويين جداً) ، يلاحظ حركية من المرتبة الثانية كما يلاحظ جريان التفاعل مع انقلاب تام في التشكيل .



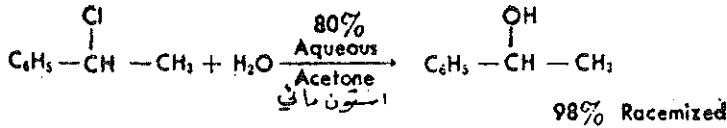
مع انقلاب التشكيل

$$\text{السرعة} = k [\text{R} - \text{Cl}] [\text{OR}^-]$$

تفاعل  $S_N2$  مع انقلاب التشكيل

ففي شروط الحلحلة المفككة في الاستون المائي مثلاً فإن الحلحلة المفككة

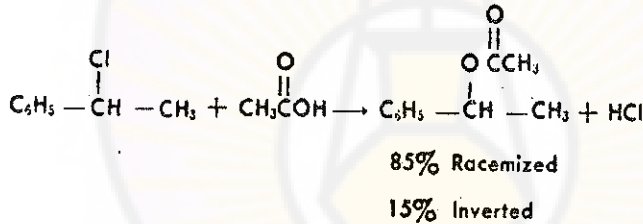
تجري وفق  $S_N1$  .



مزيج راسيمي 98 %

تفاعل  $\text{S}_{\text{N}}1$  مع رسمة (تعيب)

غير أن التفاعل في الحقيقة يحدث دائماً بصورة أكثر تعقيداً مما تتوقعه النظريات البسيطة ، وتجدر الإشارة الى أن الرسمة في المثال السابق مثلاً ليست تامة ولكنها تترافق بانقلاب في التشكيل بنسبة 2 % . يسكن أن يكون هذا الانقلاب الجزئي في جمل أخرى أكثر أهمية . وهكذا فإن الحلحلة المفككة لـ  $\alpha$  - كلور فنييل الاتان في حمض الخل تعطي مزيجاً راسيمياً من خلات الاثيل بنسبة 85 % . أما كمية الخلات الباقية والتي نسبتها 15 % فلها تشكيل معاكس ، وهذا يظهر أن حمض الخل قد هاجم من الجانب المعاكس للزمرة الراحلة .



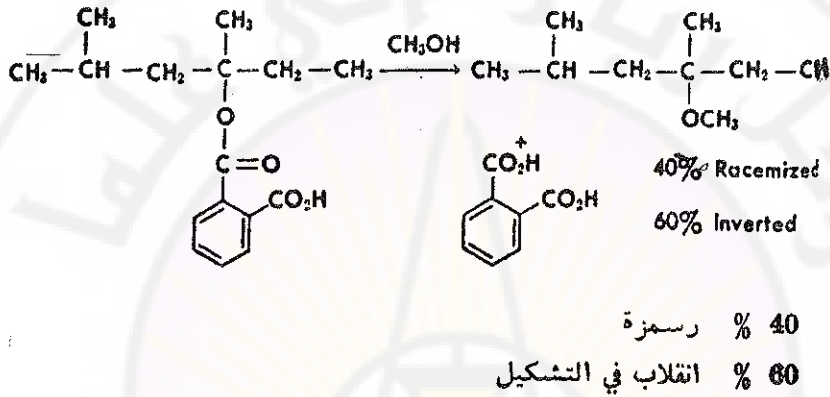
85 % مزيجاً راسيمياً

15 % انقلاباً في التشكيل

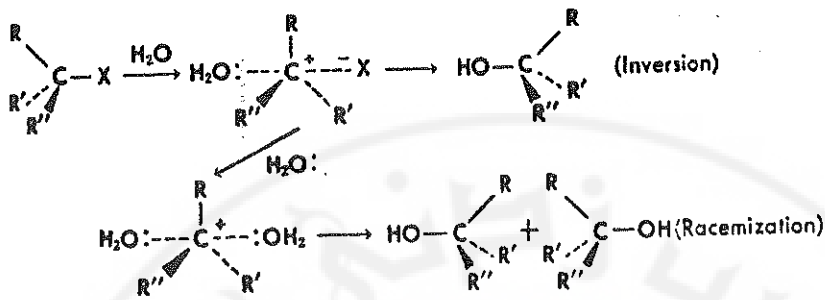
الأزواج الشاردية في التفاعلات  $\text{S}_{\text{N}}1$  : Ion pairs in  $\text{S}_{\text{N}}1$  reactions

من الشائع ملاحظة الرسمة المصحوبة بانقلاب جزئي في التشكيل . ويمكن شرح هذه الظاهرة بقبول وجود آيتين مستقلتين ومتواقنتين : تفاعل وفق  $\text{S}_{\text{N}}1$  وبعض الإزاحة بوساطة المحل وفق  $\text{S}_{\text{N}}2$  في وقت واحد. ولكن هناك عدة حقائق تجعل هذا التفسير غير مرض . فمثلاً تلاحظ الرسمة المترافقة بانقلاب جزئي في التشكيل

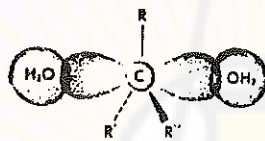
في الحلقة المفككة لبعض الهالوجينات أو الاسترات ثالئية الالكيل ، على الرغم من أن هناك دلائل أخرى ( انظر أدناه ) تبين أن مركبات كهذه تكون قليلة الفعالية في الشروط العادية للتبادل  $S_N2$  وذلك بسبب الاعاقة الفراغية عند ذرة الكربون التي يحدث عندها التبادل .



فبدلاً من تفسير الحدوث الجزئي لتفاعل التبادل  $S_N2$  ، يمكن تفسير الانقلاب بقبول أن الزمرة الراحلة لاتزال قريبة من شاردة الكربونيوم عندما يحدث التفاعل . وهكذا فقد اقترح أن تشرّد هالوجن الالكيل الثالثي يؤدي أولاً الى تكون زوج من الشوارد، تقوم فيه شاردة الهالوجن بحلطة شاردة الكربونيوم من أحد جوانبها . وكذلك فإن حلطة الجانب الآخر بجزيء المحل العادي أمر متوقع أيضاً . فإذا تحولت الأنواع ( Species ) المحلطة الى النواتج دل ذلك على حدوث انقلاب ، بينما يمكن حدوث الرسمزة إذا أزيحت شاردة الهالوجن أولاً بدقائق المحلول العادي مؤدية الى شاردة محلطة بشكل متناظر .



يمكن تمثيل الشوارد المحلطة بطريقة المحطات الجزيئية ، إذا اعتبرنا أن  
 الحلحلة تفترض تفضية متبادلة للمحطات .

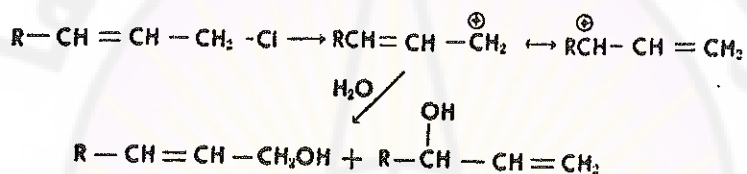


يجب ملاحظة أن تساند جزيء واحد من المحل مع فص واحد من المحطات p  
 مشابه تماماً للحالة الانتقالية التي رسمت سابقاً في حالة التفاعل  $S_N2$  . يتلخص الفرق  
 في أنه في حالة التفاعل  $S_N2$  تكون الزمرتان الداخلة والراحلة مرتبطتين إلى ذرة  
 الكربون بقوة بحيث لا يمكن لأي نكليوفيل أن يحل محل الزمرة الراجعة قبل أن  
 يحدث التحول إلى المنتجات . وهكذا لا يمكن تشكل أنواع ( قسيمات ) متناظرة  
 بل يحدث انقلاب في التشكيل . إن وجود تساند قوي يعني أيضاً أن ذرة الكربون  
 المركزية لا تملك شحنة موجبة ملموسة . في حالة شاردة الكربونيوم المحلطة  
 فإن المركب الوسطي يملك فترة حياة كافية يتمكن خلالها جزيء آخر من المحل من  
 الحلول محل الزمرة الراجعة ، إن التساند في هذه الحالة يكون ضعيفاً بحيث يمكن  
 القبول بوجود شحنة موجبة كاملة على ذرة الكربون . غير أنه عندما يكون

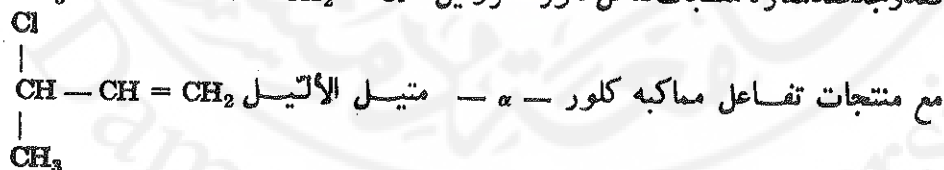
لجزيئات المحل دور في الآلية  $S_N1$  ، فإنه من الواضح أن الآليتين  $S_N1$  و  $S_N2$  تكونان وثيقتي الصلة ببعضها بعضاً . وفي العديد من الحالات فإن آلية التفاعل في الحقيقة تكون وسطاً بين هاتين الآليتين الحديثتين .

### تفاعلات الهالوجينات الأليئية Reactions of allylic halides :

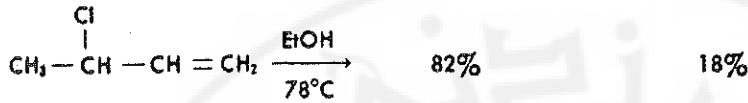
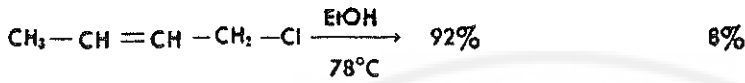
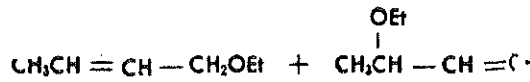
تفاعل الهالوجينات الأليئية بسهولة وفق الآلية  $S_N1$  لأن شاردة الكربونيوم الوسطية مستقرة طينياً .



كما هو متوقع من هذه الآلية ، فإن شاردة الكربونيوم تستطيع التفاعل عند كل من المركزين المشحونين إيجاباً ويتكون عموماً خليط من التماكبات الأليئية . وطبعاً فإن شاردة الكربونيوم نفسها يمكن أن تتكون انطلاقاً من أي من التماكين الكلورين ، ولذلك فإنه يمكن اختبار هذه الآلية وذلك بفحص تركيب مزيج المنتجات المتكون انطلاقاً من كل من التماكين الكلورين فيما لو أخضع للتفاعل وحده . وفي الحقيقة فإن التفاعل يجري بصورة أكثر تعقيداً مما تتوقعه النظرية . وهكذا فقد وجد عند مقارنة منتجات تفاعل كلور الكروتيل  $CH_3-CH=CH-CH_2-Cl$

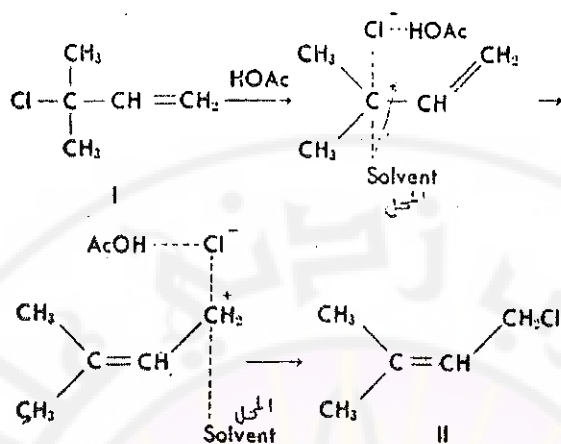


أنه عند الحلحلة المفككة لهذه التماكبات يتكون مزيج من المنتجات ذو تركيب ليس نفسه في كلتا الحالتين .



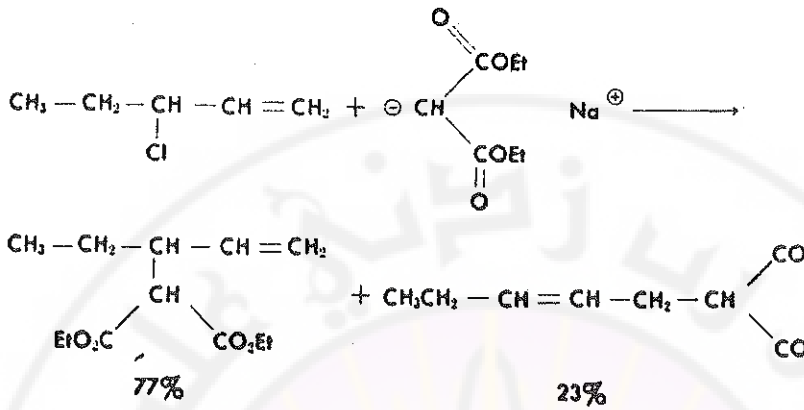
ويمكن تفسير هذه النتيجة بافتراض وجود تفاعلين  $S_N1$  و  $S_N2$  يجريان مع المحل نفسه . فعند تشتت الكلور فإن الحلحلة تحدث أولاً عند ذرة الكربون التي يغادرها الهالوجن ، وهذه الشرجية المحلحلة يمكنها إما أن تتحول الى منتج له البنية الألييلية نفسها . أو أن تتطور نحو شرجية ألييلية محلحلة أكثر تناظراً تعطي كلا المتساكين .

وهناك ملاحظة هامة جداً تتعلق بالحلحلة المفككة للهالوجينات الألييلية وهي تؤكد بأن المركب الوسطي المتكون في اللحظة الأولى هو زوج شاردي وثيق من شاردة الكربونيوم والزمرة الراحلة . وهكذا فعند الحلحلة المفككة لكلور  $\alpha, \alpha$  - ثنائي متيل الأليل (I) في حمض الخل فإنه يعاني إعادة ترتيب ليعطي مساكبة (II) مع الحلحلة المفككة المتوافقة بحمض الخل . إن إعادة الترتيب هذه من المرتبة الأولى ، ومستقلة عن شاردة الكلور المضافة ولذلك فهي لا تتضمن أي نوع من التبادل الألييلي . والشيء الذي هو أكثر أهمية هو أنه عند إضافة شوارد الكلور الموسومة الى المحلول فإن المنتج المعاد ترتيبه لا يحتوي إلا على نسبة ضئيلة من النظير المشع . وهذا يظهر أن معظم ذرات الكلور في المنتج ناتجة مباشرة من ذرات كلور المادة الأولية ، وليس الى شوارد الكلور الحرة . والتفسير الوحيد المقنع لهذه الحقائق هو أن المواد الداخلة في التفاعل تشتت ، وأن زوج الشوارد الملتصق يعاني إعادة ترتيب مؤدياً الى المتساكب الكلوري الآخر وذلك قبل أن يتمكن من التفاعل مع شوارد الكلور الحرة .



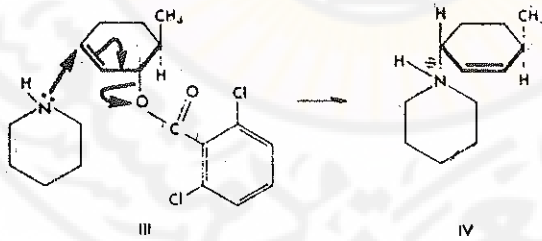
وهذا التحول لزوج الشوارد المتشكل في البداية والذي يمكن كشفه بمراقبة إعادة الترتيب التي تخضع لها البنية ، قد لوحظ في الحلقة المفككة لكثير من المركبات الألييلية . وهو يدعى عموماً ، بالعودة الداخلية ( Internal return ) وفي كل الحالات فقد أمكن إظهار أن شاردة الكلور الخاصة ( أو أي زمرة راحلة أخرى ) المتشكلة بالتفكك تلتقط من جديد وبصورة مفضلة في المنتج المعاد ترتيبه ، وهذا يؤكد أن هذه الشاردة مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بشاردة الكربونيوم .

على الرغم من أن إعادة الترتيب الألييلية هي تفاعلات من المرتبة الأولى حيث لا تتضمن مشاركة نكليوفيل خارجي حركياً ( أي أن معادلة السرعة لا تتضمن تركيز أي من النكليوفيلات الأخرى المتواجدة ) فإنه يتبادر إلى الذهن تساؤل عن إمكان حدوث تفاعل مشابهة للآلية  $S_N2$  مع إعادة ترتيب في المركبات الألييلية . إن مثل هذا الإجراء والذي يدعى  $S_N2'$  قد لوحظ فعلاً وذلك في بعض الحالات غير الشائعة . فتفاعل كلور -  $\alpha$  - إيثيل الأثيل مع الصيغة الإنولية للملونات الإثيل يشكل المثال الأول على هذا النوع من التفاعلات . إن حركية التفاعل هي فعلاً من المرتبة الثانية ولكن 23% من المنتج ذو بنية أعيد ترتيبها . وهكذا فإن التفاعل  $S_N2'$  يترافق مع التفاعل  $S_N2$  الاعتيادي .



[ شاردة الإنولات ]  $k [ R - Cl ] = \text{السرعة}$

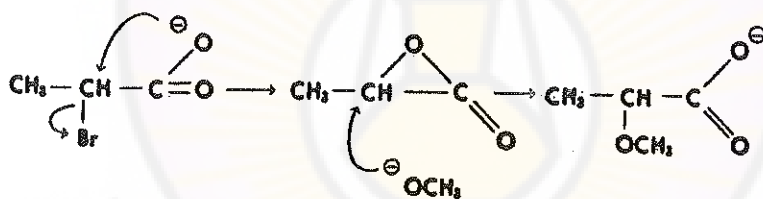
لقد درست الكيمياء الفراغية  $S_N2$  بمعالجة ثنائي كلور بنزوات حلقي الهينيل ( III ) بالبييردين . إن حركية هذا التفاعل هي من المرتبة الثانية وأن المنتج بأكمله ذو بنية معاد ترتيبها IV وهو ناتج عن الهجوم  $S_N2$  أكثر من  $S_N2$  . ومن المثير للاهتمام ملاحظة أن الزمرة المهاجمة تقترب فقط من جانب الحلقة الذي يحمل الزمرة الراحلة .



إن كيمياء المركبات الألييلية تری أن تفاعلات التبادل النكليوفيلي لهالوجن الألكيل شديدة التأثير بوجود رابطة مزدوجة مجاورة . كما أن هناك تأثيرات خاصة ناتجة عن وجود زمرة مجاورة وهذا ما سندرسه في الفقرة التالية .

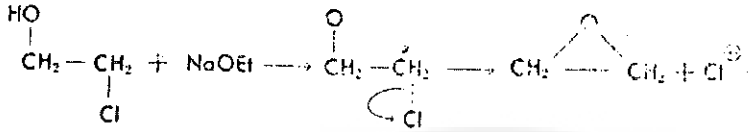
## مشاركة الزمرة المجاورة Neighboring group participation :

إذا عولج حمض  $\alpha$  - بروم البروبيونيك الفعال ضوئياً بمحلول ممدد من ميثيلات الصوديوم في المتانول فإن استبدال البروم بزمرة المتوكسي يتم وفقاً لحركية من المرتبة الأولى ( حيث أن السرعة مستقلة عن تركيز الميثيلات ) ويلاحظ أن هذا الاستبدال يتم مع الاحتفاظ التام بالتشكيل عند ذرة الكربون مركز التفاعل . وهكذا فإن التفاعل يبدو ظاهرياً من النموذج  $S_N1$  على الرغم من عدم حصول الرسمزة المترافقة بانقلاب جزئي في التشكيل والتي تميز عادة التفاعلات  $S_N1$  ، حيث يلاحظ في التفاعل انحفاظ تام للتشكيل . وهذا مناقض لما يمكن توقعه في حالة كل من الآليتين  $S_N1$  و  $S_N2$  . ويمكن تفسير هذه النتائج بافتراض آلية ثنائية التبادل ففي البدء تهاجم شاردة الكربوكسيلات الكربون المجاور وتطرد البروم لتشكيل  $\alpha$  - لاكتون ومن ثم تهجم شاردة المتوكسيد على هذا الأخير مؤدية الى تشكل المنتج النهائي . فإذا تم التفاعلان بانقلاب التشكيل ، فإن النتيجة هي انحفاظ كلي للتشكيل وهو ما يلاحظ فعلاً .



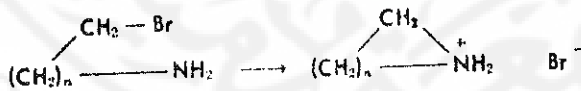
إن الدراسة الحركية تظهر أن المرحلة الأولى هي المحددة لسرعة التفاعل وأن شاردة المتوكسيد لا تتدخل إلا بعد تشكل الحالة الانتقالية ولذلك فهي لا تظهر إذن في معادلة السرعة . إن  $\alpha$  - اللاكتون ذو بنية متوترة جداً ، ولذلك فهو أكثر فعالية من الاستر العادي .

وهناك زمرة أخرى غير الكربوكسيلات يمكنها أن تشارك في تفاعلات الزمرة المجاورة من هذا النوع والمثال المعروف على ذلك هو تفاعل كلور هيدرين الاثيلين مع ايتوكسيد الصوديوم الذي يعطي أكسيد الاثيلين .



في هذه الحالة يعطي التبادل الجزيئي الداخلي منتجاً ثابتاً (على الرغم من أن معالجة الأكسيد في شروط أقسى قد تؤدي إلى انفتاح الحلقة نتيجة للتبادل الثاني) - إن تفاعل كلور هيدرين الاثيلين مع ايتوكسيد الصوديوم والذي يعد تفاعل تبادل جزيئي داخلي يجري بصورة أسرع بـ 5100 مرة من التفاعل S<sub>N</sub>2 الموافق والذي يحدث عند معالجة كلور الاثيل مع اتوكسيد الصوديوم . إن هذه الأرجحية الكبيرة لتفاعل التبادل الجزيئي الداخلي حتى ولو كانت على حساب تشكل الحلقة المتوترة تعزى الى عوامل احتمالية . فوفقاً لنظرية التصادم يكون النكليوفيل بشكل مستمر بالقرب من ذرة الكربون المهاجمة، بحيث أن التفاعل يحدث عندما تكتسب الدقيقتان المتفاعلتان طاقة كافية . من وجهة نظر الحالة الانتقالية يترافق تفاعل S<sub>N</sub>2 الاعتيادي بفقدان الاثروبية عندما يتم اتحاد الركازة والنكليوفيل ليشكلا معقداً نشطاً . أما في حالة التفاعل الجزيئي الداخلي ، فليست هناك ضرورة لربط الجزيء الثاني ، ولذلك فإن تغير اثروبية التنشيط يكون أكثر تفضيلاً . زد على ذلك أنه يمكن تعويض تغير الاتتالية غير المفضلة المرتبطة بتشكيل الحلقة المتوترة .

يمكن تتبع مثل هذه العوامل في تفاعلات التبادل الجزيئية الداخلية في هالوجينات أمينو الالكيل .



يلاحظ من الجدول ( 3 - 1 ) أن الحلقة الخماسية الخالية من التوترو هي الأسرع تشكلاً . وأن الحلقة السادسة هي أيضاً خالية من التوترو ، ولكن تشكلها

يتم ببطء أكبر ، ويعود ذلك الى أن الزمرتين المتفاعلتين تكونان متباعدتين مما يقلل من احتمال التقائهما ومن ثم تفاعلها . وهكذا كلما كانت الحلقة التي ستشكل أكبر حجماً فإن التبادل الجزيئي الداخلي يصبح أقل احتمالاً ، بسبب تضائل احتمال اصطدام نهايتي السلسلة . أما الحلقتان الثلاثية والرابعة فهما متوترتان وتشكلان بصورة أكثر بظاً ، إلا أن العوامل الاحتمالية تجعل تشكل الحلقة الثلاثية أكثر سرعة من تشكل الحلقة الرباعية على الرغم من أنها أقل تواتراً .

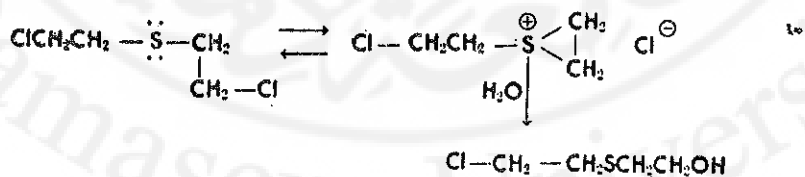
#### الجدول 4 - 1

سرعات تعلق مشتقات بروم أمينو الاكليل في الماء عند الدرجة 25

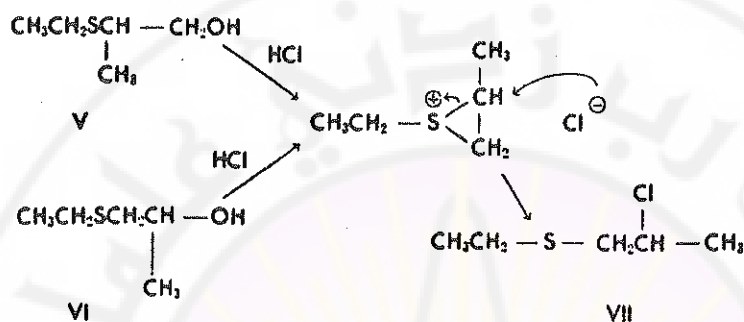
$$[ \text{الركازة} ] = k \text{ السرعة}$$

Substrate	k (per second)
Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	6 × 10 <sup>-4</sup>
Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	0.08 × 10 <sup>-4</sup>
Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	5000 × 10 <sup>-4</sup>
Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	80 × 10 <sup>-4</sup>
Br-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	0.1 × 10 <sup>-4</sup>

إن غاز الخردل (الاييريت) :  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  يعد عميل الكلة فعال جداً بالنسبة لجميع النكليوفيلات . وهذه الخاصية هي المسؤولة عن تشكل البثرات على الجلد ، إذ أنه يؤكل البروتينات . وقد وجد أن سرعة الحلمة مستقلة عن تركيز شاردة الهيدروكسيل مما يرجح حدوث عملية تتم في مرحلتين ، كما وجد أن ضم شاردة الكلور ينقص سرعة الحلمة . وتظهر هذه المعطيات مشاركة الكبريت المجاور .



وهناك دليل آخر على تشكل شاردة السلفونيويم الحلقية في حالة مماثلة إذ يلاحظ أن V و VI يعطيان المركب الكلوري نفسه VII عند معالجتها بـ HCl ويجب توقع هذه النتيجة إذا أعطى كل من الفولين الأوليين المتماكين المركب الوسطي نفسه، وهو شاردة السلفونيويم الحلقية .



ويوجد في الوقت الحاضر براهين مشابهة على مشاركة الزمر المجاورة مثل الذرات الهالوجينية والزمر الاسترية والاكوكسيدية والفيصل وزمر أخرى وسيناقش بعض هذه البراهين في الفصل الخامس .

#### 2 - 4 الفعالية في التبادل النكليوفيلي

#### : Reactivity in Nucleophilic Substitution

#### $S_N2$ reactions

#### التفاعلات $S_N2$

#### : The Structure of the Alkyl Group تأثير بنية الزمرة الألكيلية

إن الفعالية النسبية لكلور المتيل وكلور الاثيل في تفاعل تبادل من نوع  $S_N2$  تتعلق بطبيعة النكليوفيل والمحل وشروط التفاعل . غير أن ستريتشيزر حلل المعطيات العديدة المتوافرة في الأبحاث المنشورة ، وقدم مجموعة من القيم الوسطية للفعاليات

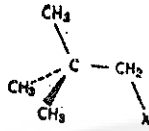
النسبية لعدد من المشتقات الالكيلية المختلفة المشاركة في تفاعلات  $S_N2$  . وقد وضعت هذه القيم في الجدول 4 - 2 .

#### الجدول 4 - 2

السرعة النسبية الوسطية للجمل الالكيلية الداخلة في تفاعلات من نوع  $S_N2$

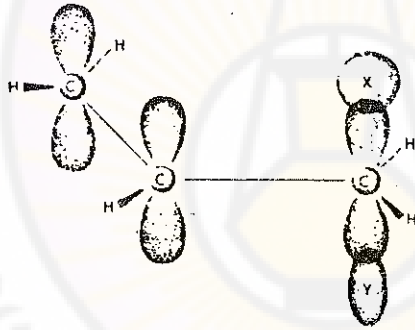
السرعة النسبية	الزمرة الالكيلية
30	المتيل
1	الايثيل
0.4	ن - البروبيل
0.4	ن - البوتيل
0.025	ايزو - البروبيل
0.03	ايزو - البوتيل
صفر	ثالثي البوتيل
0.00001	نيو البنتيل
40	الايثيل
120	البنزيل

يتضح أن الإعاقة الفراغية تلعب دوراً هاماً جداً ، وهكذا فإن المركبات المتيلية هي الأكثر فعالية من بين المشتقات الالكيلية البسيطة . وتكون الإعاقة الفراغية أكبر عندما تكون الزمر الالكيلية متبادلة مباشرة على الكربون الذي يتعرض للهجوم . وهكذا تزداد الإعاقة عند الانتقال من المتيل الى الاثيل وايزو البروبيل ثم الى ثالثي البوتيل . ويلاحظ تأثير ضئيل عند الانتقال من الاثيل الى ن - البروبيل . وقد لوحظ استثناء لهذه القاعدة وذلك عندما يكون الكربون المجاور لمركز التفاعل شديد التفرع مما يؤدي الى إعاقة اقتراب الكلوروفيل من الكربون المجاور ، وهذا ما يفسر الفعالية الضعيفة جداً لمشتقات نيو البنتيل .



### الحجب الفراغي في المشتقات النيوبنتيلية

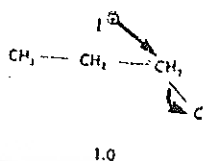
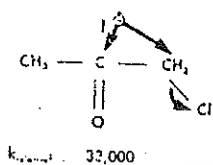
وتلعب الأفعال الالكترونية دوراً كما تظهر ذلك الفعالية الكبيرة للمشتقات الألييلية والبنزيلية . ففي المعقد المنشط في حالة  $S_N2$  يكون الكربون الذي سيجري عنده التبادل في حالة تهجين  $sp^2$  وهو يستعمل محطه الآخر  $p$  في ربط الزمرتين المهاجمة والراحلة . وفي المركبات الألييلية والبنزيلية يمكن أن يترافق المحط  $p$  مع بقية الجملة الالكترونية  $\pi$  مما يفسر الاستقرار الكبير لهذه الحالات الانتقالية وبالتالي السرعات الأكبر للتفاعل .



Transition state for an  $S_N2$  substitution in an allyl compound.

### الحالة الانتقالية في تفاعل تبادل من نوع $S_N2$ في مركب التيلي

وقد لوحظت فعالية مرتفعة سببها الأفعال الالكترونية في  $\alpha$  - هالو الكيتونات ، فكلور الاستون مثلاً أكثر فعالية من كلور البروبيل النظامي تجاه يود البوتاسيوم ( في الاستون عند الدرجة  $50^\circ$  ) بـ 33000 مرة . ففي هذه الحالة تنخفض طاقة الحالة الانتقالية لوجود فعل متبادل بين التكلوفيل والكربونيل :



وتظهر أفعال فراغية مثيرة للاهتمام في بعض المركبات الحلقية ، والجدول 5 - 3 يتضمن ثوابت سرعة التفاعل  $S_N2$  بين شاردة اليود وبعض مركبات البروم الحلقية .

### الجدول 4 - 3

فعالية بعض مركبات البروم الحلقية في تفاعلات التبادل  $S_N2$

مع  $I^-$  في الاستون عند الدرجة  $70^\circ$

الزمرة الاكيلية	( مول. ثانية/ليتر ) $\times 10^7$
حلقي البروبيل	$0.01 >$
حلقي البوتيل	0.98
حلقي البنتيل	208

يتضح أن فعالية مشتقات حلقي البروبان وحلقي البوتان هي أقل كثيراً من فعالية حلقي البنتان . وبما أن الكربون في المعقد المنشط في تفاعل تبادل  $S_N2$  يكون في حالة تهجين  $sp^2$  بينما يكون تهجين الكربون في المادة الأولية  $sp^3$  ، فإن الزوايا الرابطة عند كربون المادة الأولية تزداد من  $28^\circ 109'$  الى  $120^\circ$  في الحالة الانتقالية . بينما نجد أن الزاوية الرابطة في بروم حلقي البروبيل ليست سوى  $60^\circ$  . وهذه الزاوية أقل بـ  $28^\circ 49'$  مما يتطلبه التهجين  $sp^3$  وهذا يجعل الجزيء شديد التوتر ( وهذا يدعى بالتوتر الداخلي I. Strain ) ، ويكون التوتر في الحالة الانتقالية أشد لأن الزاوية الرابطة تكون في هذه الحالة أقل بـ  $60^\circ$  من تلك التي يتطلبها التهجين  $sp^2$  . وبالتالي فإن التوتر الداخلي يرفع طاقة الحالة الانتقالية عن طاقة الحالة

الأساسية ، فطاقة التنشيط تصبح أعلى مما يؤدي الى انخفاض سرعة التفاعل .  
ويلاحظ تأثير مماثل ولكن بدرجة أقل في حالة بروم حلقي البوتيل . وهذا النوع  
من تأثير التوتر يكون هاماً فقط في حالة الحلقات الصغيرة ، أما في الحلقات  
الخماسية والسداسية والحلقات الأكبر فتلاحظ تأثيرات أضعف تعود الى الإعاقة  
الفراغية للمهدرجات المجاورة .

### طبيعة النكليوفيل : The Nature of Nucleophile

تتعلق الفعالية النسبية للنكليوفيلات المختلفة بطبيعة الركازة وبشروط التفاعل  
... الخ ، وقد وضع ستريتنغيرز جدولاً يتضمن قيماً وسطية لقوة بعض النكليوفيلات  
ويظهر الجدول 4 - 4 عدداً منها .

#### الجدول 4 - 4

#### القوى النسبية للنكليوفيلات

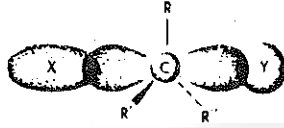
السرعة النسبية	النكليوفيل
470000	$C_6H_5S^-$
3700	$I^-$
1000	$EtO^-$
500	$Br^-$
400	$C_6H_5O^-$
80	$Cl^-$
20	$CH_3COO^-$
20	البيريدن
1	$NO_3^-$

يمكن للوهلة الأولى توقع أن هذا الترتيب يعكس أساسية النكليوفيلات .  
يبدأ النكليوفيل في الحالة الانتقالية بتشكيل رابطة مع الكربون ، وكلما كانت طاقة  
الرابطة أكبر كانت طاقة الحالة الانتقالية أقل ، وبالتالي سيكون التفاعل أكثر  
سرعة . وتجدر الإشارة الى أن الأساسية مقياس للميل لتشكيل رابطة مع  
الهدروجن . غير أن نظرة سريعة الى الجدول تبين أن أنواعاً أساسية مثل شاردتي  
الفنوكسيد والخلات أقل نكليوفيلية من شاردة غير أساسية مثل  $I^-$  . ويوجد عدد  
من العوامل التي تحدد النكليوفيلية :

أولاً - عندما تكون الذرة المهاجمة هي نفسها كالاكسيجن مثلاً فإن الأساسية  
تلب هنا دوراً محسوساً .

وهكذا يلاحظ الترتيب التالي : الاتوكسيد < الفنوكسيد < الخلات <  
التترات .

ثانياً - إن الذرات الأضخم هي أشد نكليوفيلية من الأصغر . ويبدو ذلك  
واضحاً في الفعالية الكبيرة لشاردة الثيوفنوكسيد بالمقارنة مع شاردة الفنوكسيد  
على الرغم من أن هذه الأخيرة أكثر أساسية . كما توضح الفعاليات النسبية لشوارد  
الهالوجينات أيضاً هذا العامل . إن هذا العامل المرتبط بضخامة الذرات النكليوفيلية  
يعزى جزئياً الى قابلية استقطابها *Polarisability* . إن الالكترونات في الذرات  
الضخمة هي أضعف ارتباطاً بالنواة ، ويمكن إزاحتها بسهولة إذا ما حرضت . ففي  
الحالة الانتقالية في التفاعلات  $S_N2$  يكون النكليوفيل على مسافة بعيدة نسبياً عن  
ذرة الكربون ، وهذه الحالة الانتقالية تستقر في الحالة التي تستطيع فيها الكترونات  
الذرة القادرة على الاستقطاب التحرك باتجاه ذرة الكربون لتأمين ارتباط وثيق حتى  
من مسافة بعيدة .



Attack by a polarizable nucleophile, X.

### هجوم النوكليوفيل القابل للاستقطاب

ثالثاً - تميل الذرات الضخمة أيضاً الى تشكيل روابط هيدروجينية مع الزمر الهيدروكسيلية للمحل ، الأمر الذي يتطلب تحطيم عدد من الروابط مع المحل خلال تفاعل التبادل ، وهذا العامل يعني أن الخصائص النكليوفيلية النسبية يمكن أن تكون شديدة الاختلاف في المحلات غير الهيدروكسيلية ، ولقد لوحظ فعلاً أن  $I^-$  أقل نكليوفيلية من  $Br^-$  المحلول الاستوني وتهدف بعض الأبحاث التي تجري حالياً الى تحديد الكيفية التي تؤثر فيها الأساسية وقابلية الاستقطاب والحلقة وتأثيرات أخرى في تعيين فعالية نكليوفيل محدد .

### طبيعة الزمرة الراحلة : Nature of the Leaving Group

بما أنه لا بد للزمرة الراحلة من فصح رابطتها مع الكربون ، فيمكن أن نتوقع أن تكون الزمر الراحلة أسساً ضعيفة . فالأسس القوية كزمر الهيدروكسيل  $OH^-$  لا يمكن إزاحتها أبداً في تفاعلات التبادل . مع العلم بأن الماء يعد زمرة راحلة جيدة . إذا برنتت زمرة الهيدروكسيل بحمض قبل تفاعل التبادل ، ويظهر الجدول 4 - 5 مجموعة من قيم الفعالية الوسطية التي اقترحها ستريتشيرز .

وعلى الرغم من تعلق هذه القيم بنوع التفاعل ، فإنه يمكنها أن تتغير في مجال واسع ، فنسبة فعاليات مشتقات اليود الالكيلية الى فعاليات مشتقات البروم الالكيلية يمكن أن تتراوح بين 1.2 الى 36 ومع ذلك فهي تعطي مؤشراً جيداً عن الفعالية . إن الفعالة الضعيفة لمركبات فلور الالكيل بالنسبة للمركبات الهالوجينية الأخرى

الجدول 4 - 5

السرع النسبية لإزاحة عدد من الزمر الراحلة

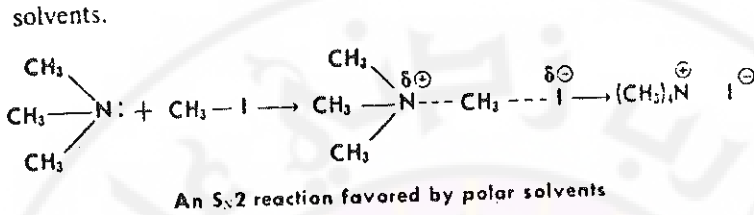
$k_x/k_B$	الزمرة الراحلة
6	$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$
3	I
1.0	Br
1	$\text{OH}_2^+$
0.5	$\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$
0.02	Cl
0.01	$\text{ONO}_2$
0.0001	F

أمر ملفت للنظر، وترجع هذه الظاهرة على ما يبدو الى كون الرابطة C-F قوية جداً. وأن ترتيب ازدياد الفعالية  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$  يتوافق مع قوى الروابط كربون - هالوجن . تظهر الفعالية الضعيفة لنترات الالكيل أن النكليوفيل الرديء لا يشكل بالضرورة زمرة راحلة جيدة .

طبيعة المحل : Nature of the Solvens

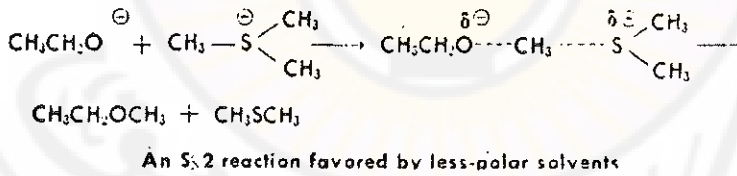
بما أن تفاعل التبادل  $\text{S}_\text{N}2$  يجب أن يتضمن مشاركة أنواع شاردية إما كمواد داخلية في التفاعل أو كمنتجات للتفاعل (أو كليهما) فإن هذا التفاعل يجب أن يجري عموماً في وسط قطبي نسبياً . يتوقف التأثير الفعلي للمحل على سرعة التفاعل على الشحنات الموجودة على كل من المواد الأولية أو الحالة الانتقالية ، وهكذا عندما يتضمن التفاعل نكليوفيلاً معتدلاً وركازة معتدلة ، كما هي الحال في تفاعل التبادل بين يود التيل وثلاثي ميثيل الأمين ، حيث تكون الحالة الانتقالية أكثر شاردية من

المواد الداخلة في التفاعل ، وبالتالي يكون التفاعل أكثر سرعة في المحلات الأكثر قطبية :



يكون تفاعل S<sub>N</sub>2 مفضلاً في المحلات القطبية

من جهة أخرى يكون تفاعل التبادل بين شاردة ثلاثي متيل السلفونيم وشاردة الاتوكسيد مفضلاً في وسط أقل قطبية . أما المحلات القطبية فإنها في هذه الحالة تخفض طاقة المواد الأولية خفصاً قوياً ، لأن المواد الأولية هذه تكون أكثر شاردية من الحالة الانتقالية .



يكون تفاعل S<sub>N</sub>2 مفضلاً في المحلات الأقل قطبية

أما إذا كان النكليوفيل شرسبة  $\gamma^-$  وكانت الركازة معتدلة ، فعلى المحل أن يبتقي فعالية  $\gamma^-$  مرتفعة . ولزيادة فعالية الشرسبة  $\gamma^-$  يجب حلحلة الشرجبة المرافقة وذلك بمحلات غير قادرة على حلحلة الشرسبة بالربط الهيدروجيني وهذه المحلات

هي المحلات القطيية اللابروتونية ( مثل  $(CH_3)_2SO$  ,  $HCON(CH_3)_2$  ) فآقطابها السالبة مكشوفة وقادرة على حلحلة الشرجبات ، أما نهاياتها الموجبة فمدفونة في وسط جزيء المحل وبالتالي لا تستطيع حلحلة الشرسبات .

### $S_N1$ reaction

### تفاعلات $S_N1$

: بنية الزمرة الالكيلية The Structure of the Alkyl Group

لا تحدث التفاعلات  $S_N1$  إلا إذا كانت شاردة الكربونيوم الوسطية مستقرة . وهذا يعني توزع الشحنة على عدة ذرات بدلاً من وضعها على ذرة واحدة . ويمكن أن يحدث توزع الشحنة :

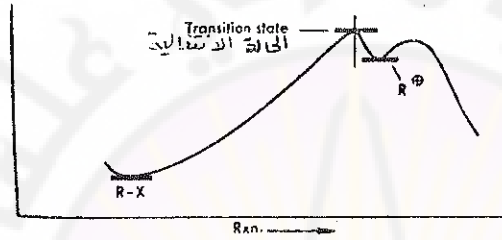
1 - بالطين كما في شرجبة الأليل .

2 - بالتأثير التحريضي الذي تنزاح بسببه الكترونات الرابطة الأحادية باتجاه الكربون المشحون إيجاباً كما يحدث في شرجبة ثالثي البوتيل . ويقبل غالباً في هذه الحالة وجود فوق ترافق hyperconjugation إلا أن الأهمية النسبية للتأثير فوق الترافقي والتأثير التحريضي مازالت موضع نقاش .

3 - بالمشاركة الالكترونية للزمرة المجاورة كما في الشرجبة المشتقة من الايبيريت ( غاز الخردل ) .

تتعلق سرعة التشرّد لتكوين شاردة الكربونيوم طبعاً بالطاقات النسبية للمواد الداخلة في التفاعل والحالة الانتقالية ، بحيث أن استقرار شاردة الكربونيوم لا يلعب في الحقيقة أي دور . إلا أنه من المحتمل أن تكون بنية الحالة الانتقالية مشابهة لبنية شاردة الكربونيوم . إن للحالة الانتقالية بنية وسطية ما بين المواد الداخلة في التفاعل ومنتجاته ، وان الحالة الانتقالية توافق النهاية العظمى للطاقة خلال سير التفاعل .

وقد أشار هاموند الى أنه من المنطقي أن تكون الحالة الانتقالية ضعيفة الاستقرار أكثر شبهاً بشاردة الكربونيوم غير المستقرة من المواد المستقرة الداخلة في التفاعل . وهكذا فإن المخطط الطاقى للتشرد هو الذي تظهر ترسيمته في الشكل 4 - 1 . ومن أجل ذلك جرت العادة أن تناقش سرعة التفاعلات كما لو كانت شاردة الكربونيوم هي الحالة الانتقالية نفسها على الرغم من أن ذلك ليس صحيحاً تماماً .



الشكل 4 - 1 المخطط الطاقى لتشكل شاردة الكربونيوم ، وفيه تبدو الحالة الانتقالية شديدة الشبه بشاردة الكربونيوم

ويمكن الحصول على بعض الدلائل التي تبين أهمية العوامل البنيوية من دراسة السرعة النسبية للحلحلة المفككة . ويظهر الجدول 4 - 6 السرعة النسبية للحلحلة المفككة لسلسلة من مشتقات بروم الألكيل في الماء في الدرجة 50° . وتتعلق القيمة الصحيحة للفروق بين هذه السرعة الى حد ما بطبيعة المحل كما سنرى فيما بعد .

لا يفي هذا الجدول الأهمية الخاصة بزمر الميتل في تسهيل التفاعلات  $S_N1$  عند ازدياد عدد المتبادلات في شاردة الكربونيوم . من المحتمل أن تتم الحلحلة المفككة لمشتقات البروم الأولية وفقاً لتفاعل تبادل  $S_N2$  بوساطة المحل ، وبالتالي فإن سرعة الحلحلة المفككة لبروم الميتل وفق  $S_N1$  هي أضعف بكثير من تلك المقروءة في الجدول .

الجدول 4 — 6

السرع النسبية للحلحلة المفككة

لمشتقات بروم الاكليل في الماء عند العرجة

السرع النسبية	المركب
1.05	بروم الاثيل
1.00	بروم المثيل
11.6	بروم ايزو البرويل
1.200 000	بروم ثالثي البوتيل

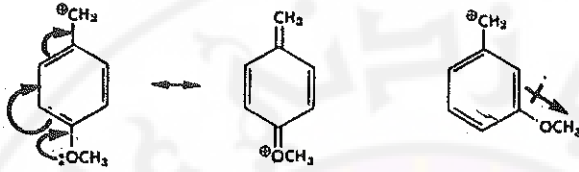
وحيث أن سرعة الحلحلة المفككة لكلور البنزيل تساوي تقريباً سرعة الحلحلة المفككة لكلور ايزو البرويل فيمكن أن نستخلص من ذلك أن التأثير الترافقي لزمرة الفينيل يثبت الحالة الاتقالية بالدرجة نفسها التي يثبت بها التأثير التحريضي (أو التأثير فوق الترافقي) لزمرتي مثيل و طبعاً فإن الإدخال المتتالي للزمر الفينيلية يزيد من سرعة الحلحلة المفككة .

$C_6H_5 - CH_2 - Cl$	$(C_6H_5)_2 - CH - Cl$	$(C_6H_5)_3 C - Cl$
1.0	2000	30 000 000

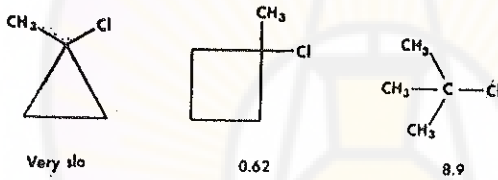
السرع النسبية للحلحلة المفككة (في محلول 40 % اتانول و 60 % ايتير)

فإذا كانت الحلقة العطرية لشرجية البنزيل مرتبطة بزمرة مانحة للإلكترونات فإن استقرارها يزداد . فمثلاً تكون الحلحلة المفككة لـ p — متوكسي كلور البنزيل أسرع بـ 10000 مرة من حلحلة كلور البنزيل في الاستون 67 % ، بينما تكون سرعة الحلحلة المفككة لـ m — متوكسي كلور البنزيل مساوية لثلي السرعة في حالة كلور البنزيل . ويفسر ذلك بأن الشحنة الموجبة يمكن أن تستقر بزمرة المتوكسي في الموضع البارا ولكن ليس في الموضع ميتا . ويرجع عدم الاستقرار في حال توضع زمرة المتوكسي في الموضع ميتا الى تأثير الحقل الناتج عن ثنائي القطب كربون — أكسيجن .

وبما أن ذرة كربون شاردة الكربونيوم يجب أن تكون في حالة تهجين  $sp^2$  ( حيث تشغل الالكترونات المحطات التي تملك أكثر ما يمكن من الخاصية ، حيث أن طاقة المحط ، تكون الأخفض ) فإن العوامل التي تؤثر في الشكل الهندسي عند ذرة الكربون تؤثر أيضاً في فعالية المركب تجاه التفاعلات  $S_N1$  .

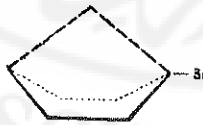


وهكذا فإن الحلحلة المفككة لهاوجنات حلقي البروبيل وحلقي البوتيل تكون بطيئة نتيجة للتواترات الداخلية التي نوقشت سابقاً عند دراسة التفاعلات  $S_N2$  .



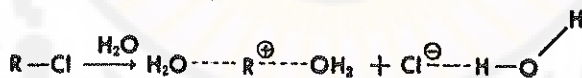
السرعة النسبية للحلحلة المفككة في الاتانول 80 %

تتشرد الهاوجنات المتوضعة على رأس الجسر في الجمل الحلطية الجسرية ببطء شديد، ففي مركب مثل 1 - بروم ثنائي حلقي الهبتان لا يمكن أن تكون شاردة الكربونيوم الوسطية مستوية وهي بالتالي ذات عدم استقرار شديد . وهذا المركب خامل أيضاً تجاه التفاعلات  $S_N2$  لأن اقتراب الكلوفيل من الخلف أمر مستحيل .



## تأثير المحل : The Effect of Solvent

يكون تشرد المركب المعتدل الى زوج شاردي مفضلاً في الوسط القطبي وإن مدى تأثير قطبية المحل كما يبدو ، يتعلق بالتفاعل  $S_N1$  المدروس . ويمكن الحصول على تصور عن تأثير التغيرات في قطبية المحل بمقارنة سرعة الحلحلة المفككة لكلور ثالثي البوتيل في محلات مختلفة . فسرعة الحلحلة المفككة لثالثي كلور البوتيل في الماء في الدرجة 25° م تكون أسرع بـ 300000 مرة مما هي في الاثانول ، بينما تكون قيم السرعة في مزائج من المحلين وسطية . ونجد في حمض الفورميك أن سرعة التفاعل أقل بـ 4% مرة مما هي في الماء ، بينما في الاستون ( الذي يحتوي على آثار من الماء ) فإن سرعة الحلحلة تكون أكثر بطأ مما هي في الاثانول . ولتحديد ترتيب الفعاليات من الهام الأخذ بعين الاعتبار ثابت العزل الكهربائي للمحل وقدرته أيضاً على التأثير النوعي المتبادل مع كل من الشاردين المتشكلتين عند التشرد . فيمكن للشرسة مثلاً أن تثبت بارتباط هيدروجني مع هيدروكسيل المحل ، بينما تستقر شاردة الكربونيوم المتكونة بالتساند مع الشائبة الالكترونية لجزيء المحل .



ويتسم تسريع التفاعل بشكل واضح عندما يخضوي المحلول على أنواع (قسيمات) مثل شوارد الفضة التي تتساند بقوة مع شاردة الهالوجن الراحلة .

## طبيعة النكليوفيل : The Nature of the Nucleophile

بما أن النكليوفيل يهاجم في التفاعلات  $S_N1$  بعد المرحلة المحددة لسرعة التفاعل

فهو لا يستطيع التأثير في سرعة التفاعل . غير أنه إذا وجد في المحل بضع نكليوفيلات أخرى فإنه يحصل بينها تنافس على شاردة الكربونيوم ، وان طبيعة المنتجات تتعلق بقواها النكليوفيلية . ويلاحظ في هذه الحالة ترتيب الفعالية نفسه الذي وضع من أجل التفاعلات  $S_N2$  . وعدا عن ذلك فإن الكثير من شوارد الكربونيوم تكون قادرة على حذف بروتون لتشكيل أوليفين ، وان نكليوفيلية الوسط ستحدد الكميات النسبية لكل من منتجات الحذف والتبادل وستناقش هذه المسألة في الفصل الخامس .

\* \* \*

# الفصل الخامس

## إعادة الترتيب الجزيئية

### MOLECULAR REARRANGEMENTS

الظاهرة الأكثر انتشاراً في الكيمياء العضوية هي أن التفاعلات تجري عند الزمر الوظيفية المختلفة دون أن يحصل تغير في الهياكل الكربونية . غير أن هناك بعض التفاعلات التي تحصل فيها هجرة للزمر الوظيفية داخل الجزيئات مع حدوث تغير في الهيكل الكربوني . يستعمل اصطلاح إعادة الترتيب Rearrangement عادة للإشارة الى انتقال زمرة ما من إحدى الذرات الى ذرة أخرى في داخل الجزيء .

#### 5 - 1 إعادة الترتيب الناتجة عن النقص الإلكتروني :

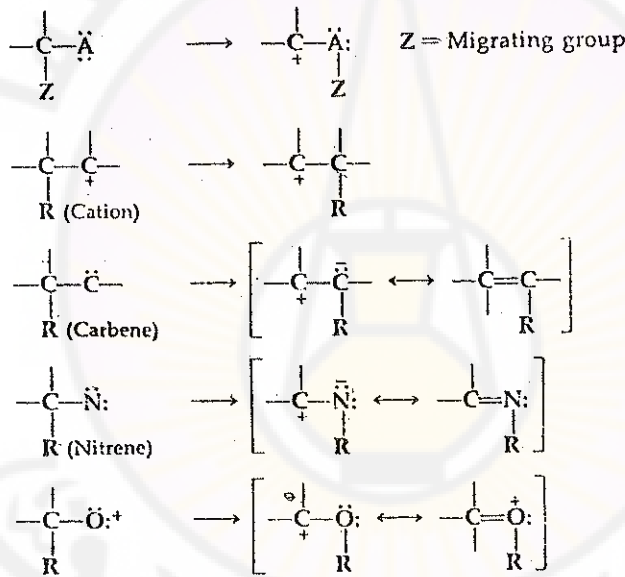
##### : Electron - Deficient Skeletal Rearrangement

الغالبية العظمى من إعادة الترتيب الجزيئي تتضمن هجرة migration ( أي انتقال - 1 و 2 ) زمرة ما من إحدى الذرات في الجزيء الى ذرة مجاورة ذات نقص الكتروني بسبب احتواء مدارها الخارجي التكافؤي على ستة إلكترونات فقط . الجملة الجزيئية ذات النقص الإلكتروني المقصود قد تكون إما شرجية أو جزيء معتدل . وفي الشكل ( 5 - 1 ) أمثلة على ذلك .

إن الزمرة المهاجرة لا تتخلى أبداً عن الجزيء المرتبطة بها . قد تكون الزمرة المهاجرة z في الانتقال 2,1 ( 1,2 - shifts ) إما هالوجينياً أو أكسجينياً أو كبريتياً أو

آزوتاً أو هيدروجناً ، إلا أن أكثرها أهمية وشيوعاً هي هجرة الكربون . عندما تكون الزمرة z هالوجناً أو أوكسيجنناً أو آزوتاً أو كبريتاً فإن زوج الإلكترونات غير الرابطي عند z يمكن أن يشارك في تكوين رابطة جديدة خلال عملية الهجرة . أما الكربون والهيدروجن فهما خاليان من هذه الإلكترونات الرابطية .

إن إعادة الترتيب الناتجة عن النقص الإلكتروني والتي يحصل فيها هجرة إلى أبعد من الذرة المجاورة ( كالاتقالات 1 ، 3 ، 1 و 4 ، 1 ) هي نادرة للغاية .

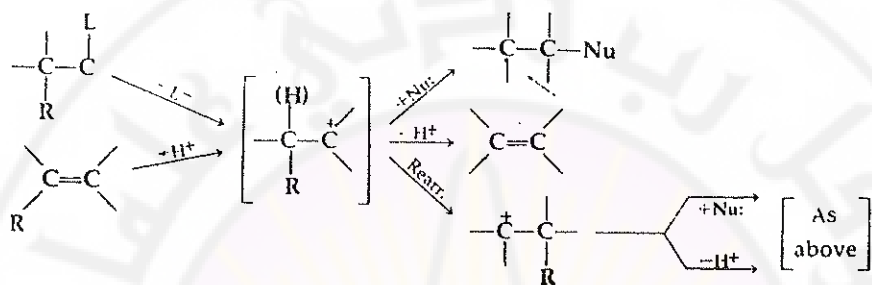


الشكل 5 — 1 إعادة الترتيب في بعض الجمل ذات النقص الإلكتروني

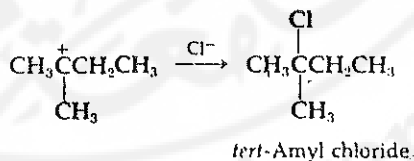
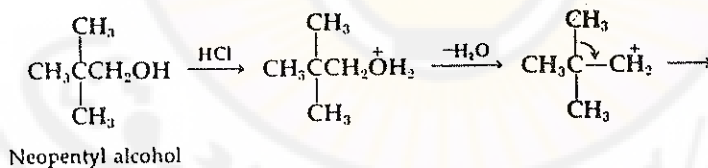
### الهجرة إلى الكربون Migration to Carbon :

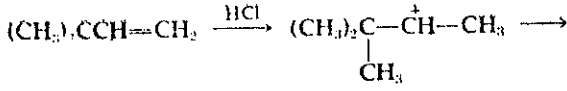
كنا قد رأينا عند دراسة تشكل شاردة الكربونيوم بواسطة التشرذ أو بيرتنة الرابطة المزدوجة أن هناك اختياريين : فإما أن يحصل تبادل بضم النوكليوفيل في تفاعلات التبادل النكليوفيلي  $S_N1$  ، أو أن يحدث حذف للبروتون كما في تفاعلات

الحذف E1 • الاختيار الثالث هو إعادة الترتيب الى شاردة كربونيوم جديدة يلي ذلك حدوث تفاعل التبادل أو الحذف • تجري إعادة الترتيب بصورة طبيعية في التفاعلات التي تكون فيها شوارد الكربونيوم الوسطية قادرة على التحول الى شوارد أكثر ثباتاً وذلك بحدوث انتقالات - 1 ، 2 لذرات الهيدروجن أو الزمر الالكيلية أو الاريلية :

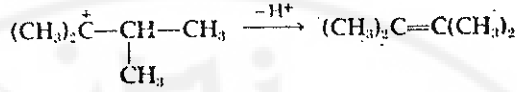


كما تتأثر إعادة الترتيب بالتزامم الفراغي للزمر المهاجرة في المواد الأولية وكمثال على ذلك نأخذ إعادة ترتيب مركبات النيوبنتيل وذلك في الشروط التي تساعد على حدوث التبادل كما في المثال الأول (a) أو الضم الالكتروفيلي كما في المثال الثاني (b) :



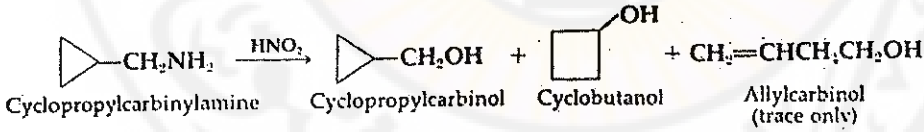
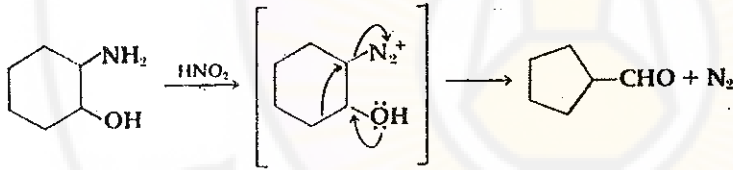


tert-Butylethylene



Tetramethylethylene

إن إعادة ترتيب الأغوال في شروط حامضية عرفت سابقاً باسم إعادة ترتيب فانغرن - ميرفين - Wagner - Meerwein ، أما في الوقت الحاضر فقد اتسع مجال التسمية وأصبح يطلق على إعادة الترتيب التي تتضمن عدداً من الزمر المغادرة الأخرى ، وقد استعمل عدد من إعادة الترتيب هذه في عمليات الاصطناع العضوي وذلك في توسيع الحلقات أو تقليصها ، ولهذه التفاعلات غالباً أسماء مميزة وفيما يلي أهم هذه التفاعلات :



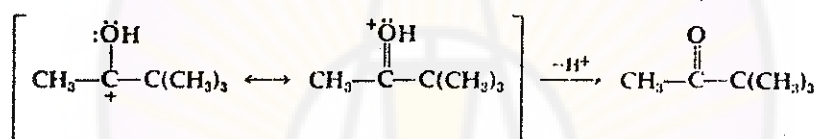
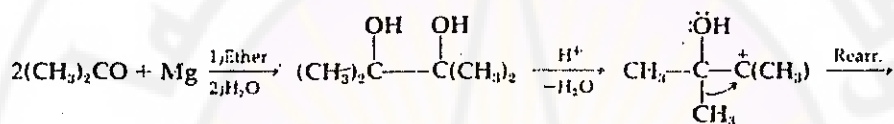
حلقي بروبيل كربينيل الامين

حلقي بروبيل الكرينول

حلقي البوتانول

إن محاولات نزع الماء من الديولات المستبدلة والحاوية زمراً هيدروكسيلية متجاورة ، تقود عادة الى إعادة ترتيب تتكون بنتيجتها الكيتونات ، يطلق على هذا التفاعل اسم إعادة الترتيب البيناكولي وهو يجري بسهولة بسبب الثبات الطيني

للشاردة التي تخضع لإعادة ترتيب يشارك فيها الاكسيجن المرتبط بالجزيء • إن إعادة الترتيب البيناكولي ذات أهمية كبيرة في عمليات الاصطناع العضوي لأنها تعطي إمكان الحصول على بنى ذات سلاسل شديدة التفرع لا يمكن الحصول عليها بسهولة باستعمال تفاعلات أخرى • هذا ويمكن الحصول على البيناكولات نفسها بالديمرية الإرجاعية Reductive dimerization للكيتونات بواسطة المعادن ثنائية التكافؤ ( المغنزيوم عادة ) في أوساط جافة خالية من الرطوبة •



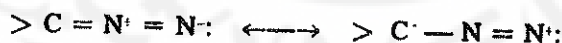
Stabilized cation

Pinacolone

شرجبة مستقرة

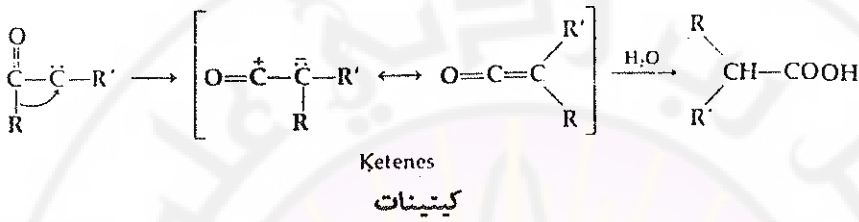
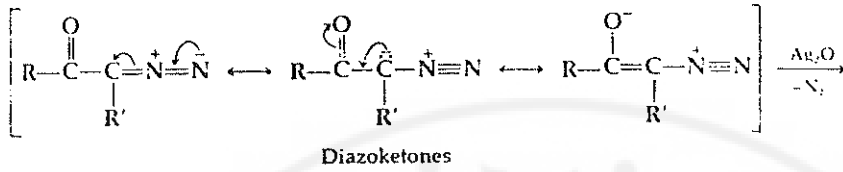
البيناكولون

في بعض إعادة الترتيب يكون الكربون الفقير إلكترونياً هو الكربون بدل شاردة الكربونيوم • يستحصل على الكربون عادة من مركبات الديازونيوم :



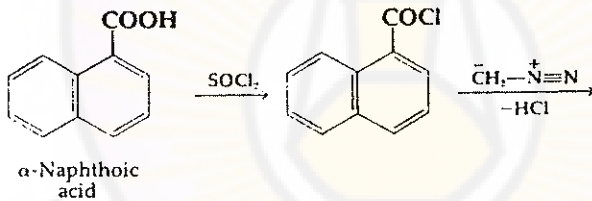
بفقدان  $\text{N}_2$  ، ففي إعادة ترتيب وولف وولف Wolff فإن  $\alpha$  - ديازو - كيتونات تفقد الأزوت ويعاد ترتيبها الى الكيتينات بوجود أكسيد الفضة الصلب أو عن طريق تمريرها للضوء • يجري التفاعل عادة بوجود الماء أو الفول الذي يحوي الكيتينات الى الحموض الكربوكسيلية أو استراتها :

### دي آزو كيتونات

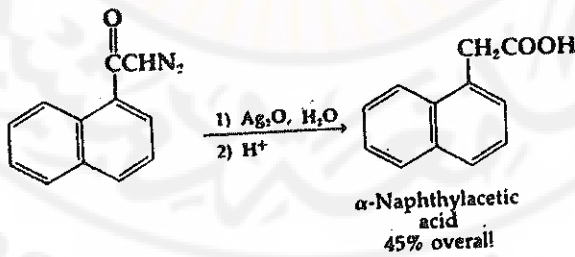


إن إعادة ترتيب وولف تتفق في بعض مراحلها مع اصطناع ارندت - ايسترت الذي يتحول فيه الحمض الى القرين الأعلى منه .

### اصطناع ارندت - ايسترت :



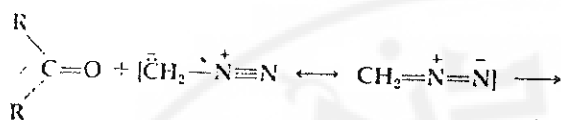
حمض α - نفتويك



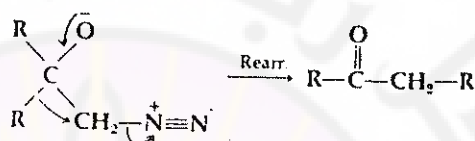
α - نفتيل حمض الخل

45 % المردود الكلي

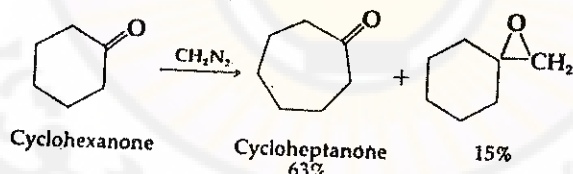
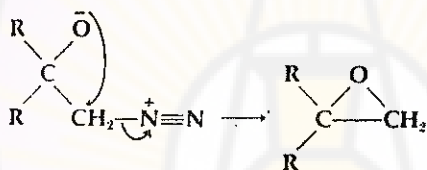
يستعمل الديازوميثان كذلك في تفاعلات مماثلة تتحول فيها الكيتونات الى أقرانها الأعلى . تستعمل هذه التفاعلات في توسيع حلقات الكيتونات الحلقية المشبعة ( حلقي الالكانونات ) . إن انفلاق الحلقة على شكل ايوكسيد الاثيلين يتزاحم مع تفاعل إعادة الترتيب وغالباً ما يصبح التفاعل الرئيس :



Diazomethane



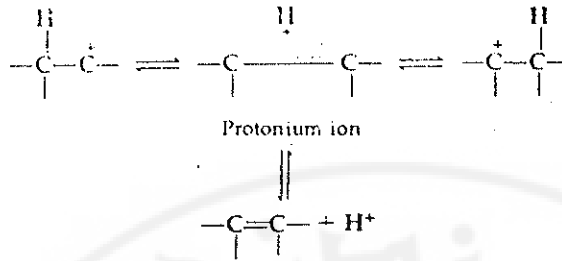
ديازوميثان



حلقي الهكسانون

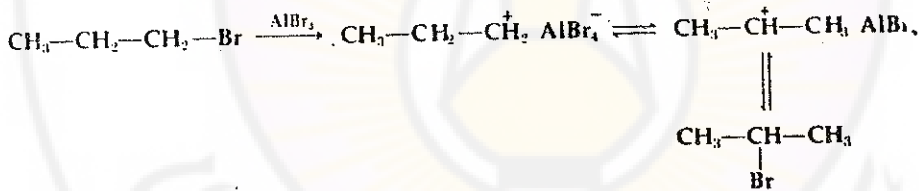
حلقي الهبتانون

تجري هجرة الهيدروجن بدل الكربون من خلال شاردة البروتونيوم الجسرية نفسها أو المعقد -π والذي سبق ونوقش في الفصل الأول عند دراسة الضم الالكتروفييلي للبروتونات الى الروابط المزدوجة .



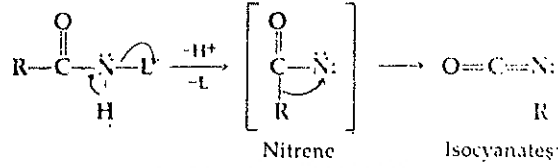
شاردة البروتونيوم

ليس من الضروري توضيح ما إذا كان الهيدروجين قد هاجر داخلياً وأنه قد حدثت إعادة ترتيب حقيقية أو أن ما جرى هو مجرد تفاعل حذف للهيدروجين يتكون بنتيجته الكن"وسطي يتعرض بدوره لبرتنة ثانية عند ذرة الكربون الأخرى • وعلى كل حال فإنه يمكن التأكد من ذلك باستعمال التأثير النظائري (الايزوتوبي) وذلك باستبدال الديتريوم والتريتيوم بالهيدروجين •



الهجرة الى الآزوت Migration to nitrogen :

في إعادة الترتيب من هذا النوع فإنه يمكن الحصول على ذرة الآزوت الفقيرة إلكترونياً (النترن :  $\ddot{\text{N}}^-$ ) بانفصال الزمرة المغادرة عن ذرة الآزوت • ويمكن أن يحصل ذلك بعدة طرق • هناك عدة تفاعلات يمكن أن تحول الأميدات المستبدلة عند ذرة الآزوت (N - اميدات) الى ايزوسيانات :



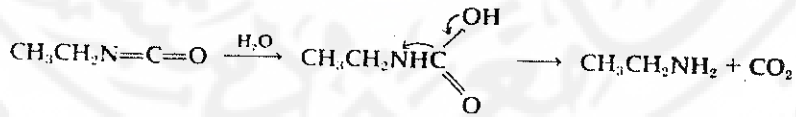
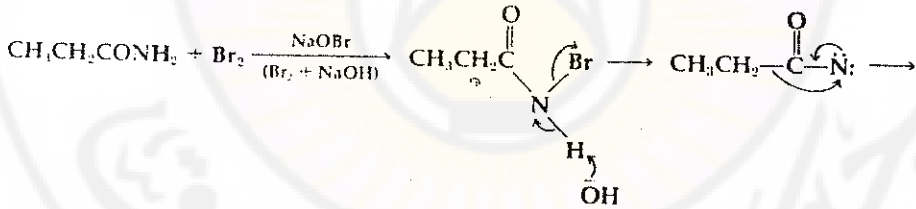
النترن

ايروسيانات

وفيما يلي أهم إعادة ترتيب التي تجري عند ذرة الآزوت :

**إعادة ترتيب هوفمان :**

تعد إعادة ترتيب هوفمان Hofmann Rearrangement لـ N - هالو اميدات من أكثر إعادة الترتيب من هذا النوع شيوعاً ، يستعمل هذا التفاعل في تحويل الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها الى أمينات ذات سلاسل كربونية تنقص بمقدار ذرة كربون واحدة عما هي في المواد الأولية ، وهذه الطريقة في اصطناع الامينات تستعمل عندما يكون من غير الممكن الحصول مباشرة على الامينات بواسطة تفاعل التبادل النكليوفيلي :



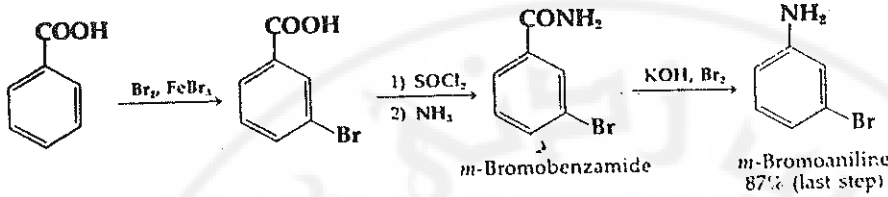
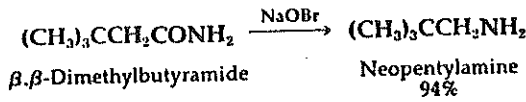
Ethyl isocyanate

N-Ethylcarbamic acid

Ethylamine  
90%

اتيل امين 90% — N — اتيل حمض الكارباميك اتيل ايزوسيانات

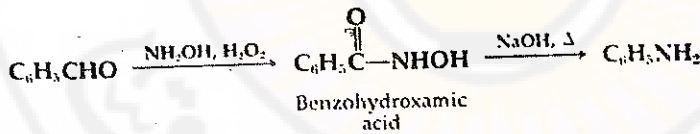
نيوبنتيل الامين      ثنائي متيل بيوترايميد  $\beta, \beta$



ميثا - بروموالانيلين ميثا-برومبنزاميد  
« المرحلة الاخرة » 87%

### إعادة ترتيب لوسين :

في إعادة ترتيب لوسين Lossen rearrangement فإن حمض الهيدروكساميك أو ملحه يتفكك بطريقة مشابهة تماماً لتفكك N - هالو اميدات . لهذا التفاعل أهمية محدودة في عمليات الاصطناع العضوي لعدم توافر حموض الهيدروكساميك:

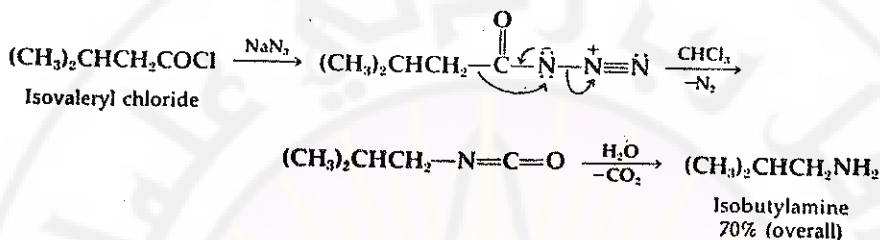


حمض بنزهيدروكساميك

### إعادة ترتيب كورتوس :

تحدث إعادة ترتيب كورتوس Curtius rearrangement عند التفكك الحراري لزيد الاسيل . وآلية هذا التفاعل شديدة الشبه بإعادة ترتيب ديازوكيتون

المذكورة أعلاه من أجل الكربون . يمكن إجراء هذا التفاعل في مذيبات خاملة  
تسمح بمزل ايزوسيانات من المزيج المتفاعل . يمكن الحصول على الازيدات  
المستعملة كمواد أولية بمعالجة كلوريدات الحموض بازيد الصوديوم أو بتفاعل  
هيدرازيدات الاسيل بواسطة حمض الآزوتي :



كلور ايزوالفاليريل

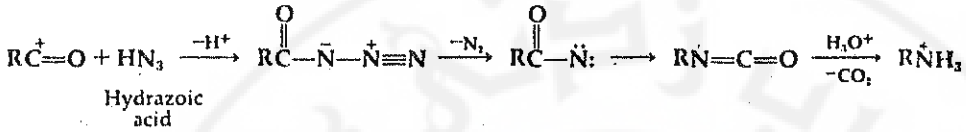
ايزو بوتيل الامين  
المردود الكلي 70 %

### إعادة ترتيب شميدت :

تعرف تفاعلات حمض الهيدرازويك مع الحموض الكربوكسيلية والكيثونات  
وبوجود الحموض القوية بإعادة ترتيب شميدت Schmidt rearrangement .  
إن حمض الهيدرازويك ( : NH<sub>3</sub> - N<sup>+</sup> ≡ N ) متشابه بنيوياً مع ديازومتان  
وهكذا فإن إعادة ترتيب شميدت تجري بالطريقة نفسها التي تجري بها إعادة ترتيب وولف  
( R - CO - C N<sub>2</sub> ) يشبه ( R - CO - N N<sub>2</sub> ) وإعادة ترتيب الكيثونات

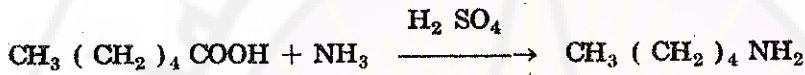
مع الديازومتان . كما أن إعادة ترتيب شميدت شديدة الشبه بإعادة ترتيب  
كورتبوس . إن مردود إعادة الترتيب هذه غالباً ما يكون كبيراً ، وإن الحموض  
المعاقة فراغياً تتفاعل بسهولة كبيرة . إن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي تكوين  
شرجية الاسيل . تساعد الزمر كبيرة الحجم على زيادة سرعة التفاعل .

تفاعل شميت مع الكربونيل :



Hydrazoic acid

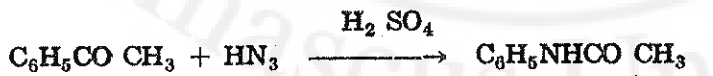
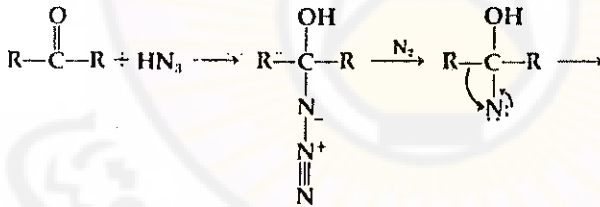
حمض الهيدرازويك



حمض الهكسانويك

ن - بنتيل الامين

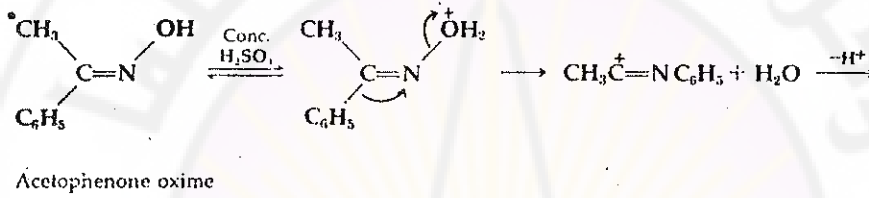
تفاعل شميت مع الكيتونات :



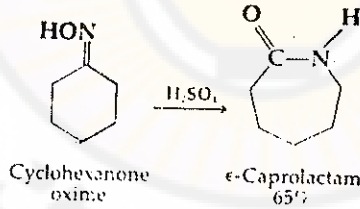
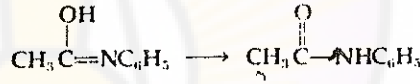
الاسيت انيليد 77 %

### إعادة ترتيب بكمان Beckmann rearrangement :

هي تحول الكيتوكسيم الى أميد بوجود وساطة حامضية • والزمرة المهاجرة في هذا التفاعل تتوقف على البنية الفراغية للكيتوكسيم • ولذلك فإن الزمرة الموجودة في الأوكسيم • إن الزمرة التي تشغل غالباً موضع (الاتي) بالنسبة الموجودة في الأوكسيم • هذا وإن الزمرة التي تشغل غالباً موضع (الاتي) بالنسبة للزمرة الهيدروكسيلية هي الزمرة الأكبر حجماً •



أوكسيم الاستيفون



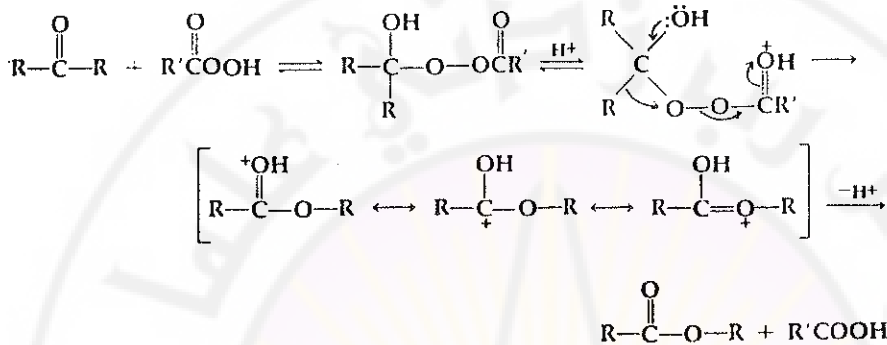
أوكسيم حلقي الهكسانون

كابرولاكتام 65%

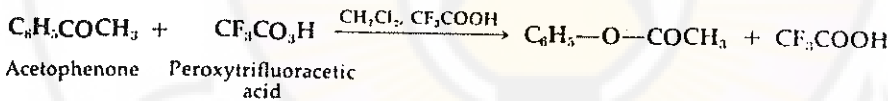
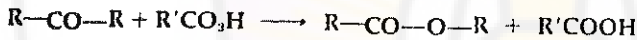
### الهجرة الى الأوكسيجن Migration to Oxygen :

في تفاعل أكسدة باير - فيليجر Baeyer - Villiger يتحول الكيتون الى استر عند تفاعله مع فوق الحمض (RCOOCH) • لقد درس التفاعل بدقة وقد

أظهرت الدراسة أن المرحلة الرئيسية في آلية هذا التفاعل هي التفكك اللامتجانس للرابطة O-O في ناتج الضم المتكون من تفاعل فوق الحمض مع المركب الكربونيلي.



ويمكن تلخيص التفاعل بمجمله بالمعادلات الآتية :

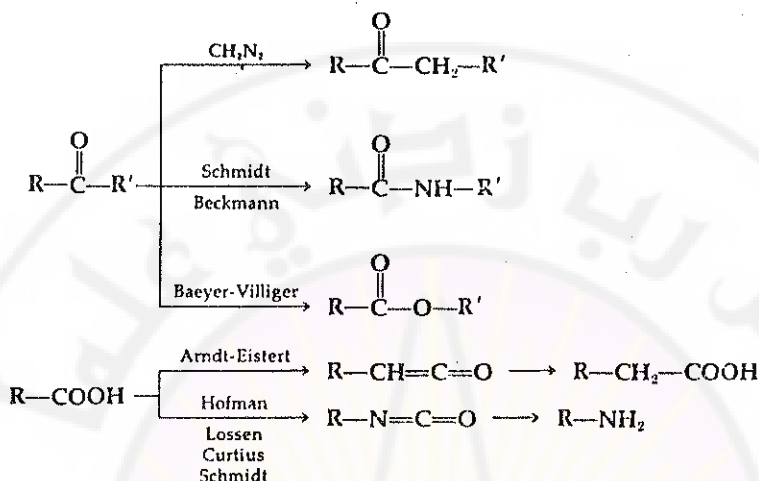


ثلاثي بوتيل ميثيل الكيتون

البيناكولون

يعد ثلاثي فلورو فوق حمض الخل من أكثر فوق الحموض المعروفة فعالية ، ومع ذلك فقد استعمل فوق حمض الخل ومشتقات فوق حمض البنزوي المستبدلة بنجاح .

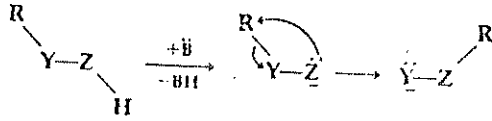
جميع إعادة الترتيب عند الآزوت والأكسجين تفيد في إدخال الأوكسجين  
أو الآزوت الى الهيكل الكربوني •



5-2 إعادة الترتيب التي تجرى عند المواضع الغنية بالالكترونات (الشرسية):

Electron - Rich ( Anionic ) Skeletal Rearrangements :

وجدنا أن إعادة الترتيب التي مر ذكرها في الفقرة السابقة قد جرت في أوساط حامضية أو معتدلة حيث أنها تتطلب ذرات فقيرة بالالكترونات • أما إعادة الترتيب في هذه الفقرة فإنها تتطلب أساساً قوية • وإعادة الترتيب هذه تتضمن تفاعلات ثلاثية المراكز كما في إعادة الترتيب السابقة ولكن التفاعلات هنا أكثر شبيهاً بتفاعلات التبادل الداخلي  $S_N2$  أو التحلق كما هو واضح في الشكل ( 5 - 2 ) • إن الحالة الانتقالية هي مرحلة غنية بالالكترونات وهي تزيد بالكترونين عما هو موجود في الحالات السابقة الفقيرة بالالكترونات • وهذه التفاعلات تنشط عادة بواسطة الكواشف الأساسية التي تستطيع إزاحة زمرة أو ذرة كالهيدروجين ، تقوم بعدها الشرسية المتكونة بتثبيت نفسها بإعادة الترتيب ، وهذا ما يتطلب عادة وجود متبادل يساعد على تثبيت المركز الشرسية z إما بالتوافق أو بتأثيرات كهراكديية •



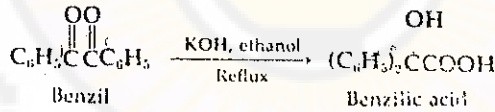
الشكل 5 — 2 اعدادات ترتيب الجمل الفنية الكترونياً

وكمثال على اعدادات الترتيب الفنية الكترونياً اخترنا إعادة الترتيب الحمض —

بنزيلية •

إعادة الترتيب الحمض — بنزيلية Benzilic acid rearrangement :

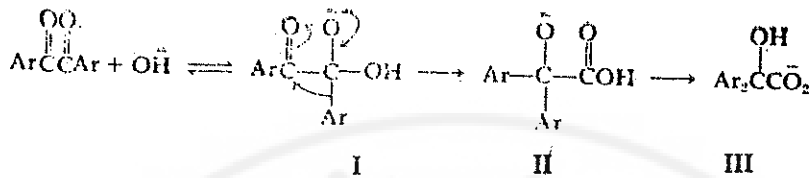
هي إعادة الترتيب الوحيدة التي تجري بوجود وسطاء أساسية وبآلية شديدة الشبه بآلية التفاعلات المدروسة في الفقرات السابقة والتي تجري بوجود وسطاء حامضية • وفي إعادة الترتيب هذه يجري تحول بعض  $\alpha$  — ثنائي الكيتونات الى  $\alpha$  — الحموض الهيدروكسيلية عند معالجتها بوساطة القلويات •



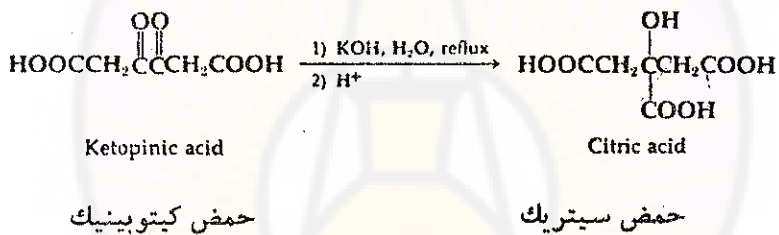
البنزيل

حمض البنزيليك

يتم تنشيط هذا التفاعل بإضافة شوارد الهيدروكسيد الى إحدى الزمرتين الكربونيليتين ( I ) ، يلي ذلك تكون الشاردة ذات الأساسية القوية ( II ) التي تتحول بدورها لتعطي ملح الكربوكسيلات المستقر ( III ) •

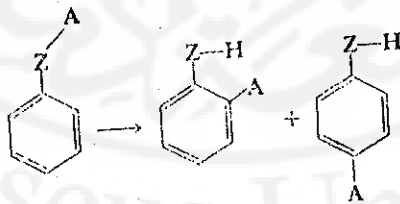


لإعادة الترتيب الحمض - بنزلية تطبيقات هامة في ثنائي الكيتونات العطرية .  
 ومع ذلك فهناك أمثلة معروفة على إعادة ترتيب ثنائي الكيتونات الإليفاتية والتي  
 تتزاحم معها تفاعلات التكاثف التي يسببها وجود هيدروجينات  $\alpha$  - مما ينقص من  
 مردود نواتج إعادة الترتيب :



### 5 - 3 إعادة الترتيب على الحلقات العطرية :

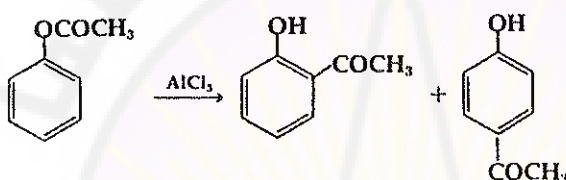
في عدد كبير من التفاعلات تهاجر الزمرة A من الذرة غير المتجانسة المستبدلة Z  
 لترتبط مباشرة بالحلقة العطرية في الموضع أورثو أو بارا .



بما أن أغلب التفاعلات العطرية تجري تقريباً بوجود وساطة حمضية ، فإن هجوم A على الحلقة العطرية يتصف بخواص تفاعلات التبادل الالكتروفيلي ، وفيما يلي بعض إعادة الترتيب التي تتم عند الحلقة العطرية .

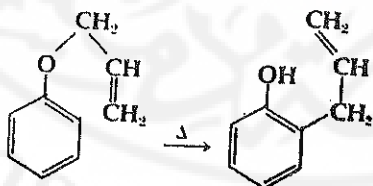
#### إعادة ترتيب فريز Fries :

تحصل إعادة الترتيب هذه في تفاعلات المشتقات الفينولية . وهي في جوهرها تعد أسيلة داخلية وفق فريدل - كرافت .



#### إعادة ترتيب كلايزن Claisen :

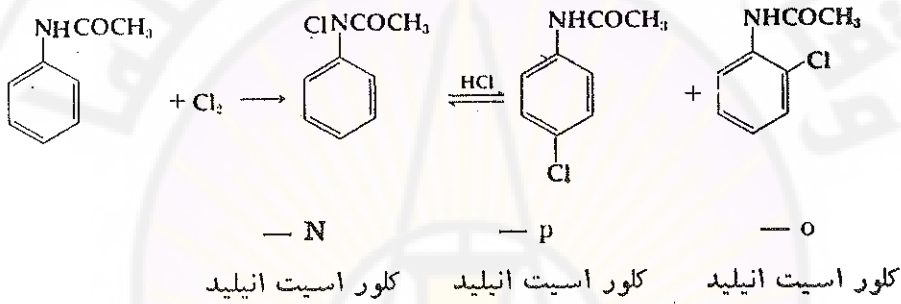
وهي تحصل في بعض الاثيرات الأريلية . فعند تسخين الـ فينيل اثير تحصل عملية تماكب يتكون نتيجتها 2 - اليل الفنول . وفي هذا التفاعل تقوم ، كما يبدو ، أربع ذرات من السلسلة الجانبية وذرتان من الحلقة العطرية بتكوين حلقة سداسية محيطية تتفكك بدورها نتيجة انزياحات الكترونية لتعطي الفنول المستبدل :



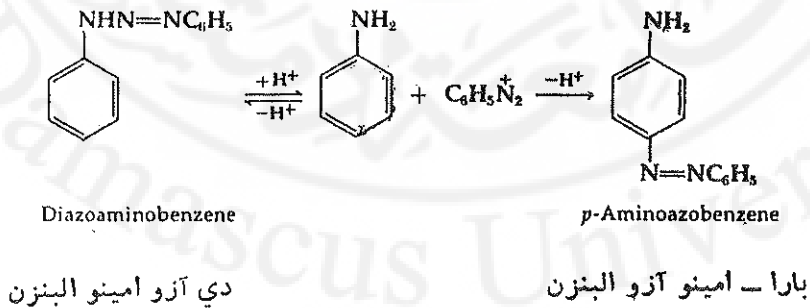
## إعادة ترتيب مشتقات الأنيلين :

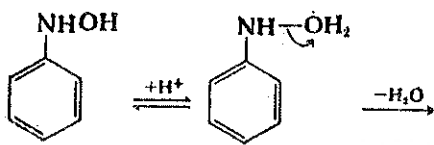
### ١ - إعادة الترتيب بين الجزئية :

تعرض N - هالو أسيت أنيليدات إلى إعادة ترتيب لتعطي أورثو - وبارا - هالو أنيليدات وذلك عند معالجتها بالحموض المعدنية . وفي هذا التفاعل ينفصل الهالوجن من الجزئية ليدخل إليه من جديد بتفاعل تبادل الكتروليفي يقوم فيه بدور الكتروليفيل  $X^+$  .

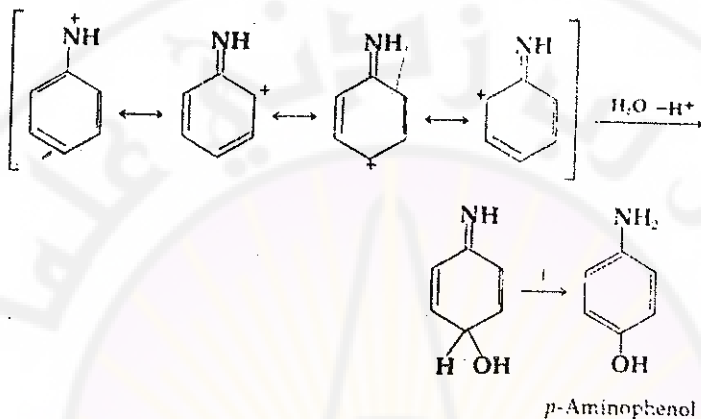


إن إعادة ترتيب N - هالو أميدات هي إحدى إعادة الترتيب التي تدخل ضمن مجموعة كبيرة من إعادة الترتيب متشابهة شكلياً في نواتجها التي تبدو كأنها نواتج إعادة ترتيب ، في حين أنها مختلفة في آلياتها . يعتقد أن بعض هذه التفاعلات تفاعلات بين - جزئية Intermolecular ، وهي تتشابه ظاهرياً مع إعادة الترتيب ، ولكنها لا تعد إعادة ترتيب حقيقية . وفيما يلي بعض الأمثلة على ذلك :





N-Phenylhydroxylamine

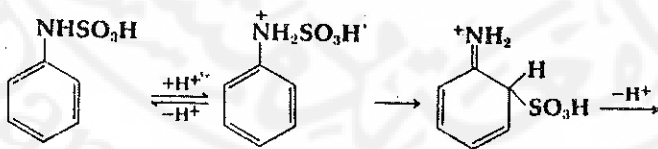


p-Aminophenol

p - أمينو الفنول

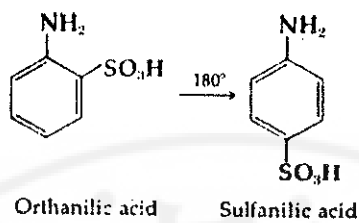
## ٢ - إعادة الترتيب ضمن الجزيئية :

تشير المعطيات في الحالتين التاليتين : N - سولفونيك والبنزيدين الى تفاعلات تحدث ضمن الجزيء نفسه ( Intramolecular ) وفيها لا تنفصل الزمرة المغادرة نهائياً عن الجزيء ومثل هذه التفاعلات تعد إعادة ترتيب حقيقية. وفيما يلي المعادلات التي توضح إعادة الترتيب هذه :

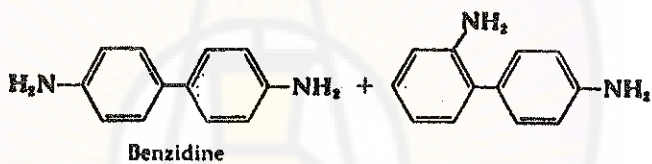
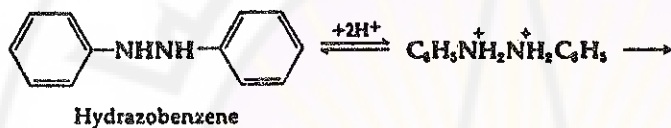


Phenylsulfamic acid

حمض فنيل السلفاميك



حمض السلفانيليك      حمض الاورثانيليك



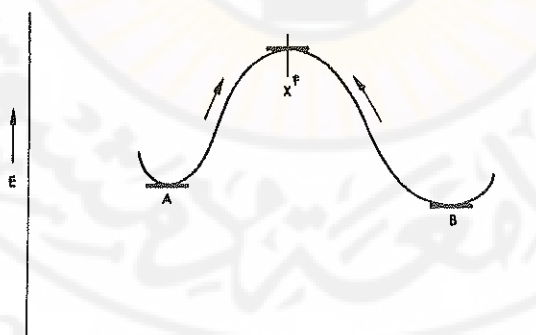


## الفصل السادس

### تفاعلات الحذف والضم الشاردي

#### IONIC ELIMINATION AND ADDITION REACTIONS

يمكن اصطناع الأوليفينات عموماً بتفاعلات الحذف من المركبات المشبعة . وعلى العكس فإن أكثر التفاعلات تمييزاً للرابطة المزدوجة هي تفاعلات الضم الى الرابطة المزدوجة . وهكذا يبدو منطقياً وجود علاقة بين هذين النوعين من التفاعلات . وفي الحقيقة فإن هذه العلاقة هي أكثر عمقاً: إن التفاعلين المباشر والمعاكس يجب أن يجريا وفق مسار واحد ولكن في اتجاهين متعاكسين . ولأنه بين النقطتين A و B يوجد طريق واحد فقط يتطلب حداً أدنى من الطاقة ، فإن التفاعل يجب أن يجري وفقه في الاتجاه من A و B كما هو في الاتجاه من B الى A وهذا واضح في الشكل 6 - 1 :



الشكل 6 - 1 المسار العام والحالة الانتقالية العامة من أجل التفاعلين المباشر والمعاكس والذين يجريان تحت الشروط نفسها

وهذه قاعدة هامة يطلق عليها مبدأ العكسية الميكروسكوبية . ووفقاً لهذا المبدأ، فإنه إذا عرفت آلية تفاعل الحذف فإن آلية التفاعل العكوس وهو الضم تصبح معروفة أوتوماتيكياً ، وذلك عندما يجري التفاعلان في شروط متشابهة وهذا التحديد هام جداً . فضم HBr الى الأوليفين في أوساط حمضية لا يعد تفاعلاً عكوساً بالنسبة الى حذف HBr الذي تتوسطه الأسس والذي يتكون بنتيجته الأوليفين ، لأن التفاعل في وجود الأسس يجري بطريق آخر يتطلب حداً أدنى من الطاقة . غير أنه من أجل عدد من التفاعلات الأخرى يكون هذا المبدأ صحيحاً تماماً . ففي أوساط حمضية تجري تفاعلات نزع الماء من الأغوال وإمالة الأوليفينات الى أغوال ، بحيث أنه في شروط معينة يتوطد التوازن . وفي هذه الحالة يجب أن تكون آلية نزع الماء معاكسة تماماً لآلية الإمالة .

#### 6 - 1 تفاعلات الحذف Elimination Reactions :

في تفاعلات الحذف  $\beta$  من الذرات المتجاورة تنفك زمرة ما مما يؤدي الى تكون رابطة مزدوجة ولتبسيط الأمر سندرس فقط تلك التفاعلات التي تتشكل بنتيجتها الرابطة  $C=C$  ، على الرغم من أنه معروفة أيضاً التفاعلات المؤدية الى تكون الروابط  $C=N$  و  $C=O$  وتفاعلات أخرى .



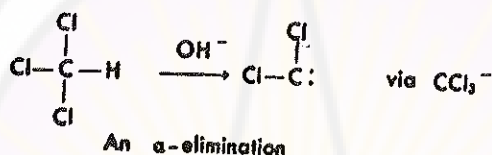
$\beta$ -elimination

الحذف  $\beta$

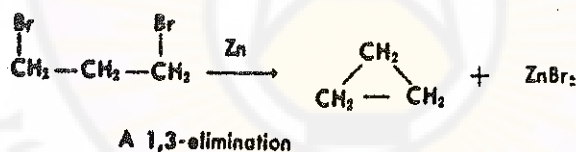
إن الغالبية العظمى من الأبحاث حول آلية تفاعلات الحذف  $\beta$  مكرسة للحالات التي تتكون فيها الرابطة المزدوجة نتيجة لحذف  $HX$  حيث  $X$  زمرة راحلة جيدة كشاردة الهالوجن مثلاً . ولذلك سنتم مناقشة هذه التفاعلات فقط .

وهناك تفاعلات أخرى معروفة يحصل فيها حذف زيرتين من ذرة كربون واحدة وتسمى تفاعلات الحذف -  $\alpha$  ، كما عرفت أيضاً تفاعلات حذف - 3,1 وحتى تفاعلات حذف - 4,1 .

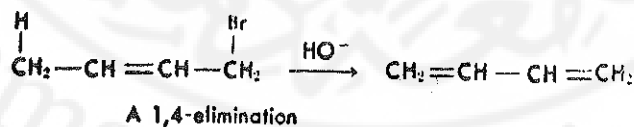
وفي هذا الكتاب سنتعرض باختصار لتفاعلات الحذف -  $\alpha$  المؤدية الى تكون الكربينات .



الحذف -  $\alpha$



الحذف - 3,1

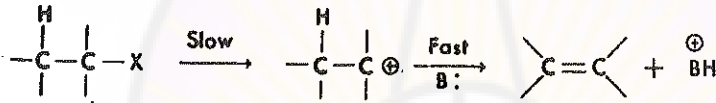


الحذف - 4,1

## : The E1 Mechanism

## الآلية E1

يمكن لذرات الهيدروجين الموجودة في الموضع  $\beta$  بالنسبة الى مركز شاردة الكربونيوم أن تنحذف لتعطي الأوليفينات ، ففي العديد من التفاعلات التي تجري وفق الآلية  $S_N1$  ( المدروسة في الفصل الثالث ) يعد تكون الأوليفينات تفاعلات ثانوية هامة . وقد أطلق على حذف  $HX$  نتيجة تشرذ الزمرة  $X$  مع ما يتبع ذلك من انشطار بروتون من شاردة الكربونيوم اسم الآلية E1 ( الحذف أحادي الجزيء ) . ومن المتوقع أن هذه الآلية تتحقق فقط عندما تكون شاردة الكربونيوم الوسيطة مستقرة .



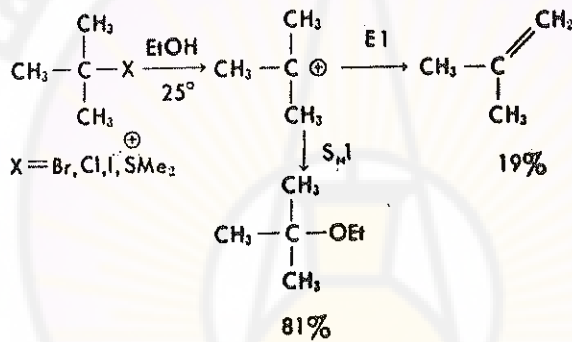
The E1 mechanism

## الحذف E1

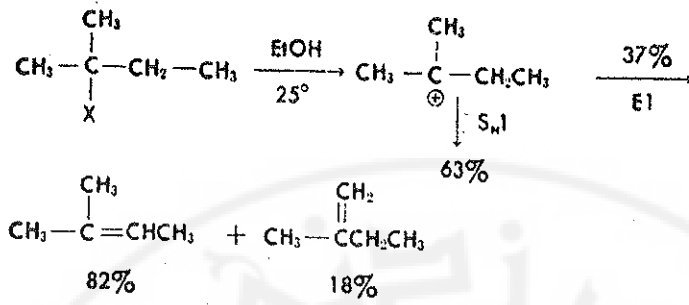
ولهذا السبب فإن للعوامل التي تساعد على حدوث التفاعلات وفق  $S_N1$  وبخاصة تكوين شاردة كربونيوم مستقرة في أوساط قطبية قوية ، أهمية كبيرة في حالة E1 أيضاً . تجري التفاعلات E1 ، غالباً في الوقت نفسه ، ويكون التبادل مفضلاً عند وجود نوكليو فيلات قوية ، في حين تميل الأسس القوية الى انتزاع البروتون من شاردة الكربونيوم منشطة بذلك تفاعل الحذف .

وقد تم التأكد من الآلية E1 قبل كل شيء بالمعطيات الحركية . بما أن الأسس لا تشارك في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، فإن السرعة يجب أن لا تتوقف على تركيزها . ففي معظم الحالات تجري التفاعلات E1 متوازية مع حلمة هالوجن الألكيل الثالثي في غياب الأساس المضاف ، حيث تقوم جزيئات المحل بدور مستقبل للبروتون، ولا يمكن اقتفاء ذلك واكتشافه حركياً . ولذلك فمن أجل البرهان على الآلية

يُلبجأ الى معاير آلية أخرى • إذا جرى التفاعل وفق الآلية E1 فإنه يتضمن تكون شاردة الكربونيوم التي يجب أن لا تتوقف خواصها على طبيعة الزمرة الراحلة • وهكذا فإنه عند التنافس بين التفاعلات الجارية وفق  $S_N1$  و E1 يتكون مزيج من الأوليفين والغول (إذا كان المحل ماءً) ، وان تركيب المزيج يجب أن يكون نفسه سواء أكانت المادة الأولية كلور ثالثي البوتيل أم بروم ثالثي البوتيل أم يود ثالثي البوتيل ... الخ ، لأنه يتكون في كل حالة شاردة الكربونيوم نفسها • وعموماً فقد وجد أن هذا ما يحصل فعلاً في حالة تفاعلات هالوجينات الألكيل الثالثية في أوساط قطبية قوية • أما في محلات قطبية ضعيفة فإن الزمرة الراحلة يمكن أن تبقى مرتبطة بشاردة الكربونيوم مبدية بعض التأثير في جريان التفاعلات اللاحقة •



ويمكن استعمال معيار آخر من أجل البرهان على آلية تفاعلات الحذف ، وهو دراسة تركيب مزيج الأوليفينات عندما يكون تكوينه ممكناً • فعند حلقة هالوجينات ثالثي الأميل يتكون عدا منتجات التبادل مزيج من 2 - متيل البوتن - 1 و 2 - ميتل البوتن - 2 والذي يسود فيه الأوليفين الأكثر تفرعاً ، ولذلك يقال إن تفاعل الحذف E1 يجري وفق قاعدة زايتسف • وقد وجد أنه في أوساط قطبية قوية أن تركيب هذا المزيج لا يتوقف على طبيعة الزمرة الراحلة • وطبقاً لما ذكر أعلاه فإن هذا يعني أن الحذف في جميع الحالات يجري من خلال وسطية عامة هي شاردة الكربونيوم •

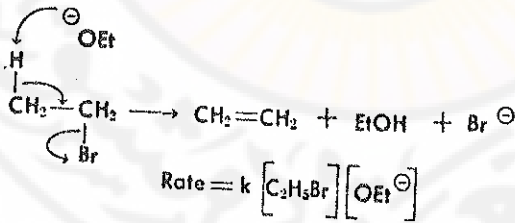


: The E2 Mechanism

الآلية E2

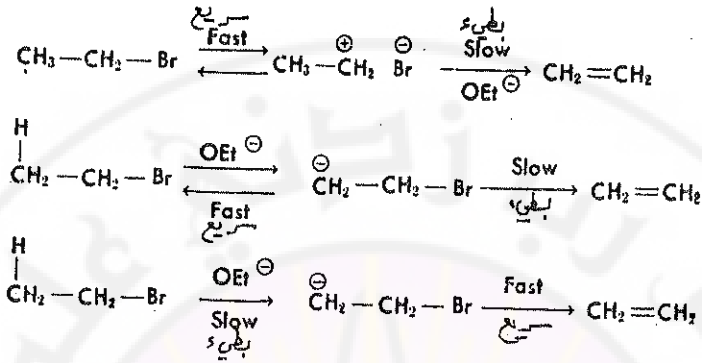
تجري أغلب تفاعلات حذف HX الشائعة في وجود أسس قوية • فبروم الاثيل مثلاً لا يتغير في وسط من الغول الاثيلي عند درجة الحرارة 60 ° ، لأن شرجبة الاثيل ليست مستقرة كفاية لكي يجري التفاعل وفق الآلية E1 • غير أنه في حضور أساس قوي مثل ايتوكسيد الصوديوم فإن حذف HBr يحدث ليعطي الاثيلين مع كميات محسوسة من ثنائي اثيل الايتر الناتج من حدوث تفاعل وفق S<sub>N</sub>2 •

بما أن سرعة تكون الأوليفين متناسب مع تركيز كل من بروم الاثيل وشاردة الايتوكسيد لذلك يدعى تفاعل الحذف هذا بالحذف ثنائي الجزيء ويرمز له بـ E2 •



وقد اقترح وفقاً لهذه الآلية أن إزاحة البروتون وفقدان شاردة البروم يحدثان في وقت واحد • ولكن طبعاً لا تسمح الحركية الملاحظة في التجربة بتحقيق هذا

الاستنتاج • وتبدي المعادلات الثلاث الواردة أدناه أيضاً حركية من المرتبة الثانية ،  
غير أنها ليست مقبولة لأسباب أخرى •

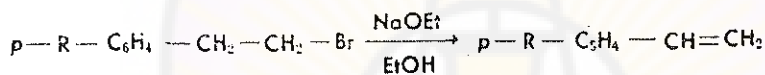


تستبعد المعادلة الأولى ببساطة حيث أثبتت المعطيات الأخرى أنه إذا تكونت شاردة الاثيل وجب عليها أن تتفاعل في غياب شرسة الاتوكسيد • وفي الوقت نفسه تبين التجربة أن بروم الاثيل يكون مستقراً في غياب الأساس • أما المعادلة الثانية فهي أكثر احتمالاً ، ولكنها تستثنى أيضاً استناداً الى أنه إذا أجري تفاعل بروم الالكيل في وسط من  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  دون إكمال التفاعل الى نهايته فقد وجد أن بروم الالكيل غير المتفاعل لا يحتوي على الديتيريوم • فإذا كان حذف البروتون عكوساً وجب أن ينزاح ليحل محله الديتيريوم من المحل • أما المعادلة الثالثة فلا تستبعد نتيجة لغياب التبادل النظيري بسبب عدم تضمنها مرحلة عكوسة ، غير أنه يجب استبعادها لأن تفاعل الحذف في هذه الحالة والذي يجري في حضور وساطة أساسية يجري في شروط لطيفة جداً بحيث يمكن افتراض تكون شرسة كربونية حرة غير مستقرة بسرعة محسوسة • يمكن استبعاد أي آلية إذا تضمنت مرحلة أبطأ من السرعة الكلية للتفاعل • يعتقد أن الآلية الوحيدة المقبولة هي الحذف المتواقت •

ومع ذلك ليس واضحاً تماماً هل يحدث انقسام كلا النوعين في الوقت نفسه تماماً أم لا وهل ان انقسام البرتون يسبق قليلاً رحيل ايون الهالوجن بحيث تتشكل

على ذرة الكربون شحنة سالبة صغيرة؟ وهل يمكن أن يتحقق الاحتمال الآخر وهو أن تشرذم الزمرة الراحلة يسبق انقسام البروتون حيث وجد أن الحالة الانتقالية تكتسب بعض خاصية شاردة الكربونيوم؟ يجب الإجابة عن هذه الأسئلة بالإيجاب • وتوجد حالات معروفة من تفاعلات E2 تتراوح الحالة الانتقالية فيها في مجال واسع من الشرسبة الكربونية تقريباً حتى شاردة الكربونيوم تقريباً. إن البرهان على صحة هذا الاستنتاج في الحالة التي يكون فيها للحالة الانتقالية خواص الشرسبة الكربونية يمكن التأكيد منه بدراسة تأثيرات المتبادلات كما في مشتقات  $\beta$  - فنيل الاثيل المستبدلة في البارا • يتضمن الجدول 6 - 1 ثوابت السرعة من المرتبة الثانية من أجل بعض مشتقات بروم فنيل الاثيل المستبدلة في تفاعلات حذف HBr وفق E2 عند معالجتها بانوكسيد الصوديوم في المتانول عند الدرجة 30 °.

### الجدول 6 - 1

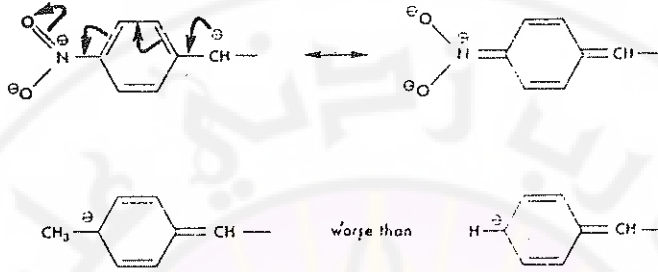


$$Rate = k_2 (alkyl\ bromide) (OEt^-)$$

R	$k_2 \times 10^5$ (liters/mole second)
CH <sub>3</sub> O -	16
CH <sub>3</sub> -	23
H -	42
Cl -	191
CH <sub>3</sub> CO -	1720
NO <sub>2</sub> -	75,200

نستنتج من هذا الجدول أن الزمر التي تثبت الشرسبة الكربونية بالترافق كزمرة بارا - تترو مثلاً تسرع التفاعل بقوة، بينما نرى أن الزمر التي تنقص ثبات

الشرسبة الكربونية كزمرة بارا - متيل تبطيء تفاعل الحذف بالمقارنة مع الحالة غير المستبدلة •



أبطأ من المركب غير المستبدل

إن هذا النوع من تأثيرات المتبادلات صاغها هاميت Hammett بصورة كمية • فقد ميز كل متبادل مثل بارا - متوكسيل بثابت يطلق عليه ثابت المتبادل ويرمز له بالرمز  $\sigma$  ، وهكذا فإن قيمة  $\sigma$  تساوي 0.268 - ، حيث تشير القيمة  $\rho = -1.00$

السالبة ل  $\sigma$  الى أن زمرة p - متوكسي تمنح الالكترونات الى الحلقة البنزنية • وبما أن زمرة p - المتيل ضعيفة المنح للالكترونات فإن قيمة  $\sigma$  الخاصة بها تساوي 0.170 - فقط • أما زمرة بارا - سيانو الساحبة للالكترونات فإن قيمة  $\sigma$  الخاصة بها موجبة وتساوي 0.660 + ، بينما تبلغ قيمة  $\sigma$  بالنسبة لزمرة p - ترو الأكثر سحباً للالكترونات 0.778 + . يمتاز كل نمط من التفاعلات بثابت يسمى ثابت التفاعل ويرمز له ب  $\rho$  وهو يقيس حساسية التفاعل المدروس تجاه المتبادل • ويعبر عن تأثير المتبادل في ثابت السرعة بالمعادلة البسيطة التالية التي يطلق عليها معادلة هاميت :

$$\text{Log } \frac{K}{K'} = \sigma \rho$$

$K$  للمركب المستبدل  
 $K'$  للمركب غير المستبدل

وهي علاقة عامة تشير الى تأثير المتبادلات المرتبطة بالحلقة العطرية في فعالية السلسلة الجانبية . وهذه المعادلة التي تطبق على سرع التفاعلات يمكن تطبيقها على التوازنات أيضاً .

تستعمل هذه المعادلة استعمالاً واسعاً ، وتكفي هنا الإشارة الى أنه يمكن تعيين ثابت التفاعل  $\rho$  بدراسة تأثير المتبادلات المختلفة في سرعة التفاعل ، فقد وجد في تفاعلات الحذف من مشتقات فيل الاثيل أن قيمة  $\rho$  تتوقف على طبيعة الزمرة الراحلة .

فوجد مثلاً عند فعل اتوكسيد الصوديوم المنحل في الاثانول على يود بارا - سيانوفيل الاثيل عند الدرجة 30° أن التفاعل يكون أسرع ب 23 مما لو كان المركب الهالوجني غير مستبدل .

$$\text{Log } 23 = 1.36 = ( + 0.660 ) \rho$$

$$\rho = + 2.07 \quad \text{ومنه}$$

إذا كانت الزمرة الراحلة هي شاردة I- فانه انطلاقاً من سرع التفاعلات مع متبادلات أخرى يمكن الحصول على القيمة نفسها ل  $\rho$  . ويتضمن الجدول 6-2 السرع النسبية وقيم  $\rho$  للحذف ثنائي الجزيء من مركبات  $\beta$  - فيل الاثيل الحاوية زمراً راحلة مختلفة بفعل اتوكسيد الصوديوم في الاثانول عند درجة الحرارة 30° .

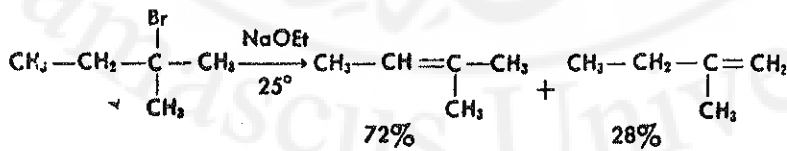
#### الجدول 6-2

تفاعلات حذف HX ثنائي الجزيء  $E_2$  من  $R - C_6H_4 - CH_2 - CH_2X$

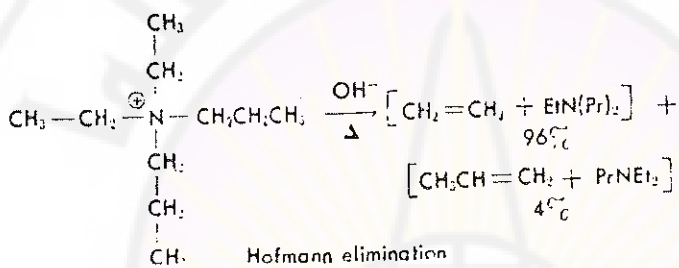
$\rho$	السرعة النسبية ( عندما $R = H$ )	X ( الزمرة الراحلة )
+ 2.07	26.600	— I
+ 2.14	4.100	— Br
+ 2.27	392	تولوين سلفونات
+ 2.61	68	— Cl
+ 3.12	1	— F
+ 3.77	—	— $NMe_3^+$

إن حقيقة كون قيم  $\mu$  موجبة من أجل جميع التفاعلات يعني أنها جميعها تتضمن بعض خواص الشرسبة الكربونية التي تكون أكثر وضوحاً في حالة حذف HF مما هو في حالة HI لأن قيمة  $\mu$  في الحالة الأولى أكبر . وهذا يعني أن الزمر القادرة على تثبيت الشرسبة الكربونية تثبت الحالة الانتقالية في حالة حذف HF بقوة أكبر . وهذه المعطيات تتوافق مع النتيجة المتوقعة من أجل الزمر الراحلة المختلفة ، إذا ما تأملنا سرعة التفاعل أيضاً . وهكذا فإنه حالما تبدأ شاردة الايتوكسيد بانتزاع البروتون من يود فينيل الاثيل ، فإن ذرة الكربون تكتسب جزئياً خواص الشرسبة الكربونية غير أن  $I^-$  زمرة راحلة جيدة تغادر بسرعة لتبدأ رابطة مزدوجة جديدة بالتشكل . وبالتالي فإن الشحنة السالبة على الكربون في أي لحظة ليست كبيرة ، وهذا يعني أن تأثير المتبادلات لا يبدو قوياً . وهذا يعني عدا ذلك أن التفاعل يجري بسهولة طالما أن الشرسبة الكربونية من هذا النوع مع شحنة سالبة كاملة يجب أن تملك طاقة عالية ، وطبقاً لذلك فإن طاقة الحالة الانتقالية يجب أن تزداد الى ذلك الحد الذي يجعل التفاعل يكتسب طابعاً شاردياً . إذا كانت الزمرة الراحلة  $F^-$  فإنه قبل حذفها تظهر على ذرة الكربون شحنة سالبة كبيرة ولذلك يجري التفاعل ببطء أكبر وبحساسية أكبر تجاه تأثير المتبادل .

يلاحظ من هذه المعطيات أن الطابع الشرسبي الكربوني للتفاعلات E2 شديدة التشابه يمكن أن يكون في الحقيقة مختلفاً . واستناداً الى هذا التأثير يفسر أحدنا الاختلاف بين قاعدتي التوجيه لزياتيسف وهوفمان الخاصتين بتفاعلات الحذف . تجدر الإشارة الى أن التوجيه يتوقف على العوامل الفراغية . فتفاعلات E2 من ركازات معتدلة كهالوجينات الألكيل ومركبات أخرى تؤدي الى تشكل الأولييفينات الأكثر استبدالاً . وفي هذه الحالة يقال إن التفاعل يتبع قاعدة زياتيسف .



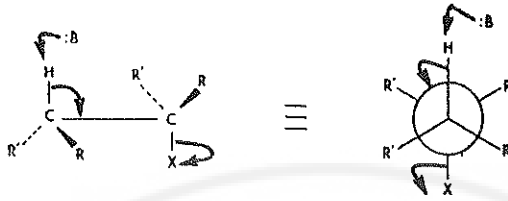
ومن ناحية أخرى فإن تفاعلات الحذف ثنائي الجزئي من هيدروكسيد الأمونيوم الرابعي ( الحذف وفق هوفمان ) تجري مع انقسام الهيدروجن الأكثر حموضة . ويؤدي ذلك الى الحالات البسيطة الى تكون الأوليفين الأقل تبادلاً وذلك لأن الشرسبات الكربونية الأولية أكثر ثباتاً من الثانوية أو الثالثة ( حيث أن الزمر الالكيلية أكثر منجاً للإلكترونات من ذرات الهيدروجن ) . ويقال في هذه الحالات إن التفاعل يتبع قاعدة هوفمان .



الحذف وفق هوفمان

تظهر قيم . الواردة في الجدول 6 - 2 أن الحالة الانتقالية في حالة الحذف وفق هوفمان تكتسب بدرجة محسوسة طابع الشرسبة الكربونية . وإذا كان هناك مجال للاختيار فإن التفاعل الذي يجري هو التفاعل المرتبط بتكون الشرسبة الكربونية الأكثر ثباتاً . تملك الحالة الانتقالية المتكونة عند حذف HBr بدرجة أقل طابع الشرسبة الكربونية وبدرجة أكبر طابع الرابطة المزدوجة ، ولذلك سيتكون الأوليفين الأكثر ثباتاً ( الزمر الالكيلية تثبت الرابطة المزدوجة ) .

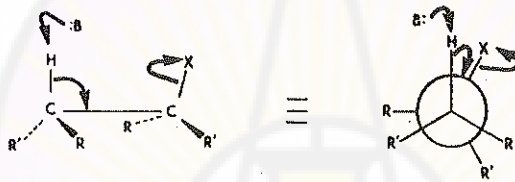
تؤكد الكيمياء الفراغية للتفاعل E2 على أن الحذف يجري متوافقاً بدرجة أكثر أو أقل . يفترض أنه عندما يكون تفاعل الحذف ممكناً فإن الزمرتين المحذوفتين تشغلان في الحالة الانتقالية مواضع مستوية مفروقة . تشير تسمية الحذف المفروق الى مواضع الزمر المحذوفة . ولا تشير الى هندسة الأوليفين المتكون .



Trans-coplanar Elimination

### الحذف المستوي المقرون

وقد عرفت بعض الحالات التي يحدث فيها الحذف المستوي المقرون وذلك في المركبات التي يكون فيها الحذف المستوي المقرون مستحيلاً •

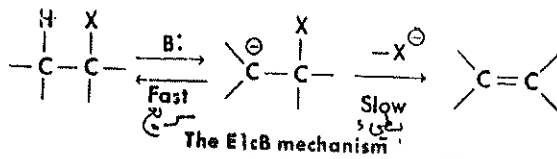


Cis-coplanar Elimination

### الحذف المستوي المقرون

#### تفاعلات الحذف E1 cB E1 cB :

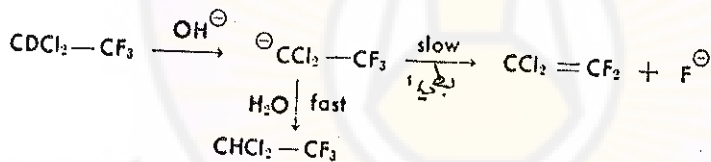
لقد نوقشت حتى الآن الأمثلة التي تشرد فيها أولاً الزمرة الراحلة (E1) أو يجري فيها فقدان البروتون والزمرة الراحلة بصورة أكثر أو أقل تواقناً (E2) • أما الاحتمال الثالث فهو إمكان تشرد البروتون قبل فقدان الزمرة الراحلة ، وتسمى هذه الآلية الحذف أحادي الجزيء من الأساس المرافق ويرمز له بـ E1cB • تجدر الإشارة الى أن مثل هذا التفاعل هو حركياً من المرتبة الثانية ، لأن كلاً من الأساس والركازة يشاركان في تكون الشرسبة الكربونية ، إلا أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل وهي فقدان الزمرة الراحلة هي أحادية الجزيء •



### الآلية E1cB

يمكن هذا التفاعل أن يحدث فقط عندما تكون الشرسبة الكربونية مستقرة بقوة وعندما تكون الزمرة الراحلة ليست جيدة كفاية لكي تنفك من الشاردة المتكونة بالحذف وفق الآلية E2. وقد عرفت في الوقت الحاضر بعض الحالات التي ظهر فيها أن التبادل النظيري للهيدروجن في الشرسبة الكربونية يحدث بسرعة أكبر من الحذف.

وقد لوحظ ذلك في حذف DF من 1,1 - ثنائي كلور - 2,2,2 - ثلاثي فلور الاثنان المبدوتر بحضور وساطة أساسية:

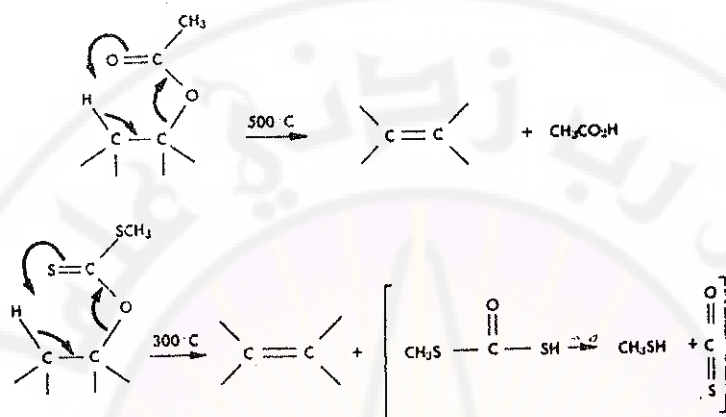


غير أن إظهار إمكان تكون الشرسبة الكربونية لا يعني برهاناً على تكونها كمركب وسطي عند تفاعل الحذف.

### تفاعلات الحذف الحراري Thermal Eliminations:

على العكس من تفاعلات الحذف الشاردية المدروسة أعلاه فإن هناك عدداً من الاجراءات المعروفة التي يحصل فيها حذف أحادي الجزيء دون أن تتعرض لهجوم من كواشف خارجية. وفيما يلي مثالان يحتازان أهمية خاصة من الناحية

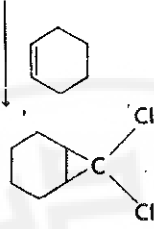
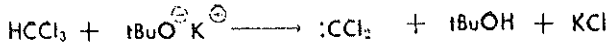
الاصطناعية ، وهما تكون الأوليفينات بواسطة التفكك الحراري للاسترات أو تسخين الكزاتات في درجات أقل من الحرارة •



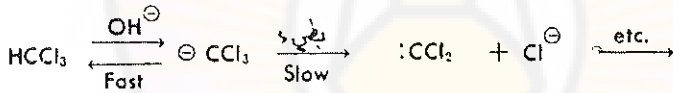
لقد كتبت آليتان متوافقتان لهذين التفاعلين ويؤكد ذلك حقيقة حدوثهما في الطور الغازي حيث من المستحيل حصول حلحلة للشوارد الوسيطة وكذلك حقيقة تضمنها حذفاً مقروناً • إن أتروبية التفعيل  $\Delta S^\ddagger$  المقيسة لهذه التفاعلات سالبة كما هو متوقع من أجل الحالات الانتقالية الحلقية التي يحصل فيها فقدان لبعض حرية الدوران الابتدائية •

#### تفاعلات الحذف $\alpha$ — Eliminations $\alpha$ :

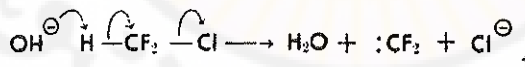
يفقد الكلوروفورم عند معالجته بأساس قوي HCl مشكلاً ثنائي كلور الكربن ، والكربن ليس مستقراً ويمكن اصطياده بطرائق مختلفة يذكر منها ضمه الى الأوليفينات الموجودة في وسط التفاعل أثناء تحضير الكربن •



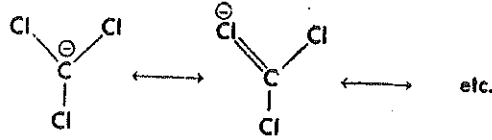
وعند معالجة الكلوروفورم بالأسس في وسط مائي يمكن الكشف عن تكون الكربن بطريقة أخرى ، إذ أنه يحدث في هذه الشروط تبادل هيدروجني سريع مع المحل والذي يمكن ملاحظته عند استعمال D<sub>2</sub>O محلاً . ويدل التبادل الهيدروجني بوجود وساطة أساسية على أنه تتكون شرسبة ثلاثي كلور الميتل تكوّن عكوساً ، وهذا يعد برهاناً على أن الحذف يحصل من خلال الشرسبة . غير أن إمكان تكون الشرسبة الكربونية لا يعد ، كما ذكر في تفاعلات الحذف — α ، برهاناً على تكونه كمركب وسطي عند الحذف .



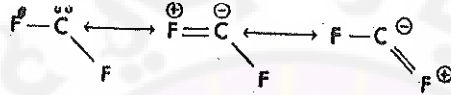
• عند حلبة كلور ثنائي فلور المتان يحدث الحذف بآلية حذف محتسلة أخرى .



يحدث التغير في الآلية بسبب العاملين الآتيين : الأول أن شرسبة ثلاثي كلور الميتل أكثر ثباتاً من شرسبة كلور ثنائي فلور الميتل ، لأن الكلور يستطيع المساعدة في تثبيت الشحنة باستعماله المحطات 3 d . والثاني أن ثنائي فلور الكربن أكثر ثباتاً من ثنائي كلور الكربن لأن الفلور يستعمل المحطات — 2 p من أجل الرابطة = مع المحط الشاغر — 2 p في الكربن .



في حين أنه يجب على الكلور تكوين رابطة مزدوجة  $\pi$  (3p - 2p) أقل استقراراً .



وسيناقش ضم الكربونات الى الأوليفينات في ( الفصل السابع ) .

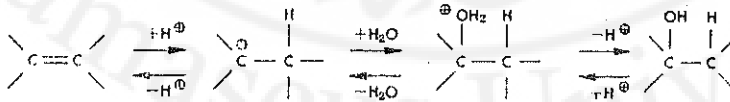
6 - 2 الضم الى الروابط المزدوجة ( كربون - كربون ) :

Addition to Carbon - Carbon :

- تتفاعل كل الأوليفينات تقريباً مع الكواشف الالكتروفيلية كالبروم  $\text{Br}_2$  مثلاً .
- أما المركبات التي تكون فيها الرابطة المزدوجة منشطة بفعل الزمرة الكربونيلية أو بزمرة أخرى مثبتة للشرسبة فهي تتفاعل فقط مع الكواشف النوكليوفيلية .
- ووفقاً لذلك سيدرس الضم الالكتروفيلي أولاً .

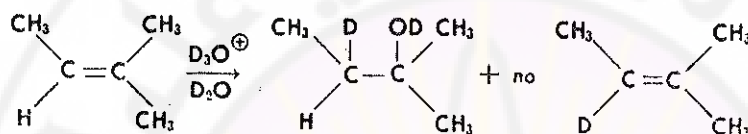
الإمهاء في حضور وسطاء حمضية Acid - Catalyzed hydration :

إن آلية إمهاء الأوليفينات في حضور وسطاء حمضية يسب أن تكون معاكسة تماماً لآلية نزع الماء من الاغوال في حضور وسطاء حمضية والتي نوقشت سابقاً . ويمكن توضيح هذا الإجراء المعاكس كما يلي :

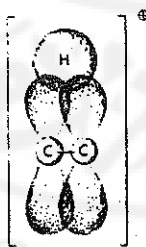
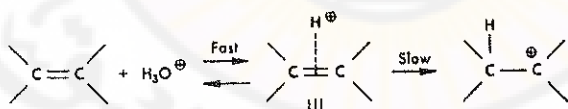


يجب النظر الى التفاعل العكوس كتفاعل حذف EI يتضمن تكون شاردة الكربونيوم .

إذا جرت برتنة الأوليفين بسرعة وبصورة عكوسة فإنه يجب حدوث تبادل نظيري للهيدروجين بين بروتونات الأوليفين وديتريوم المحل . غير أن 2 - ميثيل البوتن - 2 الذي يفصل بعد جريان الاماهة بنسبة 50 % في وسط من  $D_2O$  لا يحتوي على الديتريوم .



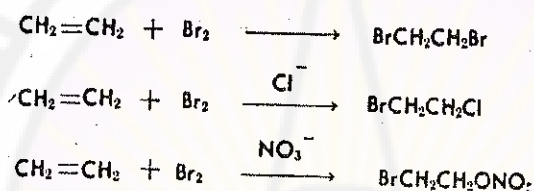
وهذا يدل على أن تكون الشرجبة الكربونية لا يكون عكوساً . وهكذا فإن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي تكون شاردة الكربونيوم التي تتحول سريعاً الى المنتج النهائي الذي هو الكحول . ولأسباب أخرى هناك اقتراح بأن تشكل شاردة الكربونيوم يمكن أن يتضمن مرحلتين : الضم العكوس للبروتون الى الأوليفين لتشكيل معقد يلي ذلك تحول بطيء لهذا المركب الوسطي الى شاردة الكربونيوم .



يمكن تصوير المعقد  $\pi$  على أنه تغطية متبادلة بين المحط الهيدروجيني  $1s$  وانتفاخات محطات الكربون  $2p$  • وسيناقش في ( الفصل التاسع ) البرهان على تشكل المعقدات  $\pi$  في تفاعلات التبادل الالكتروفيلي •

### ضم الهالوجينات

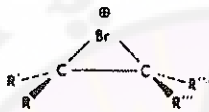
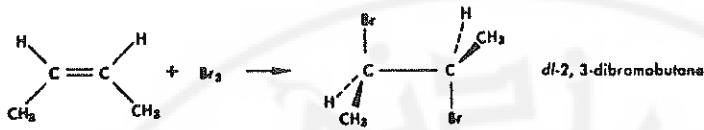
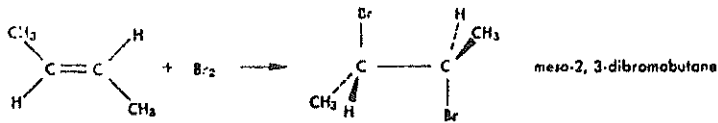
ينضم البروم الى الاثيلين في اوساط مستقطبة ليعطي ثنائي بروم الاثنان ، ولكن عند وجود نوكلوفيلات أخرى مثل  $Cl^-$  ,  $NO_3^-$  تتكون منتجات ضم مختلطة •



إضافة الى ذلك فانه في الحالات التي تيسر فيها دراسة الكيمياء الفراغية فقد لوحظ أن الضم يكون مفروقاً •

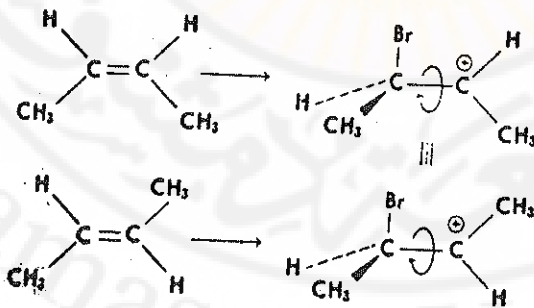
بما أن الضم المفروق يحصل حتى في الأوليفينات غير الحلقية ، فان تكون شاردة الكربونيوم الحر كمركب وسطي يكون مستبعداً • ويعتقد أن التفاعل يجري من خلال شاردة البرومونيوم •

يمكن لشاردة البرومونيوم عندئذ أن تخضع لهجوم أي نوكلوفيل موجود في الجملة التفاعلية وليس لهجوم شرسية البروم فقط وهذا ما يفسر تكون منتجات الضم المختلطة • ومن الهام أيضاً أن هذه الآلية توضح الكيمياء الفراغية لهذا الضم

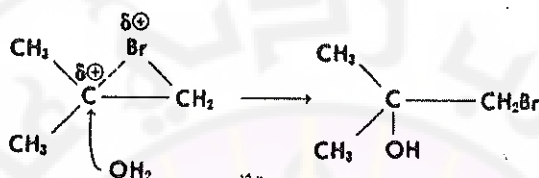


لأن التبادل عند ذرة الكربون في شاردة البرومونيوم يجب أن يحدث مع انقلاب في التكوين ولأن الأوليفينات المقرونة والمفروقة يجب أن تكون شوارد برومونيوم مختلفة •

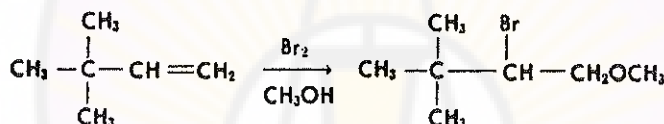
فإذا تكونت الشرجة الكربونية التقليدية ( الكلاسيكية ) فإن الدوران حول الرابطة الأحادية C-C سيؤدي الى تكون الشاردة الكربونية نفسها سواء اشتقت من البوتن المقرون أم المفروق •



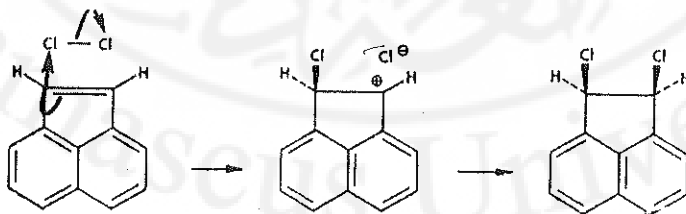
إن الهجوم على شاردة الكربونيوم يمكن أن يحدث على أي من ذرتي الكربون • ويهاجم النوكليوفيل عادة ذرة الكربون الأكثر تبادلاً ، مشيراً إلى أن التبادل يملك بدرجة محسوسة طابع التفاعل  $S_N1$  الذي يساعد على تكون شاردة الكربونيوم الأكثر استقراراً •



غير أن الهجوم على ذرة الكربون الثانوية في ثالثي بوتيل الاثيلين معاقاً بحيث يحدث التبادل عند ذرة الكربون الأولية •



يجب أن لا يستنتج أن شوارد البرومونيوم أو الكلورونيوم أو اليودونيوم تتكون دائماً في تفاعلات ضم الهالوجينات • فإذا كانت شاردة الكربونيوم التقليدية مستقرة بقوة فإنه سيكون المركب الوسطي المفضل • فضم الكلور إلى الاسينافتين يكون مقروناً على عكس الضم المفروق الملاحظ دائماً • من الممكن أن يتشكل في هذه الحالة زوج شاردي من شاردة الكربونيوم التقليدية وشاردة الكلور يتحول لاحقاً ويكون محصلة ذلك ضمّاً مقروناً •



ضم هالوجنات الهيدروجن الى الالكينات - قاعدة مركوفنيكوف :

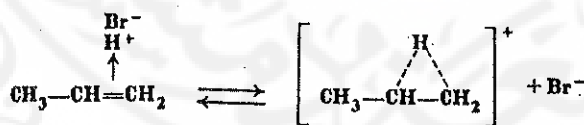
Addition of HX — Markovnikov rule :

لقد ظهرت مسألة مثيرة للاهتمام عند ضم مركبات غير متناظرة ( مثل H Br ) الى الالكينات المستبدلة بصورة غير متناظرة ( كالبروبين مثلاً ) . من المحتمل تكون ناتجين ( 1 بروم بروبان و 2 - بروم بروبان ) إلا أنه في الحقيقة لا يمكن الحصول إلا على منتج واحد . إن تفاعل الضم الذي يجري بصورة طبيعية يتم وفق قاعدة مركوفنيكوف التي تنص على أن تفاعل ضم مركبات غير متناظرة الى أوليفين بسيط يؤدي الى ارتباط القسم السالب من المركب المنضم الى ذرة الكربون الأكثر استبدالاً ( الأقل هيدروجناً ) .

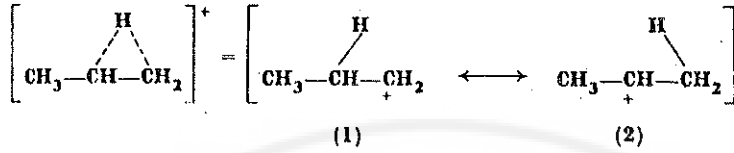
وهكذا فعند ضم H Br الى البروبين فإن الناتج سيكون 2 - بروم بروبان :



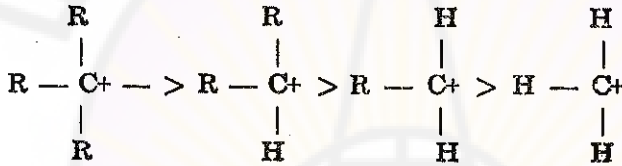
تتوافق هذه القاعدة التجريبية التي اكتشفها العالم مركوفنيكوف مع الآلية التالية . يكون المعقد — المتكون من H Br والبروبين في توازن مع المركب الحلقي الوسطي .



يمكن النظر الى المركب الحلقي الوسطي كهجين طينيني للصيغتين الطينينيتين التاليتين :



إن هاتين الصيغتين الطينيتين ليستا متشابهتين ، لذلك فهما لا تسهمان بصورة متكافئة في بنية الهجين الطيني . تعد شاردة الكربونيوم ( II ) أكثر ثباتاً من شاردة الكربونيوم الأولية . وتجدر الإشارة الى أن ثبات شاردة الكربونيوم يتوافق مع الترتيب التالي :



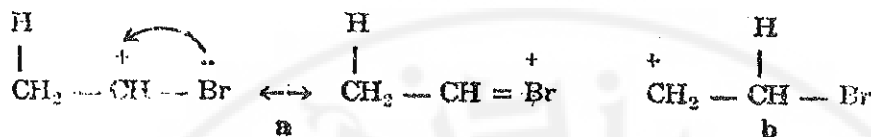
حيث R زمرة ألكيلية أو أربيلية .

إن القول إن شاردة الكربونيوم ( II ) أكثر أهمية من الشاردة ( I ) يعني أن الرابطة بين الهيدروجين والكربون الأولي في المركب الحلقي الوسطي تكون أقوى من الرابطة بين الهيدروجين والكربون الثانوي . ولهذا فإن البروم يهاجم بصورة مفضلة ذرة الكربون الثانوية من الجانب الآخر معطياً ناتج ضم مفروق .

واستناداً الى هذه الآلية يمكن إعادة صياغة قاعدة مركوفنيكوف كما يلي : يجري ضم جزيء غير متناظر الى الرابطة المزدوجة في الاتجاه الذي يؤدي الى تشكل شاردة الكربونيوم الوسطية الأكثر ثباتاً .

هناك أهمية خاصة لتفاعل ضم HBr الى بروم الفينيل  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Br}$  ففي محل مستقطب يكون المنتج السائد هو  $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{Br}_2$  وليس

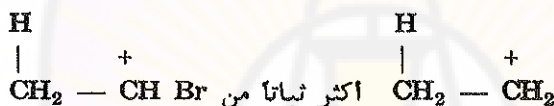
و هذا يدل على الثبات الكبير لشاردة الكربونيوم  
الوسطية (a) المثبتة بالطنين بالمقارنة مع الشاردة (b) :



تكون سرعة الضم في حالة بروم الفينيل أقل بـ ٣٠ مرة مما هي في حالة  
الايثين . وهذا يشير الى أن التأثير التحريضي ( الساحب للاكترونات ) يؤدي الى  
نقصان عام في الكثافة الالكترونية للرابطة المزدوجة .



أو بشكل أوضح فإن :



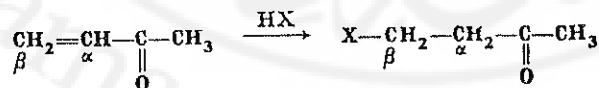
وذلك بنتيجة التأثير التحريضي الساحب للاكترونات لذرة البروم .

تفاعلات الضم الى المركبات الكربونيلية غير المشبعة —  $\alpha$  ,  $\beta$  :

Addition to unsaturated —  $\alpha$  ,  $\beta$  carbonyl compounds :

تفاعل الضم ميكائيل Michael Addition :

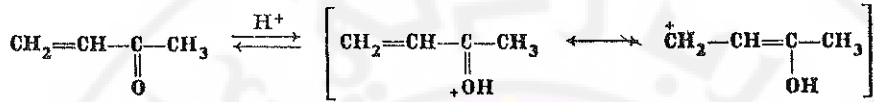
عند ضم HX الى رابطة مزدوجة مترافقة مع زمرة كربونيلية فإن X تنضم  
الى الكربون  $\beta$  .



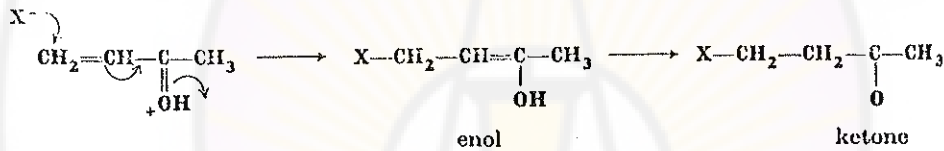
methyl vinyl ketone

متيل فينيل كيتون

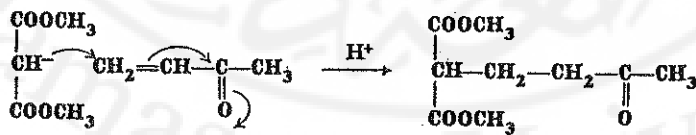
يؤدي ترافق الرابطة المزدوجة مع زمرة الكربونيل الى تغيير طبيعة الرابطة المزدوجة بصورة جلية . هناك تشابه ضئيل بين آلية الانضمام الى هذا النوع من الأوليفينات وآلية الضم الى الروابط المزدوجة البسيطة المنعزلة ( غير المترافقة ) . في شروط حامضية تكون المرحلة الأولى هي برتنة زمرة الكربونيل والتي تزيد من الطابع الموجب للكربون  $\beta$  :



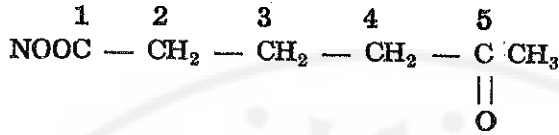
وبهجوم  $\text{X}^-$  على الكربون  $\beta$  يتكون الإنول الذي يخضع لتتوميريا سريعة تحوله الى الشكل الكيتوني الأكثر ثباتاً .



يسمى تفاعل الضم الى الكيتونات غير المشبعة  $\alpha, \beta$  والذي يتم في شروط أساسية تفاعل ميكائيل ، وهو يمتاز بأهمية كبيرة في عمليات الاصطناع . ونذكر بخاصة ضم شرسبتي استر حمض المألونيك واستر اسيتو حمض الخل الى مركب مثل مثيل فنييل الكيتون حيث تؤدي البرتنة التالية لشرسبة الاينولات المتكونة الى تكوين المنتج النهائي :



يمكن حلقة زمري كبروكسيل منتج الضم ليكائيل ونزع احداها فيتشكل  
حمض كيتوني :

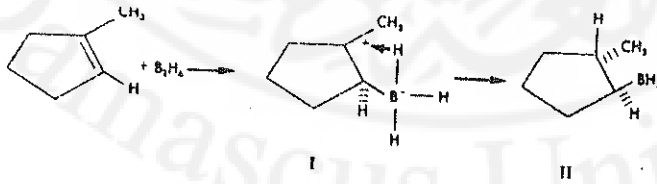


وهذه طريقة نموذجية للحصول على مركب يحتوي على زمريين كربونيليتين  
في الموضعين 1 و 5 •

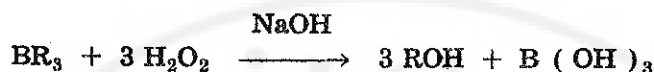
يجب التأكيد هنا على عدم قدرة شرسبات استر حمض المألونيك أو الكلور  
أو الهيدروكسيد أو أي شرسبة أخرى على مهاجمة الرابطة المزدوجة المنعزلة العادية  
إذ أن الرابطة المزدوجة غير المترافقة غنية بالالكترونات وتستجيب فقط لهجوم الأنواع  
ذات النقص الهيدروجيني •

ضم هيدريد البور والبورانات Hydroboration :

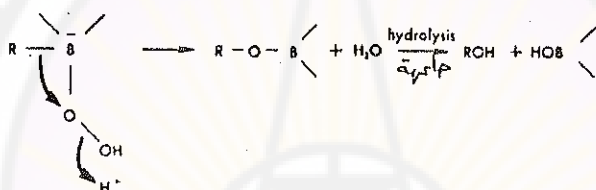
لقد طور H. C. Brown عدة إجراءات اصطناعية تبدأ بضم ثنائي البوران  
الى الأوليفينات • ويقوم هذا الكاشف بدور مصدر لـ  $\text{BH}_3$  الذي يعد  
حمضاً من حموض لويس حاوياً ذرة بور فيها ستة الكترونات تهاجم الكتروفيلياً  
الرابطة المزدوجة • يحدث انتقال الهيدريد داخلياً في الوسطية ( I ) بحيث تكون  
المحصلة النهائية ضمناً مقرونناً لـ  $\text{BH}_3$  الى الأوليفين • وعند وجود كمية زائدة من  
الأوليفين يمكن لألكيل البوران المتكون ( II ) أن يتفاعل مثل  $\text{BH}_3$  ليعطي ثنائي  
أو ثلاثي الكيل البورانات •



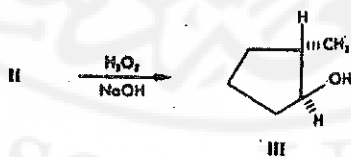
يمكن لألكيل البورانات أن تتحول الى منتجات مختلفة أخرى • وأحد تحولاتها الهامة والمفيدة أكسدتها بالماء الأكسيجني في وسط قلوي التي تؤدي الى حمض البور والفول :



يتساند البوران مع  $\text{H}_2\text{O}_2$  ثم تخضع الوسيطة المتكونة الى تفاعل ينتسب الى إعادة ترتيب فوق البنزوات •

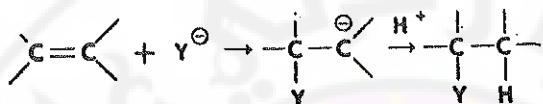


تحتفظ الزمرة المهاجرة في إعادة الترتيب هذه بتكوينها ، وتتضمن العظممة اللاحقة لاستر البورات تحطم الرابطة B-O • وهكذا يكون لزمرة OH في الفول الناتج تكوين ذرة البور الأصلية نفسه في البوران • وهذا يعني أن أكسدة II تقود الى III • وتجدر الإشارة الى أن ضم  $\text{H}_2\text{O}$  الى الرابطة المزدوجة وفق هذه الخطوات المتتالية ليس نوعي الفراغية فقط ولكنه يؤدي الى توجيه معاكس لإماهة الأوليفينات بوجود وساطة حمضية والتي تجري وفق قاعدة مركوفنيكوف •



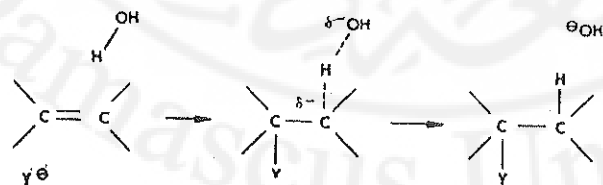
## الضم النووي في الي إلى الأوليفينات Nucleophilic addition to olefins :

يمكن النظر إلى الضم الإلكتروني في كفاعل معاكس للحدف E1 . أما الضم النووي في الي إلى الأوليفينات فيمكن عدّه كفاعل معاكس لتفاعلات الحذف الجارية من خلال الشرسبات الكربونية ويمكن تمثيل الضم النووي في الي ل HY إلى الرابطة المزدوجة كما يلي :

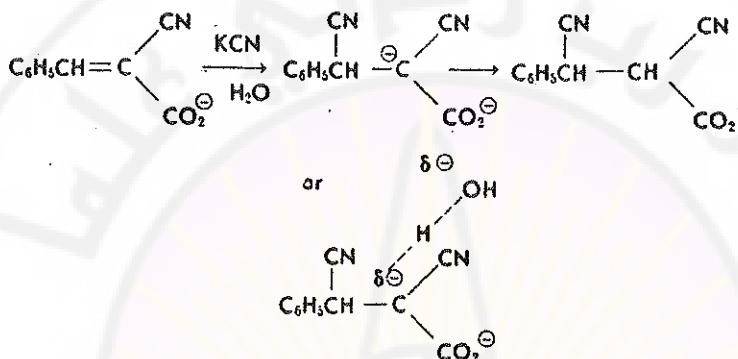


وعموماً فإن مثل هذا الاجراء يتطلب شرطين خاصين : يجب أن يكون النووي فيل Y- فعالاً ويجب أن تكون الشرسبة الكربونية المتكونة مستقرة بقوة . ويشبه هذان الشرطان الشرطين اللذين يتطلبهما التوجيه في آلية الحذف E1cB وهما الشرسبة الكربونية المستقرة والزمرة الراحلة ضعيفة الاستقرار ( التي من المحتمل أن تكون نتيجة لذلك نوكلو فيلاً فعالاً ) . وهاتان الآليتان مرتبطنان بمبدأ العكسية الميكروسكوبية : أي أنه إذا جرى تفاعل حذف ما وفق الآلية E1cB فإن التفاعل المعاكس له عندئذ وتحت الشروط نفسها يجب أن يتضمن ضمًا نوكلو فيلياً من خلال الشرسبة الكربونية .

وكما نوقش سابقاً فإن بعض تفاعلات الحذف التي تكتسب طابع الشرسبة الكربونية تتضمن في الحقيقة الحالات الحدية من الآلية E2 التي تجري إزاحة البروتون فيها قبل انفصام الزمرة الراحلة . وطبقاً لمبدأ العكسية الميكروسكوبية فإن تفاعل الضم المعاكس لتفاعل الحذف هذا يجب أن يبدأ بهجوم النووي فيل ، غير أن منح البروتون يبدأ قبل أن ينتهي تكون الشرسبة الكربونية .



ولذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار أن ضم البروتون يمكن أن يحدث قبل أن ينتهي تكون الشرسبة الكربونية على الرغم من أنه يعتقد بأن تفاعل الضم النووييفيلي الى الرابطة المزدوجة يحدث من خلال الشرسبات الكربونية الحرة وقد ورد في الفصل العاشر أمثلة على هذه التفاعلات .



السرعة  $\text{Rate} = k [\text{أوليفين}] [\text{CN}^-]$

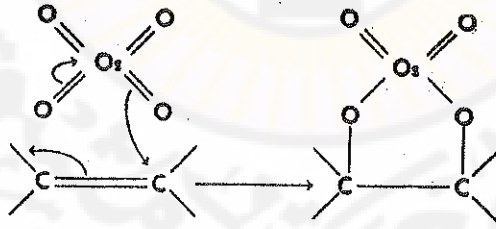


## الفصل السابع

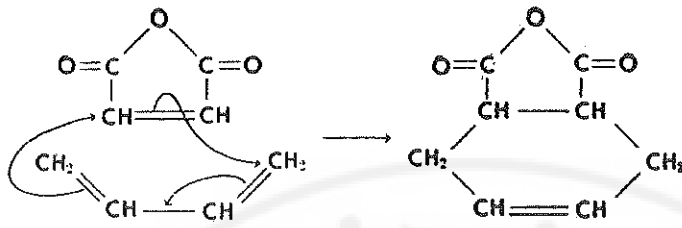
### تفاعلات الضم ثلاثية المركز ورباعيته

#### THREE - AND FOUR - CENTER ADDITION REACTIONS

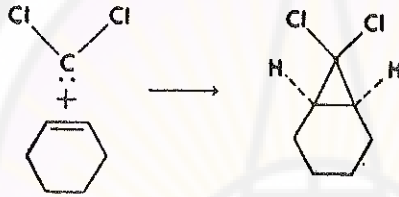
يوجد عدد من التفاعلات ينضم فيها الكاشف الى الرابطة المزدوجة بالهجوم على كلتا ذرتي الكربون غير المشبعتين في وقت واحد ، أو يوجد على الأقل ظاهرياً مثل هذا الامكان . فمثلاً في تفاعل الأوليفين مع رباعي أكسيد الأوسميوم المؤدي الى تكون الايتير الحلقي لحمض الأوسميوم ليس ضرورياً الافتراض وجود أي مركب وسطي مشحون . يمكن تمثيل التغير الكلي كانتقال حلقي بسيط للالكترونات مع تغير متواقت لتكافؤ ذرة الأوسميوم .



يمكن تمثيل تفاعل ديلز - الدير بانتقال حلقي للالكترونات دونما ضرورة لافتراض تشكل شوارد وسطية غير مستقرة .



يعد ضم الكربن الى الأوليفين مثلاً على إجراء ثلاثي المركز لا يتطلب ظاهرياً  
تشكل وسطية غير ثابتة .

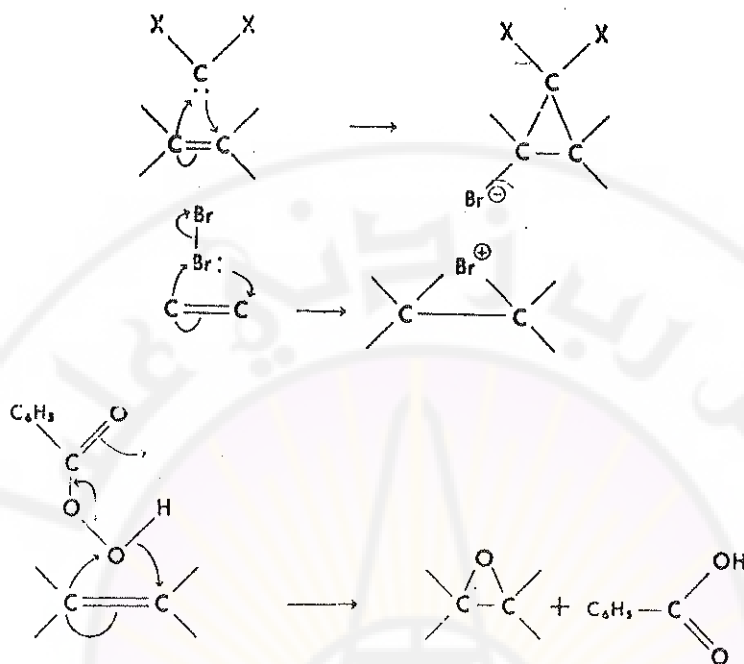


سندرس السؤال الآتي : هل إن الضم الى الرابطة المزدوجة في مثل هذه  
التفاعلات متواق في الحقيقة أو هل أن الرابطين الى الكربون تتشكلان في  
مرحلتين ؟

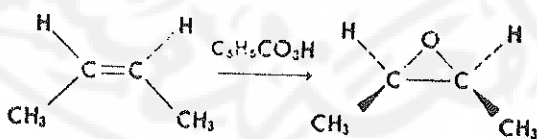
: 1,1 - Addition Reactions

تفاعلات الضم - 1,1

يعد ضم الكربن الى الأوليفين ضمّاً - 1 ، 1 لأن كلتا الرابطين الجديدتين تتكونان  
مع ذرة الكربون نفسها . وبصورة مشابهة فإن تكون شاردة البرومونيوم هو ضم  
- 1 ، 1 كما أن تشكل الايبوكسيدات بفعل فوق الأكاسيد يعد ضمّاً - 1 ، 1 على  
الرغم من أنه يجري في هذه التفاعلات حذف متواق لجزيء آخر .

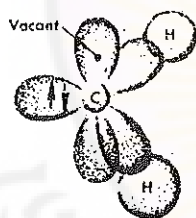


لقد كتبت هذه الاجراءات كما لو كان التفاعل متوافقاً حفاً ، وهذا يتأكد  
 بكون الضم نوعي الفراغية . وكما نوقش سابقاً في حالة تكون شاردة البرومونيوم  
 فإن التفاعلات مع مقرون البوتن - 2 ومفروق البوتن - 2 تقود الى المزيج نفسه  
 من المنتجات إذا جرى الضم على مراحل . وقد وجد فعلاً أن الأوليفينات المتماكية  
 تؤدي الى منتجات متساوية في تفاعلات شاردة البرومونيوم وتشكل الايوكسيدات  
 وفي بعض تفاعلات ضم الكربن .



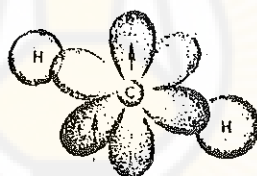
لا تنضم جميع الكربونات الى الأوليفينات ضمّاً نوعي الفراغية . يوجد من  
 أجل أي كربن تشكيلان الكترونيان ممكنان : تشكيل الأحادية singlet وتشكيل

الثلاثية triplet، ومن الواضح أن الأحادية فقط هي التي تعطي تفاعلات الضم نوعي الفراغية. عند تأمل الكربون  $CH_2$ : نفسه فإن تهجين الكربون في تشكيل الأحادية حيث تكون جميع الإلكترونات متزاوجة يكون  $sp^2$  في تشكيل الرابطين الأحاديين إلى الهيدروجين/ بينما يحتوي المحط الثالث على زوج الكتروني غير تشاركي وقد أثبتت المعطيات الطيفية أن هذا المحط يملك نسبة أكبر من خواص  $s$  مما هي في المحطين الآخرين. أما المحط  $p$  الباقي فهو شاغر. إن تشكيل الأحادية يشبه شاردة الكربونيوم وتختلف الأحادية عن شاردة الكربونيوم بفقدانها بروتوناً. أما في تشكيل الثلاثية (التريبليت) للكربن  $CH_2$ : فيكون تهجين الكربون  $sp$  تقريباً ويستعمل كل محط هجين من نوع  $sp$  لتشكيل رابطة أحادية مع الهيدروجين، أما الإلكترونات غير المشاركين (المازبان) عند ذرة الكربون فيتوضعان في المحطين  $p_x$  و  $p_z$ . ووفقاً لقاعدة هوند يشغل كل محط من المحطات  $p$  واحد من هذه الإلكترونات بحيث يكونان أبعد ما يمكن عن بعضهما بعضاً ويكون لهما الذاتيان غير متزاوجين، أي أنه يظهر تشكيل الثلاثية الحاوية على لفين ذاتيين غير متزاوجين.



Singlet methylene

تشكيل الأحادية للمتيلين



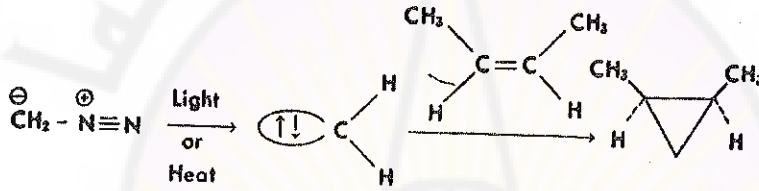
Triplet methylene

تشكيل الثلاثية للمتيلين

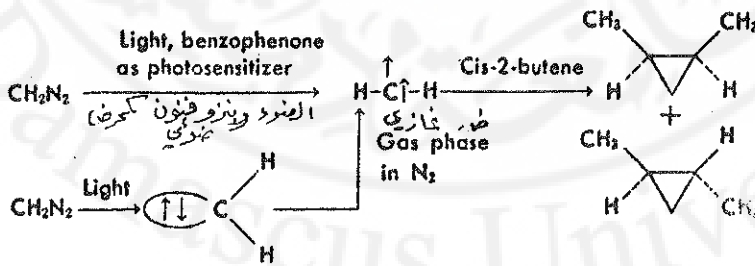
تشغل الإلكترونات غير المشاركة في ثلاثية المتيلين المحطات  $p$ ، بينما تشغل في أحادية المتيلين أحد المحطات الهجينة  $sp^2$  والذي يملك نسبة أكبر من خواص  $s$ ، وبالتالي طاقة أخفض. وهكذا يمكن توقع أن يكون تشكيل الأحادية أكثر ثباتاً. غير أن نقصان التدافع المتبادل بين الإلكترونين نتيجة توضعهما في محطات  $p$  مختلفة وعدم ازدواج لفيهما الذاتيين يعوض طاقة المحطات  $p$  الأكثر ارتفاعاً بحيث

يصبح المثيلين  $\text{CH}_2$ : ذو تشكيل الثلاثية أكثر استقراراً من المثيلين ذي تشكيل الأحادية .

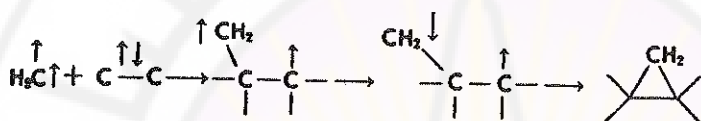
عندما يتفكك ديازو المتان بالتسخين أو بالضوء يتشكل المثيلين على هيئة أحادية وذلك عند استعمال نوع معين من المحرضات الضوئية . فإذا جرى التفكك بحضور الأوليفين فإن ضم المثيلين ذي تشكيل الأحادية يكون نوعي الفراغية . وعلى الرغم من أن المثيلين  $\text{CH}_2$ : ذا تشكيل الثلاثية أكثر ثباتاً فإنه هناك صعوبة نسبية في التحول المتبادل بين تشكيلي الأحادية والثلاثية .



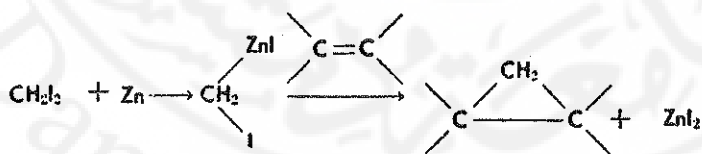
يحدث الضم قبل أن تتاح الفرصة للأحادية المتكونة من التحول الى الثلاثية ، الأكثر استقراراً . غير أنه إذا جرى الضم في الطور الغازي وبتراكيز ممددة جداً فإن هناك وقتاً كافياً للتحول الأحادية الى الثلاثية . بالإضافة الى ذلك فإن استعمال أنواع معينة من المحرضات الضوئية يمكن من الحصول على المثيلين ذي تشكيل الثلاثية مباشرة من ديازو المتان . وقد وجد أن ضم المثيلين ذا تشكيل الثلاثية لم يعد نوعي الفراغية .



إن الاختلاف في سلوك هذين التشكيلين الإلكترونيين للكربن ليس مستغرباً .  
 فالأحادية تنضم في مرحلة واحدة أما ضم الثلاثية فيجري على مرحلتين تقود الأولى  
 الى تكون جذر ثنائي له تشكيل الثلاثية الذي يجب أن يتحول بعد ذلك ببطء الى  
 جذر ثنائي له تشكيل الأحادية قبل أن يحدث انغلاق الحلقة . وكما هو متوقع من  
 هذه الآلية ، فإن الأوليفينات الفعالة بخاصة تجاه تفاعلات الضم الجذري الحر تكون  
 أكثر فعالية تجاه ثلاثيات الكربونات على الرغم من أنها لا تبدي مثل هذه الفعالية  
 تجاه الكربونات أحادية التشكيل .

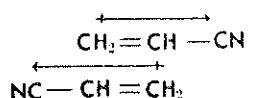


عند معالجة يود المتيلين بالتوتياء الذي يكون على هيئة خليطة مع النحاس  
 بحضور أوليفين ما فإن  $\text{CH}_2$ : ينضم الى الرابطة المزدوجة . وقد افترض في وقت ما  
 أن ما يحدث هو ضم الكربن ، أما الآن فقد أصبح واضحاً أن الوسيطة هي شبيهة  
 الكربن Carbenoid وهي قطعة تشبه الكربن ترتبط بشيء آخر هو يود التوتياء  
 في هذه الحالة . من الواضح أيضاً أن كثيراً من الكربونات الأخرى التي يتم الحصول  
 عليها في المحاليل بتفاعلات الحذف حتى  $\text{C Cl}_2$ : الذي يتكون نتيجة الجلمهة القلوية  
 للكلوروفورم ليست حرة تماماً .

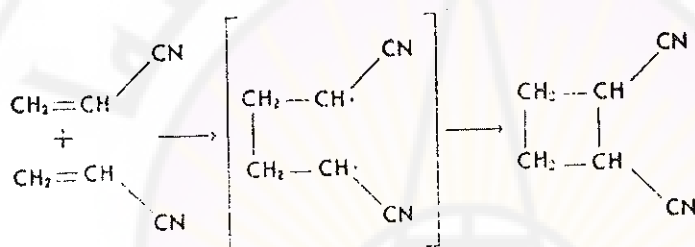


وتوجد أمثال أشباه الكربونات هذه على هيئة أحاديات وتعطي ضمماً نوعي  
 الفراغي في مرحلة واحدة .

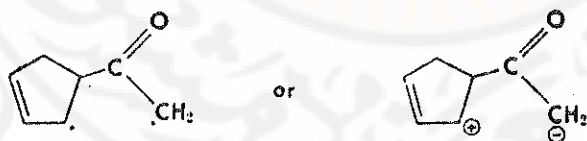




وبناء على أسباب كهذه فقد اعتقد لفترة طويلة أنه في تفاعل الضم الحلقي تتكون إحدى الروابط بصورة أسرع من الأخرى • وفي هذه الحالة يمكن افتراض تشكل مركب وسطي ثنائي الجذر ، لأنه من المعروف أن الجذور تستقر بترافقها مع زمرة السيانو •



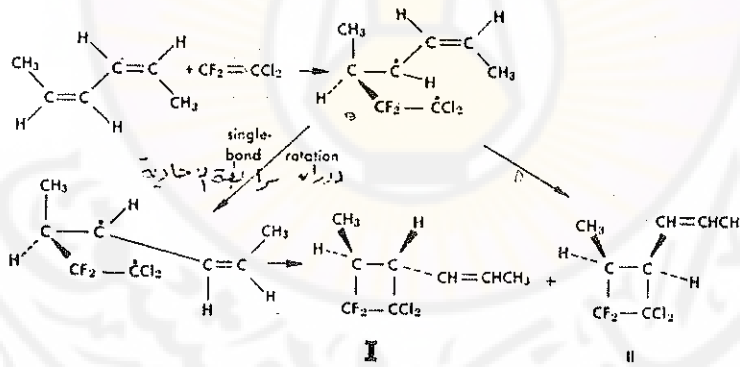
أما المركب الوسطي الشاردي فلا يستطيع تفسير التوجيه لأن زمرة السيانو لا تثبت الشحنة الموجبة المجاورة ، على الرغم من أن توجيه الكنتات في التفاعل (3) يمكن أن يكون مشروطاً بتكون مركب وسطي إما أن يكون جذراً ثنائياً أو ثنائي القطب (زويترايون) •



أحد الأسئلة التي تتعلق بمثل هذه المركبات الوسطية هو التالي : هل هذه المركبات الوسطية تعد في الحقيقة جذوراً ثنائية ( ربما تكون إلكتروناتها غير

متزاوجة) أم أن الرابطة فيها تكون ممتطة جداً بحيث يكون الإلكترونان المتزاوجان فيها متباعدين عن بعضهما بعض الشيء بحيث أنهما يسلكان إلى حد ما سلوك الجذور الحرة؟ والجواب عن هذا السؤال غير معروف في جميع الحالات. ولكن هناك دراسات حديثة تناولت التفاعل (2) وقد دلت على أن هذا التفاعل يتضمن في الحقيقة جذراً ثنائياً وليس رابطة ممتطة.

يؤدي تفاعل 1,1 - ثنائي كلور - 2,2 - ثنائي فلور الاتيلين مع مقرون ، مقرون - الهكساديين 4,2 - إلى تكوين منتجين متماكين I و II . ويفسر سبب تكونهما إلى أن الجذر الثنائي الوسيطى يكون لديه وقت للدوران حول الرابطة الأحادية الجديدة المتكونة قبل أن يتحول إلى منتج ، فإذا جرى تكون إحدى الروابط قبل الأخرى بقليل فمن الممكن أن لا يحدث مثل هذا التماكب . وهكذا فإنه على الرغم من أن ذرتي الهيدروجين في المادة الأولية تكونان في موضعين مقرونين بالنسبة لبعضهما بعضاً ، فإنهما تكونان في المنتج I موجودتين في موضعين مفروقين نتيجة لإمكان الدوران حول الرابطة الأحادية في المركب الوسيطى .

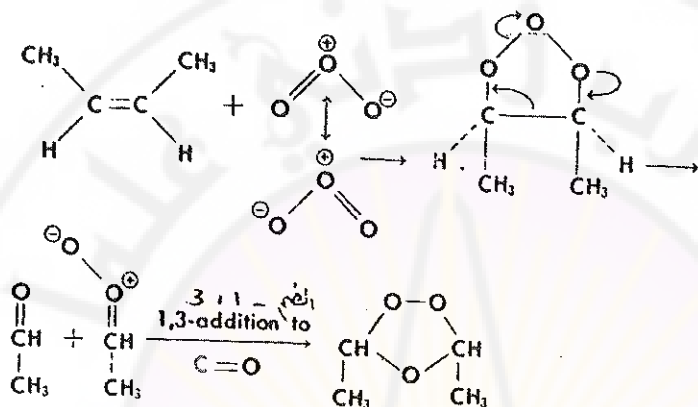


### 3,1 - Addition Reactions :

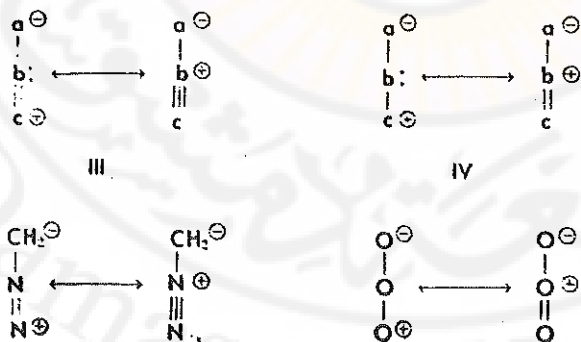
### تفاعلات الضم - 3,1

يقوم عدد من الكواشف بتفاعلات ضم - 3,1 إلى الأوليفينات . وقد مر ذكر

تفاعل الأوليفينات مع  $OsO_4$  سابقاً • ينضم الأوزون أيضاً الى الروابط المزدوجة  
 ضمناً - 3,1 ، على الرغم من أن الأوزونيد المتكون أولاً يخضع لإعادة ترتيب الى  
 أوزونيد أكثر استقراراً ، لقد ظهر التصور حول تفاعلات الضم - 3,1 كصنف من  
 التفاعلات لأول مرة عام 1938 •



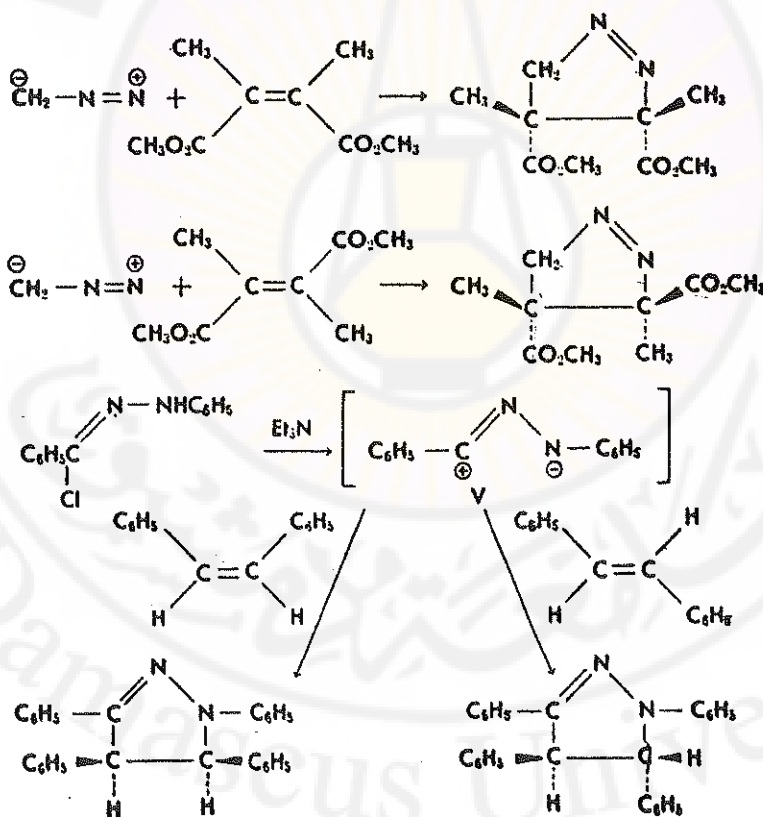
غير أن الدراسات الفعالة في هذا المجال واكتشاف تفاعلات جديدة من هذا  
 النوع ودراسة آلياتها جرت في السنوات الأخيرة وقد لعبت دوراً رئيساً فيها أعمال  
 Huisgen ومساعديه • ويمكن تمثيل الجمل ثنائية الأقطاب - 3,1 كما في الصيغتين  
 III و IV • ويعد ديازومتان مثلاً على الجملة III بينما يعد الأوزون مثلاً على  
 الجملة IV •



إن معظم الجمل III و IV الممكنة معروفة ، حيث أن a ، b ، c هي ذرات كربون أو آزوت أو أوكسيجن .

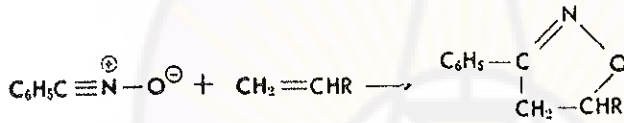
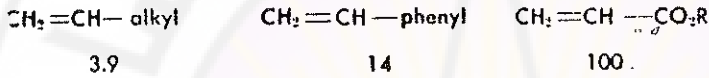
وكثير من هذه الجمل قادرة على الضم - 3,1 إلى الروابط المزدوجة وتشير المعطيات المتوافرة حتى الآن إلى أن تفاعلات الضم هذه تكون أكثر أو أقل توافقاً ( أي ان تكون الرابطة الثانية يبدأ على الأقل قبل أن يتم تكون الرابطة الأولى ) .

إن البرهان الأولي على هذا هو النوعية الفراغية لجميع تفاعلات الضم التي درست حتى الآن . وهكذا فإن الديازومتان يعطي مع استرات حمضي ثنائي متيل الفيوماريك وثنائي متيل المالثيك منتجات مختلفة ، كما أن ثنائي فينيل تريل الأمين ( V ) يعطي منتجات ضم مع ضروب الستيلين إذا وُلد بحضورها .

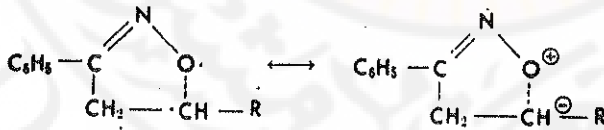


تدل مثل هذه النوعية الفراغية على أن الوسطية الحرة مفتوحة السلسلة لا تتكون .

ومع ذلك فإن الضم - 3,1 من المحتمل أن لا يكون إجراءً متوافقاً (متناغماً) بصورة كاملة . وإن أفضل برهان على ذلك يأتي من تأثير المتبادلات في سرعة بعض تفاعلات الضم . إن الأوليفينات البسيطة أقل فعالية من الأوليفينات المستبدلة والتي تكون فيها المتبادلات زمراً مترافقة ، وفيما يلي السرع النسبية التي وجدت من أجل تفاعلات ضم أكسيد بنزوترييل :



إذا افترض أن الضم إجراء يتم بصورة متوافقة (متناغمة) ، فيجب عدم توقع جريان التفاعل بسهولة ملموسة عند وجود ترافق مع المتبادل . أما إذا ظهر جزئياً في الأوليفين المتفاعل جذر أو شرسبة وسطيين فيمكن عندئذ تفسير ازدياد سرعة التفاعل .



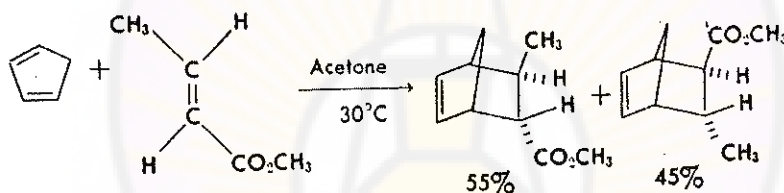
يحدث الضم إلى الأوليفينات بتوجيه معين كما هو واضح أعلاه . ويمكن عد ذلك أيضاً كبرهان على أن للحالة الانتقالية بعض خاصية انفصال الشحنة ، ولكن البرهان الآخر يقترح أن التأثيرات الفراغية تلعب غالباً دوراً في ذلك ، وهكذا فإن

الضم الى الأوليفينات يجري بصورة أنه يحدث فصل للتبادلات كبيرة الحجم عن بعضها أكثر ما يمكن . وعموماً ، فإن تفاعلات الضم - 3,1 لا تتسرع في المحلات القطبية ، ولذلك فإنه لا يوجد في الحالة الاتقالية فصل للشحنة أكثر مما هو في المواد الأولية .

#### 1,4 - Addition Reactions :

#### تفاعلات الضم - 4,1

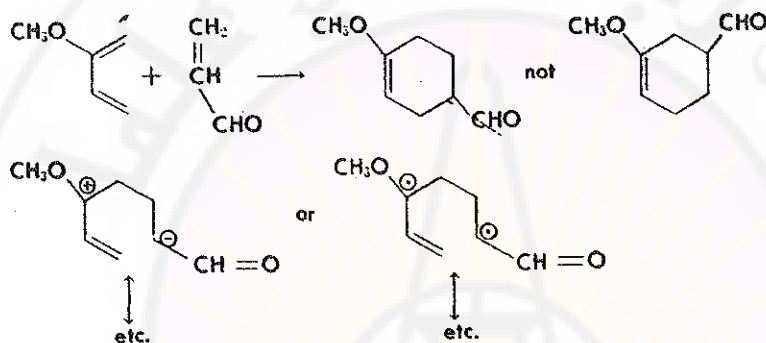
يتفاعل الديين المترافق مع الأوليفين في تفاعل ديلز - ألدز عند الموضعين 1 و 4 فيه . يدعى الأوليفين المشارك في هذا التفاعل بالكاشف الدييني . تستطيع جميع الأوليفينات تقريباً القيام بدور الكواشف الديينية في شروط معينة ، إلا أن الأوليفينات الحاوية زمراً ساحبة مترافقة تكون عادة أكثر فعالية . ويعد تفاعل كروتونات المثيل المفروقة مع حلقي البنناديين تفاعل ديلز - ألدز نموذجياً .



تجدر الإشارة الى أن الضم النوعي الفراغية في المنتجين يحدث من خلال الرابطة المزدوجة في استر حمض الكروتون ، أي أن زمري المثيل والكربوميتوكسيل تبقيان في وضع مفروق بالنسبة لبعضهما . وهكذا فإن الضم الى الرابطة المزدوجة يعد ضمّاً مقرونّاً ، وقد درس العديد من تفاعلات الضم ولوحظت دوماً هذه النتيجة . وبناء على ذلك يمكننا القول مرة أخرى إن الضم يجب أن يكون أكثر أو أقل توافقاً ( تناعماً ) ، وان التفاعل لا يتضمن تكون وسطية جذرية حرة قادرة على الدوران حول الرابطة الأحادية الجديدة .

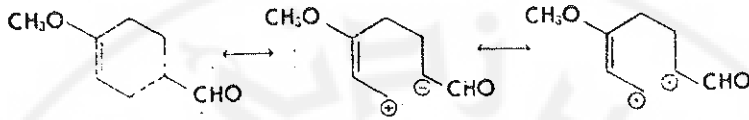
وعلى العكس من البرهان المذكور والذي يشير الى أن الرابطين تتكونان في وقت واحد فإن التوجيه في تفاعل الضم وفق ديلز - ألدز غير المتناظر يمكن فهمه

بسهولة بافتراض وجود وسطية ذات سلسلة مفتوحة، وهكذا فإن تفاعل 2 - متوكسي بوتادين مع الأكرولين يؤدي إلى منتج الضم المتوقع وذلك في الحالة التي تتشكل فيها الشاردة الثنائية ( زويترايون ) أو الجذر الثنائي الوسيطين . إذ أن زمري المتوكسيل والكربونيل تثبتان مثل هذه الوسطيات .



وعلى الرغم من أن هذه المسألة لازالت موضوع نقاش ، فإنه يبدو أن الأكثر احتمالاً هو أن المركب الوسيط في الحقيقة لا يتكون وان كلتا الرابطين الأحاديتين تظهران في وقت واحد وان تكون إحداها يسبق تكون الأخرى بقليل . يمكن تصور أن الحالة الانتقالية لهذا التفاعل تتضمن رابطة قصيرة (عادية ) ورابطة طويلة ( ممتدة ) . ويمكن أن يكون الكترونا الرابطة الطويلة موجودين قريباً من إحدى ذرتي الكربون ، أو يمكن أن يتوضع كل منهما بالقرب من كل من ذرتي الكربون بدرجة أكبر أو أصغر ، على الرغم من أن لفيهما الذاتيين لايزالان متزاوجين . وهكذا فإن الحالة الانتقالية في بعض الحالات تبدي خواص ثنائيات الأقطاب ، بينما يقترح تأثير المتبادلات في تفاعلات أخرى انصاف الحالة الانتقالية

بخواص الجذر الثنائي • يمكن استناداً الى هذا التصور عن الرابطة الطويلة تفسير كل من النوعية الفراغية وتأثير المتبادلات في تفاعلات الضم - 4,1 •



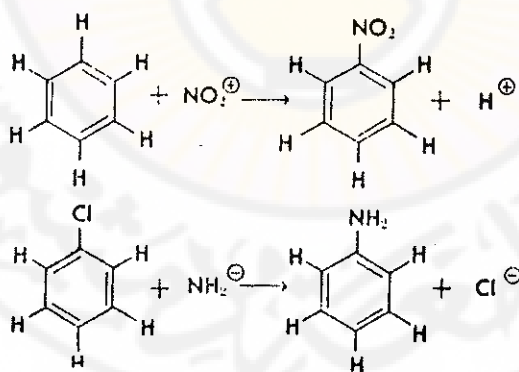


## الفصل الثامن

### التبادل العطري

#### AROMATIC SUBSTITUTION

لقد رأينا في الفصل الثاني ، أنه يوجد العديد من أنماط الجمل العطرية . ومع ذلك فقد نالت كيمياء البنزن ومشتقاته البسيطة حظاً وافراً من الدراسة ، ولذلك سنهتم بدراسة تفاعلات الحلقة البنزونية . يمثل تفاعلاً تترجة البنزن وتحول كلور البنزن الى الانيلن الصنفين الرئيسين من تفاعلات التبادل العطري والتفاعل الأول هو تفاعل تبادل الكتروفيلي بشاردة النترونيوم والثاني تبادل نكليوفيلي بشاردة



الأميد . غير أنه كما سنرى فإن الآلية الفعلية لا تتم في خطوة واحدة في أي

حالة من الحالات . كما أن هناك تفاعلات تبادل تتم عن طرق الجذور الحرة إلا أننا لن نتعرض لها في هذا الفصل .

### 8 - 1 - التبادل الألكتروفيلي Electrophilic Substitution :

قد يرد الى خاطر ثلاثة أسئلة تتعلق بتفاعلات التبادل العطرية : ١ - ما هو النوع المهاجم ، ٢ - كيف يتم التبادل ، ٣ - كيف يتأثر التفاعل عند وجود زمرة أخرى على الحلقة العطرية ؟ سندرس ما يتعلق بالسؤالين الأولين من أجل العديد من تفاعلات التبادل الهامة وسنعالج السؤال الثالث في نهاية الفصل .

#### الترجة Nitration :

يمكن ترجة البنزن باستخدام مزيج من حمض الآزوت وحمض الكبريت

وتحت هذه الشروط يوجد دليل فيزيائي على تشكل شاردة الترونيوم  $\text{NO}_2^+$  إلا أن البرهان الأكثر قدماً قد حصل عليه من دراسة نقطة التجمد والذي أظهر أن جزيئاً من حمض الآزوت يشكل أربع دقائق في حمض الكبريت .



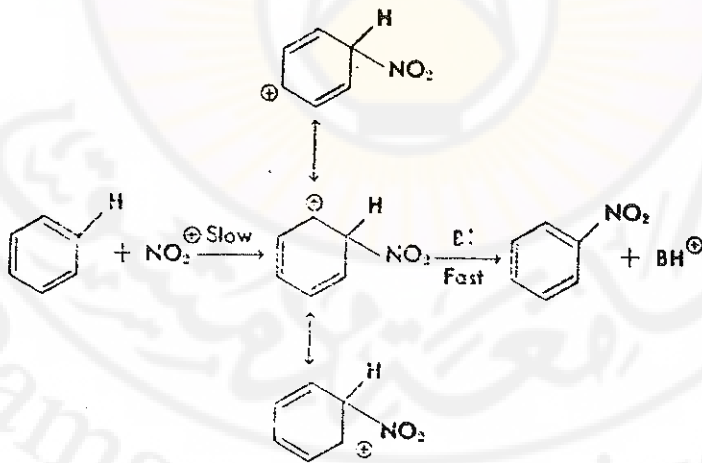
ومنذ عهد قريب أكدت الدراسات المطيافية على وجود  $\text{NO}_2^+$  في المحاليل التي

أتينا على ذكرها . كما أن الكثير من الدلائل تظهر أن  $\text{NO}_2^+$  هو فعلاً عميل الترجة في محاليل  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$  . وهكذا فقد أمكن تحضير أملاح شاردة الترونيوم

الحقيقية مثل  $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$  ، وتترج أملاح كهذه المركبات العطرية . تتشابه الفعالية النسبية للمركبات العطرية المختلفة تجاه أملاح الترونيوم الحقيقية وتجاه المزيج

المنتج ( حمض الآزوت - حمض الكبريت ) وهذا ما يؤكد على الاعتقاد بأن الكاشف المهاجم في كلتا الحالتين هو النوع نفسه .

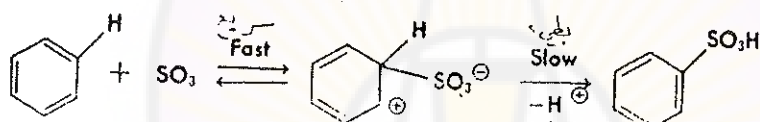
يسكن توقع عدد كبير من الآليات المتعلقة بهجوم شاردة النترونيوم . كان يعتقد أنه من المحتمل أن يتم تبادل مباشر بهدورجن الحلقة ، إلا أن هذه الآلية استبعدت بعد دراسة التأثير النظيري . أظهرت الدراسات حول البنزن ومشتقاته الحاوية الديتريوم والتريتيوم أن نظائر الهيدروجين يتم الاستبدال بها بسهولة مماثلة للاستبدال بالهدورجن نفسه ، لوحظ عملياً أنه في كل مرة يفقد البروتون في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل أنه يوجد تأثير نظيري فقد لوحظ أن الديتريوم والتريتيوم الأثقل - يرحلان بسهولة أقل من رحيل الهيدروجين . إن غياب الفعل النظيري في هذه الحالة يدل على أن فقدان البروتون لا يتم خلال المرحلة المحددة لسرعة تفاعل التترجة ويجعلنا ذلك نسلم بحدوث آلية تتم على مرحلتين . إن اتزاع البروتون بواسطة أساس موجود في الجملة «  $\text{HSO}_4^-$  مثلاً » يجب أن يكون المرحلة السريعة ، فإذا كانت هذه المرحلة هي التي تحدد سرعة فمن المتوقع أن نصادف فعلاً نظيرياً كبيراً .



سندرس في الفصل التاسع بشكل مفصل الكيفية التي تهاجم بها شاردة الترونيوم ، وسنرى أيضاً أنه تحت بعض الشروط فإن تفاعلات النترجة لا تتضمن تشكل شاردة الترونيوم الحرة .

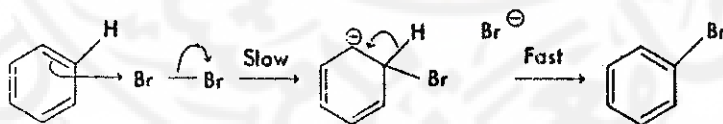
### السلفنة Sulfonation :

يعطي تفاعل البنزن مع حمض الكبريت المدخن حمض بنزن السلفونيك ، في هذه الحالة يتم في المرحلة الأولى هجوم  $SO_3$  ( أو  $HSO_3^+$  ) على الحلقة العطرية ولكن هذا الهجوم على ما يبدو عكوس . وقد ثبت ذلك بحقيقة وجود تأثير نظيري كبير حيث يشكل رحيل البروتون المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . وانطلاقاً من هذا البرهان فمن المعتقد أن يحدث فقدان البروتون وهجوم  $SO_3$  في الوقت نفسه ، إلا أن الآلية التي تتم على مرحلتين هي الأكثر احتمالاً .



### الهجنة Halogenation :

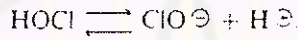
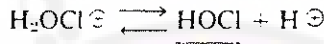
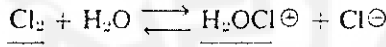
يمكن برومة العديد من المركبات العطرية وذلك باستخدام محاليل البروم في حمض الخل . إن الدراسات الحركية تؤكد الآلية المتضمنة الهجوم بالبروم الجزيئي .



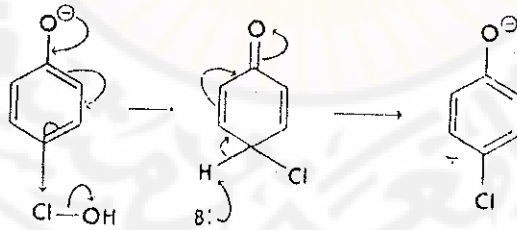
لقد أجريت دراسات معمقة حول الهجنة العطرية التي تتم في محلول مائي على الرغم من أن تفاعلات الاصطناع لا تجري بصورة عامة في هذا المحل .

ف عند حل الكلور في الماء يحدث عدد كبير من التوازنات المتضمنة أنواعاً مثل

حمض تحت الكلوري (HOCl) وحمض تحت كلوري المبرتن (H<sub>2</sub>OCl<sup>+</sup>) وشاردة تحت الكلوري (OCl<sup>-</sup>) • إن التراكيز النسبية لهذه الأنواع تتعلق بـ pH المحلول وتركيز شاردة Cl<sup>-</sup>.



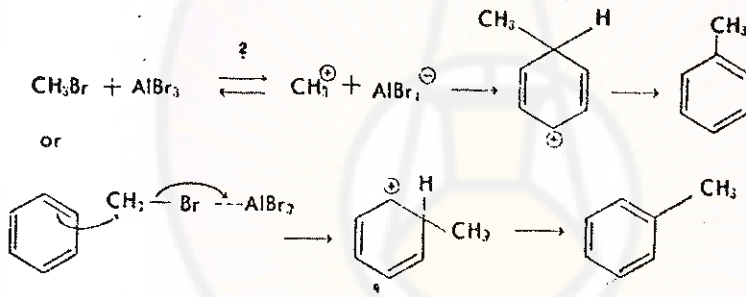
لقد أظهرت الدراسة حول تأثير pH المحلول وتركيز Cl<sup>-</sup> في سرعة كلورة بعض الركازات ، أن الأنواع الثلاثة المذكورة أعلاه ، تكون مسؤولة في بعض الحالات عن الكلورة العطرية. ويبدو أن جزيء الكلور هو الأكثر فعالية من بين هذه الأنواع ويمكن أن يهاجم الحلقات البنزينية غير المنشطة ، أما حمض تحت الكلوري فغير فعال البتة ، لأنه يجب على المركب العطري أن يزيح شاردة الهيدروكسيل عن ذرة الكلور ، إلا أنه وجد أن حمض تحت الكلوري هو المسؤول عن كلورة شاردة الفنو كسيد شديدة الفعالية •



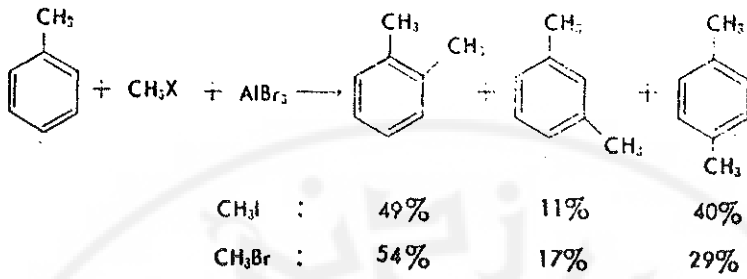
يمكن أن يتشكل تحت هذه الشروط الخاصة أيضاً Cl<sup>+</sup> وهو الأكثر فعالية من بين عملاء الكلورة •

تفاعلات فريدل - كرافت Friedel - Crafts reactions

يؤدي تأثير عملاء الألكلة في المركبات العطرية الى تفاعل تبادل وهو ما يطلق عليه الألكلة لفريدل - كرافت . إن عملاء الألكلة الأكثر شيوعاً هي مزائج من هالوجينات الألكيل مثل بروم المتيل ، وحموض لويس القوية مثل بروم الألمنيوم . يمكن عدّ التفاعل تبادل نكليوفيلي على بروم المتيل بفعل الحلقة العطرية . ويمكن أن يجري التفاعل وفق آليتين محتملتين فإما أن يقوم بروم الألمنيوم بإزاحة شاردة البروم أولاً معطياً شرجبة متيل تهاجم الحلقة العطرية ، وإما أن يتم تبادل  $S_N2$  على زمرة المتيل مع رحيل متواقت لشاردة البروم :

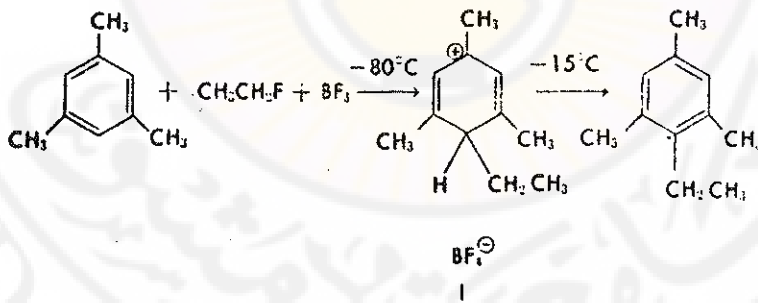


من المدهش أن تكون الآلية الأولى هي الصحيحة وذلك لأن شرجبة المتيل ليست ثابتة . ولقد ثبت بالدليل القاطع أن آلية هذا التفاعل في الواقع هي تبادل مباشر ، حيث وجد أن تفاعل يود المتيل مع التولوين يؤدي الى تشكل مزيج من منتجات التبادل مختلف عن المزيج الناتج عن التفاعل مع بروم المتيل ، فإذا كانت شرجبة المتيل هي النوع الفعال فيجب أن تسلك السلوك نفسه مهما تكن طريقة تشكيلها .

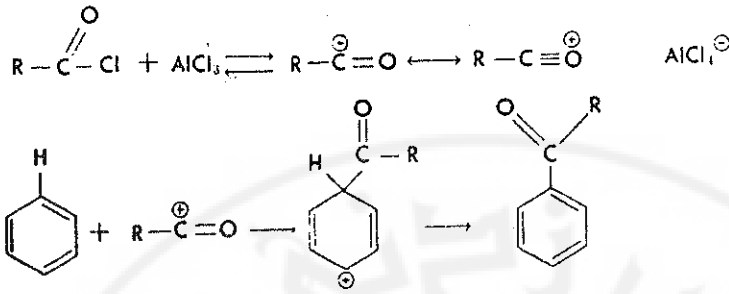


يلاحظ في حالة الزمر الألكيلية القادرة على إعطاء شرجيات أكثر استقراراً مثل شرجية ثالثي البوتيل ، إن شاردة الكربونيوم هي التي تتفاعل مع الحلقة العطرية . غالباً ما تلاحظ ، إعادات ترتيب شاردة الكربونيوم في الزمرة الألكيلية .

استطاع أولاه Olah باستخدام مطيافية NMR أن يقدم دليلاً مباشراً عن وجود هذه المركبات الوسيطة المقترحة خلال سير تفاعل التبادل العطري . فقد حصل في درجات حرارة منخفضة لمزيج من المزيثين وهالوجن الألكيل وحموض لويس على المركب الوسطي I والذي يؤدي تفككه بارتفاع درجة الحرارة الى منتج التفاعل .



تستعمل في أسيلة الحلقة العطرية وفقاً لفريدل - كرافت حموض لويس وكلور الحموض الكربوكسيلية أو أي عميل أسيلة آخر . لقد أمكن إثبات أن شاردة الهالوجن ترحل أولاً وأن النوع المهاجم هو شاردة أسيليوم .

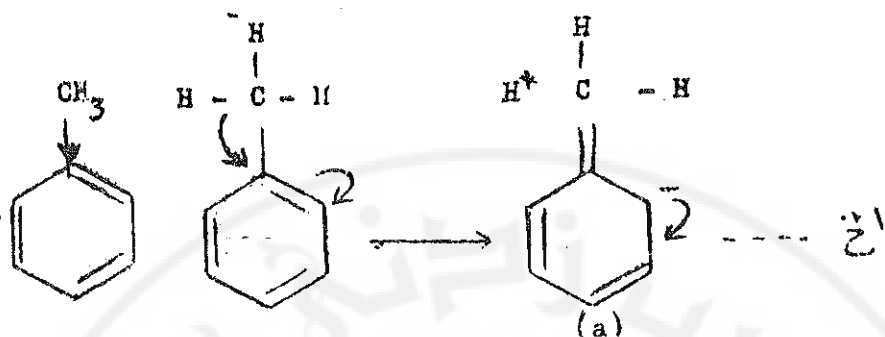


تأثير المتبادل الموجود اصلا في الحلقة العطرية في اتجاه المتبادل الالكتروفيالي :

لقد درست مسألة تأثير المتبادل الموجود اصلاً في الحلقة العطرية في فعالية هذه الحلقة تجاه الهجوم الالكتروفيالي التالي وعلى المواضع التي يجري فيها التبادل دراسة مستفيضة . وقد وجد أن التبادل يتوقف على طبيعة المتبادل الموجود اصلاً في الحلقة ، وليس على طبيعة الزمر الداخلة . وهذا يدل على أن المتبادل الموجود في الحلقة يؤثر بحيث يجعل موضعاً أو أكثر من الحلقة أسهل تبادلاً من المواضع الأخرى . يطلق على هذه الظاهرة اسم التأثير الموجه Directing effect للمتبادلات . وهو يعني أن المتبادل الموجود اصلاً يوجه المتبادل المهاجم ، ولكي نفهم التأثير الموجه للزمر علينا أن ندرس خواصها الالكترونية من منح أو استقبال للالكترونات . وهذا يتطلب دراسة التأثيرين التحريضي والطينيني للزمر .

التأثير التحريضي للمتبادلات Inductive Effect :

تمد الزمر الألكيلية زمراً مانحة للالكترونات ، وبالتالي يجب عليها زيادة كهرسلبية الحلقة العطرية . يعزى تأثير الزمرة المتيلية المانحة للالكترونات في التولوين جزئياً كما يبدو الى إسهام صينغ كالصيفة (a) في بنية الهجين الطينيني .



- وبكلمات أخرى فإن هذا التأثير يعزى الى ظاهرة ما فوق الترافق . Hyperconjugation

التأثير التحريضي لغالبية المتبادلات الأخرى مثل الهالوجينات و  $\text{OH}$  و  $\text{OR}$  و  $\text{NH}_2$  و  $\text{SO}_3\text{H}$  الخ يعمل في اتجاه معاكس لتأثير زمرة المثلل لأن ذرات الزمر المذكورة المرتبطة مباشرة بكاربون الحلقة تكون أكثر كهرسلبية من ذرة الكربون هذه . كما في المثال التالي :

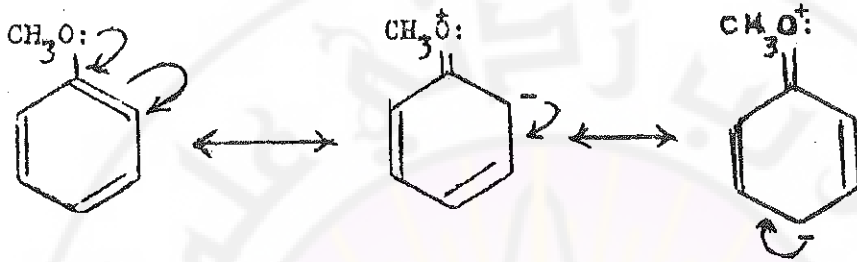


غير أن التأثير التحريضي ليس هو التأثير الوحيد الذي يحدد طابع التأثير المتبادل بين المتبادل والحلقة العطرية .

**التأثير الطينيني ( الميزوميري ) المتبادلات Mesomeric Effect :**

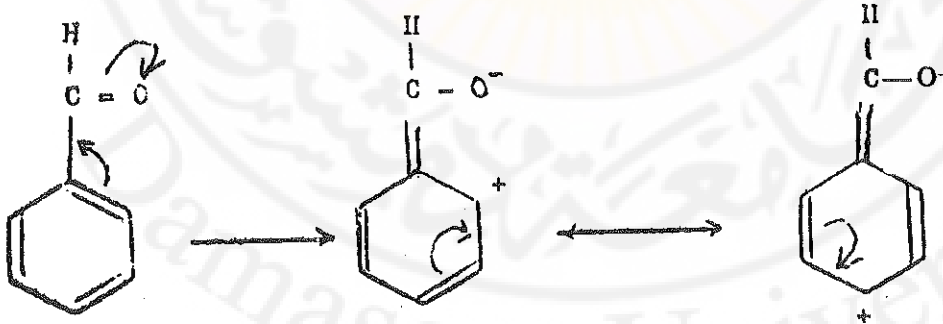
إن الكثير من المتبادلات المعروفة والتي تصادف بكثرة تحتوي في ذرتها المرتبطة

مباشرة بالحلقة العطرية على أزواج الكترونية غير رابطة يمكنها التفاعل مع المحطات  
 $\pi$  - اللامتوضعة :

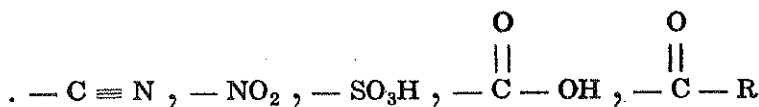


من الواضح أنه يمكن كتابة صيغ مماثلة من أجل متبادلات مثل OH و SH و NH<sub>2</sub>  
 ... الخ ... في هذه الحالة تزداد كهربية الحلقة العطرية .

يكون هذا التأثير في الاتجاه المعاكس عندما تكون ذرة المتبادل الذي يرتبط  
 بوساطتها مباشرة مع الحلقة مرتبطة بدورها برابطة مضاعفة مع ذرة أكثر كهربية .  
 في هذه الحالة ونتيجة للترافق يحصل تأثير متبادل بين هذه الذرة وبين المحطات  
 $\pi$  - اللامتوضعة في الحلقة :



يمكن كتابة صيغ مماثلة من أجل زمير مثل :



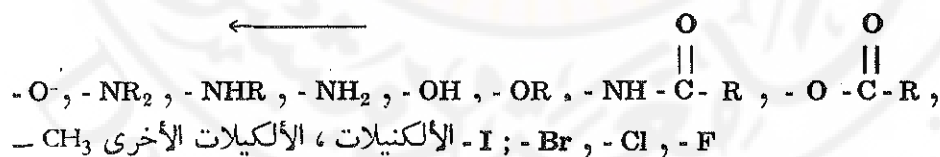
إن هذه الزمر تؤدي الى نقصان كهربية الحلقة العطرية .

### محصوله التأثيرين :

إن أي زمرة مرتبطة بالحلقة وذات تأثير إجمالي مانح للإلكترونات يجب أن تعمل على ازدياد سرعة التبادل عند تفاعل المركب العطري مع كاشف الكتروليفي وذلك بالمقارنة مع سرعة التبادل في البنزن نفسه ، إذ أن مثل هذا التأثير المانح للإلكترونات يزيد الكثافة الالكترونية عند ذرات كربون الحلقة . وبالمقابل فإن أي زمرة في الحلقة ، ذات تأثير إجمالي مستقبل للإلكترونات يجب أن تنقص سرعة تفاعل التبادل . يمكن ملاحظة ذلك بصورة واضحة من مقارنة الفعالية النسبية لكل من الفنول والبنزن وتروبنزن تجاه فعل المؤكسدات ( مثل  $KMnO_4$  ) والتي تعد كواشف الكتروليفية . فالفنول يخضع بسهولة لهجوم المؤكسدات ، أضف الى ذلك أن تأكسدها يترافق بتحطيم للحلقة العطرية . أما البنزن فهو ثابت تجاه مثل هذا الهجوم . وأخيراً فإن تروبنزن يكون أكثر ثباتاً .

واستناداً الى المعطيات التجريبية يمكن تقسيم التبادلات الى مجموعتين :

آ - الزمر الموجهة الى الموضعين أورتو وبارا في الحلقة العطرية وقد رتبت حسب تضامد قوتها الموجهة ( الأقوى الى اليسار ) :

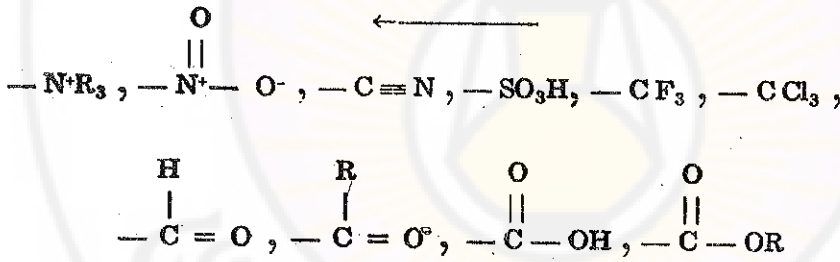


تحتوي هذه الزمر ( ما عدا الألكيلات ) على زوج أو أكثر من الإلكترونات غير الرابطة على الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة .

تمتاز غالبية هذه الزمر ( ما عدا الألكيلات والهالوجينات ) بتأثير طيني ( ميزوميري ) مانح للالكترونات ( + M ) أكبر في قيمته المطلقة من تأثيرها التحريضي الساحب للالكترونات ( - I ) ( أي  $+M > -I$  ) ، ولذلك فهي تزيد الكثافة الالكترونية في الحلقة وبالتالي تنشطها . أما الزمر الألكيلية فتأثيرها مزيج من التأثيرين التحريضي وفوق الترافقي الدافعين للالكترونات أي ( + I ) فهي إذن تزيد الكثافة الالكترونية في الحلقة منشطة بذلك إياها .

وأخيراً فإن للهالوجينات تأثيراً تحريضياً ساحباً للالكترونات ( - I ) أكبر في قيمته المطلقة من تأثيرها الطيني المانح للالكترونات ( + M ) أي  $+M < -I$  فهي إذن تنقص الكثافة الالكترونية في الحلقة مؤدية إلى خمولها .

ب - الزمر الموجهة الى الموضع ميتا وقد رتبت حسب تخادم قوتها الموجهة (الأقوى الى اليسار) وهي أكثر كهربية من ذرة الكربون المجاورة ، وهي لا تحتوي



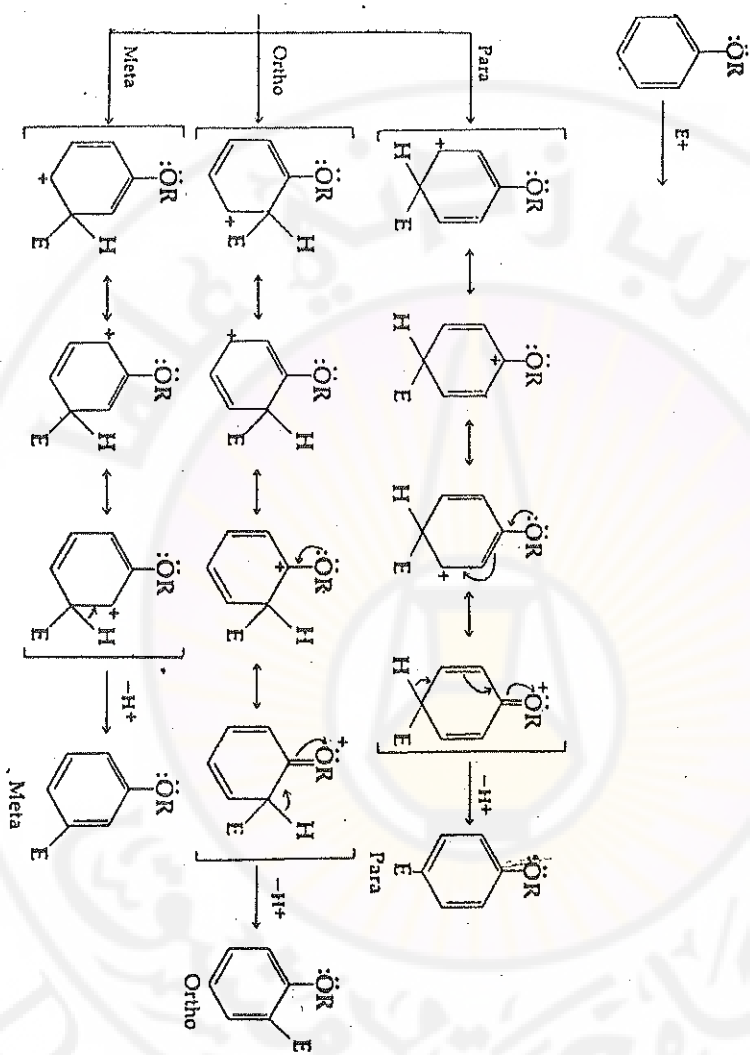
على أزواج الكترونية غير رابطة على الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية ، إلا أنها جميعها تحتوي على رابطة مستقطبة واحدة ( ثنائية أو ثلاثية أو تساندية ) وذلك عند الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة .

تمتاز هذه الزمر بتأثير طيني ساحب للالكترونات ( - M ) وتأثير تحريضي ساحب للالكترونات أيضاً ( - I ) . ولذلك فهي تنقص الكثافة الالكترونية في الحلقة مخملة إياها .

## اتجاه التبادل : Orientation of Substitution

لمعرفة تأثير المتبادل المرتبط بالحلقة في موضع الهجوم الالكتروفيلي في الحلقة تقارن قدرة هذا المتبادل على تثبيت الحالات الانتقالية الثلاث أو عدم تثبيتها التي تقود الى التبادل في الأورتو والميتا والبارا على الترتيب . إن الاتجاه المفضل لهذا الهجوم هو الاتجاه الذي سيوافق طاقة التنشيط (  $\Delta F^{\ddagger}$  ) الأقل . وكالعادة فإنه لا يمكننا تحديد الحالة الانتقالية مباشرة ، ولكن يمكننا عدّ شرجية حلقي هكساديينيل الوسطية ( المعقد -  $\sigma$  ) ذي الطاقة العالية كنموذج قريب من الحالة الانتقالية المشابهة لها من حيث الطاقة والبنية .

في الشكل 8 - 1 مخطط يوضح عملية التبادل في الحلقة العطرية ، حيث عدّ المتبادل المرتبط بها زمرة الالكوكسيل ( OR - ) المانحة للالكترونات ، ويرى في المخطط أهم الصيغ الطينية المثبتة للشرجية الوسطية وقد كتبت هذه الصيغ من أجل كل حالة من حالات التبادل الثلاث الممكنة . ويبدو من المخطط أن مركبات أورتو وبارا الوسطية فقط هي التي تظهر إمكان توضع الشحنة الموجبة على ذرة الكربون المرتبطة مباشرة بالزمرة OR - المانحة للالكترونات . وبما أن الزمرة OR - مانحة للالكترونات فإن هاتين الصيغتين تستطيعان أن تساعدنا في تخفيف النقص الالكتروني في شاردة الكربونيوم الوسطية ، مما يؤدي الى استقرار هذه الشوارد الوسطية نسبياً . أضف الى ذلك أنه إذا احتوى المتبادل على الكترونات غير رابطة في الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة ( كزمرة OR - في الشكل 8-1 ) فإن التأثير الطيني لهذه الزمرة يؤدي الى تشكيل صيغة طينية رابعة لشوارد الكربونيوم الوسطية المتكونة عند التبادل في حالي الأورتو والبارا مما يزيد في ثبات الحالتين الانتقالتين المتشكلتين عند التبادل في الأورتو والبارا .

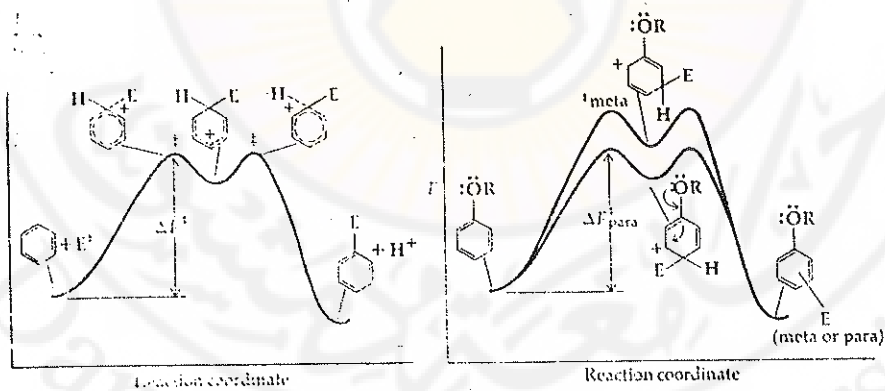


الشكل 8 — 1 تأثير الزمرة الالكوكسيلية في تفاعل التبادل الالكتروفيلى

\* لا يحصل ذلك في حالة زمرة المثيل .

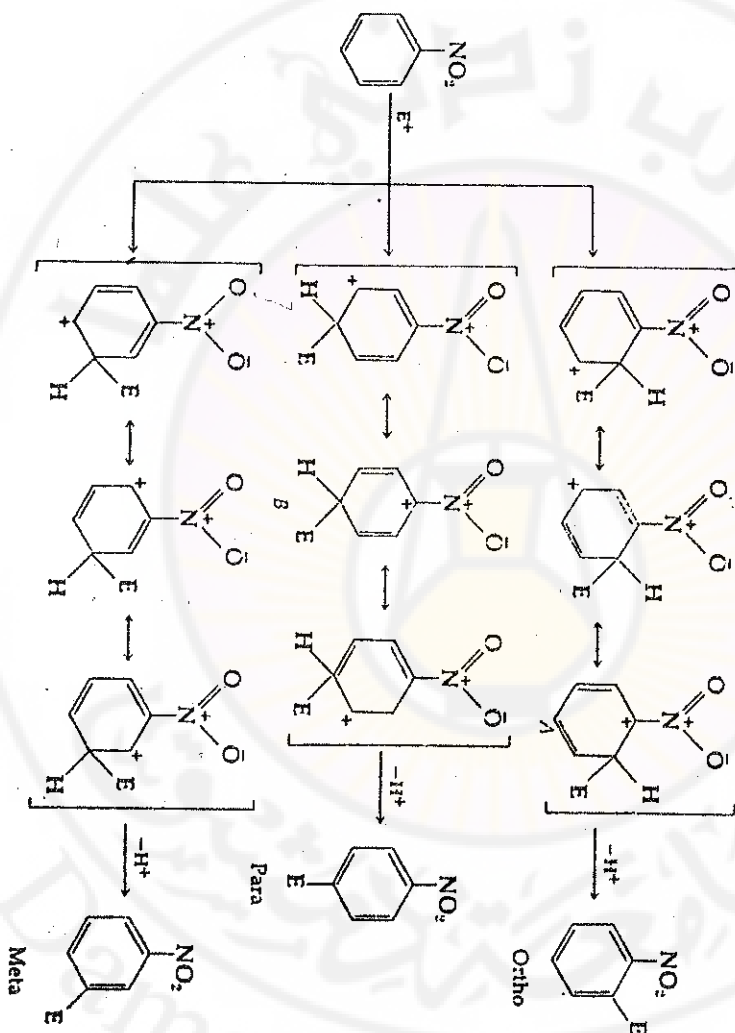
أما في حالة التبادل في الميتا فلا تلاحظ مثل هذه الزيادة في عدد الصيغ الطينية لشاردة الكربونيوم الوسطية . وهكذا تكون طاقة الحالة الانتقالية عند التبادل في الأورتو والبارا أقل منها عند التبادل في الميتا ( أي انها تكون أسهل تشكلاً ) الأمر الذي يؤدي الى طغيان المماكبان أورتو وبارا على المماكب ميتا .

يظهر في الشكل ( 8 - 2 ) الخطان البيانيان للتبادل في كل من البنزن والكوكسي بنزن . في الخط الأول تمثيل تقريبي للحالة الانتقالية للتبادل في البنزن ، وهي قريبة الشبه من حيث الطاقة والبنية لشاردة الكربونيوم الوسطية ( المعقد  $\sigma$  ) والذي مثل على شكل شاردة حلقي الهكساديثيل حاوية الكترونات  $\pi$  موزعة على خمس ذرات كربونية ، وتظهر هذه الالكترونات في الشكل على هيئة نقط بدلاً من الصيغ الطينية الثلاث . أما الخط البياني الثاني الذي يمثل التبادل في الكوكسي بنزن فيظهر التبادل في حالي البارا والميتا فقط ، أما الأورتو فيشبه البارا ، غير أن طاقة حالته الانتقالية أعلى بقليل مما في البارا وهكذا يعزى الى بعض التزاحم الفراغي بين المتبادلات المتجاورة .



الشكل 8 - 2 الخطوط البيانية لطاقة الحرة في التبادل الالكتروفيلي المطري

أما المتبادلات الساجبة للإلكترونات فهي تخمل الحلقة العطرية ويكون تأثيرها أقل ما يمكن في موضع الميتا وفي الشكل (8 - 3) تبدو الصيغ الطينية للشوارد الوسطية التي يمكن أن تتكون في حالة الهجوم الإلكتروفيلي على النترو بنزن .



الشكل 8 - 3 تأثير زمرة النترو في التبادل الإلكتروفيلي

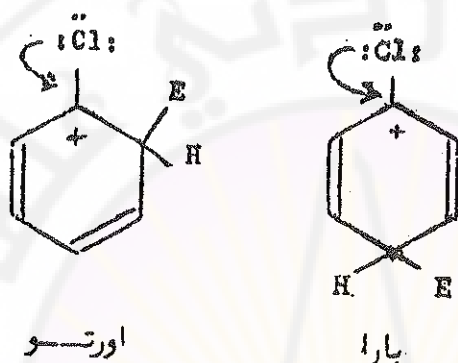
يمكن لإحدى الصيغ الطينية التي يمكن كتابتها في كل من حالتها المتبادلة في الأورتو والبارا أن تحتوي على شحنة موجبة عند ذرة الكربون المرتبطة مباشرة بالزمرة السالبة للالكترونات ( كما في الصيغتين A و B ) بينما لا يمكن أن توجد مثل هذه الشحنة الموجبة عند ذرة الكربون المذكورة في أي من الصيغ الطينية التي يمكن كتابتها في حالة الميتا . وهذا يعني أن شاردة الكربونيوم المتكونة في حالتها الأورتو والبارا تكون أقل ثباتاً من الشاردة المتكونة في حالة الميتا ذلك لأن إحدى الصيغ الطينية المساهمة في بنيته تكون غير مستقرة بسبب تأثير الزمرة السالبة للالكترونات في ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة .

وهكذا فإن شاردة الكربونيوم المتكونة في حالة الميتا تكون نسبياً أكثر ثباتاً ، وبالتالي أسهل تشكلاً ، من شاردة الكربونيوم المتكونة في حالتها الأورتو والبارا . ولذلك فإن التبادل عند احتواء الحلقة العطرية على متبادل ساحب للالكترونات يجري بصورة مفضلة في موضع الميتا .

ويلاحظ كذلك أن جميع الصيغ الطينية في حالة المتبادلات الموجهة إلى الميتا تتضمن انزياحات الكترونية متجهة إلى خارج الحلقة العطرية ، مما يؤدي إلى إعاقة عملية هجوم الالكترونوفيل على الحلقة وانضمامه إليها ، وبالتالي إلى خمول الحلقة بالمقارنة مع الحلقات الحاملة للمتبادلات الموجهة إلى الأورتو والبارا .

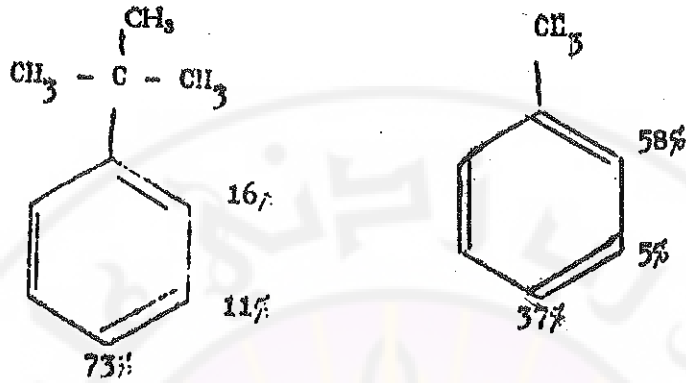
أما بالنسبة للهالوجينات فتأثيرها التوجيهي مختلف بعض الشيء . يعد كلور وبروم ويود البنزن أقل فعالية من البنزن نفسه على الرغم من أنها تعطي منتجات تبادلي في الأورتو والبارا بصورة رئيسية . أما فلور البنزن فهو يوجه إلى الأورتو والبارا ومعادل في فعاليته للبنزن . لقد وجد أن أغلب الزمر الموجهة إلى الأورتو والبارا تنشط الحلقة العطرية ، أما الهالوجينات فعلى الرغم من قدرتها على منح الكترونها إلى الحلقة العطرية بفعل تأثيرها الطيني أو الميزوميري ( +M ) ، إلا أنها أقل ميلاً لذلك من ذرتي الأكسجين والآزوت . ويمكن تفسير سلوك الهالوجين هذا بوجود تأثير آخر له يعاكس في اتجاهه التأثير الأول وهو تأثيره التحريضي

الجاذب للالكترونات (+I) والذي يعد أقوى من التأثير التحريضي لكل من الأكسجين والآزوت نتيجة لكهرسلبته العالية . يؤدي التأثير التحريضي الى إنقاص قدرة الهالوجن على التخلي عن الكتروناته ، وبالتالي الى إضعاف إسهامه في ثبات شاردة الكربونيوم الوسطية المتكونة عند الاستبدال في حالتي الأورتو والبارا .

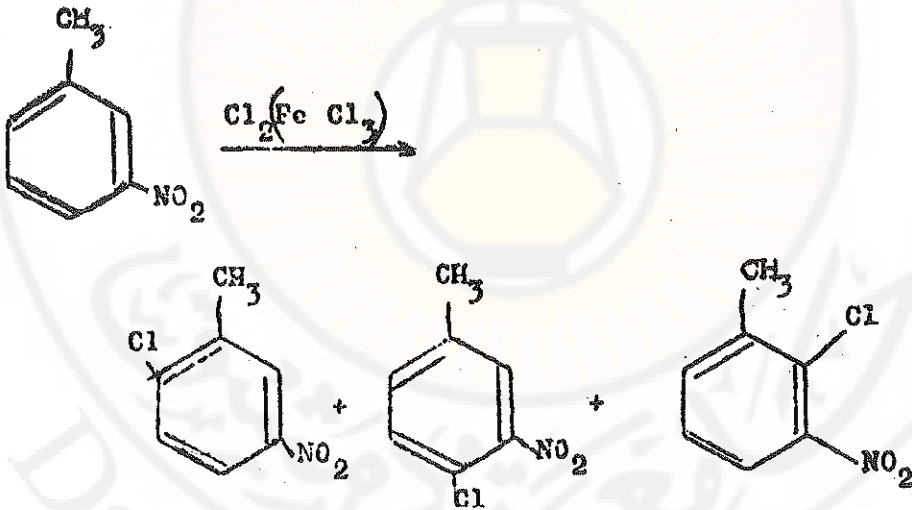


وهذا يفسر ما لوحظ تجريبياً ، فقد وجد أن الهالوجينات توجه الى الأورتو والبارا، لكنها في الوقت نفسه تخمل الحلقة العطرية بالمقارنة مع البنزن غير المستبدل .

هناك ملاحظة تجدر الإشارة إليها وهي تتعلق بالكميات النسبية لكل من الماكين أورتو وبارا والمتكونين عند تفاعل الحلقة العطرية الحاوية متبادلاً موجياً الى الأورتو والبارا . عادة يتشكل كلا المتماكين . أما إذا كان المتبادل الموجه الى الأورتو والبارا أو الالكتروفيل كبير الحجم عندئذ يكون المنتج الغالب هو المماكب بارا وذلك نتيجة للموائق الفراغية . فتفاعلات فريدل - كرافت تميل الى تكوين المماكب - بارا . وكذلك فإن تفاعل تترجة ثالثي - بوتيل بنزن يعطي مردوداً من المماكب - بارا أكثر من مردود المماكب - بارا الناتج عن تترجة التولوين .



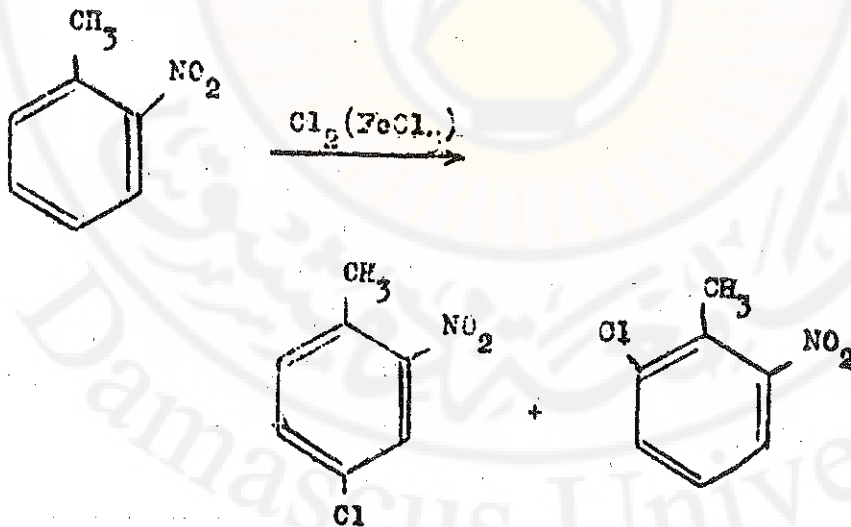
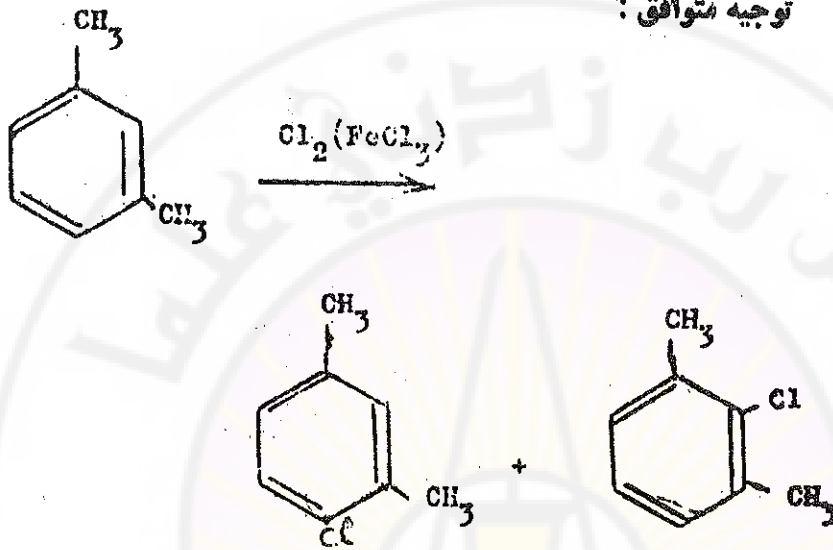
إذا احتوت الحلقة العطرية على أكثر من متبادل واحد فإن متبادلات النوع الأول (أي الموجهة إلى الأورتو والبارا) هي التي تحدد مكان دخول الالكتروفيل المهاجم وذلك لأنها تنشيط الحلقة العطرية .



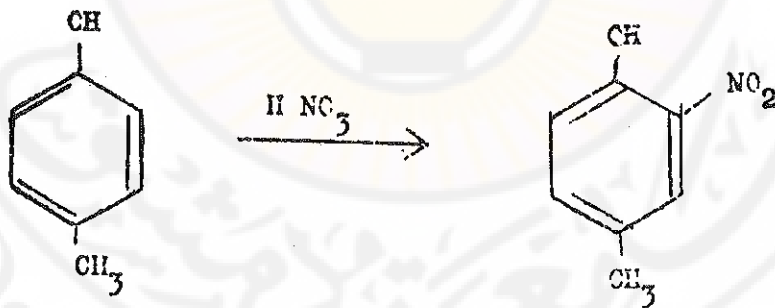
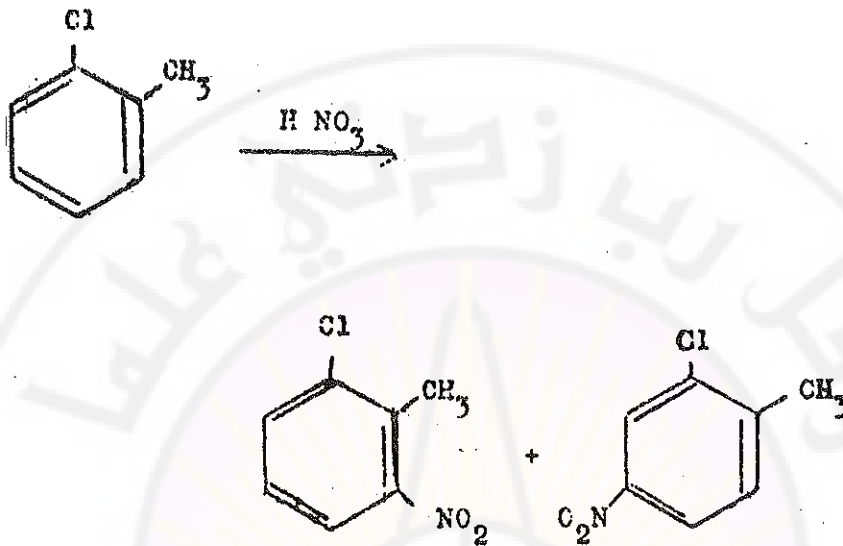
أما إذا وجد في الحلقة البنزنية متبادلان من النوع نفسه فإن الأقوى هو الذي يحدد مكان دخول الالكتروفيل . وإذا كان المتبادلان متقاربين في القوة فإننا نحصل على جميع التماكبات الممكنة .

ويمكن أن يكون التوجيه متوافقاً ، وذلك عندما يوجد في الحلقة متبادلان  
 يوجهان إلى المكان نفسه ، أو غير متوافق وفيما يلي بعض الأمثلة :

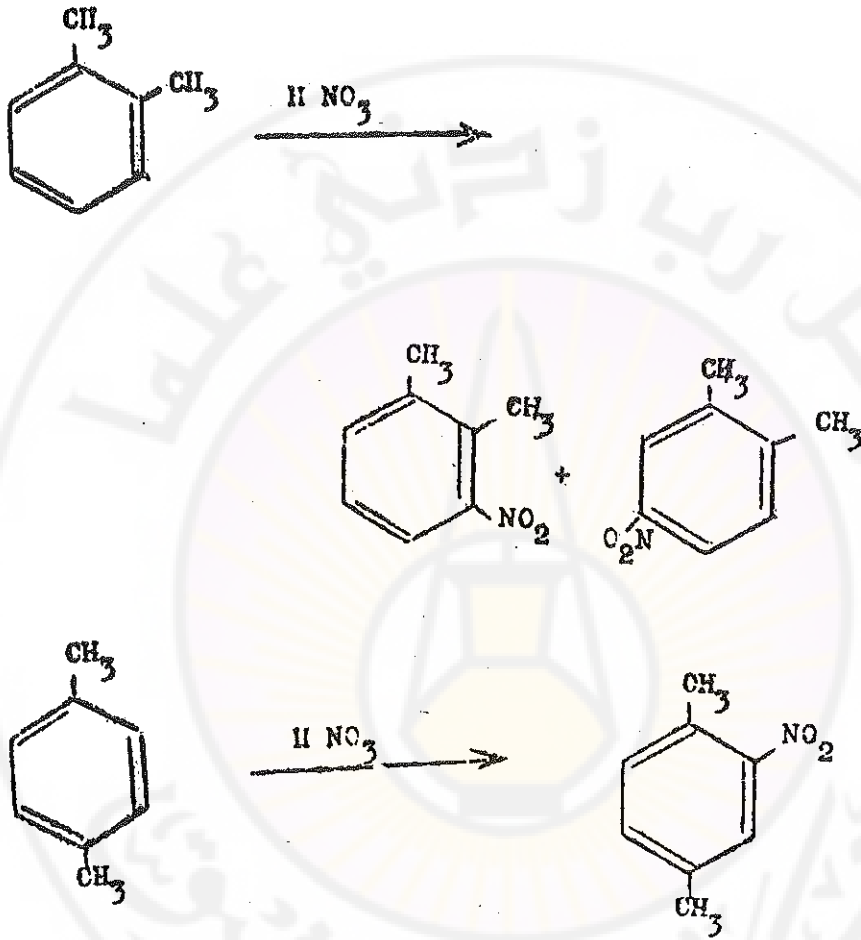
توجيه متوافق :



توجيه غير متوافق (زمر مختلفة القوة) :



توجيه غير متوافق (زمر لها القوة نفسها) :



## تأثير المتبادلات - دراسة كمية :

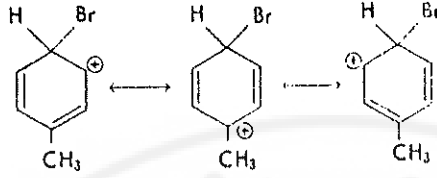
تتميز الحالة الانتقالية لتفاعل تبادل الكتروليفيلي عطري بظهور شحنة موجبة على الحلقة العطرية ، وتسهل الزمر القادرة على تثبيت هذه الشحنة تفاعل التبادل هذا .

تؤثر هذه الزمر من جهة في السرعة التي يمكن أن تهاجم بها المركبات العطرية المختلفة ، وتؤثر من جهة ثانية في موضع الهجوم في المركب المدروس ، كالتولوين مثلاً . يمكننا القول بعبارات بسيطة ووصفية إن زمرة مثل الميتيل في التولوين هي منشطة ، حيث أن التولوين أكثر فعالية من البنزن وأنها توجه الى المواقع أورثو وبارا ، لأن التبادل يتم بشكل تفضيلي في هذه المواقع كما يبيننا ذلك في الألكلة لفريدل - كرافت .

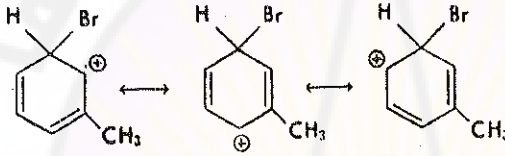
لقد جمع هذان النوعان من الفعالية تحت مفهوم العامل الجزئي للسرعة . فبدلاً من أن تساءل : ما هي فعالية التولوين بالنسبة لفعالية البنزن وما هي النسب المئوية للمتماكبات أورثو وميتا وبارا من أجل تفاعل ما ؟ فإننا تساءل ما فعالية الموقع بارا في التولوين بالنسبة لفعالية موقع ما في البنزن ؟ إن هذه الفعالية النسبية هي العامل الجزئي للسرعة . وهكذا ففي برومة التولوين في حمض الخل فإن العامل الجزئي للسرعة من أجل التبادل في الموقع بارا بالنسبة لزمرة الميتيل في التولوين  $p_r^{m_0}$  يساوي 2420 ويساوي العامل العامل نفسه بالنسبة للتبادل في الموقع ميتا  $m_r^{m_0}$  . 5.5

تفسر الاعتبارات البسيطة للظنين بشكل واضح لم يتمتع موقع البارا في التولوين بفعالية تزيد 2000 مرة عن فعالية رأس في البنزن .

تشابه الحالة الانتقالية المركب الوسطي المشحون إيجاباً ، وتلاحظ في إحدى الصيغ الطينية شاردة كربونيوم ثلثية مستقرة . أما في حالة التبادل في الموقع ميتا



فإن جميع الصيغ الطنينية هي شوارد كربونيوم ثانوية أقل استقراراً ، ولذلك فإن التبادل في الميتا يكون أقل تفضيلاً بكثير .

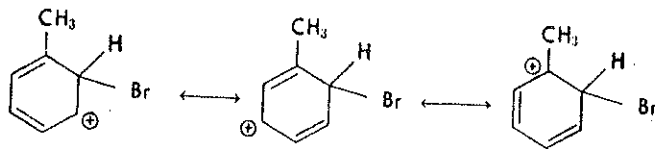


وتساوي فعالية موقع ميتا بالنسبة لفعالية موقع بارا  $\frac{5,5}{2420}$  ، على الرغم من أن

فعالية الموقع ميتا تكون أكبر بـ 5,5 مرة من فعالية قمة في البنزن .

يجب أن تعكس هذه الزيادة الأخيرة التأثير التحريضي الضعيف في الحالة الانتقالية ، والذي يعود الى زمرة الميثيل ، حتى لو لم تكن هذه الزمرة مرتبطة مباشرة بالكربون الحامل للشحنة الموجبة .

نجد في حال برومة التولوين أن العامل الجزئي للسرعة في الموضع أورثو يساوي 600 . يمكننا أن نتوقع هنا أيضاً فعالية كبيرة ، لأن إحدى الصيغ الطنينية هي شاردة كربونيوم ثالثة . إلا أن الإعاقة الفراغية تجعل الموقع أورثو أقل فعالية من الموقع بارا بأربع مرات ، على الرغم من أن كمية الماكب - أورثو تشكل 50 % من كمية الماكب - بارا حيث يوجد موقعا أورثو .



تتعلق الإعاقة الفراغية هذه بحجم الكاشف . فالعوامل الجزئية للسرعة في

حالة كلورة التولوين هي :  $O_1^{mo} = 617$  ،  $m_1^{mo} = 5$  ،  $p_1^{mo} = 820$

يلاحظ أن فعالية الموقع أورثو مساوية تقريباً فعالية الموقع بارا . وهذا يعكس إعاقه فراغية أقل في الحالة الانتقالية في حالة الهجوم على الموقع أورثو . وللوهلة الأولى يمكن الاعتقاد أن ذلك يشير الى أن ذرة الكلور أصغر حجماً من ذرة البروم لكن الأمر في الحقيقة أكثر تعقيداً . فقد وجد أن العامل الجزئي لسرعة الكلورة في الموقع بارا أضعف من العامل الجزئي لسرعة البرومة في الموقع بارا ، على الرغم من أن كلا المركبين الوسيطين المشحونين يجب أن يكونا متماثلين ، ويعزى ذلك الى أن المركبات الوسيطة المشحونة تتشكل بعد الحالات الانتقالية . في الحالة الانتقالية لتبادل عطري ينتقل فقط جزء من الشحنة الموجبة الى النواة البنزنية . تشير القيمة الأصغر لـ  $p_1^{mo}$  في حالة الكلورة الى أن الحالة الانتقالية ( الحالة ذات النهاية العظمى للطاقة ) في هذا التفاعل تتشكل بصورة أسرع مما في حالة البرومة وعند ذلك فإن جزءاً قليلاً نسبياً من الشحنة يتوضع على الحلقة البنزنية . وهكذا فإنه في الحالة الانتقالية للتبادل بالكلور في الموقع أورثو يجب توقع إعاقه فراغية أقل حيث يكون جزيء الكلور متوضعاً بعيداً عن الحلقة .

لم يكن ممكناً حتى الوقت الحاضر إجراء دراسة كمية للتبادل في أورثو حيث أنه لا يمكن فصل تأثير الإعاقه الفراغية عن تأثير ثبات شاردة الكربونيوم ، إلا أنه يمكن إنشاء تعالق مناسب بين الفعاليات النسبية لمواقع الميتا والبارا لمعظم المركبات في غالبية تفاعلات التبادل الالكتروفيلي وبين مجموعتين من الثوابت في معادلة

هاميت المعدلة ( انظر الفصل 6 ) • يميز كل متبادل بثابت خاص يدعى ثابت تأثير المتبادل ويرمز له بـ  $\sigma^+$  ( سيغما زائد ) كما أن لكل تفاعل ثابتاً خاصاً به يدعى ثابت الحساسية ويرمز له بـ  $\rho$  ( رو ) • إن الثابت  $\sigma^+$  يقيس قابلية متبادل معين كزمرة بارا ميتوكسي مثلاً على تثبيت المركب الوسطي المشحون ، وتوجد علاقة بين  $\sigma^+$  و  $\rho$  ( انظر الفصل 6 ) غير أنه من أجل المتبادلات التي تملك تأثيراً طينياً متبادلاً قوياً مع الشحنة الموجبة ، فإن قيمة  $\sigma^+$  تكون مختلفة عن قيمة  $\rho$  . أما ثابت التفاعل  $\rho$  فإنه يقيس ميل تفاعل محدد الي مثل هذا الثبات ( أي المدى الذي تكون فيه الحالة الانتقالية الفعلية مشابهة للوسطية المشحونة ) وعند ذلك فإن العامل الجزئي للسرعة من أجل تبادل في الموقع - البارا بالنسبة للزمرة R في تفاعل البرومة مثلاً يتبع العلاقة التالية :

$$\log k_{p-R} = \sigma^+_{p-R} \times \rho \quad ( \text{ البرومة } )$$

وهناك علاقة أخرى مشابهة تماماً تحكم فعالية الموقع ميتا :

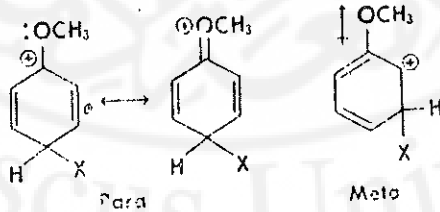
$$\log k_{m-R} = \sigma^+_{m-R} \times \rho \quad ( \text{ البرومة } )$$

يظهر الجدول 8 - 1 قيم  $\sigma^+$  لبعض المتبادلات الشائعة ، ويظهر في الجدول 8 - 2 قيم  $\rho$  لعدد من تفاعلات التبادل العطرية النموذجية •

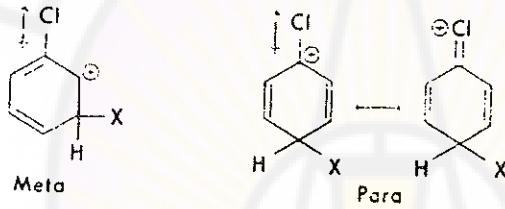
الجدول 8 — 1 نوابت التبادلات في التبادل العطري

	$\sigma^+$ meta	$\sigma^+$ para
CH <sub>3</sub> O-	0.047	-0.778
CH <sub>3</sub> -	-0.066	-0.311
H-	0	0
Cl-	0.399	0.114
Br-	0.405	0.150
Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -	0.359	0.408
HO <sub>2</sub> C-	0.322	0.421
-C≡N	0.562	0.659
-NO <sub>2</sub>	0.674	0.790

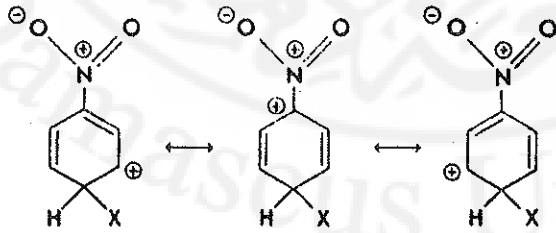
تشير قيم الثوابت  $\sigma^+$  السالبة الى التنشيط ، بينما وجد أن الزمرة ذات القيمة الموجبة لـ  $\sigma^+$  بارا تحمل الموقع بارا . وهكذا نرى من تفحص الجدول من الأعلى الى الأسفل أن زمرة المتوكسي تنشط بقوة الموقع بارا ( وكذلك الموقع أورتو ) بينما تحمل قليلاً الموقع ميتا . تثبت زمرة المتوكسي الشحنة الموجبة المجاورة بالفعل الطينيني في حالة التبادل في البارا . أما المركب الوسطي في حالة التبادل في الميتا فإنه يكون مخملاً قليلاً لأن شحنته الموجبة تكون قريبة من النهاية الموجبة لثنائية القطب كربون - أكسجين .



تظهر الثوابت  $k_m$  من أجل المنييل بأنها تنشيط كلا الموقعين الميتا والبارا ، كما نوقش سابقاً . إن تنشيط الموقع ميتا يكون ضعيفاً جداً ، أما تنشيط الموقع بارا فهو أقل فعالية مما هو بالنسبة لزمرة المتوكسي . يعد الهيدروجين المتبادل المرجعي ، وتأخذ ثوابته  $k_m$  بالتعريف القيم صفر . يخمل الكلور والبروم المواقع ميتا وبارا ( وأورتو ) ، وبما أن الموقع ميتا هو الأكثر تخميلاً فإن التبادل يتم غالباً في الموقعين أورتو وبارا بالنسبة للهالوجينات . ويسكن تفسير ذلك على أساس التأثير التحريضي الذي يجذب الإلكترونات من الحلقة بقوة ، بينما يكون هناك في الوقت نفسه إمكان تثبيت الوسطية طينياً في حالتي التبادل في البارا والأورتو .



إن الزمر الأربع الأخيرة في الجدول تخمل الموقع بارا أكثر مما تخمل الموقع ميتا ، فهي تملك إما ذرة مشحونة إيجاباً ، أو نهاية ثنائي قطب مشحونة إيجاباً مرتبطة بالحلقة مباشرة . وهي تنقص بقوة استقرار وسطيات التبادل العطري المشحونة إيجاباً . يظهر هذا التأثير بشكل واضح في التبادل في الموقع بارا ( وأورتو ) لأنه في إحدى الصيغ الطينية للمركب الوسطي تتوضع الشحنة تماماً بالقرب من الزمرة المخملة ( زمرة النترو على سبيل المثال ) .



تظهر القيم  $\rho$  في الجدول 8 - 2 الى أي مدى تكون تفاعلات التبادل العطري النموذجية حساسة تجاه تأثير المتبادلات ، فإذا كان الثابت  $\rho$  لتفاعل ما شديد السلبية ، فهذا يشير الى أن التفاعل يتأثر بقوة . وعلى العكس فإن لتفاعل الألكلة لفريدل - كرافت باستخدام بروم الاثيل قيمة ل  $\rho$  صغيرة وسالبة ، وهكذا يكون التفاعل غير حساس تقريباً لتأثير المتبادلات . ويغدو ذلك أكثر وضوحاً إذا حسبنا العامل الجزئي لسرعة التبادل في الموقع بارا ، في حالتي بروم الايسول وأثيلته ( تفاعل فريدل - كرافت ) .

$$\log p_{r^{ome}} = \sigma^+_{p-OMe} \times \rho$$

فمن أجل البرومة :

$$\log p_{r^{ome}} \text{ (برومة)} = (-0,778) (-12,1) = 9,414$$

ومنه :

$$p_{r^{ome}} \text{ (برومة)} = 2.600.000.000$$

إن الموقع بارا في الايسول أكثر فعالية تجاه البروم . من أي رأس في البنزن بأكثر من ملياري مرة . أما من أجل الايثلة :

$$\log p_{r^{ome}} \text{ (ايثلة)} = (-0,778) (-2,4) = 1,867$$

$$p_{r^{ome}} \text{ (ايثلة)} = 74$$

وعلى الرغم من أن التأثير لا يزال تنشيطياً ، إلا أنه أضعف بكثير ، يصل تفاعل فريدل - كرافت الى الحالة الانتقالية في وقت مبكر دون أن تظهر شحنة كبيرة على الحلقة بعد .

ويمكن إجراء حسابات مماثلة من أجل التفاعلات الأخرى وباستخدام متبادلات أخرى . إن التوافق مع التجربة أمر حسن جداً بصورة عامة ، إلا أن ذلك لا يكون دائماً كاملاً .

### الجدول 8 - 2 ثوابت التفاعل في حالة التبادل المظري

ρ	التفاعل
- 12,1	البرومة بـ Br <sub>2</sub> ، حمض الخل ، 25°م
- 10,0	الكلورة بـ Cl <sub>2</sub> ، حمض الخل ، 25°م
- 9,1	الاستلة وفق فريدل - كرافت
- 6,0	الترجة بـ HNO <sub>3</sub> في النترومتان ، 25°م
- 2,4	الايثلة وفق فريدل - كرافت ( الألكلة )

إلا أنه ينقص هذا الجدول تفاعل تبادل هام جداً وهو الترجة باستخدام حمض الآزوت وحمض الكبريت . هذا التفاعل لا يتبع مطلقاً العلاقة ، سندرس هذه الحالة المثيرة جداً للاهتمام في الفصل التاسع .

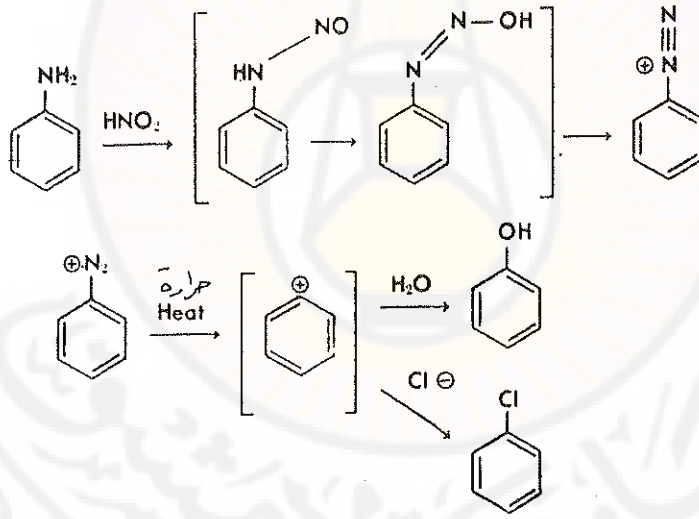
### 8 - 2 - التبادل النكليوفيلي Nucleophilic Substitution :

يكون كلور البنزن عملياً خاملاً في الشروط العادية تجاه تفاعلات التبادل النكليوفيلي . يبدو للوهلة الأولى أن التبادل S<sub>N</sub>2 على كربون غير مشبع إجراء غير

مفضل أما التفاعلات  $S_N1$  فلا تحدث بسبب عدم استقرار شرجية الفينيل • وعلى الرغم من أن تفاعلات التبادل النكليوفيلي للمركبات العطرية ليست شائعة كتفاعلات التبادل الألكتروفيلي ، فإنها تحدث في شروط معينة •

### مركبات الديازونيوم العطرية Aromatic diazonium compounds :

إذا عولج الأيلين بحمض الآزوتي ، تتشكل شرجية ديازونيوم البنزن • وهذه الأخيرة تنفك بالتسخين في الماء معطية الفنول وفق تفاعل تبادل نكليوفيلي • في وجود تركيز كبير من شوارد الكلور تتشكل كمية كبيرة من كلور البنزن ، إلا أن سرعة تفكك ملح الديازونيوم لا تتأثر • وهذا يوضح أن النكليوفيل لا يتدخل في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، ويدعم الآلية  $S_N1$  • ان تشكل شرجية الفينيل عديمة الثبات هنا ممكن لأن تشكل  $N_2$  إجراء مفضل جداً •



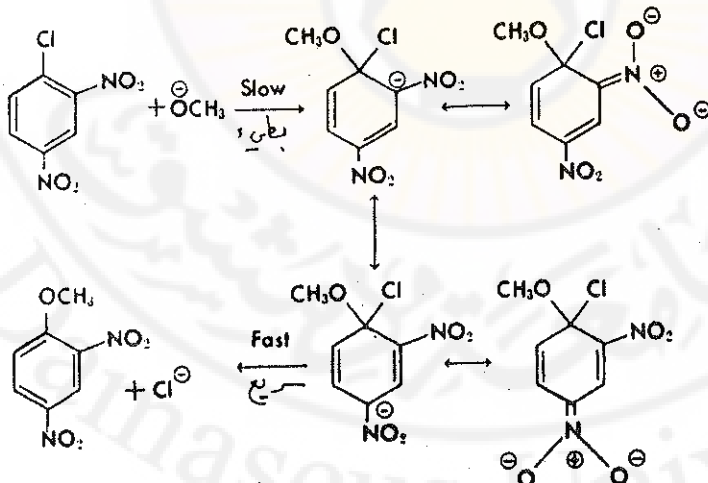
تفاعلات الضم والحذف على حلقات عطرية منشطة :

### Addition - elimination on activated aromatic rings :

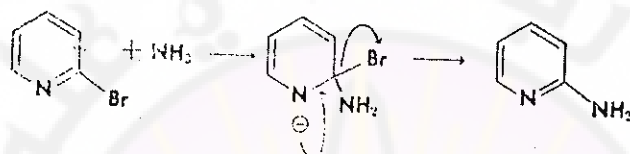
يفترض كما في التبادل الألكتروفيلي حيث يتشكل مركب وسطي ذو شحنة

موجة فإن التبادل النكليوفيلي يتم من خلال مركب وسطي يحصل شحنة سالبة • ولا يمكن تسهيل حدوث آلية كهذه إلا بوجود متبادلات مناسبة قادرة على تثبيت الشحنة السالبة • وهكذا فإن 4,2 - ثنائي تترو البنزن يتفاعل مع شاردة المتيلات في المتانول ، من خلال تشكل شرسبة وسطية • وأن الترافق مع زمر التترو يجعل هذا التفاعل ممكناً وفقاً للشروط التي يكون فيها كلور البنزن خاملاً تماماً •

ولعله من المثير للاهتمام أن نلاحظ أن 4,2 - ثنائي تترو فلور البنزن أكثر فعالية بكثير من المركب الكلوري • وقد رأينا في الفصل 4 أن شاردة الفلور تعد زمرة راحلة أكثر رداءة من شاردة الكلور ، وهكذا يبدو للوهلة الأولى أن الفعالية الكبيرة للمركب الفلوري أمر مثير للدهشة • غير أنه في تفاعلات التبادل هذه ، تكون المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي مرحلة ضم الشرسبة ، بينما تكون المرحلة اللاحقة السريعة هي فقدان شاردة الهالوجن حتى ولو كان رحيل شاردة الفلور أكثر ببطأ • إن الضم إلى الحلقة يكون مفضلاً بفعل الهالوجن الساحب للإلكترونات ( نتيجة للأفعال التحريضية وثنائيات الأقطاب ) الأمر الذي يجعل المرحلة الأولى أكثر سرعة في حالة المركب الفلوري •

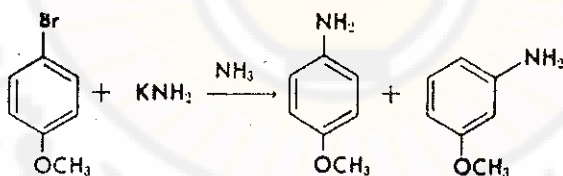


هناك عدد من الزمر الأخرى القادرة على تنشيط النواة بهذه الطريقة كزمرتي الكربونيل والسلفونيل • أضيف الى ذلك أن هذا النوع من الآليات هام في كيمياء الجمل العطرية المتغايرة والتي يمكن أن تتوضع الشحنة السالبة فيها على الذرات الكهرسلبية • فتفاعل 2 - بروم البيريدين مع النشادر مثلاً يعطي 2 - أمينو البيريدين •

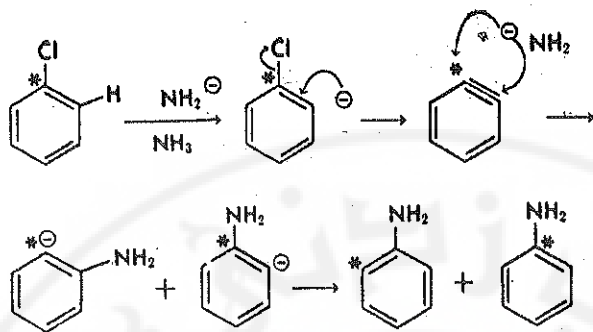


التبادل عن طريق البنزين Substitution via benzyne :

إذا عولج p - بروم الاينسول بأמיד البوتاسيوم في محلول النشادر السائل فإنه يعطي مزيجاً من m و p - الاينسيدين •

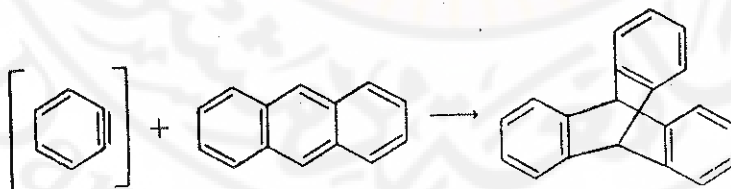
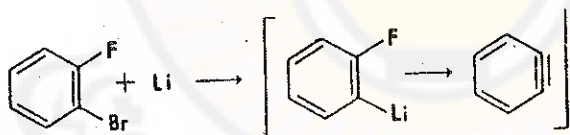


وأكثر من ذلك فإن معالجة كلور البنزن الموسوم بالكربون 14 تحت هذه الشروط تؤدي الى تشكل الاينلين الذي يكون الكربون 14 فيه موزعاً بالتساوي بين ذرة الكربون الحاملة لزمرة الأمينو وذرة الكربون الواقعة في الموقع أورثو بالنسبة لها • ويمكن تفسير هذه النتائج بافتراض أن التبادل يجري من خلال البنزين benzyne وهو مركب استيليني حلقي •



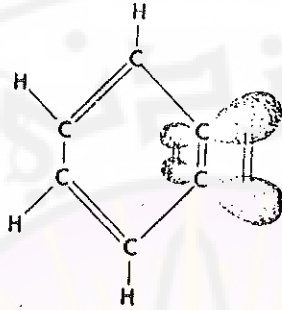
وللتبسيط فقد كتب حذف HCl كتفاعل يتم على مرحلتين ، يتضمن تشكل شرسبة كربونية ، على الرغم من أن ذلك ليس مؤكداً تماماً .

يعد البنزين ومشتقات البنزين في الوقت الحاضر من المركبات الوسطية المعروفة جيداً ، وتولد بطرائق ملائمة مختلفة عن السابقة . فعلى سبيل المثال تؤدي معالجة أورتو - بروم فلور البنزن بالليثيوم وبحضور الأتراسن الى توليد البنزن الذي يصطاده الأتراسن ليعطي مركباً مشيراً للاهتمام هو التريبتيسن .

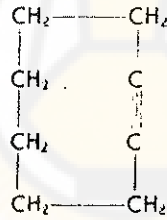


ليس غريباً أن يكون البنزين عديم الاستقرار ، وأن يقتفى أثره كمركب وسطي فعال . تكون المركبات الاستيلينية خطية عادة ، حيث أنها تشكل روابط .

مع المحطات الهجينة  $sp$  ، وتستخدم المحطات  $p$  الأخرى في تشكيل الروابط  $\pi$  .  
وهذا مستحيل في البنزين وإن الرابطة  $\pi$  التي تتشكل في مستوى الحلقة ، تتضمن  
تغطية متبادلة بين المحطات الهجينة .



يتناقص هذا التوتر كلما كبرت الحلقة ، إذ انه يمكن عزل حلقي الاوكتين  
على الرغم من أنه ضعيف الاستقرار .

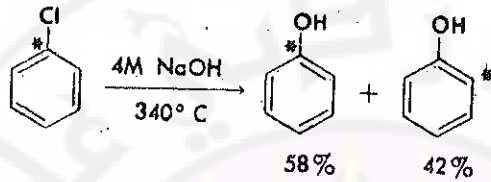


التبادل المباشر Direct displacement :

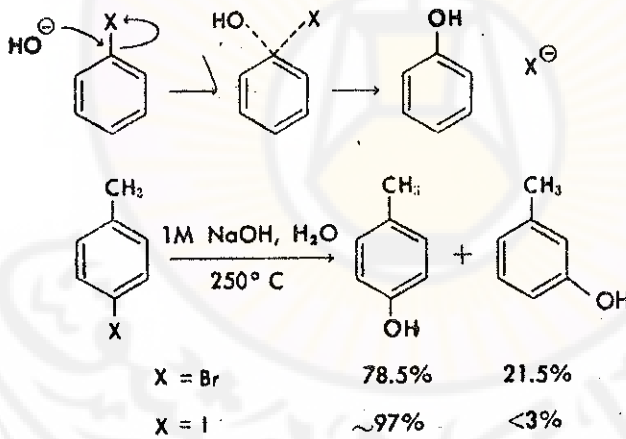
إذا استخدمت أسس أضعف من شرسبة الأميد  $NH_2^{\ominus}$  ، فإنه يمكن حدوث  
تنافس بين التبادل المباشر على المركب الهالوجيني العطري وبين تشكل البنزين ،  
فحلقة كلور البنزين باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم القوي عند درجات  
عالية من الحرارة تعطي الفنول ، وقد أظهرت الدراسات التي استخدم فيها الكربون

المشع أن تشكل الفئول يتم بصورة رئيسة من خلال مركب البنزين الوسيطى إلا أن ذلك ليس طريق التبادل الوحيد .

يدل وجود نشاط إشعاعى أقوى على الكربون 1 فى الفئول على أنه الى جانب



التبادل المباشر يحدث تشكل للبنزين . من الواضح أن آلية التبادل تشبه تفاعل تبادل بسيط  $S_N2$  ويصبح ذلك مفضلاً عندما تكون الزمرة الراحلة جيدة .



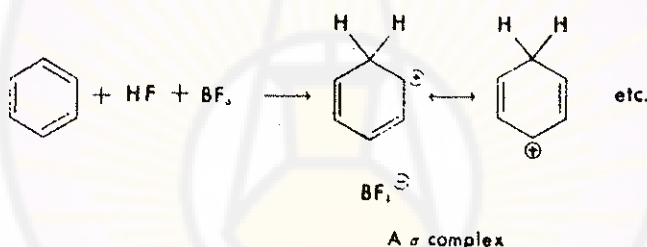
غير أنه من الواضح أن تفاعلات  $S_N2$  العطرية تحدث بصعوبة كبيرة وتتطلب شروطاً أكثر صعوبة من الشروط المستخدمة فى تفاعلات التبادل فى هالوجينات الألكيل .

## الفصل التاسع

### دور المعقدات $\pi$ في التبادل العطري

#### THE ROLE OF $\pi$ COMPLEXES IN AROMATIC SUBSTITUTION

• عند إضافة مزيج من HF و  $BF_3$  الى البنزين يتشكل معقد  $\sigma$  شديد التلون .

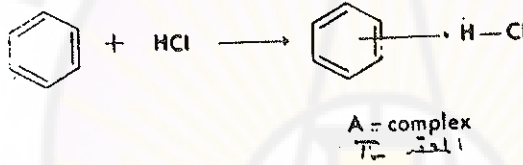


حيث ينضم بروتون الى إحدى ذرات كربون الحلقة العطرية ، والنوع الذي حصلنا عليه هو معقد ناتج عن ارتباط البروتون بالحلقة برابطة جديدة .  $\sigma$  • لقد دعونا المعقد  $\sigma$  في الفصول السابقة ببساطة ( المركب الوسطي المشحون ) • تنقل محاليل هذه المعقدات التيار الكهربائي ، حيث أن هذه المعقدات أملاح حقيقية . أضف الى ذلك أنه إذا استخدم DF بدلاً عن HF فيتم استبدال الديتريوم بالبروتونات في الحلقة البنزنية إذ أن الديتريوم المرتبط بكربون الحلقة برابطة جديدة في المعقد  $\sigma$  يكون مكافئاً للبروتون المرتبط سابقاً بهذا الكربون ،

وبالتالي فإن كلاً من البروتون أو الديتريوم يمكنه أن ينقسم عند تفكك المعقد  $\sigma$ .  
تؤكد هذه الخاصيات الى جانب الدراسات الطيفية البنية المقترحة  $\sigma$ .

وعلى عكس ذلك يحدث تأثير متبادل مختلف عند حل HCl في البنزن  $\sigma$ .  
وقد أظهرت الاختبارات التي أجريت على انحلالية HCl أنه يتشكل معقد مع البنزن  
بنسبة 1 : 1 ، إلا أن المحلول يكون عديم اللون  $\sigma$ . أضف الى ذلك أنه غير ناقل  
للتيار الكهربائي وهذا يعني عدم تشكل ملح  $\sigma$ . وأخيراً إذا استخدم DCl فإنه لا يحدث  
تبادل مع بروتونات الحلقة  $\sigma$ . يدعى هذا النمط الآخر من المعقدات بالمعقد  $\pi$ .

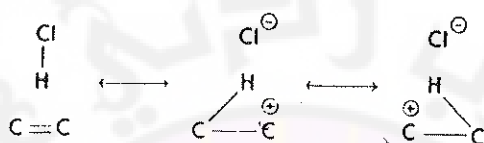
يبدو أن الفعل المتبادل بين بروتون HCl والالكترونات  $\pi$  في حلقة البنزن  
ضعيف بحيث لا يؤدي الى انفصال البروتون عن ذرة الكلور  $\sigma$ .



يمكن وصف الروابط في المعقد  $\sigma$  إما باستخدام نظرية المحطات الجزيئية أو  
باستخدام الروابط التكافؤية (نظرية الميزوميرية)  $\sigma$ . وفقاً لنظرية المحطات الجزيئية  
فإنه يحدث تغطية متبادلة ضئيلة بين المحط s لهيدروجن الحمض وبين محطين  
كربونيين p تابعين لإحدى الروابط  $\pi$  ، بينما يحتفظ المحط s في الهيدروجن  
بمعظم التغطية المتبادلة مع محط الكلور  $\sigma$ .

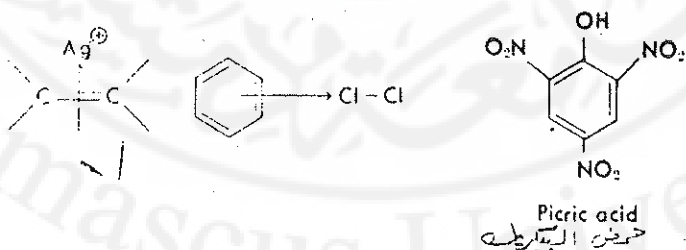


أما وفقاً للارتباط التكافؤي ( نظرية الميزوميرية ) فيمكن عدّ المعقد  $\pi$  هجيناً  
 طينياً لثلاث صيغ طينية رئيسة ، وتكون الصيغة المعتدلة هي الأكثر ثباتاً وهي التي  
 تسهم الإسهام الأكبر في البنية .



تبدي هذه الترسمة المقترحة وفقاً لنظرية الميزوميرية بعض الخاصية القطبية في  
 هذه المعقدات وهي غالباً ما تدعى بمعقدات انتقال الشحنة .

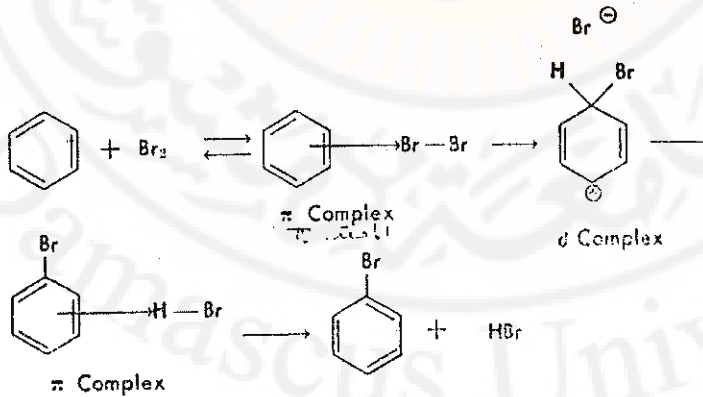
يستطيع العديد من الالكتروفيلات أن يعطي مثل هذه المعقدات ( معقدات  
 انتقال الشحنة ) مع المركبات العطرية . فتعطي شاردة الفضة معقداً مع البنزن ومع  
 الحلقات العطرية الأخرى ، ( ومع الأوليفينات البسيطة أيضاً ) . وتشكل الهالوجينات  
 مثل  $Cl_2$  على سبيل المثال معقدات  $\pi$  مع المركبات العطرية في شروط لطيفة لا تؤدي  
 الى حدوث تفاعل تبادل ( بإجراء التفاعل في درجات حرارة منخفضة مثلاً ) . تشكل  
 المركبات متعددة زمر النترو كحمض البيكريك مثلاً معقدات بلورية مع العديد من  
 الفحوم الهيدروجينية العطرية .



تتعلق البنية الصحيحة للمعقد  $\pi$  - بطبيعة المانح (الجزئي الذي يتخلى جزئياً عن إلكتروناته ليحمل شحنة موجبة كالبنزن مثلاً) والقابل . تظهر دراسة معقد البنزن مع فوق كلورات الفضة ، بانحراف أشعة  $\times$  أن شاردة الفضة تتوضع فوق رابطة كربون - كربون خاصة . بينما في حالة المعقد بنزن - بروم فإن البروم يتوضع أعلى مركز الحلقة البنزنية ، إذ يتوضع جزئي البروم على محور الحلقة حيث يحصل فعل متبادل بين ذرة البروم الأقرب مع المحطات p الستة جميعها بصورة متكافئة .

أما في المعقد المتشكل من حمض البيكريك وفحم هيدروجيني عطري ، فإن الجزئين يتقابلان وجهاً لوجه . إن التغطية المتبادلة بين جملتين  $\pi$  تكون مستقرة ، حيث يحصل بعض الانتقال للشحنة من الجزئي المانح الى حمض البيكريك الذي يحتوي على ثلاث زمر ترو ساجبة للإلكترونات .

بما أن الالكتروفيلات تستطيع إعطاء معقدات  $\pi$  مع المركبات العطرية وبما أن الالكتروفيلات تستطيع تحقيق التبادل على الحلقات العطرية فيمكن أن تتساءل ما إذا كانت المعقدات  $\pi$  تلعب دوراً في تفاعلات التبادل . فعلى سبيل المثال يمكن تمثيل برومة البنزن بالترسيمة التالية :



هذه السلسلة من التفاعلات هي غالباً صحيحة ، غير أن تشكل المعقد  $\pi$  عند المرحلة الأولى سريع وعكوس . وان تشكل الحالة الانتقالية يحدث خلال تحول المعقد  $\pi$  الى المعقد  $\sigma$  . وهكذا فعند دراسة تأثير المتبادلات في تفاعلات التبادل العطرية فإنه ليس ضرورياً الأخذ بعين الاعتبار التشكل الوسيطى للمعقد  $\pi$  ، لأن هذا التأثير يتعين بينية الحالة الانتقالية التي تشابه كثيراً بنية المعقد  $\sigma$  . ويبيد الجدول 9 - 3 البرهان الأقوى على ذلك . وفيه تظهر مقارنة بين السرعة النسبية للبرومة في محاليل من حمض الخل وبين ثوابت توازن تشكل المعقد  $\sigma$  (  $\text{HBF}_4$  ) وتشكل المعقد  $\pi$  (  $\text{HCl}$  ) من أجل سلسلة من ضروب متيل البنزن .

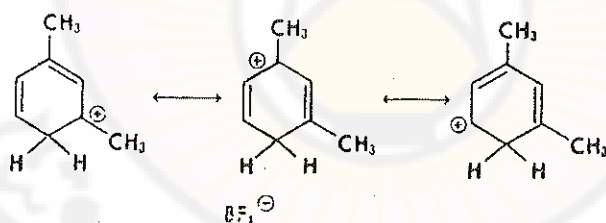
### الجدول 9 - 3

مقارنة بين سرعة برومة بعض ضروب متيل البنزن مع ثوابت توازن تشكل معقداتها  $\sigma$  ومعقداتها  $\pi$

المشتق البنزيني	السرعة النسبية للبرومة	الثبات النسبي للمعقد $\sigma$	الثبات النسبي للمعقد $\pi$
البنزن	1	1	1
التولوين	605	7	1,51
1, 4 - ثنائي متيل البنزن	2500	11	1,65
1, 2 - ثنائي متيل البنزن	5300	12	1,85
1, 3 - ثنائي متيل البنزن	514000	290	2,06
1, 2, 4 - ثلاثي متيل البنزن	1520000	700	2,23
1, 2, 3 - ثلاثي متيل البنزن	1670000	770	2,40
1, 2, 3, 4 - رباعي متيل البنزن	11000000	4400	2,68
1, 3, 5 - ثلاثي متيل البنزن	189000000	145000	2,60
1, 2, 3, 5 - رباعي متيل البنزن	420000000	178000	2,74
خماسي متيل البنزن	810000000	322000	—

يظهر هذا الجدول بوضوح أن متبادلات المثيل تزيد سرعة الهلجنة واستقرار المعقد  $\sigma$  زيادة كبيرة  $\bullet$  بينما يكون تأثيرها في ثبات المعقد  $\pi$  أقل كثيراً  $\bullet$  وهذا الفارق متوقع  $\bullet$  حيث أنه في المعقد  $\pi$  تكون الشحنة المنقلة الى الحلقة ضئيلة ، وأن الصيغة الطينية الرئيسية تكون معتدلة ، عدا عن ذلك فإن هذه الشحنة تتركز في المحطات  $\pi$  اللامتوضعة  $\bullet$  وعلى ذرات الكربون الست في البنزن ، ويمكن أن تثبت بالزمر المثيلية بدرجة أكثر أو أقل تكافؤاً في أي موضع  $\bullet$  فمثلاً يوجد فرق قليل جداً في أساسية  $\pi$  بين متماكبات الكزيلن الثلاثة (ثنائي متيل البنزن) أو بين المتماكبات ثلاثية المثيل ، أو المتماكبين رباعيا المثيل  $\bullet$

من جهة أخرى فإن الاستقرار النسبي للمعقدات  $\sigma$  يتأثر بعدد المتبادلات المثيلية ومواقعها  $\bullet$  إن  $m$  - الكزيلن ( 1 ، 3 - ثنائي متيل البنزن ) أكثر أساسية بثلاثين مرة من أساسية ضروب الكزيلن الأخرى  $\bullet$  لأن ذرتي المثيل تتواجدان على ذرات الكربون المشحونة  $\bullet$



يكون المزيثيلين ( 1 ، 3 ، 5 - ثلاثي متيل البنزن ) كما هو متوقع أكثر أساسية حيث أن ذرة الكربون الثالثة المشحونة تحمل الآن زمرة متيل ، غير أن زيادة الأساسية بـ 500 مرة والنتيجة عن زمرة المثيل الأخيرة تبدو كبيرة ، وحتى أن ثلاثي متيل البنزن أكثر أساسية من 1 ، 2 ، 3 ، 4 - رباعي متيل البنزن ، حيث أنه يوجد للمعقد  $\sigma$  لهذا الأخير ثلاث صيغ طينية تحتوي اثنتان منهما على شحنة موجبة مرتبطة بزمرة متيل  $\bullet$  إن الفعالية النسبية للمركبات المذكورة في الجدول تجاه تفاعلها

مع البروم تتبع الترتيب نفسه ، في الوقت الذي يتغير فيه استقرار المعقدات  $\pi$  في الاتجاه المعاكس .

يرى بوضوح من الجدول 9 - 3 أن الحالة الانتقالية في تفاعل الهلجنة تكون أقرب للمعقد  $\sigma$  منها للمعقد  $\pi$  . في الواقع ان الهلجنة أكثر حساسية لفعل المتبادلات من تشكل المعقدات  $\sigma$  . هذه النتيجة المدهشة يمكن أن تعكس الفروق المناسبة بين شروط التفاعل ، لأنه من غير المعقول ، أن يكون للحالة الانتقالية في البرومة شحنة موجبة على الحلقة البنزنية أكبر من تلك التي تصادف في المعقد 6 .

كما رأينا في الفصل الثامن ( الفقرة 8 - 2 ) أنه من بين جميع تفاعلات التبادل العادية ، فإن البرومة هي الأكثر حساسية لفعل المتبادلات . غير أن التفاعلات الأخرى المشار إليها في الجدول تظهر زيادات نسبية هامة في السرعة مع زيادة الزمر المتيلية في البنزن . وبناء عليه فإن الحالة الانتقالية تشبه أيضاً المعقد  $\sigma$  أكثر من المعقد  $\pi$  ، وهذا أيضاً كان مضمون مناقشتنا للعوامل الجزئية للسرعة . يتضمن مفهوم العوامل الجزئية للسرعة فكرة أنه في الحالة الانتقالية يقوم الكاشف الالكتروفيلي بمهاجمة ذرة كربون معينة على الحلقة البنزنية مما يؤدي الى تشكيل معقد  $\sigma$  . أما إذا ظهرت الحالة الانتقالية في مرحلة تكون المعقد  $\pi$  فإن مفهوم العامل الجزئي للسرعة يصبح غير قابل للتطبيق . وفي الحقيقة فقد أخفقت هذه المعالجة في حالة الترتجة بشاردة الترونيوم . وكما سنناقش فيما بعد فإن هذا الاخفاق يبدو برهاناً قوياً على أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل في هذه الحالة هي تشكل المعقد  $\pi$  .

ولقد تمت دراسة ترتجة سلسلة من الفحوم الهيدروجنية العظرية باستخدام فلوريدات الترونيوم في رباعي ميثيلن السلفون محلاً . إن فعالية التولوين بالنسبة للبنزن هي 1,67 ، وفعالية الكزيلين هي 1,65 أما فعالية المزيثيلين فهي 2,71 فقط . إن هذه التأثيرات الضعيفة جداً لزمر الميثيل تشبه كثيراً تأثيراتها في استقرار المعقدات  $\pi$  مما يدعو الى الافتراض بأن الحالة الانتقالية في هذه الحالة تشبه المعقد  $\pi$  ، إلا أن هذه المعطيات وحدها غير كافية لتقدير هذه النقطة ، فقد يكون تشكل

المعقد  $\sigma$  هو المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، لكن الحالة الانتقالية يمكن أن تتم في وقت مبكر بحيث أن شحنة موجبة ضئيلة فقط تنتقل إلى الحلقة البنزنية. إلا أن محاولة حساب العوامل الجزئية للسرعة تظهر بأن هذا التمثيل خاطئ  $\sigma$  . إن ترجحة التولوين لا تؤدي إلا إلى 2,8 % من المتماكب ميتا وتعطي 65,4 % من المتماكب أورثو و 31,8 % من المتماكب بارا . وهكذا يمكن حساب العامل الجزئي للسرعة من أجل الموقع ميتا في التولوين  $m_{\sigma}^{me}$  انطلاقاً من هذه المعطيات  $\sigma$  .

$$m_{\sigma}^{me} = (1,67) (0,028) (3) = 0,14$$

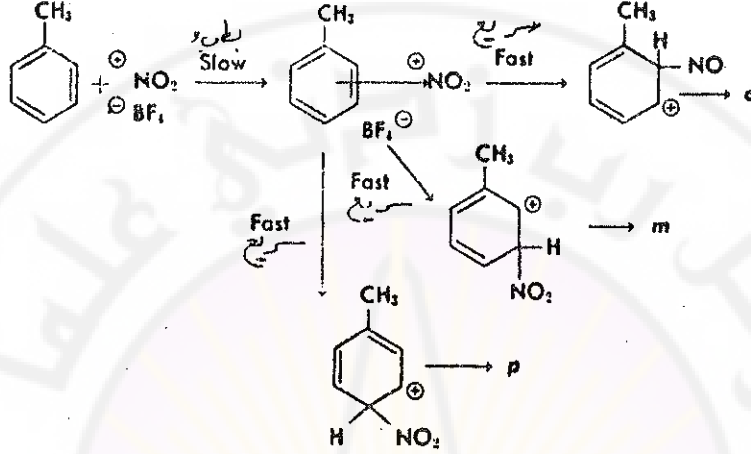
لقد أدخل العامل (3) بعد الأخذ بعين الاعتبار حقيقة أن في البنزن 6 مواقع متكافئة ، وأن في التولوين موقعي ميتا  $\sigma$  . وفي الواقع فإن العامل الجزئي للسرعة يشير إلى فعالية الموقع ميتا في التولوين بالنسبة لرأس واحد في البنزن  $\sigma$  .

ويستنتج من هذه الحسابات أن زمرة المتيل تخمل الموقع ميتا منقصة فعاليته بالنسبة لكاربون البنزن بنسبة 14 %  $\sigma$  . تتناقض هذه النتيجة تماماً مع معطيات التفاعلات الأخرى ، وكما نوقش في الفصل 8 فإن قيمة  $\sigma$  من أجل المتيل في الموضع ميتا تساوي 0,066 - وهي تشير إلى أن زمرة المتيل منشطة وإن كانت ضعيفة التنشيط  $\sigma$  . ويبدو أن معالجة العامل الجزئي للسرعة ليس صالحاً من أجل تفاعل النترجة  $\sigma$  .

وتوضح المسألة إذا افترضنا أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل في هذه الحالة هي تشكل المعقد  $\pi$  .

تبدي شاردة النترونيوم انتقائية ضعيفة في تشكيل المعقد  $\pi$  في البنزن  $\sigma$  . ومن جهة ثانية فإنه عند تفكك المعقد  $\pi$  يمكن أن يتحول إلى ثلاثة معقدات  $\sigma$  مختلفة موافقة للتبادل في المواقع أورثو وميتا وبارا ، علماً بأنه يميل غالباً لإعطاء المعقدات  $\sigma$  الأكثر استقراراً  $\sigma$  . وحيث أنه ليس واضحاً أية ذرة كربون في

في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ستكون في نهاية الأمر عرضة للهجوم فإن حساب العامل الجزئي للسرعة لا يمكن أن يعطي نتائج صحيحة .

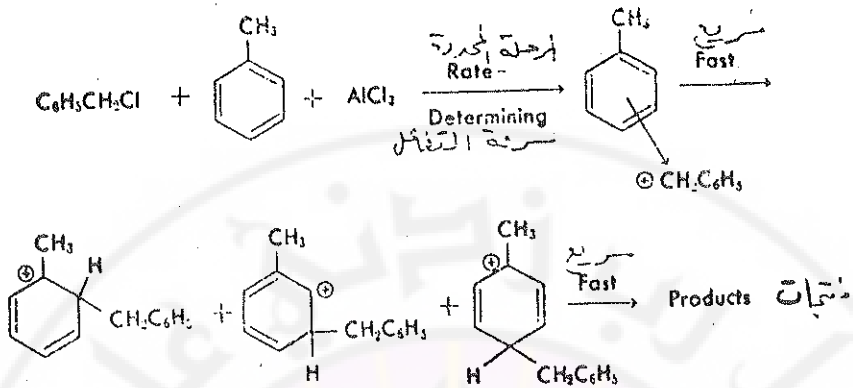


لقد أجريت دراسات مشابهة باستخدام أملاح الترونيوم في محلات أخرى وكانت النتائج متماثلة . وقد لوحظت الانتقائية نفسها في الترتجة بواسطة مزيج من حمض الكبريت وحمض الآزوت ، والتي يكون فيها الكاشف المترج شاردة الترونيوم . غير أن الترتجة باستخدام حمض الآزوت في ترو المتان أو غيره من المحلات العضوية من المحتمل أن لا تتضمن مشاركة شاردة الترونيوم ، لأن فعالية

التولوين هي أكبر ب 26 مرة من فعالية البنزن . وهذه الفعالية النسبية المرتفعة مميزة للتفاعلات التي يكون تشكل المعقد  $\sigma$  فيها هو المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . إن النسبة المئوية للتبادل في الموقع ميتا والمساوية 3,1 % تتوافق مع قيمة  $m_r^{me}$  والمساوية 2,4 . يمكن توقع مثل هذه الفعالية إذا كانت المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي تشكل المعقد  $\sigma$  .

ولعله من المفيد أن نلاحظ أن سرعة تترجة التولوين بحمض الآزوت في مركب تترو المتان لا تتعلق بتركيز التولوين . إن هذه النتيجة وغيرها من المعطيات الحركية تدل على أن تشكل شاردة الترونيوم هو المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . ولكن رأينا سابقاً أن شرجبة الترونيوم الحرة لا يمكن أن تكون كاشفاً فعالاً في هذه الحالة ، لأن نسبة فعالية التولوين الى البنزن يجب أن تكون في هذه الحالة 1,7 تقريباً وليست النسبة الملاحظة سابقاً وهي 26 . ولم تحدد بعد هوية عميل التترجة الحقيقي (  $N_2O_5$  ? ) في هذه الجملة .

ويمكن توقع أن يكون تشكل المعقد  $\pi$  هو المرحلة المحددة لسرعة التفاعل في كل مرة يكون فيها المكاشف شديد الالكتروفيلية بحيث أن المعقد  $\pi$  لا يتفكك فور تشكله . وقد أمكن التحقق من ذلك ، في بعض تفاعلات الألكلة لفريدل - كرافت وهكذا فعند ألكلة التولوين بكلور البنزول وكلور الألمنيوم في تترو المتان ، فإن التبادل في موقع الميتا يحدث بنسبة 4.5 % فقط مما يظهر انتقائية كبيرة جداً . غير أن التولوين أكثر فعالية من البنزن ب 3,2 مرة فقط مما يشير الى انتقائية ضعيفة للركازة . تقود هذه المجموعة من الحقائق الى قيمة  $m_r^{me}$  تساوي 0,43 وهي تظهر من جديد أن المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هي تشكل المعقد  $\pi$  وأن توزع المنتجات لا يتم إلا في مرحلة لاحقة .



في مثل هذه الحالات يصبح حساب العامل الجزئي للسرعة والعلاقة  $\sigma^+$  غير صالحين . غير أنه في معظم التبادلات العطرية لا يشكل المعقد  $\pi$  سوى مرحلة أولية عكوسة بينما يكون تشكل المعقد  $\sigma$  المرحلة المحددة لسرعة التفاعل .



# الفصل العاشر

## تفاعلات المركبات الكربونيلية

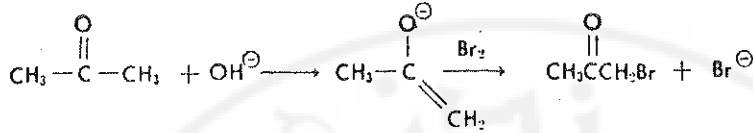
### REACTION OF CARBONYL COMPOUNDS

تكسب زمرة الكربونيل الجزيئة نطين متميزين من الفعالية . فمن خلال تشكل الانول أو شاردة الانولات تقوم زمرة الكربونيل بتنشيط الروابط C-H المجاورة تجاه تفاعلات التبادل ، بينما يوجد أيضاً عدد من تفاعلات الضم والتبادل المتميزة والتي تحدث عند زمرة الكربونيل نفسها . يعد تنشيط الروابط المجاورة C-H مميزاً لجميع أنواع المركبات الكربونيلية - الكيتونات والألدهيدات والاسترات والأميدات و... الخ وسيتركز الاهتمام أولاً على هذا النمط من التفاعلات . وبما أن الكيتونات والألدهيدات تخضع لتفاعلات عند زمرة الكربونيل تختلف نوعاً ما عن مثيلاتها من التفاعلات التي تحصل في الاسترات والمشتقات الكربوكسيلية الأخرى ، فإن التفاعلات عند زمرة الكربونيل ستدرس بصورة مستقلة في القسمين الثاني والثالث من هذا الفصل .

#### 10 - 1. - ضروب الانول والانولات Enols and Enolates :

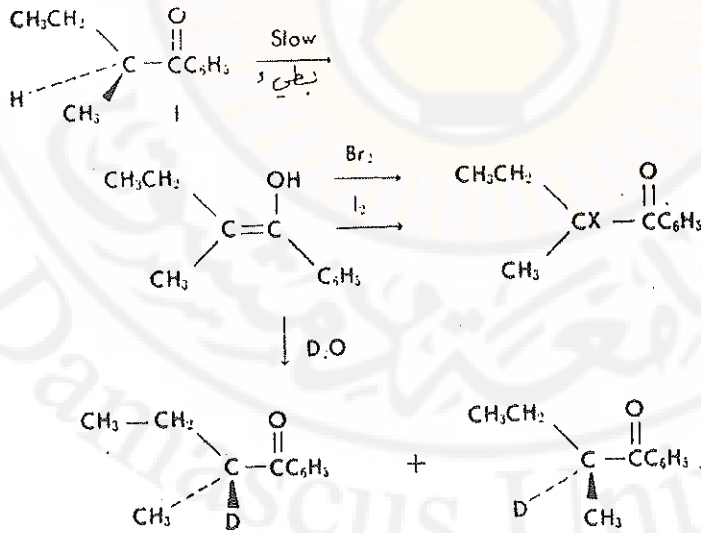
ود في الفصل الثاني أن برومة الاستون تتم بحدوث الانولة أولاً يلي ذلك برومة الانول . وتشير الدراسة الحركية عندما يُجرى التفاعل في محلول مائي موقفي من حمض الخل خلات الصوديوم الى أن كلاً من الحموض والأسس تتوسط في التفاعل . ففي الة الوساطة الحمضية يبدو جلياً أن الانول يتشكل أما في حالة

الوساطة الأساسية ( بوساطة OH مثلاً ) فمن المحتمل أن تكون الوساطة الفعالة هي شاردة الاينولات .



إن الفرق بين الوساطين حقيقي ولكن من الصعب إثبات ذلك عملياً ، وسوف لن نميز بين ضروب الإنول وشوارد الانولات خلال مناقشة التفاعلات التي تجري بوجود الوساطة الأساسية .

لقد أجريت دراسة كاملة تماماً على فينيل ثانوي بوتيل الكيتون ( I ) الفعال ضوئياً . وقد وجد أن سرعة يوددة هذا الكيتون بوجود وساطة حمضية مساوية سرعة حدوث الرسمزة تحت الشروط نفسها ، كما وجد أن سرع البرومة بوجود وساطة أساسية والدوترة والرسمزة متساوية . إن جميع هذه التفاعلات تتضمن تشكل الانول ( أو شاردة الانولات ) كسرحة محددة لسرعة التفاعل .

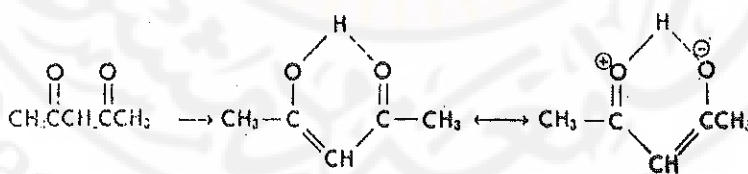


يحتوي الاستون عند التوازن على كمية من الانول مقدارها ٠.٠٠٠٢٥ ٪  
غير أن الجدول 10 - 1 يثري أن هناك كيتونات أخرى تكون نسبة الانول فيها  
أكبر . ففي استيل الاستون ( البنتان ديون - ٤٢ ) يستقر الانول بفعل صيغة  
طينية إضافية .

### الجدول 10 - 1

النسبة المئوية للانول عند التوازن ( في السائل النقي )

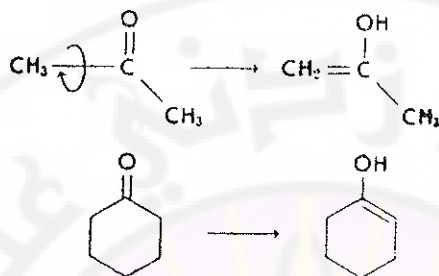
النسبة المئوية للانول	المركب
0.00025	الاستون
0.025	حلي الهكسانون
80	استيل الاستون
7.5	استر اسيتو حمض الخل
0.0056	ثنائي الاستيل
100	حلقي الهكسان ديون - ٢٠١



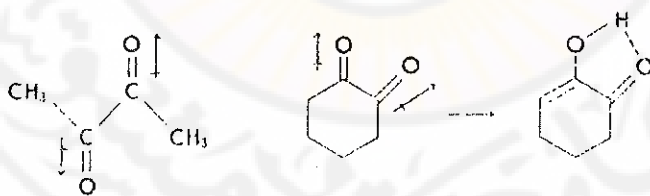
يصبح هذا الثبات أقل فعالية في استر اسيتو حمض الخل لأن الزمرة الاسترية  
قدرة ساحبة للإلكترونات أقل .



كربون - كربون رابطة مزدوجة قاسية • وبما أن حلقي الهكسانون هو في الأصل قاس فإنه لا يحصل نقصان في حرية الدوران عند انولته •

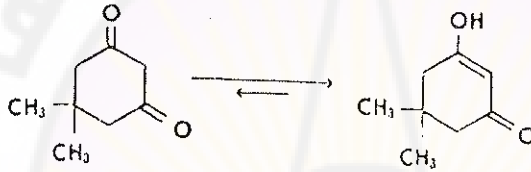


ومثل هذا الاختلاف موجود جزئياً بين ثنائي الاستيل وحلقي الهكسان ديون - 2,1 ، ولكن يوجد عامل آخر هام يأتي من امثالات كلتا المادتين الأوليتين ، ففي ثنائي الاستيل تتوجه زمرة الكربونيل بحيث يكون التدافع بين ثنائيات أقطاب الزمرتين أصغر ما يمكن ، بينما تبقى الزمرتان متوضعين في المركب الحلقي بشكل يكون فيه التدافع كبيراً جداً بحيث تستطيع الانولة المساعدة تجنب التدافع بين ثنائيات الأقطاب ، وهكذا يتحول حلقي الهكسان بصورة تامة الى الشكل الانولي على الرغم من أن الأكسجين الانولي ليس مترافقاً مع زمرة الكربونيل الثانية •



لم نشر الى تأثير الارتباط الهيدروجيني في ثبات هذه الانولات على الرغم من أن ظروف الانول في جميع المركبات ثنائية الكربونيل مكتوبة بشكل يظهر الارتباط الهيدروجيني ضمن الجزيئي ( الداخلي ) • وهذا الارتباط الهيدروجيني هو بدون

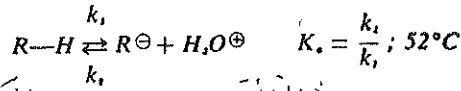
شك عامل مثبت للصيغ الانولية وهو سبب آخر يجعل الخواص الانولية لثنائي الكيتونات أكثر مما هي في الكيتونات الأحادية . غير أن الارتباط الهيدروجني الداخلي ليس ضرورياً في حالة مشتقات حلقي الهكسان ديون - 3,1 فهي متأنولة بصورة تامة تقريباً على الرغم من عدم قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية داخلية ، وفي مثل هذه الحالات فإن عوامل الترافق العادية في الشكل الانولي والدوران المقيد في الكيتون كافيان لاستقرار هذا الشكل الانولي .



وبما أن المرحلة المحددة لسرعة العديد من التفاعلات المتضمنة تشكل الانولات هي سرعة الانولة نفسها فإن السرعة النسبية للانولة أكثر أهمية من قيم التوازنات التي ستناقش فيما يلي . إن أفضل المعطيات المتوافرة هي من أجل سرعة تشكل شاردة الانولات ، وهكذا فإنها ستكون ذات فائدة رئيسية في التفاعلات التي تتم بوجود وساطة أساسية . ويتضمن الجدول 10 - 2 ثوابت سرعة نزع البروتون بوساطة الماء من بعض المركبات الكربونيلية المثلة وثوابت توازن  $K_a$  هذه التفاعلات .

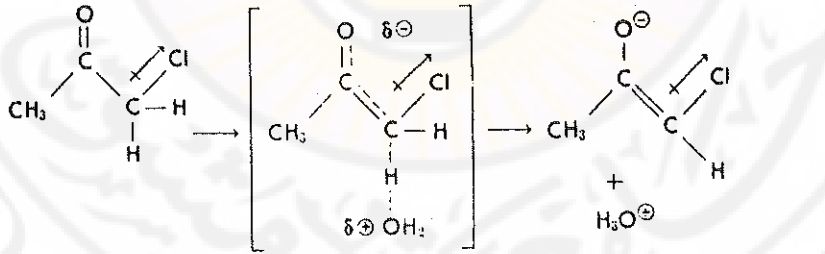
ومن الطبيعي أنه عند استعمال أساس أقوى من الماء فإن سرعة الانولة تصبح أكبر ، إلا أن علاقة السرعة من أجل المركبات المختلفة لا تتأثر .

الجدول 10 — 2



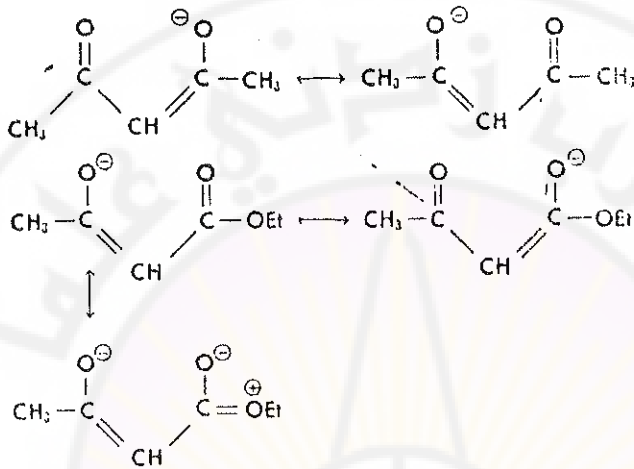
المركب Compound	السرعة k <sub>1</sub> (per second)	K <sub>a</sub>
(1) CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	4.7 × 10 <sup>-20</sup>	10 <sup>-20</sup>
(2) CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> Cl	5.5 × 10 <sup>-5</sup>	3 × 10 <sup>-17</sup>
(3) CH <sub>3</sub> COCHCl <sub>2</sub>	7.3 × 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-15</sup>
(4) CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	1.7 × 10 <sup>-2</sup>	1.0 × 10 <sup>-9</sup>
(5) CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	2.1 × 10 <sup>-11</sup>
(6) CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	3 × 10 <sup>-25</sup>
(7) CH <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2.5 × 10 <sup>-5</sup>	5 × 10 <sup>-14</sup>
(8) CH <sub>3</sub> (CHO) <sub>2</sub>	—	1 × 10 <sup>-5</sup>
(9) CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	3 × 10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-28</sup>
(10) CH <sub>3</sub> CN	7 × 10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-25</sup>
(11) CH <sub>3</sub> (CN) <sub>2</sub>	1.5 × 10 <sup>-7</sup>	6.5 × 10 <sup>-12</sup>
(12) CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3 × 10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-23</sup>
(13) CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	4.3 × 10 <sup>-3</sup>	6.1 × 10 <sup>-11</sup>

عند تفحصنا الأسطر الثلاثة الأولى في الجدول فإننا نرى أن سرعة تشكل شاردة الانولات تزداد مع ازدياد الثبات التوازني لشاردة الانولات . تعزى الحموضة المتزايدة لمشتقات الاستون المكلورة الى التأثير التحريضي لذرات الكلور ، الذي يؤثر أيضاً في سرعة التشرذ . حيث أن الحالة الانتقالية تشبه الى حد كبير شاردة الانولات .



تنجلي الحموضة المرتفعة نسبياً للاستيل استون ( 4 )  $pK_a = 9$  أيضاً في سرعة التشرذ المرتفعة ، بينما استر اسيتو حمض الخل ( 5 ) يكون أقل حموضة وتكون

سرعة تأينه أقل • إن الصيغ الطينينة المشابهة للصيغ التي كتبت للانولات تفسر التأثير المنشط لزمرة الكربونيل الثانية في حالة استيل الاستون والتأثير المنشط لفعالية هذه الزمرة عندما تكون جزءاً من زمرة الاستر •

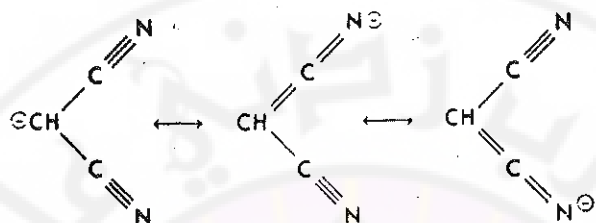


وهذا التنشيط الأضعف لزمرة الاستر ينعكس أيضاً في كون خلاص الاتيل (6) أضعف حموضة من الاستون (1)، وإن استر حمض المالمونيك (7) هو أقل حموضة وأبطأ تشرداً من المركبات الكربونيلية (4 و 5) • يؤدي الطنين في شاردة الانولات الى ربح طاقي أقل من الطنين الحاصل في الزمرة الاسترية •

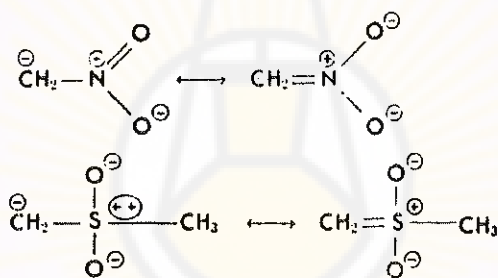
إن زمرة الألهيد أكثر تنشيطاً من الكربونيل الكيتوني ويتضح ذلك من الحموضة العالية لمالون ثنائي الألهيد (8) إذ تبلغ قيمة pKa له 5 • ويمكن توقع ذلك حيث أن زمرة المتيل زمرة مانحة للإلكترونات بالمقارنة مع الهيدروجين وبالتالي فإن كربونيل الكيتون يصبح أقل كهرسلبية بقليل من كربونيل الألهيد •



إن زمرة الكربوكساميد ( 9 ) أقل تنشيطاً نوعاً ما من الزمرة الاسترية حيث أن المنح الالكتروني لزمرة الأمينو باتجاه الكربونيل أمر واضح . أما زمرة السيانو فهي منشطة أيضاً ( 10 ، 11 ) وهي أكثر فعالية نوعاً ما من الزمرة الاسترية .

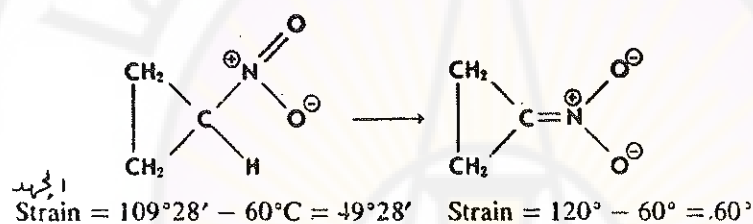


ويري الجدول أخيراً أن زمرتي السلفونيل ( 12 ) والنترو ( 13 ) زمرة محمضة . فمن أجل زمرة النترو فإنه يمكن كتابة صيغة طنينية إضافية لها ، أما بالنسبة لزمرة

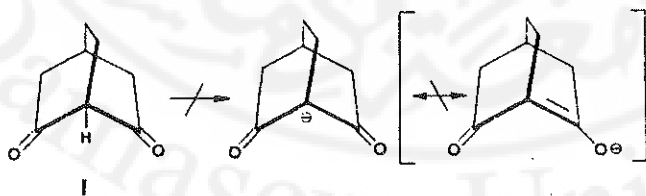


السلفونيل فانه من الضروري وضع أكثر من ثمانية إلكترونات حول الكبريت وهذا ممكن حيث أن الكبريت عنصر من الدور الثاني ويملك مدارات من نوع 3 d طاقتها منخفضة نسبياً ، بحيث يستطيع الكبريت أن يستوعب أكثر من ثمانية إلكترونات : اثنين في المدار 3 s وستة في مداراته الثلاثة 3 p ، واثنين أو أكثر موزعة بين مداراته الخمسة 3 d . في الواقع إن زمرة السلفون نفسها تحتوي على روابط مزدوجة نتيجة استخدام الكبريت لمداراته d ، وهكذا فإن الكبريت الحامل لشحنتين موجبتين والمكتوب في إحدى الصيغتين أعلاه غير صحيح .

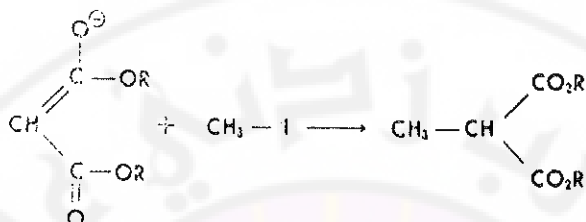
لم تتعرض خلال هذا النقاش الى تأثير بنيوي خاص وهام ألا وهو تفسير هندسة الجزيء الموافقة للانولة . فقد وجد على سبيل المثال أن تروو حلقي البروبان حمض ضعيف جداً بالمقارنة مع مركبات النترو العادية . وهذا يعكس حقيقة أنه في الشرسبة يصبح كربون الحلقة ذا تهجين  $sp^2$  بحيث أن المحط  $p$  الباقي يمكن أن يترافق مع زمرة النترو . إن الزوايا المثالية للكربون  $sp^2$  هي  $120^\circ$  أما في حالة الكربون  $sp^3$  فإن هذه الزوايا  $109^\circ 28'$  . وبما أن الزوايا الرابطة الفعلية في حلقي البروبان هي  $60^\circ$  ، فإن التوتر الزاوي في الشرسبة أكبر مما هو في مركب النترو الأولي وهكذا فإن التشرد يكون واقعاً تحت إجهاد أكبر وهذه التأثيرات مشابهة للتأثيرات التي نوقشت في الفصل الرابع .



وهناك مثال آخر مختلف عما سبق ذكره وهو أن المركب I ليس حمضياً بصورة خاصة ، على الرغم من أنه  $\beta$  - ثنائي الكيتون . فهنا تكون المشكلة الهندسية جادة إذ يجب أن تكون الزمر الأربع المرتبطة بالرابطين المزدوجتين في مستو واحد ، إلا أن ذلك ليس ممكناً من أجل شرسبة انولات المركب I ( يمكن رؤية ذلك بوضوح باستخدام النماذج الجزيئية ) .

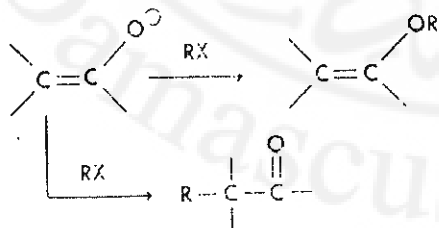


يمكن الكلة شوارد الانولات • وهكذا تتفاعل شاردة استر المألونيك مع يود المثيل لتشكيل رابطة كربون - كربون جديدة وان هذا النوع من التفاعلات ذو فائدة هامة في الاصطناع •



وهذا التفاعل ببساطة هو تبادل S<sub>2</sub> عند يود المثيل بواسطة شاردة الانولات • وتجدر الاشارة الى أن شاردة الانولات تتفاعل عند ذرة الكربون فيها على الرغم من أن معظم الشحنة السالبة فيها تكون موزعة على ذرتي الأكسيجن • يحدث هذا النمط من التفاعلات لأن الحالة الانتقالية في هذا التفاعل تكون أكثر قرباً من المنتج وإن التفاعل عند الكربون يقود الى المنتج الأكثر ثباتاً وذلك من خلال الحالة الانتقالية الأفضل • غير أنه عندما يسمح لشوارد الانولات أن تتفاعل مع الحموض القوية فإنها تتبرتن في تفاعل ناشر جداً للحرارة وتشكل الحالة الانتقالية مبكراً • وطبقاً لذلك تحدث البرتنة الأكثر سرعة عند الأكسيجن لإعطاء الانول ، وهذا يتسبب ببطء شديد الى الصيغة الكيتونية المستقرة • وقد وجد أيضاً أن بعض تفاعلات الألكلة الناشرة جداً للحرارة تقود الى هجوم عند الأكسيجن وتشكل بنتيجته الاثيرات الانولية • العوامل التي تقود الى نمط ما من الهجوم أو الى آخر لا تزال قيد الدراسة •

هجوم على المركز الحامل للشحنة السالبة الأكبر



هجوم لتكوين المنتج الأكثر استقراراً

إن من أهم تفاعلات الاصطناع التي تتم بمشاركة شوارد الانولات هو تفاعل  
 ضمنها الى زمرة الكربونيل كما في التكاثر الألدولي الذي سيناقش في نهاية  
 هذا الفصل .

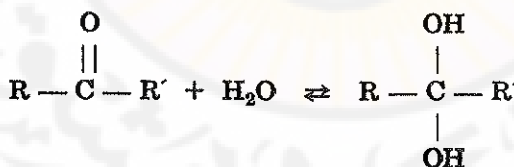
## 10 - 2 - تفاعلات الضم الى الكيتونات والألدهيدات

Addition to Ketones and Aldehyds :

إن التفاعلات عند زمرة الكربونيل هي تفاعلات مميزة للكيتونات والألدهيدات .  
 ويمكن تصنيف هذه التفاعلات على انها إما: (١) تفاعلات ضم بسيطة أو (٢) تفاعلات  
 ضم متبوعة بنزع الماء أو تغيرات أخرى .

تفاعلات الضم البسيطة Simple addition reactions :

عندما تنحل الكيتونات والألدهيدات في الماء يتحقق توازنها مع هيدراتها -  
 الديولات التوأمية gem-diols . ليس للتوازن أهمية كيميائية إلا أنه يقدم دليلاً  
 على السهولة التي تتم بها تفاعلات الضم من خلال زمرة الكربونيل .



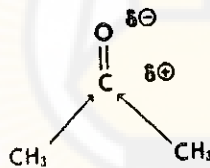
يظهر في الجدول 10 - 3 المدى الذي تحدث فيه إمامة بعض المركبات  
 الكربونيلية في محاليل مائية محددة . فالفورم ألدهيد يمتية كلياً تقريباً . تؤدي  
 الإضافة المتتالية لزمر المتيل الى تناقص الامامة بحيث تصبح مهملة في الاستون .

الجدول 10 — 3

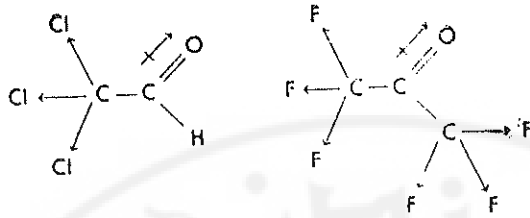
النسبة المئوية للهيدرات عند التوازن	المركب
99.99	CH <sub>2</sub> O
58	CH <sub>3</sub> CHO
صفر	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
ضئيلة	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO
100	CCl <sub>3</sub> CHO
100	CF <sub>3</sub> COCF <sub>3</sub>

ويمكن تفسير ذلك بالتأثير المثبت لزمر المتيل في الروابط المزدوجة ، وفي هذه

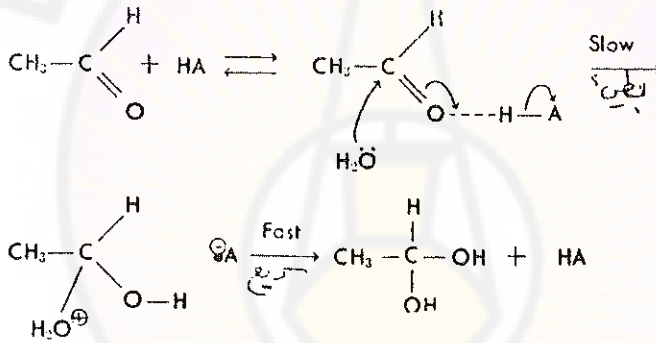
الحالة فإن زمر المتيل المانحة للإلكترونات تثبت ثنائية القطب C=O :



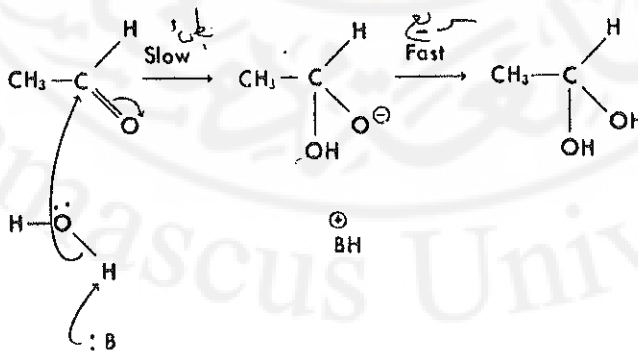
وإذا استقرت زمرة الكربونيل بفعل الترافق كما في البنزالدهيد فإنه يحدث تشكل ضئيل للهيدرات . وبسبب هذا التأثير نفسه فإن الاسترات والأميدات والحموض ... الخ لا تنميه عموماً الى حد يمكن الكشف عنه . غير أنه من الممكن تنشيط الهيدرات بانقاص استقرار الصيغة الكربونيلية ، ففي الكلورال ( ثلاثي كلور الاسيت ألدهيد ) وفي سداسي فلور الأستون يحصل تأثير متبادل بين ثنائيات أقطاب الروابط ( كربون - هالوجن ) وزمرة الكربونيل في اتجاه معاكس مما يؤدي الى إنقاص استقرارها .



وقد درست الآلية التي يصل بواسطتها الإسيتالدهيد الى توازنه مع هيدراته • إن هذا التفاعل ليس آلياً ويحتاج الى وساطة كل من الحموض والأسس • فمن أجل التفاعلات التي تجري بوجود الوساطة الحمضية تبدو الآلية التالية معقولة:



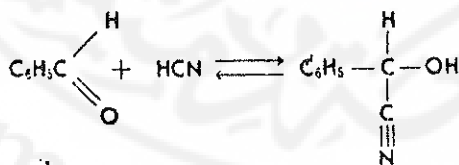
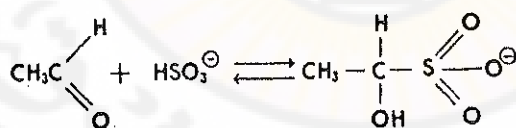
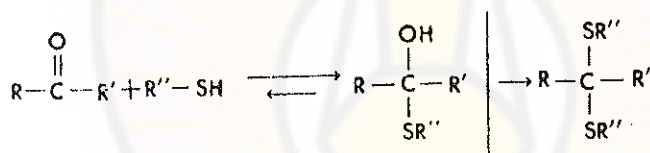
أما في التفاعلات التي تجري بوجود الوساطة الأساسية فقد اقترح أن الوسيط يزيح بروتوناً من جزيء الماء المهاجم •





يجب أن يرتبط جزئنا الغول والألدهيد ببعضهما بعضاً مما يؤدي الى فقدان في حرية الحركة ، بينما يتورط في تشكل الهيبي اسيتال الحلقي جزيء واحد فقط فيحدث نقصان أقل كثيراً في حرية الحركة حيث يصبح بعض حرية الحركة الدورانية مقيداً . يمكن دراسة انفتاح الحلقة وانفلاقها بتتبع الدوران الضوئي للمحلول ، حيث أن التحول الداخلي للصبغتين « و  $\beta$  يتضمن انفتاحاً ومن ثم انغلاقاً لهاتين الصبغتين يؤدي الى حدوث تماكبهما فراغياً . وتتوسط كلا الحموض والأسس في هذا التحول المتبادل motarotation وذلك بآليات كثيرة الشبه ظاهرياً بتلك الموصوفة من أجل الإماهة .

تنضم المركبات بسرعة الى الزمر الكربونيلية معطية هيبي تيواستاتالات وهي تيوكيتالات بسيطة تتحول لاحقاً الى تيوكيتالات كما هو واضح في الفقرة التالية . أضف الى ذلك أن شاردة البيلسفيت وشاردة السيانييد تنضم في تفاعل عكوس الى عدد من زمر الكربونيل .

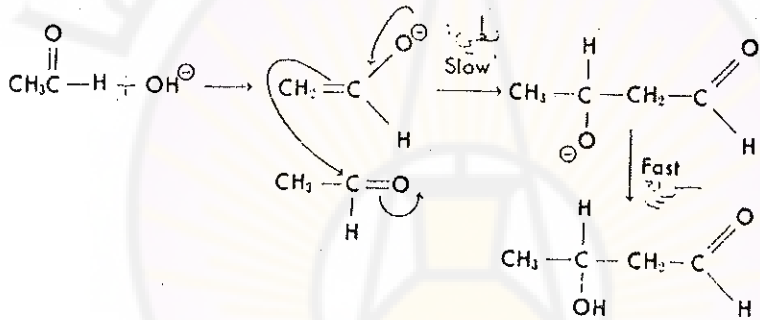


ويتوقف التوازن على بنية المركب الكربونيلي كما هي الحال في تشكل

الهيدرات : ويصبح تشكل منتجات الضم أقل تفصيلاً عندما تحمل زمرة الكربونيل زمراً مانحة للإلكترونات .

### التكاثف الألدولي Aldol condensation :

في التكاثف الألدولي تنضم شاردة الانولات الى زمرة الكربونيل وهكذا تؤدي معالجة الاسيت ألدهيد بأساس لطيف الى  $\beta$  - هيدروكسي بيوتر ألدهيد والذي يحمل تسمية شائعة هي ( الألدول ) . ومن الواضح أن آلية هذا التكاثف تنتسب الى آليات الضم المناقشة أعلاه .



عندما يتواجد الاسيت ألدهيد بتراكيز معتدلة ، فإن مرحلة الضم تكون المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . كما توضح ذلك العبارة الحركية التالية :

$$\text{Rate} = k (\text{OH}^-) (\text{CH}_3\text{CHO})^2 \quad (\text{سرعة التفاعل})$$

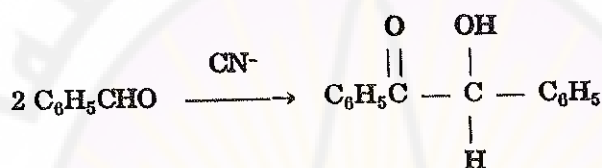
غير أنه عندما يزداد تركيز الاسيت ألدهيد بشكل ملموس يحصل اضطراب لكل شاردة انولات كما في برومة الاستون فتصبح عبارة السرعة من المرتبة الأولى للأسيت ألدهيد :

$$\text{Rate} = k (\text{OH}^-) (\text{CH}_3\text{CHO}) \quad (\text{سرعة التفاعل})$$

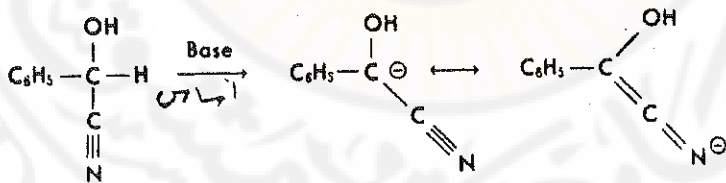
وعندما تتوسط الحموض في التكاثف الألدولي فإن الأنواع التي تنضم الى زمرة الكربونيل هي جزيء الانول وليس شاردة الانولات .

### التكاثف البنزويني Benzoin condensation :

يوجد تكاثف آخر يشبه ظاهرياً التكاثف الألدولي ويحصل عندما يعالج البنزن ألدهيد بمحلول السيانيد القلوي ويكون المنتج هو البنزوين ويدعى هذا التكاثف بالتكاثف البنزويني وهو يتضمن دوراً نوعياً لشاردة السيانيد .



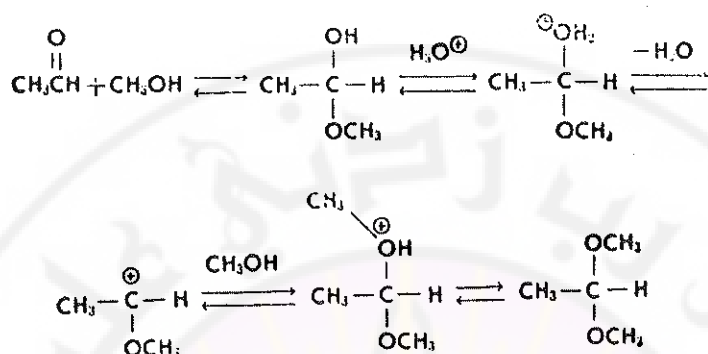
لا يستطيع البنزألدهيد طبعاً تكوين شاردة انولات علماً بأن هيدروجن زمرة الألدheid ليس حمضياً . غير أنه عندما يتكون المانديلو تتريل بضم HCN الى زمرة الكربونيل عندها يصبح هذا الهيدروجن حمضياً بفعل زمرة السيانو وعندها يمكن حدوث تكاثف مشابه للتكاثف الألدولي . وقد عرضت الآلية الكاملة لهذا الاجراء في الفصل الثالث .



### تفاعلات ضم معقدة Complex addition reactions :

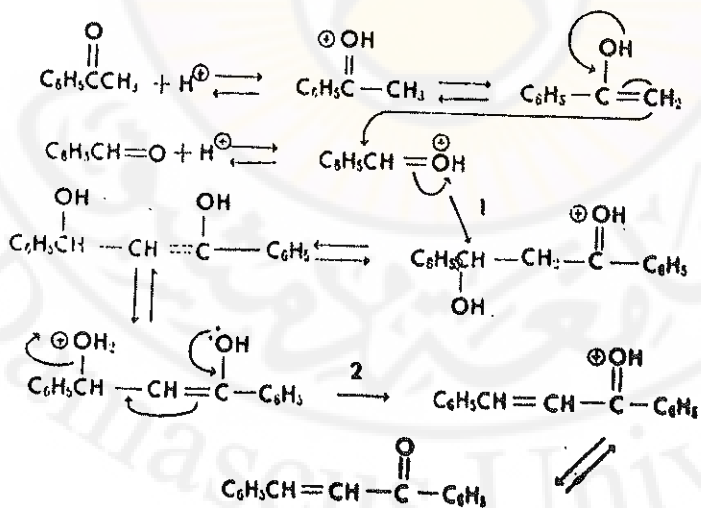
ستدرس في هذه الفقرة تفاعلات الضم التي تكون متبوعة بنزع ماء أو تبادل . فعندما تعالج الألدهيدات مثلاً بفسول محمض يمكن أن تتكون الاستاتلات .

ويتضمن الإجراء تكون الهيبي اسيتال متبوعاً بتبادل يتضمن مشاركة شاردة الكربونيوم . وهذا إجراء عكوس يمكن أن ينزاح توازنه بإزالة الماء المتكون .



إن شاردة الكربونيوم الوسطية تستقر بقوة نتيجة ترافقها مع زوج الالكترونات غير التشاركي عند الأكسيجن . يجري تكون التيو اسيتال بألية مشابهة .

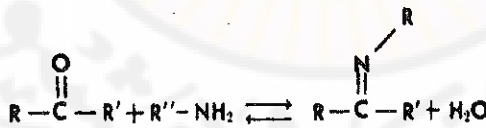
يمكن للتكاثف الألدولي أن يكون مُمقداً أيضاً فعلى سبيل المثال يقود تكاثف البنزالدهيد مع الاستوفينون بوجود وسطية حمضية بصورة أساسية الى كيتون غير مشبع ، ويتضمن كل من الضم ونزع الماء حدوث الانولة .



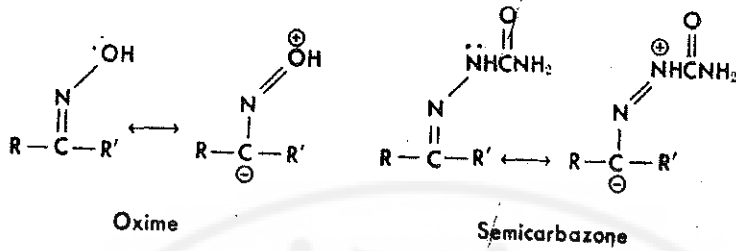
لقد كتب هذا التفاعل الأخير مفصلاً بعض الشيء بصورة يبدو فيه أن الحمض يلعب أدواراً عدة . فهو أولاً : يتوسط الانولة ، وهو بالطبع لا يستطيع تغيير تركيز الانول التوازني الموجود لأن كلاً من الكيتون والانول يحوي العدد نفسه من البروتونات . وهو ثانياً : يساعد على جعل البنزالدهيد أكثر فعالية تجاه الضم ، وهو يجعل الهيدروكسيل أيضاً زمرة راحلة وذلك ببرتنتها . وتحت بعض الشروط تكون مرحلة الضم ( المشار إليها بالرقم 1 في الآلية ) المرحلة المحددة لسرعة التفاعل تتبعها مرحلة نزع الماء السريعة . بينما في حالات أخرى تكون المراحل الأولى عكوسة وسريعة بينما تكون مرحلة نزع الماء ( المرحلة 2 في المخطط ) هي المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل . غير أن حركية التفاعل لا تتغير حيث أنه يمكن كتابة عبارة السرعة نفسها في كلتا الحالتين :

$$\text{Rate} = k ( \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 ) ( \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} ) ( \text{H}^+ )$$

من الواضح أن عبارة السرعة هذه تتضمن الذرات نفسها التي تتضمنها الحالة الانتقالية من أجل كل من المرحلة 1 والمرحلة 2 .  
وتوجد تفاعلات ضم معقدة هامة تتضمن تكون أسس شيف نتيجة تفاعل الكيتونات والألدهيدات مع الأمينات :

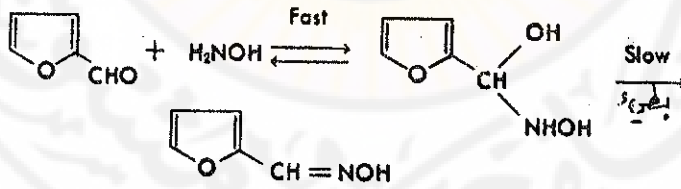


ففي حالة الأمينات العادية في محاليل مائية فإن هذا التوازن ينزاح باتجاه المواد الأولية ، ولكن عندما يكون المشتق الأميني المستخدم الهيدروكسيل أمين أو الهيدرازين فإن الامين المتكون يستقر بفعل ترافق إضافي :

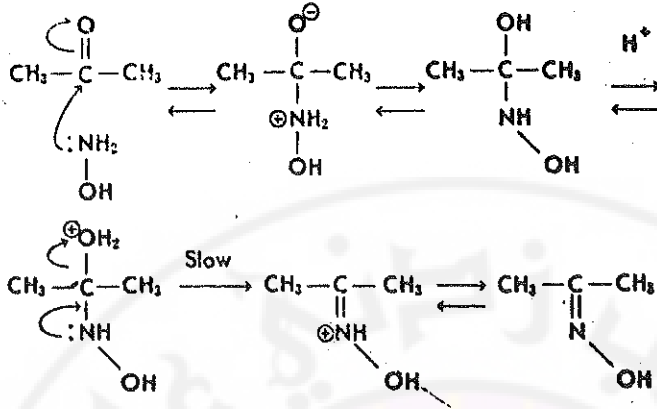


فمع مركبات كهذه يسير التفاعل بصورة أساسية نحو نهايته ويمكن عزل المشتقات الكربونيلية الموافقة وهي الأوكسيمات والهيدرازونات والسيمي كاربازونات .

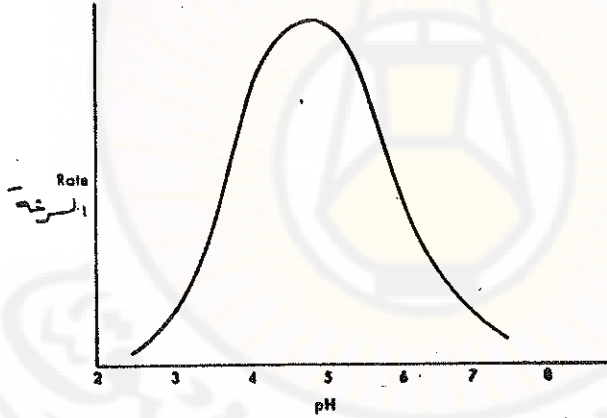
تتكون الأوكسيمات في مرحلتين : الضم الى زمرة الكربونيل متبوعاً بنزع للماء ، وعند مناقشتنا لسرعة تكون الأوكسيم يجب أن نعين المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . فعند pH أعلى من 4 أو 5 يكون الضم ظاهرياً سريعاً ويكون نزع الماء بطيئاً . وهكذا عندما ينضم الهيدروكسيل أمين الى الفورفورال فان الطيف فوق البنفسجي للفورفورال يتحول سريعاً الى طيف منتج الضم ، الذي يتحول ببطء عند نزع الماء لتكوين الأوكسيم .



تمت التفاعلات الأولية الحاصلة ضمناً نوكلوفيلياً للهيدروكسيل أمين الحر في حين تتم تفاعلات نزع الماء بوجود الوساطة الحمضية .



وطبقاً لذلك يمكن توقع أن تكون الأوكسيم يجب أن يكون سريعاً في وسط حمضي قوي . وفعلاً تزداد السرعة عند الانتقال من pH7 الى pH5 ، ولكنها تعود لتتناقص من جديد حالما تتناقص pH أكثر من ذلك ( الشكل 10 - 1 ) .



الشكل 10 - 1 سرعة تكون الاكسيم من الاستون كتابع لـ pH

إن ما يحدث هو التالي : حالما تتناقص pH تصبح سرعة نزع الماء أسرع فأصبح أسرع، بينما تصبح مرحلة الضم الأولى بطيئة . تتطلب مرحلة الضم هيدروكسيل أمين حر ، إذ أن الهيدروكسيل أمين يتبرتن بمعظمه في الحمض القوي مما يجعل تركيز

الهيدروكسيل أمين الحر قليلاً جداً . وهكذا تصبح مرحلة الضم عند  $pH > 5$  المرحلة المحددة لسرعة التفاعل . وان مرحلة الضم بالطبع تزداد ببطء كلما كان الحمض أقوى بسبب التركيز المنخفض للهيدروكسيل أمين ، وهكذا فإن السرعة بمجملها تتلاشى عند قيم منخفضة لـ  $pH$  . ولهذا السبب يمكن اصطناع الأوكسيمات والمشتقات الكربونيلية الأخرى غالباً باستعمال حمض الخل وسيطاً الذي يعطي لـ  $pH$  قيمة أقل أو أكثر مثالية .

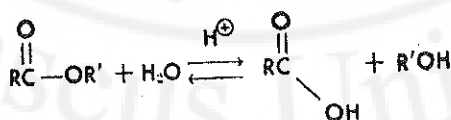
### 10 - 3 - تفاعلات الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها

Reactions of Carboxylic Acids and Thier Derivatives :

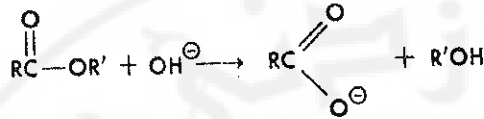
سنتهم في هذه الفقرة أولاً بالتحول المتبادل بين الحموض واستراتها وأميداتها وكلوريداتها ، . . . الخ وبعد ذلك سندرس مواضيع أكثر تخصصاً كتفاعلات التكاثف ونزع الكربوكسيل . وعلى الرغم من أن تفاعل استرة الحموض الكربوكسيلية سيكون موضع اهتمامنا أولاً ، فإنه وفقاً لمبدأ العكسية الميكروسكوبية ، فإن آلية الاسترة تجري بصورة معاكسة تماماً لآلية حلمة الاستر تحت الشروط نفسها . وطبقاً لذلك فسوف نهتم بدراسة حلمة الاسترات لأنه التفاعل الذي نال حظاً وافراً من الدراسة .

#### حلمة الاسترات : The hydrolysis of ester

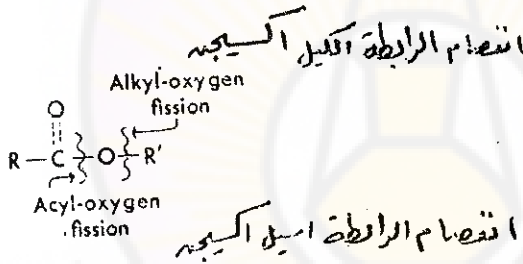
عندما يعالج استر ما بحمض في وسط مائي فإنه يتحلل . ويدعى التفاعل المعاكس له بتفاعل الاسترة لفيشر ، وإن إزاحة التوازن في أحد الاتجاهين يتوقف على ما إذا كان الماء موجود بكمية زائدة ( في حالة الحلمة ) أو عندما يزاح من وسط التفاعل بطريقة ما ( كما يحصل غالباً في حالة الاسترة ) .



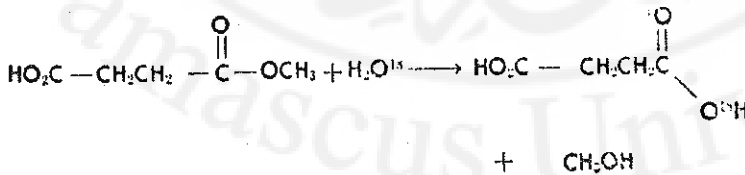
كما يمكن للاسترات أن تتحلله بفعل الأسس ، ويدعى هذا الاجراء بالتنصين (صنع الصابون) ، وهو عموماً غير عكوس لأن الحمض الكربوكسيلي يكون ملحاً يزيح التوازن باتجاه منتجات التفاعل .



وفي الواقع فإن انشطار الاستر يسكن أن يحدث في موضعين مختلفين : بين زمرة الاسيل والاكسيجن وزمرة الألكيل والاكسيجن . إن انفصام الرابطة اسيل - أكسيجن هو أكثر شيوعاً ، على الرغم من أننا سنرى بعض الحالات التي تنفصم فيها الرابطة ألكيل - أكسيجن .

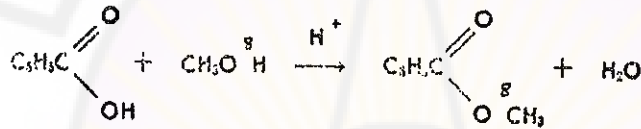


أكثر الأدلة إقناعاً على حدوث انفصام الرابطة اسيل - أكسيجن في تفاعل الحلمهة العادية للاستر هو الدراسات التي استخدم فيها  $\text{O}^{18}$  . وهكذا فإن حلمهة سكسنات الميثيل بـ  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  يؤدي الى المتناول العادي ، بينما يبقى الأكسيجن الثقيل  $\text{O}^{18}$  في حمض السكسنيك .

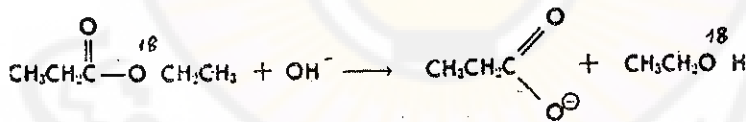


فمن أجل سهولة كتب الأكسيجن الثقيل ج زمرة هيدروكسيل المنتج الكربوكسيلي ، على الرغم طبعاً من أن التبادل البروتوني السريع يجعل كلتا ذرتي أكسيجن الكربوكسيل متكافئين •

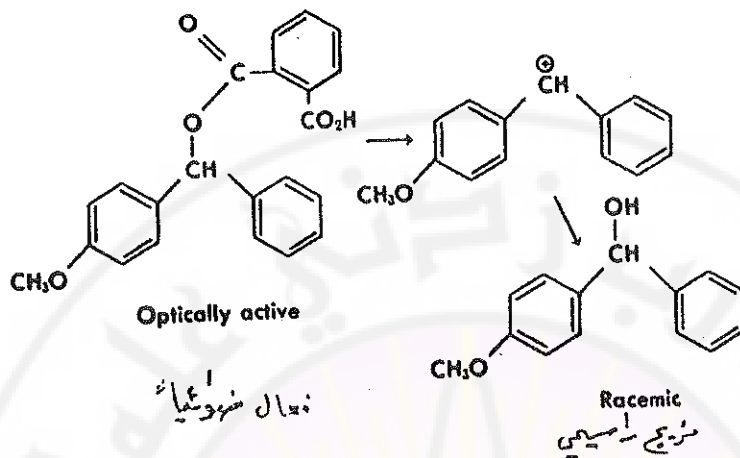
وقد أجريت تجارب مماثلة من أجل عدد من الاسترات البسيطة الأخرى • ومن أكثرها إثارة للاهتمام العرض المبكر لاستر حمض البنزويك وفقاً لفischer باستخدام المتانول الموسوم بالأكسيجن الثقيل والذي أدى الى تكون بنزوات المتيل الموسومة • وهذا يشير اعتماداً على مبدأ العكسية الميكروسكوبية الى أن التفاعل العكوس وهو الحلمة يتضمن أيضاً حدوث انقسام الرابطة أسيل - أكسيجن •



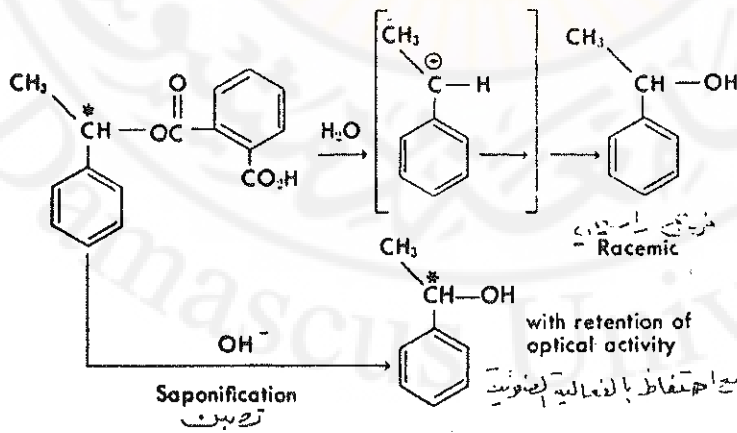
ويتضمن تصبن الاسترات العادية أيضاً انقسام الرابطة أسيل - أكسيجن •  
فمثلاً يؤدي تصبن برويونات الاثيل الموسومة الى الاتانول الموسوم •



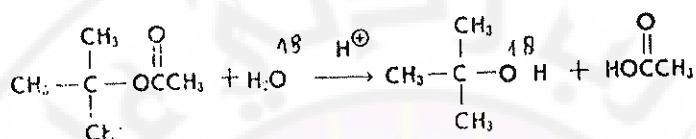
لقد أكدنا فيما سبق من هذه الفقرة على أن حلمة الاسترات العادية تتضمن انقسام الرابطة أسيل - أكسيجن ويتوجب الآن استعراض بعض الحالات التي يحصل فيها انقسام الرابطة ألكيل - أكسيجن • وبما أن انقسام الرابطة ألكيل - أكسيجن في استر ما هو ببساطة تبادل نوكليوفيلي عند زمرة الألكيل فإن الميزات النيوية التي تجعل بخاصة هذا الاجراء ، سهلاً ستكون من نوع العوامل التي نوقشت سابقاً في الفصل الرابع •



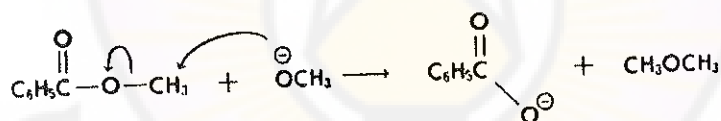
مركب فتالات p - متوكسي بنزهيدريل (I) الفعال ضوئياً مثلاً يتحلل الى بنزهيدرول غير الفعال ضوئياً حتى في NaOH بتركيز 10 N • تدل الرسمزة على حدوث تبادل نوكلئوفيلي  $S_N1$  عند زمرة الألكيل وهذه الآلية تتنافس مع آلية التصبن حتى في وجود هذا القلوي القوي جداً • تكون الآلية  $S_N1$  مفضلة بسبب تكون شاردة الكربونيوم المتميزة ولكن عدداً من الاسترات الأخرى تعاني هذا النوع من الحلمة في محاليل معتدلة • فيتحلل مركب فتالات α - فناتيل مثلاً بالآلية  $S_N1$  في الماء على الرغم من أنه في وجود وساطة أساسية تحدث آلية تصبن عادية •



وبما أن الإجراءات التي تتم وفق  $S_N1$  تنشط غالباً ببرتنة الزمرة الراحلة ، فإنه من المتوقع أن انفصام الرابطة ألكيل - أكسيجن يمكن أن يحدث في بعض تفاعلات حلمهة الاسترات في وجود وساطة حمضية . وهذا ما يحصل مثلاً عندما يكون هناك احتمال لتكون شاردة كربونيوم مستقرة بشكل معقول عند حلمهة استينات ثالثي البوتيل وفق الآلية  $S_N1$  .

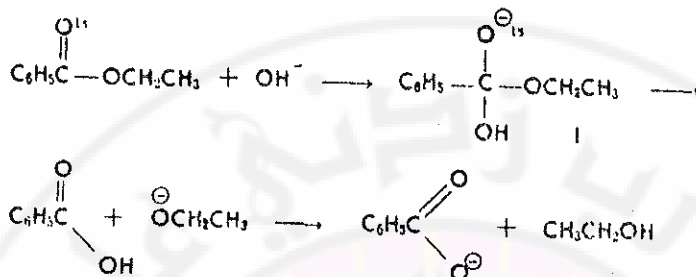


وعموماً فإن تفاعلات  $S_N1$  الجيدة يمكن أن تتنافس مع التفاعلات التي يرافقها انفصام للرابطة أسيل - أكسيجن . وان التفاعلات  $S_N2$  تجري ببطء شديد أيضاً . وهكذا لا يلاحظ مثلاً انفصام الرابطة ألكيل - أكسيجن مع الاسترات المتيلية . غير أنه يحدث تفاعل  $S_N2$  يؤدي الى تشكل ثنائي مثيل الايتر عند معالجة بنزوات المثيل بشاردة المتوكسيد .

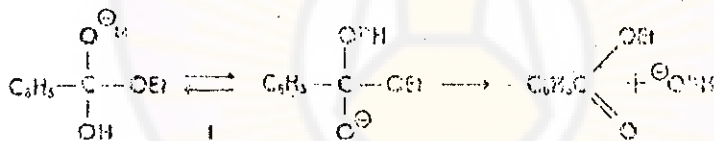


في هذه الحالة لا يمكن تتبع تفاعل انفصام الرابطة أسيل - أكسيجن الأكثر سرعة لأنه ببساطة يولّد المواد الأولية . لنعود الآن الى التفاعل العادي لانفصام الرابطة أسيل - أكسيجن في الاسترات ويمكن للمرء توقع آليتين ممكنتين : في الأولى تحصل إزاحة مباشرة لزمرة الألكوكسيد بشاردة الهيدروكسيد (في التصبن) ، بينما يحصل في الأخرى ضم الهيدروكسيد الى زمرة الكربونيل لتشكيل مركب وسطي رباعي الوجوه يفقد بدوره زمرة الألكوكسيد . وقد استعملت تجارب

الوسم بالأكسجين  $O^{18}$  التي أوضحت أن الآلية المتضمنة تشكل المركب الوسيطى رباعي الوجوه هي الآلية الصحيحة •



في هذه التجارب أجريت حلقة جزئية ، وبعد ذلك درس الاستر المتكون • فإذا تكون المركب الوسيط رباعي الوجوه ( I ) بصورة عكوسة ، وإذا تثبتت البروتونات على زمر الهيدروكسيل وانفصلت عنها بسرعة ( كما يحصل في الحقيقة ) يمكن عندها للمرء أن يتوقع فقدان  $O^{18}$  من الاستر. وهذه هي النتيجة الملاحظة فعلاً •

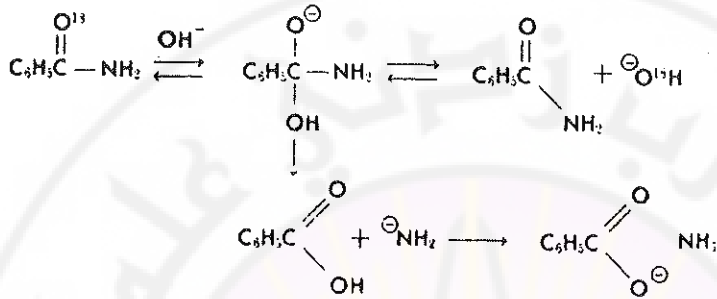


إن الكمية المتبادلة من  $O^{18}$  التي لوحظت تتوقف على السرعة النسبية لفقدان المركب الوسيطى رباعي الوجوه ( I ) شاردة الهيدروكسيد والمنافس لفقدان شاردة الاتوكسيد • وفي هذه الحالة الخاصة فإن الحلقة تكون أسرع بـ II مرة من التبادل الأكسيجنى في الاستر المستخرج ، وبالتالي فإن معظم جزيئات المركب الوسيطى رباعي الوجوه يفقد شاردة الاتوكسيد •

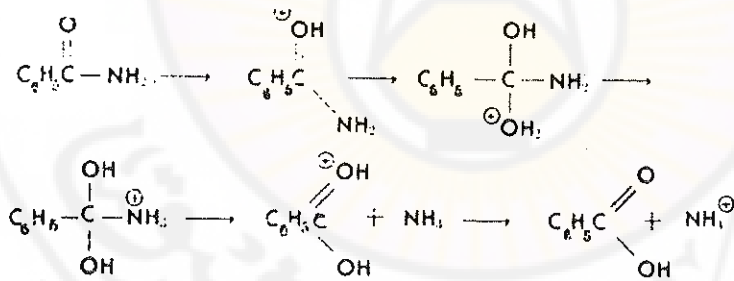
لقد لوحظ تبادل  $O^{18}$  نفسه في حالة الحلقة الحمضية لبنزوات الاثيل ، وهذا التبادل يشير أيضاً الى تضمن الآلية تشكل المركب الوسيطى رباعي الوجوه •



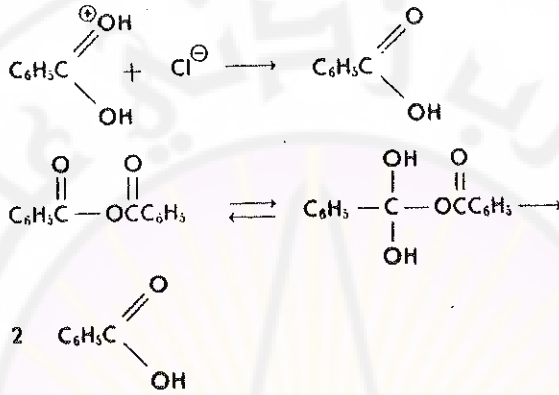
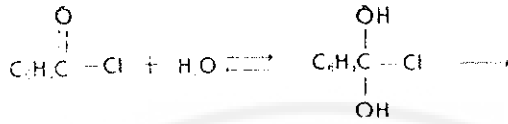
عادة أسرع . وقد أمكن إظهار المركب الوسيطى رباعى الوجوه فى حالة الحلمة الأساسية بوساطة التبادل الأكسىجنى  $O^{18}$  . ويكون التبادل فعلياً أسرع من الحلمة إذ أن الزمرة  $NH_2$  زمرة راحلة رديئة .



من المحتمل أن تجري الحلمة الحمضية أيضاً من خلال المركب الوسيطى الهرمى رباعى الوجوه ، ولكن لم يلاحظ فى هذه الحالة أى تبادل للأكسىجن  $O^{18}$  فى الأמיד المتكون إذ أن التفاعل المباشر يتضمن تكون زمرة راحلة جيدة وهى النشادر المعتدل .



إن حدوث بعض التبادل الأكسىجنى فى الحلمة المعتدلة لكلوريد البنزويل وبلا ماء حمض البنزويك يربى أن هذه المركبات تكون أيضاً مركبات وسطية هرمية رباعية الوجوه . غير أن معظم المركب الوسيطى يتحول الى منتج إذ أن كلاً من شرسبة الكلوريد وشرسبة البنزوات تعدان زمراً راحلة جيدة .

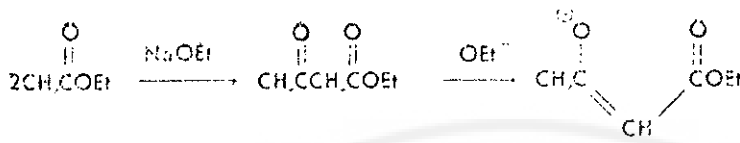


تجدر الإشارة الى أنه يمكننا أن نفسر لماذا تعطي المركبات الوسطية الهرمية رباعية الوجوه في هذه الحالات كمية قليلة فقط من التبادل الاكسيجيني ، ولكننا لا نستطيع أن نستبعد إمكان عدم تشكل المركب الوسطي الهرمي رباعي الوجوه أبداً في الحالات التي يلاحظ فيها حدوث التبادل . وحتى تفاعلات التبادل الاكسيجيني هذه يمكن أن تكون تفاعلات ثانوية ليس لها علاقة بألية الحلمة . إن آلية الضم الى زمرة الكربونيل تبدو فكرة مثيرة وجذابة إلا أنها قد تكون غير صحيحة في جميع الحالات .

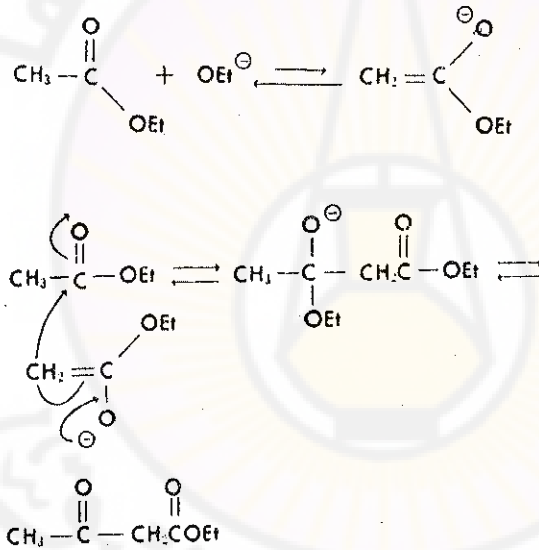
#### تكايف كلايزن : The Claisen condensation

عند معالجة خلات الاثيل بأوكسيد الصوديوم فإنها تتحول الى اسيثواسيتات

الاثيل . يدعى تفاعل التكايف هذا بين جزيئين من الاستر بتكايف كلايزن .



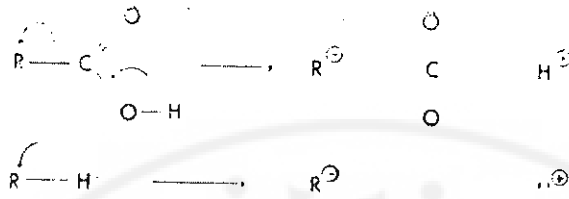
وبما أن كيتو الاستر مركب حمضي فإن المنتج المتكون فعلاً هو ملح الانولات . ويتضمن التفاعل هجوم شاردة انولات أحد جزيئي خلال الاتيل على زمرة الكربونيل في الجزيء الآخر ، ومن ثم تفقد الأنواع ( القسيمات ) الهرمية رباعية الوجوه شاردة الاتوكسيد .



وكما هو واضح . فإن هذا الإجراء عكوس وإن التفاعل ناجح لأن المنتج يتحول الى شاردة الانولات الثابتة وهكذا فإن التوازن ينزاح .

نزع الزمرة الكربوكسيلية من الحموض : Decarboxylation of acids

إن فقدان زمرة الكربوكسيل يشبه فقدان البروتون .



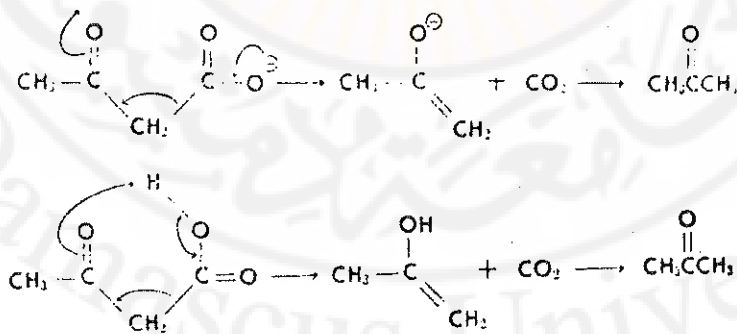
وفي كلا الاجرائين يجب على الزوج الالكتروني الذي يربط أصلاً الكربوكسيل أو البروتون الى R أن يبقى مع R • ويحدث نزع الكربوكسيل بسهولة فقط عندما تكون القسيات الناتجة مستقرة •

ويوجد مثال واضح على ذلك وهو نزع الكربوكسيل من  $\beta$  - كيتو الحوض مثل حمض أسيتو الخل • وهنا تشير الدراسات الحركية الى أنه يمكن حدوث نزع الكربوكسيل من كلا الحمض الحر وشاردة الكربوكسيات •

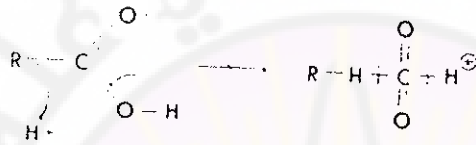
$$\text{Rate} = k_1 (\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}) + k_2 (\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO}^-)$$

( السرعة )

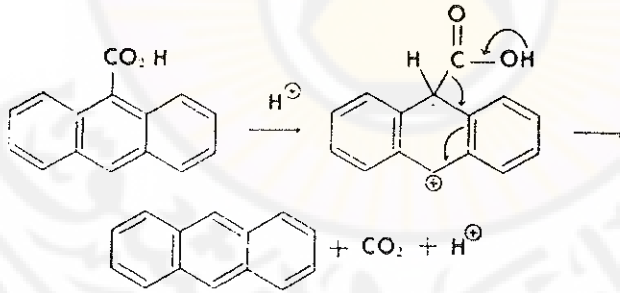
وهكذا تنتج شاردة انولات الاستون من شاردة الكربوكسيات بينما ينتج انول الاستون من الحمض الحر •



وهذه هي الإجراءات التي يحصل فيها أولاً فقدان زمرة الكربوكسيل ومن ثم ينضم البروتون في مكانه • ومن حيث المبدأ فإنه يوجد أيضاً إمكانان آخران : يمكن للبروتون أن يزيح الزمرة الكربوكسيلية في مرحلة واحدة أو أنه يستطيع أن ينضم قبل فقدان زمرة الكربوكسيل • ولا يوجد مثال معروف على التفاعل الأول الذي يجب أن يكون تبادل الكتروفيلي ثنائي الجزيء ، على الرغم من أن تفاعلات التبادل الالكتروفيلي ثنائي الجزيء شائعة في الكيياء المعدنية العضوية •



من جهة أخرى فإن هناك عدداً من الأمثلة المعروفة على تقدم البرتة على نزع الكربوكسيل ، نذكر منها على سبيل المثال نزع كربوكسيل حمض اتراسين - 9 - كربوكسيلك ، حيث يظهر أن التفاعل هو في الحقيقة تبادل الكتروفيلي عند الحلقة العطرية •



وسنرى في الفصل الثاني عشر مثلاً على نزع الكربوكسيل الجذري الحر ، كما سنرى في الفصل الحادي عشر مثلاً على نزع الكربوكسيل التأكسدي •

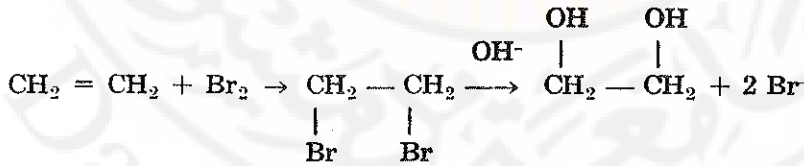
# الفصل الحادي عشر

## تفاعلات الأكسدة والإرجاع

### OXIDATION - REDUCTION REACTIONS

تحدث تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، عموماً ، في جميع المركبات العضوية ، ولكن يبدو أنه أكثر ملاءمة دراسة هذه التفاعلات مباشرة بعد دراسة المركبات الكربونيلية لأن كثيراً من هذه التفاعلات المثيرة للاهتمام يحدث في هذا النوع من المركبات .

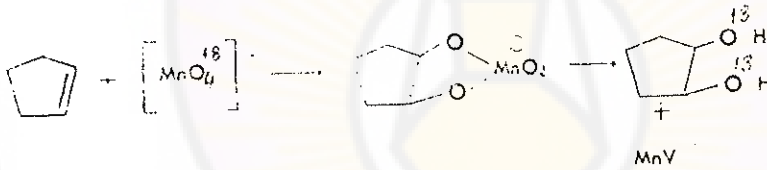
ومن الناحية الفعلية فإنه من الصعب وضع تعريف للأكسدة بطريقة مرضية . فقد عرفت الأكسدة غالباً على أنها انتقال الكتروني ، إلا أن هذا التصور ليس مفيداً عندما تغير الإلكترونات والذرات مواضعها . والمثال التالي يوضح هذه المسألة .



من الواضح أن الإجراء بمجمله هو عملية أكسدة - إرجاع ، فجزء البروم الأصلي يرجع إلى شاردتي البروم . أما التفاعل الثاني فهو مجرد تبادل نوكلوفيلي .

وهكذا يمكن التخمين بأن عملية الأكسدة - الارجاع تحدث في المرحلة الأولى • وهذا معقول إذا ما تبيننا فكرة أن الكترولونات الرابطة كربون - كربون تخص في الأصل ذرة البروم الأمر الذي يجعل التفاعل الأول حقاً انتقالاً الكترونياً • غير أن هذا التعريف يعتمد تماماً على تعريف الأكسدة المتعارف عليه ، وانه من الواضح أن تفاعل الأكسدة هذا هو ضم شاردي عادي الى الرابطة المزدوجة •

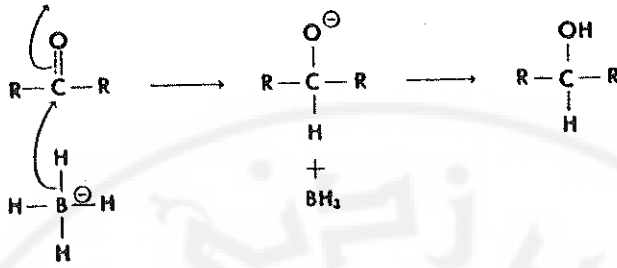
لقد نوقش في الفصل السابع عدد من آليات الأكسدة • فأوزنة الرابطة المزدوجة وتشكيل ايبوكسيدات الأوليفينات بواسطة فوق الحموض وضم رباعي أكسيد الأوسميوم الى الأوليفينات هي تفاعلات أكسدة كما أنها تعد تفاعلات ضم حلقية • وتحصل آلية ضم حلقية مماثلة عند هدرلة الأوليفينات ببرمنجنات البوتاسيوم في وسط قلوي ، وقد أظهرت التجارب الموسومة أن كلتا ذرتي الأكسجين في الغليكول الناتج تأتيان من شاردة البرمنجنات •



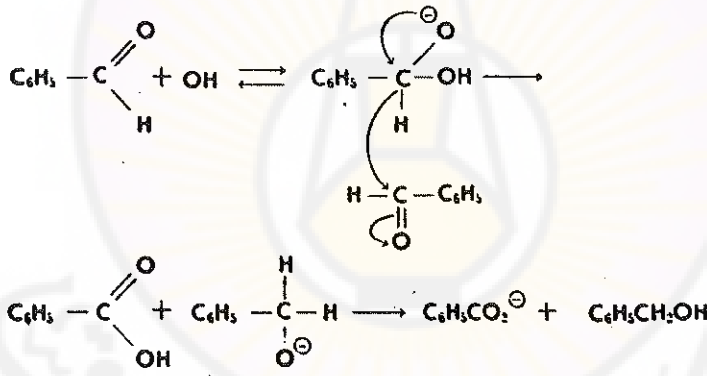
لا يمكن عزل استر المنغنيات الحلقي الوسطي ، لأنه يتحلل بسرعة الى غليكول في وسط قلوي قوي ، غير أنه عند قيم ل pH منخفضة يمكنه أن يتأكسد لاحقاً بشاردة برمنجنات أخرى الأمر الذي يؤدي الى مردود منخفض من الغليكول •

يجب أن لا يُعتقد أن تفاعلات الأكسدة والارجاع العضوية لا تتضمن انتقالاً الكترونياً بسيطاً • فعلاء الأكسدة مثل شاردة فريسيانيد يمكنها إزاحة الكترول واحد من الهيدرو كوينون ثنائي الشرسبة لتكوين سيمي كوينون ، بينما تستطيع المعادن القلوية ضم الكترول واحد الى عدد من الجمل غير المشبعة •

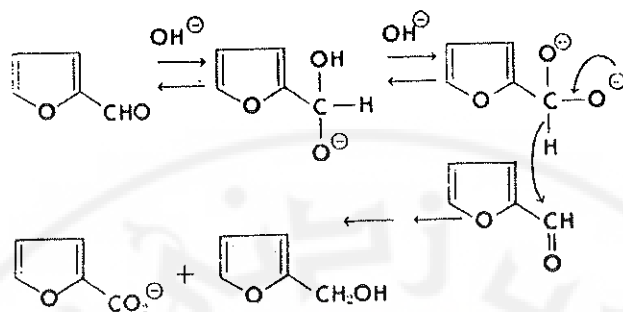




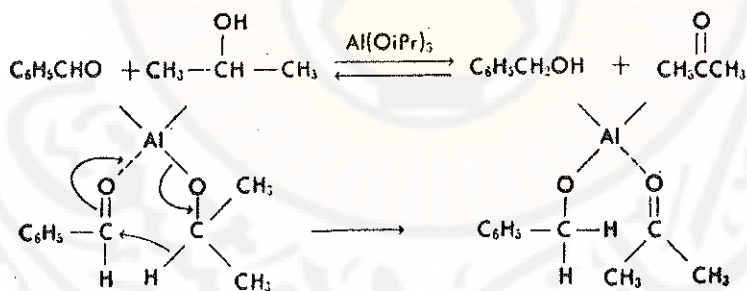
يمكن للجزيئات العضوية أيضاً أن تمنح شوارد الهيدريد. فمعالجة البنزالدهيد مثلاً بأساس قوي تؤدي الى تفاعل أكسدة - إرجاع وهو ما يدعى بتفاعل كانيزارو.



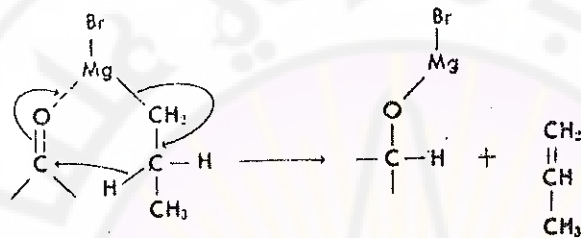
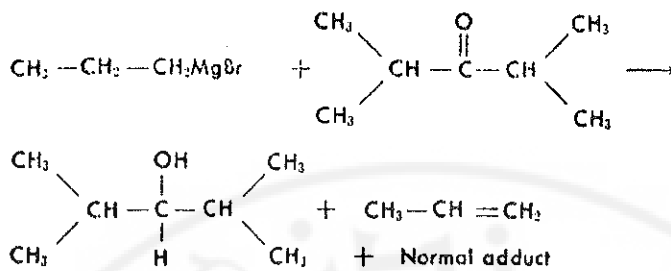
يظهر من هذه الآلية أن التفاعل هو من المرتبة الثانية بالنسبة لبنزالدهيد والأولي بالنسبة لشاردة الهيدروكسيد، فعند إجراء التفاعل بوجود  $\text{D}_2\text{O}$  كمحل فإن غول البنزيل المتكون يبقى محتويًا على ذرات هيدروجينية على ذرة الكربون كما هو متوقع. بينما إذا أجري التفاعل مع الفورفورال يصبح التفاعل من وجهة النظر الحركية من المرتبة الرابعة: أي من المرتبة الثانية بالنسبة لكل من الألدريد والهيدروكسيد.



تستطيع أي شاردة الكوكسيد أن تكون مانحة لشاردة الهيدريد إذا احتوت على ذرات هيدروجين في الموضع  $\alpha$ . فالكوكسيدات الألمنيوم مثلاً أظهرت خواص إرجاعية فعالة من أجل المركبات الكربونيلية الأخرى . يعد استعمال مركب مثل ايزوبروكسيد الألمنيوم كوسيط عند إرجاع البنزالدهيد بواسطة ايزو البروبانول مثلاً على تفاعل أوبناور إذا عدّ التفاعل أكسدة للايزوبروبانول . من المعتقد أن التفاعل يتضمن إرجاع الحالة الانتقالية الحلقية بواسطة انتقال لشاردة الهيدريد .



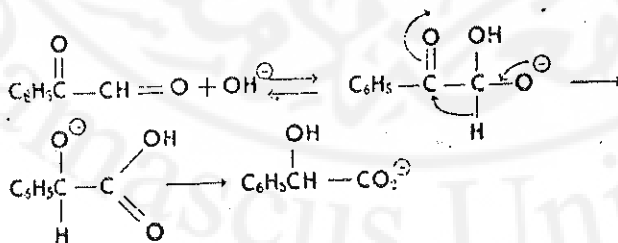
تشكل حالة انتقالية حلقية مشابهة في تفاعل غرينيارد غير الاعتيادي وهو الإرجاع الذي يحصل لبعض الكيتونات المعاقة .



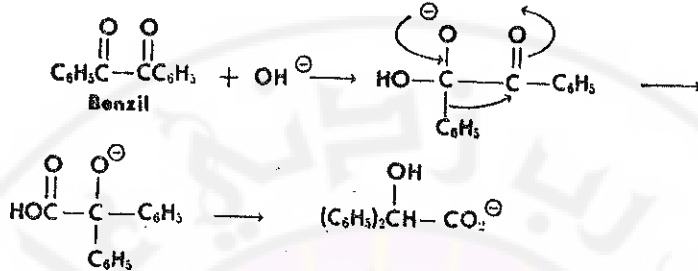
إن الأمثلة سالفة الذكر هي أمثلة على انتقال الهيدريد داخل المعقد ، وقد عرفت حالات أخرى يحصل فيها انتقال ضمن جزئي حقيقي للهيدريد ، نذكر منها إعادة ترتيب فنييل غليوكسال الى حمض المانديليك .



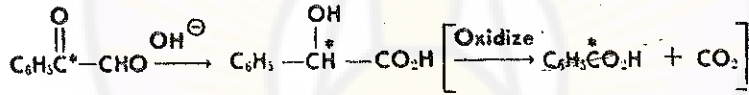
عندما يجري هذا التفاعل في  $\text{D}_2\text{O}$  لا يلاحظ تشكل رابطة كربون - ديتيريوم في المنتج إن ان شرسبة المانديلات تحوي هيدروجناً قابلاً للانولة إلا أن التبادل في الموضع  $\alpha$  بالنسبة لشاردة الكربوكسيلات هو بطيء تماماً .



إن مثل هذا التفاعل شديد الشبه بإعادة الترتيب الحمضية البنزلية ، والتي ترحل فيها زمرة الفينيل عند معالجة البنزيل بأساس .



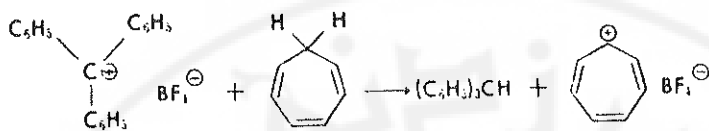
وفي الحقيقة فإنه عند إعادة ترتيب فينيل الغليوكسال الى حمض المانديك لا تحدث هجرة زمرة الفينيل . وقد تم التأكد من ذلك بواسطة تجارب الوسم باستخدام C14 .



لقد درسنا حتى الآن الحالات التي تنتقل فيها شوارد الهيدريد الى زمرة الكربونيل من جزيئات تعد مانحات جيدة للهيدريد . وقد عرفت حالات أخرى أيضاً يمكن فيها لمستقبلات جيدة للهيدريد أن تنتزع شاردة الهيدريد من جزيء آخر غير فعال . إن أغلب الأمثلة الهامة على هذا النوع من التفاعلات يصادف في كيمياء شوارد الكربونيوم . تستطيع شاردة الكربونيوم عادة انتزاع الهيدريد من الفحوم الهيدروجينية وبخاصة إذا كان ذلك يؤدي الى تكون شاردة كربونيوم أفضل .



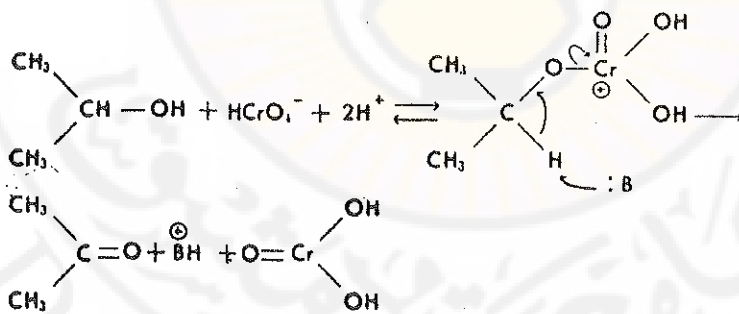
فيمكن اصطناع شاردة التروبوليوم مثلاً بمعالجة حلقي هبتاترين بشرجة ثلاثي فينيل متيل ، إذ أن شاردة التروبوليوم العطرية تعد شرجية كربونومية أفضل مما يجعل التفاعل يسير نحو نهايته بصورة كاملة .



### الأكسدة بواسطة المركبات اللاعضوية

#### : Oxidation by Inorganic Compounds

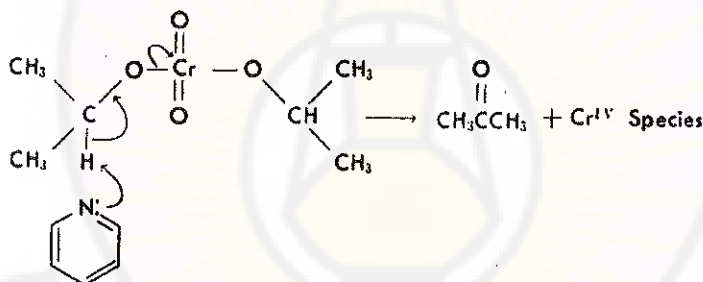
لقد درست فيما سبق أكسدة الأوليفينات بواسطة الأوزون و  $\text{Mn O}_4^-$  و  $\text{Os O}_4$  . الخ . إن من أهم عملاء الأكسدة استخداماً في تحويل الأغوال الى كيتونات هو حمض الكروم الذي يستعمل بصورة شائعة في محلول من حمض الخل ، علماً بأن هناك مزيداً آخر لا يقل فائدة عن الأول وهو  $\text{CrO}_3$  مع البيريدن . لقد درس وست هايمر ومساعدوه أكسدة الغول الايزوبروبيلي الى الاستون بواسطة محاليل حمض الكروم . ويعتقد أن التفاعل يجري وفق الآلية الآتية :



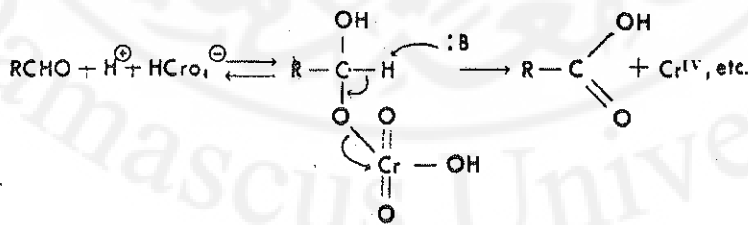
يتكون استر الكرومات تكوناً عكوساً ، وفي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل يحصل حذف مع فقدان مركب الكروم الرابعي  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  . وخلال سلسلة من

III  
 التفاعلات السريعة الأخرى يتحول هذا الأخير إلى  $Cr^{III}$  وهي درجة أكسده  
 النهائية المستقرة .

إن الدليل على أن البروتون ينزاح في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل ، كما  
 تشير الآلية ، يمكن الوصول إليه بملاحظة التأثير النظيري الحركي عند أكسدة الغول  
 الايزوبروبيلي المدوتر  $(CH_3)_2CDOH$  . إن هذا المركب المدوتر يتأكسد بصورة أبطأ  
 بـ 6,6 مرة عند الدرجة  $25^\circ$  من الغول الايزوبروبيلي العادي . تشير مثل هذه التأثيرات  
 النظرية الكبيرة دائماً إلى أن الرابطة إلى الهيدروجين تتحطم في الحالة الانتقالية .  
 وهناك برهان آخر يرجح هذه الآلية وهو أن الكرومات ثنائية الايزوبروبيل تخضع  
 للحذف بوجود وسطاء أساسية يقوم بها البيريدين . وهذا الإجراء شديد الشبه  
 بعملية الحذف الموصوفة بالنسبة للتفاعل العادي .

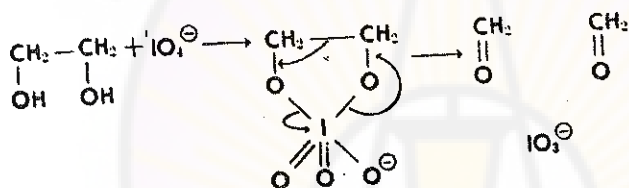


يمكن للألدهيدات أن تتأكسد أيضاً بحمض الكروم ، وإن آلية الأكسدة تشبه  
 تماماً الآلية التي نوقشت قبل قليل .



لقد لوحظ تأثير نظيري في سرعة أكسدة  $C_6H_5CDO$  مقداره 4,3 • ومرة أخرى يدل نقصان سرعة أكسدة المركبات المدوترة بمقدار 4 مرات على أن البروتون ينزاح في المرحلة المحددة لسرعة التفاعل • يمكن للعديد من الفحوم الهيدروجينية أيضاً أن تتأكسد بحمض الكروم كما تتأكسد أيضاً بشرسبة البرمنجنات • ومن الواضح أنه في مثل هذه الحالات ينزاح البروتون ليشكل جذراً حراً يعاني بدوره أكسدة لاحقة بواسطة المؤكسدات اللاعضوية •

عندما تعالج الديولات - 2,1 فوق حمض اليود فانها تخضع لتحطم تأكسدي • فاتيلن الغليكول مثلاً يعطي الفورم ألدهيد وحمض اليود ، وتتضمن الآلية تشكل فوق يودات حلقة :

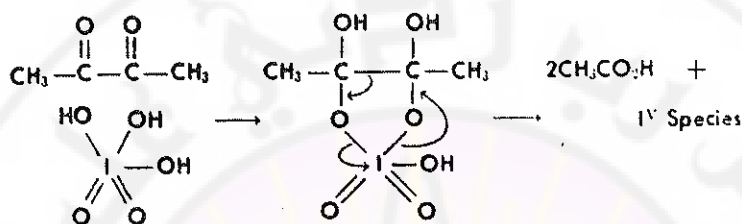


وتظهر التجارب الموسومة بـ  $O^{18}$  أن ذرات أكسجين الزمر الكربونية تأتي من أكسجينات الفليكول الأصلي • أحد الأدلة على حدوث الآلية الحلقية هو حقيقة أن الفليكولات التي يستحيل أن تعطي مثل هذا الاستر الحلقية كمركب ديكالين ديول - 10,9 المفروق مثلاً لا تستجيب للأكسدة بفعل فوق اليودات •

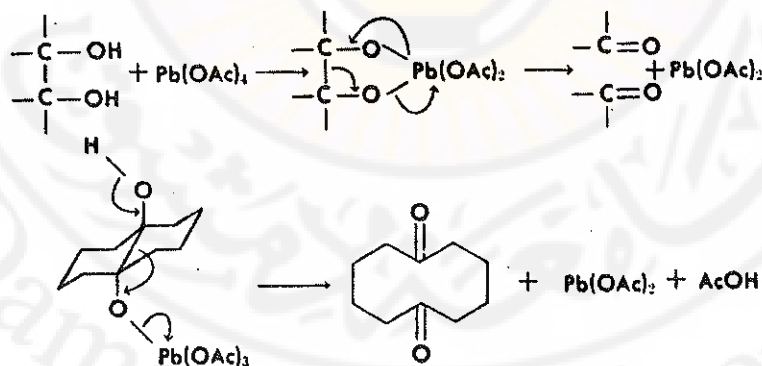


تتحطم « - ثنائي الكيتونات أيضاً بفوق اليودات بالية من المحتمل أن تكون حلقة أيضاً •

تشير التجارب الموسومة الى أن ذرتي الأكسجين الجديديتين في جزيئات حمض الخل المتكونة تأتيان في الحقيقة من فوق اليودات كما هو واضح في الآلية المقترحة التالية :



تستطيع رباعي خلات الرصاص تحطيم الغليكولات أيضاً على الرغم من أنها أقل انتقائية من فوق اليودات • ويوجد أيضاً بعض المعطيات التي ترجح الآلية الحلقية لهذا التفاعل • إلا أن تحطم الديكالين ديول - 10,9 المفروق يدل أن الآلية اللاحقية ممكنة أيضاً •



وهكذا فإنه من الواضح أن عدداً من تفاعلات الأكسدة الاعضوية هذه تجري

من خلال آلية مقياسية : يتشكل أولاً أستر لا عضوي بين العميل المؤكسد وبين الركازة ، يلي ذلك تفاعل حذف عادي أو عملية تفكك حلقي تقود الى المنتجات • غير أنه عندما تكون الركازة فحماً هيدروجنياً وليس غولاً أو كيتوناً فإنه يحدث سلسلة إجراءات جذرية حرة • ومثل هذه الاجراءات ستناقش في الفصل التالي •



## الفصل الثاني عشر

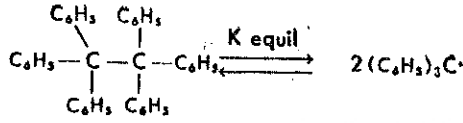
### تفاعلات تتضمن الجذور الحرة

#### REACTION INVOLVING FREE RADICALS

الجذر الحر هو أي نوع يحوي الكتروناً غير متزاوج . وتحت هذا التعريف يمكن أن ينضوي ليس فقط جزيئات مثل  $NO$  و  $NO_2$  ( التي تحوي عدداً فردياً من الالكترونات يمكن لإحداها أن يكون غير متزاوج ) بل يمكن أن ينضوي أيضاً ذرات مثل  $I$  و  $Na$  . إن الأوكسيجن أيضاً يعد من الجذور الحرة حيث أنه يملك زوجاً من الالكترونات غير المتزاوجة فهو جذر ثنائي . توجد بضعة جذور حرة مستقرة مثل أكاسيد الآزوت المذكورة أعلاه ، ومع ذلك فهي لا تزال تلعب دوراً هاماً كوسيطات فعالة . وبصورة نموذجية فإن التفاعلات التي تجري عند درجات مرتفعة من الحرارة ، بما فيها التفاعلات التي تجري في اللهب تتضمن تشكل وسطيات جذرية حرة . أضف الى ذلك أن العديد من التفاعلات العضوية التي تحصل عند درجات الحرارة الاعتيادية تجري بآليات جذرية حرة . إن هذا هو شأن التفاعلات التي تحدث في الطور الغازي أو في المحلات اللاقطنية . وقبل أن نبدأ بدراسة هذه التفاعلات بالتفصيل سنتعرض باختصار للعوامل التي تؤدي الى استقرار الجذور العضوية .

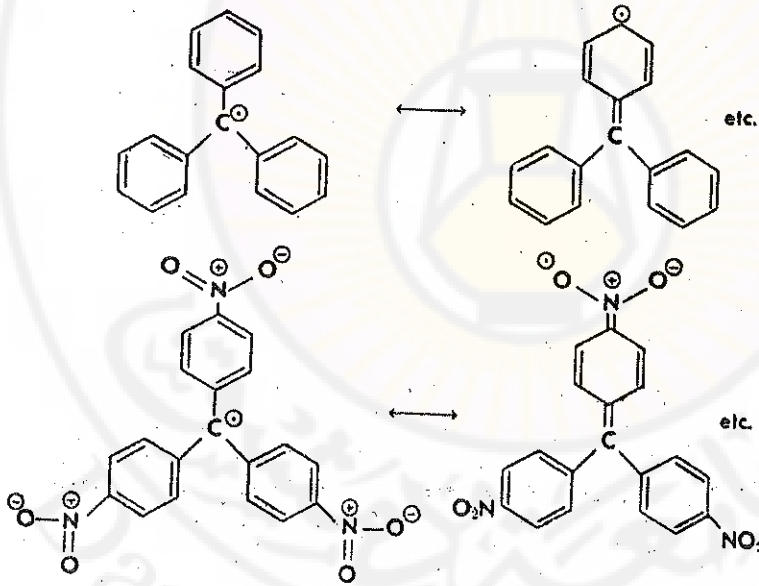
12 - 1 الجذور العضوية المستقرة Stable Organic Radicals :

يكون سداسي فنيل الاثنان في توازن مع جذر ثلاثي فنيل المتيل في المحلول .



وعلى الرغم من أن هذا التوازن ليس مفضلاً (لأن محلولاً تركيزه 0,1 M من سداسي فنييل الاتان يتفكك بنسبة 2 % عند الدرجة 20°) • يمكن التحري عن جذر ثلاثي فنييل المثيل ببساطة في محاليل سداسي فنييل الاتان • ويتواجد مشتقه وهو مثلوث - p - نترو سداسي فنييل الاتان في حالة متفككة تقريباً •

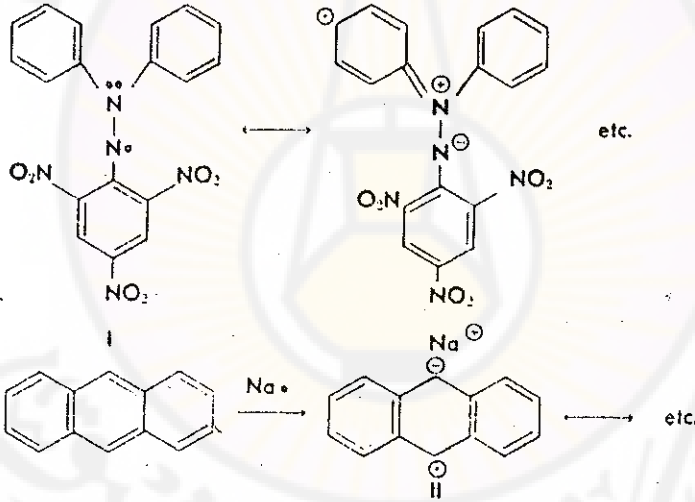
يعزى الجزء الرئيس في ثبات هذه الجذور الى الصيغ الطينية الاضافية التي لا يمكن كتابتها للمركب الأصلي غير المستبدل •



إن مشاركة زمر النترو في عدم توضع الالكترن المفرد يفسر الثبات الكبير لجذر مثلوث - p - نترو فنييل مثيل • يكون التفكك مفضلاً هنا أيضاً بسبب

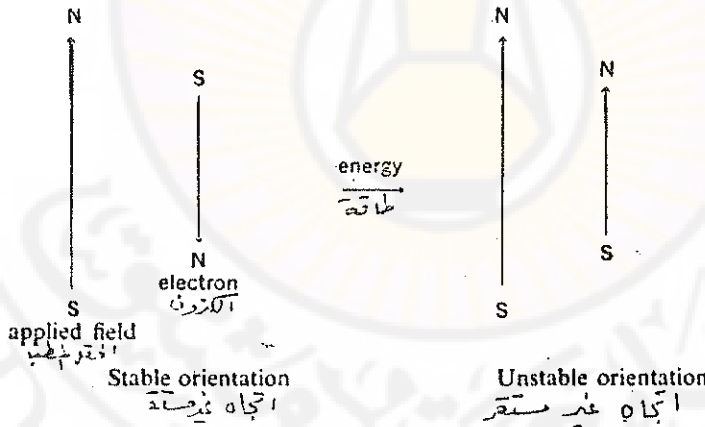
الإحاطة الفراغية في المركب الأملي سداسي فنيل الاتان ، حيث تتزاحم زمر الفينيل  
 للثلاث كبيرة الحجم عند احدي ذرتي الكربون مع زمر الفينيل الثلاث عند ذرة  
 الكربون الأخرى •

وقد عرفت جذور حرة مستقرة أخرى • فهناك مركبات مثل ثنائي فنيل بيكريل  
 هيدرازيل ( I ) مستقرة ويعود ذلك بصورة رئيسة الى عدم تواضع الالكترون  
 المفرد في مجال واسع بينما أخفقت أنواع مثل الجذر الشرسبي للاتراسين ( II ) في  
 التماثر ثنائي الحد بسبب الثبات الترافقي في الجذر من جهة والتدافع الكهراكي  
 بين إحدى الجزئتين الشرسيتين والجزئته الشرسبية الأخرى •



يمتاز الجذر الحر بعزم مغناطيسي صاف • فجميع الالكترونات تملك لفاً  
 ذاتياً وشحنة لفية ذاتية تولد حقلاً مغناطيسياً ، ولكن في الجزئيات العادية تكون  
 الالكترونات متزاوجة ، وان الحقول المغناطيسية للالكترونات ذات اللفوف الذاتية  
 المتجهة للأعلى تتعوض بحقول الالكترونات ذات اللفوف الذاتية المتجهة للأسفل •

وبما أن للجذر عدداً فردياً من الإلكترونات فسيكون هناك سبن واحد صاف دون تمويص ، ولذلك فإن الجذر الحر يولد حقلاً مغناطيسياً . وهكذا فإن الجذور الحرة تنجذب بواسطة الحقول المغناطيسية الأخرى ، وإحدى الطرق لتوضيح ذلك هي أن المجاليل الحاوية جذوراً حرة تنجذب بفعل المغناطيس . ولسوء الحظ فإن هذه ليست طريقة حساسة جداً ، ولا يمكن التحري والكشف إلا عن تراكيز عالية من الجذور . وهناك طريقة أخرى أكثر حساسية بكثير وهي مطيافية الطنين الالكتروني السبني electron spin resonance Spectroscopy والمسماة اختصاراً e.p.r أي الطنين البارامغناطيسي الالكتروني . وهذا يعتمد على حقيقة أن الجذر الحر يوجه في حقل مغناطيسي قوي عزم اللف الذاتي للإلكترون المفرد بصورة مفضلة بالاتجاه الأكثر استقراراً ( كما في إبرة اليوصلة التي تتوجه باتجاه الحقل الأرضي ) ولكن عند امتصاص الطاقة الضوئية فإن اللف الذاتي ( السبن ) يمكنه الدوران في الاتجاه غير المستقر كما هو واضح في الشكل 12 - 1 .



الشكل 12-1 توضيح مبدأ الطنين الالكتروني السبني ( e.p.r )

وهذه طريقة حساسة جداً في الكشف عن الجذور حتى لو كانت تراكيزها تصل إلى

10<sup>-7</sup>M

أمكن باستعمال e.s.r الكشف عن الجذور الوسطية في البلمرة الجذرية الحرة .  
حتى ان الجذور غير المستقرة مثل  $CH_3$  يمكن الكشف عنها بواسطة e.s.r . إن  
مثل هذه الجذور الفعالة يمكن اصطيادها عند درجة تبلغ  $200^\circ$  - في محاليل مجمدة،  
لأن فعاليتها في هذه الشروط تنخفض بقوة . كما أمكن الآن باستخدام e.s.r ملاحظة  
وكشف العديد من الجذور التي كانت مجرد وسطيات مفترضة نظرياً .

## 12 - 2 طاقات تفكك الروابط Bond Dissociation Energies :

إن المعلومات عن الثبات النسبي للجذور التي تكون على درجة عالية من عدم  
الثبات الذي يمنع تواجدتها عند التوازن يمكن الحصول عليها من طاقات تفكك الروابط .  
ويمكن تعريف طاقة الرابطة بأنها الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة التشاركية لتشكيل  
جذرين حريين . ويتضمن الجدول 12 - 1 قيم طاقات بعض الجزيئات الهامة . وقد  
عُينت هذه القيم في عدة حالات بقياسات سبكتروسكوبية مباشرة ، بينما عيّنت في  
معظم الحالات بطرق غير مباشرة أكثر تعقيداً .

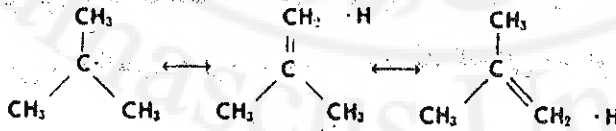
من الواضح أن الثبات النسبي للجذور المختلفة لا يمكن استنتاجه من هذا  
الجدول دون التزام جانب الحذر . وهكذا تدل طاقة تفكك  $F_2$  المنخفضة بالمقارنة  
مع  $Cl_2$  . على أن جذر الفلور ( ذرة الفلور ) أكثر استقراراً من ذرة الكلور . من  
ناحية أخرى فإن طاقة تفكك HF أعلى منها في HCl ، وهذا يدل على أن ذرة الكلور  
أكثر ثباتاً من ذرة الفلور . ويعود سبب هذه المشكلة الى اننا لم نأخذ بعين الاعتبار

## الجدول 12 - 1

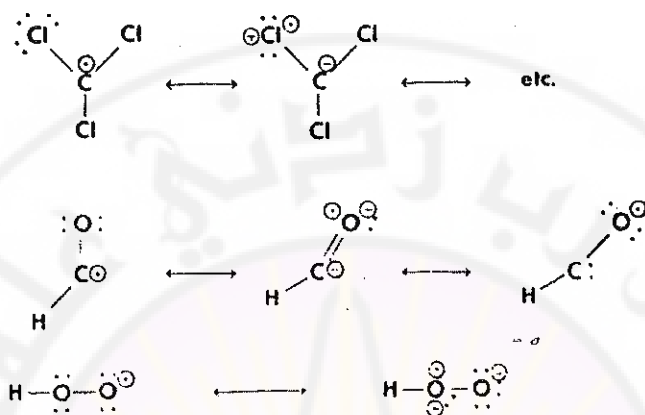
بعض طاقات تفكك الروابط (حرارة / مول عند 25 °C)

الرابطة Bond	الطاقة Dissociation Energy	الرابطة Bond	الطاقة Dissociation Energy
CH <sub>3</sub> -H	102	H-H	104
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -H	98	Cl-Cl	58
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-H	94	Br-Br	46
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-H	90	F-F	37
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	73	I-I	36
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	102	HO-OH	52
CCl <sub>3</sub> -H	90	O <sub>2</sub> N-NO <sub>2</sub>	13
O=CH-H	78	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>	60
HO-H	120	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	84
HOO-H	90	CH <sub>3</sub> -OH	90
F-H	135	CH <sub>3</sub> -Cl	82
Cl-H	103	CH <sub>3</sub> -Br	67
Br-H	87	CH <sub>3</sub> -I	53
I-H	71		
CH <sub>3</sub> -H	89		

خواص الرابطة التي ستحطم . إن الرابطة الأحادية HF هي أكثر ثباتاً بكثير من الرابطة الأحادية F<sub>2</sub> بينما نجد أن الفرق بين طاقتي تحطم الرابطين H-Cl و Cl-Cl ليس كبيراً . يمكن استعمال طاقات تفكك الروابط كدليل على ثبات الجذور فقط في الحالات التي تحطم في المركبات المدروسة فيها روابط من النمط نفسه . وهذا صحيح تقريباً من أجل الفحوم الهيدروجينية الخمسة الأولى في الجدول أما بالنسبة للمركبات الثلاثة التالية في الجدول والتي تحطم فيها الرابطة C-H فيكون ذلك أقل صحة . وهكذا تربي القيم في الجدول أن الجذور الألكيلية الثالثية أكثر استقراراً من الثانوية وهذه بدورها أكثر استقراراً من الأولية . وينفسر التأثير المثبت للجذور الألكيلية غالباً بفوق الترافق .

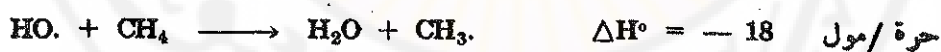


ويستقر جذر البنزيل بقوة بفعل ترافق الالكترن المفرد مع الحلقة البنزنية ،  
 أما جذر ثلاثي كلور المتيل وجذر الفورميل فهي جذور تستقر بالترافق أيضاً .



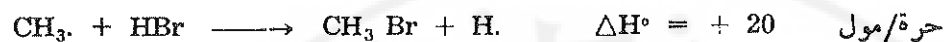
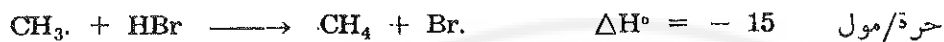
وقد لوحظ الاستقرار نفسه في جذر الهيدروبيروكسي.  $\text{HOO}\cdot$  فيما لو قورن  
 بجذر الهيدروكسيل .

يمكن استعمال طاقت تفكك الروابط في التنبؤ عما إذا كانت التفاعلات الجذرية  
 البسيطة المختلفة ناشرة للحرارة أم لا . وهكذا نرى أن جذر الهيدروكسيل يستطيع  
 مهاجمة المتان بإجراء ناشر للحرارة ، بينما لا تستطيع ذرة البروم ( جذر البروم )  
 القيام بذلك .



إن التغير الطاقي الكلي في تفاعل ما هو الفرق بين طاقتي التفكك لرابطين .  
 فتحطيم الرابطة  $\text{CH}_3\text{-H}$  يتطلب 102 حرة/مول ، بينما ينتشر نتيجة تشكل الرابطة  
 $\text{HO-H}$  120 حرة/مول وهكذا يحور الإجراء بسجمله 18 حرة/مول .

وبما أن تفاعل ذرة البروم مع المتان ماص للحرارة فإن التفاعل العكوس - أي هجوم جذر المتيل على HBr يكون ناشراً للحرارة . وفعلاً يوجد طريقان يمكن لجذر المتيل  $CH_3\cdot$  أن يهاجم وفقهما HBr لتشكيل إما المتان أو بروم المتيل .

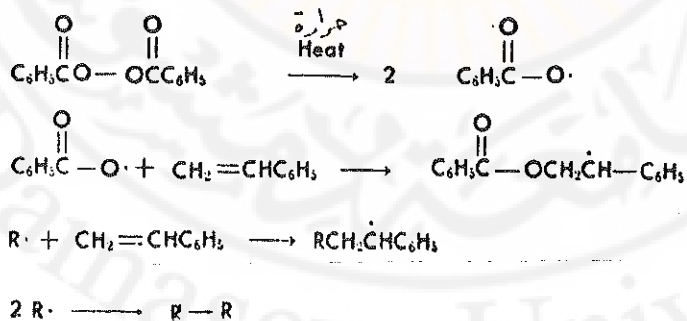


يرى الفرق بين طاقة تحطم الرابطة  $CH_3-Br$  التي تبلغ 67 حره/مول وطاقة تحطم الرابطة  $H-Br$  والتي تبلغ 87 أن التفاعل الثاني ماص للحرارة بمقدار 20 حره/مول بينما يكون التفاعل الأول ناشراً للحرارة وبالتالي فهو التفاعل المفضل . ومن الهام جداً أن نعرف أن التفاعلات الماصة للحرارة بقوة لا تستطيع أن تلعب أي دور في التفاعلات السلسلية الجذرية . إن التفاعلات السلسلية هي الخاصة الهامة في كيمياء الجذور الحرة .

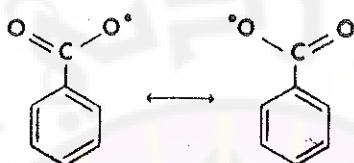
### 12-3 التفاعلات الجذرية السلسلية Radical Chain Reactions :

#### البلمرة Polymerization :

إن التماثر الجذري الحر للاستيرن الذي يمكن مبادرته بفوق أكسيد البنزويل يعد تفاعلاً سلسلياً نموذجياً .



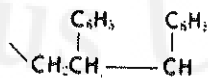
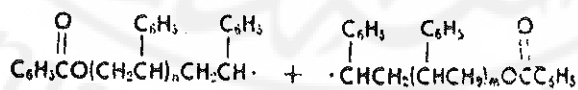
تدعى المرحلة الأولى بمرحلة المبادرة السلسلية ، وفي هذه المرحلة تستعمل مادة لها طاقة تفكك رابطة منخفضة ، فالانفصام لا يحصل لأن الرابطة أكسيجن - أكسيجن ضعيفة فحسب ( انظر ما يتعلق بالماء الأكسجيني في الجدول 12 - 1 ) بل لأن الجذور الناتجة تكون مستقرة طينياً .



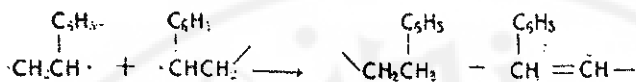
في المرحلة الثانية ينضم الجذر الى الرابطة المزدوجة للاستيرين . وهذه المرحلة مفضلة لأن الجذر الناتج يكون مستقراً طينياً ، ولأن الرابطة الأحادية كربون - أكسيجن ( انظر المركب  $\text{CH}_3\text{-OH}$  في الجدول 12 - 1 ) ستكون بينما تتحطم الرابطة المزدوجة  $\text{C}=\text{C}$   $\pi$  الضعيفة نسبياً .

والمرحلة الثالثة هي مرحلة الانتشار السلسلي . وتكرر هذه المرحلة مراراً ونتيجة لذلك يزداد طول الجذر بعد كل ضم الى جزيء الاستيرين . وهذه المرحلة مفضلة لأن الرابطة الأحادية الجديدة كربون - كربون تتكون في حين تتحطم الرابطة المزدوجة كربون - كربون . إن الرابطة الأحادية تكون أقوى من الرابطة المزدوجة  $\pi$  بمقدار 20 حرة/مول .

عند اصطدام سلسلتين جذريتين متتاميتين ببعضهما بعضاً تتفاعلان فتحدث عندئذ المرحلة الرابعة وهي مرحلة الانتهاء .

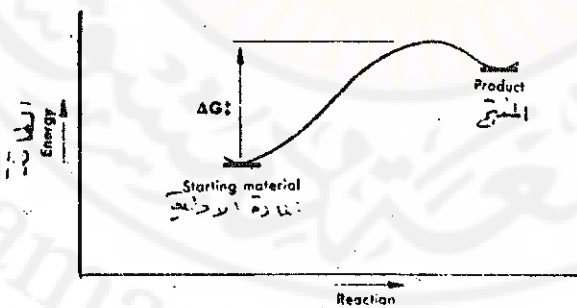


يمكن أن تحدث مرحلة الانتهاء نتيجة لاتحاد جذرين ، ولكنها يمكن أن تحدث أيضاً نتيجة انتقال الهيدروجين .



يوجد احتمال كبير أن جذرين من هذه الجذور يمكنهما التفاعل عن تصادمهما، وقد وجد في الحقيقة أن جذري متيل يزدوجان لتشكيل الاثنان عند كل تصادم تقريباً . وهكذا يكون ممكناً الحصول على بوليميرات طويلة السلسلة فقط عندما تكون مرحلة الانتشار السلسلي سريعة جداً أيضاً . ونموذجياً فإن الوقت بين المبادرة السلسلية والانتشار السلسلي يكون من مرتبة ثانية واحدة . وخلال هذا الوقت تحصل جميع مراحل الانتشار السلسلي .

لقد أكدنا فيما سبق على حقيقة أن التفاعلات الماصة للحرارة بقوة لا تستطيع أن تلعب دوراً هاماً كمراحل انتشار سلسلي . ويعود سبب ذلك الى أنه لكي يكون التفاعل سريعاً يجب أن تكون له طاقة تفعيل منخفضة ، وأن لا تكون طاقة التفعيل من أجل أية مرحلة أقل من مجمل التغير الطاقي لتلك المرحلة . وهو موضع في المخطط الطاقي في الشكل 12 - 2 .



الشكل 12 - 2 المخطط الطاقي لتفاعل ماص للحرارة

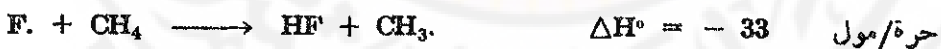
من الواضح أن الحالة الانتقالية يجب أن تكون في ارتفاعها الطاقى على الأقل في المستوى الطاقى نفسه للمنتجات ، إذ أن الحالة الانتقالية تمثل النقطة الطاقية الأعلى في سير التفاعل . إذا تذكرنا أن كل 1,4 حرة/مول من طاقة التفصيل الإضافية عند درجة حرارة الغرفة تبطئ التفاعل عشر مرات ، يكون من السهل أن نرى مثلاً أن التفاعل الماص للحرارة بمقدار 20 حرة/مول سيكون بطيئاً جداً . فهو بطيء جداً بحيث لا يستطيع أن يلعب دوراً في مرحلة الانتشار السلسلي .

وعلى الرغم من أن الاجراء الناشر للحرارة يمكن أن يملك من حيث المبدأ طاقة تنشيط كبيرة فإن الضم الناشر للحرارة للجذر الى وحدة استيرينية أخرى سيكون فعلاً سريعاً نسبياً ويؤدي الى سلاسل طويلة .

يستطيع العديد من الأوليفينات أن يتبلر باجراءات سلسلية جذرية ومنها الاثيلن وخلال الفينيل والاكريلوتريل . . . الخ . وعموماً فإن المونومر الفعال يجب أن يحوي رابطة مزدوجة طرفية بحيث يحدث الضم عند CH<sub>2</sub> غير المعاقة فراغياً لإعطاء جذر مستبدل أكثر ثباتاً .

#### التبادل Substitution :

يمد الفلور الجزيئي فعلاً جداً تجاه الفحم الهيدروجنية ، فتفاعل F<sub>2</sub> مع المتان بجذر يعطي فلور المتيل مع منتجات الفلورة اللاحقة . وفيما يلي مراحل الانتشار السلسلي لهذا التفاعل :

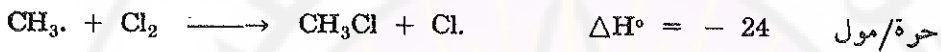


وكلتا المرحلتين ناشرتان للحرارة لأن الرابطين H-F و C-F رابطتان قويتان بينما الرابطة F-F ضعيفة . ومن المعتقد أن مرحلة المبادرة هي تفاعل مباشر للمتان مع الفلور حيث لا يتطلب الأمر استعمال مبادرات أخرى .

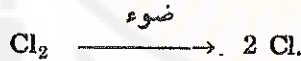


أما مرحلة الانتهاء فتحدث نتيجة اتحاد جذرين متيلين أو ازدواج جذر متيل مع جذر فلور، كما تحدث كذلك بازدواج ذرتي فلور لتشكيل جزيء من الفلور  $\text{F}_2$ .

إن جزيء الكلور أقل فعالية بكثير ، على الرغم من أنه يعطي إجراءً سلسلياً تكون فيه كلتا المرحلتين ناشرتين للحرارة .



يمكن الحصول على هذه الطاقات من الجدول 12 - 1 باستخدام طاقات تفكك الروابط المناسبة . فمن أجل تفاعل جذر المتيل مع  $\text{Cl}_2$  يحسب التغير الطاقى بين طاقة تحطيم  $\text{Cl}_2$  والبالغة 58 حره/مول وطاقة تحطيم الرابطة  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  والمساوية 82 حره/مول . إذا استعملنا المعطيات الواردة في الجدول 12 - 1 مرة أخرى فإننا نرى بوضوح أن التفاعل المباشر بين  $\text{Cl}_2$  والمتان لا يمكن أن يكون مرحلة المبادرة لأنه ماص للحرارة بمقدار 57 حره/مول وطبقاً لذلك فإن تفاعلات الكلورة الجذرية الحرة تجري عموماً بمبادرة الضوء ، كما يمكن احتمال أن تجري باستخدام مبادرات أخرى .

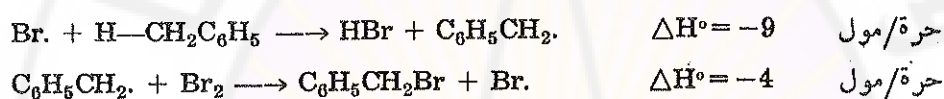


ويمكن تأمين 58 حره/مول اللازمة لتحطيم هذه الرابطة بواسطة الضوي الذي تقوم الرابطة بامتصاصه . إن طاقة كم الضوء المستعمل تتوقف على طول الموجة ، ويمكن أن تحسب من العلاقة البسيطة التالية :

$$E \text{ حره/مول} = \frac{28.635}{\lambda \text{ (ميلي ميكرون)}}$$

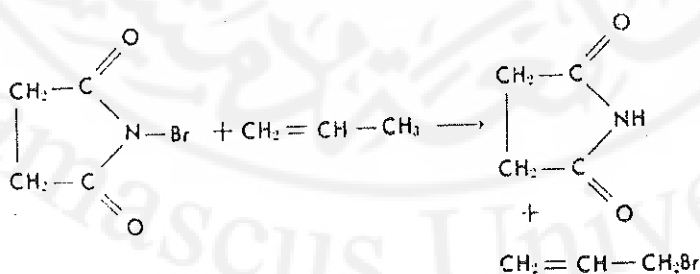
وهكذا فإن الضوء الأزرق ذا طول الموجة 400 ميلي ميكرون يستطيع تقديم طاقة مقدارها 71,6 حرّة/مول ، بينما يستطيع الضوء فوق البنفسجي ذو طول الموجة 200 ميلي ميكرون تقديم طاقة مقدارها 143,2 حرّة/مول وهذه الطاقة كافية لتحطيم أي رابطة تشاركية عند امتصاصها لها . ولذلك فإن الإشعاع فوق البنفسجي يستعمل غالباً في مبادرة التفاعلات الجذرية السلسلية .

أما تفاعل البرومة الجذرية الحرّة فهو أقل سهولة من الكلورة . بما أن طاقة الرابطة H-Br هي 87 حرّة فقط فإن ( Br. ) يستطيع فقط مهاجمة الروابط C-H الضعيفة . وقد رأينا سابقاً أن الهجوم على المتان ماص للحرارة بمقدار 15 حرّة ، ومن جهة أخرى فإنه يمكن نزع هيدروجن التولوين بإجراء ناشر للحرارة ( انظر الجدول 12 - 1 ) .

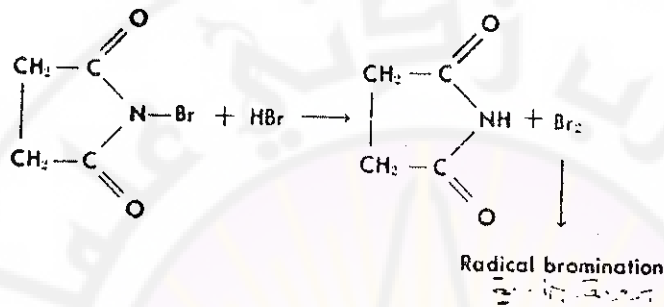


ويمكن مبادرة تفاعلات البرومة من هذا النوع عادة إما بواسطة الضوء أو التفكك الحراري ل فوق أكسيد أو لجزيئات غير مستقرة أخرى .

وبما أن جذر الأثيل مستقر مثل جذر البنزيل ، فإنه يمكن توقع إزاحة الهيدروجنات المجاورة للرابطة المزدوجة بالبروم في تفاعل البرومة السلسلية . غير أن الأوليفينات يمكن أن تضم البروم الى الرابطة المزدوجة في التفاعلات القطبية . ولمنع تفاعلات الضم القطبية للأوليفينات يستعمل عادة N - بروم سكسينيميد لتنشيط البلمرة الأليلية بواسطة الآلية الجذرة الحرّة .

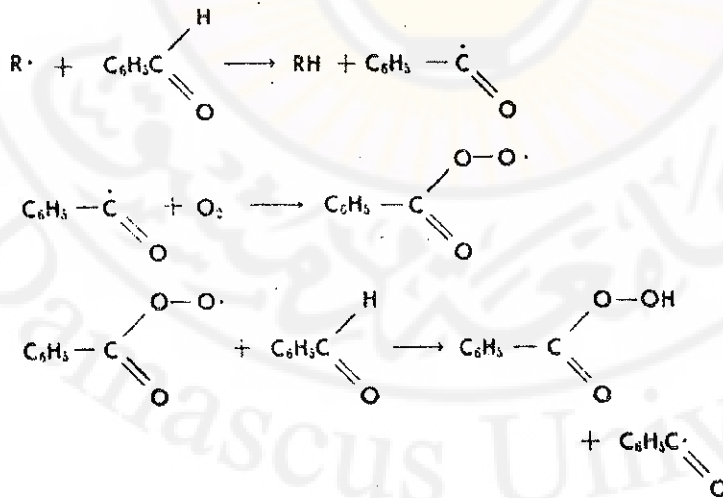


وعلى الرغم من أنه كان هناك اعتقاد بأن التفاعل يتضمن مساراً خاصاً فإنه أصبح واضحاً الآن أن تفاعل N-بروم سكسينيميد مع HBr المتشكل في تفاعل ثانوي يؤمن ببساطة تراكيز منخفضة من Br<sub>2</sub> • وتحت هذه الشروط يكون ضم البروم الى الرابطة المزدوجة بطيئاً • ويجري بدلاً من ذلك برومة جذرية حرة •

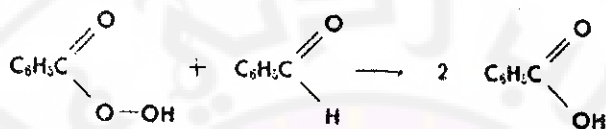


أما الهلجنة الجذرية الحرة بواسطة اليود فهي عموماً غير ممكنة لأن طاقة الرابطة HI هي 71 حرة/مول أقل من طاقة أي رابطة C-H •

يتضمن احتراق الفحوم الهيدروجينية تبادلاً جذرياً حراً سلسلياً بواسطة الأوكسيجن متبوعاً بتغيرات معقدة لاحقة • ويمكن توضيح المرحلة الأولى بتفاعل الأكسدة الذاتية autoxidation للبنزالدهيد (أي التفاعل مع الأوكسيجن الجزيئي) •



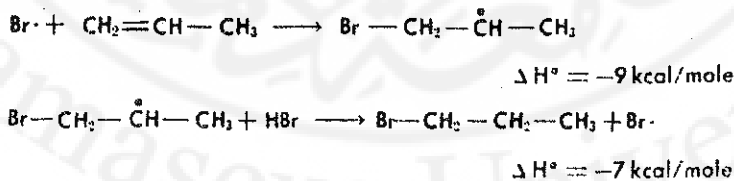
يزيح الجذر المتكون في مرحلة مبادرة ما الهيدروجن الألهيدي الفعال جداً (انظر الجدول 12 - 1) أما المرحلتان التاليتان فهنا مرحلة الانتشار السلسلي • إن منتج هذا التفاعل السلسلي هو فوق حمض البنزويك الذي يتفاعل مع البنزالدهيد في إجراء شاردي ليعطي حمض البنزوي •



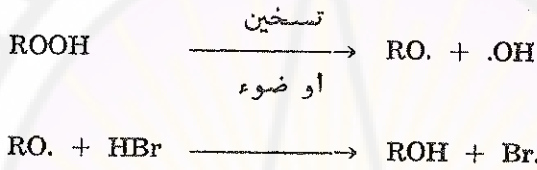
وعموماً تكون المرحلة التي ينضم فيها الجذر الى  $\text{O}_2$  مفضلة طاقياً ، إلا أنه في الخطوة الثانية من مرحلة الانتشار تتشكل رابطة ضعيفة نسبياً  $\text{ROO}-\text{H}$  (90 حرة) • وبناء على ذلك فإن الأكسدة الذاتية عند درجات الحرارة العادية تحدث بسهولة فقط مع الروابط  $\text{C}-\text{H}$  الفعالة نسبياً مثل الروابط الموجودة في الألهيدات أو الرابطة  $\text{C}-\text{H}$  المجاورة لأكسيجن اتيري • وكذلك فإن الهيدروجنات الأليلية حساسة أيضاً للأكسدة الذاتية ، وهذا أحد الأسباب الذي يجعل استرات الحموض الدهنية غير المشبعة تنزفخ في الهواء •

#### الضم Addition :

أكثر تفاعلات الضم الجذرية الحرة شهرة هو الضم الشاذ ل  $\text{HBr}$  الى الأوليفينات فمن أجل البروبيلن مثلاً تكون مراحل الانتشار السلسلي كما يلي :



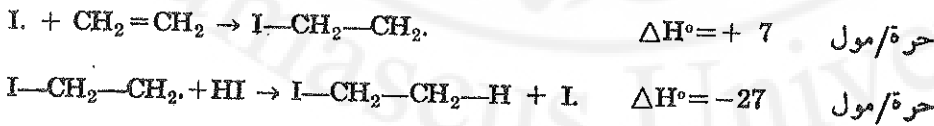
إن مجمل هذا التفاعل هو ضم عكس قاعدة مركوفنيكوف أي عكس التوجيه في الضم الشاردي الى الأوليفينات . ويكون التوجيه كما هو متوقع من أجل التفاعل الجذري السلسلي حيث ينضم البروم الى طرف الرابطة الأقل فراغية ليشكل في الوقت نفسه الجذر الأكثر ثباتاً . أما مرحلة المبادرة السلسلية فيمكن تحريضها بواسطة الضوء أو بالتفكك الحراري لمبادرات مثل فوق الأكاسيد . وفي الحقيقة فإن فوق الأكاسيد الموجودة في معظم العينات الأوليفينية نتيجة الأكسدة الذاتية تكون كافية عادة لمبادرة هذه التفاعلات السلسلية ، ولذلك يجب تنقية الأوليفينات بجذر إذا رُغب في تلافي حدوث الإجراء الجذري .



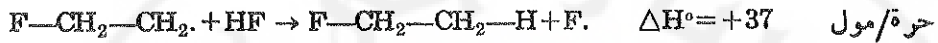
تتم مرحلة الانتهاء السلسلي بازدواج ذرات البروم مع نفسها أو مع الجذور الألكيلية أو بازدواج الجذور الألكيلية أو بعدم تناسيبتها *disproportionation* .

ومن المثير للاهتمام أنه لا يمكن حدوث تفاعل تحت هذه الشروط . فمن حيث المبدأ يستطيع جذر الألكيل أن ينضم الى جزيء أوليفيني آخر كما يحدث في بلمرة الأوليفينات . ولكن من الناحية العملية فإن وجود أي تراكيز معقولة من HBr تجعل هذا الأخير يصطاد جميع الجذور الألكيلية .

لم يتم حتى 1969 ضم HI أو FH الى أي أوليفين في إجراء جذري حر سلسلي . ولفهم ذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار التغيرات الطاقة المرتبطة بكل مرحلة انتشار سلسلي . فمن أجل ضم HI الى الاثيلين تكون التغيرات الطاقة كما يلي :

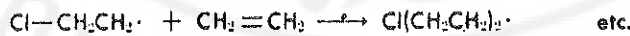


يلاحظ أن المرحلة الأولى غير مفضلة لأن الرابطة C-I ضعيفة ، غير أنه في حالة الأوليفينات المستبدلة التي يتشكل فيها جذر عالي الاستقرار فإن هذه المرحلة تصبح مفضلة . على الرغم من أن المرحلة الثانية ملائمة طاقياً فإنه عند وجود مرحلة بطيئة واحدة في مرحلة الانتشار السلسلي فإن هذه الأخيرة تصبح غير قادرة على منافسة مرحلة الانتهاء . أما في حالة HF فإن المرحلة البطيئة تكون الثانية .



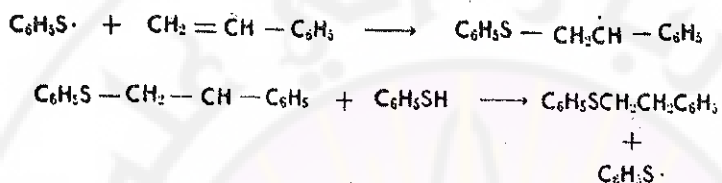
وقد أمكن الحصول على هذه القيمة من الجدول 12 - 1 من القوي الرابطة في الاتان و HF .

وعموماً فقد أخفق HCl في انضمامه الى الأوليفينات بإجراء جذري سلسلي . فضم ذرة الكلور الى الاثيلن ناشر للحرارة بمقدار 26 حره/مول ، إلا أن الجذر الناتج مع HCl غير مفضل بمقدار 5 حره/مول كما يبدو ذلك واضحاً من ملاحظة الطاقات الرابطة للاتان و HCl الواردة في الجدول 12 - 1 . فضم HCl البطيء في إجراء جذري يكون ممكناً مع بعض الأوليفينات ، إلا أن بطء المرحلة الثانية يعني أن تفاعل البلمرة يصبح في هذه الحالة منافساً لتفاعل الضم البسيط .



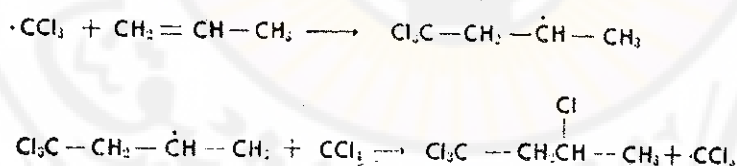
وهكذا تتشكل التلوميرات عند تسخين الاثيلين تحت الضغط مع HCl المائي باستعمال مادة مبادرة مثل فوق الأوكسيد .

تستطيع الثيولات بجميع أنواعها أن تنضم الى الروابط المزدوجة في تفاعلات جذرية حرة سلسلية فيتفاعل الثيوفنول مثلاً مع الاستيرين ليعطي منتج ضم بسيطاً .



إن هاتين المرحلتين ناشرتان للحرارة ، ولا تتشكل البوليمرات في هذه الحالة لأن مرحلة انتقال الهيدروجين تكون سريعة جداً .

يمكن للروابط كربون - كربون أن تتكون أيضاً في بعض تفاعلات الضم الجذرية الحرة . فرباعي كلور الكربون يستطيع الانضمام مثلاً الى البروبيلين بمرودود يصل الى 80 % .



تم مبادرة التفاعل بالتفكك الحراري لفوق أكسيد ثنائي البنزويل ، حيث تقوم جذور البنزوات بمهاجمة  $\text{CCl}_4$  لاتاج  $\text{OCCl}_3$  التي تقوم بدورها في بدء الإجراء السلسلي . تكون مرحلة الانتشار الأولي مفضلة لأن الرابطة كربون - كربون تحل محل الرابطة المزدوجة . وهذا يتغلب على حقيقة أن الجذر المتكون أقل ثباتاً



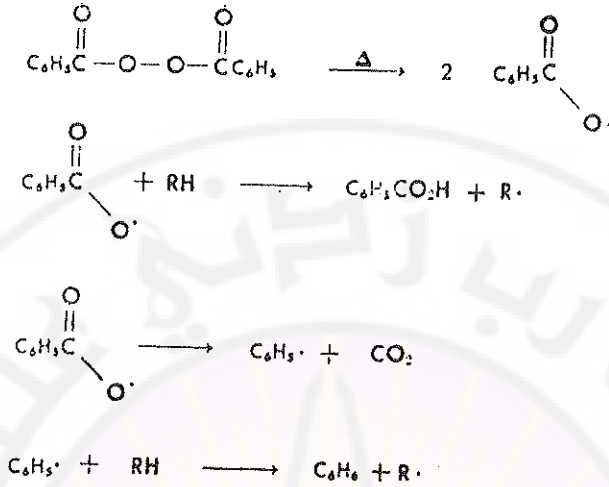
وفي كثير من هذه الحالات تتشكل كذلك التلومرات والبوليمرات القصيرة •

لقد لوحظت عدة خصائص يمكن تعميمها على جميع هذه الآليات • فبعد مراحل المبادرة التي يمكن أن تحدث بطرائق متعددة تعتمد على طبيعة التفاعل المدروس تأتي مرحلتا الانتشار السلسلي والمؤلفتان من (1) الضم الى الرابطة المزدوجة (2) التبادل الجذري الحر • وعلى العكس فان البلمرة تتألف من سلسلة من تفاعلات الضم وهلجنة الفحوم الهدروجنية المؤلفة من سلسلة من تفاعلات التبادل المتناوبة • وهناك نقطة هامة أخرى وهي أن الضم يحدث ، بصورة عامة ، الى الروابط المزدوجة من الطرف الأقل إعاقة فراغية كما أن التبادل الجذري يتضمن الهجوم على الذرات غير المعاقة كالهيدروجن أو الهالوجن الموجودة خارج الجزيء أكثر من حدوث الهجوم على ذرة الكربون الموجودة داخل الجزيء • إن المتطلبات اللازمة لجعل مراحل الانتشار السلسلي سريعة لا يعني أنها يجب أن تكون ناشرة للحرارة فحسب بل يجب أن لا يكون هناك أيضاً حواجز طاقة جديدة يلزم التغلب عليها •

#### تفاعلات التفكك واعادات الترتيب الجذرية الحرة

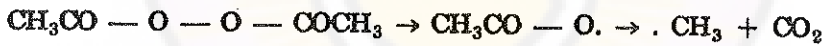
Free radical decompositions and rearrangements :

اقتصرت المناقشة حتى الآن على الطرائق التي يمكن أن تهاجم بها الجذور الحرة جزيئات أخرى • ولكن توجد بعض الحالات التي تكون فيها التفاعلات ضمن الجزيئية هامة • فعلى سبيل المثال أشرنا مراراً الى استخدام فوق أكسيد البنزويل كمادة مبادرة والى دوره الذي يقوم على تأمين جذور البنزوات • وهذا يمثل في الحقيقة جزءاً من القصة • فتفكك فوق أكسيد البنزويل بتسخينه في حلقي الهكسان يقدم كلاً من حمض البنزويك والبنزن معاً إضافة الى عدد من المنتجات الأخرى المشتقة من جذري البنزوات والفضيل •

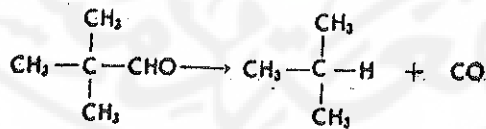


وكما هو متوقع يشكل ثنائي أكسيد الكربون حيث أن جذر البنزوات يفقد كربوكسيله ليشكل جذر الفينيل •

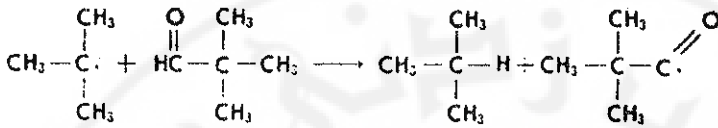
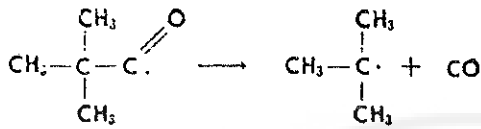
وبصورة مشابهة يتفكك فوق أكسيد الأستيل عند الدرجة 100 – 60° يعطي تحديداً جذور المثيل حيث يتفكك جذر الاستيات الوسطي قبل اصطياده •



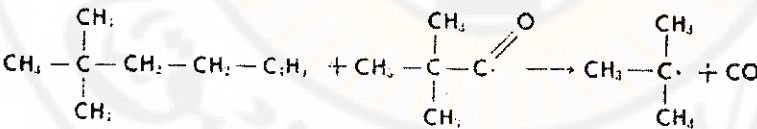
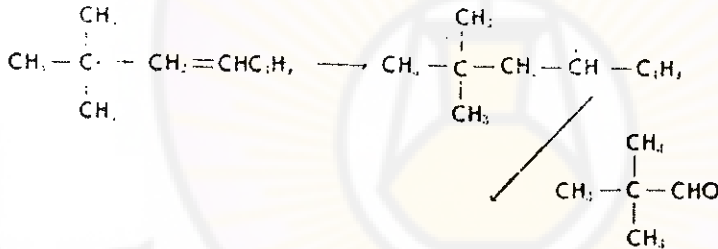
عند ترك ثلاثي متيل الاستيت ألدهيد عند درجة حرارة الغرفة يتفكك الى أول أكسيد الكربون وايزو البوتان •



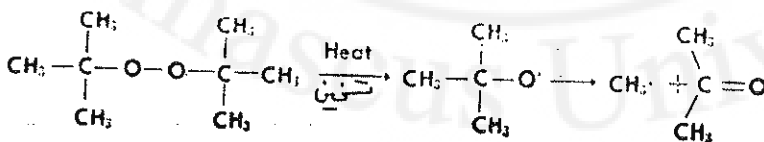
وهذا إجراء جذري حر سلسلي يعتقد أن مبادرته تتم بواسطة الآثار الضئيلة من فوق الأوكاسيد الموجودة في الألهيد •



وعلى الرغم من أن هذا التفاعل هو نوع كربونيل بسيط ، فإن العديد من جذور الأسيل تفقد CO عند تسخينها ، ومثل تفاعلات نوع الكربونيل هذه تمتد طرقاً هامة في توليد جذور الألكيل . فتسخين ثلاثي متيل الأسيت ألدهيد مع الهكسن - 1 مثلاً يؤدي الى 2,2 - ثنائي متيل أوكتان بمرودود جيد .

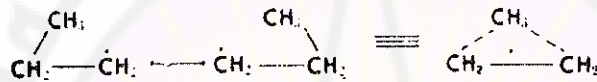


يحدث التشظي أيضاً عند تسخين فوق أكسيد ثنائي - ثالثي البوتيل . فجذر ثالثي البوتوكسي يخضع لبعض التحطم ليعطي استوناً وجذر المتيل .

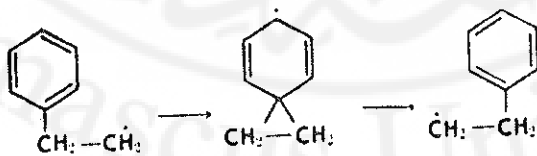


وهكذا إذا جرى هذا التفاعل بحضور المحلات التي يمكنها تقديم الهيدروجين إلى الجذر فإنه يتشكل كلا الفول ثلاثي البوتيلي والمتان .

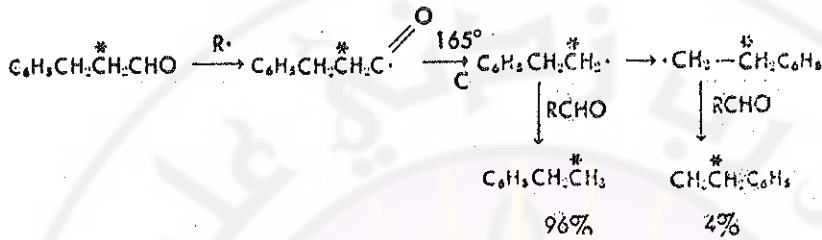
وأخيراً يجب المرور على ذكر إعادة الترتيب الجذرية الحرة وهي نادرة نسبياً . وعموماً لا يمكن لأحد ملاحظة انتقالات زمر الألكيل أو ذرات الهيدروجين في الجذور الحرة على عكس ما يحدث في الشرجيات الكربونومية بينما تكون هجرة زمر الفينيل شائعة . ففي هجرة زمرة المثيل ( غير المعروفة ) يجب أن يتشكل النوع الوسطي التالي :



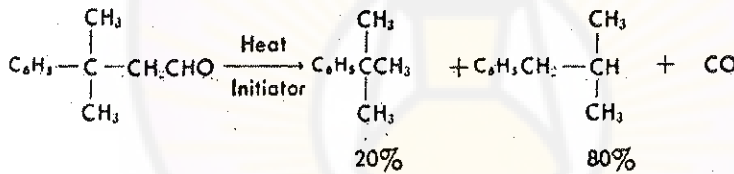
وهندسة هذا النوع تشبه هندسة المركبات الوسطية المتكونة في إعادة ترتيب الشرجيات الكربونومية . غير أنه من أجل الجذر توجد ثلاثة إلكترونات منتشرة على ثلاث ذرات كربون بينما يوجد في حالة إعادة ترتيب الشرجية الكربونومية إلكترونان فقط . ويصبح الوضع هنا مشابهاً للحالة التي جرت مناقشتها في الفصل الثاني حيث وجد أن شرجية حلقي البروبيل الحاوية إلكترونين — π — منتشرين على ثلاث ذرات كربونية تكون أكثر استقراراً من جذر حلقي البروبيل الحاوي ثلاثة إلكترونات — π . إن حسابات طاقة المركبات الوسطية في إعادة الترتيب الشرجية الكربونومية والجذرية وفق طريقة المحطات الجزيئية تدل كذلك على أن الحالة ذات الإلكترونات الثلاثة أقل تفضيلاً . من ناحية أخرى فإن هجرة الفينيل يمكن أن تحدث من خلال تكون جسر جذري دون الحاجة إلى وسطيات منقطة .



وقد تم التأكد من إعادة الترتيب هذه بالوسم بـ C14 ، إلا أن مردود المنتج المشتق من هجرة الفينيل كان 4 % فقط .



غير أن نزع كربونيل  $\beta$  — فنيل ايزوفالير ألدهيد يقدم مزيداً من فحوم هيدروجينية يتضمن منتجاً ناتجاً عن هجرة الفينيل بمردود قدره 80 % .





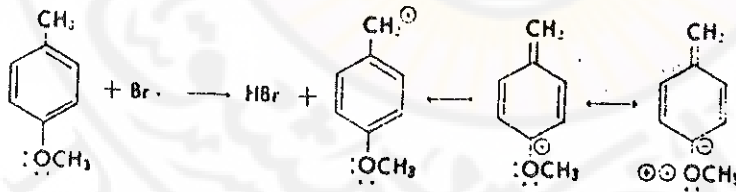
أحد الأمثلة الواضحة على ذلك وجد في البرومة الجذرية الحرة لزمرة المنيل في ضروب التولوين المستبدلة • ويتضمن الجدول 13 — 1 السرعات النسبية لبرومة هذه المركبات المحلولة في البنزن عند درجة الحرارة 80 ° •

### الجدول 13 — 1

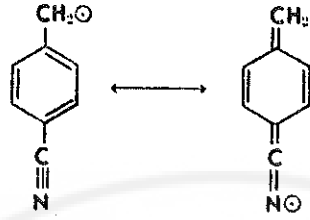
السرعة النسبية للبرومة الجذرية الحرة لضروب التولوين المستبدلة

المستبدل Substituent	السرعة النسبية Relative Rate	$\sigma$
None	1.00	0
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	9.00	-0.778
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	2.42	-0.256
<i>p</i> - <i>t</i> -Butyl	2.47	-0.311
<i>p</i> -Cl	0.73	+0.405
<i>m</i> -Br	0.22	+0.114
<i>p</i> -CN	0.12	+0.659

وليس غريباً أن تنشط زمرة بارا — متوكسي مركب التولوين تجاه انتزاع الهيدروجين، إذ أن الجذر الناتج يملك ثباتاً إضافياً بسبب الصنيع الطينية التي يشارك فيها الأكسجين •

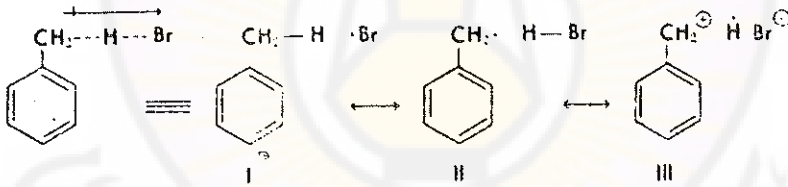


وبصورة مشابهة فإن *p* — متيل يثبت الجذر الناتج ، وبالتالي فإنه يثبت الحالة الانتقالية الى درجة يجعلها مشابهة للمنتج • إلا أن زمرة *p* — سيانو تخمل التولوين على الرغم من أنها تستطيع الترافق مع الجذر •



أضف الى ذلك أن المتبادل ميتا - بروم يخمل التولوين أيضاً بقوة • ولا يسكن تفسير هذه النتيجة في ضوء ثبات الجذر الناتج لأن هذا الثبات يجب أن لا يتوقف على المتبادل غير القادر على المشاركة في الترافق •

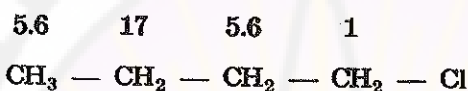
وعلى ما يبدو فان التفاعل يكون مفضلاً بفعل الزمر التي تثبت الشحنة الموجبة (أي الزمر التي تملك قيمة سالبة لـ  $(\sigma^+)$  ) ، وعلى العكس فانه يصبح بطيئاً بفعل الزمر التي لا تثبت الشحنة الموجبة ويمكن تفسير هذا التأثير القطبي إذا تأمل المرء الحالة الانتقالية لمرحلة نزع الهيدروجين •



حالما تبدأ ذرة البروم بالارتباط الى الهيدروجين يظهر نوع تكون فيه الالكترونات الثلاثة موزعة على رابطتين جزئيتين تشاهدان في المخطط على هيئة خطوط منقطه • ويمكن تمثيل هذا النوع أيضاً كهجين لثلاث صيغ طينية : في الأولى ( I ) توجد رابطة طويلة كربون - هيدروجين ، وفي الثانية ( II ) توجد بدلاً عنها رابطة طويلة بروم - هيدروجين ، أما الثالثة ( III ) فهي صيغة شاردية • وبما أن البروم أكثر كهربية من الكربون فانه يحصل انزياح الكترونات من اليسار

الى اليمين بحيث يكتسب الكربون شحنة موجبة جزئية بينما يكتسب البروم شحنة سالبة جزئية . في المدى الذي تكون فيه الحالة الانتقالية مشابهة للصيغة الطينية ( II ) فان جميع التبادلات المترافقة تساعد على عملية التبادل . أما في المدى الذي تكون فيه الحالة الانتقالية مشابهة للصيغة ( III ) فان التأثيرات القطبية تلعب دوراً في تفاعل التبادل هذا .

لوحظ تأثير قطبي مشابه في كلورة كلور نظامي البوتيل باستخدام الضوء كمبادر . وقد أشير الى الفعاليات النسبية لذرات الهيدروجين على ذرات الكربون الأربع كما يلي :



وكما هو متوقع فان الهيدروجين الأولي أقل فعالية من الهيدروجين الثانوي العادي ، ولكن يلاحظ بين ذرات الكربون الثلاث الثانوية حدوث تناقص شديد في الفعالية عند الانتقال من اليسار الى اليمين . وهذا يعكس التأثير التحريضي للتبادل الكلوري الذي ينقص ثبات الحالة الانتقالية الحاوية ذرة كربون مشحونة إيجاباً .

عند كلورة حمض البرويونيك بواسطة  $\text{Cl}_2$  واستخدام الضوء كمبادر يظهر التأثير القطبي أيضاً ، فالهيدروجينات الأكثر فعالية تكون عند ذرة الكربون الأولية بغض النظر عن أن الجذر الثانوي يمكن أن يستقر بالترافق مع الزمرة الكربونيلية ، ويرى على الصيغة الواردة أدناه النسبة المئوية للتبادل في كل من الموضعين كما ترى الفعالية النسبية لذرات الهيدروجين في هذين الموضعين . عند إجراء حساب الفعالية النسبية أخذ بعين الاعتبار أن عدد الهيدروجينات المتيلية ثلاثة ، أما عدد الهيدروجينات المتيلينية فهو اثنان :

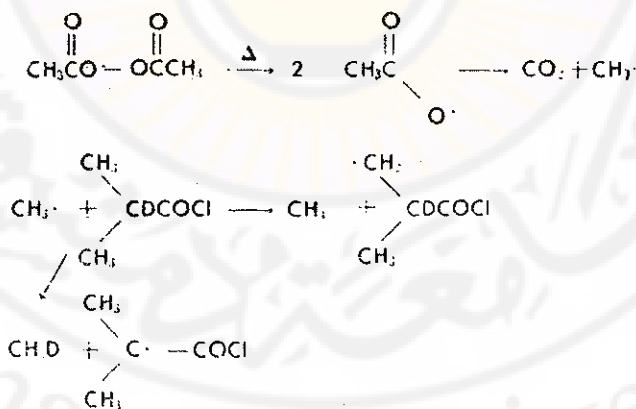


إن التأثير القطبي هو بدون شك واحد من عدة عوامل تؤثر في التبادل الجذري ، وفي بعض الحالات يمكن أن يتغلب على العوامل الأخرى ، فعند كلورة كلور ايزو البيوتيريل فإن نسبة التبادل عند الموضع  $\alpha$  بالنسبة للزمرة الكربونيلية تصل الى % 20 ، فإذا أخذنا بعين الاعتبار وجود ست ذرات هيدروجينية وذرة هيدروجينية ثالثة واحدة يظهر لنا أن ذرة الهيدروجين الثالثة تكون فعلاً أكثر فعالية :



في هذه الحالة يكون العامل المسيطر الثبات الطيني الكبير للجذر الثالثي .

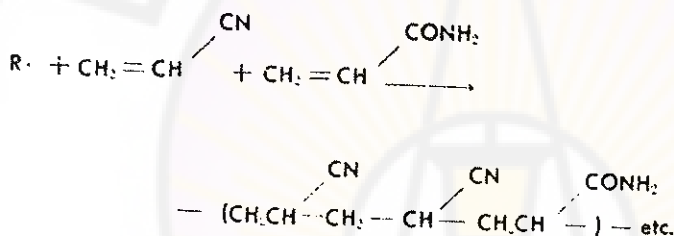
تتوقف أهمية العامل القطبي أيضاً على كهربية الجذر المهاجم . فعند معالجة كلور ايزو البيوتيريل الموسوم بالديتريوم مع جذور المثيل المتولدة من تفكك فوق أكسيد ثنائي الاستيل وجد أن الهيدروجين الثالثي أكثر فعالية من أي هيدروجين أولي بـ 12,4 مرة .



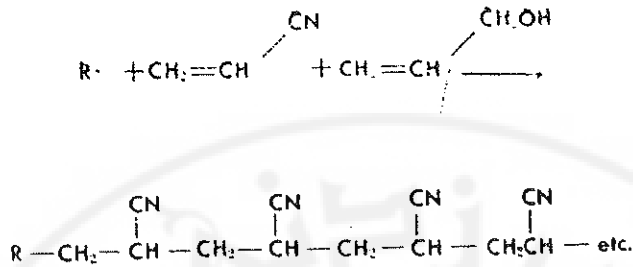
يمكن تعيين الفعاليات النسبية تجريبياً من حساب محتوى الديتريوم في المتان

الناتج . وفي هذه الحالة لا تلمب التأثيرات القطبية دوراً لأن لجذر المتيل المهاجم  
كهرسلبية الجذر الناتج نفسها .

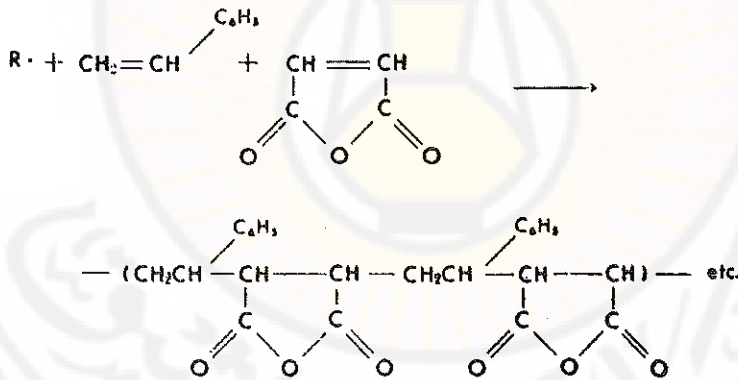
من أكثر مظاهر التأثيرات القطبية في التفاعلات الجذرية إثارة للاهتمام وجدت  
في البلمرة التشاركية . فلو أجريت مبادرة البلمرة الجذرية في مزيج من مونومرين  
مختلفين مثل الأكريلونتريل والأكريل أميد ، فإنه ينتج بوليمر مختلط يسمى البوليمر  
التشاركي Copolymer وتكون فيه الوحدتان المونومرتان موزعتين بصورة  
عشوائية .



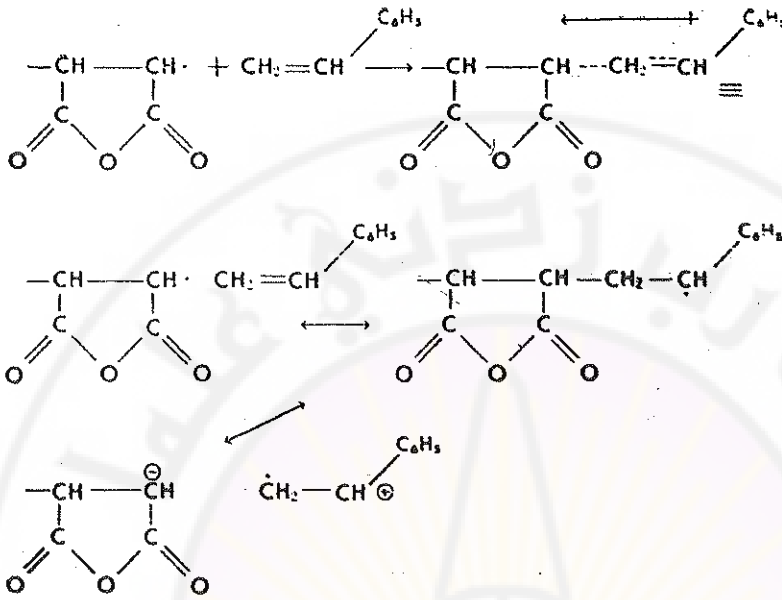
وهذا ليس غريباً طالما أنه عند ضم المونومر الى السلسلة يتكون جذر جديد  
يهاجم بدوره أي جزيء مونومري آخر . وفي هذه الحالة تكون فعاليتها متشابهة  
تقريباً بحيث أنها تنضم بشكل أكثر أو أقل عشوائية . ومن ناحية أخرى إذا كانت  
المونومرات مختلفة اختلافاً كبيراً من حيث فعاليتها ، أي إذا كان الأكريلونتريل مثلاً  
فعالاً جداً وكان الغول الأليلي أقل فعالية منه بدرجة كبيرة ، فإن المونومر الأكثر  
فعالية يتفاعل أولاً ، أما المونومر الأقل فعالية فسوف يدخل في سلسلة البوليمر  
التشاركي بصورة نادرة الى أن يستهلك المونومر الفعال بأكمله . ويمكن توقع مثل  
هذه النتائج إذا تجاهلنا العامل القطبي . وهذه النتائج هي التي غالباً ما تلاحظ .



غير أنه عندما يتبلر الاستيرين مع بلا ماء حمض المالثيك بلمرة تشاركية فقد وجد أن فعالية المونومر تجاه السلسلة الجذرية المتنامية تتوقف على طبيعة نهاية السلسلة .



فبعد ضم الوحدة الاستيرينية يظهر ميل شديد لضم جزيء من لا ماء حمض المالثيك ، وبعد ضم لا ماء حمض المالثيك تميل النهاية الجديدة ميلاً شديداً لضم جزيء جديد من الاستيرين .

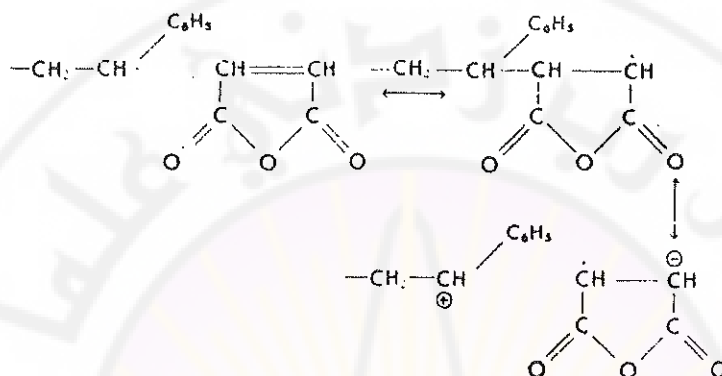


وتكون النتيجة تشكل بوليمر حاوِ الوحداتين المونوميريين بشكل متناوب أقل أو أكثر نظامية .

يعزى التأثير التناوبي *alternating effect* الى العوامل القطبية في الحالة الانتقالية لتفاعل الضم . عندما تحمل نهاية السلسلة جذر المائل ، فان الضم الى الاستيرين يتضمن حالة انتقالية تستطيع الصيغة الطينية فيها تقديم مساهمة قيمة .

إن الرابطة الجديدة في الحالة الانتقالية لاتزال طويلة كفاية بينما تكون الرابطة المزدوجة في الاستيريل غير منفصمة تماماً . يحدث انتقال الالكترونات نحو اليسار أي نحو زمرة الكربونيل شديدة الجذب للالكترونات حيث تقوم الحلقة البنزنية بالمساعدة على تثبيت الشحنة الموجبة . عند ضم جزيء جديد من لا ماء حمض المائيك الى جذر المائل فانه لن يكون للصيغة الطينية الايونية الإضافية أهمية محسوسة ، لأن لا ماء حمض المائيك غير قادر على الاسهام في استقرار الشحنة

الموجة الجزئية غير أنه عندما تهاجم السلسلة الحاوية في نهايتها جذر الاستيريل لا ماء المالك فان الصيغة الطينية الشاردة تستطيع مرة أخرى أن تسهم إسهاماً محسوساً في استقرار الحالة الانتقالية .



يلاحظ أن الصيغ الطينية من هذا النوع تشبه البنى المرسومة في الفصل التاسع المستخدمة في شرح ثبات معقدات انتقال الشحنة .

يلاحظ التأثير المتناوب كثيراً عند البلورة التشاركية لمونومرين مختلفين اختلافاً كبيراً في قطبيتهما . وهذه الأثلة تشير الى أنه عند المعالجة البسيطة للفعالية في ضوء الطاقات الرابطة والعوامل الفراغية كما تم في الفصل الثاني عشر . فانه يجب الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات القطبية التي يمكن أن تلعب دوراً في العديد من التفاعلات الجذرية .



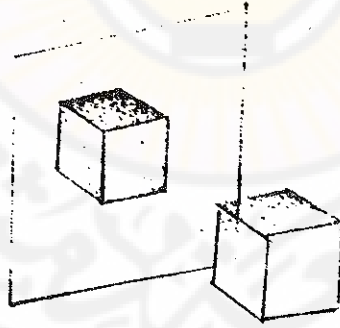
## الفصل الرابع عشر

### الكيمياء الفراغية

#### STEREOCHEMISTRY

14 - 1 تناظر واللاتناظر Symmetry and Dissymmetry :

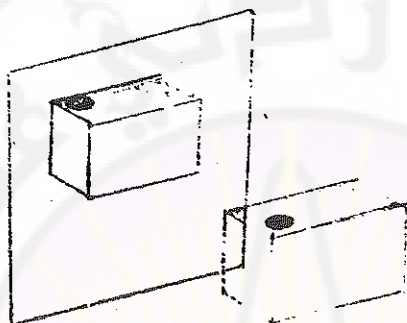
الكيمياء الفراغية ( الكيمياء ثلاثية البعد ) تدرس خواص الجزيئات الناتجة عن اختلاف توزيع الزمر المكونة لها في الفراغ بالنسبة لبعضها . وبالتشابه مع جميع المواد ثلاثية البعد ، فان الجزيئات تكون إما متناظرة أو لامتناظرة ، وعندما تنطبق مادة ما على خيالها في المرآة يقال إنها متناظرة . فالمكعب مثلاً يستطيع أن ينطبق على خياله في المرآة ( الشكل 14 - 1 ) .



الشكل 14 - 1

المكعب ينمكس في المرآة - المكعب وخياله في المرآة متطابقان

أما المادة اللامتناظرة فلا تستطيع الانطباق على خيالها في المرآة . فالبقعة على الصندوق المتوازي المستطيلات في الشكل 14 - 2 تقع في موقع يجعل المادة لامتناظرة . على الرغم من أن الصندوق نفسه وخياله في المرآة يمكن أن ينطبقا فانه لا توجد طريقة يمكن بواسطتها تطبيق إحدى البقتين مباشرة فوق الأخرى .



الشكل 14 - 2

الصندوق ذو البقعة ينعكس في المرآة - الصندوق وخياله في المرآة لا ينطبقان

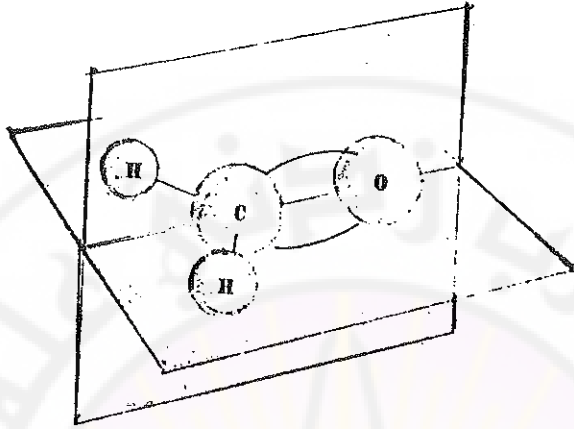
تتصف المواد اللامتناظرة بظاهرة اليدوية Chirality (اللاتطابق) . أكثر الأمثلة وضوحاً على المواد اليدوية هي اليدين نفسها . فلكل من اليدين البنية نفسها . وهما متخيلان غير منطبقين على بعضهما ويوصفان باليميني أو اليساري وذلك يتوقف على الترتيب المكاني للأصابع عندما ينظر الى اليدين من جانب معين . ومن الأمثلة الأخرى على اليدوية زوج القفازات حيث يكون أحدهما خيالا للآخر في المرآة ولا ينطبق عليه .

إن أشكال العديد من الجزيئات العضوية غير متناظرة ولها خاصية اليدوية . وقبل أن نعين المتطلبات البنوية للالتناظر لندرس تناظر بعض الجزيئات البسيطة .

#### عناصر التناظر Elements of symmetry :

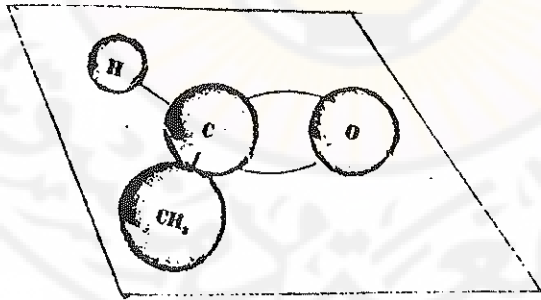
إن أبسط الملامح البنوية التي تجعل الجزيء متناظراً هو مستوى التناظر أو

مستوي المرآة • ومستوي التناظر يقسم الجزيء الى نصفين يكون أحدهما خيال  
 الآخر تماماً في المرآة • وللفورم ألدهيد مستويًا تناظر ( الشكل 14 - 3 ) •



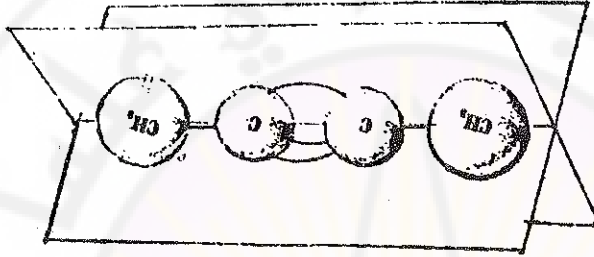
الشكل 14 - 3  
 مستويات التناظر في الفورم ألدهيد

ولألأسيت ألدهيد من جهة أخرى مستوي تناظر واحد ( الشكل 14 - 4 ) ،  
 حيث ان المستوي الذي يقطع الجزيء في اتجاه عمودي لا يؤدي الى متخيلين  
 متطابقين •



الشكل 14 - 4  
 مستوي التناظر في الالاسيت ألدهيد

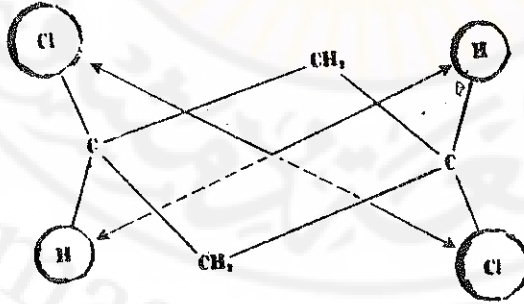
إن تناظر هذه الجزيئات تابع لذراتها ذات التهجين  $sp^2$  . وان الزوايا الرباطية لهذه الذرات هي  $120^\circ$  ويجب أن تقع جميع المتبادلات المرتبطة الى الذرات المثلية في المستوي نفسه . فان الزمر الوظيفية الحاوية رابطة مزدوجة كربون - كربون أو كربون - أوكسيجن ( الأوليفينات ، والكيثونات والألدهيدات ، الخ... ) لا يمكنها أن تعطي عدم تناظر للجزيء ، والشيء نفسه يقال عن الرابطة الثلاثية . يوضح الشكل 14 - 5 اثنين من مستويات التناظر في ثنائي متيل الاستيلين .



الشكل 14 - 5

مستويات التناظر في ثنائي متيل الاستيلين

يوجد عنصر آخر شائع من عناصر التناظر الجزيئي هو مركز التناظر . والمثال النموذجي على المركبات الحاوية مركز تناظر هو مفروق - 3,1 - ثنائي كلور حلقي البوتان . عندما يمدد خط من مركز الحلقة فإن أي متبادل يقطعه هذا الخط هو خيال الزمرة التي يقطعها الخط الممتد بصورة مساوية ولكن في الاتجاه المعاكس ( الشكل 14 - 6 ) . لاحظ أن للجزيء مستوي تناظر أيضاً .



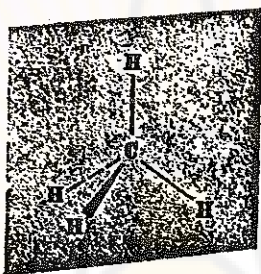
الشكل 14 - 6

مركز التناظر في مفروق ثنائي كلور حلقي البوتان

## الكربون اللامتناظر : The asymmetric carbon

إن أكثر شكل من أشكال اللامتناظر شيوعاً في المركبات العضوية كان مرتبطاً بذرة الكربون اللامتناظرة أو مركز اللامتناظر . تكون ذرة الكربون لامتناظرة عندما تكون مرتبطة بأربع متبادلات مختلفة . ولهم لماذا تجعل هذه الوحدة البنوية الجزيء لامتناظراً دعنا نفحص خواص التناظر للكربون رباعي الوجوه المرتبط بمتبادلات مختلفة .

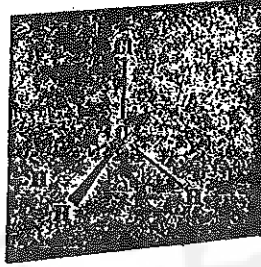
فإذا نظرنا الى ذرة الكربون المرتبطة بأربعة متبادلات متكافئة كجزيء المتان مثلاً ( الشكل 14 - 7 ) فاننا نجد أن لهذا الجزيء عدة مستويات تناظر .



الشكل 14 - 7  
مستوي تناظر في المتان

يقطع كل من هذه المستويات ذرة الكربون وذرتين هيدروجين متجاورتين . أما ذرتا الهيدروجين الباقيتان والروابط التي تربطهما بذرة الكربون فهي متخيلات لبعضها في المرآة .

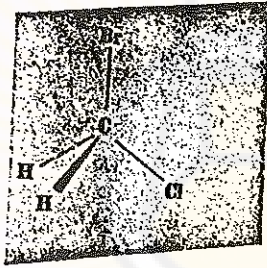
إذا استبدلت ذرة كلور باحدى ذرات الهيدروجين ( الشكل 14 - 8 ) فإننا نجد أن الجزيء لايزال متناظراً . فالمستوي الذي يقطع ذرة الكلور وذرة الكربون وأياً من ذرات الهيدروجين يقسم الجزيء الى نصفين أحدهما خيال للآخر في المرآة .



الشكل 14 - 8

مستوي تناظر في كلور المتان

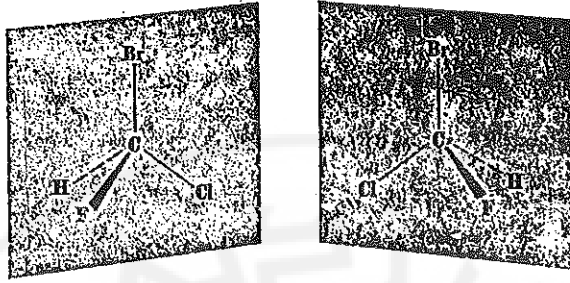
أما إذا استبدلت ذرتا هيدروجين كما في بروم كلور المتان (الشكل 14 - 9) فإنه يبقى للجزء الناتج مستوي تناظر .



الشكل 14 - 9

مستوي تناظر في بروم كلور المتان

وعلى العكس فإن جزيئاً مثل بروم كلور فلور المتان (الشكل 14 - 10) يحوي أربعة متبادلات مرتبطة الى ذرة كربون واحدة لا يوجد له أي عنصر من عناصر اللاتناظر وهو لذلك لامتناظر . وبناء على ذلك فإنه يوجد لهذا المركب مماكب تخاليبي ممكن لا يمكنه الانطباق عليه . تدعى المواد المتخالية من هذا النوع والحاوية مركز لاتناظر بالمتخاليات ( الالانتيومرات enantiomers ) أو المماكبات الضوئية .



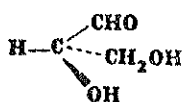
الشكل 14 - 10

خيالان غير متطابقين لجزيء لامتناظر

## 2 - 14 التماكب الضوئي Optical Isomerism :

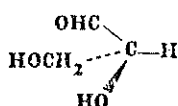
إن التأثير المتبادل للمتخيلات الضوئية (الانانتيومرات) مع محيط كيميائي أو فيزيائي متناظر يكون متشابهاً من جميع الوجوه. وهكذا فإن للمتخيلات الضوئية نقاط غليان وانصهار متشابهة، كما أن انحلاليتها في المحلات المتناظرة كالماء أو البنزين متشابهة، وكذلك فإن فعاليتها تجاه الجزيئات المتناظرة HCl و CO<sub>2</sub> تكون متشابهة. إن قفاز الأظفار ذا الاصبع الواحد (وهو شيء متناظر) يستخدم كمثال على سلوك المركبات العضوية المتناظرة: فهو يلائم اليد اليمنى أو اليسرى بصورة متكافئة. غير أن اليد اليسرى أو اليد اليمنى لا تتلاءمان بالسهولة نفسها مع القفاز اليساري (وهو شيء لا متناظر) وبالطريقة نفسها فإن الجزيء اليساري يتفاعل مع المحيط اللامتناظر بطريقة تختلف عن تفاعل متخيله. فالانزيمات مثلاً مواد لامتناظرة والعضويات الحية تملك تماكباً ضوئياً واحداً من كل من هذه الوسائط الحيوية. ولذلك فإن صيغة لامتناظرة واحدة من مادة لامتناظرة كالسكر مثلاً يمكنها الاستقلاب بفعل الانزيم المعطى، حيث أن هذه (اليد) فقط تستطيع أن تلائم الانزيم (القفاز).

الطريقة العادية لتمييز المتخيلات الضوئية هي اختلافها في سلوكها تجاه الضوء المستقطب فالضوء العادي يهتز في جميع المستويات العمودية على اتجاه سير شعاع الضوء . فعند مرور هذا الضوء من موشور نيكول أو أي مقطب آخر فإن الضوء الذي يهتز في واحد من هذه المستويات هو الذي يمر . فاذا مر الضوء المستقطب خلال أنبوب طوله معروف وحاور تركيزاً معروفاً من أحد المركبين المتخيلين فإن مستوي الاستقطاب يدور عدداً معيناً من الدرجات وعلى العكس من ذلك ، فإنه عندما يوضع محلول له التركيز نفسه من المتخيل الآخر فإن مستوي الاستقطاب يدور العدد نفسه من الدرجات ولكن في الاتجاه المعاكس . تدعى المواد التي تملك هذا التأثير في الضوء المستقطب بالمواد الفعالة ضوئياً *Optically active* ، ويعد عدد الدرجات التي يدورها مستوي الاستقطاب مقياساً للفعالية الضوئية . ويجري هذا القياس على جهاز يدعى جهاز الاستقطاب ، وزاوية الدوران هذه ثابتة من أجل مركب ما عند شروط معينة ( طول موجة الضوء وطول العينة وتركيز المتخيل ) . يطلق على المتخيلات التي تدير الضوء باتجاه عقارب الساعة بالنسبة للملاحظ المواجه لمصدر الضوء باليمينية التدوير *dextrorotary* وتسمى الماكبات ( *d* ) أو ( + ) ، أما المتخيلات التي تدير الضوء باتجاه عكس عقارب الساعة فتدعى باليسارية التدوير *levorotary* وتسمى الماكبات ( *l* ) أو ( - ) . فمثلاً صيغة *d* - الغليسريد الذي تدير الضوء بزاوية  $+ 8,7^\circ$  عندما يتم القياس باستخدام ضوء بخار الصوديوم الذي طول موجته 589 ميللي ميكرون . أما متخيله الضوئي *l* - الغليسريد فيدير الضوء بزاوية مقدارها  $- 8,7^\circ$  . أما الرمز المستخدم في الإشارة إلى الدوران الضوئي فهو  $[\alpha]_T$  حيث  $T$  درجة الحرارة ،  $\lambda$  طول موجة الضوء المستخدم و  $[\alpha]_\lambda$  هو الدوران الملاحظ مقسماً على طول أنبوب العينة بالديسيمترات مضروباً بتركيز العينة بالغمات / مل . وتدعى عبارة قوة التدوير بالدوران النوعي *specific rotation* .



(+)-glyceraldehyde

$$[\alpha]_D^{20} = +8.7^\circ$$



(-)-glyceraldehyde

$$[\alpha]_D^{20} = -8.7^\circ$$

(+) - غليسرالدهيد

$$[\alpha]_D^{20} = +8.7^\circ$$

D

(-) - غليسرالدهيد

$$[\alpha]_D^{20} = -8.7^\circ$$

D

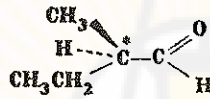
ليس للمزيج المؤلف من متخيلين متساويي الجزيئية أي تأثير محسوس في مستوى الضوء المستقطب وذلك لأن المتخيلين يديران الضوء بشكل متساوٍ ولكن في اتجاهين متعاكسين . وهذا النوع من المزائج الحاوية متخيلين ضوئيين بنسبة ١ : ١ يدعى المزيج الراسيمي أو الرسيم . عندما يصطنع مركب حاور مركزاً لامتناهياً من مواد متناظرة فإنه تتشكل غالباً كميات متساوية من المتخيلين .

### التشكيل Configuration :

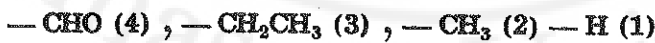
بما أن الجزيء الحاوي ذرة كربون لامتناهية يمتاز باليدوية ( اللاتطابق ) ، فيجب أن تكون لدينا طريقة لتعيين ما إذا كان المتخيل المدروس يمينياً أو يسارياً ومن أجل ذلك نحتاج إلى اصطلاح لوصف الترتيب الفراغي للزمر في الجزيء عندما ينظر إليه من جهة معينة . فإذا استخدمنا التشابه مع يدي الانسان مرة أخرى نستطيع وصف لاتطابق أي يد إذا اصطلاح على أن جميع الأيدي يجب أن ينظر إليها من ظهرها . فعند النظر من هذا الاتجاه وعندما يكون الإبهام إلى اليسار والخنصر إلى اليمين نقول إننا ننظر إلى اليد اليمنى . أما إذا راقبنا الترتيب المعاكس نقول إننا ننظر إلى اليد اليسرى . إن الترتيب الفراغي الخاص من أجل أي يد ( أو أي جزيء لامتناهية ) عند النظر إليها طبقاً لاصطلاح معين يدعى بالتشكيل المطلق

. absolute configuration

لقد اقترح عدد من الطرائق لتسمية التشكيل المطلق للمركبات الفعالة ضوئياً ، وأكثر هذه التسميات شيوعاً التسمية النمطية ( rectus ) R ، ( Sinister ) S والتي يطلق عليها تسمية ( كاهن - اينغولد - بيرلوج ) . ووفقاً لهذه التسمية ترتب المتبادلات الأربعة المرتبطة بذرة الكربون اللامتناظرة في الجزيء اللامتناظر وفقاً لتناقص أعدادها الذرية . وهكذا ففي المثال السابق الذي مر ذكره وهو بروم كلور فلور المتان يكون ترتيب الزمر كالتالي : البروم (4) ، الكلور (3) ، الفلور (2) ، الهيدروجين (1) حيث يشير الرقم (4) الى الزمرة ذات العدد الذري الأعلى بينما يشير الرقم (1) الى الزمرة ذات العدد الذري الأخفض . وعندما ترتبط ذرتان أو أكثر مباشرة مع الكربون اللامتناظر ويكون لهما العدد الذري نفسه كما في 2 - متيل بيوتر ألدهيد .

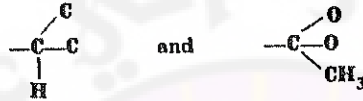


فان ترتيب الأفضلية يتعين بتفحص الذرات المرتبطة بكل من المتبادلات المتشابهة . ففي 2 - متيل بيوتر ألدهيد يكون لذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون اللامتناظرة ( C\* ) العدد الذري 1 ، إلا أن المتبادلات الثلاث الأخرى هي متبادلات كربونية ولا يمكننا التمييز فيما بينها على أساس الأعداد الذرية للذرات المرتبطة مباشرة بمركز اللاتناظر . فاذا نظرنا الى الصف التالي من الذرات نرى أن كربون الألدهيد مرتبط الى أوكسيجن ( العدد الذري 8 ) وزمرة المتيل مرتبطة الى كربون المتيل ( العدد الذري 6 ) وزمرة المتيل مرتبطة الى ذرة الى هيدروجين ( العدد الذري 1 ) وهكذا فإن ترتيب الزمر حسب أفضليتها في هذا المركب يجب أن يكون :



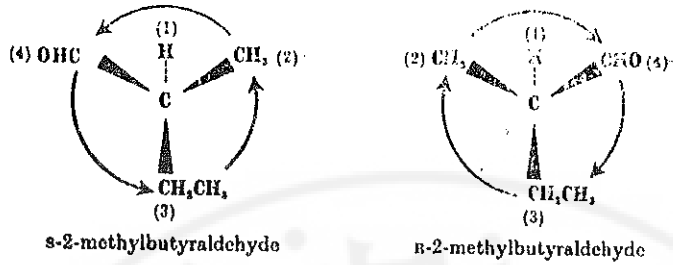
أما الصفان الثالث أو الرابع أو ... الخ من الذرات الموجودة في الزمر المرتبطة

الى ذرة الكربون اللامتناظرة فيمكن تحليلها بالطريقة نفسها حيثما يكون ذلك ضرورياً . وأخيراً توجد قاعدة إضافية هامة يجب أخذها بعين الاعتبار . فأي زمرة حاوية رابطة مزدوجة تعامل كما لو كانت مجموعة من عدد مكافئ من الروابط الأحادية . وهكذا فالزمرة  $\text{CH}=\text{CH}_2$  و  $\text{COCH}_3$  ينظر إليها على الترتيب .



لكي نعين التشكيل R أو S لأحد متخائلي مركب لامتناظر يجب أن ننظر الى المتخايل من اتجاه معين . فاذا أخذنا المتخايلين الضوئيين لـ 2 - متيل البيوتر ألدهيد كمثال للدراسة ( انظر الشكل 14 - 11 ) ننظر الى النماذج ثلاثية البعد لكلا المركبين على طول محور الرابطة التي تصل ذرة الكربون اللامتناظرة الى الذرة ذات العدد الذري الأخفض ومن جانب الجزيء المعاكس لتلك الذرة . أما الزمر الثلاث الباقية ، فانها تبدو عندئذ كقضبان المعجلة . فاذا رتبت هذه الزمر في اتجاه عقارب الساعة من الزمرة ذات العدد الذري الأعلى الى الزمرة ذات العدد الذري الأخفض فاننا نقول إن للمركب التشكيل R . أما إذا كان تناقص الترتيب في اتجاه معاكس لعقارب الساعة قيل عندها إن للجزيء تشكيلاً من نوع S .

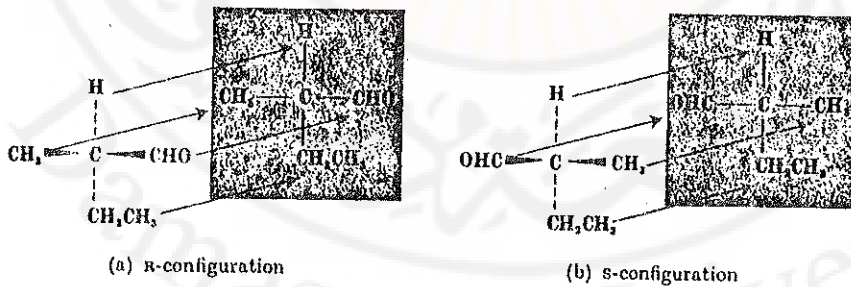
إن نمط التسمية ( R و S ) المستعمل في تسمية التشكيل المطلق هو مجرد تسمية يجب أن لا يعتقد بأنها تتعلق بإشارة الفعالية الضوئية ومطالها فمثلاً المركب الذي تشكيله R يمكن أن يكون يميني التدوير أو يساري التدوير .



الشكل 14 — 11  
امثلة على نمط التسمية R و S

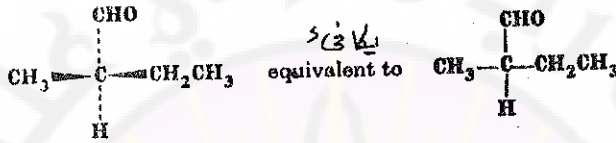
مساقط فيشر Fischer Projections :

كانت إحدى المشكلات التي برزت عند محاولة وصف التشاكيل أو تعيين اللاتطابق فيها هي صعوبة تمثيل البنى ثلاثية البعد على سطح ذي بعدين . وللتغلب على هذه الصعوبة اقترحت ما أطلق عليها مساقط فيشر : ترسم بنية ذرة الكربون اللامتناظرة وفق التوجيه الموصوف ثم تسقط بعد ذلك على مستو . يوضع الكربون اللامتناظر في التوجيه الموصوف بصورة يكون فيها متبادلان في وضع أفقي ويبرزان باتجاه الناظر ( أي الى أمام مستوي الورقة ) ، أما المتبادلان الآخران فيرسمان بشكل شاقولي ويتجهان بعيداً عن الناظر ( أي الى خلف مستوي الورقة ) . وهكذا يمكننا رسم التشكيلين R و S للمركب 2 - ميثيل بيوتر ألدهيد بالطريقة الظاهرة في النصفين اليساريين ( a ) و ( b ) من الشكل ( 14 - 12 ) . أما إذا أسقطنا الآن هذه الأشكال على مستوي الورقة فاننا نحصل على التمثيل ثنائي البعد التي يظهر في النصفين اليمينيين من الشكل ( 14 - 12 ) .



الشكل 14 — 12  
صيغ مساقط فيشر

وللاقتقال من التمثيلات المستوية الى البنى ثلاثية البعد نسحب الزمرتين الأفقيتين الى أمام مستوي الورقة أما الزمرتان الشاقوليتان فتدفعان الى خلف مستوي الورقة . ويمكن أيضاً تمثيل المتخايل المعطى بمساقط فيشر أخرى . وهكذا يمكن توجيه R — 2 — متيل البيوتر ألدهيد بالطريقة الظاهرة في يسار الشكل 13 — 14 والتي تفود الى مسقط فيشر الظاهر في يمين الشكل .



الشكل 14 — 13

اصطلاحات مساقط فيشر

إن المشكلة التي برزت الآن هي محاولة تقرير ما إذا كانت مساقط فيشر للمركب R — 2 — متيل البيوتر ألدهيد الظاهر في الشكلين 14 — 12 و 14 — 13 تمثل حقيقة المتخايل نفسه . ويمكن تحقيق ذلك بتبديل زوجي المتبادلات مرحلة بعد مرحلة لتحويل أحد التمثيلين الى الآخر . فاذا كان عدد التبديلات زوجياً فإن المسقطين يمثلان التشكيل نفسه .



الشكل 14 — 14

دوران مساقط صيغ فيشر بزواية 180°

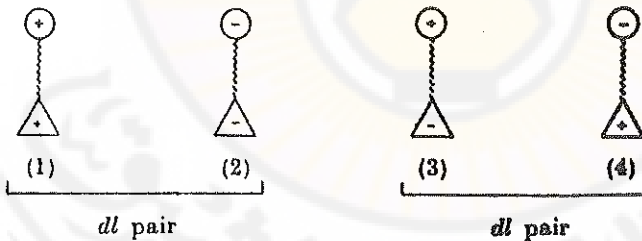
والشكل 14 — 14 مثال على ذلك ، فاذا غيرنا زمرتي المتيل والاتيل في أحد المسقطين ، ثم غيرنا زمرتي الهيدروجن والألدهيد نحصل على المسقط الثاني . بما

أن الخطوتين ضروريتان فإن المسقطين يجب أن يمثل المتخايل نفسه • أما إذا كان عدد التغيرات فردياً ( كأن نبدل مثلاً موضعي زمري المتيل والهيدروجن فقط ) فإن التشكيل يتحول الى متخايله •

توجد طريقة أخرى لمقارنة مساقط فيشر في بعض الحالات وهي تدويرها زاوية مقدارها  $180^\circ$  في مستوي الورقة ثم نضع أحدهما على الآخر ورؤية ما إذا كانا متوافقين أم لا • فإذا كانا كذلك فمن الضروري أن يمثل المسقطان المتخايل نفسه • غير أنه من الهام تذكر أن هذه التقنية محدودة وأن الدوران زاوية مقدارها  $90^\circ$  في مستوي الورقة غير مسموح به لأن ذلك يؤدي الى انقلاب التشكيل •

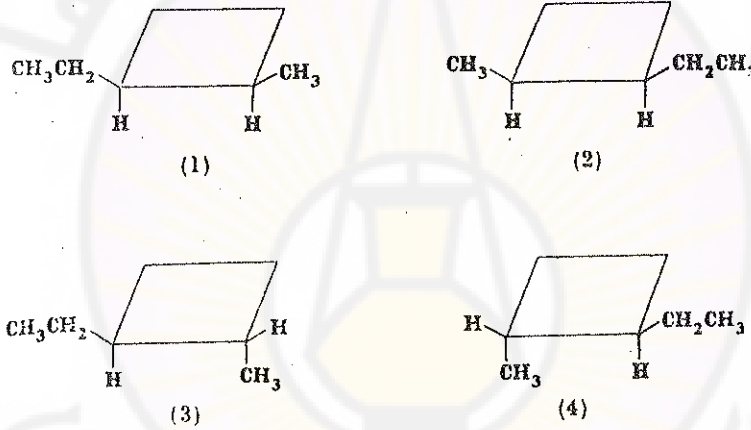
### مراكز اللامتناظر المتعددة Multiple asymmetric centers :

يمكن أن يكون في الجزيئات أكثر من مركز لاتناظر واحد ، ومع ازدياد عدد ذرات الكربون اللامتناظرة يزداد عدد المماكبات الضوئية الممكنة بشكل أسّي • وهكذا فإن لمركب ما يحوي  $n$  مركزاً مختلفاً من مراكز اللاتناظر  $2^n$  مماكبات ضوئية • وفيما يلي تمثيل يوضح هذه العلاقة في الحالة التي يكون فيها  $n = 2$  :



يمكن ملاحظة أنه يوجد أربعة استبدالات • يعد الماكبان 1 و 2 متخايلين أحدهما خيال للآخر في المرآة وكذلك الماكبان 3 و 4 • وبكلمات أخرى فإن 1 و 2 و 3 و 4 هي متخايلات ولها عدا تأثيرها في الضوء المستقطب خاصيات كيميائية وفيزيائية متشابهة • ولكن لاحظ أن 1 و 3 مثلاً ليسا متخايلين وهي في الحقيقة

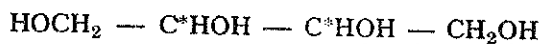
مركبات تستاز بنقاط انصهار وقابلية انحلال وفعاليات كيميائية مختلفة ... الخ .  
يدعى الماكبان الضوئيان الحاويان مراكز لاتناظر متعددة واللذان لا يعدان متخيلين  
( خيالات في المرآة ) بالدياستريومرات diastereomers . بما أن للدياستيريات  
خاصيات فيزيائية مختلفة فيمكن فصلها بتقنيات مثل البلورة والفصل  
الكروماتوغرافي . فمثلاً يمكن فصل المزيج المؤلف من أربعة مأكبات ضوئية الى  
زوجين ( 1 و 2 ) و ( 3 و 4 ) . يمكن توضيح مفهوم الدياتريومرات بدراسة ذلك  
في المركبات الحلقية . يوجد ل 1 - اتيل - 2 - مثيل حلقي البوتان أربعة مأكبات  
ضوئية .



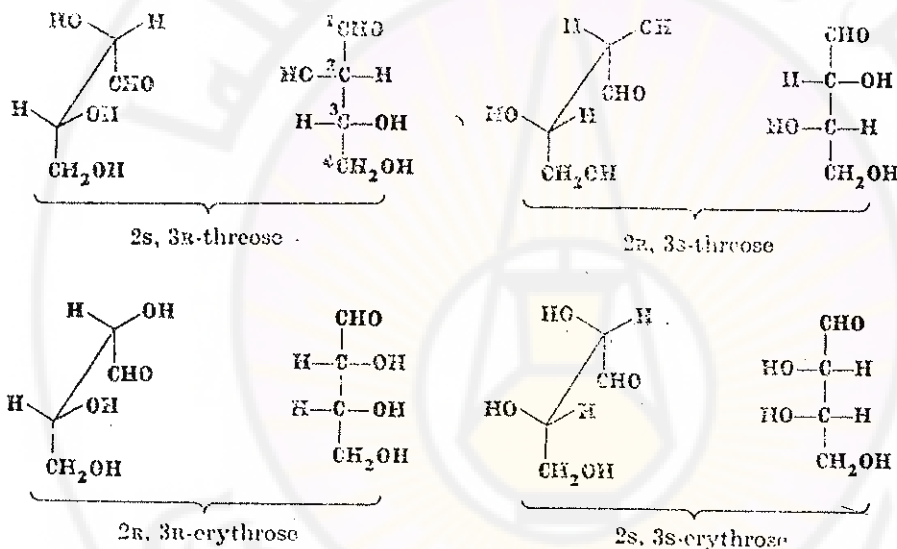
من الواضح أن البنيتين 1 و 2 متخيلان ليسا متطابقين . والشيء نفسه يقال  
عن 3 و 4 . يدعى المركبان 1 و 2 بالمقرونين Cis لتتميزهما عن الماكبين الدياتريين  
3 و 4 المقرونين trans ، ان خاصيات الماكبين d l المقرونين والماكبين d l المقرونين  
للمركب 1 - اتيل - 2 - مثيل حلقي البوتان مختلفة عن بعضها ويمكن فصل زوجي  
المأكبات d l عن بعضهما .

لندرس الآن جملة لا حلقية وهي سكر حاوٍ مركزين لامتناظرين مختلفين .

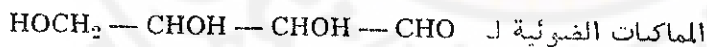
وتعني كلمة (مختلف) هنا انه ليس للمركزين متبادلات متشابهة • ففي الفقرة



التالية حيث تحمل مراكز اللاتناظر زمناً متشابهة فان القانون 2<sup>n</sup> يصبح غير صالح للتطبيق • ويمثل الشكل 14 - 15 التمثيلات ثلاثية البعد ومساقط فيشر للمماكبات الضوئية الأربعة للسكر •



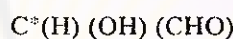
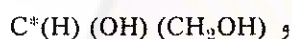
الشكل 14 - 15



يلاحظ بأن زوجاً واحداً من المتخاليات مكون من المماكبات (S, R) و (R, S) بينما يتكون الزوج الآخر من المركبات (R, R) و (S, S) • يدعى السكران في الزوج الأول بالثريوز • بينما يدعى سكر الزوج الثاني بالاريتروز • يعد كل سكر اريتروز (+ أو -) دياستيريومراً (مماكباً فراغياً) لكل من مأكبي الثريوز

(+ أو -) • إن الدوران الضوئي لتخليبي الأريتروز (R, R) و (S, S) هو بالطبع متساوٍ ولكن مختلف بالإشارة • والشيء نفسه يقال بالنسبة لتخليبي التريوز (R, S) و (S, R) • غير أن زاوية الدوران لأي دياستيريومرين (R, R - أريتروز و S, R - تريوز) تكون مختلفة وكذلك الحال بالنسبة لخاصياتهما الكيميائية والفيزيائية •

من السهل تسمية الزوجين الدياستيريوميين في المركبات الحلقية مثل 1 - أثيل - 2 - ميثيل حلقي البوتان • فهما يسميان المفروق والمقرون • وتكون هذه التسمية أقل تعقيداً في الجمل الألاحقية • وتستعمل المصطلحات التالية في تسمية الأزواج الدياستيرية للمركبات الحاوية مركزين لامتناظرين والمختلفين بمتبادل واحد فقط كما في السكر سالف الذكر :



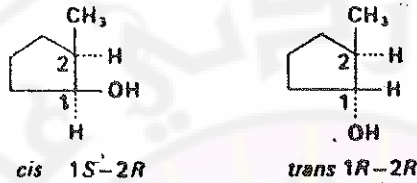
(1) تصور أن الزمرتين المختلفتين (CHO - و CH<sub>2</sub>OH - في السكر مثلاً) متشابهتان •

(2) إذا كان التوزع الفراغي للزمر المتقاربة في خواصها عند ذرتي الكربون اللامتناظرين متشابهاً فإن المتماكب يدعى عندئذ بالتريو three .

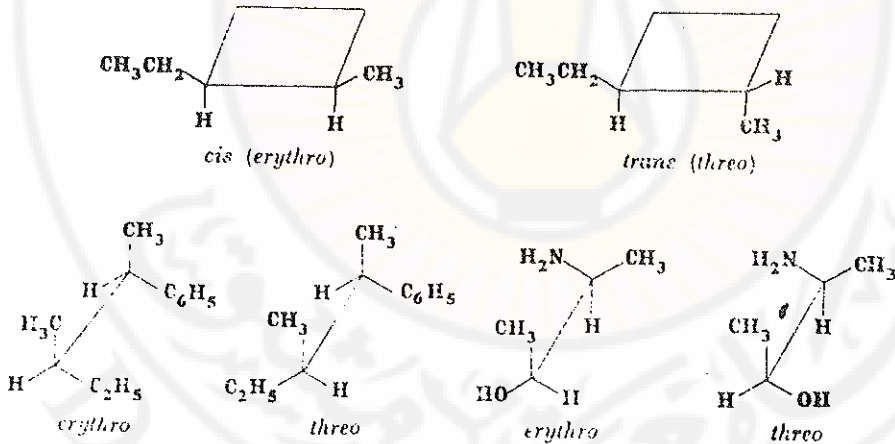
(3) إذا كان التوزع الفراغي للزمر المتقاربة في خواصها عند ذرتي الكربون اللامتناظرين متعاكساً فإن المتماكب يدعى عندئذ بالأريترو erethro .

ولما كانت التسميتان تريو وأريترو تستخدمان غالباً في الماكبات الدياستيرية الخطية ذات ذرتي الكربون غير المتناظرين فاننا نلاحظ أنه بالإمكان غالباً في السلسلة الحلقية دمج التريو بمفروق وأريترو بمقرون • ومع ذلك يجب أن نكون حذرين مع التسمية أريترو- تريو • لأن اللبس قد يلفها • يستخدم المصطلحان تريو وأريترو دائماً في المركبات من النمط A - CXY - CXY - B وينبغي في السلسلة

الخطية تفضيل نمط التسمية S - R في السلسلة الحلقية بصورة عامة لأنها خلوة من الالتباس . وبالمقابل فإن التسمية مقرون - مقرون تكون في السلسلة الحلقية بصورة عامة خلوة من الالتباس ويمكن استخدامها إذا ما كانت هناك حاجة لتشكيل نسبية فقط .



والأمثلة التالية توضح هذه التسمية المفيدة التي تسمح للكيميائيين بالإشارة بوضوح الى زوج دياستيري معين . إن الزمر المكتوبة بالحرف العريض هي الزمر التي يمكن تصورها متشابهة .



في المثال الثالث يمكن تحقيق التطابق بتصور أن OH - و NH<sub>2</sub> - متشابهان وبدوران الكربون اللامتناظر الأمامي باتجاه عقارب الساعة بزواية مقدارها 60° .

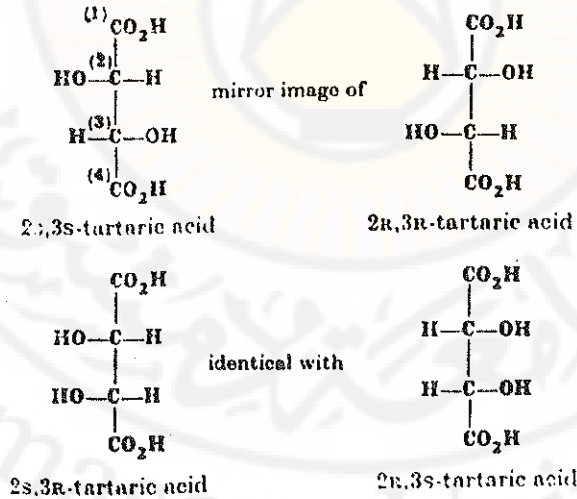
يجب إعادة قراءة هذه الفقرة بعد قراءة الفقرات الأخيرة من هذا الفصل المتعلقة  
 بالتحليل الامتثالي .

مركبات ميزو Meso compounds :

إن حمض الطرطريك مثال على حالة خاصة من التناكب الضوئي ، وفيه يحوي  
 المركب مركزي لانتاظر يحمل كل منهما المتبادلات نفسها :



عندما نرسم مساقط فيشر للمركبات الضوئية لحمض الطرطريك ( الشكل  
 14 - 16 ) . نلاحظ أن اثنين من المركبات يشكلان زوجاً من المتخيلات اللامتطابقة  
 ولهذين المركبين التشكيلان ( R ، R ) و ( S ، S ) ، أما الزوج الآخر فمكون من  
 مابين لهما التشكيلان ( R ، S ) و ( S ، R ) وهما متخيلان متطابقان وهذا يعني  
 أنهما متشابهان .



الشكل 14 - 16

المركبات الضوئية لحمض الطرطريك

وقد كشف الاختبار اللاحق لكل من البنيتين الأخيرتين أن الجزيء يحتوي على مستوي تناظر ، ولذلك فهو متناظر ، ولكن من الهام الإشارة هنا الى أن كلاً من ذرتي الكربون الهرمية رباعية الوجوه هي بحد ذاتها ذرة كربون لامتناظرة ، غير أن كل مركز لتناظر في الجزيء يدير مستوي الضوء المستقطب عدداً معيناً من الدرجات في أحد الاتجاهين بصورة تتوقف على بنية الكربون اللامتناظر ، وهكذا إذا احتوى الجزيء على مركزين لامتناظرين يحملان المتبادلات نفسها ولكن بتشكيل معاكس فإن أحد المركزين يدير الضوء المستقطب زاوية مقدارها  $\theta$  + بينما يديره الآخر زاوية مقدارها  $\theta$  - . وتكون محصلة الدوران صفراً . ويمكننا عدّ الجزيء كرسيم داخلي ( مزيج راسيمي داخلي ) . يدعى الماكب الوحيد لحمض الطرطريك والممثل بسقطي فيشر ( S , R ) و ( R , S ) في الشكل ( 14 - 16 ) بالماكب ميزو وهو غير فعال ضوئياً .

### 14 - 3 التماكب الامتثالي Conformation :

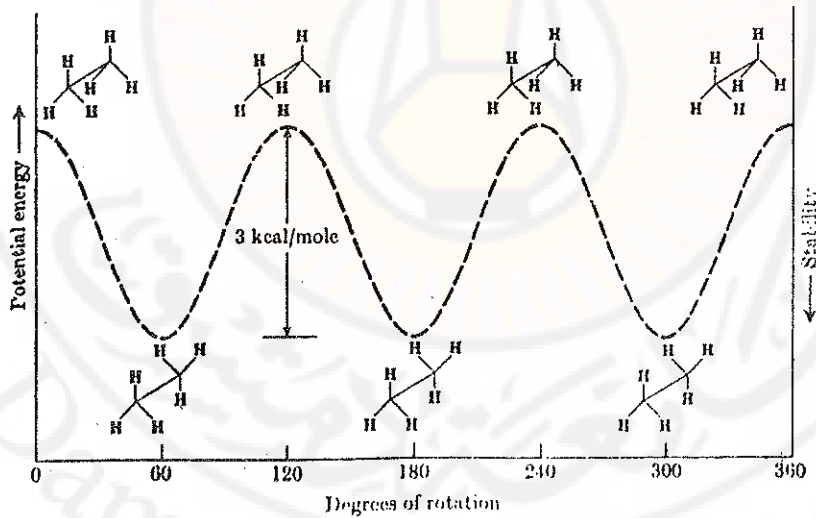
إن التماكب الفراغي الذي نوقش حتى الآن هو التماكب الضوئي وهو خاصة تتعلق ، عموماً ، بالروابط الكيميائية المثبتة ، بحيث أنه لتحويل تشكيل الى آخر يجب تحطيم الروابط التشاركية ثم إعادة تكوينها . غير أن هناك نمطاً آخر من التماكب الفراغي ينتج من قدرة الزمر على الدوران بالنسبة لبعضها بعضاً حول محور الرابطة الأحادية ، وهذا يدعى بالتماكب الامتثالي ، وتدعى الماكبات بالماكبات الامتثالية أو الامتثالات Conformers . بما أن التحول الداخلي لامتثاليين من امتثالات مركب ما يتطلب فقط دورانات حول الروابط الأحادية ، فانه يجب فحص التماكب الامتثالي في ضوء الخاصيات الطاقية للتفاعلات المتوازنة . سنبدأ مناقشة التماكب الامتثالي بمثال عن أبسط جزيء يبدي مثل هذه الخاصية وهو الاثنان .

### الاثنان Ethane :

إذا دارت إحدى ذرتي كربون الاثنان  $360^\circ$  حول الرابطة كربون - كربون حول ذرة الكربون الأخرى فان الجزيء يعطي عدداً غير محدد من الامتثالات يختلف كل

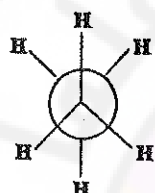
منها عن الامتثالات الأخرى بالعلاقة الهندسية لذرات الهيدروجين المرتبطة بذرات الكربون المجاورة ، ليس لهذه الامتثالات طاقة متساوية ، فثلاثة منها تحتل مستويًا طاقياً أصغرياً لجزيء الاثنان ، بينما يمثل ثلاثة أخرى مستوي طاقة أعظمية . يمكن تمثيل جميع هذه الامتثالات بيانياً كما في الشكل 14 - 17 ، حيث يمثل محور السينات زوايا الدوران حول الرابطة كربون - كربون .

تمثل النهايات العظمى لهذا المخطط البياني الامتثالات التي تكون فيها ذرات الهيدروجين متحاجة ويقال عنها إنها مكسوفة edipsed أما النهايات الصغرى فتمثل ثلاثة امتثالات يقال عن ذرات الهيدروجين فيها إنها مائلة Staggered . تدعى الزاوية التي تفصل بين ذرتي هيدروجين مرتبطين إلى ذرتي كربون بالزاوية ثنائية الوجه  $\phi$  ، وتكون قيم  $\phi$  في الصيغ المكسوفة للاتان  $0^\circ$  ،  $120^\circ$  و  $240^\circ$  و  $360^\circ$  . أما في الامتثالات المائلة فتكون قيمها مساوية  $60^\circ$  و  $180^\circ$  و  $300^\circ$  . يقال عن الزمر التي تكون الزاوية ثنائية الوجه بينها  $180^\circ$  إنها مضادة anti لبعضها بعضاً .

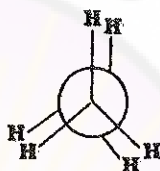


الشكل 14 - 17  
الطاقات والامتثالات في جزيء الاثنان

يري الشكل 14 - 81 الامتثالين الأساسيين في الاتان حسب اسقاط نيوتن . وفي هذا الاسقاط نواجه الجزيء مباشرة وفق الرابطة كربون كربون . يمثل الكربون الأمامي بدائرة يشع من مركزها ثلاث روابط . أما الرابطة الرابعة وذرة الكربون المرتبطة بها فلا يمكن رؤيتهما ، إلا أن الروابط الثلاث الباقية عند ذرة الكربون الخلفية تشع من محيط دائرة ذرة الكربون الأمامية . ولهذه المساقط أهمية خاصة من أجل دراسة الزوايا ثنائية الوجه للزمر المرتبطة بالذرات المتجاورة .



staggered



eclipsed

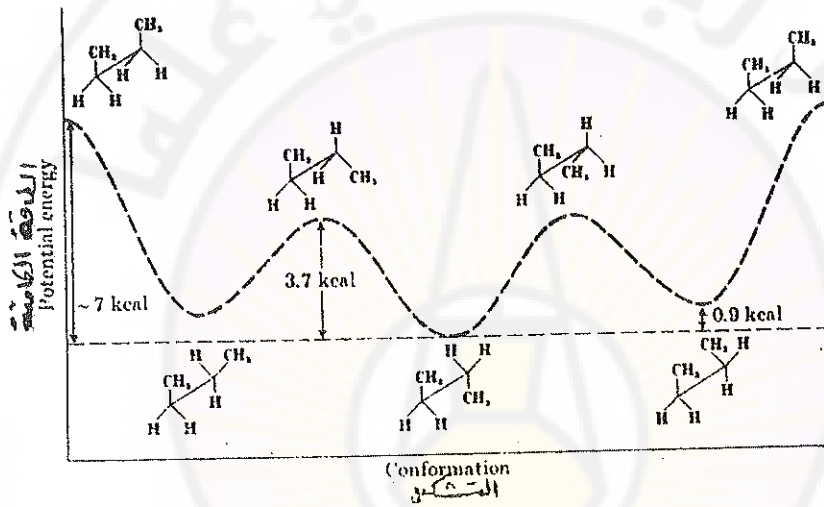
الشكل 14 - 18

امتثالات جزيء الاتان

وقد وجد أن للامتثال المكسوف طاقة أكبر من طاقة الامتثال المائل . يمكن الافتراض بأن كل ذرة هيدروجين في الصيغة المكسوفة تؤثر في الأخرى ، بينما تكون المسافة بين الهيدروجينات المائلة أكبر بحيث يقل التأثير المتبادل بين الغمامات الالكترونية للهيدروجينات . لا نناقش هنا العوامل التي تعين هذا الفرق الطاقي ، إلا أنه يجب أن نعرف أن الامتثالات المائلة تكون ثابتة بينما تكون المكسوفة غير ثابتة . يظهر الاختلاف في الطاقة بين هذه الامتثالات كتابع للرابطة نفسها ، ففي الاتان يبلغ هذا الفرق الطاقي 3,0 حرة/مول ويدعى بالحاجز الطاقي . وفي الشكل 14 - 17 يمثل المنحني البياني الذي يربط النوعين الحديين من الامتثالات طاقة جميع القيم الممكنة التي تأخذها الزاوية ثنائية الوجه أي امتثالات جزيء الاتان . تجدر الإشارة الى أن الفرق الطاقي الذي يبلغ 3 حرة/مول صغير جداً ، وهكذا فإن الامتثالات المختلفة تتحول الى بعضها في درجة حرارة الغرفة .

## البوتان Butane :

إن للفحم الهيدروجيني ذ - البوتان لوحة امتثالية أكثر تعقيداً  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  . غير أنه يمكن عدّ البوتان جزيء اتان ثنائي الاستبدال .  
 وهكذا نرى أن منحني الطاقة الكامنة بدلالة زاوية دوران المتبادلات حول الرابطة  
 المركزية في البوتان ( الشكل 14 - 19 ) يظهر نوعين من النهايات العظمى والنهايات  
 الصغرى .

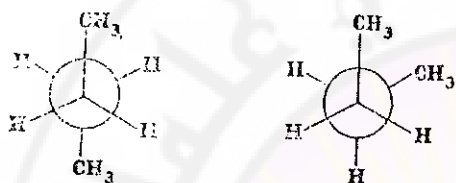


الشكل 14 - 19

الطاقات والامتثالات في جزيء البوتان النظامي

يقضي الجزيء معظم وقته عند النهاية الصغرى للطاقة حيث يتأرجح عند هذا  
 المستوي الطاقوي المنخفض . وفي حالة الاتان توجد نهاية طاقة صغرى واحدة فقط  
 وهي الامتثال المائل . غير أننا نتوقع في البوتان وجود توزع للجزيئات بين الصيغتين  
 منخفضة الطاقة ويكون لزمري المتيل في احدهما زاوية ثنائية الوجه مقدارها  $180^\circ$   
 ( تدعى بالامتثال المضاد anti ) أما في الثانية فتكون الزاوية ثنائية الوجه بين

زمرتي المتيل  $60^\circ$  ( تدعى بالامتثال الأيسر أو المائل gauche ) • الامتثال المضاد أكثر ثباتاً من المائل بـ 0,9 حرة/مول • وهكذا إذا اصطلحنا على أن طاقة الامتثال المضاد تساوي 0,0 حرة/مول فإن طاقة الامتثال الأيسر تساوي 0,9 حرة/مول • وسيكون البوتان عندئذ متواجداً على هيئة مزيج متوازن من الامتثاليين المضاد والأيسر وتكون نسبة الامتثال المضاد الأكثر ثباتاً أكبر قليلاً من نسبة الامتثال الأيسر •



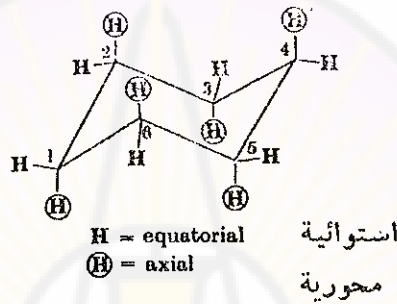
( gauche )	اليسر	( anti )	المضاد	الامتثال
$180^\circ$		$60^\circ$		الزاوية ثنائية الوجه
0.0 حرة/مول		0.9 حرة/مول		الطاقة النسبية

من الهام الإشارة الى أن الامتثاليين المكسوفين للبوتان ( النهايتان العظميان في الشكل 14 - 19 ) لا يوجدان عند التوازن بأي تراكيز محسوسة ، وبما أنهما واقعان عند النهايتين العظميين في منحني الطاقة الكامنة ، فإن لهما وجوداً عابراً كصينغ انتقالية بين الامتثالات الموجودة في المنخفضات الطاقية •

لا يحتوي أي من الامتثالات المضاد أو الأيسر على متبادلات مكسوفة • إذن لماذا يوجد بينهما فرق في الطاقة مقداره 0,9 حرة/مول • أما الجواب عن ذلك فهو أن زمرتي المتيل في الامتثال الأيسر تكون قريبتين من بعضهما وهذا يؤدي الى زيادة في التأثير المتبادل بين الزمرتين • وبكلمات أخرى فإن الغمامات الالكترونية لزمرتي المتيل تدفع بعضها بعضاً • بينما لا وجود لهذا التأثير في الامتثال المضاد لأن زمرتي المتيل تكونان أبعد ما يمكن عن بعضهما ( الزاوية ثنائية الوجه تساوي  $180^\circ$  ) •

## حلقي الهكسان Cyclohexane :

إن حلقي الهكسان ليس مستويًا . فلو كان مستويًا لكانت الزاوية الرباطية فيه مساوية  $120^\circ$  أي أكثر بمقدار  $11^\circ$  من زاوية رباعي الوجوه النظامي والمساوية  $109^\circ$  ، ولذلك فإن حلقي الهكسان يتخذ امتثال الكرسي Chair الذي يسمح لكل كربون أن يكون له هندسة رباعي وجوه غير مجهدة . ويمكن رؤية ذلك بوضوح عند تركيب النماذج الجزيئية . إذ أن إجبار الحلقة على أخذ هندسة مستوية يتطلب ممارسة بعض القوة . يلاحظ من الشكل 14 - 20 أنه يوجد نوعان مختلفان من الهيدروجينات مرتبطة إلى امتثال الكرسي .



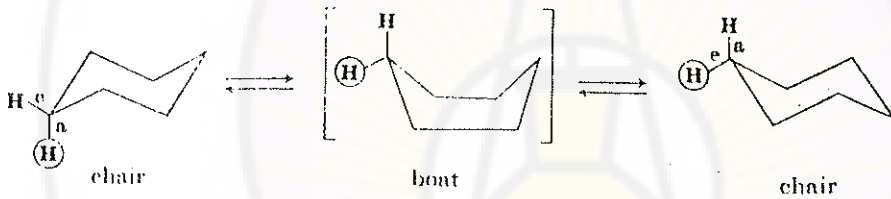
الشكل 14 - 20

امتثال الكرسي لحلقي الهكسان

يوجد في أعلى مستوي الحلقة وفي أسفله ستة هيدروجينات تكون عمودية على المستوي بدرجة أكثر أو أقل ( الهيدروجينات المرسومة ضمن دوائر في الشكل ( 14 - 20 ) ، ولذلك فهي تدعى بالهيدروجينات المحورية axial لاحظ وجود ثلاثة هيدروجينات محورية أعلى مستوي الحلقة عند ذرات كربون متناوبة وثلاثة هيدروجينات محورية أسفل مستوي الحلقة عند ذرات كربون متناوبة . بالإضافة إلى الهيدروجينات الستة المحورية توجد ستة هيدروجينات أخرى تقع فيما يمكن تسميته المستوي الاستوائي للحلقة وهي تشع من ذرات كربون الحلقة إلى خارجها وتدعى بالهيدروجينات الاستوائية equatorial ( الهيدروجينات غير المحددة ضمن

دوائر في الشكل 14 - 20) . تبرز ثلاثة من الهيدروجينات الاستوائية المرتبطة بذرات الكربون 1 و 3 و 5 قليلاً فوق مستوى الحلقة ، أما الهيدروجينات الثلاثة الأخرى عند ذرات الكربون 2 و 4 و 6 فتبرز قليلاً إلى أسفل مستوى الحلقة .

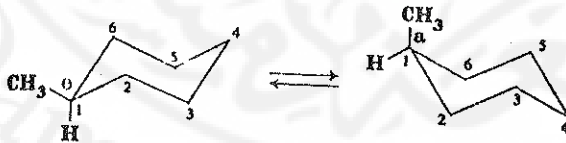
توجد خاصة هامة لحلقي الهكسان من الواجب شرحها . إن حلقة حلقي الهكسان مرنة ويمكنها التحول من شكل كرسي إلى الآخر بالدوران حول الروابط كربون - كربون . وهذا التحول موضح في الشكل 14 - 21 ويتضمن هذا التحول في الواقع امتثالاً وسطياً يطلق عليه امتثال القارب boat . من المفيد جداً للطالب أن يحاول تمثيل التحول الموضح في الشكل 14 - 21 مستخدماً النماذج الجزيئية . لقد أظهر التمكن في الشكل 14 - 21 خاصية مميزة للكيمياء الفراغية لحلقي الهكسان: عندما يتحول امتثال كرسي إلى آخر تصبح كل رابطة محورية استوائية وكل رابطة استوائية محورية . فمثلاً تصبح الهيدروجينات المحورية المرسومة ضمن دوائر في امتثال الكرسي الأول في الشكل ( 14 - 21 ) استوائية في امتثال الكرسي الآخر .



الشكل 14 - 21

التوازن الامتثالي ( كرسي - كرسي ) في حلقة الهكسان

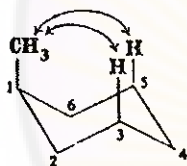
تكون جميع امتثالات الكرسي في حالة حلقي الهكسان متشابهة . إلا أن الأمر ليس كذلك من أجل مركبات مثل متيل حلقي الهكسان . فزمرة المتيل في هذا المركب يمكن أن تكون استوائية أو محورية ( شكل 14 - 22 ) .



الشكل 14 - 22

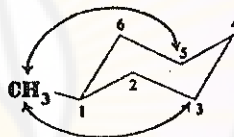
التوازن الامتثالي ( كرسي - كرسي ) في متيل حلقي الهكسان

وعلى الرغم من أن الامتثالين يتحولان الى بعضهما بعضاً بسرعة فهما ليسا متشابهين طاقياً . إن الامتثال الذي يكون فيه المتيل استوائياً هو في الحقيقة أكثر ثباتاً من المحوري بطاقة مقدارها 1,8 حرة/مول . وهكذا فإن أكثر من 90 % من الجزيئات عند درجة حرارة الغرفة تتواجد في الامتثال الاستوائي . يمكن قياس الفرق الطاقى والذري مقدارها 1,8 حرة/مول بمقارنة الامتثالات في الشكل 14 - 22 . أما في الامتثال المحوري فإن زمرة المتيل وذرات الكربون 1 و 2 و 3 تشكل جملة شبيهة بالبوتان بزواوية ثنائية الوجه بين زمرة المتيل وذرة الكربون 3 مقدارها  $60^\circ$  ( كما في الامتثال الأيسر للبوتان ) . يمكن رؤية الزاوية ثنائية الوجه بسهولة في النموذج الجزيئي عند النظر الى الرابطة 1 - 2 من الأعلى الى الأسفل . وكذلك يمكن رؤية الامتثال الأيسر بين زمرة المتيل وذرة الكربون 5 على طول الرابطة 1 - 6 . وهكذا يوجد تأثيران متبادلان أيسران gauche يعادل كل منهما 0,9 حرة/مول حيث يبلغ التأثير المتبادل الكلي 1,8 حرة/مول .



2 gauche interactions

تأثيران متبادلان أيسران



2 anti interactions

تأثيران متبادلان مضادان

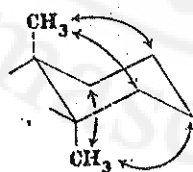
تكون زمرة المتيل في الامتثال الاستوائي لمتيل حلقي الهكسان في امتثال مضاد لذرتي الكربون 3 و 5 وهكذا فإن زمرة المتيل لا تسهم في التأثيرات غير الرابطة في الجزيء ، ومن ثم فإن الفرق الطاقى بين الامتثالين المحوري والاستوائي يساوي 1,8 حرة/مول ؟

يمكن تقدير النسبة المئوية لامتثال ما باستخدام القاعدة التالية : تختلف النسبة المئوية للامتثالين بعامل مقداره 10 من أجل كل فرق في الطاقة بينهما مقداره

1,4 حرة/مول وهكذا فاذا كانت طاقة الامتثال A أكبر بـ 2,8 حرة/مول من طاقة الامتثال B فان نسبة الامتثال B ستكون أكبر بـ 100 مرة من نسبة الامتثال A ، وستكون النسبة 1000 : 1 إذا كان الفرق الطاقى 4,2 حرة/مول ( أي  $3 \times 1,4$  حرة/مول ) .

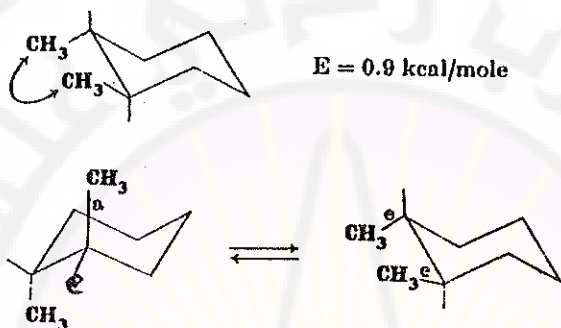
### ثنائي متيل حلقي الهكسان Dimethyl cyclohexane :

يمكن أن تكون زمردتا المثيل في 1 ، 2 - ثنائي متيل حلقي الهكسان في وضع مقرون أو مفروق بالنسبة لبعضهما بعضاً وذلك حسبما تكونان في الجانب نفسه من الحلقة أو على جانبي الحلقة . والسؤال المطروح الآن هو كيف يمكن وصف التماكب المقرون والمفروق هذا استناداً الى الروابط الاستوائية والمحورية . يتضح من الشكل 14 - 23 أنه عندما تكون زمردتا المثيل في الموضعين 1 و 2 محورتين فانهما تكونان على جانبي الحلقة ولذلك فهما مفروقتان . وبما أنه يمكن الحصول على الامتثال الذي تكون فيه الزمردتان استوائيتين من الامتثال الذي تكون فيه الزمردتان محورتين بمجرد قتل الحلقة فان الزمردتين الاستوائيتين تبقىان مفروقتين . وقد وجد لاحقاً أن إحدى الزمردتين الاستوائيتين تنوضع الى الأعلى قليلاً بينما تنوضع الثانية الى الأسفل قليلاً . وهكذا فان 1 ، 2 - ثنائي متيل حلقي الهكسان هو مزيج من الامتثالين الثنائي المحوري والثنائي الاستوائي . وبناء على ما سلف ذكره حول متيل حلقي الهكسان فيمكن التخمين بأن الامتثال الثنائي الاستوائي أكثر ثباتاً . يمكن تقدير الفرق الطاقى بين الامتثالين باستخدام القيمة 0,9 حرة/مول المقيسة من أجل التأثير المتبادل الأيسري . فللامتثال الثنائي المحوري أربعة تأثيرات أيسرية متبادلة ( اثنان من كل زمرة متيل محورية ) وهكذا فان قيمة طاقة الامتثال الثنائي المحوري هذا تبلغ 3,6 حرة/مول .



$$E = 3.6 \text{ kcal/mole}$$

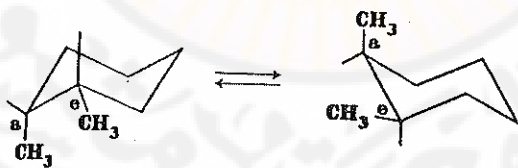
أما الامتثال الثنائي الاستوائي فله تأثير متبادل أيسري واحد وهو يحدث بين زمرتي المتيل الاستوائيتين . ولذلك فإن الامتثال الثنائي الاستوائي يكون أكثر ثباتاً من الثنائي المحوري بـ 2,7 حرة/مول ، وهذا يعني أن 1/ تقريباً من جزيئات 1، 2 - ثنائي متيل حلقي الهكسان المرفوق تكون في الامتثال الثنائي المحوري .



الشكل 14 - 23

التوازن الامتثالي لـ 1، 2 - ثنائي متيل حلقي الهكسان المرفوق

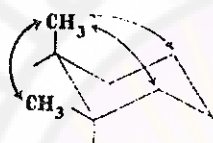
لنناقش الآن حالة الماكب 1، 2 - ثنائي متيل حلقي الهكسان المرفوق . تكون زمرتا المتيل في هذا المركب على الجانب نفسه من الحلقة وهذا يعني أن احدهما تكون محورية بينما تكون الثانية استوائية ( الشكل 14 - 24 ) .



الشكل 14 - 24

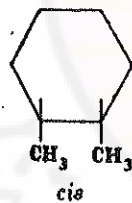
عند قتل الحلقة يصبح المتيل المحوري استوائياً والمتيل الاستوائي محورياً . ولذلك فإن الامتثالين متشابهان طاقياً . من الهام الآن دراسة أي من الماكبين أكثر

ثباتاً المقرون أم المفروق؟ إن طاقة المركب المفروق هي 0,9 حرة/مول وهي طاقة امتثاله الثنائي الاستوائي أما امتثاله الثنائي المحوري فهو قليل الأهمية • ومن ناحية أخرى فإن للمماكب المقرون ثلاثة تأثيرات متبادلة أيسرية أحدها بين زمرتي المتيل أما التأثيران الآخران فهما بين زمرة المتيل المحورية والحلقة • وهكذا فإن طاقة المماكب المقرون 2,7 حرة/مول أي أن طاقته أكثر من طاقة المماكب المفروق بـ 1,8 حرة/مول • وهكذا نستنتج أن المماكب المفروق أكثر ثباتاً من المفروق •

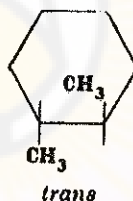


$$E = 2.7 \text{ kcal/mole}$$

من المناسب أحياناً تمثيل مماكبي 1 ، 2 - ثنائي متيل حلقي الهكسان المقرون والمفروق على هيئة صيغ مستوية •



المقرون

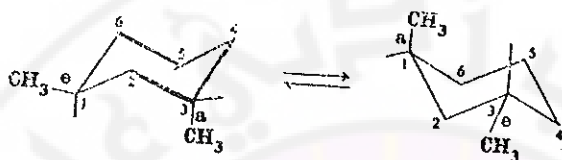


المفروق

يمكن أن يستنتج من هاتين الصيغتين ان المماكب المفروق أكثر ثباتاً من المقرون لأن زمرتي المتيل في المفروق تكونان متباعدتين مما يجعل التأثير المتبادل الفراغي بينهما أقل • وعلى الرغم من أن المفروق أكثر ثباتاً من المقرون فإن هذا الاستنتاج المنطقي ليس صحيحاً لأن الزاوية بين زمرتي المتيل في كل من المماكبين المقرون والمفروق تكون 60° كما هو واضح في الشكل 14 - 25 •



أما المماكب 1 ، 3 — ثنائي متيل حلقي الهكسان المرفوق فيمتاز باختوائه على  
 مثيل محوري ومثيل استوائي ( الشكل 14 — 27 ) • ومرة أخرى يختلف هذا  
 المماكب عن المماكب 1 ، 2 الذي يكون فيه الامتثال المرفوق إما ثنائياً محورياً  
 أو ثنائياً استوائياً •



الشكل 14 — 27

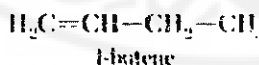
التوازن الامتثالي للمركب 1 ، 3 — ثنائي متيل حلقي الهكسان المرفوق

#### 14\_ 4 التماكب في الالكينات البسيطة Isomerism in Simple Alkene :

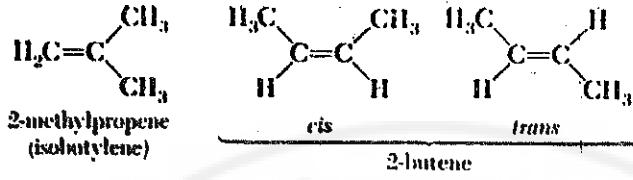
يوجد ثلاثة أنواع من التماكب يمكن ملاحظتها في الالكينات البسيطة • يكون  
 ترتيب الذرات الهيكلية في النوع الأول متغيراً • أما في النوع الثاني فيكون الترتيب  
 الهيكلية نفسه ولكن موضع الرابطة المزدوجة داخل الهيكل متغير • وأما في النوع  
 الثالث فيبقى كل من الهيكل وموضع الرابطة المزدوجة دون تغير ولكن توزيع الزمر  
 حول الرابطة المزدوجة يكون متغيراً • ويمكن توضيح هذه الاحتمالات الثلاثة  
 على مثال البوتن •

#### البوتن

يوجد للبوتن ذي الصيغة المجملة  $C_4H_8$  البنى التالية :



i — البوتن



2 - متيل البروبين  
( ايزو البوتيلين )

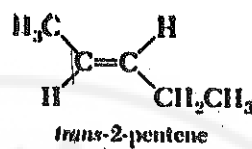
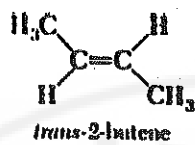
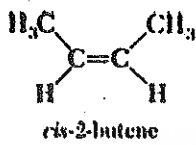
البوتن - 2

إن المركبين البوتن - 1 ومتيل البروبين - 2 مماكان بنيويان لأن لهما الصيغة الجزيئية نفسها ولكنهما مختلفان بارتباط الذرات ببعضها . أما البوتن - 1 والبوتن - 2 فلهما الهيكل نفسه ولكنهما يختلفان في موضع الرابطة المزدوجة . وهما أيضاً مماكان بنيويان . أما صيغتا البوتن - 2 فهما مماكان دياستيريان ، وان الوجود المستقل لكل منهما ناتج عن الدوران المقيد حول الرابطة المزدوجة . ويدعى هذا النوع من التماكب الدياستيري بالتماكب الهندسي .  
geometric Isomerism

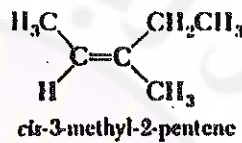
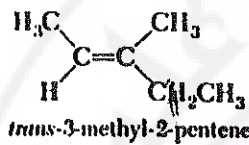
#### التسمية Nomenclature :

- تدعى المواضع الواقعة على الجانب نفسه من الرابطة المزدوجة بالمقرونة cis
- أما المواضع الواقعة على جانبي الرابطة المزدوجة بالمفروقة trans

يستعمل المصطلحان المقرون والمفروق كجزء من تسمية الألكينات للإشارة الى الكيمياء الفراغية حول الرابطة المزدوجة . ومن أجل ذلك تعين أطول سلسلة حاوية الرابطة المزدوجة . فاذا كانت المتبادلات المرتبطة بالرابطة المزدوجة في وضع مقرون بالنسبة لبعضهما بعضاً تصبح عندها كلمة مقرون جزءاً من تسمية الألكن . أما إذا كانت في وضع مفروق بالنسبة لبعضهما بعضاً ، فان كلمة مفروق تصبح أيضاً جزءاً من تسمية الألكن . وفيما يلي أمثلة على ذلك :

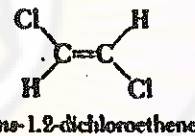
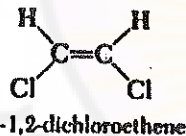


مفروق البنتن — 2    مفروق البوتن — 2    مقرون البوتن — 2



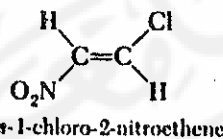
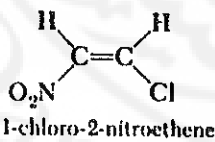
مفروق 3 — متيل البنتن — 2    مقرون 3 — متيل البنتن — 2

إذا كان الألكن ثنائي الاستبدال فان الوسميتين المقرون والمفروق يمكن استعمالهما حتى لو كانت السلسلة مؤلفة من ذرتي كربون ، كما في الأمثلة الآتية :



مفروق 1, 2 — ثنائي كلور الاثن

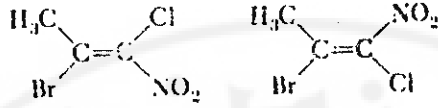
مفروق 1, 2 — ثنائي كلور الاثن



مفروق 1 — كلور — 2 — نيترو الاثن    مقرون 1 — كلور — 2 — نيترو الاثن

ومن سوء الحظ فإن نمط التسمية البسيطة هذا لا يمكن تطبيقه على الألكينات

ثلاثية الاستبدال أو رباعيته حيث يحيط الشك بالسلسلة الرئيسة أو أنها غير موجودة • فمثلاً أي الماكين الآتين هو المقرون ؟

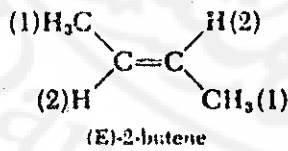


ولحل هذه المشكلة أدخل نمط التسمية ( E ، Z ) ، وهو يتضمن القواعد الآتية :

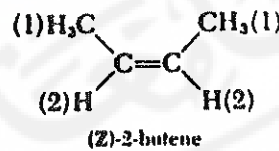
١ - تعين الأفضلية النسبية لكل من الزمرتين المرتبطتين بأحدى نهايتي الرابطة المزدوجة ، وذلك وفق قاعدة التعاقب المستخدمة في نمط تسمية كاهن - اينغولد - بيرلوج ( نمط التسمية R و S ) ، بحيث يعطي للمتبادل ذي الأفضلية العليا الرقم (1) وللمتبادل ذي الأفضلية الدنيا الرقم (2) •

٢ - فإذا كانت الزمرتان اللتان لهما الأفضلية العليا تقعان على الجانب نفسه من المستوي المحدد بالرابطة = يقال إن للألكن التشكيل Z ( من Zusammen معاً ) ، أما إذا كان الزمرتان ذات الأفضلية العليا على جانبي المستوي يقال عندئذ إن للألكن التشكيل E ( من entgegen مضاد ) •

وفي الأمثلة الواردة أدناه فإن الرقمين 1 و 2 يشيران إلى الأفضلية المعينة وفق قاعدة التعاقب المستخدمة في نمط التسمية ( S و R ) •



2 — (E) — البوتن

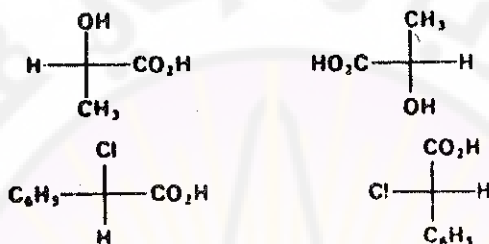


2 — (Z) — البوتن



تمارين :

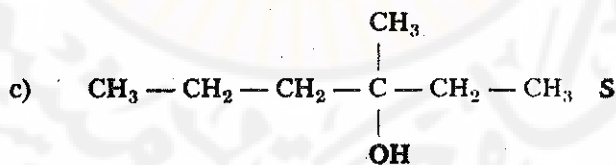
1 - هل توافق التمثيلات التالية تشاكيل متطابقة أم مقلوبة .



أعط الأسماء التشكيلية النمطية ( R و S ) لكل من التشاكيل المصادفة .

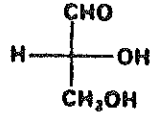
2 - اكتب الصيغ ثلاثية البعد للمركبات التالية :

- a)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$  R
- b)  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$  S  
 $\quad \quad |$   
 $\quad \quad \text{NH}_2$



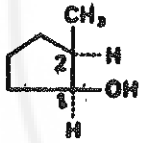
3 - سم ذرة الكربون غير المتناظرة في D - ألدريد الفليسرين حسب تسمية

( كاهن - اينفولد - بلوغ ) .

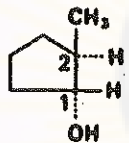


D — الدهيد الفليسرين

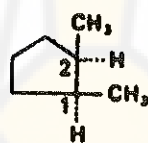
- 4 — سم ذرات الكربون غير المتناظرة في (+) الاريروز و (+) التريوز حسب تسمية (كاهن — اينغولد — بلوغ) .
- 5 — سم ذرات الكربون غير المتناظرة في حمض (+) الطرطريك حسب تسمية (كاهن — اينغولد — بلوغ) .
- 6 — سم ذرات الكربون غير المتناظرة في المركبين التاليين حسب تسمية (كاهن — اينغولد — بلوغ) .



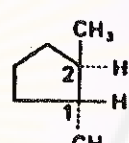
*cis* 1S-2R



*trans* 1R-2R

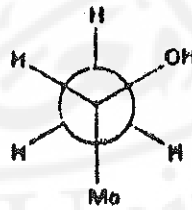
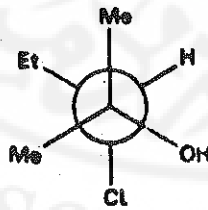
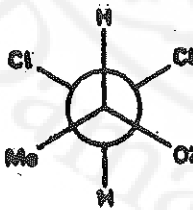


*cis* 1S-2R



*trans* 1R-2R

7 — سم امثالات المركبات الآتية :



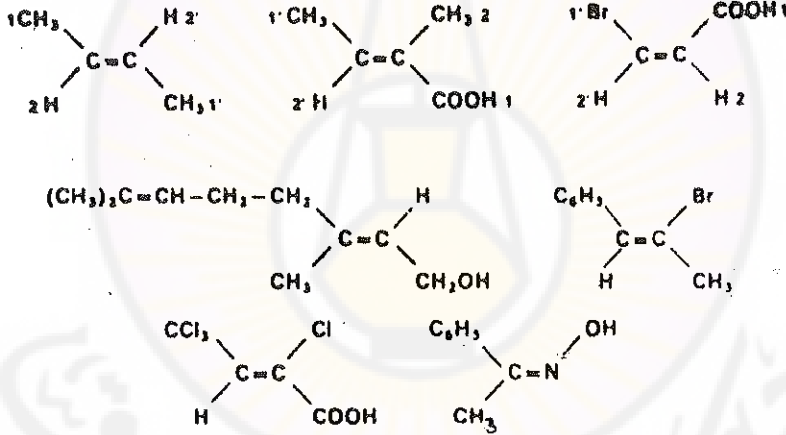
8 - اكتب امثالات الاتان والبروبان والبوتان النظامي الموافقة للحدود القصوى لحاجز الكمون .

9 - أعط حسب تمثيل نيومان صيغة البوتان ديول - 1 ، 3



• وأعط الامتثال الأكثر ثباتاً (1) من أجل ( = ) (2) من أجل الميزو

10 - سمِّ حسب النمط Z ، E المركبات التالية :



• ( يلاحظ بأن لزوج الالكترونات رقماً ذرياً معدوماً اصطلاحاً )

11 - ارسم صيغ المركبات التالية :

حمض الكروبون Z ، 1 - بروم البروبين E ، البنزالدوكسيم E ،

1 - فنييل - 1 ، 2 - ثنائي ( p - متوكسي فنييل الاثيلين Z ) •

12 - رتب المتبادلات التالية حسب تناقص أفضليتها :

- a)  $-\text{Br}$  ,  $-\text{CH}_3$  ,  $-\text{CF}_3$  ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ,  $-\text{CD}_3$
- b)  $-\text{Cl}$  ,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ,  $-\text{OCl}$  ,  $-\text{CCl}_3$
- c)  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$
- d)  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ,  $-\text{CH}_3$
- e)  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ,  $-\text{CH}_3$  ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ;  
 $-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ,  $-\text{CH}$   $\begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
- f)  $-\text{COOH}$  ,  $-\text{CONH}_2$  ,  $-\text{CHO}$  ,  $-\text{COCH}_3$  ,  $-\text{COOCH}_3$
- g)  $-\text{NH}_2$  ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ,  $-\text{NHCH}_3$
- h)  $-\text{C}_6\text{H}_5$  ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$
- i)  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CCl}_3$  ,  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Cl}$  ,  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$  ,  $\text{CHCl}-\text{CH}_3$

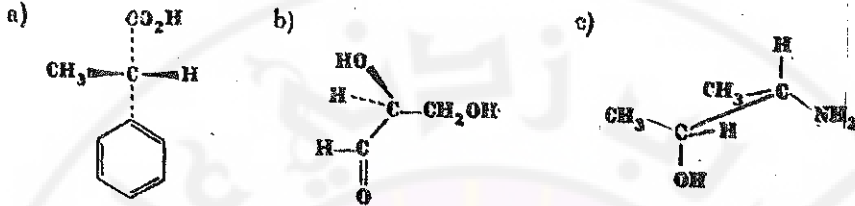
13 - ارسم الامتثال المكسوف ل ميزو حمض الطرطريك



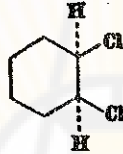
14 - ارسم الماكبات الأربعة الفعالة ضوئياً ل 1 - متيل - 2 - اتيل حلقي

البوتان . بين أيّاً من هذه الماكبات يكون دياستيري وأيّاً منها يكون متخايلاً ضوئياً .

15 - ارسم مساقط فيشر للمركبات التالية وعين تشاكيها حسب النمط (S, R) من أجل كل مركز غير متناظر .



16 - ارسم امثالات الكرسي ل 1، 2 - ثنائي كلور حلقي الهكسان المقرون .

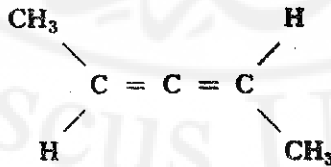


أ - هل هذه الامثالات متطابقة .

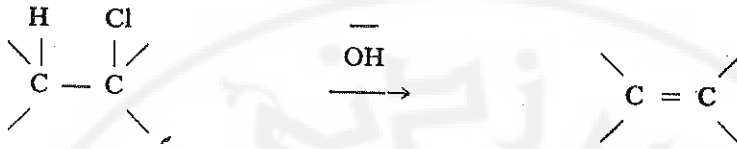
ب - ما هي العلاقة الكيمياء - فراغية فيما بينها .

ج - بين لماذا 1، 2 - ثنائي كلور حلقي الهكسان المقرون لا يمكن أن يحضر على هيئة فعالة ضوئياً .

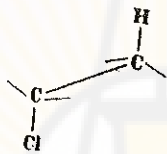
17 - هل يستطيع المركب التالي المسمى (الين) التواجد على هيئة مماكين ضوئيين . اشرح ذلك .



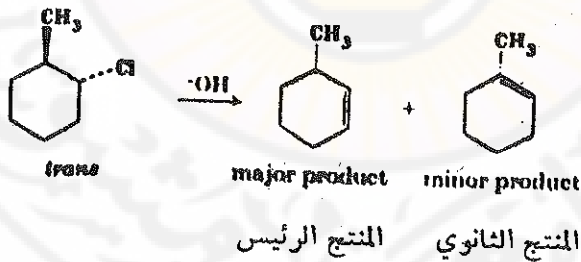
18 - عندما يعالج هالوجن الكيل ما بأساس قوي ، فإنه يتحول الى أوليفين وفقاً للتفاعل التالي :



ولكي يتم هذا التفاعل بسهولة يجب على الجزيء أن يأخذ امثالاً يكون فيه الهيدروجن والكولور في وضع مستوي محيطي مضاد بالنسبة لبعضهما .



اشرح استناداً الى ذلك النتائج التالية :



## المراجع الأجنبية

- 1 — R. Breslow : Organic Reaction Mechanisms ( W. A. Benjamin , Inc. 1969 ).
- 2 — A. L. Ternay : Contemporary Organic Chemistry ( W. B. Sanderscompany. ). 1979.
- 3 — A. Streitwieser and C. H. Heathcock : Introduction. To Organic Chemistry ( Macmillan, 1976 ).
- 4 — D. C. Neckers, M. P. Doyle : Organic Chemistry, ( Wiley, 1977 ).
- 5 — Hendrickson, Cram, Hammond : Organic Chemistry ( McGraw - Hill, 1970 ).
- 6 — J. W. Akitt : NMR and Chemistry ( Chapman and Hall, 1973 ).
- 7 — G. A. Taylor : Organic Chemistry ( Longman, 1971 ).
- 8 — Peter Sykes : A Guidebook To Mechanism In Organic Chemistry, Fourth Edition ( Longman, 1975 ).
- 9 — Monson, Shelton : Fundamentals of Organic Chemistry ( McGraw-Hill, 1974 ).
- 10 — R. L. Baumgarten : Organic Chemistry, A Brief Survey ( Wiley, 1978 ).
- 11 — S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond : Organic Chemistry, Fourth Edition ( McGraw - Hill, 1980 ).
- 12 — F. M. Menger, D. J. Goldsmith and L. Mandell : Organic Chemistry, Second Edition ( Benjamin, 1975 ).

- 13 — T. W. G. Solomons : Organic Chemistry ( John Wiley, 1975 ).
- 14 — J. L. Kice and E. N. Marvell : Modern Principles of Organic Chemistry, Second Edition ( Macmillan, 1974 ).
- 15 — F. A. Carey and R. J. Sundberg : Advanced Organic Chemistry, Part A and B, ( Plenum, 1977 ).
- 16 — H. Kagan : Organic Stereochemistry ( Arnold, 1979 ).
- 17 — N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel and C. L. Stevens : Organic Chemistry ( Worth Inc. 1971 ).

\* \* \*

## المراجع العربية

- ١ - ده صالح القادري ، ده فاروق قنديل : المرشد الى الآلية في الكيمياء العضوية ، تأليف بيتر سايكس ، مترجم ( منشورات جامعة حلب ١٩٨١ ) .
- ٢ - ده فاروق قنديل ، ده صالح القادري : الكيمياء العضوية ( ٣ ) ( منشورات جامعة حلب - كلية العلوم ١٩٨١ ) .
- ٣ - ده فاروق قنديل ، ده صالح القادري : الكيمياء العضوية ( ٤ ) ( منشورات جامعة حلب - كلية العلوم ١٩٨١ ) .
- ٤ - ده فاروق قنديل : الكيمياء العضوية ( منشورات جامعة حلب - كلية الطب ١٩٧٥ ) .
- ٥ - ده صالح القادري : الكيمياء العضوية ( ٢ ) ( منشورات جامعة حلب - كلية العلوم ١٩٧٤ ) .
- ٦ - ده حقي ، ده يحيوي ، ده لداوي ، ده قدسي ، ده شحادة : الكيمياء العضوية - ٢ ( التحريك الكيماوي ) ( منشورات جامعة دمشق - كلية العلوم ١٩٨١ ) .
- ٧ - ده صلاح يحيوي ، ده عدنان شحادة ، ده فايز فلوح : الكيمياء العضوية ( ١ ) ( منشورات جامعة دمشق - كلية العلوم ١٩٨٥ ) .
- ٨ - ده صالح القادري ، ده عبد الجليل النفوري : الكيمياء العضوية ( منشورات جامعة حلب - كلية الطب ١٩٨١ ) .



## دليل المصطلحات العلمية

— 4 —

Ability	قابلية
Absorption	امتصاص
Acetal	اسيتال
Acid	حمض
Acid Catalysis	وساطة حمضية
Acid Strength	قوة الحمض
Acidity	حموضة
Acrylo	اكريلو
— nitrile	اكريلونتريل
Acticated	مفعّل
— Complex	معدن منشط
Activation	تفصيل
— Parameters	معايير التشييط
Acyl	اسيل
Acylation	اسيلة
Acylium	اسيليوم
Acyloin	اسيلوين
— Condensation	تكاثف اسيلويني
Addition	ضم
Agent	عميل

— ٣٤٣ —

Alcohol	عول
Aldehyde	الدهيد
Aldole	الدول
— Reaction	تفاعل الدولي
— Condensation	تكاثف الدولي
Aliphatic	اليقاتي
— Acids	حموض اليقاتية
Alkane	الكان
Alkene	الكن
Alkylation	الكلية
Alkyne	الكسين
Allylic	اليلي
Ambident	متذبذب
— Nucleophile	نوكليوفيل متذبذب
Amide	أميد
Amplitude	مطال
Anion	إنيون ( شرسبة )
Anion Stability	ثبات أيوني ( شرسبي )
Annular	حلقي
Antarafacial	جوفي
Anthracene	انتراسين
Anti	مضاد
— Knock	مضاد للدق
Anti-Knock agent	عميل مضاد للدق
Antipode	متخايل
Approach	اقتراب

Afrontier Orbital Approach

اقتراب مداري جبهوي

Aromatic

عطري

— Acid

حمض عطري

Aromaticity

عطرية

Aryl

أريل

Arylation

أربلة

Atactic

لا ترتيب

— Polemer

بوليمر لا ترتيب

Atom

ذرة

Atomic

ذري

Autolysis

تفكك ذاتي

Autoxidation

أكسدة ذاتية

Axial

محوري

— B —

Base Calatysis

وساطة أساسية

Basic

أساسي

Basicity

أساسية

Benzene

بنزين

Bi —

ثنائي

Bimolecular

ثنائي الجزيئي

Bipolar

ثنائي قطب

Bisulphite

ثنائي سولفيت

Bond

رابطة

— Breaking

انكسار الرابطة

— length

طول الرابطة

Bonding

ربط

— anti	معاكس للربط
— orbital	مدار رابط
H - Bonding	ربط هيدروجني
Branching	تفرع

— C —

Canonical	قانوني ، حدي
— structure	بنية قانونية ، بنية حدية
Carbanion	شرسبة كربونية
Carbene	كربين
Carbon	كربون
Carbonation	كربنة ( تفحيم )
Carponyl	كربونيل
Carboxylic	كربوكسيلي
— acid	حمض كربوكسيلي
dicarboxylic acid	حمض ثنائي الكربوكسيل
Catalysis	وساطة
Catalyst	وسيط
Cation	كاتيون ( شرجية )
Allyl -	كاتيون الأليل ( شرجية الأليل )
Cationic	كاتيوني ( شرجي )
Chain	سلسلة
Charge	شحنة
— cloud	سحابة شحنية
— transfer complex	معقد انتقال الشحنة
Chelation	تمخبط
Chirality	لاتطابق ، اليدوية

Cis	مقرون
Cisoid	شبيه بالمقرون
— conformation	امثال شبيه بالمقرون
Classification	تصنيف
Combustion	احتراق
Competition	تنافس
Complex	معقد
Composition	تركيب
Compound	مركب
Condensation	تكاثف
Configuration	تشكيل
Conformation	امثال
— chair conf.	امثال القارب
— boat conf.	مترافق الكرسي
Conjugate	مترافق
— acid	حمض مرافق
Conjugation	ترافق
Conrotation	دوران باتجاه واحد
Constant	ثابت
Coordination	تساند
Coupling	تزاوج
Cracking	تكسير
Criterion	محك
Crossed	متقاطع ، متصالب
Crowding	تزاحم
Crystallography	علم البلورات
Cyclic	حلقي

Cyclisation	تحلق
Cycloaddition	انقسام حلقي
Concerte	تناغم ، انسجام

— D —

Data	معطيات
De-	سابقة تعني نزع
Dealkylation	نزع الالكيل
Decarboxylation	نزع الكربوكسيل
Decomposition	تفكك
Dificient	نقص
Defination	تحديد ، تعريف
Delocalisation	لا توضع
Degradation	خسف
Dehydration	بلمهة ، نزع الماء
Density	كثافة
electron —	كثافة الكرونية
Depression	انخفاض
Derivative	مشتق
Detection	كشف
Spectroscopic-	كشف طيفي
Determination	تحسين
Deuterium	ديتروم
— exchange	تبادل ديترومي
Dextrorotatory	يميني التدوير
Diamagnetism	ديا مغناطيسية
Dianion	ثنائي شرسبة

**Diastereomer**

مركب دياستيري

**Di axial**

ثنائي محوري

**Digonal**

قطري

**Dilute**

ممدد

**Demerization**

ديمرة

**Dipolar**

ثنائي القطب

**Dipole**

ثنائي قطب

— moment

عزم ثنائي قطب

**Displacement**

إزاحة

— reaction

تفاعل إزاحة

**Disproportion**

عدم انسجام

**Disrotation**

دوران متعاكس

**Dissociation**

تفكك

**Distribution**

توزع

**Donating**

منح

electron -

منح الالكتروني

— E —

**Eclipsed**

متحجب ، مكسوف

**Effect**

تأثير

— inductive -

تأثير تحريضي

**Electrocyclic**

الكتروحلقي

**Electroneric**

الكترومري

— effect

تأثير الكترومري

**Electronysis**

تفكك كهربي

**Electrolytic**

الكتروليتي

**Electrophila**

الكتروفيل

Electrophilic	الكتروفيلي
Electron	الكترون
Electronegativity	الكتروسلبية ( كهرسلبية )
Elimination	حذف
Electronic	الكتروني
— effects	تأثيرات الكترونية
Endo-	داخلي
Energy	طاقة
— barrier	حاجز طاقي
Enolisation	إنولة
Entering	داخل
— group	زمرة داخلية
Enthalpy	انتالبية
Entropy	انتروبية
Equatorial	استوائي
Equilibrium	توازن
Esterification	استرة
Ether	اثير
Excessive	مفرط
Excited	متهيج
— state	حالة متهيجة
Exclusion	امتناء
— Principle	مبدأ الامتناء
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 —	
Gauche conformation	امثال ايسر
General	عام
Grignard reagent	كاشف غرينيارد
Ground state	الحالة الارضية
Group	زمرة
— H —	
Half - life	نصف العمر
Halogenation	هلجنة
Hard base	اساس قاسي
Hemi	نصفي
— acetal	اسيتال نصفي
Hetero	غير متجانس
— Cyclic	حلقي غير متجانس ، حلقي متفاير
Heterogeneous	غير متجانس ، متفاير
— Catalysis	وساطة غير متجانسة

Heterolysis	تفكك غير متجانس
Heterolytic	غير تجانسي
— fission	انشطار غير تجانسي
Hindrance	منع ، إعاقة
— steric -	منع فراغي
Homolysis	تفكك متجانس
Homolytic	تجانسي
— fission	انشطار تجانسي
Hybrid	هجين
Hybridisation	تهجين
Hydrate	ماءات ، هيدرات
Hydration	إمالة
Hydroboration	هيدروبووردة
Hydrogenation	هدرجة
Hydrophilic	جذب للماء
Hydrophobic	دفع للماء
Hydrolysis	حلقة
Hydroxylation	هدرلة
Hyper	فوق
— conjugation	ما فوق ترافق

— 1 —

Identification	تحديد الهوية
Imide	إيميد
Induction	تحريض
Inductive	تحريضي
Inductomeric	اندوكتومري

Inhibitor	مثبط
Initiation	مبادرة
Interaction	تأثير متبادل ( تعامل )
Intermediate	مركب وسطي
Intermolecular	بين جزيئي
Internal	داخلي
Interpretation	تفسير
Intiator	محرض
Intimate	تلاصق
— ion pair	زوج أيوني وثيق
Intramolecular	ضمن جزيئي
Intramolecularity	ضمن جزيئية
Inversion	انقلاب
Ion	ايون ( شاردة )
Ionisation	تأين ( تشرد )
Irreversible	غير عكوس
Isolated	معزول
Isolation	عزل
Isomerism	تماكب
Isotope	نظير ( ايزوتوب )
Isotopic	نظيري ( ايزوتوبي )
— label	وسم ايزوتوبي
— labels	وسمات ايزوتوبية

— K —

Kinetic	حركي
— control	تحكم حركي

--- isotope effect

التأثير الأيزوتوبي الحركي

Knocking

دق

--- L ---

Label

وسمة

Laternal

جانبي

--- overlap

تداخل جانبي

Leaving

راحلة

--- group

زمرة راحة

Levorotatory

يساري التدوير

Lobe

فص

Localisation

توضع

Lone pair

زوج حر

--- M ---

Magnetic

مغناطيسي

--- moment

عزم مغناطيسي

Mass spectrometry

مقياسية الطيف الكتلي

Mass spectrum

طيف كتلي ( طيف الكتلة )

measurment

قياس

Mechanism

آلية

Mechanistic

آلي

Mesomeric

مزومري

--- effect

تأثير مزومري

Method

طريقة

Migration

هجرة

Migratory aptitude

قابلية الهجرة

Mixture

مزيج

--- ٣٥٤ ---

Model	نموذج
Molecule	جزيء
Molecularity	جزيئية
Monitoring	رصد
Monomolecular	ثنائي جزيئي
Multiple	متعدد
Multiply bonded N	آزوت متعدد الارتباط

— N —

Nitration	نترجة
Nitro	نترو
— Alkane	نترو الكان
Nitrosation	نترزة
Nodal	عقدي
Node	عقدة
Non-protic solvent	محل غير بروتوني
Nucleophile	نوكليوفيل
Nucleophilic	نوكليوفيلي
Nucleophilicity	نوكليوفيلية

— O —

Operation	عملية
Orbit	فلك
Orbital	محط ، مدار
Order	مرتبة
— of reaction	مرتبة التفاعل
Organisation	تنظيم

Organometallic compound	مركب عضوي معدني
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	مستوي

antiperi-	مستوي محيطي مضاد
Planarity	مستوي
Polar	قطبي
di-	ثنائي القطب
— addition	ضم قطبي
Polarity	قطبية
Polymer	بوليمر
Polymerisation	بلمرة
Primary	اولي
Process	إجراء
Product	منتج
Projection	مستط ، إسقاط
Propagation	انتشار
Protecting	حامي
— group	زمرة حامية
Protonation	برتنة
Prototropy	بروتروبية ( تماكب نزوح بروتوني )
Pseudo	زائف
— acid	حمض زائف
Pyrolysis	تفكك حراري

— Q —

Quantum كم ( كوانتوم )

— R —

Racemic راسيمي

Racemisation رسمزة

Radical	جذر
— addition	ضم جذري
Rate	سرعة
— limiting step	مرحلة محددة للسرعة
Ratio	نسبة
Reaction	تفاعل
Reaction molecularity	جزئية التفاعل
Reaction order	مرتبة التفاعل
Reactivity	فعالية
Reagent	كاشف
Rearrangement	إعادة ترتيب
allylic-	إعادة ترتيب أليلية
Regioselective	انتقائي الموضع
Regiospecific	نوعي الموضع
Reduction	إرجاع
Requirement	متطلب
Resonance	طنين
Retention	انحفاظ
Reversible	عكوس
Reversibility	عكسية
Rotation	دوران
Rotational	دوراني
Rubber	مطاط
Rule	قاعدة
Hukel's	قاعدة هيوكل

Sandwich	شطيرة
— compound	مركب شطيري
Sawhorse	سرج
— projection	مسقط سرجي
Scrambling	زحف
Secondary	ثانوي
Selective	انتقائي
Selectivity	انتقائية
Stereo -	انتقائية فراغية
Stereospecific	نوعي الفراغية
Shape	شكل
Shift	انزياح
alkyl-	انزياح الالكيل
chemical	انزياح كيميائي
Sigmatropic	سيفماتروبي
n.m.r - signal	إشارة ط . م . ن
Soft	يسير
Softness	يسر
Solvation	حلحلة
Solvolyis	حلحلة مفككة
Solvent	محل
Spatial	مكاني
Species	نوع
Specific	نوعي
Specificity	نوعية
Stereo-	نوعية فراغية

Spectroscopy	مطيافية
Spectrum	طيف
n.m.r.-	طيف ط . م . ن
Spin	سبين
Splitting	انقسام
Stability	ثبات
anion-	ثبات انيوني ( ثبات شرسبي )
relative	ثبات نسبي
cation-	ثبات كاتيوني ( ثبات شرجبي )
Staggered	متعارض
Standard	مقياس
Standing wave	موجة مستقرة
Stereochemistry	كيمياء فراغية
Steric	فراشي
— effect	تأثير فراشي
Structure	بنية
Subsidiary	فرعي
Substituent	متبادل
Substitution	تبادل
Substrate	ركازة
Symmetry	تناظر
Syn-	مسائر -
Synthesis	اصطناع
Suprafacial	ما فوق وجهي

— ٢ —

Tautomerism      توتوميريا ( تماكب نزوحي )

— ٣٩٥ —

Telomerisation

تلمرة

Temperature

درجة الحرارة

Termination

الحد ، الانتهاء

Terminator

محدد

Tertiary

ثالثي

Tetra

رباعي

Tetrahydral

رباعي الوجوه

Thermal

حراري

Thermodynamic

تحريك حراري

Thermolysis

تفكك حراري

Trans

مفروق

Transannular

خاتمي مفروق

Transation

انتقال

— state

حالة انتقالية

Transesterification

استرة متصالبة

Transoid

شبيه بالمفروق

— conformation

امتثال شبيه بالمفروق

Trapping

اقتناص

Tri-

سابقة تعني ثلاثي

Trigonal

مثلثي

— hybridisation

تهجين مثلثي

Type

نمط

— U —

Ultra-violet

ما فوق بنفسجي

Unsaturated

غير مشبع

— ٣٦١ —

— V —

Vibration

اهتزاز

Vibrational

اهتزازي

Versus

منافس

— W —

Withdrawing  
electron-

سحب  
سحب الكروني

— X —

X - ray

اشعة - X

— Y —

Yield

مردود

— Z —

Zinc

توتياء

Zwitterion

ايون ثنائي الكهربية ( زويترايون )

## الفهرس

الصفحة	الموضوع
	المقدمة
٢	
٥	الفصل الأول - الارتباط في المركبات العضوية
٥	1-1 الجزيئات البسيطة
٥	المتان
٩	الايثيلين
١١	الاستيلين
١٢	2-1 الجزيئات المترافقة
١٢	البنزن
١٩	البوتادين
٢٥	3-1 الحموض والأسس العضوية
٢٩	الفصل الثاني - العطرية والقانون $4n + 2$
٤٢	الفصل الثالث - آليات التفاعلات وسرعاتها
٤٣	1-3 تصنيف التفاعلات العضوية
٤٦	2-3 آليات التفاعلات العضوية
٤٨	3-3 الحركية
٥٣	4-3 نظرية سرعة التفاعل
٥٣	نظرية التصادم
٥٦	نظرية الحالة الانتقالية
٦٢	5-3 الوساطة
٦٣	الوساطة الحمضية العامة والوساطة الأساسية العامة

٦٧	الفصل الرابع - التبادل النوكليوفيلي في المركبات الاليفاتية
٦٧	1-4 آليات التفاعلات
٦٧	التفاعلات $S_N2$
٧٠	التفاعلات $S_N1$
٧٣	الحلقة المفككة
٧٦	الازواج الشاردية في التفاعلات $S_N1$
٨٣	مشاركة الزمر المجاورة
٨٩	2-4 التبادل النوكليوفيلي والفعالية
٨٩	التفاعلات $S_N2$
٨٩	تأثير بنية الزمرة الألكيلية
٩٠	طبيعة النوكليوفيل
٩٢	طبيعة الزمرة الراحلة
٩٣	طبيعة المحل
٩٥	التفاعلات $S_N1$
٩٥	بنية الزمرة الألكيلية
٩٩	تأثير المحل
٩٩	طبيعة النوكليوفيل
١٠١	الفصل الخامس - إعادة الترتيب الجزيئية
١٠١	1-5 إعادة الترتيب الناتجة عن النقص الالكتروني
١٠٢	الهجرة الى الكربون
١٠٤	إعادة ترتيب فاغنز - ميرفاين
١٠٥	إعادة الترتيب بيناكولي
١٠٦	إعادة ترتيب وولف
١٠٦	إعادة ترتيب ارندت - ايسترت

١٠٨	الهجرة الى الآزوت
١٠٩	إعادة ترتيب هوفمان
١١٠	إعادة ترتيب لوسين
١١٠	إعادة ترتيب كوريتوس
١١١	إعادة ترتيب شميدت مع الحموض والكيوتونات
١١٣	إعادة ترتيب بكمان
١١٣	الهجرة الى الأكسيجن
١١٤	إعادة ترتيب باير - فيليجر
	2-5 إعادة الترتيب التي تجري عند المواضع الغنية
١١٥	بالالكترونات ( الشرسية )
١١٦	إعادة الترتيب الحمض - بنزلية
١١٦	3-5 إعادة الترتيب على الحلقات العطرية
١١٨	إعادة ترتيب فريز
١١٨	إعادة ترتيب كلايزن
١١٩	إعادة ترتيب مشتقات الانيلين
١٢٣	<b>الفصل السادس - تفاعلات الحذف والضم الشاردي</b>
١٢٤	1-6 تفاعلات الحذف
١٢٦	تفاعلات الحذف - $\beta$
١٢٦	الآلية E1
١٢٨	الآلية E2
١٣٥	تفاعلات الحذف E1cB
١٣٦	تفاعلات الحذف الحراري
١٣٧	تفاعلات الحذف - $\alpha$
١٣٩	2-6 الضم الى الروابط المزدوجة ( كربون - كربون )

١٣٩	الإمالة في حضور وساطة حمضية ضم هالوجنات الهيدروجن الى الألكنات -
١٤٤	قاعدة مركوفينكوف
	تفاعلات الضم الى المركبات الكربونيلية غير المشبعة - $\alpha$ و $\beta$
١٤٦	( تفاعل الضم لميكائيل )
١٤٨	ضم هيدريد البور والبورانات
١٥٥	الضم النوكليوفيلي الى الأوليفينات
١٥٣	<b>الفصل السابع - تفاعلات الضم ثلاثية ورباعية المركز</b>
١٥٤	تفاعلات الضم - 1,1
١٥٩	تفاعلات الضم - 2,1
١٦١	تفاعلات الضم - 3,1
١٦٥	تفاعلات الضم - 4,1
١٦٩	<b>الفصل الثامن - التبادل العطري</b>
١٧٥	1-8 التبادل الالكتروفيلي
١٧٥	الترجمة
١٧٢	السلفنة
١٧٢	الهلجنة
١٧٤	تفاعلات فريدل - كرافت
	تأثير المتبادل الموجود أصلاً في الحلقة العطرية
١٧٦	على اتجاه التبادل الالكتروفيلي
١٧٦	التأثير التحريضي للمتبادلات
١٧٧	التأثير الطيني ( الميزوميري ) للمتبادلات
١٧٩	محصلة التأثيرين
١٨١	اتجاه التبادل
١٩١	تأثير المتبادلات - دراسة كمية

١٩٨	2-8 التبادل النووي في فيلي
١٩٩	مركبات الديازونيوم العطرية
١٩٩	تفاعلات الضم والحذف على حلقات عطرية منشطة
٢٠١	التبادل عن طريق البنزين
٢٠٣	التبادل المباشر
٢٠٥	<b>الفصل التاسع - دور المعقدات π في التبادل العطري</b>
٢١٧	<b>الفصل العاشر - تفاعلات المركبات الكربونية</b>
٢١٧	1-10 ضروب الانول والانولات
٢٢٨	2-10 تفاعلات الضم الى الكيتونات والألدهيدات
٢٢٨	تفاعلات الضم البسيطة
٢٣٣	التكاثف الألدولي
٢٣٤	التكاثف البنزويني
٢٣٤	تفاعلات ضم معقدة
٢٣٩	3-10 تفاعلات الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها
٢٣٩	حملة الاسترات
٢٤٥	حملة المشتقات الكربوكسيلية الأخرى
٢٤٧	تكاثف كلايزن
٢٤٨	نزع الزمرة الكربوكسيلية من الحموض
٢٥١	<b>الفصل الحادي عشر - تفاعلات الأكسدة والإرجاع</b>
٢٥٣	تفاعلات انتقال الهيدريد
٢٥٨	الأكسدة بوساطة المركبات اللاعضوية
٢٦٣	<b>الفصل الثاني عشر - تفاعلات تتضمن الجذور الحرة</b>
٢٦٣	1-12 الجذور العضوية المستقرة
٢٦٧	2-12 طاقات تفكك الروابط
٢٧٠	3-12 التفاعلات الجذرية السلسلية

٢٧٠	البلمرة
٢٧٣	التبادل
٢٧٧	الضم
٢٨٢	تفاعلات التفكك وإعادة الترتيب الجذرية الحرة
٢٨٧	الفصل الثالث عشر - التائثرات القطبية في التفاعلات الجذرية الحرة
٢٩٧	الفصل الرابع عشر - الكيمياء الفراغية
٢٩٧	1-14 التناظر واللاتناظر
٢٩٨	عناصر التناظر
٣٠١	الكربون اللامتناظر
٣٠٣	2-14 التماكب الضوئي
٣٠٥	التشكيل
٣٠٨	مساقط فيشر
٣١٠	مراكز اللاتناظر المتعددة
٣١٥	مركبات ميزو
٣١٦	3-14 التماكب الامتثالي
٣١٦	الاتان
٣١٩	البوتان
٣٢١	حلقي الهكسان
٣٢٤	ثنائي متيل حلقي الهكسان
٣٢٨	4-14 التماكب في الألكانات البسيطة
٣٢٨	البوتن
٣٢٩	التسمية
٣٣٣	تمارين
٣٣٩	المراجع الأجنبية
٣٤١	المراجع العربية
٣٤٣	دليل المصطلحات العلمية
٣٦٣	الفهرس