



الكيمياء المعضوية

تأليف: Morrison & Boyd

ترجمة: أ.د. صالح القادري

أ.د. فاروق قنديل

أ.د. محمد سليمان

أ.د. أسامة ضبيط

أ.د. نبيل طعمة

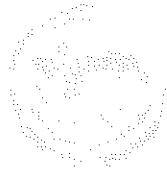
د. فرانسوا قره بيت



المركز العربي
التعريب والترجمة والتأليف والنشر

المنظمة العربية
للتربية والثقافة والعلوم

الكيمياء العضوية



الكيمياء العضوية

تأليف

Robert T. Morrison

Robert N. Boyd

ترجمة

أ.د. فاروق قنديل

أ.د. أسامة ضبيط

د. فرانسوا قره بيت

أ.د. صالح القادري

أ.د. محمد سليمان

أ.د. نبيل طعمة

مراجعة

أ.د. انصالح الخيمي

Organic Chemistry 6th ed

Robert T. Morrison

Robert N. Boyd

الكيمياء العضوية

Translation copyright © 2000 by Arab Centre for Arabization, Translation, Authorship & Publication (ACATAP, branch of ALECSO).

Original English language title: Organic Chemistry, 6th edition by Robert T. Morrison and Robert N. Boyd. Copyright © 1992. All Rights Reserved. Published by arrangement with the Original publisher, Prentice Hall Inc, A Pearson Education Company.

الكيمياء العضوية

ترجمة: لفيف من أساتذة كليات العلوم في الجامعات السورية

المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق

ص.ب: 3752 – دمشق – الجمهورية العربية السورية

هاتف: +963 11 3334876 – فاكس: 3330998

E-mail: acatap@net.sy

Web Site: www.acatap.htmlplanet.com

جميع حقوق النشر والطبع محفوظة

Contents

المحتويات

xxvii	تقديم	
xxxi	شكر وتقدير	
1	القسم الأول الأساسيات	
1	البنية والخواص	1
1	الكيمياء العضوية	1.1
3	النظرية البنوية	2.1
4	الرابطه الكيميائية قبل 1926	3.1
5	ميكانيك الكم	4.1
6	المدارات الذرية	5.1
8	التشكيل الالكتروني. مبدأ الاستبعاد لباولي	6.1
9	المدارات الجزيئية	7.1
9	الرابطه المشتركة	8.1
11	المدارات الهجينة: sp	9.1
13	المدارات الهجينة: sp^2	10.1
15	المدارات الهجينة: sp^3	11.1
17	أشفاغ الالكترونات غير المشترك بها	12.1
21	القوى الجزيئية الداخلية	13.1
21	طاقة تفارق الرابطه. التجانس وعدم التجانس	14.1
23	قطبية الروابط	15.1
24	قطبية الجزيئات	16.1
27	البنية والخواص الفيزيائية	17.1
27	نقطة الانصهار	18.1
29	القوى بين الجزيئية	19.1
30	نقطة الغليان	20.1
32	الذوبان	21.1
33	الحموض والأسس	22.1

37	التماكب	23.1
41	الميتان طاقة التنشيط. الحالة الانتقالية	2
41	المركبات الهيدروكربونية	1.2
42	بنية الميتان	2.2
43	الخواص الفيزيائية	3.2
43	المصدر	4.2
44	التفاعلات	5.2
44	الأكسدة. حرارة الاحتراق	6.2
45	الكلورة: تفاعل الاستبدال	7.2
46	التحكم بالكلورة	8.2
46	التفاعل مع هالوجينات أخرى: الهلجنة	9.2
47	التفاعلية النسبية	10.2
47	آليات التفاعل	11.2
48	آلية الكلورة. الجذور الحرة	12.2
51	التفاعلات المتسلسلة	13.2
51	المثبطات	14.2
52	حرارة التفاعل	15.2
53	طاقة التنشيط	16.2
54	تقدم التفاعل: تغيرات الطاقة	17.2
57	سرعة التفاعل	18.2
60	السرع النسبية للتفاعلات	19.2
61	التفاعليات النسبية للهالوجينات مع الميتان	20.2
64	آلية بديلة للهلجنة	21.2
66	بنية جذر المثيل. التهجين sp^2	22.2
68	الحالة الانتقالية	23.2
70	التفاعلية وتطوير الحالة الانتقالية	24.2
72	مركبات كلوروفلورو الكربون ودرع الأوزون	25.2
75	الصيغة الجزيئية: أهميتها الجوهرية	26.2
75	التحليل العنصري الكيفي	27.2
76	التحليل العنصري الكمي: الكربون، الهيدروجين، والهالوجين	28.2
77	الصيغة الاختبارية	29.2
78	الوزن الجزيئي. الصيغة الجزيئية	30.2
83	الأكاتات الاستبدال الجذري الحر	3
83	التصنيف حسب البنية: الطاقة	1.3
84	بنية الإيتان	2.3

	الدوران الحر حول الرابطة الأحادية كربون - كربون.	3.3
85	التهايؤات. إجهاد الفتل	
89	البروبان والبوتان	4.3
91	تهايؤات نظامي البوتان. قوى الدفع لفاندرفالس	5.3
93	الألكانات العليا. السلاسل المماثلة	6.3
94	التسمية	7.3
95	زمر الأكيـل	8.3
96	الأسماء المشتركة للألكانات	9.3
97	تسمية الألكانات وفق IUPAC	10.3
98	أصناف ذرات الكربون وذرات الهيدروجين	11.3
99	الخواص الفيزيائية	12.3
102	المصدر الصناعي	13.3
103	المصدر الصناعي مقابل التحضير المخبري	14.3
104	التحضير	15.3
107	كاشف غرينيار: مركب عضوي معدني	16.3
109	تزاوج هاليدات الألكيل مع المركبات العضوية المعدنية	17.3
110	التفاعلات	18.3
111	الهجنة	19.3
114	آلية الهجنة	20.3
115	توجيه الهجنة	21.3
118	التفاعليات النسبية للألكانات تجاه الهجنة	22.3
119	سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين. طاقة التنشيط	23.3
120	استقرار الجذور الحرة	24.3
121	سهولة تشكل الجذور الحرة	25.3
122	الحالة الانتقالية للهجنة	26.3
123	التوجيه والتفاعلية	27.3
123	التفاعلية والانتقائية	28.3
125	عدم إعادة ترتيب الجذور الحرة. القوائف النظرية	29.3
127	الاحتراق	30.3
128	تأثير الدفيئة الزجاجية	31.3
129	التحلل الحراري: التكسير	32.3
130	تعيين البنية	33.3
131	تحليل الألكانات	34.3
137	الكيمياء الفراغية I. المماكبات الفراغية	4
137	الكيمياء الفراغية والتماكب الفراغي	1.4
138	عدد التماكب والكربون رباعي الوجوه	2.4

139	الفعالية الضوئية. مسنوي الضوء المستقطب	3.4
140	مقياس الاستقطاب	4.4
141	التدوير النوعي	5.4
142	التخايل: اكتشافه	6.4
143	التخايل والكربون رباعي الوجوه	7.4
145	التخايل والفعالية الضوئية	8.4
145	التنبؤ بالتخايلية. الكيرالية	9.4
146	المركز الكيرالي	10.4
148	المتخيلات	11.4
150	المزيج الراسيمي	12.4
151	الفعالية الضوئية: نظرة أكثر قرباً	13.4
152	التشكيل	14.4
152	توصيف التشكيل: S و R	15.4
153	قواعد التعاقب	16.4
156	المماكبات اللامتخيلية	17.4
158	البنى ميزو	18.4
160	تعيين التشكيل: في حالة وجود أكثر من مركز كيرالي	19.4
161	المماكبات التهاوية	20.4
162	تفاعلات تتضمن مماكبات فراغية	21.4
163	توليد مركز كيرالي. الاصطناع والفعالية الضوئية	22.4
165	تفاعلات الجزيئات الكيرالية. كسر الرابطة	23.4
166	تفاعلات جزيئات كيرالية: التشكيلات ذات الصلة	24.4
168	النقاوة الضوئية	25.4
168	تفاعلات الجزيئات الكيرالية. توليد مركز كيرالي ثاني	26.4
170	تفاعلات الجزيئات الكيرالية مع الكواشف الفعالة ضوئياً. التفريق	27.4
172	تفاعلات الجزيئات الكيرالية. آلية الكلورة بالجزر الحر	28.4
179	هاليدات الألكيل الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي	5
179	الكيمياء المتجانسة واللامتجانسة	1.5
180	السرع النسبية لتفاعلات متنافسة	2.5
181	البنية. الزمرة الوظيفية	3.5
182	التصنيف والتسمية	4.5
183	الخواص الفيزيائية	5.5
184	التحضير	6.5
186	التفاعلات. الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي	7.5
190	الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. النوكليوفيلية والزمرة المغادرة	8.5
192	سرعة التفاعل: تأثير التركيز. الحركية	9.5

	حركية التبادل النووي في الأليفاتي.	10.5
193	تفاعلات من المرتبة الثانية وتفاعلات من المرتبة الأولى	
194	التبادل النووي في الأليفاتي: ازدواجية الآلية	11.5
196	التفاعل S_N2 : الآلية والحركية	12.5
197	التفاعل S_N2 : الكيمياء الفراغية. انقلاب التشكيل.	13.5
200	التفاعل S_N2 : التفاعلية. الإعاقة الفراغية	14.5
203	التفاعل S_N1 : الآلية والحركية. الخطوة المعينة للسرعة	15.5
206	الكربوكاتيونات	16.5
209	بنية الكربوكاتيونات	17.5
209	التفاعل S_N1 : الكيمياء الفراغية	18.5
212	الاستقرارات النسبية للكربوكاتيونات	19.5
215	استقرار الكربوكاتيونات. احتضان الشحنة. الأفعال القطبية	20.5
216	التفاعل S_N1 : التفاعلية. سهولة تكون الكربوكاتيونات	21.5
219	إعادة ترتيب الكربوكاتيونات	22.5
224	S_N2 مقابل S_N1	23.5
227	تحليل هاليدات الألكيل	24.5
231	الكحولات والإيترات	6
231	مقدمة	1.6
232	بنية الكحولات	2.6
232	تصنيف الكحولات	3.6
233	تسمية الكحولات	4.6
233	الخواص الفيزيائية للكحولات	5.6
236	المصدر الصناعي للكحولات	6.6
237	تخمير الكربوهيدرات	7.6
238	الوقود من الكربوهيدرات. التوازن ثنائي أكسيد الكربون	8.6
239	الإيتانول	9.6
240	تحضير الكحولات	10.6
242	تفاعلات الكحول	11.6
245	الكحولات بوصفها حموضاً وأساساً	12.6
247	تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين. التحفيز الحمضي	13.6
252	تشكل سلفونات الألكيل	14.6
253	أكسدة الكحولات	15.6
255	بنية الإيترات وتسميتها	16.6
256	الخواص الفيزيائية للإيترات	17.6
257	المصادر الصناعية للإيترات. نزع الماء من الكحولات	18.6
259	تحضير الإيترات	19.6

الكحولات
الإيترات

259	تحضير الإيترات. اصطناع ويليمسون	20.6
261	تفاعلات الإيترات. التشطر بالحموض	21.6
262	تحليل الكحولات	22.6
263	تحليل الإيترات	23.6
269	دور المذيب الربط الثانوي	7
269	دور المذيب	1.7
270	الارتباط الثانوي	2.7
272	الذوبان: المواد المذابة اللاأيونية	3.7
	الذوبانية: المواد المذابة الأيونية. المذيبات البروتونية واللابروتونية. الأشفاق الأيونية	4.7
274		
279	التفاعل S_{N1} : دور المذيب. الروابط (أيون - ثنائي قطب)	5.7
282	التفاعل S_{N2} : دور المذيب. المذيبات البروتونية واللابروتونية	6.7
285	التفاعل S_{N2} : التحفيز انتقالي الطور	7.7
287	S_{N2} مقابل S_{N1} : تأثير المذيب	8.7
289	الحلقة. الدعم النوكليوفيلي للمذيب	9.7
292	الوسيط: رسالة	10.7
295	الألكينات I. البنية والتحضير الحذف	8
295	الهيدروكربونات غير المشبعة	1.8
295	بنية الإينيلين. الرابطة المزدوجة كربون - كربون	2.8
298	البروبيلين	3.8
298	التهجين وحجم المدار	4.8
299	البوتيلينات	5.8
301	التماكب الهندسي	6.8
304	الألكينات الأعلى	7.8
305	أسماء الألكينات	8.8
306	الخواص الفيزيائية	9.8
308	الكيمياء العضوية في الإبصار	10.8
310	المصدر الصناعي	11.8
310	التحضير	12.8
313	نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل: الحذف-2،1	13.8
316	حركية نزع هاليد الهيدروجين. الآلية المثوية	14.8
316	الآلية E2	15.8
317	الدليل على الآلية E2. الحركية وغياب إعادة الترتيب	16.8
318	الدليل على الآلية E2. تأثيرات النظير	17.8
320	الدليل على الآلية E2. غياب تبادل الهيدروجين	18.8
322	الدليل على الآلية E2. تأثير العنصر	19.8

323	التفاعل E2: التوجيه والتفاعلية	20.8
326	الآلية E1	21.8
327	الدليل على الآلية E1	22.8
329	تفاعل E1: التوجيه	23.8
331	الحذف: E2 مقابل E1	24.8
331	الحذف مقابل الاستبدال	25.8
334	نزع الماء من الكحولات	26.8
	9 الألكينات II. تفاعلات الرابطة المزدوجة كربون - كربون	
341	الإضافة الالكتروفيلية وإضافة الجذر الحر	
341	تفاعلات الألكينات	1.9
341	التفاعلات عند الرابطة المزدوجة كربون - كربون. الإضافة	2.9
347	الهدرجة. حرارة الهدرجة	3.9
350	حرارة الهدرجة واستقرار الألكينات	4.9
	إضافة هاليدات الهيدروجين. قاعدة ماركوفنيكوف.	5.9
351	التفاعلات الانتقائية الجهة	
354	إضافة بروميد الهيدروجين. تأثير البيروكسيد	6.9
355	إضافة حمض الكبريت	7.9
356	إضافة الماء. الإماهة	8.9
356	الإضافة الالكتروفيلية: الآلية	9.9
358	الإضافة الالكتروفيلية: إعادات الترتيب	10.9
359	الإضافة الالكتروفيلية: التوجيه والتفاعلية	11.9
364	إضافة الهالوجينات	12.9
364	آلية إضافة الهالوجينات	13.9
366	تشكيل الهالوهيدرين: إضافة عناصر حموض تحت الهالوجين	14.9
367	إضافة الألكينات. الديمرية	15.9
369	إضافة الألكانات. الأكلية	16.9
370	أوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة	17.9
372	البوررة الهيدروجينية - الأوكسدة	18.9
373	توجيه البوررة الهيدروجينية	19.9
374	آلية البوررة الهيدروجينية	20.9
376	إضافة الجذر الحر. آلية الإضافة HBr المبادرة بالبيروكسيد	21.9
377	توجيه إضافة الجذر الحر	22.9
380	إضافات الجذر الحر الأخرى	23.9
381	بلمرة الجذر الحر للألكينات	24.9
382	الهدركسلة. تشكل الديولات -1،2	25.9
384	التشطر: تعيين البنية بالتدرك. التحلل الأوزوني	26.9

385	تحليل الألكنات	27.9
	الكيمياء الفراغية II	10
395	التفاعلات الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية	
395	الكيمياء العضوية ثلاثية الأبعاد	1.10
	الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجينات في الألكنات.	2.10
396	الإضافة المناضدة والمضادة	
400	آلية إضافة الهالوجينات إلى الألكنات	3.10
405	الكيمياء الفراغية لتفاعل E2. الحذف المناضد <i>syn</i> - والمضاد <i>anti</i> -	4.10
409	التفاعلات النوعية الفراغية	5.10
411	الانتقائية الفراغية مقابل النوعية الفراغية	6.10
411	نظرة إلى الأمام	7.10
417	الترافق والطنين الديينات	11
417	الرابطة المزدوجة كربون – كربون بوصفها متبادلاً	1.11
418	الهلجنة الجذرية الحرة للألكنات: الاستبدال مقابل الإضافة	2.11
420	الاستبدال الجذري الحر في الألكنات: التوجيه والتفاعلية	3.11
422	الاستبدال الجذري الحر في الألكنات: إعادة الترتيب الأليلية	4.11
423	تناظر جذر الأليل	5.11
424	نظرية الطنين	6.11
424	الجذر الأليلي بوصفه هجيناً طنينياً	7.11
427	استقرار جذر الأليل	8.11
427	الصورة المدارية لجذر الأليل	9.11
429	استعمال نظرية الطنين	10.11
430	الاستقرار الطيني للجذر الألكيلية: فرط الترافق	11.11
432	كاثيون الأليل بوصفه هجيناً طنينياً	12.11
	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الأليلية:	13.11
433	S_N1 ، التفاعلية، إعادة الترتيب الأليلية	
436	استقرار الكربوكاتيونات: التأثير الطيني	14.11
437	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الأليلية: S_N2	15.11
437	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الفينيلية. الكاتيونات الفينيلية	16.11
440	الديينات: البنية والخواص	17.11
440	استقرار الديينات المترافقة	18.11
442	الطنين في الديينات المترافقة	19.11
443	الطنين في الألكنات. فرط الترافق	20.11
444	سهولة تكوّن الديينات المترافقة. توجيه الحذف	21.11
445	الإضافة الكهروفيلية إلى الديينات المترافقة. الإضافة -4، 1	22.11
447	الإضافة -2، 1 مقابل الإضافة -4، 1. السرعة مقابل التوازن	23.11

450	البلمرة الجذرية الحرة للدينات. المطاط وبدائل المطاط	24.11
452	الإيزوبرين والقاعدة الإيزوبرينية	25.11
452	تحليل الدينات	26.11
457	الألكينات	12
457	مقدمة	1.12
457	بنية الأسيتيلين. الرابطة الثلاثية كربون - كربون	2.12
460	الألكينات الأعلى. التسمية	3.12
460	الخواص الفيزيائية للألكينات	4.12
461	المصدر الطبيعي للأسيتيلين	5.12
461	تحضير الألكينات	6.12
462	تفاعلات الألكينات	7.12
465	الإرجاع إلى ألكينات	8.12
466	الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكينات	9.12
467	إمالة الألكينات: التوتوميريا	10.12
468	حموضة الألكينات. حموض ضعيفة جداً	11.12
470	تفاعلات الأسيتيليدات المعدنية. اصطناع الألكينات	12.12
	تكوين الروابط كربون - كربون.	13.12
471	الدور الذي تلعبه المركبات العضوية المعدنية	
472	تحليل الألكينات	14.12
475	المركبات الأليفاتية الحلقية	13
475	المركبات ذات السلسلة المفتوحة والحلقية	1.13
475	التسمية	2.13
478	المصدر الصناعي	3.13
479	التحضير	4.13
480	التفاعلات	5.13
481	تفاعلات المركبات صغيرة الحلقة. حلقي البروبان وحلقي البوتان	6.13
482	نظرية باير في الإجهاد	7.13
483	حرارات الاحتراق والاستقرارات النسبية لحلقي الألكانات	8.13
485	الصورة المدارية للإجهاد الزاوي	9.13
486	العوامل المؤثرة في استقرار التهايووات	10.13
487	تهايووات حلقي الألكانات	11.13
492	الروابط الاستوائية والمحورية في حلقي الهكسان	12.13
495	التماكب الفراغي في المركبات الحلقية: المماكبات المقرونة والمفروقة	13.13
498	التماكب الفراغي للمركبات الحلقية. التحليل التهايووي	14.13
504	كيمياء الحذف الفراغية من المركبات الأليفاتية الحلقية	15.13
506	الكربينات. الميثيلين. الإضافة الحلقية	16.13

509	إضافة الكربينات المستبدلة. الحذف -1،1	17.13
511	الإيترات الحلقية	18.13
511	الإيترات التاجية. العلاقة مضيف - ضيف	19.13
514	الإيبوكسيدات. البنية والتحصير	20.13
515	تفاعلات الإيبوكسيدات	21.13
516	تشطر الإيبوكسيدات المحفز بحمض. التفاعل المضاد للهيدركسلة	22.13
518	تشطر الإيبوكسيدات المحفز بأساس	23.13
518	توجيه التشطر في الإيبوكسيدات	24.13
520	تحليل المركبات الحلقية الأليفاتية	25.13
527	العطرية البنزين	14
527	المركبات الأليفاتية والعطرية	1.14
528	بنية البنزين	2.14
528	الصيغة الجزيئية. عدد الماكبات. بنية كيكوليه	3.14
531	استقرار الحلقة البنزينية. تفاعلات البنزين	4.14
532	استقرار الحلقة البنزينية. حرارات الهدرجة والاحتراق	5.14
533	أطوال الروابط C-C في البنزين	6.14
534	البنية الطنينية للبنزين	7.14
535	الصورة المدارية للبنزين	8.14
537	تمثيل الحلقة البنزينية	9.14
538	الخاصة العطرية. قاعدة $2 + n4$ لهيوكل	10.14
542	تسمية مشتقات البنزين	11.14
544	الهيدروكربونات العطرية متعددة النوى. النفثالين	12.14
547	التحليل الكمي العنصري: النتروجين والكبريت	13.14
553	الاستبدال الاكتروفيلي العطري	15
553	مدخل	1.15
555	تأثير المتبادلات	2.15
556	تعيين التوجيه	3.15
557	تعيين التفاعلية النسبية	4.15
558	تصنيف المتبادلات	5.15
558	التوجيه في البنزينات ثنائية الاستبدال	6.15
560	التوجيه والاصطناع	7.15
561	آلية النترنة	8.15
563	آلية السلفنة	9.15
563	آلية الأكللة لفريدل - كرافت	10.15
564	آلية الهلجنة	11.15
565	نزع السلفنة. آلية البرنتة	12.15

566	آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: لمحة موجزة	13.15
567	آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: خطوات الآلية	14.15
571	التفاعلية والتوجيه	15.15
572	نظرية التفاعلية	16.15
573	نظرية التوجيه	17.15
576	المنح الالكتروني عبر الطنين	18.15
578	تأثير الهالوجينات على الاستبدال الالكتروفيلي العطري	19.15
580	العلاقة مع تفاعلات الكربوكاتيون الأخرى	20.15
581	الاستبدال الالكتروفيلي في النفثالين	21.15
587	المركبات العطرية الأليفاتية الأرينات ومشتقاتها	16
587	الحلقة العطرية بوصفها متبادلاً	1.16
587	المركبات الهيدروكربونية العطرية – الأليفاتية: الأرينات	2.16
589	بنية وتسمية الأرينات ومشتقاتها	3.16
590	الخواص الفيزيائية	4.16
593	المصدر الصناعي لألكيلات البنزين	5.16
594	تحضير ألكيلات البنزين	6.16
595	ألكلة فريدل – كرافت	7.16
596	آلية تفاعل ألكلة فريدل – كرافت	8.16
599	قصورات تفاعل ألكلة فريدل – كرافت	9.16
599	تفاعلات ألكيلات البنزين	10.16
601	أكسدة ألكيلات البنزين	11.16
602	الاستبدال الالكتروفيلي العطري في ألكيلات البنزين	12.16
603	هلجنة ألكيلات البنزين: حلقة مقابل سلسلة جانبية	13.16
604	هلجنة السلسلة الجانبية في ألكيلات البنزين	14.16
606	الاستقرار الطيني لجذر البنزيل	15.16
608	ثلاثي فنيل المتيل: جذر حر ثابت	16.16
612	استقرار كاتيون البنزيل	17.16
613	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز البنزيلية	18.16
615	تحضير ألكينات البنزين. الترافق مع الحلقة	19.16
616	تفاعل ألكينات البنزين	20.16
617	الإضافة إلى ألكينات البنزين المترافقة	21.16
618	ألكينات البنزين	22.16
618	تحليل الأرينات	23.16
625	المطابقة البنائية والبنية	17
625	تعيين البنية: الطرائق الطيفية	1.17
626	طيف الكتلة	2.17

629	الطيف الكهرطيسي	3.17
630	الطيف تحت الأحمر	4.17
633	أطياف تحت الأحمر للهيدروكربونات	5.17
634	أطياف تحت الأحمر للكحولات	6.17
637	أطياف تحت الأحمر للإيترات	7.17
638	الطيف فوق البنفسجي	8.17
640	طيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR)	9.17
642	NMR. عدد الإشارات. البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة	10.17
645	مواضع إشارات NMR. الانزياح الكيميائي	11.17
650	NMR. مساحة القمة والإحصاء البروتوني	12.17
654	NMR. تفرق الإشارات. التزاوج السبين – السبيني	13.17
661	NMR. ثوابت التزاوج	14.17
665	NMR. أطياف معقدة. الوم بالمديتيريوم	15.17
667	تكافؤ البروتونات: نظرة أقرب	16.17
671	مطيافية NMR (CMR) الكربون -13	17.17
672	CMR. التفريق	18.17
675	CMR. الانزياح الكيميائي	19.17
681	أطياف NMR و CMR للهيدروكربونات	20.17
682	أطياف NMR و CMR هاليدات الألكيل	21.17
	أطياف NMR و CMR الكحولات والإيترات.	22.17
682	الربط الهيدروجيني. التبادل البروتوني	
684	طيف الطنين السبيني الإلكتروني	23.17
701	الألدهيدات والكيونات إضافة النوكليوفيلية	18
701	البنية	1.18
702	التسمية	2.18
704	الخواص الفيزيائية	3.18
705	التحضير	4.18
709	تحضير الكيونات بأسيلة فريدل – كرافت	5.18
711	تحضير الكيونات باستخدام مركبات النحاس العضوية	6.18
712	التفاعلات. إضافة النوكليوفيلية	7.18
718	الأكسدة	8.18
719	الإرجاع	9.18
720	إضافة السيانيد	10.18
722	إضافة مشتقات الأمونيا	11.18
723	إضافة الكحولات. تشكل الأسييتال	12.18
725	تفاعل كانيزارو	13.18

727	إضافة كواشف غرينيار	14.18
729	منتجات اصطناع غرينيار	15.18
730	تخطيط اصطناع غرينيار	16.18
734	الاصطناع باستخدام الكحولات	17.18
737	حدود اصطناع غرينيار	18.18
738	إيترات رباعي هيدروبيرانيل (THP): استخدام زمرة الحماية	19.18
739	تحليل الألدهيدات والكيونات	20.18
740	اختبار اليودوفورم	21.18
741	تحليل 1،2-ديولات. أكسدة الحمض فوق اليوديك	22.18
742	التحليل الطيفي للألدهيدات والكيونات	23.18
759	الحموض الكربوكسيلية	19
759	البنية	1.19
760	التسمية	2.19
763	الخواص الفيزيائية	3.19
764	أملاح الحموض الكربوكسيلية	4.19
765	المصدر الصناعي	5.19
766	التحضير	6.19
769	اصطناع غرينيار	7.19
770	اصطناع نتريل	8.19
770	التفاعلات	9.19
774	تأين الحموض الكربوكسيلية. ثابت الحموضة	10.19
775	التوازن	11.19
778	حموضة الحموض الكربوكسيلية	12.19
779	بنية أيونات الكربوكسيلات	13.19
780	تأثير المبادلات في الحموضة	14.19
782	التحويل إلى كلوريدات الحمض	15.19
783	التحويل إلى إسترات	16.19
785	التحويل إلى أميدات	17.19
786	إرجاع الحموض إلى كحولات	18.19
786	هلجنة الحموض الأليفاتية. الحموض المستبدلة	19.19
788	الحموض الثنائية الكربوكسيل	20.19
790	تحليل الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التعديل	21.19
791	التحليل الطيفي للحموض الكربوكسيلية تحت الأحمر	22.19
	المشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية	20
801	الاستبدال النوكليوفيلي الأسيلي	
801	البنية	1.20

801	التسمية	2.20
802	الخواص الفيزيائية	3.20
803	الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي. دور الزمرة الكربونيلية	4.20
807	الاستبدال النوكليوفيلي: الألكيل مقابل الأسيل	5.20
808	تحضير كلوريدات الحموض	6.20
808	تفاعلات كلوريدات الحموض	7.20
810	تحول كلوريدات الحموض إلى مشتقات الحموض	8.20
810	تحضير أنهيدريدات الحموض	9.20
812	تفاعلات أنهيدريدات الحموض	10.20
814	تحضير الأميدات	11.20
814	تفاعلات الأميدات	12.20
815	حلمة الأميدات	13.20
815	الإيميدات	14.20
816	تحضير الإسترات	15.20
818	تفاعلات الإسترات	16.20
821	الحلمة القلوية للإسترات	17.20
824	الحلمة الحمضية للإسترات	18.20
826	التحلل بالأمونيا للإسترات	19.20
826	الأسطرة التبادلية	20.20
827	تفاعل الإسترات مع كواشف غرينيار	21.20
827	إرجاع الإسترات	22.20
828	المشتقات الوظيفية لحمض الكربونيك	23.20
832	تحليل مشتقات الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التصبن	24.20
832	التحليل الطيفي لمشتقات الحموض الكربوكسيلية	25.20
847	الكربانيونات I التكاثف الألدولي وتكاثف كلايزن	21
847	حموضة هيدروجينات α -	1.21
849	التفاعلات المتضمنة للكربانيونات	2.21
853	تفاعل هلجنة الكيتونات المعزز بالأساس	3.21
854	تفاعل هلجنة الكيتونات المحفز بالحمض. التناؤل	4.21
856	التكاثف الألدولي	5.21
858	نزع الماء من المنتجات الألدولية	6.21
858	استعمال التكاثف الألدولي في الاصطناع	7.21
860	التكاثف الألدولي المتشابك	8.21
861	التفاعلات ذات الصلة بالتكاثف الألدولي	9.21
862	تفاعل فيتينغ	10.21
864	تكاثف كلايزن. تشكل إسترات β -الكيتو	11.21

866	تكاثف كلايزن المتشابه	12.21
873	الأمينات I. تحضيرها وخواصها الفيزيائية	22
873	البنية	1.22
873	التصنيف	2.22
874	التسمية	3.22
875	الخواص الفيزيائية للأمينات	4.22
875	أملاح الأمينات	5.22
877	الكيمياء الفراغية للنتروجين	6.22
879	المصدر الصناعي	7.22
880	تحضير الأمينات	8.22
884	إرجاع مركبات النترو	9.22
884	تحلل الهاليدات بالأمونيا	10.22
886	الأمينة الإرجاعية	11.22
888	تدرّك هوفمان في الأميدات	12.22
888	اصطناع الأمينات الثانوية والثالثية	13.22
889	الأمينات الحلقية غير المتجانسة	14.22
890	إعادة ترتيب هوفمان. الهجرة إلى النتروجين المعوز الكترونياً	15.22
891	إعادة ترتيب هوفمان. الكيمياء الفراغية في الزمرة المهاجرة	16.22
893	إعادة ترتيب هوفمان. توقيت الخطوات	17.22
899	الأمينات II. تفاعلاتها	23
899	تفاعلات الأمينات	1.23
903	أساسية الأمينات. ثابت الأساسية	2.23
904	البنية والأساسية	3.23
906	تأثير المتبادلات في أساسية الأمينات العطرية	4.23
907	أملاح الأمونيوم الرباعية. حذف هوفمان	5.23
908	الحذف E2: توجيه هوفمان. الحالة الانتقالية E2 المتبدلة	6.23
911	تحويل الأمينات إلى أميدات مستبدلة	7.23
914	الاستبدال في الحلقة في الأمينات العطرية	8.23
915	سلفنة الأمينات الأيونات الثنائية القطب	9.23
916	السلفانيل أميد. عقاقير السلفا	10.23
917	تفاعلات الأمينات مع حمض النتروزو	11.23
919	أملاح الديازونيوم. تحضيرها وتفاعلاتها	12.23
922	أملاح الديازونيوم. الإزاحة بهالوجين. تفاعل ساندميرز	13.23
922	أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ CN-.	14.23
923	اصطناع الحموض الكربوكسيلية	
923	أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ OH-. اصطناع الفينولات	15.23

924	أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ H-	16.23
924	الاصطناعات التي تستخدم أملاح الديازونيوم	17.23
926	تزاوج أملاح الديازونيوم. اصطناع مركبات الأزو	18.23
929	تحليل الأمينات. اختبار هينزبرغ	19.23
930	تحليل الأميدات المستبدلة	20.23
930	التحليل الطيفي للأمينات والأميدات المستبدلة	21.23
945	الفينولات	24
945	البنية والتسمية	1.24
945	الخواص الفيزيائية	2.24
949	أملاح الفينولات	3.24
950	المصدر الصناعي	4.24
	إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات:	5.24
951	الهجرة إلى الأكسجين المعوز للالكترونات	
953	إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات. قابلية الهجرة	6.24
954	التحضير	7.24
955	التفاعلات	8.24
958	حموضة الفينولات	9.24
961	تشكل الإسترات. إعادة ترتيب فرايس	10.24
961	استبدال الحلقة	11.24
963	تفاعل كولب. اصطناع الحموض الفينولية	12.24
	تفاعل ريمر - تيمان.	13.24
964	اصطناع الألاهيدات الفينولية. ثنائي كلور كاربن	
965	تشكل إيترات الأريل	14.24
967	تفاعلات إيترات الأريل	15.24
968	تحليل الفينولات	16.24
968	التحليل الطيفي للفينولات	17.24
	الكربانيونات II.	25
983	الاصطناعات باستعمال إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك	
983	الكربانيونات في الاصطناع العضوي	1.25
984	اصطناع الحموض الكربوكسيلية باستعمال إستر المالونيك	2.25
988	اصطناع الكيتونات باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك	3.25
991	نزع الكربوكسيل من مركبات β -كيتو الحموض وحموض المالونيك	4.25
992	ألكلة الإسترات والكيتونات المباشرة وغير المباشرة	5.25
993	اصطناع الحموض والإسترات عبر 2-أوكسازولينات	6.25
994	اصطناع الحموض والكيتونات باستعمال مركبات البوران العضوية	7.25
996	ألكلة المركبات الكربونيلية عن طريق الإنأمينات	8.25

1005	القسم الثاني	
	مواضيع خاصة	
1007	هاليدات الأريل الاستبدال العطري النوكليوفيلي	26
1007	البنية	1.26
1008	الخواص الفيزيائية	2.26
1010	التحضير	3.26
1012	التفاعلات	4.26
1013	التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل والفينيل	5.26
1014	بنية هاليدات الأريل والفينيل	6.26
1016	الاستبدال النوكليوفيلي العطري: الإزاحة الثنائية الجزيئية	7.26
1019	آلية الإزاحة الثنائية الجزيئية للاستبدال النوكليوفيلي العطري	8.26
1020	التفاعلية في الاستبدال النوكليوفيلي العطري	9.26
1021	التوجيه في الاستبدال النوكليوفيلي العطري	10.26
1023	السحب الإلكتروني بوساطة الطنين	11.26
1024	البرهان على وجود خطوتين للإزاحة الثنائية الجزيئية	12.26
1025	الاستبدال النوكليوفيلي: الأليفاتي والعطري	13.26
1026	آلية حذف - إضافة في الاستبدال النوكليوفيلي العطري. البنزين	14.26
1031	تحليل هاليدات الأريل	15.26
1037	مركبات الكربونيل β,α - غير المشبعة - إضافة المترافقة	27
1037	البنية والخواص	1.27
1039	التحضير	2.27
1040	التأثر بين الزمر الوظيفية	3.27
1040	الإضافة الالكتروفيلية	4.27
1042	الإضافة النوكليوفيلية	5.27
1044	مقارنة الإضافة النوكليوفيلية والالكتروفيلية	6.27
1045	تفاعل الإضافة لمايكل	7.27
1048	تفاعل ديلز - ألد	8.27
1050	الكينونات	9.27
1059	المدارات الجزيئية التناظر المداري	28
1059	نظرية المدارات الجزيئية	1.28
1059	المعادلات الموجية. الطور	2.28
1061	المدارات الجزيئية. طريقة LCAO	3.28
1062	المدارات الرابطة والمضادة للربط	4.28
1064	التشاكل الإلكتروني لبعض الجزيئات	5.28
1068	الخاصية العطرية. قاعدة $4n + 2$ لهيوكل	6.28
1072	التناظر المداري والتفاعل الكيميائي	7.28

1073	التفاعلات الألكتروحلقية	8.28
1082	تفاعلات الإضافة الحلقية	9.28
1087	التفاعلات السيغماتروبية	10.28
	السيمفوريا	29
1101	تأثيرات الزمر المجاورة. الحفز بواسطة معقدات المعادن الانتقالية	
1101	السيمفوريا	1.29
1102	تأثيرات الزمرة المجاورة: اكتشافها. الكيمياء الفراغية	2.29
1105	تأثيرات الزمرة المجاورة: الهجوم النوكليوفيلي الجزيئي الداخلي	3.29
1107	تأثيرات الزمرة المجاورة: سرعة التفاعل. مساعدة الجوار	4.29
1112	الهدرجة المتجانسة. معقدات المعادن الانتقالية	5.29
1117	الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية اللاتخايلية	6.29
1120	الكيمياء الرفاغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية التخيالية	7.29
1123	عملية أوكسو	8.29
1125	الفعل الأنزيمي	9.29
1129	المركبات الحلقية غير المتجانسة	30
1129	المنظومات الحلقية غير المتجانسة	1.30
1131	بنية البيروول والفوران والتيوفن	2.30
1133	مصدر البيروول والفوران والتيوفن	3.30
	تفاعلات الاستبدال الإلكتروليتية في البيروول والفوران والتيوفن.	4.30
1135	التفاعلية والتوجيه	
1137	الحلقات غير المتجانسة المشبعة ذات الخمسة أضلاع	5.30
1139	بنية البيريدين	6.30
1140	مصدر مركبات البيريدين	7.30
1140	تفاعلات البيريدين	8.30
1141	الاستبدال الإلكتروليتي في البيريدين	9.30
1142	الاستبدال النوكليوفيلي في البيريدين	10.30
1144	أساسية البيريدين	11.30
1145	إرجاع البيريدين	12.30
1151	الجزينات الضخمة البوليمرات والبلمرة	31
1151	الجزينات الضخمة	1.31
1152	البوليمرات والبلمرة	2.31
1154	بلمرة جذر الفينيل الحر	3.31
1157	البلمرة المشتركة	4.31
1158	البلمرة الأيونية. البوليمرات الحية	5.31
1161	البلمرة التساندية	6.31
1164	البلمرة المرحلية	7.31

1167	بنية الجزيئات الضخمة وخواصها	8.31
	الكيمياء الفراغية III.	32
1177	اللواجن والوجوه المولدة للتخايل والمولدة للاتخايل	
1177	مدخل	1.32
1177	الأكسدة والإرجاع الحيويان. الإيتانول والأسيت ألدهيد	2.32
1179	الأكسدة والإرجاع الحيويان. تجارب موسومة بالديتريوم	3.32
1180	الأكسدة والإرجاع الحيويان. الكيمياء الفراغية	4.32
1183	اللواجن المولدة للتخايل والمولدة للاتخايل	5.32
1187	الوجوه المولدة للتخايل والاتخايل	6.32
1189	أصل النوعية التخيلية	7.32
1195	القسم الثالث	
	الجزيئات الحيوية	
1197	الشحميات الدهون والستيرويدات	33
1197	الكيمياء العضوية للجزيئات الحيوية	1.33
1198	الشحميات	2.33
1198	وجود الدهون وتكوينها	3.33
1202	حلمة الدهون، الصابون، المذيلات	4.33
1203	الدهون بوصفها مصدراً للحموض والكحولات النقية	5.33
1204	المنظفات	6.33
1205	الدهون غير المشبعة، تقسية الزيوت، الزيوت الجفوفة	7.33
1206	الفسفوغليسريدات. الإسترات الفسفورية	8.33
1208	الشحوم الفسفورية (الفسفوليبيدات) والأغشية الخلوية	9.33
1210	الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية	10.33
1212	الستيرويدات	11.33
1221	الكربوهيدرات I. السكاريدات الأحادية	34
1221	مدخل	1.34
1222	تعريف وتصنيف	2.34
1222	(+) - الغلوكوز: ألدوهكسوز	3.34
1224	(-) - الفركتوز: 2-كيتوهكسوز	4.34
1224	الماكببات الفراغية لـ (+) - غلوكوز. تسمية المشتقات الألدوزية	5.34
1227	الأكسدة. تأثير قلوي	6.34
1229	تشكيل الأوزازون. الصنوان	7.34
1230	إطالة السلسلة الكربونية للألدوزات. اصطناع كيليانى - فيشر	8.34
1232	تقصير السلسلة الكربونية للألدوزات. تدرّك روف	9.34
1233	تحول الألدوز إلى صنوه	10.34
1233	تشكيل (+) - غلوكوز. دليل فيشر	11.34

1238	التشكيلات للأدوزات	12.34
1240	الطوائف الضوئية D و L	13.34
X 1242	حمض الطرطريك	14.34
1244	طوائف الأدوزات. التشكيل المطلق	15.34
1246	البنية الحلقية لـ D-(+)-غلوكوز. تشكل الغلوكوزيدات	16.34
1251	التشكيل حول C-1	17.34
1252	المتيالة	18.34
1254	تعيين قياس الحلقة	19.34
1257	التهايؤ	20.34
1267	الكربوهيدرات II. السكريدات الثنائية والسكريدات المتعددة	35
1267	السكريدات الثنائية	1.35
1267	(+)-مالتوز	2.35
1270	(+)-سيلوبوز	3.35
1271	(+)-اللاكتوز	4.35
1273	(+)-السكراروز	5.35
1275	السكريدات المتعددة	6.35
1275	النشَاء	7.35
1276	بنية الأميلوز. تحليل الزمرة الطرفية	8.35
1278	بنية الأميلوبكتين	9.35
1281	الديكستريانات الحلقية	10.35
1283	بنية السيلولوز	11.35
1284	تفاعلات السيولوز	12.35
1291	البروتينات والحموض النووية البيولوجيا الجزيئية	36
1291	البروتينات	1.36
1292	بنية الحموض الأمينية	2.36
1294	الحموض الأمينية بوصفها أيونات ثنائية القطب	3.36
1297	نقطة التساوي الكهربائي للحموض الأمينية	4.36
1298	تشكيل الحموض الأمينية الطبيعية	5.36
1299	تحضير الحموض الأمينية	6.36
1301	تفاعلات الحموض الأمينية	7.36
1301	الببتيدات. هندسة الرابطة الببتيدية	8.36
1304	تعيين بنية الببتيدات. تحليل الباقية الحديدية. الحلمة الجزئية	9.36
1308	اصطناع الببتيدات	10.36
1312	البروتينات. التصنيف والوظيفة. التمشح	11.36
1313	بنية البروتينات	12.36
1313	سلسلة الببتيد	13.36

1314	السلاسل الجانبية. نقطة التساوي الكهربائي. الرحلان الكهربائي	14.36
1315	البروتينات المترافقة. الزمر الضميمة. تمائم الأنزيمات	15.36
1316	البنية الثانوية للبروتينات	16.36
1323	الكيمياء الحيوية، البيولوجيا الجزيئية، والكيمياء العضوية	17.36
1324	آلية التفاعل الأنزيمي. كيموتربسين	18.36
1329	البروتينات النووية والحموض النووية	19.36
1334	الكيمياء والوراثة. الشيفرة الوراثية	20.36
1341	قراءات مقترحة	
1353	أجوبة المسائل	

ربما يكون الشيء الوحيد الذي اتفق عليه مدرسو الكيمياء العضوية هو أن الكتب المرجعية قد تضمنت كثيراً، بما فيه كتابنا. وهكذا فإن هدفنا في إعداد هذه الطبعة السادسة تتركز على اختصار الكتاب. لقد اختصرنا منه 150 صفحة، والأهم من ذلك هو أننا أعدنا كتابة الفصول الأولى بحيث يستطيع الطالب تقبل هذه المادة الأساسية بسهولة أكبر. غير أننا التزمنا أثناء اختصارنا لهذا الكتاب بمبدأ اعتمدناه دائماً هو أن الطلبة المبتدئين بحاجة لأي مساعدة يمكنهم الحصول عليها. عندما نتناول موضوعاً متخصصاً، فإننا نشرحه شرحاً وافياً وواضحاً بقدر ما نستطيع. وقد جاء الكتاب أصغر حجماً لأننا بكل بساطة درسنا مواضيع متخصصة أقل.

اختفى عدد من الفصول، ولكن بعضاً من محتواها نُقل إلى فصول أخرى، وقد قُدِّم بعضها الآخر على هيئة مسائل شُرحت في دليل الدراسة Study Guide، وبهذا تصبح هذه المادة متوافرة لدى الطلبة، تساعد في توسيع فهمهم للكيمياء العضوية خارج حدود هذا الكتاب. وحُذِف الكثير من المعلومات لأنها أقل أهمية من المادة الجديدة التي حُلَّت محلها.

نُقلت المعالجة المنهجية للكحولات والإثيرات إلى الفصل السادس، بحيث تلي فصل هاليدات الألكيل مباشرة. إن دراسة الكحولات في هذا الفصل يعطي الطلاب فرصة تطبيق ما درسوه للتو حول التبادل النوكليوفيلي، فهم يرون الكحولات بوصفها ركائز ونوكليوفيلات وزمراً مغادرة. يتعرف الطلاب هنا أيضاً التأثير الحفزي الأكثر أهمية وبساطة في الكيمياء العضوية وهو البرتنة. (تعود الكحولات للظهور مرة أخرى في الفصل 7، حيث تلعب دوراً رئيساً آخر في التبادل النوكليوفيلي، وهو دور المذيب). يستطيع الطلاب بما لديهم من مركبات أليفاتية مخبرية أو مصدر أن يبدؤوا بتنفيذ الاصطناع العضوي بطريقة واقعية.

منذ أكثر من ثلاثين سنة ظهرت الطبعة الأولى من هذا الكتاب، وكان حجمه ضئيلاً لا يتجاوز 900 صفحة، وكان رأينا سابقاً، كما هو رأينا الآن، أنه رائع في تقديمه الكيمياء العضوية الأساسية بوصفها علماً بلغ مرحلة النضج، ويستطيع المبتدئون فهمه والاستمتاع به. وتتركز هدفنا على إمطة اللثام عن الكيمياء العضوية وإظهارها أمام أعين الطلبة. يمكن للطلبة اعتماداً على هذه النظرية البنوية أن يبدؤوا بدراسة الكيمياء العضوية ليس بحفظها عن ظهر قلب بل بفهمها.

غير أن الكيمياء العضوية استمرت في نموها بسرعة هائلة، وجرى تقسيم النظريات ووصفها ووضع الاستثناءات الخاصة بالتعليمات، وتبين أن الأمور ليست بالبساطة التي توقعها. ظهرت تصورات لتجهيزات جديدة أصبحت جزءاً أساسياً من الكيمياء العضوية، نذكر منها على سبيل المثال التناظر الجزيئي والظنني النووي المغناطيسي. وجد أن هناك كثيراً من العوامل قد أصبحت أكثر أهمية من ذي قبل نذكرها في دور المذيب والكيمياء الفراغية بجميع أشكالها والتجاور بين الزمر المتفاعلة. اصطنع الكثير من الكواشف الجديدة: انتقائية كيميائياً وانتقائية الناحية وانتقائية الفراغية. وبكل هذا النمو أصبحت الكيمياء العضوية أكثر اتساعاً وتعقيداً. إنها أكثر أهمية مما درسناه وركزنا الاهتمام عليه. لا تنمو الكيمياء العضوية في رأينا بصورة اعتباطية، ولكنها تنمو وفق خطوط عريضة معينة. وقد وجد عند اختبار بعض من نقاط البحث أنها تتضمن ببساطة تطورات مختلفة عن المفهوم نفسه. فقد استخدمت أنماط الكربوكاتيون لربط تفاعلات من أنماط مختلفة، وهكذا فإن هذه الأنماط الحديثة تشكل خيوطاً تنساب عبر الهيكل الأساسي. إن الهدف الذي نسعى إليه هو تعرّف هذه الأنماط الأكثر حداثة. نختار منها تلك التي تعدّ أساساً وقاعدة لتعلّم الكيمياء العضوية، ومن ثم دمجها في بناء هيكل هذا الكتاب وذلك بوضعها مكان المادة المحذوفة التي بدا أنها أقل أهمية من المادة الجديدة. إن حجر الزاوية في هذا الهيكل، كما هو دائماً، الأساس المنطقي الذي تعتمد عليه الكيمياء العضوية، وهو لأن السلوك الكيميائي يتعين بالبنية الجزيئية. إن السلوك الكيميائي، أي ما يحدث في الجزيء وفي المكان الذي يحدث فيه يمكن أن يعبر عنه بالسرعة النسبية للتفاعلات المتنافسة. تسعى الجزيئات إلى صنع ما هو أسهل لها، فسرعة التفاعلات تتوقف بصورة رئيسة على الفرق الطاقي بين المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية. ولتقرب مفهوم التفاعلية نتفحص البنى المتضمنة ذهنياً والمستخدمة نماذج جزيئية. إن مفهوم البنية الجزيئية يتطور باطراد، ويجب أن يعكس تفسير السلوك الكيميائي ذلك.

جميع الأنواع التي تشترك في التفاعل الكيميائي مثل المواد المتفاعلة والمنتجات والحالة الانتقالية تذوب solvated في المحلول. يجب أن يتضمن فحصنا لهذه الأنواع المشاركة أي جزيئات من المذيب تساعد في تشكيل البنى وتساعد في تعيين استقراراتها. وهكذا فإننا نبين في الفصل 7 الذي نستخدم فيه مثلاً على دراستنا تفاعلات الاستبدال النووي فيلبي التي درسها الطلاب لتوهم كيف أن سير التفاعل يتأثر بالمذيب. لقد بينا كيف يمكن أن يكون تأثير المذيب هائلاً وبيننا أن وجود المذيب يمكن أن يسرع التفاعل أو يبطئه بعامل يصل إلى 2010، كما بيننا أن تغيير مذيب بآخر يمكن أن يغير سرعة التفاعل بمليون مرة. ويتعرف الطلاب في الوقت نفسه وفي الفصل 7 الارتباط الثانوي. وهم يتعلمون أن قوى مثل الأيون - ثنائي القطب وثنائي القطب - ثنائي القطب وقوى فاندرفالس تكون أكثر أهمية من تأثيرات المذيب. يتعلم الطلاب كذلك أن هذه القوى لا تقوم بفعالها بين الجزيئات المختلفة فحسب بل بين الأجزاء المختلفة من الجزيء نفسه، فالارتباط الثانوي يلعب دوراً رئيساً في أشكال الجزيئات الضخمة من البروتينات والـ DNA، هذه الأشكال التي تعين بدورها الخواص الحيوية لهذه الجزيئات. تقوم القوى التي تسعى لإذابة المذاب في المذيب بجعل حلزون الـ DNA مضاعفاً وتمكن الأيزيم من الإمساك بالركيزة.

ويزداد وضوح ضرورة أن تكون البنية الجزيئية ثلاثية الأبعاد. وللتأكد من ذلك، لمساعدة الطلبة وإرشادهم في هذا المجال المعقد من الكيمياء العضوية أدخلنا مبادئ الكيمياء الفراغية. عرضنا في الفصل 4 مبادئ الكيمياء الفراغية وأوردنا في الفصل 10 بعض التصورات عن الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية، وأوضحنا كيف تستطيع الكيمياء الفراغية مساعدتنا في فهم آلية التفاعلات، وكيف يمكن استخدام هذا الفهم في التحكم بنتيجة التفاعل، أما لماذا نقوم

بممارسة هذا التحكم فلأن الانتقائية الفراغية للتفاعلات الحيوية تتطلب انتقائية فراغية متكافئة لاصطناع العقاقير والهرمونات والفيروسات ومونات.

يجد الطلاب في الفصل 32 أن ما تعلموه عن الانتقائية الفراغية والانتقائية النوعية لا يمكن تطبيقه كيميائياً فراغياً على جزيئات مختلفة فحسب، بل يمكن تطبيقه كيميائياً فراغياً على أجزاء مختلفة من الجزيء نفسه. إنهم يجدون أن أقسام الجزيء يمكنها أن تكون متكافئة كيميائياً فراغياً وألا تكون كذلك. وإن عليهم أن يكونوا قادرين على التمييز بينها إذا ألموا بمواضيع أخرى مختلفة مثل مطيافية NMR وتفاعلات الأكسدة والإرجاع الحيوية. يجب على الطلاب أن يتعلموا مفاهيم اللواجن والوجوه المولدة للتخايل والمولدة للتخايل.

نبيّن في الفصل 29 أن الكيمياء ثلاثية الأبعاد تذهب أبعد مما كان يعتقد، أي أنها كيمياء فراغية فحسب. تعلم الطلاب في هذه النقطة شيئاً ما التأثيرات في فعالية العوامل القطبية والعوامل الفراغية والمذيب. غير أن هناك سمة feature بنوية أخرى يجب أخذها في الحسبان، ألا وهي العلاقة الموضوعية بين الذرات والجزيئات المتفاعلة. أصبح وجود الذرات والجزيئات المتفاعلة في مواضعها الصحيحة العامل الأقوى في تعيين سرعة التفاعل ومنتجاته.

ندرس كذلك في الفصل 29 تفاعلات من مواضيع مختلفة، تفاعلات تبدو غير متشابهة إلا أنها تملك جميعها خاصية مشتركة وهي أنها تنتظم قبل التفاعل في مواضعها الصحيحة تماماً ممهدة لحدوث التفاعل. يمكن أن تثبت على جزيء الأنزيم بارتباط ثانوي، ويمكنها أن تثبت في الكرة التساندية للمعدن الانتقالي، حتى يمكنها أيضاً أن تكون زميرتين وظيفيتين في الجزيء الواحد. والآن وقد اقترب الكاشف والركيزة من بعضهما فقد أصبحا ولو مؤقتاً من مكونات الجزيء نفسه. وعندما يتفاعلان فإنهما يحققان توفراً على المواد المتفاعلة المنفصلة. وتكون النتيجة حدوث تفاعل سريع جداً يمتاز بكميات فراغية خاصة.

يدعى العامل الذي يجعل كل ذلك ممكناً السيمفوريا، وهي تعني تقريب المواد المتفاعلة بعضها إلى بعض في علاقة مكانية خاصة. أدخلنا في الفصل 29 هذا المفهوم مع مجموعة من التفاعلات التي يمكننا أن نرى ونقيس فيها بسرعة التأثيرات السيمفورية، فهذه التفاعلات تتضمن تأثيرات الزمر المجاورة التي لا يتطلب تقريباً من بعضها أكثر من دوران حول الروابط كربون - كربون. بعد ذلك نتفحص التحفيز بمعقدات المعادن الانتقالية، وهاتان العمليتان من حيث المبدأ من النوع نفسه عدا أن المواد المتفاعلة هنا تمسك بالمعدن الانتقالي وليس بالكربون، كما في تأثيرات الزمرة المجاورة التقليدية فإن كليهما ينديان سريعاً للتفاعل، علماً بأن التفاعل دون حفاز لا يحدث البتة. كما يديان آثاراً كيميائية فراغية عميقة. وأخيراً ناقش التحفيز بالأنزيمات ونشير إلى التشابه المذهل مع فعل المعادن الانتقالية. يعد الأنزيم أكثر تعقيداً من المعقد المعدني، ويربط الركيزة والكاشف بقوى مختلفة، ولكنهما من حيث المبدأ متشابهان، فكلاهما يقربان الكواشف من بعضها بحيث تجعلها قريبة وفي مواضعها الصحيحة.

تنمو الكيمياء العضوية بوتيرة عالية ولكن طلابنا يأتون إلينا اليوم بمعرفة عن الكيمياء لا تزيد كثيراً عما كسنت عليه في الماضي. يجب الأخذ بيدهم بعناية عبر طرق أدغال ووهلر Wöhler's Jungle لكي لا يضيعوا. يجب أن نطلعهم على العلاقات بين الحقائق المختلفة والنظريات التي تعلموها. يجب أن يتحققوا أن ما نعرف أكثر وأكثر عما يحدث فعلاً، ما هو في الحقيقة إلا تفسيرات مختلفة للعوامل الأساسية نفسها. لقد حاولنا الإشارة إلى هذه الخيوط التي تمر عبر الكيمياء العضوية. إننا نقود الطلاب حيث يمكننا فعل ذلك ليفهموا الكيمياء العضوية بأنفسهم وذلك بحلهم المسائل. لقد أدخلنا المادة الجديدة بأسلوب وجدنا معه أن الطلاب يستطيعون فهمها وتمثلها. وبمجرد تقديمنا لمبدأ

ما فإنه يستعمل ويعاد استعماله. لا نستطيع في الكتب المعدّة للمبتدئين إلا تغطية جزء يسير من هذا الحقل الواسع. ولكن ما نأمل في عملنا هذا هو تقديم عمل جيد لما ندرسه.

استعملنا في هذا الكتاب الألوان* كما فعلنا في الطبعة السادسة، حاولنا عمل ذلك بعد تفكير وإمعان، لم نفعل ذلك لجعل الكتاب جذاباً - على الرغم من أن ذلك قد حدث فعلاً - بل لمساعدة الطلاب على التعلم. لوّنا المعادلات والمنحنيات والأشكال، لجذب الانتباه إلى التغييرات الحادثة، وتوضيح الآليات وللتأكد من هوية الجسيمات الحاملة للسلسلة في التفاعل السلسلي، ووسم الوحدات البنوية بصورة تجعل من الممكن تتبعها عبر سلسلة من التفاعلات. كنّا منبهجين إلى المدى الذي كان يمكننا فيه تحقيق ذلك. فمثلاً لوّنت الزمر المغادرة عموماً باللون الأحمر، بينما لوّنت النوكليوفيلات باللون الأزرق، ولهذا السبب فإن الروابط التي تمثل الأشفاق الالكترونية قد حذفت أو ثبتت. وللبرهان على أهمية الكيمياء ثلاثية الأبعاد فقد ضُمن الكتاب 170 صورة للنماذج الجزيئية، ليرى الطلاب أشكال الجزيئات التي يتعاملون معها ولإضفاء الواقعية على الصيغ التي يكتبونها، ونحن نأمل أن نعطيهم إحساساً بجمال البنى التي تعد أساساً للكيمياء العضوية سواء نظر إليها من حيث كونها أشياء أو إبداعات ذهنية.

ليس من الخيال أن نقول أننا نعيش في عصر الكربون. ففي كل يوم تلفت الصحف انتباهنا إلى مركبات الكربون مثل الكولسترول ومتعددات الشحوم غير المشبعة، هرمونات النمو والستيرويدات، والمبيدات الحشرية والفيرومونات والمسرطنات والأدوية الكيميائية والـ DNA والمورثات. تحدث الحروب بسبب البترول. كارثتان تهدداننا، وكلاهما تأتيان من تراكم مركبات الكربون في الجو: أولاهما استنزاف طبقة الأوزون الذي يعود سببه الأساسي إلى مركبات كلورو فلورو الكربون، وثانيتهما تأثير البيت الزجاجي (الديفئة) الذي ينتج عنه تزايد نسبة الميثان ومركبات كلورو فلورو الكربون وثنائي أكسيد الكربون في الجو، وبعد الأخير الأكثر أهمية. وللتأكيد على أهمية المشاكل التي تواجهنا، درسنا في الفصل 2 كيمياء استنزاف طبقة الأوزون، درسنا تفاعلين من تفاعلات الجذور الحرة السلسلية التي درسها الطلاب للتو. درسنا في الفصلين 3 و 6 تأثير الدفئة ودور النباتات والحيوانات والاحتراق في تعيين توازن ثنائي أكسيد الكربون في الجو.

ربما كان يوجد مدلول رمزي لاختيار جزيء الماس، وهو أحد الأشكال المتأصلة للكربون جزيئاً ^(علام) 1990 وقد تفوق عليه الكربون المتأصل الجديد C₆₀ والمسمى بكمينستر فوليرين buckminsterfullerene الذي أحدث ضجة في عالم الكيمياء لم يعرف مثيلها منذ أيام كيكوليه. علينا أن نوصّل للطلبة شعور الإنارة فيما يتعلق بكيمياء مركبات الكربون. وهذا هو ما يهدف إليه هذا التعليم.

روبرت ثورنتون موريسون Robert Thornton Morisson

روبرت نيلسون بويسد Robert Nilson Boyd

شكر وتقدير

Acknowledgment

نشكر محابر سادتلر Sadtler للبحث من أجل أطياف IR و CMR التي تحمل علامة سادتلر، ونشكر لجنة معطيات IR في اليابان من أجل أطياف IR التي تحمل علامة IRDC، وكذلك نشكر الأشخاص التالية أسماؤهم لسماحهم بإعادة طباعة بعض المواد: البروفيسور جورج أ. أولاه George A. Olah للشكل 6.5، جامعة كورنل Cornell للشكل 1.5، وناشري مجلة الجمعية الكيميائية الأمريكية للأشكال 6.5 و 23.17 و 24.17، وشركة والت ديزني للشكل 20.13، ومخبر الرسوم الحاسوبية في جامعة كاليفورنيا (سان فرانسيسكو) للصورة في الصفحة الأولى من الفصل 36 وصورة الغلاف، ونخص بالشكر إيرفنج غيس Irving Geis للشكل 8.36. نشكر أيضاً إيلنغ كوربوريشن Ealing Corporation لسماحها لنا بزيارة مكاتبها لتصوير النماذج الحزبية في الأشكال 6.36 و 7.36 و 13.36. نشكر كذلك مايكل فريمان Michael Freeman لصوره الرائعة وللسرور الذي غمرنا به ونحن نراقبه يعمل. نشكر بحرارة كريستين شاروك Christine Sharrock من مجلة أوميغا ساينتيفيك Omega Scientific التي رعت مرة أخرى إخراج هذا الكتاب من مخطوطته وإكمال صفحاته وأثبتت أنها رفيقة شجاعة في كل الأوقات. نشكر و بحرارة كما تعودنا دائماً بيفرلي سميث Beverly Smith الذي أخذ الأمليات المشوهة والمسودات المكتوبة دون عناية وحضّر منها مخطوطة متقنة وجميلة.

ر.ت.م R.T.M

ر.ن.ب R.N.B

الكيمياء العضوية

Organic Chemistry

المشاعر والاحاسيس

المشاعر والاحاسيس

PART ONE

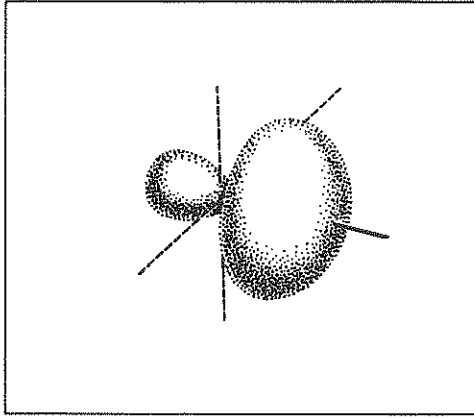
The Fundamentals

القسم الأول

الأساسيات

2019

2019



1

Structure and Properties

البنية والخواص

1.1 الكيمياء العضوية Organic chemistry

الكيمياء العضوية هي كيمياء مركبات الكربون.

إن هذه التسمية المضللة «عضوية» كلمة تراثية موروثه من الأيام التي كانت تصنف فيها المركبات تبعاً لمصادرها إلى فئتين، لا عضوية وعضوية، فالمركبات اللاعضوية هي تلك التي كان يحصل عليها من الفلزات، والمركبات العضوية هي تلك التي كان يحصل عليها من المصادر النباتية والحيوانية، وبتعبير آخر، تلك التي كان يحصل عليها من المواد التي تنتجها المتعضيات الحية. وبالفعل ظل الكثير من الكيميائيين، حتى نحو عام 1850، يعتقدون أن أصل المركبات العضوية يجب أن يعود إلى المتعضيات الحية، وبالتالي لا يمكن تحضيرها من مواد لا عضوية.

تتصف جميع هذه المركبات ذات الأصول العضوية بصفة مشتركة هي الاحتواء على عنصر الكربون. ولقد وجد من المناسب الاحتفاظ بمصطلح «عضوية» لوصف هذه المركبات والمركبات المماثلة لها حتى بعد أن أصبح جلياً أنه ليس من الضروري الحصول عليها من مصادر حية وأنه يمكن تحضيرها مخبرياً. وهكذا، استمر هذا التقسيم (التفريق) بين المركبات اللاعضوية والمركبات العضوية حتى يومنا هذا.

ورغم أن العديد من مركبات الكربون في الوقت الحاضر ما زال من الأسهل عزلها من المصادر النباتية والحيوانية إلا أن أغلبها يحضر بالاصطناع الكيميائي. تصطنع هذه المركبات من مواد لا عضوية مثل الكربونات أو السيانات، ولكن غالباً ما تصطنع من مركبات عضوية أخرى. يوجد مصدران كبيران للمواد العضوية يحصل منهما على المركبات العضوية البسيطة، وهما: النفط والفحم الحجري. (كلاهما «عضوي» تشكل منذ القدم، من تفسخ النباتات والحيوانات). تستخدم هذه المركبات البسيطة كوحدات بناء لتصنيع المزيد من المركبات الأكبر والأكثر تعقيداً.

إن النفط والفحم الحجري وقود أحفوري (مستحاثي) fossil fuels، توضع خلال آلاف السنين، وهو غير متجدد. يستهلك هذان المصدران (خاصة النفط) بمعدل خطير لتلبية متطلباتنا من الطاقة المتزايدة باستمرار. ويدخل اليوم، أقل من (10%) عشرة بالمائة من النفط المستهلك في الصناعات الكيميائية؛ في حين يحرق أغلبه ببساطة لتوليد الطاقة.

ولحسن الحظ، يوجد مصادر بديلة للطاقة - شمسية، جيولوجية، رياح، أمواج، المد والجزر، الطاقة النووية - لكن أين يمكننا الحصول على مصادر بديلة للمواد العضوية الخام؟ من المحتمل، طبعاً، أنه علينا الذهاب إلى المكان الذي نشأ منه الوقود الأحفوري - الكتلة الحيوية the biomass لكن هذه المرة مباشرة دون تدخل آلاف السنين. إن الكتلة الحيوية biomass متجددة ويمكن استخدامها بشكل مناسب أن تدوم على هذا الكوكب طالما بقينا. ويقترح في ذات الوقت أن: النفط أكثر قيمة من أن يحرق.

ما هو الشيء الخاص بمركبات الكربون الذي يجعلها مختلفة عن جميع مركبات العناصر الأخرى التي تفوق المائة في الجدول الدوري؟ جزئياً، على الأقل، يبدو أن الجواب هو: يوجد الكثير الكثير من مركبات الكربون، التي يمكن أن تكون جزيئاتها كبيرة جداً وشديدة التعقيد.

إن عدد المركبات التي تحوي الكربون أكبر بعدة مرات من عدد تلك التي لا تحوي الكربون. وقد قُسمت هذه المركبات العضوية إلى أطوائف، الأمر الذي ليس له ما يقابله في مجال المركبات اللاعضوية. يعرف الآن جزيئات عضوية تحوي آلاف الذرات، إن ترتيب الذرات، حتى في الجزيئات الصغيرة نسبياً، يمكن أن يكون شديد التعقيد. ومن كبريات المسائل في الكيمياء العضوية هو معرفة كيفية ترتيب الذرات في الجزيئات، وهذا بهدف تحديد بنية المركبات.

هنالك سبل عديدة يمكن للجزيئات المعقدة، من خلالها، أن تتحطم أو تعيد ترتيب ذاتها، مؤدية بذلك إلى جزيئات جديدة؛ كذلك هنالك سبل عديدة تمكن من إضافة ذرات إلى تلك الجزيئات، أو استبدال ذرات جديدة بذرات قديمة. ويكرس أكبر قدر من الكيمياء العضوية لمعرفة نوعية هذه التفاعلات وكيف تحدث، ثم كيف يمكن استخدامها لتحضير مركبات نريدها.

ما هو المميز للكربون الذي يجعله قادراً على تشكيل مركبات كثيرة هكذا؟ جاء الجواب على هذا السؤال من كيكوليه A.Kekulé عام 1854 خلال رحلة باص في لندن.

«إحدى أمسيات الصيف اللطيفة، كنت عائداً في آخر باص، خارجاً، كالمعتاد، خلال شوارع العاصمة المتصحرة، والتي تعج بالحياة في أوقات أخرى؛ وقعتُ في حلم يقظة أو نظرة، تراقصت الذرات أمام عيني... رأيت كيف غالباً ما تتحد ذرتان صغيرتان لتشكّل زوجاً وكيف تعانق ذرة كبيرة ذرتين صغيرتين وكيف تمسك ذرة كبيرة ثلاث أو حتى أربع ذرات بينما جميعها تدور في رقصة طائشة. ورأيت كيف شكلت الذرات الكبيرة سلسلة... وهكذا أمضيت قسطاً من الليل أرسم على الورق فصول من هذا الحلم». - أوغست كيكوليه، 1890.

يمكن أن تترايط ذرات الكربون بعضها لدرجة لا يمكن أن تقوم بها ذرات أي عنصر آخر. تستطيع ذرات الكربون تشكيل سلاسل من آلاف الذرات، وكذلك حلقات من جميع القياسات. ويمكن أن تملك السلاسل أو الحلقات فروعاً أو تصالبات. وترتبط بذرات الكربون في هذه السلاسل أو الحلقات، ذرات أخرى، كذرات الهيدروجين بشكل رئيسي، وأيضاً ذرات الفلور والكلور والبروم واليود والأكسجين والآزوت والكبريت، والفسفور، والكثير غيرها. (انظر، على سبيل المثال، السيللوز، الفقرة 11.35؛ اليخضور، الفقرة 1.30؛ والأوكستوسين، الفقرة 8.36).

يوافق كل ترتيب مختلف للذرات، مركباً مختلفاً ويتمتع كل مركب بصفات كيميائية وفيزيائية خاصة به. وهكذا فليس مستغرباً أن يبلغ عدد مركبات الكربون المعروفة الآن أكثر من عشرة ملايين مركب، وأن هذا العدد يزداد حوالي نصف مليون مركب سنوياً. وليس مستغرباً أن تكون دراسة هذه المركبات هي مجال خاص.

عدد
المركبات
العضوية

10 مليون مركب - 1992

إن الكيمياء العضوية مجال بالغ الأهمية للتقانة: إنها كيمياء الأصبغة والأدوية، الورق والحبر، الدهانات والبلاستيك، المحروقات والعجلات المطاطية، إنها كيمياء الغذاء الذي نأكل والثياب التي نلبس.

والكيمياء العضوية أساسية بالنسبة للعلوم الحيوية والطبية. وبالإضافة إلى الماء، فإن المتعضيات الحية تتكون بشكل رئيس من مركبات عضوية، وجزيئات «البيولوجيا الجزيئية» هي جزيئات عضوية. وهكذا فإن البيولوجيا على المستوى الجزيئي هي كيمياء عضوية. وليس من المستبعد القول إننا نعيش في عصر الكربون. تحمل لنا الصحف كل يوم أنباء مركبات الكربون: كولسترول، دهون متعددة غير مشبعة، هرمونات نمو وستيروئيدات، مبيدات حشرية وفرمونات pheromones، مسرطنات ومواد العلاج الكيميائي، DNA والمورثات (جينات). قامت الحروب وابتلينا بكارثتين توأم، نشأت كلتاهما من تراكم مركبات الكربون في الغلاف الجوي: استنزاف طبقة الأوزون بشكل أساسي نتيجة طرح مركبات كلورو فلورو الكربون، وتأثير ظاهرة الدفيئة الزجاجية greenhouse effect، الناتجة عن الميثان ومركبات كلورو فلورو الكربون، والأهم من ذلك مركب ثنائي أوكسيد الكربون. وربما هو أساسي أن تختار مجلة العلوم عام 1990 الماس جزيء العام، وهو شكل متآصل للكربون. وأن يكون الخيار عام 1991 شكلاً متآصلاً ثانياً للكربون اكتشف حديثاً وهو بوكمنستر فولرلين C₆₀، الذي خلق إثارة في عالم الكيمياء لم تعرف كما قيل «منذ أيام كيكوليه».

2.1 النظرية البنوية The structural theory

«في هذه الأيام جعلتني الكيمياء العضوية أفقد عقلي، فهي تبدو لي مثل غابة استوائية بدائية، مليئة بالأشياء الرائعة، أدغال مخيفة لا متناهية، لا يجرؤ المرء على الدخول إليها لأنه لا يبدو هناك سبيل للخروج منها» — فريدريش فوهلر، 1835.

كيف يمكن لنا أن نبدأ بدراسة موضوع بهذه الغاية من التعقيد؟ هل الكيمياء العضوية اليوم كما رآها فوهلر Wöhler منذ قرن ونصف مضت؟ الغابة ما زالت هناك - معظمها غير مكتشف - وما زال فيها أشياء مميزة أكثر مما حلم فوهلر Wöhler. ولكن، طالما لا نسرح بعيداً ولا سريعاً فإننا نستطيع الولوج دون مخافة أن نضل السبيل، لإننا نملك الخارطة النظرية البنوية.

إن النظرية البنوية هي القاعدة التي جمعت عليها ملايين الحقائق حول مئات آلاف المركبات رُتبت بشكل منظم. إنها الأساس الذي يمكن أن نستخلص منه تلك الحقائق ونفهم.

فالنظرية البنوية هي إطار من الأفكار حول كيفية توضع الذرات مع بعضها البعض لتشكيل الجزيئات. إنها تعنى بكيفية ترابط الذرات مع بعضها البعض، وكذلك بالالكترونات التي تربطها. إنها تعنى بأشكال وحجوم الجزيئات المشكلة من هذه الذرات، والطريقة التي تتوزع وفقها الالكترونات الرابطة حولها.

يمثل، غالباً، الجزيء بشكل أو صورة، وأحياناً بعدة أشكال أو نماذج. تمثل النوى الذرية بأحرف أو كرات بلاستيكية، وتمثل الالكترونات التي تربطها بخطوط أو نقاط أو مسامير بلاستيكية. تفيدنا هذه الصور والنماذج البدائية، فقط، إذا أدركنا ما توحى إليه. توضح لنا، في إطار النظرية البنوية، الكثير عن المركب الذي تمثل جزيئته، وكيف السبيل إلى صنعه وصفاته الفيزيائية المتوقعة مثل نقطة الانصهار، نقطة الغليان والوزن النوعي ونوع المحلات التي يذوب بها، حتى فيما إذا كان ملوناً أم لا؛ وما سلوكه الكيميائي المتوقع - نوع الكواشف التي يتفاعل معها المركب ونوع المنتجات المشكلة وفيما إذا كان يتفاعل بسرعة أم ببطء. نستطيع معرفة كل ذلك حول مركب لم نعهده من قبل، فقط استناداً إلى الصيغة البنوية ومن فهمنا لما تعنيه تلك الصيغة.

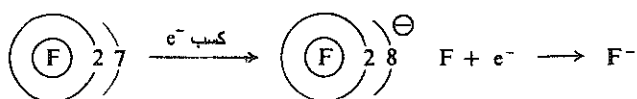
3.1 الرابطة الكيميائية قبل 1926 The chemical bond before 1926

يجب أن يبدأ أي اعتبار لبنية الجزيئات بمناقشة الروابط الكيميائية، تلك القوى التي تربط الذرات ببعضها البعض في الجزيء.

سناقش الروابط الكيميائية، أولاً، في إطار النظرية التي طورت حتى عام 1926، ومن ثم في إطار النظرية الحالية. لقد أدى إدخال ميكانيك الكم عام 1926، إلى إحداث تغيير جذري في المفاهيم حول كيفية تشكل الجزيئات. وللملائمة ما زالت اللغة الأقدم والأبسط والتمثيلات التصويرية، تستخدم على الرغم من أن الكلمات والصور تعطي تفسيرات حديثة.

في عام 1916 وصف نوعان من الروابط الكيميائية: الرابطة الأيونية من قبل فالتر كوسل W.Kossel (من ألمانيا)، والرابطة التكافؤية من قبل لويس G.N.Lewis (من جامعة كاليفورنيا). كلاهما، بنى أفكاره على أساس المفهوم التالي للذرة.

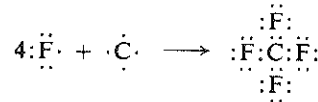
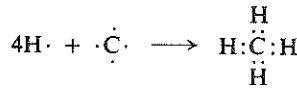
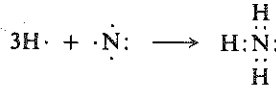
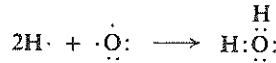
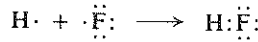
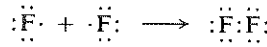
تحاط النوى الموجبة الشحنة بالالكترونات المرتبة في طبقات أو سويات طاقة متطابقة المركز. هنالك عدد أعظمي للالكترونات التي يمكن وضعها في كل طبقة: الكترونان في الطبقة الأولى، ثمانية في الطبقة الثانية، ثمانية أو ثمانية عشر في الطبقة الثالثة، وهكذا. تُبلِّغ الاستقرار العظمي عندما تكون الطبقة الخارجية مليئة، كما هي الحال في الغازات النادرة. ينشأ كلا نوعي الروابط، الأيوني أو التكافؤي، من ميل الذرات لبلوغ هذا التشكيل الالكتروني المستقر.



تحصل الرابطة الأيونية من انتقال الالكترونات، كما في تشكل فلوريد الليثيوم. على سبيل المثال، تملك ذرة الليثيوم الكترونين في طبقتها الداخلية والكتروناً في طبقتها الخارجية أو طبقة التكافؤ؛ يؤدي فقدان الكترون إلى جعل الليثيوم ذا طبقة خارجية مليئة بزوج من الالكترونات. بينما تملك ذرة الفلور الكترونين في الطبقة الداخلية، وسبعة الكترونات في الطبقة الخارجية، طبقة التكافؤ؛ ويؤدي كسب الكترون واحد إلى جعل الفلور ذا طبقة خارجية ممتلئة بثمانية الكترونات. يتشكل فلوريد الليثيوم، بانتقال الكترون من الليثيوم إلى الفلور؛ يصبح الآن الليثيوم يحمل شحنة موجبة، والفلور يحمل شحنة سالبة. يسمى التحدب الكهربائي، بين الأيونات متعاكسة الشحنة، الرابطة الأيونية. تكون الروابط الأيونية، نوعية، في الأملاح المشكلة من اتحاد العناصر المعدنية (عناصر كهربائية) الموجودة إلى أقصى يسار الجدول الدوري، والعناصر اللامعدنية (عناصر كهربية) الموجودة إلى أقصى يمين الجدول الدوري.

نشأ الرابطة التكافؤية من تشارك بالالكترونات، كما في حالة تشكل جزيء الهيدروجين على سبيل المثال. تملك كل ذرة هيدروجين إلكتروناً وحيداً؛ تكمل كلاهما الطبقة الالكترونية الخارجية إلى الكترونين اثنين بعملية تشارك الكترونية. كذلك بالنسبة لذرتي فلور منها سبعة الكترونات في الطبقة الخارجية، تستطيع بلوغ الثمانية الالكترونية

بالتشارك في زوج من الالكترونات وبنفس الطريقة يمكننا ايضاح تشكل HF و H₂O و NH₃ و CH₄ و CF₄. وهنا أيضاً، تكون قوة الترابط قوة تجاذب كهرساكن، لكن هذه المرة بين كل من الالكترونين ولكلتي النواتين.



إن الرابطة المشتركة نوعية لمركبات الكربون وتكون الرابطة ذات الأهمية الرئيسة في الكيمياء العضوية.

مسألة 1.1 أي المركبات التالية تتوقع أن يكون أيونياً وأيها غير أيوني؟ اعطِ بنية الكترونية بسيطة لكل منها، مظهراً فقط، الالكترونات طبقة التكافؤ.

PH ₃ (ز)	CaSO ₄ (هـ)	NF ₃ (جـ)	KBr (أ)
CH ₃ OH (ح)	NH ₄ Cl (و)	CHCl ₃ (د)	H ₂ S (ب)

مسألة 2.1 اعطِ بنية الكترونية بسيطة محتملة لكل مما يلي، مفترضاً أنها تكافؤية بشكل تام. افترض أن كل ذرة (طبعاً ما عدا الهيدروجين) تملك ثمانية الكترونية، وأنه يمكن لذرتين أن تشارك بأكثر من شفع الكتروني.

H ₂ CO ₃ (ز)	HCN (هـ)	HONO ₂ (جـ)	H ₂ O ₂ (أ)
C ₂ H ₆ (ح)	CO ₂ (و)	NO ₃ ⁻ (د)	N ₂ (ب)

4.1 ميكانيك الكم Quantum mechanics

برزت في عام 1926 النظرية التي عرفت بميكانيك الكم التي طورت، في أكثر صورة ذات فائدة للكيميائيين، من قبل شرودنجر E. Schrödinger (من جامعة زيورخ). فقد طور تعابير رياضية لوصف حركة الكترون على أساس طاقته. دعيت هذه التعابير الرياضية بالمعادلات الموجية. حيث اعتمدت على مفهوم أن الالكترونات تبدي خواص ليس فقط جسيمات بل أمواج أيضاً. تملك المعادلة الموجية سلسلة من الحلول، دعيت بالتتابع الموجية، يوافق كل منها مستوى طاقة مختلف

للالكترون. فمن أجل جميع النظم، بل وأبسطها، يهدر الكثير من الوقت لإجراء الحسابات حالياً - ربما يستطيع الحاسوب عالي السرعة، يوماً ما، تغيير ذلك - لذا يحصل على حلول تقريبية فقط. وحتى في هذه الحالة، يعطي ميكانيك الكم أجوبة تتوافق جيداً مع الحقائق المقبولة هذه الأيام على أنها أفضل التوجهات لفهم البنى الذرية والجزيئية.

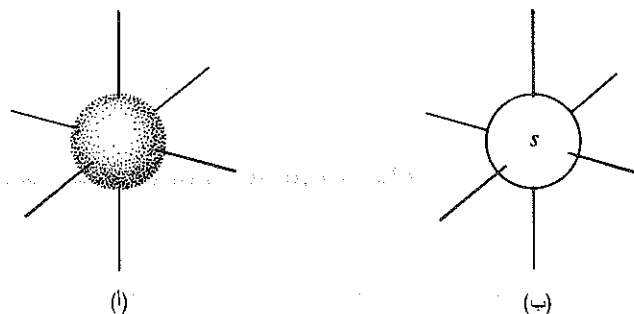
«لقد أظهر لنا الميكانيك الموجي ما يحدث على أعمق مستوى ممكن... لقد أخذ مفاهيم الكيمياء التجريبي - الأحاسيس التخيلية التي تراود أولئك الذين عاشوا في مخبرهم وسمحوا لعقولهم أن تعيش ابداعياً على الحقائق التي وجدوها - وأظهر كيف يمكن لجميع هذه المفاهيم أن تتماثل مع بعضها البعض، كيف، إذا رغبت، أن جميعها تملك نفس التعليل العقلي، وكيف يمكن لهذه العلاقة المحبأة بينهم أن تظهر في العلن» كولسُن C.A.Coulson، 1951.

5.1 المدارات الذرية Atomic orbitals

لا تستطيع المعادلة الموجية أن تعطينا موقع الالكترون بدقة في أي لحظة معينة، كما لا تستطيع أن تحدد السرعة التي يتحرك بها؟ إنها لا تسمح لنا برسم مدار محدد بدقة حول النواة، ولكنها تعطينا احتمال وجود الالكترون في أي مكان محدد.

يدعى المكان من الفراغ الذي يحتمل وجود الالكترون فيه، المدار orbital. وهناك أنواع مختلفة من المدارات؛ مختلفة بمقاساتها وكذلك بأشكالها، وتتوضع حول النواة بطرق محددة. ويتعلق نوع المدار الذي يشغله الكتون بطاقة ذلك الالكترون. إن ما نهتم به هنا هو أشكال هذه المدارات وتوضعاتها بعضها بالنسبة لبعض، لأن هذا الأمر يعين - أو بدقة أكبر يمكن أن نعتقد إنه يعين - ترتيب الذرات في الجزيء فراغياً، وحتى أنه يمكن أن يساعد في تحديد سلوكها الكيميائي. من المناسب أن تصور الالكترون بشكل سحابة. ويمكن التفكير في هذه السحابة على أنها صورة مشوشة لإلكترون يتحرك بسرعة. إن شكل السحابة هو شكل المدار، والسحابة ليست موحدة أو متجانسة فهي كثيفة في المواقع التي يكون احتمال وجود الالكترون فيها كبيراً، أي في المواقع التي تكون فيها الشحنة السالبة الوسطية، أو الكثافة الالكترونية، أعظم ما يمكن.

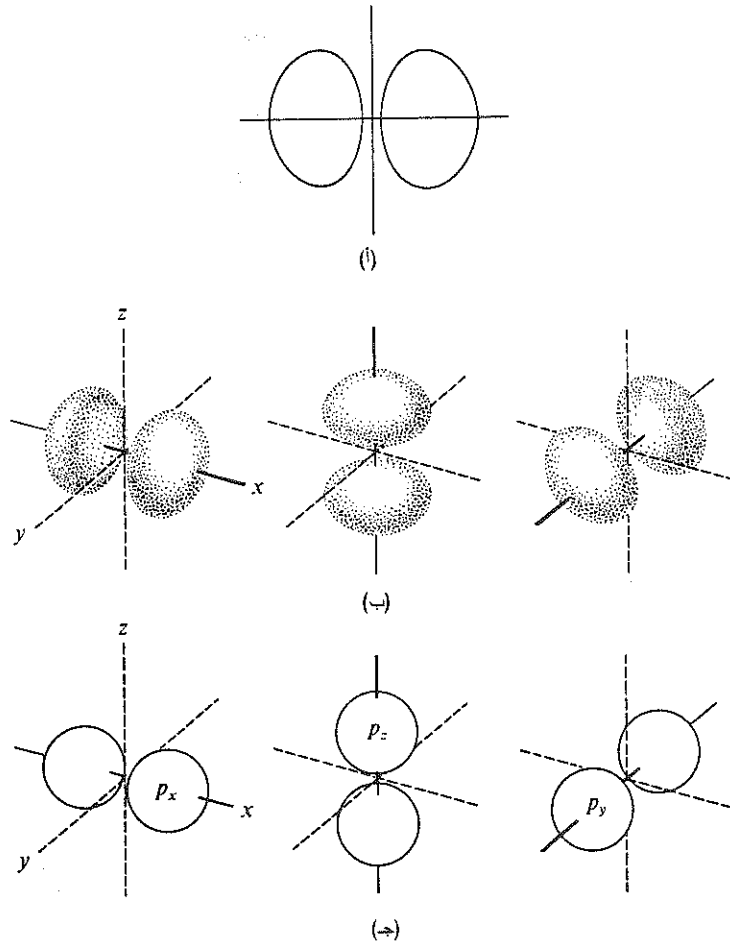
لنرى ماهية أشكال بعض المدارات الذرية. يدعى المدار الذري في السوية الطاقةية الأخفض؛ المدار $1s$. وهو كرة ينطبق مركزها على نواة الذرة، كما هو موضح في الشكل 1.1. وليس للمدار حدود محددة طالما كان هناك احتمال؛ ولو كان ضئيلاً جداً، أن نجد الالكترون منفصلاً عن الذرة - أو حتى أن نجده



الشكل 1.1 : المدارات الذرية: المدار s النواة في المركز

عند بعض الذرات الأخرى! مع ذلك فإن هذا الاحتمال يتناقص بسرعة كبيرة بعد مسافة معينة من النواة، وهكذا، فإن توزيع الشحنة يمثل جيداً بواسطة السحابة الالكترونية في الشكل (1.1 أ). وللتبسيط، يمكن أن نمثل المدار كما في الشكل (1.1 ب)، حيث يحدد الخط المستمر المغلق المنطقة التي يقضي فيها الإلكترون (لنقل 95%) من وقته. وفي السوية الطاقية التي تلي ذلك يوجد المدار $2s$. وهذا المدار هو أيضاً كرة ينطبق مركزها على النواة الذرية. وهو، طبعاً، أكبر من المدار $1s$: وتعزى الطاقة الأعلى (الاستقرار الأقل) إلى المسافة الوسطية الأكبر بين الإلكترون والنواة، وما ينتج عن ذلك من تناقص في التجاذب الكهروساكن. (فكّر بالعمل الواجب بذله - الطاقة التي يجب إعطاؤها للمنظومة - لإزاحة إلكترون بعيداً عن النواة ذات الشحنة المعاكسة له).

ويلي ذلك المدار ثلاثة مدارات متساوية الطاقة تدعى المدارات $2p$ ، موضحة في الشكل 2.1. إنه يتألف من انتفاخين تقع بينهما النواة. إن محور كل مدار $2p$ يتعامد مع محوري المدارين الآخرين، ويفرّق بينهما باستخدام الأسماء $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$ ، حيث تشير x و y و z إلى المحاور الموافقة.



الشكل 2.1 : المدارات الذرية: مدارات p ، تتعامد المحاور مع بعضها. (أ) مقطع عرضي يبين انتفاخي مدار مفرد. (ب) شكل تقريبي على هيئة زوجين من القطوع الناقصة المشوهة. (ج) تمثيل على هيئة كرتين غير متماسكتين تماماً.

6.1 التشكيل الإلكتروني. مبدأ الاستبعاد لباولي

Electronic configuration. Pauli exclusion principle

هنالك عدد من القواعد التي تعين كيفية توزيع الإلكترونات في الذرة، أي تعين التشكيل الإلكتروني لذرة ما. إن أهم هذه القواعد هو مبدأ الاستبعاد الذي وضعه العالم باولي، وينص: أنه لا يمكن لأكثر من إلكترونين شغل أي مدار ذري واحد، ويحب أن يكون لهذين الإلكترونين لفان ذاتيان متعاكسان (spins). ويقال عن الإلكترونين اللذين لهما لف ذاتي متعاكس أنهما متزاوجان، أما الإلكترونان المتماثلان باللف الذاتي فيميلان إلى الابتعاد بعضها عن بعض قدر المستطاع. وهذا الميل هو الأكثر أهمية من بين العوامل التي تعين أشكال وخواص الجزيئات. لقد طور مبدأ الاستبعاد العالم ولفغانغ باولي الابن في عام 1925 (في معهد الفيزياء النظرية، هامبورغ، ألمانيا) وقد دعي حجر الزاوية في الكيمياء.

يعطينا الجدول 1.1 التشكيل الإلكتروني للعناصر العشرة الأولى في الجدول الدوري ويمكن أن نرى أن المدار الإلكتروني لا يُشغل قبل أن تمتلئ المدارات ذات الطاقة الأدنى منه (مثلاً يمتلئ $2s$ بعد $1s$ ، و $2p$ بعد $2s$).

الجدول 1.1 : التشكيل الإلكتروني

	1s		2s	2p		
H	⊙					
He	⊙⊙					
Li	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
Be	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
B	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
C	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
N	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
O	⊙⊙		⊙⊙	⊙⊙	⊙	⊙
F	⊙⊙		⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙
Ne	⊙⊙		⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙

ونلاحظ، كذلك، أن مداراً ما لا يُشغل بزوجين من الإلكترونات حتى تشغل المدارات الأخرى ذات الطاقة المتكافئة له بالإلكترون واحد (المدارات $2p$ مثلاً). تؤلف الإلكترونات $1s$ الطبقة الأولى التي تستوعب إلكترونين، تتألف الطبقة الثانية التي تستوعب ثمانية إلكترونات من المدارات $2s$ و $2p$. العناصر التي تلي العشرة الأولى فإنها تحوي طبقة ثالثة تتألف من المدارات $3s$ والمدارات $3p$ ، وهكذا.

مسألة 3.1 (أ) اكتب التشكيلات الإلكترونية للعناصر الثمانية التالية في الجدول الدوري (من الصوديوم إلى الأرجون). (ب) ما هي العلاقة الموجودة بين التشكيل الإلكتروني والعائلة الدورية. (ج) ثم بين التشكيل الإلكتروني والخواص الكيميائية للعناصر.

7.1 المدارات الجزيئية Molecular orbitals

في الجزيئات، كما في الذرات، تشغل الالكترونات المدارات وفق نفس القواعد تقريباً. تعد هذه المدارات الجزيئية متمركزة حول عدة نوى، وربما تغطي الجزيء بكامله؛ ويكون توزيع الالكترونات والنوى هو التوزيع الذي يؤدي إلى الجزيئة الأكثر استقراراً.

لتطويع المعالجات الرياضية الهائلة والمعقدة توضع عموماً فرضيتان بقصد التسهيل هما: (أ) يتوضع كل زوجين من الالكترونات في الأساس بالقرب من نواتين فقط، (ب) أن أشكال المدارات الجزيئية المتوسطة وطريقة توزيعها بالنسبة لبعضها تتعلق ببساطة بأشكال وطريقة توضع المدارات الذرية للذرات المكونة للجزيء.

إن فكرة المدارات الجزيئية المتوسطة - أو ما يمكن أن نسميه المدارات الرابطة - ليست فكرة سيئة، لأن هذه الطريقة في التقريب قد نجحت رياضياً في أغلب الجزيئات (وليس في جميعها). وكذلك فإن هذه الفكرة توازي إلى درجة كبيرة المفهوم التقليدي عند الكيميائيين للرابطة بوصفها قوة تعمل بين ذرتين ومستقلة تماماً عن بقية الجزيء؛ ومن الصعب القول أنه عن طريق المصادفة أن هذا المفهوم قد خدم جيداً مئات عدة من السنين. ومما يثير الاهتمام، أن الجزيئات الاستثنائية التي لم تفلح فيها الصيغ التقليدية، لم تنجح أيضاً مقارنة المدارات الجزيئية المتوسطة في تفسير سلوكها الشاذ، (حتى أننا سنجد في هذه الحالات، انه يمكن التعامل معها بالقيام بتلاؤم بسيط للصيغ التقليدية، هذا التلاؤم يوازي هنا أيضاً طريقة التقريب الرياضي).

أما الفرضية الثانية للعلاقة بين المدارات الذرية والمدارات الجزيئية، فهي معقولة جداً، كما سيتبين من الفقرة التالية. ولقد وجدت مفيدة جداً، عند الضرورة إلى أن مدارات ذرية من أنواع معينة قد أوجدت بقصد إبقاء هذه الفرضية قائمة.

8.1 الرابطة المشتركة The covalent bond

لندرس الآن تشكل جزيء ما. وللتبسيط سنصور الأمر كأنه يحدث نتيجة إلتحام الذرات المفردة، بالرغم من أن أغلب الجزيئات لا تتشكل بهذه الطريقة. إننا نقوم بصنع نماذج للجزيئات من الخشب أو بوساطة الكرات البلاستيكية تمثل مختلف الذرات؛ وتدلنا مواقع الثقوب ووصلات التثبيت كيف نجعلها بعضها مع بعض. وسنقوم بنفس الأسلوب، بصنع نماذج تخيلية للجزيئات باستخدام ذرات تخيلية؛ إن مواقع المدارات الذرية - بعضها تخيلي - ستدلنا إلى طريقة تجميع هذه الذرات بعضها مع بعض.

ولكي تتشكل رابطة مشتركة، يجب أن تتوضع ذرتان بحيث يتراكب overlap أحد مدارات واحدة منهما مع مدار الذرة الأخرى، ويجب أن يشغل كل مدار إلكترونات مفرداً. وعندما يحدث ذلك يندمج المداران الذريان مشكلين مداراً رابطاً مفرداً يشغله كلا الالكترونين. ويجب أن يكون للالكترونين اللذين يشغلان مداراً رابطاً بلف ذاتي متعاكس، أي يجب أن يكونا زوجين. ويكون المدار الرابطة متاحاً بكلتيه لكل من الالكترونين، ويجب أن نفترض أنه ينتمي لكل من نواتي الذرتين.

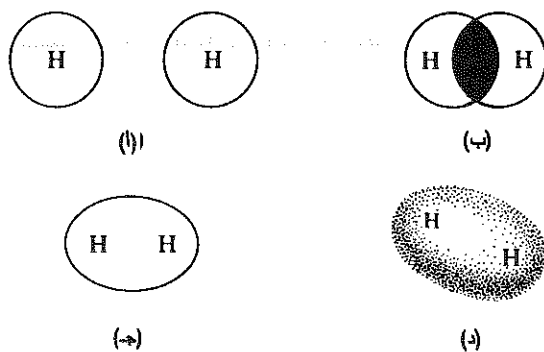
يوافق هذا الترتيب للالكترونات والنوى، طاقة أقل - أي استقرار أكبر - من الترتيب الموافق للذرات المعزولة؛ وبالنتيجة، فإن تشكل الرابطة يترافق بتحرر الطاقة. يدعى مقدار الطاقة (لكل مول) المعطى عند تشكل رابطة (أو مقدار الطاقة اللازم لتقديمه لكسر الرابطة) طاقة تفارق الرابطة bond dissociation energy. ففي حالة زوجين من الذرات تكون الرابطة أقوى كلما كان التراكب بين المدارات الذرية أكبر.

ما الذي يعطي الرابطة المشتركة قوتها؟ إنه التزايد في التجاذب الكهروساكن. يكون لكل إلكترون في الذرات المعزولة مجذباً - وجاذباً - لنواة موجبة واحدة. أما في الجزيء، فيكون كل إلكترون مجذباً إلى نواتين موجبتين اثنتين وكذلك جاذباً لهما.

إنه مفهوم التراكب الذي يوفر الجسر التخيلي بين المدارات الذرية والمدارات الرابطة. يعني تراكب المدارات الذرية أن المدار الرابط يشغل معظم المنطقة من الفراغ التي كان يشغلها المداران الذريان كلاهما. وبالنتيجة يستطيع إلكترون ذرة ما، ولمدة طويلة، البقاء في موقعه الأصلي المفضل بالنسبة إلى نواته، وبنفس الوقت يشغل موقعاً مفضلاً مشابهاً بالنسبة إلى النواة الثانية، وينطبق الأمر ذاته، بالطبع، على الإلكترون الآخر.

لقد درس التراكب الأعظمي لأول مرة لينوس باولينغ L. Pauling عام 1931 (في معهد كاليفورنيا للتقانة)، وقد صنف في درجة أدنى من مبدأ الاستبعاد من حيث أهميته لفهم البنية الجزيئية.

وكما في مقالنا الأول، لندرس تشكل جزيء الهيدروجين، H_2 ، من ذرتي هيدروجين، تملك كل ذرة هيدروجينية إلكترونًا واحدًا، يشغل المدار $1s$. كما رأينا فإن المدار $1s$ هو كرة ينطبق مركزها على نواة الذرة. ولكي تتشكل الرابطة، يجب أن تقترب النواتان إلى درجة تكفي لحدوث تراكب المدارات الذرية (شكل 3.1). وفي حالة الهيدروجين تكون المنظومة في حالة الاستقرار الأعظمي عندما تكون المسافة بين النواتين مساوية 0.74 \AA ، تدعى هذه المسافة "طول الرابطة" bond length، يتوازن عند هذه المسافة التأثير الاستقرارى للتراكب تماماً مع قوة تدافع بين النواتين المتماثلتي الشحنة. يحتوي جزيء الهيدروجين الناتج طاقة أقل بمقدار 104 كيلو حريرة/مول من مجموع طاقتي ذرتي الهيدروجين المشكلتين له. ونقول، عندئذٍ، أن طول الرابطة هيدروجين - هيدروجين يساوي 0.74 \AA وأن قوتها تساوي 104 كيلو حريرة/مول.

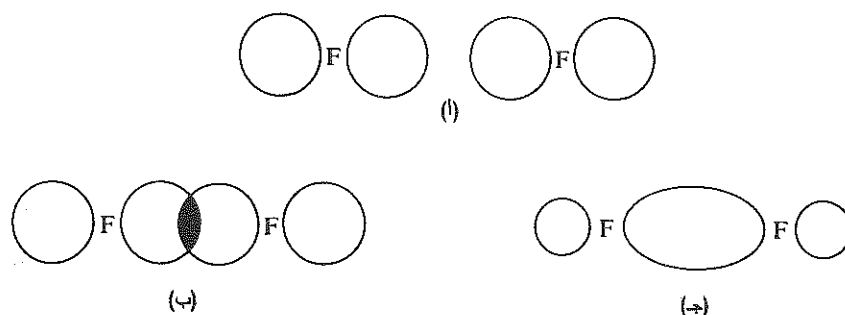


الشكل 3.1 : تشكل الرابطة : جزيء H_2 . (أ) مداران s منفصلان. (ب) مداران s متراكبان. (ج) و (د) مدار الرابطة σ .

يملك المدار الرابط، تقريباً، الشكل الذي نتوقعه لدى اندماج مدارين من نوع s . وكما يظهر (الشكل 3.1) فإنه على هيئة النقائق sausage بحيث يتوضع محورها الطويل وفق الخط الواصل بين تجمع النواتين. وهو مدار متناظر اسطوانياً حول هذا المحور الطويل، أي أن مقطع النقائق يكون دائري. تسمى المدارات الرابطة التي لها هذا الشكل المدارات σ (مدارات سيغما) وتدعى الروابط، الروابط σ . ويمكن أن تصور جزيء الهيدروجين على شكل نواتين مغمورتين ضمن سحابة إلكترونية واحدة على هيئة النقائق. تكون هذه السحابة أكثر ما يمكن في المنطقة الواقعة بين الذرتين، حيث تجذب الشحنة السالبة أشد ما يمكن من قبل الشحنتين الموجبتين.

إن حجم جزيء الهيدروجين - كما قيس بوساطة الحجم الموجود داخل السطح الاحتمالي 95% أصغر بكثير من حجم ذرة الهيدروجين المفردة. قد نستغرب ذلك في البداية، إلا أن تناقص السحابة الالكترونية هو ما يجب أن نتوقعه. إن الجذب الهائل الذي تقوم به النواتان للالكترونين هو الذي يعطي الجزيء استقراره الكبير بالمقارنة مع الذرتين المعزولتين؛ وهذا يجب أن يعني أن الالكترونين قد ثبتا بشكل وثيق في موقع أقرب مما عليه الحال في الذرتين.

لندرس الآن تشكل جزيء الفلور، F_2 ، من ذرتي فلور. فكما نرى من جدول التشكيلات الالكترونية (الجدول 1.1) فإن الفلور يملك الكترونين في المدار $1s$ ، والكترونين في المدار $2s$ ، والكترونين في كل من المدارين $2p$ ، والكتروناً واحداً في المدار $2p$ الثالث، وهو الكترون مفرد ومتوافر لتشكيل رابطة. يسمح تراكب هذا المدار مع مدار آخر مماثل تابع لذرة فلور أخرى، بتزاوج الالكترونين المفردين وتشكيل الرابطة (شكل 4.1). تتركز الشحنة الالكترونية بين النواتين، وهكذا فإن الانتفاخ الخلفي لكل من المدارين المتراكبين يتقلص إلى حجم صغير نسبياً. وعلى الرغم من أن الرابطة فلور - فلور قد تشكلت نتيجة تراكب مدارات ذرية من نوع مختلف إلا أن لها نفس الشكل العام الذي



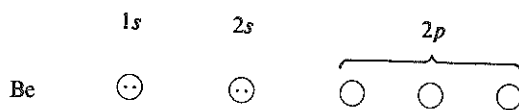
الشكل 4.1 : تشكل رابطة جزيء F_2 . (أ) المدارات p منفصلة. (ب) تراكب المدارات p . (ج) مدار الرابطة σ .

لرابطة هيدروجين - هيدروجين، أي أنها ذات تناظر اسطواني حول الخط الواصل بين النواتين؛ وتسمى كذلك رابطة σ . يبلغ طول الرابطة فلور - فلور 1.42 \AA وتبلغ قوتها نحو 38 كيلو حريرة/مول. وكما تبين الأمثلة، فإن الرابطة المشتركة تنتج عن تراكب مدارين ذريين لتشكيل مدار رابط يشغله زوجان من الالكترونات. ويكون لكل نوع من الروابط المشتركة طول وقوة تميزها عن غيرها.

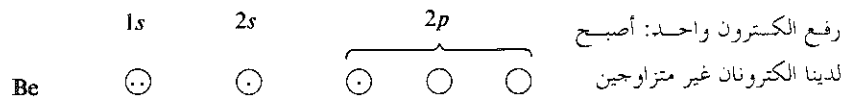
9.1 المدارات الهجينة: sp Hybrid orbitals:

لندرس جزيء كلوريد البريليوم، $BeCl_2$.

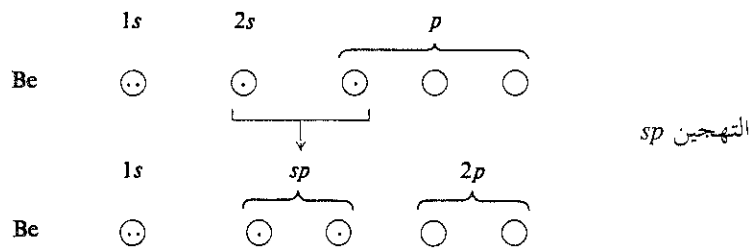
لا يملك البريليوم إلكترونات مفردة (غير متزاوجة)، (الجدول 1.1)، فكيف يمكننا تفسير تراكبه مع ذرتي كلور. إن تشكل الرابطة هو عملية تحرير الطاقة (عملية تقود إلى الاستقرار)، وإن الميل هو نحو تشكيل الروابط - أكبر عدد ممكن منها - حتى ولو نتجت عن ذلك مدارات رابطة تحمل القليل من الشبه للمدارات الذرية التي تكلمنا عنها. إذا كانت طريقتنا الذهنية في بناء الجزيئات قابلة للتطبيق هنا، فإنها يجب أن تعدل. يجب علينا اختراع نوع تخيلي من ذرات البريليوم، نوع أقرب ما يكون إلى الارتباط مع ذرتي كلور.



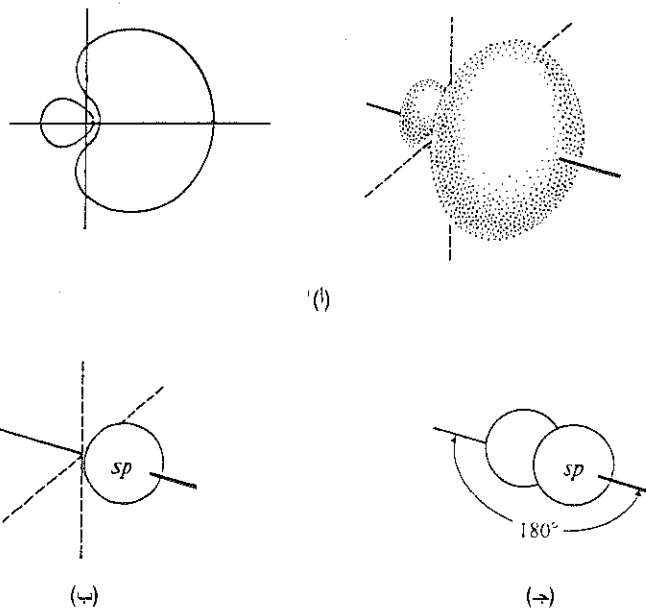
للوصول إلى ذرة البريليوم الثنائية التكافؤ هذه، يجب أن نقوم ببعض التخمينات الالكترونية. أولاً لنرفع أحد الالكترونات $2s$ إلى مدار $2p$ فارغ:



يوفر ذلك الكترونين غير متزاوجين لازمين للارتباط مع ذرتي كلور. الآن، علينا أن نتوقع أن يشكل البريليوم رابطة من نوع ما مستعملاً المدار p ورابطة من نوع آخر، مستخدماً المدار s . ولكن ذلك يخالف الحقيقة التي تبين أن رابطتي كلوريد البريليوم متكافئتان تماماً.

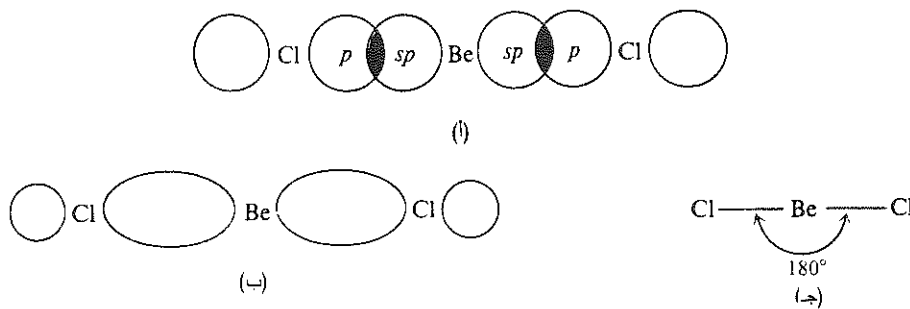


لنقم الآن بتهجين المدارات. تؤخذ مختلف الإمكانيات الرياضية لاجتماع مدار واحد s مع مدار واحد p ، ونجد المدارات المختلطة (الهجينة) التي لها أعلى درجة من الصفة التوجيهية (الشكل 5.1).



الشكل 5.1 : مدارات ذرية: مدارات هجينة sp . (أ) المقطع العرضي والشكل التقريبي لمدار مفرد متوجه بقوة وفق أحد المحاور. (ب) تمثيل بشكل كرة، حذف الارتفاع الخلفي الصغير. (ج) مداران متوازيان وفق خط مستقيم.

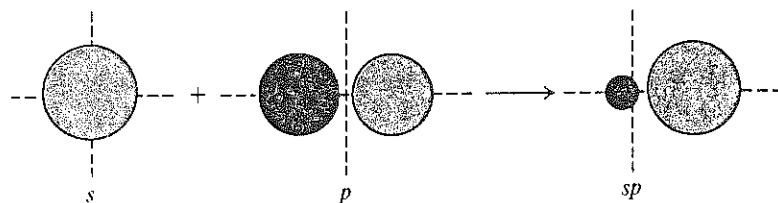
فكلما كان المدار الذري أكثر تركيزاً في اتجاه الرابطة كان التراكب أكبر، والرابطة أقوى. تبنى عن الحسابات ثلاث نتائج مهمة جداً هي: (أ) إن المدار الهجين الأفضل وهو الأكثر توجهاً من أي من المدارين s أو p ؛ (ب) إن أفضل مدارين يكونان متكافئين تماماً؛ (ج) يتجه هذان المداران وفق اتجاهين متعاكسين تماماً، الأمر الذي يسمح لهما بالابتعاد عن بعضهما بأكبر قدر ممكن (تذكر مبدأ الاستبعاد لباولي). وهكذا تكون الزاوية بين المدارين مساوية 180° . تدعى هذه المدارات الهجينة الخاصة، المدارات sp ، لأنها تنشأ من مزج مدار واحد s مع مدار واحد p . ويكون لهذه المدارات الهيئة الموضحة في (الشكل 5.1 أ). وللسهولة سوف نهمل الانتفاخ الخلفي الصغير، ونمثل الانتفاخ الأمامي على شكل كرة. لنستخدم البريليوم ذي التهجين sp هذا في بناء كلوريد البريليوم. ينكشف هنا مفهوم مهم للغاية، هو زاوية الرابطة. ولكي يحدث تراكب أعظمي بين مداري البريليوم sp ومداري ذرتي الكلور؛ يجب أن تتوضع نواتا الكلور على امتداد محوري المدارين sp ، أي يجب أن تتوضع، في جهتين متعاكستين تماماً من ذرة البريليوم (الشكل 6.1). ولذلك، يجب أن تكون الزاوية بين الرابطين بريليوم - كلور 180° .



الشكل 6.1 : تشكل رابطة في جزيء BeCl_2 : (أ) تراكب مدارات sp مع مدار p . (ب) مدارات الرابطة σ . (ج) هيئة الجزيء.

بينت التجارب، وكذلك الحسابات، أن جزيء كلوريد البريليوم خطي، أي أن السدزات الثلاث تقع على استقامة واحدة.

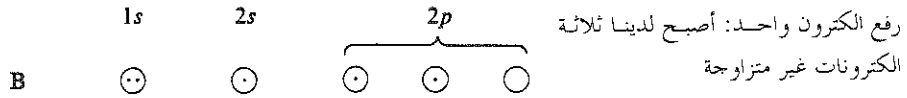
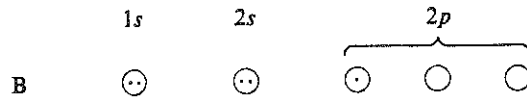
لا شيء سيحدث فيما يتعلق بازياد الصفات التوجيهية المواكبة لعملية التهجين. يكون الانتفاخان التابعان للمدار p من طورين متعاكسين (الفقرة 2.28)؛ يؤدي الاتحاد مع مدار s إلى إضافة في إحدى جهتي النواة وطرح في الجهة الأخرى.



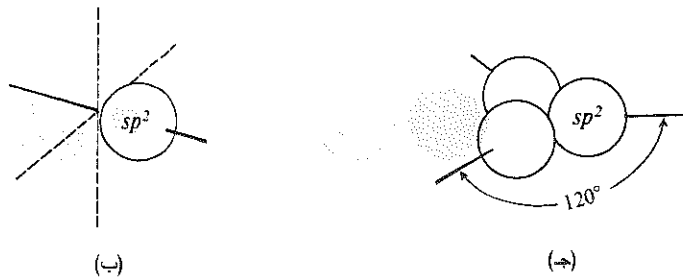
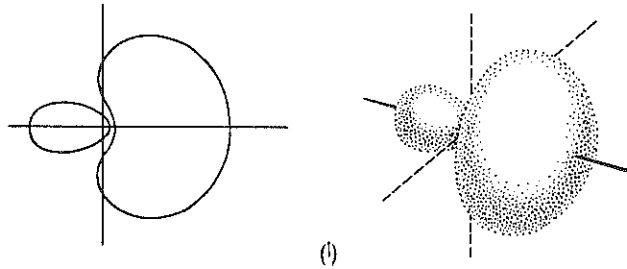
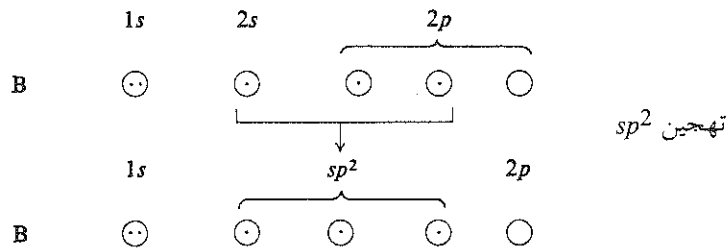
وإذا كنت فضولياً بشأن الطور وتأثيره في الربط اقرأ الفقرات 1.28 - 4.28 التي يمكنك فهمها بعد أن تجاوزت هذه المرحلة.

10.1 المدارات الهجينة: sp^2 Hybrid orbitals: sp^2

لندرس جزيء ثلاثي فلوريد البور BF_3 . يملك البور (الجدول 1.1) الكترونات واحد غير متزاوج، يشغل أحد المدارات $2p$. نحتاج لتكوين ثلاث روابط، ثلاثة الكترونات غير متزاوجة، ولذلك نرفع الكترونات واحد $2s$ إلى أحد

المدارات $2p$:

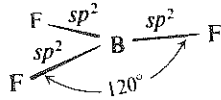
إذا كان مطلوباً منا هذه المرة أن ننشئ الجزيء الأكثر استقراراً، فإنه مطلوب بناء روابط أكثر قوة ولتحقيق ذلك علينا توفير المدارات الذرية التي لها قوة موجهة أشد ما يمكن. ومرة أخرى نجد أن التهجين يوفر مثل هذه المدارات: ثلاثة مدارات هجينة مكافئة تماماً بعضها لبعض ولكل منها الهيئة المبينة في (الشكل 7.1)؛ وكما سبق، سنهمل الانتفاخ الصغير الخلفي ونمثل الأمامي على شكل كرة.



الشكل 7.1 : مدارات هجينة sp^2 . (أ) مقطع عرضي والهيئة التقريبية لمدار مفرد، موجه بقوة وفق محور واحد. (ب) تمثيل بشكل كرة، مع حذف الانتفاخ الخلفي الصغير. (ج) ثلاثة مدارات ذات محاور موجهة نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع.

تدعى هذه المدارات الهجينة، المدارات sp^2 ، لأنها تعد ناتجة من مزج مدار واحد s مع مدارين اثنين p . تتوضع هذه المدارات في المستوي الذي يحوي نوى الذرات، وتتجه نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع؛ وتكون قيمة

الزاوية بين أي مدارين مساوية 120° . ومرة ثانية نرى أنفسنا هنا أمام هندسة تسمح للمدارات بأن تتخذ وضع تكون فيه أبعد ما يمكن بعضها عن بعض؛ هذا الوضع هنا هو الوضع المثلي (ثلاثي الزوايا) وعندما نرتب الذرات بحيث نحقق التراكب الأعظم لكل مدار من المدارات sp^2 التابعة للبور مع مدار p للفلور، نحصل على البنية الموضحة في الشكل 8.1. أي نحصل على جزيء مستوي تحتل فيه ذرة البور مركز المثلث المتساوي الأضلاع، في حين تقع ذرات الفلور في رؤوسه. وتكون الزاوية بين كل رابطتين مساوية 120° .

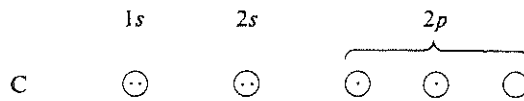


الشكل 8.1 : جزيء BF_3

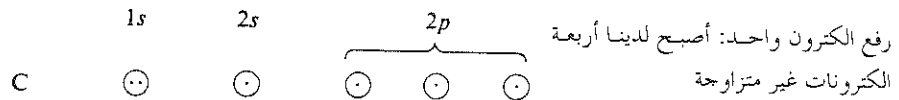
لقد بينت التجربة أن ثلاثي فلوريد البور له بالفعل هذه البنية المتناظرة التي حسبت بواسطة ميكانيك الكم.

11.1 المدارات الهجينة : sp^3 Hybrid orbitals:

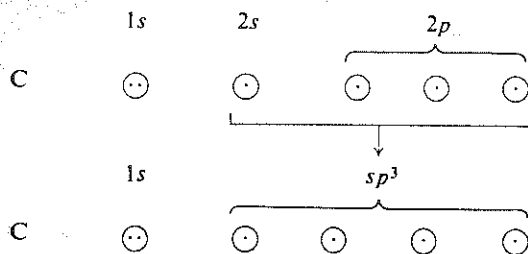
نلتفت الآن إلى أبسط الجزيئات العضوية على الإطلاق، الميثان CH_4 . يملك الكربون (الجدول 1.1) إلكترونات غير متزاوج في اثنين من المدارات p ، وعلى هذا يمكن أن نتوقع أنه سيشكل المركب CH_2 . (إنه يقوم بذلك فعلاً إلا أن CH_2 جزيء عالي التفاعلية، تتمركز صفاته حول الحاجة إلى توفير كربون ذي رابطتين إضافيتين). ومرة أخرى نرى الميل إلى تشكيل أكبر عدد ممكن من الروابط وفي هذه الحالة إلى الاتحاد مع أربع ذرات هيدروجين.



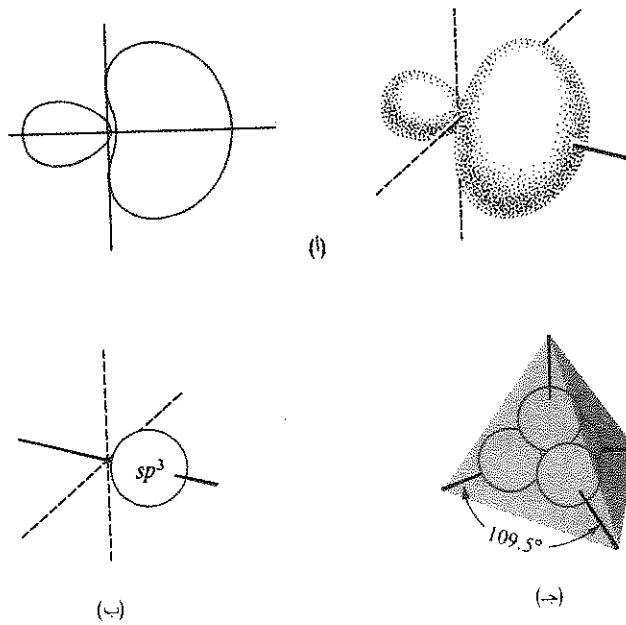
ولتوفير أربعة إلكترونات غير متزاوجة، نرفع أحد الإلكترونين $2s$ إلى المدار p الشاغر.



ونجد مرة أخرى إن المدارات الأشد توجيهاً هي مدارات هجينة: هذه المرة هي المدارات sp^3 ، الناتجة عن مزج



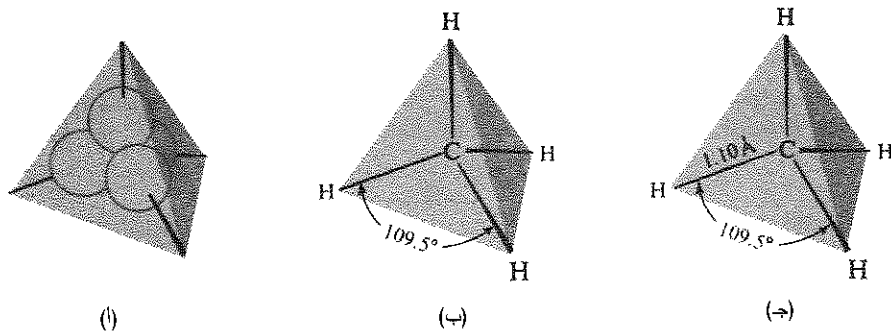
مدار واحد s مع ثلاثة مدارات p . يملك كل منها الهيئة المبينة في الشكل 9.1؛ وكما هو الحال في المدارات sp و sp^2 ، فإننا سنهمل الانتفاخ الخلفي الصغير ونمثل الانتفاخ الأمامي بكرة.



الشكل 9.1 : المدارات الذرية: المدارات الهجينة sp^3 . (أ) مقطع عرضي والهيئة التقريبية لمدار مفرد. إنه موجه بقوة وفق أحد المحاور. (ب) تمثيل بشكل كرة، انتفاخ خلفي صغير مهمل. (ج) أربعة مدارات، محاورها موجهة نحو رؤوس رباعي وجوه.

لنر الآن كيف تترتب المدارات sp^3 في الفراغ. ولن يكون الجواب التالي مستغرباً: يجب أن تترتب هذه المدارات في الفراغ بحيث تبعد بعضها عن بعض بأكبر قدر ممكن. إنها تتوجه نحو زوايا رباعي وجوه منتظم. وتكون الزاوية بين أي مدارين هي زاوية رباعي الوجوه المساوية 109.5° (الشكل 9.1). وكما يؤدي التداخل بين المدارات إلى إعطاء رابطتين خطيتين أو ثلاث روابط متلثة فإنه يؤدي هنا إلى أربع روابط رباعية.

ينتج الميثان عن تراكب كل مدار من المدارات sp^3 التابعة لذرة الكربون، مع مدار s لذرة هيدروجين: ويكون الكربون واقفاً في مركز رباعي وجوه منتظم، في حين تقع ذرات الهيدروجين الأربعة في رؤوسه (شكل 10.1).



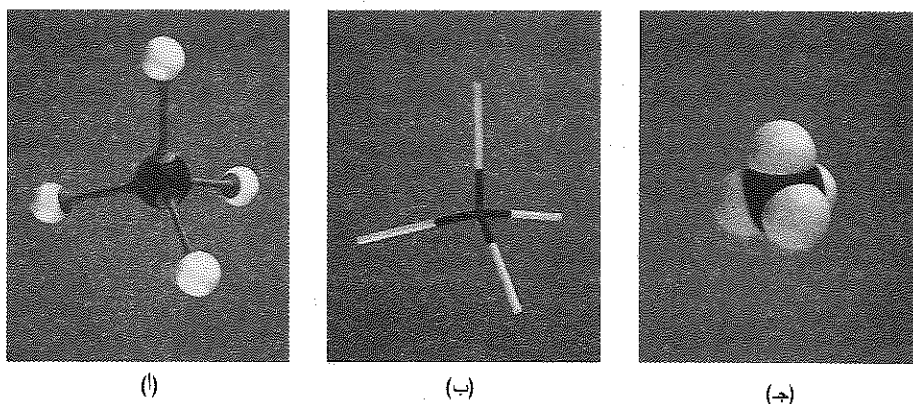
الشكل 10.1 : تشكل رابطة جزيء CH_4 . (أ) مدارات sp^3 رباعية الزاوية. (ب) الهيئة المتوقعة: تقع نوى H في تراكب أعظمي. (ج) الهيئة والحجم.

لقد وجد تجريبياً أن الميثان أعلى بنية رباعية الوجود متناظرة معروفة يكون لكل رابطة كربون - هيدروجين فيه نفس الطول 1.10 \AA ، وتكون الزاوية بين أي رابطتين فيه هي زاوية رباعي الوجود المساوية 109.5° . ونحتاج لتحطيم رابطة واحدة في جزيء الميثان مقدار 104 كيلو حريرة/مول من الطاقة.

لقد رأينا في دراسة الفقرات الثلاث الأخيرة، أن هذه الدراسة لم تقتصر على الرابطة المشتركة من حيث صفاتها وطولها وطاقة تفارقها، بل شملت أيضاً معلومات عن زوايا الترابط. يمكن بسهولة توضيح علاقة زوايا الترابط هذه بترتيب المدارات الذرية - بما في ذلك المدارات الهجينة - المتضمنة تشكيل الروابط، وتعود هذه الروابط في النهاية إلى مبدأ الاستبعاد لباولي وإلى ميل الإلكترونات غير المتزاوجة إلى الابتعاد بعضها عن بعض بأكبر قدر ممكن.

وتختلف الرابطة المشتركة عن الرابطة الأيونية، التي تتساوى في القوة في كافة الاتجاهات، لأن الرابطة المشتركة هي رابطة موجهة. وربما نستطيع أن نبدأ من هنا في فهم سبب الاهتمام الكبير الذي توليه كيمياء الروابط المشتركة لأشكال وحجوم الجزيئات.

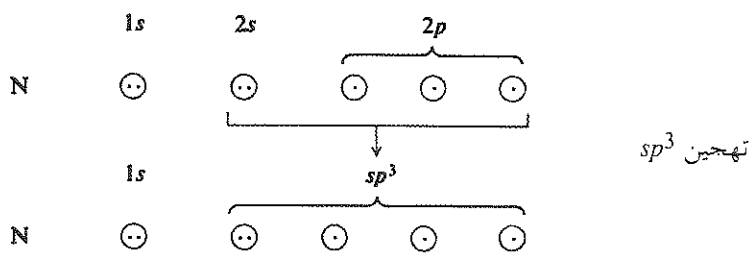
ولما كانت مركبات الكربون ترتبط ذراتها غالباً بروابط مشتركة، لذا فإن الكيمياء العضوية معنية كثيراً أيضاً بأشكال وحجوم الجزيئات. ولتسهيل دراستنا، سنستعين بصورة متكررة بالنماذج الجزيئية. يوضح الشكل (11.1) كيفية تمثيل جزيء الميثان بالاستعانة بثلاث تقانات مختلفة هي: الكرات والعصي (Stick-and-ball)، والهيكلية Framework، ومالثات الفراغات Space-filling. يصنع النموذج الأخير حسب المقاس ويظهر ليس فقط زوايا الترابط، بل وكذلك أيضاً أطوال الروابط وحجوم الذرات.



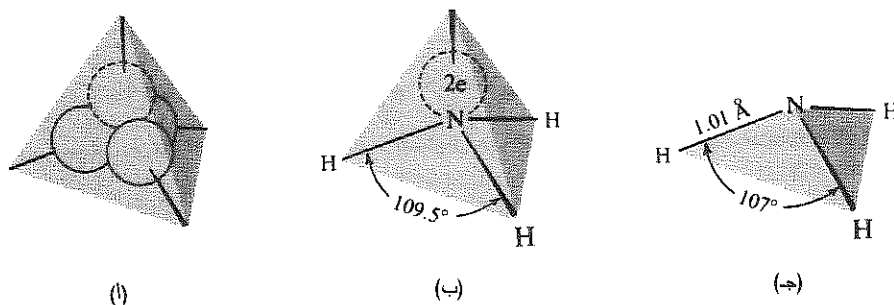
الشكل 11.1 : نموذج لجزيء الميثان. (أ) كرات وعصي (Allyn & Bacon). (ب) هيكل (Prentic Hall). (ج) مالث فراغ (CPK)؛ كل 1.25 سم تكافئ 1.00 \AA .

12.1 أشفاع الإلكترونات غير المشترك بها Unshared pairs of electrons

يظهر المركبان المألوفان الأمونيا NH_3 ، والماء H_2O ، كيف تؤثر أشفاع الإلكترونات غير المشترك بها في البنية الجزيئية.



يشبه التتروجين في الأمونيا الكربون في الميثان؛ فتهجين التتروجين هو sp^3 ، ولكن نرى من الجدول (1.1) أن التتروجين لا يملك سوى ثلاثة إلكترونات غير متزاوجة، تحتل ثلاثة مدارات هجينة sp^3 . ويؤدي التراكب بين كل مدار من هذه المدارات الثلاثة مع مدار s لذرة هيدروجين، إلى تشكيل الأمونيا (الشكل 12.1). أما المدار الرابع sp^3 للتتروجين فيحتوي على زوجين من الإلكترونات.



الشكل 12.1 : تشكل رابطة: جزيء NH_3 . (أ) مدارات sp^3 رباعي الوجوه. (ب) الشكل المتوقع، يظهر الزوجين غير المشترك بهما: تتوضع نوى H في تراكب أعظمي. (ج) الشكل والحجم.

وإذا ما أريد تحقيق تراكب أعظمي أي تحقيق قوة ربط عظمي، يجب على نوى الهيدروجين التوضع في ثلاثة من رؤوس رباعي الوجوه الأربعة في حين الرأس الرابع يشغله زوجا الإلكترونات غير المشترك بهما. وإذا أخذنا بالحسبان النوى الذرية فقط، يمكننا أن نتوقع بنية الأمونيا على أنها على هيئة هرم يقع الأزوت عند القمة في حين تقع ذرات الهيدروجين عند الرؤوس الثلاثة للقاعدة المثلثية. ويجب أن تكون قيمة زاوية الترابط هي زاوية الرباعي الوجوه 109.5° . وقد وجد تجريبياً أن الأمونيا لها هيئة هرمية حسست بوساطة ميكانيك الكم. ووجد أن زاوية الترابط تساوي 107° ، أي أقل بقليل من القيمة المنتبأ بها؛ لقد اقترح أن ذلك يرجع إلى أن زوجي الإلكترونات غير المشترك بهما يحتل حيزاً من الفراغ أكبر من الحيز الذي تحتله أي ذرة من ذرات هيدروجين. وهكذا فإنهما (أي زوجي الإلكترونات) يميلان إلى ضغط زوايا الترابط قليلاً. إن طول الرابطة نتروجين - هيدروجين يساوي 1.01 \AA ؛ وتحتاج هذه الرابطة إلى كمية من الطاقة قدرها 103 كيلو حريرة/مول كي تنحطم.

إن المدار sp^3 المشغول بزوجي الإلكترونات غير المشترك بهما، هو منطقة ذات كثافة الكترونية عالية، وإن هذه المنطقة تعد مصدراً للإلكترونات بالنسبة للذرات والجزيئات الباحثة عن الإلكترونات، وهذا ما يعطي الأمونيا صفاتها الأساسية. (الفقرة 22.1).

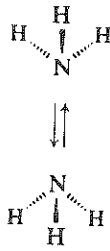
هناك تشكيلان الكترونيان آخران ممكنان لجزيء الأمونيا، ولكن لا ينطبق أي منهما مع الواقع.

(أ) لما كان التتروجين يرتبط مع ثلاث ذرات أخرى، كان من الممكن تصويره وفق التتهجين sp^2 ، كما هو الحال مع البور في ثلاثي فلوريد البور. غير أن الأمونيا ليس جزيئاً مستويًا، لذلك يجب رفض هذه الإمكانية. إن زوجي الإلكترونات غير المشترك بهما في ذرة التتروجين هما ما يحدث الاختلاف بين NH_3 و BF_3 ، إذ من اللازم أن يبقى هذان الإلكترونان بعيدين عن الإلكترونات الموجودة في الروابط نتروجين - هيدروجين، ولا يحقق ذلك سوى الهيئة الرباعية الوجوه.

(ب) وكان من الممكن تصوير التتروجين مستخدماً المدارات p في عملية التراكب، لأنها تستطيع أن توفر

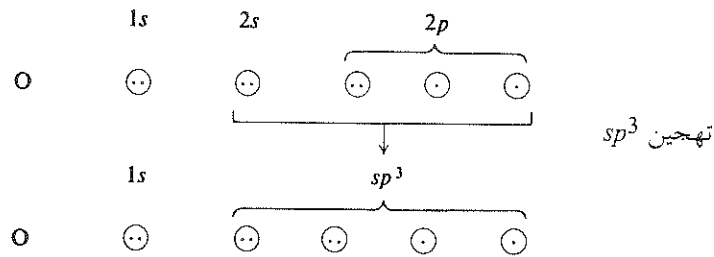
الالكترونات غير المتزاوجة الثلاثة اللازمة. ولكن هذا الأمر سيعود إلى زاوية ترابط قيمتها 90° - لأن المدارات p متعامدة بعضها على بعض - وهذا مخالف لقيمة الزاوية المقاسة 107°. والأكثر أهمية من ذلك كله هو أن على زوجي الالكترونات غير المشترك بهما البقاء في هذه الحالة في المدار s ؛ ونحن نعلم حقيقة من دراسات ثنائي القطب أن الأمر ليس كذلك (الفقرة 16.1). في الواقع، فإن الربح الحاصل في الاستقرار والناجم عن استخدام المدارات sp^3 العالية التوجه لتشكيل الروابط، أكبر مما يؤدي إليه رفع زوج الالكترونات غير المشترك بهما من المدار s إلى المدار sp^3 ذي الطاقة الأعلى.

وهناك حقيقة أخرى مرتبطة بالأمونيا: تكشف الدراسات الطيفية أن ذلك الجزيء يخضع لعملية قلب أو انقلاب inversion أي يخرج الداخل إلى الخارج (شكل 13.1) هناك حاجز طاقة مقداره 6 كيلو حريرة/مول فقط، بين أحد الترتيبين الهرميين والترتيب الهرمي الآخر المكافئ له. تتوافر هذه الطاقة من تصادم الجزيئات، وحتى في درجة الحرارة الاعتيادية فإن مقدار الاصطدامات الحادثة توفر الطاقة الكافية للقيام بالمهمة ولذلك يحدث تحول سريع بين الترتيبين الهرميين.

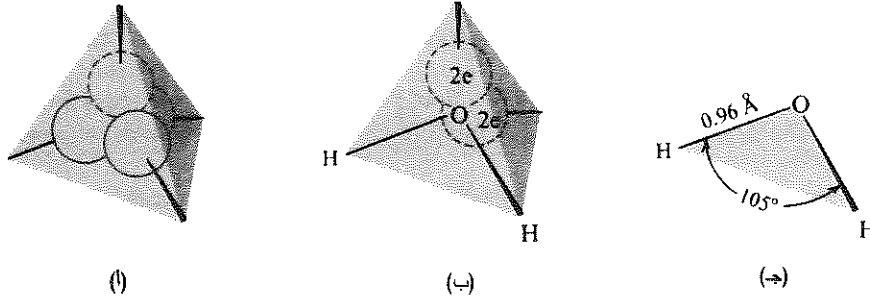


الشكل 13.1 : انقلاب الأمونيا

لنقارن الأمونيا بالميتان الذي لا يعاني من مثل هذا الانقلاب: يقوم زوجا الالكترونات غير المشترك بهما بدور الرابطة كربون - هيدروجين في تعيين الشكل الأكثر استقراراً للجزيء أي الشكل رباعي الوجوه. ولكن، وبشكل مخالف للرابطة كربون - هيدروجين، لا يستطيع زوجا الالكترونات غير المشترك بهما، إبقاء ترتيب رباعي وجوه معين مستمراً لأن الزوجين يتجهان في لحظة معينة في اتجاه ما، ولا يلتئمان أن يتجهان في الاتجاه المعاكس في اللحظة التالية. وأخيراً لندرس جزيء الماء H_2O . يشبه الأمر هنا ما وجدناه في الأمونيا. فيما عدا أن الأكسجين يملك هنا شفعين من الالكترونات غير المشترك بها، وعليه فإنه يرتبط فقط بذرتي هيدروجين تقعان عند رأس من رؤوس رباعي الوجوه.

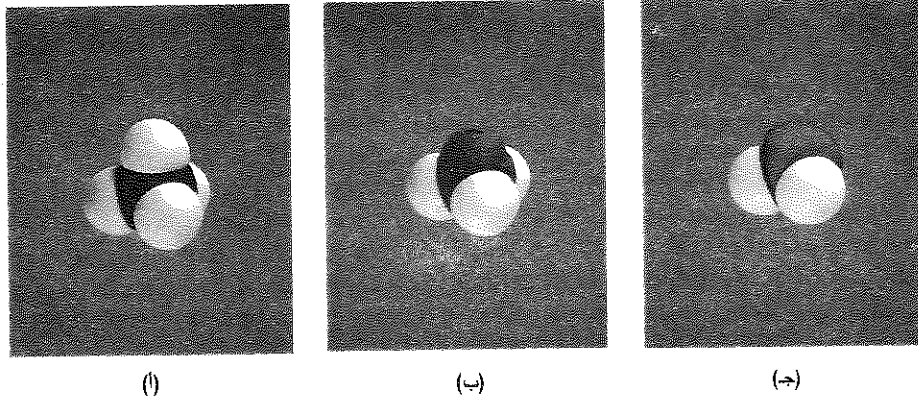


في حين يُشغَل الرأسان الآخران من رباعي الوجوه بشفعين من الالكترونات غير المشترك بهما، (شكل 14.1).



الشكل 1.14 : جزيء H_2O . (أ) مدارات sp^3 رباعية الوجوه. (ب) الهيئة المتوقعة، تظهر الشفعان غير المشترك بهما. تتوضع نوى H في تراكب أعظمي. (ج) الشكل والحجم.

وكما تدل القياسات فإن الزاوية $H-O-H$ تساوي 105° ، أصغر من الزاوية المحسوبة لرباعي الوجوه، وكذلك أصغر من الزاوية الموافقة للأمونيا. إذ يوجد هنا شفعان من الالكترونات غير المشترك بهما يضغطان زوايا الترابط. ويبلغ طول الرابطة أكسجين - هيدروجين 0.96 \AA ، ويلزنا 118 كيلو حريرة/مول لتحطيم إحدى روابط الماء. إذا تفحصنا الشكل (15.1) نستطيع أن نرى تشابهاً أساسياً بين جزيئات الميثان والأمونيا، والماء: تشابهاً ينشبق استناداً لمقارنتنا التي استخدمناها عن التشابه في الترابط. ونرى أنه بسبب أشفان الالكترونات غير المشترك بها في الأكسجين، فإن الماء أساس رغم أنه أقل أساسية من الأمونيا (الفقرة 22.1).



الشكل 15.1 : (أ) الميثان، (ب) الأمونيا، (ج) الماء.

مسألة 4.1 ماذا تتوقع أن تكون هيئة كل من الجزيئات التالية، واشرح كيف وصلت إلى توقعاتك:
 (أ) أيون الأمونيوم NH_4^+ . (ب) أيون الهيدرونيوم H_3O^+ . (ج) الكحول المتيلى CH_3OH . (د) المتيلى أمين CH_3NH_2 .

13.1 القوى الجزيئية الداخلية Intramolecular forces

يجب أن نتذكر أن الطريقة الخاصة في بناء الجزيئات ذهنياً التي تعلمناها، هي طريقة صناعية: إنها طريقة ذهنية محضة تتضمن تراكباً تخيلياً لمدارات تخيلية أيضاً وهناك أيضاً طرقاً صناعية أخرى متكافئة، تستخدم أساليب ذهنية أو مادية مختلفة. إن طريقتنا الموصوفة تلك، تبدو أنها متفوقة على غيرها في تقديم أفضل الخدمات للكيميائيين العضويين. تحوي مجموعتنا النماذج الذرية الذهنية، فقط، ثلاثة أنواع من الكربون؛ رباعي وجوه (تهجين sp^3)، ثلاثي زوايا (تهجين sp^2)؛ وثنائي الزاوية (تهجين sp). وباستخدام هذه المجموعة يمكن أن نجد أن المرء يستطيع تأدية عمل مدهش وممتع وبناء مئات الآلاف من الجزيئات العضوية.

لكن، ومهما كان السبيل إلى ذلك، نرى أن البنية الفعلية للجزيء هي المحصلة الناتجة عن الجمع بين قوى التدافع والتجاذب، المتعلقة بالشحنة ولف الإلكترون الذاتي.

(أ) قوى التدافع: تميل الإلكترونات إلى التوضع أبعد ما يمكن بعضها عن بعض لأن لها نفس الشحنة، وكذلك إذا كانت غير متزاوجة لأن لها نفس اللف الذاتي، (مبدأ الاستبعاد لباولي). وكذلك تتنافر النوى المتماثلة الشحنة، ويدفع بعضها البعض.

(ب) قوى التجاذب: تنجذب الإلكترونات إلى نوى الذرات - كذلك تنجذب النوى إلى الإلكترونات - بسبب شحناتها المتعاكسة، وعليه تميل إلى شغل المنطقة الواقعة بين نواتين. ويسمح التعاكس في اللف الذاتي للإلكترونين أن يشغلا نفس المنطقة (على الرغم من أن الإلكترون لا يفضل ذلك من تلقاء ذاته).

ففي الميثان، مثلاً، تكون نوى ذرات الهيدروجين الأربعة متباعدة أكبر ما يمكن بعضها عن بعض. ويكون توزيع الإلكترونات الثمانية الرابطة بحيث يشغل كل الكتلون المنطقة المرغوبة بالقرب من نواتين، - المدار الرابط - ويكون، ما عدا بالنسبة لشريكه، أبعد ما يمكن عن الإلكترونات الأخرى. وربما يمكن تصور كل الكتلون يقبل - ربما دون رغبة، بسبب التماثل في الشحنة - شريكاً له في المدار ذا لف ذاتي معاكس، لكنه يبقى بعيداً ما أمكن عن الإلكترونات الأخرى، حتى عندما يتحول في النطاق غير المقيد من المدار باذلاً ما في وسعه لتجنب جوار شريكه المضطرب.

14.1 طاقة تفارق الرابطة. التجانس وعدم التجانس

Bond dissociation energy. Homolysis and heterolysis

لقد رأينا الطاقة تتحرر عندما تتحد الذرات مشكلة الجزيء. ويجب استهلاك نفس الكمية من الطاقة لكسر الجزيء وتحويله إلى ذرات. تدعى كمية الطاقة، الطاقة المستهلكة، أو المحررة، عند تحطيم رابطة أو عند بنائها، طاقة تفارق الرابطة، D . وهي كمية مميزة لكل رابطة. يتضمن الجدول (2.1) قائمة طاقات التفارق المقيسة لعدد من الروابط. وكما نرى، تختلف هذه الطاقات بعضها عن بعض إلى درجة كبيرة بدءاً من الروابط الضعيفة مثل I-I (36 كيلو حريرة/مول). وعلى الرغم من أن بعض القيم المعتمدة تتغير كلما تحسنت الطرق التحريية إلا أن الاتجاهات دائماً واضحة.

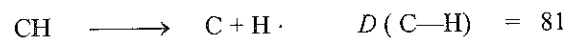
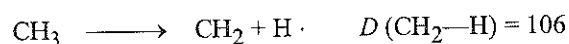
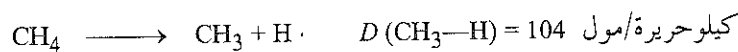
الجدول 2.1 : طاقات تفارق الروابط المتجانسة (كيلو حريرة/مول)

$A:B \longrightarrow A \cdot + \cdot B \quad D(A-B) = \Delta H$ طاقة تفارق الرابطة المتجانسة أو							
H—H	104		CH ₃ —H	104			
H—F	136	F—F	38	CH ₃ —F	108		
H—Cl	103	Cl—Cl	58	CH ₃ —Cl	84		
H—Br	88	Br—Br	46	CH ₃ —Br	70		
H—I	71	I—I	36	CH ₃ —I	56		
CH ₃ —H	104	CH ₃ —CH ₃	88	CH ₃ —Cl	84	CH ₃ —Br	70
C ₂ H ₅ —H	98	C ₂ H ₅ —CH ₃	85	C ₂ H ₅ —Cl	81	C ₂ H ₅ —Br	69
<i>n</i> -C ₃ H ₇ —H	98	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —CH ₃	85	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —Cl	82	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —Br	69
<i>i</i> -C ₃ H ₇ —H	95	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —CH ₃	84	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —Cl	81	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —Br	68
<i>t</i> -C ₄ H ₉ —H	92	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —CH ₃	80	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —Cl	79	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —Br	63
H ₂ C=CH—H	108	H ₂ C=CH—CH ₃	92	H ₂ C=CH—Cl	84		
H ₂ C=CHCH ₂ —H	88	H ₂ C=CHCH ₂ —CH ₃	72	H ₂ C=CHCH ₂ —Cl	60	H ₂ C=CHCH ₂ —Br	47
C ₆ H ₅ —H	110	C ₆ H ₅ —CH ₃	93	C ₆ H ₅ —Cl	86	C ₆ H ₅ —Br	72
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	85	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	70	C ₆ H ₅ CH ₂ —Cl	68	C ₆ H ₅ CH ₂ —Br	51

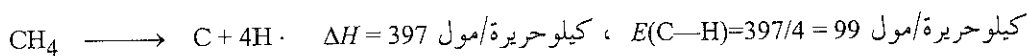
يجب عدم الخلط بين طاقة تفارق الرابطة (D) وبين مقدار آخر لقوة الرابطة ويدعى طاقة الربط

(E). فإذا بدأ المرء بالميتان مثلاً وأخذ بكسر الروابط الأربعة كربون - هيدروجين تباعاً، يحصل على

أربع طاقات تفارق مختلفة.

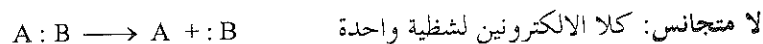


ومن ناحية أخرى، فإن طاقة الرابطة كربون - هيدروجين في الميتان ($E(C-H)$) هي قيمة وسطية مفردة.



وسوف نجد، بشكل عام، أن طاقة التفارق أكثر فائدة في توضيح ما نبتغيه.

لقد تحدثنا حتى الآن عن تحطيم جزيء ما إلى ذرتين أو إلى ذرة واحدة ومجموعة من الذرات. وهكذا يذهب كل الكترولون من الالكترولونين المؤلفين للرابطة إلى كل شظية، يدعى مثل هذا التحطيم، التحلل المتجانس homolysis. وسوف نصادف أيضاً تفاعلات تتضمن تحطيماً للروابط من نوع مختلف؛ هو التحلل اللامتجانس heterolysis، الذي يذهب فيه الالكترولونان الرابطان كلاهما إلى نفس الشظية.



(أخذت هاتان الكلمتان من اليونانية: متجانس homo، يعني الشيء ذاته، لا متجانس hetro، يعني مختلف؛ والجزء اللاحق lysis يعني الفقد وتعنى lysis بالنسبة للكيميائي، التشطر، كما في تعبير hydrolysis الحلمهة، أي التشطر بواسطة الماء).

إن قيم طاقات التفارق المعطاة في الجدول (2.1) تعطي حالات التجانس ولذلك توافق طاقات تفارق متجانس للروابط. ولكن قيست أيضاً طاقات تفارق لا متجانس للروابط، وقد أعطيت بعضها في الجدول (3.1) التالي.

الجدول 3.1 : طاقات تفارق الروابط غير المتجانسة (كيلو حريرة/مول)

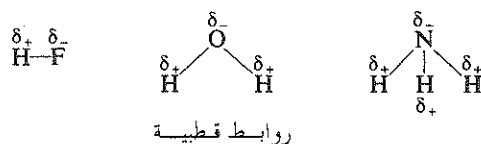
A:B → A ⁺ + :B ⁻ D (A ⁺ - B ⁻) أو طاقة تفارق الرابطة غير المتجانسة							
H-H	401	CH ₃ -H	313				
H-F	370	CH ₃ -F	256				
H-Cl	334	CH ₃ -Cl	227				
H-Br	324	CH ₃ -Br	219				
H-I	315	CH ₃ -I	212				
H-OH	390	CH ₃ -OH	274				
CH ₃ -Cl	227	CH ₃ -Br	219	CH ₃ -I	212	CH ₃ -OH	274
C ₂ H ₅ -Cl	191	C ₂ H ₅ -Br	184	C ₂ H ₅ -I	176	C ₂ H ₅ -OH	242
<i>n</i> -C ₃ H ₇ -Cl	185	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -Br	178	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -I	171	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -OH	235
<i>i</i> -C ₃ H ₇ -Cl	170	<i>i</i> -C ₃ H ₇ -Br	164	<i>i</i> -C ₃ H ₇ -I	156	<i>i</i> -C ₃ H ₇ -OH	222
<i>t</i> -C ₄ H ₉ -Cl	157	<i>t</i> -C ₄ H ₉ -Br	149	<i>t</i> -C ₄ H ₉ -I	140	<i>t</i> -C ₄ H ₉ -OH	208
H ₂ C=CH-Cl	207	H ₂ C=CH-Br	200	H ₂ C=CH-I	194		
H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	173	H ₂ C=CHCH ₂ -Br	165	H ₂ C=CHCH ₂ -I	159	H ₂ C=CHCH ₂ -OH	223
C ₆ H ₅ -Cl	219	C ₆ H ₅ -Br	210	C ₆ H ₅ -I	202	C ₆ H ₅ -OH	275
C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	166	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	157	C ₆ H ₅ CH ₂ -I	149	C ₆ H ₅ CH ₂ -OH	215

إذا تفحصنا هذه القيم، وجدنا أنها أكبر بمقدار كبير من تلك المبينة في الجدول (2.1). إن التحليل البسيط للامتجانس لجزيء معتدل يؤدي، بالطبع، إلى أيون موجب (كاتيون) وآخر سالب (أنيون). يتطلب فصل (تفريق) هذه الجسيمات المشحونة بشكل متعاكس، كمية كبيرة من الطاقة: 100 كيلو حريرة/مول أو نحو ذلك أي أكثر مما يلزم لتفريق الجسيمات المعتدلة. ولذلك يحدث التفارق في الحالة الغازية، بشكل عام، وفق طريق أسهل هو الطريق المتجانس. أما في مذيب متأين (الفقرة 5.7) من ناحية أخرى فإن التحلل للامتجانس هو المفضل.

15.1 قطبية الروابط Polarity of bonds

بالإضافة إلى الخواص الموصوفة سابقاً، فإن لبعض الروابط المشتركة خاصية أخرى، هي القطبية. نعلم أنه إذا ارتبطت ذرتان برابطة مشتركة فإنهما تتشاركان بالالكترونات، وأن نواتيهما متشبتان بذات السحابة الإلكترونية. لكن، في أغلب الأحيان، لا تتشارك النواتان بالالكترونات بالتساوي، فتكون السحابة الإلكترونية أكثر حول إحدى النواتين مما هي عليه حول النواة الأخرى. وهكذا يغدو أحد طرفي الرابطة سلبياً نسبياً والطرف الآخر إيجابياً نسبياً وهكذا يكون هناك قطب سالب وقطب موجب. تدعى مثل هذه الرابطة، رابطة قطبية، أو أنها تملك صفات قطبية.

يمكن أن ندل على القطبية باستخدام الرمز δ_+ و δ_- اللذين يدلان على شحنات جزئية موجبة وسالبة على الترتيب. (نقول «دلنا موجبة» و «دلنا سالبة»). كما في المثال التالي:



يمكننا معرفة هل الرابطة المشتركة تملك صفات قطبية، وذلك بمعرفة هل تجمع ذرتين تختلفان بميلهما لجذب الإلكترونات، أي إذا كانت الذرتان مختلفتين بالكهرسلبية electronegativity. زد على ذلك، أنه كلما كان الفرق بالكهرسلبية أكبر، كلما كانت قطبية الرابطة أكبر.

تتوضع العناصر ذات الكهرسلبية الأكبر في الزاوية اليمينية العليا من الجدول الدوري. ومن بين العناصر التي سنصادفها في الكيمياء العضوية، فإن الفلور هو الأكثر كهرسلبية، يليه الأكسجين ومن ثم النتروجين والكلور ثم البروم، وأخيراً الكربون. ولا يختلف الهيدروجين عن الكربون، كثيراً، بصفته الكهرسلبية، ولسنا على يقين هل الهيدروجين أكثر أم أقل كهرسلبية من الكربون.

$$\text{الكهرسلبية} \quad F > O > Cl, N > Br > C, H$$

إن قطبية الروابط مسؤولة، حقيقة، عن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركب. ويمكن أن تؤدي قطبية الروابط إلى قطبية الجزيء، وبالتالي إلى تأثير كبير في نقطة الانصهار، ونقطة الغليان، والذوبان. تعين قطبية الرابطة نوع التفاعلات الممكنة الحدوث على تلك الرابطة، وحتى يمكن أن تعين التأثير في تفاعلية الروابط المجاورة.

16.1 قطبية الجزيئات Polarity of molecules

يكون الجزيء قطبياً إذا لم ينطبق مركز الشحنات الموجبة فيه على مركز الشحنات السالبة. يؤلف الجزيء هكذا ثنائي قطب dipole (أي جزيء ثنائي قطب). والذي يعني شحنتان متساويتان ومتعاكستان بالإشارة، تفصل بينهما مسافة ما. يرمز غالباً، لثنائي القطب بالرمز $\rightarrow +$ ، حيث يدل السهم على الاتجاه من الشحنة الموجبة إلى الشحنة السالبة. ويملك الجزيء، عزم ثنائي قطب، μ ، وهو يساوي حاصل ضرب الشحنة e بالمسافة d ، التي تفصل بين مركزي الشحنتين:

$$\mu = e \times d$$

بالـ e.s.u بوحدات الديبي، D

يمكن قياس عزم ثنائي القطب لجزيء، بطريقة لا مجال لذكرها هنا، وقد أوردنا في الجدول (4.1) بعض قيم عزوم ثنائيات القطب التي حصل عليها وفق تلك الطريقة. سوف نهتم بقيم عزوم ثنائيات القطب بصفحتها مؤشرات على القطبية النسبية لمختلف الجزيئات.

الجدول 4.1 : عزوم ثنائي قطب D

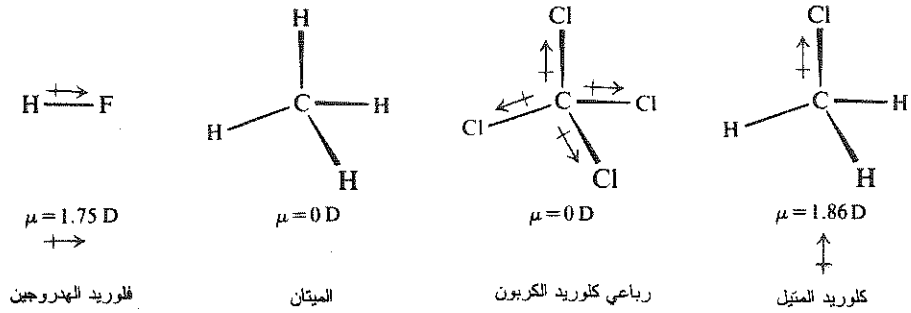
H ₂	0	HF	1.75	CH ₄	0
O ₂	0	H ₂ O	1.84	CH ₃ Cl	1.86
N ₂	0	NH ₃	1.46	CCl ₄	0
Cl ₂	0	NF ₃	0.24	CO ₂	0
Br ₂	0	BF ₃	0		

إن حقيقة كون بعض الجزيئات قطبية هي التي قادت إلى الاعتقاد بأن بعض الروابط قطبية. لقد تناولنا مسألة قطبية الرابطة ببساطة في البداية لأنه لم يكن من المناسب الاعتقاد أن قطبية الجزيء هي مزيج من قطبيات الروابط المفردة.

إن جزيئات مثل، H_2 ، O_2 ، N_2 ، Cl_2 ، Br_2 تملك عزم ثنائي قطب يساوي الصفر، أي أنها ليست قطبية. إن لكلا الذرتين المتماثلتين في كل جزيء من هذه الجزيئات، بالطبع، نفس الكهربية، وبالتالي تتشارك بالالكترونات بالتساوي؛ ولذلك عندما تكون (e) مساوية الصفر، يكون (μ) مساوياً الصفر أيضاً.

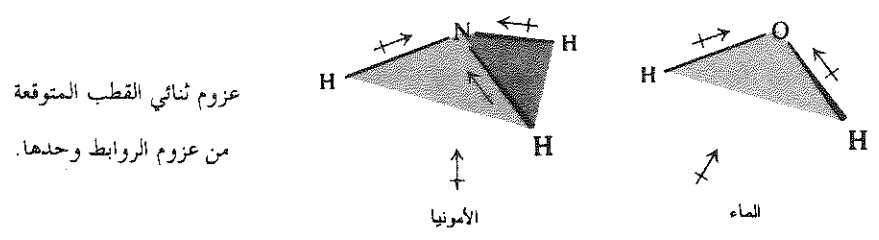
ويملك جزيء مثل فلوريد الهيدروجين عزم ثنائي قطب كبير (1.75 D). ورغم أن جزيء فلوريد الهيدروجين صغير، إلا أن الكهربية العالية لذرة الفلور تجذب الالكترونات بقوة، فعلى الرغم من أن المسافة (d) صغيرة، فإن الشحنة (e) كبيرة، ولذلك فإن العزم (μ) كبير.

يملك الميثان ورباعي كلوريد الكربون عزم ثنائي قطب معدوم. ونحن، يجب بالتأكيد أن نتوقع على الأقل بالنسبة لرباعي كلوريد الكربون. أن تكون الروابط فيه قطبية؛ ولكن بسبب البنية الرباعية الوجوه المتناظرة جداً فإن العزم تفني بعضها تماماً (الشكل 16.1). أما في كلوريد الميثيل CH_3Cl فإن قطبية الرابطة كربون - كلور، لا تفنى، وهكذا يملك كلوريد الميثيل عزم ثنائي قطب مقداره (1.86 D). وهكذا فإن قطبية الجزيء لا تتعلق فقط بقطبية الروابط، بل أيضاً، بكيفية توجه تلك الروابط أي بهيئة أو شكل الجزيء.



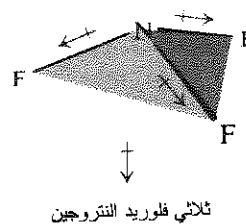
الشكل 16.1 : عزم ثنائي القطب لبعض الجزيئات. قطبية الروابط والجزيئات.

تملك الأمونيا عزم ثنائي قطب مقداره (1.46 D). وهذا يمكن احتسابه بصفته عزم ثنائي القطب الصافي الناتج (جمع شعاعي) وعزوم الروابط الثلاث المفردة الموجهة كما هو موضح في المخطط التالي. وبنفس الطريقة يمكن حساب عزم ثنائي القطب للماء الذي مقداره (1.84 D).



الآن، ما هو نوع عزم ثنائي القطب الذي نتوقعه لجزيء ثلاثي فلوريد النتروجين، NF_3 ، الذي يملك، مثل الأمونيا، بنية هرمية؟ إن الفلور هو العنصر الأكثر كهربية من أي عنصر آخر، ولذا يجب أن يجذب الالكترونات من النتروجين، بقوة، وهكذا يجب أن تكون الرابطة N-F شديدة القطبية، وأن مجموعها الشعاعي يجب أن يكون كبيراً - أكبر بكثير من الأمونيا ذات الروابط N-H المتواضعة القطبية.

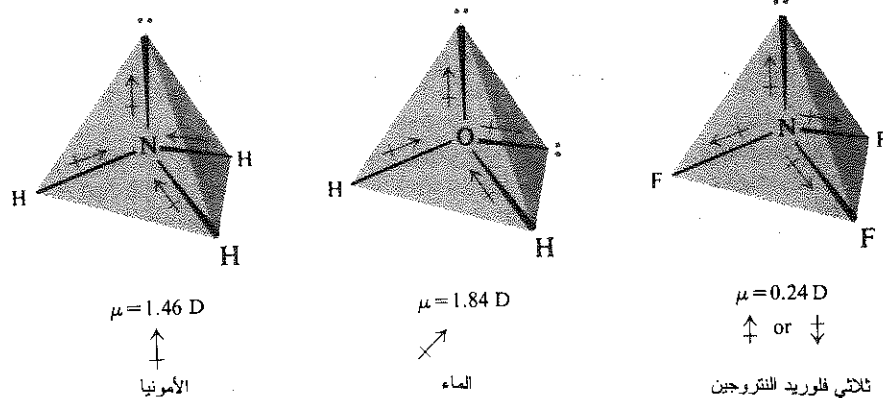
عزم ثنائي القطب كبير متوقع
من عزم الروابط وحدها



ما هي الحقائق؟ يملك جزيء ثلاثي فلوريد النتروجين عزم ثنائي قطب مقداره (D 0.24). وهو ليس أكبر من عزم الأمونيا بل إنه أصغر بكثير.

كيف لنا أن نفسّر ذلك؟ لقد نسبنا زوجي الالكترونات غير المشترك بهما. والموجودين في NF_3 (كما في NH_3)، يشغل هذان الزوجان مداراً من نوع sp^3 ويجب أن يسهم بعزم ثنائي قطب في الاتجاه المعاكس لمحصلة عزم ثنائي قطب الروابط $N-F$ ، (الشكل 17.1). من الواضح أن هذه العزوم المتعاكسة لها نفس القيمة تقريباً، والنتيجة هي عزم صغير القيمة، دون أن نستطيع تحديد الاتجاه. وربما يرجع العزم الملاحظ في الأمونيا، بصورة رئيسية، إلى زوجي الالكترونات غير المشترك بهما، مضافاً إليه محصلة عزم الروابط. وبنفس الأسلوب يجب أن تسهم أشفاح الالكترونات غير المشترك بها في العزم الكلي للماء، وفي الواقع في أي جزيء يحتوي على مثل هذه الهيئة.

يمكن أن يقدم، عزم ثنائي القطب، معلومات قيمة عن بنية الجزيئات. فمثلاً، يمكن استبعاد أي بنية لرباعي كلوريد الكربون تعطي جزيئاً قطبياً، استناداً إلى عزم ثنائي القطب فقط. إن واقعة عزم ثنائي القطب، هذه، تدعم البنية الرباعية الوجوه لرباعي كلوريد الكربون. (ومع ذلك، فإنها لا تبرهن على صحة هذه البنية، لأن هناك بنى أخرى مقبولة يمكن أن تقود إلى جزيء لا قطبي).



الشكل 17.1 : عزم ثنائي القطب لبعض الجزيئات. إسهامات الأزواج غير المشترك بها. في NF_3 يعاكس العزم الناتج عن الزوجين غير المشترك بهما المجموع الشعاعي لعزم الروابط.

مسألة 5.1 أي البنى التالية المقبولة لرباعي كلوريد الكربون تملك عزم ثنائي قطب يساوي الصفر؟ (أ) يقع الكربون في مركز مربع تحتل ذرات الكلور رؤوسه الأربعة. (ب) يقع الكربون في قمة هرم تحتل ذرات الكلور رؤوس القاعدة المربعة فيه.

مسألة 6.1 اقترح هيئة لجزيء CO_2 يأخذ بالحسبان عزم ثنائي القطب لهذا الجزيء يساوي الصفر.

مسألة 7.1 رفضنا في الفقرة 12.1 تشكيلين الكترونيين معقولين للأمونيا. (أ) إذا كان تهجين النستروجين sp^2 ، فما عزم ثنائي قطب الذي توقعه لجزء الأمونيا؟ ما هو بالفعل عزم ثنائي القطب للأمونيا؟ (ب) إذا استخدم النستروجين المدارات p للترابط، كيف تتوقع أن يكون عزم ثنائي القطب للأمونيا بالمقارنة مع عزم ثلاثي فلوريد النستروجين؟ كيف تكون المقارنة بالفعل؟

لم يقس عزم ثنائي القطب لمعظم المركبات، ويجري التنبؤ بقطبية هذه المركبات. فمن أجلها علينا توقع القطبية من البنية. إذ يمكن أن نقدر استناداً إلى معلوماتنا عن الكهرسلبية، قطبية الروابط؛ ومن معرفتنا للقيم عن زوايا الترابط يمكننا تقدير قطبية الحزيمات، آخذين بالحسبان وجود أي زوجي الكترونات غير مشترك.

17.1 البنية والخواص الفيزيائية Structure and physical properties

لقد ناقشنا إحدى الخواص الفيزيائية للمركبات فقط، ألا وهي عزم ثنائي القطب. إن بقية الخواص الفيزيائية - نقطة الانصهار، نقطة الغليان والذوبان في مذيب معين - ذات أهمية لنا أيضاً. تعطي الخواص الفيزيائية لمركب جديد، دلائل قيمة عن بنيته. وبالعكس أيضاً، تخبرنا بنية المركب، عن نوع الخواص الفيزيائية التي يجب توقعها منه.

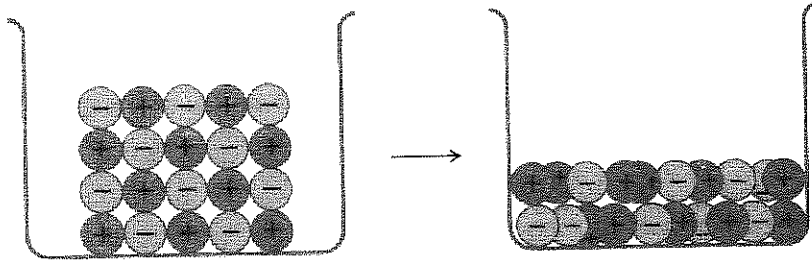
عند محاولة اصطناع مركب جديد مثلاً، يجب تصميم سلسلة من التفاعلات لتحويل مركب موجود بين أيدينا، إلى المركب الذي نرغب في الحصول عليه. أضف إلى ذلك، أنه يجب أن نضع طريقة لفصل المركب المرغوب عن جميع المركبات الأخرى التي تشكل المزيج التفاعلي: متفاعلات غير مستهلكة، مذيب، حفّاز، منتجات ثانوية. وكثيراً ما تستغرق عمليات عزل وتنقية المركب، زمناً أكبر وتتطلب جهداً أعظم بكثير من عملية تحضيره. إن قابلية فصل مركب بالتقطير، تتعلق بنقطة غليانه وكذلك بنقاط غليان المركبات الملوثة له؛ وكذلك قابلية الفصل بإعادة البلورة تتعلق بقابلية ذوبان المركب في مختلف المذيبات وقابلية ذوبان المركبات الأخرى المرافقة. يتعلق النجاح في المختبر، غالباً بإجراء تقدير جيد للخواص الفيزيائية استناداً إلى البنية. إن المركبات العضوية هي مواد حقيقية - ليست فقط مجموعة من الحروف المكتوبة على قطعة من الورق - ولذا يجب أن نتعلم كيفية التعامل معها.

لقد رأينا أنه يوجد نوعان حديان من الروابط الكيميائية: روابط أيونية، تتشكل من انتقال الإلكترونات، وروابط مشتركة، تتشكل من التشارك بالإلكترونات. تتعلق الخواص الفيزيائية لمركب ما، بنوع الروابط التي تربط الذرات المكونة للجزء.

18.1 نقطة الانصهار Melting point

نجد في الأجسام الصلبة المتبلورة أن الجسيمات التي تتصرف كوحدات بناء - أيونات أو جزيئات - رُتبت بطريقة متناظرة ومنتظمة جداً؛ وأن هناك نمطاً هندسياً يتكرر مرات ومرات ضمن البلورة.

والانصهار هو التحول من ترتيب عالي الانتظام للجسيمات في الشبكة البلورية، إلى ترتيب أكثر عشوائية يميز السوائل (انظر الشكلين 18.1 و 19.1). يحدث الانصهار عند الوصول إلى درجة حرارة تكون عندها الطاقة الحرارية للجسيمات كبيرة وتكفي للتغلب على القوى البلورية الداخلية التي تثبتها في أماكنها. يشكل المركب الأيوني، بلورات تكون فيها وحدات البناء، أيونات كلوريد الصوديوم الصلب، مثلاً، يتكون من أيونات صوديوم موجبة وأيونات كلوريد سالبة، تتناوب بطريقة شديدة الانتظام. ويحيط بكل أيون موجب ستة أيونات سالبة متساوية البعد عنه: واحد في كل جانب من الجوانب الأربعة، واحد أمامه، وآخر خلفه.

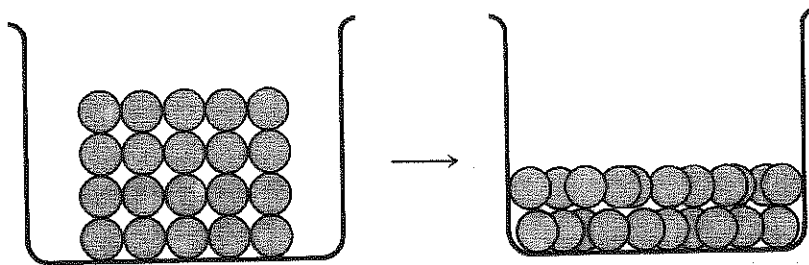


الشكل 18.1 : انصهار بلورة أيونية. الوحدات أيونات

كذلك يكون كل أيون سالب محاط بنفس الأسلوب، بستة أيونات موجبة. لا يوجد شيء هنا تستطيع تسميته، بشكل مناسب، جزيء كلوريد الصوديوم. فليس هناك أي أيون صوديوم معين ينتمي إلى أي أيون كلور بذاته فهو ينحذب بالتساوي إلى ست أيونات كلوريد. إن البلورة قوية للغاية، بنيتها صلبة، لأن القوى الكهروساكنة التي تثبت كل أيون في موقعه هائلة. يمكن التغلب على هذه القوى الأيونية الداخلية، فقط في درجة حرارة عالية جداً؛ إذ أن نقطة انصهار كلوريد الصوديوم هي 801°س.

تشبه بلورات المركبات الأيونية الأخرى بلورات كلوريد الصوديوم من حيث أن لها شبكة أيونية بالرغم من أن الترتيب الهندسي الدقيق لها، قد يختلف. ونتيجة لذلك، فإن هذه المركبات الأيونية الأخرى لها نقاط انصهار عالية أيضاً. وهناك العديد من الجزيئات التي تحوي روابط أيونية وروابط مشتركة معاً. فمثلاً، يتألف نترات البوتاسيوم KNO_3 ، من أيونات بوتاسيوم موجبة K^+ ، وأيونات نترات سالبة NO_3^- ؛ ويرتبط النتروجين مع الأكسجين في أيون النترات NO_3^- ، بروابط مشتركة. وتتبع الخواص الفيزيائية لمركبات كهذا المركب، بالروابط الأيونية إلى حد كبير، وهكذا تملك نترات البوتاسيوم خواصاً فيزيائية مشابهة جداً لتلك التي يملكها كلوريد الصوديوم.

يشكل المركب غير الأيوني، أي المركب الذي ترتبط ذراته بعضها مع بعض كلياً بروابط مشتركة، بلورات تكون فيها وحدات البناء هي الجزيئات. يجب التغلب على تلك القوى التي تربط جزيئات المركب بعضها مع بعض لإحداث الانصهار. وبشكل عام، تكون هذه القوى بين الجزيئية intermolecular ضعيفة جداً بالمقارنة مع القوى التي تربط الأيونات. وهكذا يجب لصهر كلوريد الصوديوم تقديم طاقة كافية لتحطيم الرابطة الأيونية بين Na^+ و Cl^- . أما لصهر الميثان CH_4 ، فإنه لا يلزم تقديم طاقة لتحطيم الروابط المشتركة بين الكربون والهيدروجين، بل يلزم فقط تقديم طاقة كافية، لفصل جزيئات الميثان CH_4 بعضها عن بعض. ولذلك وعلى عكس كلوريد الصوديوم، فإن الميثان ينصهر في الدرجة (183°س).



الشكل 19.1 : انصهار بلورة غير أيونية. الوحدات جزيئات

19.1 القوى بين الجزيئية Intermolecular forces

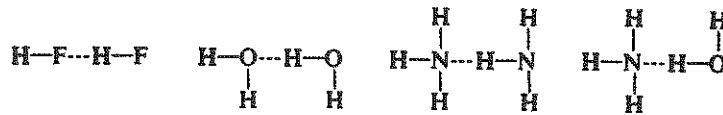
ما أنواع القوى التي تربط الجزيئات المعتدلة بعضها مع بعض؟ يبدو كما في القوى بين الأيونية أن هذه القوى، ذات طبيعة كهرساكنة، تشتمل على تجاذب الشحنات الموجبة والشحنات السالبة. وهناك نوعان من القوى بين الجزيئية؛ التأثيرات ثنائي قطب - ثنائي قطب، وقوى فاندرفالس (Van der Waals). إن التأثيرات ثنائي قطب - ثنائي قطب هي جذب النهاية الموجبة لأحد أطراف الجزيء القطبي للنهاية السالبة لجزيء قطبي آخر. في كلوريد الهيدروجين، مثلاً، يجذب الهيدروجين الموجب نسبياً في أحد الجزيئات إلى الكلور السالب نسبياً في جزيء آخر.



وكنتيحة للتأثيرات ثنائي قطب - ثنائي قطب، فإن الجزيئات القطبية ترتبط ببعضها مع بعض بقوة أكبر من قوة ارتباط الجزيئات غير القطبية التي لها تقريباً ذات الوزن الجزيئي؛ يعكس هذا الفرق في شدة القوى بين الجزيئية، على الخواص الفيزيائية للمركبات المدروسة.

هناك نوع خاص من التجاذب القوى ثنائي قطب - ثنائي قطب، هو الرابطة الهيدروجينية حيث تقوم فيها ذرة هيدروجين بدور جسر بين ذرتين كهرسلبيتين، رابطة إحداهما برابطة مشتركة، في حين تربط الأخرى بقوة كهرساكنة صرفة.

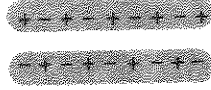
عندما يرتبط الهيدروجين مع ذرة ذات كهرسلبية عالية تتشوه السحابة الالكترونية بشدة وتتحرف باتجاه الذرة الكهرسلبية، كاشفة نواة الهيدروجين. وهكذا، تنحذب بشدة الشحنة الموجبة القوية الموجودة في نواة الهيدروجين المكشوفة إلى الشحنة السالبة التابعة للذرة الكهرسلبية في الجزيء الآخر. تبلغ شدة هذا التجاذب نحو 5 كيلو حريرة/مول، وهو لهذا أصغر بكثير من شدة الترابط المشترك (البالغة نحو 50 - 100 كيلو حريرة/مول). التي تربط الهيدروجين مع الذرة الكهرسلبية الأولى. ولكنها أكثر قوة من التجاذبات ثنائي قطب - ثنائي قطب الأخرى. يدل على الرابطة الهيدروجينية في الصيغة، عادة، بخط متقطع:



ولكي يكون الارتباط الهيدروجيني مهماً، يجب أن تنتمي الذرتان الكهرسلبيتان كلاهما إلى المجموعة F, O, N فقط. إن الهيدروجين المرتبط بواحد من هذه العناصر هو الذي يكون موجباً بشكل يكفي لحدوث التجاذب مع هذه العناصر الثلاثة التي هي سالبة بشكل يكفي لحدوث ذلك التجاذب. ويعود التأثير الخاص لهذه العناصر الثلاثة إلى تركيز الشحنة السالبة على ذراتهم الصغيرة.

يجب أن توجد قوى تجاذب بين جزيئات المركبات غير القطبية، لأن مثل هذه المركبات يمكن أن تتصلب. تدعى مثل هذه التجاذبات قوى فاندرفالس (Van der Waals). لقد تصدى ميكانيك الكم لدراسة هذه القوى التي يمكن توضيح نشأتها بشكل تقريبي كما يلي: يكون التوزع الوسطي للشحنة حول، لنقل، جزيء الميثان متناظراً، بحيث لا

ينشأ عزم ثنائي قطب اجمالي. ولكن الالكترونات تتحول بحيث يكون من المحتمل أن يتشوه التوزيع في أي لحظة، وبالتالي ينشأ ثنائي قطب صغير. يؤثر مثل ثنائي القطب اللحظي هذا، في التوزيع الالكتروني لحزبيء ميثان آخر مجاور. إذ تميل الجهة السالبة لثنائي القطب إلى دفع الالكترونات، في حين تميل الجهة الموجبة إلى جذب الالكترونات؛ وهكذا يولد ثنائي القطب الناشيء، ثنائي قطب آخر معاكس في الاتجاه للأول في حزبيء مجاور.



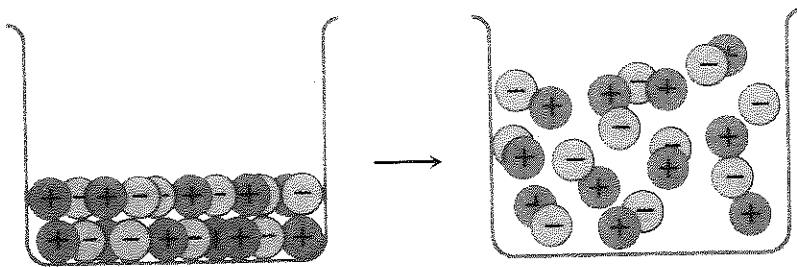
وعلى الرغم من ثنائيات القطب اللحظية وثنائيات القطب المحرّضة تتغير باستمرار إلا أن النتيجة النهائية تظهر على شكل الحزبيين. إن لقوى فان ديرفالس هذه مجالاً قصيراً جداً، فهي لا تؤثر إلا في قطع الحزبيئات المختلفة التي تكون على تماس وثيق أي بين سطوح الحزبيئات. وكما سنرى (الفقرة 12.3) فإن العلاقة بين شدة قوى فان ديرفالس وسطوح الحزبيئات، ستساعدنا على فهم تأثير الحجم الحزبي والشكل الحزبي على الخواص الفيزيائية.

أما بالنسبة للذرات الأخرى غير المرتبطة - سواء كانت في حزبيء آخر أم في جزء آخر من نفس الحزبيء - فإن كل ذرة تملك حجماً مؤثراً يدعى نصف قطر فان ديرفالس. فعندما تقترب ذرتان غير مرتبطتين يزداد التجاذب بينهما باستمرار إلى أن يبلغ قيمة عظمى عندما تكونان على وشك التلامس أي عندما تصبح المسافة بين نواتيهما مساوية إلى حاصل جمع نصف قطري فان ديرفالس لهما، إذا ما ارغمت الذرتان على التقارب أكثر من ذلك، فإن تجاذب فان ديرفالس يتحول بسرعة إلى تدافع فان ديرفالس. وهكذا، فإن الذرات غير المترابطة ترحب بالتلامس فيما بينها لكنها تقاوم الازدحام بشدة.

سوف نجد أن قوى تجاذب وتدافع فان ديرفالس، مهمة في فهم البنية الحزبية. سنناقش، في الفصل السابع بالتفصيل جميع هذه القوى بين الحزبية، أي هذه الأنواع من الروابط الثانوية.

20.1 نقطة الغليان Boiling point

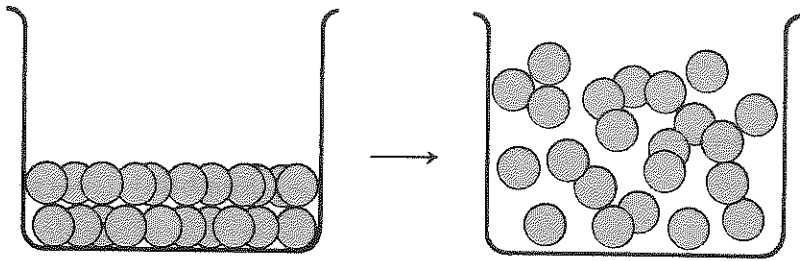
بالرغم من أن الحسيمات في السائل تترتب بانتظام أقل، وتتحرك بحرية أكبر مما هو في البلورة، إلا أن كل حسيم يعاني من جذب عدد من الحسيمات الأخرى. يتضمن الغليان، انتزاع حزبيئات مفردة أو أشفاح من الأيونات المتعاكسة الشحنة، من السائل (انظر الشكلين 20.1 و 21.1). يحصل هذا الأمر عندما نصل إلى درجة الحرارة التي تكون فيها الطاقة الحرارية للحسيمات كبيرة بكفاية للتغلب على قوى التلاحم التي تقيها في السائل.



الشكل 20.1 : غليان سائل أيوني. الوحدات أيونات وأشفاح أيونات.

تكون في الحالة السائلة وحدة المركب الأيوني هي الأيون. ويتثبت كل أيون بقوة، بعدد من الأيونات الأخرى المعاكسة له بالشحنة. ومرة ثانية، لا يوجد هنا شيء يمكننا تسميته جزيئاً، بشكل صحيح. ويلزم بذل مقدار كبير من الطاقة لانتزاع زوجين من الأيونات المتعاكسة بالشحنة من السائل؛ ولذلك لا يحصل الغليان إلا في درجة حرارة مرتفعة. تبلغ نقطة غليان كلوريد الصوديوم، مثلاً، 1413°س. ويوجد في الحالة الغازية بشكل زوجين من الأيونات يمكن النظر إليهما كأنهما جزيء كلوريد الصوديوم.

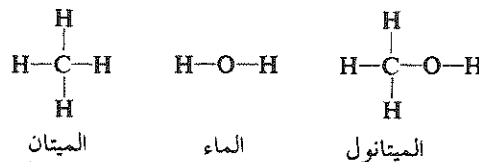
ومرة أخرى تكون الوحدة في الحالة السائلة لمركب غير أيوني هي الجزيء. ويجري التغلب على القوى الجزيئية الداخلية الضعيفة وهي هنا التأثيرات ثنائي قطب - ثنائي قطب - وقوى فان ديرفالس، بسهولة أكبر مما يصادف في حالة القوى الأيونية الداخلية الشديدة الموجودة في المركبات الأيونية، وذلك يحدث الغليان في درجة حرارة أخفض بكثير. يغلي الميثان غير القطبي في الدرجة -161.5°س، وحتى أن جزيء كلوريد الهيدروجين القطبي، يغلي في الدرجة -85°س.



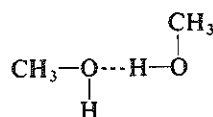
الشكل 21.1 : غليان سائل غير أيوني. الوحدات هي جزيئات.

تدعى السوائل التي تتماسك جزيئاتها بروابط هيدروجينية، «السوائل المترابطة associated liquids». ويتطلب تحطيم هذه الروابط الهيدروجينية، قسطاً كبيراً من الطاقة، ولذلك تكون نقطة غليان سائل مترافق أعلى، بصورة غير اعتيادية مما يجب أن تكون عليه في سائل له نفس الوزن الجزيئي وذات عزم ثنائي القطب. فمثلاً، يغلي فلوريد الهيدروجين بدرجة أعلى بـ 700°س من كلوريد الهيدروجين الأثقل وغير المترافق؛ وكذلك يغلي الماء بدرجة أعلى بـ 160°س من كبريتيد هيدروجين.

وتوجد، أيضاً مركبات عضوية يكون فيها الهيدروجين مرتبطاً، مع الأكسجين أو مع النتروجين، وهنا، أيضاً، نصادف الروابط الهيدروجينية. لنأخذ الميثان مثلاً، ولنستبدل بأحد هيدروجيناته، زمرة هيدروكسيلية (OH-). يكون المركب الناتج هو (CH₃OH) أي الميثانول، الفرد الأصغر في أسرة الكحولات. يشبه هذا المركب في البنية الميثان، وكذلك الماء:



والميثانول كالماء سائل مترافق له نقطة غليان أكبر، بشكل غير اعتيادي من نقطة غليان أي سائل له نفس حجمه وقطبيته.



وكلما كانت الجزيئات أكبر اشتدت قوى فان دير فالس، حين تبقى الأمور الأخرى كما هي - مثل القطبية، والترابط الهيدروجيني - إلا أن نقاط الغليان تزداد بازدياد الحجم الجزيئي. تتدرج نقاط غليان المركبات العضوية في الارتفاع ابتداءً من تلك التي لحزيء الميثان الصغير، غير القطبي، لكن نادراً، ما نصادف نقاط غليان أعلى من 350°س بكثير؛ ففي درجات الحرارة الأعلى تبدأ الروابط المشتركة في الحزيء بالتحطم، فيحدث التفكك مع حدوث الغليان. إن ذلك، يستخدم التقطير تحت الضغط المنخفض، لإنقاص نقاط الغليان، بغية خفض التفكك إلى حده الأدنى أثناء تقطير المركبات العضوية.

مسألة 8.1 أي المركبات العضوية التالية من المتوقع أن تكون سائلاً مترابطاً؟ ارسم البنى لإظهار الارتباط الهيدروجيني الذي تتوقعه. (أ) CH_3OCH_3 ؛ (ب) CH_3F ؛ (ج) CH_3Cl ؛ (د) CH_3NH_2 ؛ (هـ) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ؛ (و) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

21.1 الذوبان Solubility

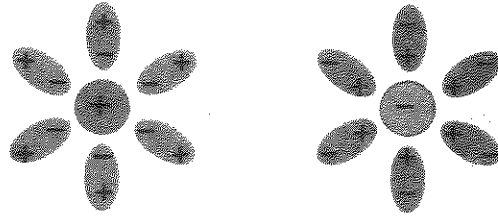
عندما يذوب صلب أو سائل، فإن وحدات البناء - سواء كانت أيونات أم جزيئات - تنفصل بعضها عن بعض، وتحلل جزيئات المذيب الفراغ الكائن بينها. وكما في الانصهار أو الغليان، يجب تقديم الطاقة، في عملية الذوبان، للتغلب على القوى بين الأيونية أو القوى بين الجزيئية. من أين تأتي الطاقة الضرورية لذلك؟ تأتي الطاقة اللازمة لتحطيم الروابط بين جسيمات المذاب عن طريق تشكل روابط بين جسيمات المذاب وجزيئات المذيب؛ أي أن قوى التجاذب القديمة قد حلت محلها قوة جديدة.

ما هي الآن، تلك القوى التي تكونت بين جزيئات المذيب وجسيمات المذاب؟
لندرس أولاً، حالة المذابات الأيونية.

يتطلب التغلب على قوى التجاذب الكهروساكن الشديدة القوة التي تثبت الشبكة البلورية كمية كبيرة من الطاقة. ويعد الماء ومذيبات أخرى عالية القطبية فقط، هي القادرة على إذابة المركبات الأيونية إلى درجة محسوسة. ما نوع الروابط التي تتشكل بين الأيونات والمذيب القطبي؟ إن الحزيء القطبي بالتعريف ذو نهاية موجبة وأخرى سالبة. ينتج عن ذلك تجاذب كهروساكن بين الأيون الموجب والنهية السالبة لحزيء المذيب، وبين أيون سالب والنهية الموجبة لحزيء المذيب. تدعى هذه التجاذبات «روابط الأيون - ثنائي القطب الأيوني ion-dipole». تكون كل رابطة من روابط «أيون - ثنائي قطب» ضعيفة نسبياً، ولكنها عندما تتجمع تقدم طاقة كافية للتغلب على القوى الأيونية الداخلية في البلورة. وفي المحلول يحاط كل أيون بتجمع من جزيئات المذيب، وعليه يقال أن الأيون قد تحلل solvated. وإذا صادف إن كان المذيب هو الماء، يقال عندئذٍ، أنه قد تحلمه hydrated. ففي المحلول، كما في الحالة الصلبة أو السائلة، تكون وحدة المادة مثل كلوريد الصوديوم، هي الأيون، رغم أنها في مثل هذه الحالة، هي أيون متحلل (انظر الشكل 22.1).

ويجب أن يملك المذيب ثابت عزل كهربائي dielectric constant كبير كي يستطيع إذابة المركبات الأيونية، أي

يجب أن يتمتع بخواص عازلة مرتفعة تستطيع تخفيض التحاذب بين الأيونات المتعاكسة الشحنة، بعد حلمتها.



الشكل 22.1 : التآثرات أيون - ثنائي قطب. كاتيون وأنيون محللان.

يعود تفوق الماء كمذيب للمركبات الأيونية ليس فقط إلى قطبيته وارتفاع قيمة ثابت عزله الكهربائي، بل إلى عوامل أخرى أيضاً. فهو يحتوي على الزمرة (-OH) ولذلك يستطيع تشكيل الروابط الهيدروجينية. يحلل الماء، الكاتيونات والأنيونات: الكاتيونات، بسبب قطبها السالب (زوجها الإلكترونيان غير المشترك بهما)؛ والأنيونات، عبر الارتباط الهيدروجيني.

لنعود الآن إلى انحلال المذابات غير الأيونية.

تعيّن صفات القدرة على الإذابة، للمركبات غير الأيونية، بقطبيتها، بشكل رئيسي. تذوب المركبات غير القطبية أو الضعيفة القطبية، في مذيبات غير قطبية، أو ضعيفة القطبية؛ وتذوب المركبات عالية القطبية في المذيبات العالية القطبية. «الشبيه يذيب شبيهه»، إنها قاعدة مفيدة للغاية. فالميتان يذوب في رباعي كلوريد الكربون، لأن القوى التي تربط جزيئات بعضها مع بعض - قوى فان ديرفالس - تحل محلها قوى مشابهة جداً تربط جزيئات الميثان بجزيئات رباعي كلوريد الكربون.

لا يذوب الميثان ولا رباعي كلوريد الكربون، في الماء. لأن جزيئات الماء، العالية القطبية ترتبط بعضها ببعض، بقوة بوساطة التآثرات ثنائي القطب - ثنائي القطب، أي الروابط الهيدروجينية، وعليه لا نجد إلا قوى تحاذب ضعيفة جداً بين جزيئات الماء، من جهة، وجزيئات الميثان أو رباعي كلوريد الكربون، من جهة ثانية. وعلى عكس ذلك، فإن المركب العضوي العالي القطبية، الميثانول CH_3OH ، يذوب في الماء بشكل كامل؛ إذ تحل روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الميثانول، محل الروابط الهيدروجينية المماثلة التي كانت موجودة بين جزيئات الميثانول أو التي كانت موجودة بين جزيئات الماء.

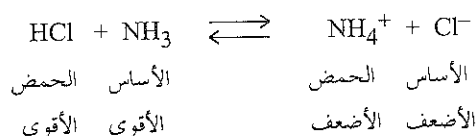
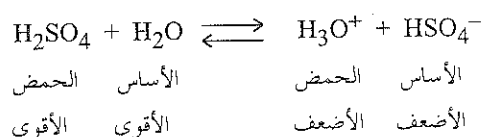
إن فهم طبيعة المحاليل، أساسي في فهم الكيمياء العضوية. فأغلب التفاعلات العضوية تجري في المحاليل، وقد أصبح من الواضح جداً أن المحاليل لا يقتصر دورها على تقريب الجزيئات بعضها من بعض بحيث يمكنها أن تتفاعل، بل أن المذيب يشارك في التفاعل الذي يحدث، أما المقدار الذي يشارك به في التفاعل، والطريقة التي يحدث وفقها هذا الاشتراك فلم تتيسر معرفتهما إلا حديثاً. سوف نعود إلى هذا الموضوع - الذي بالكاد تطرقنا له هنا - في الفصل السابع، بعد أن نعرف المزيد عن التفاعلات العضوية وكيفية حدوثها، ونختبر بتفصيل، الدور الذي يلعبه المذيب.

22.1 الحموض والأسس Acids and bases

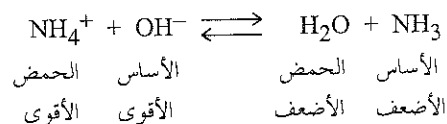
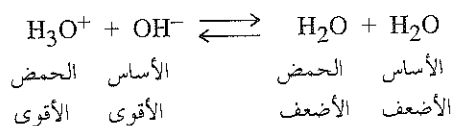
لنقم قبل أن نتحول من الخواص الفيزيائية إلى الخواص الكيميائية، بمراجعة موجزة لأحد المواضيع المألوفة والأساسية لفهم الكيمياء العضوية: أي موضوع «الحموضة والأساسية».

قد عرف، الحمض والأساس، بطرق متعددة، يوافق كل منها طريقة خاصة في النظر إلى الخواص الحمضية والأساسية. وسنجد من المفيد النظر إلى الحموض والأسس وفق وجهتي نظر فقط منها؛ تتعلق إحداها، التي اخترناها، بالمسألة التي نقوم بدراستها.

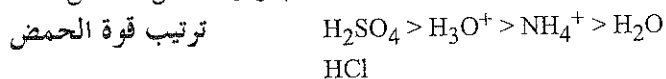
طبقاً لتعريف لوري - برونستد (Lowry - Bronsted)، فإن الحمض هو مادة تتخلى عن بروتون، وأن الأساس هو مادة تتقبل بروتوناً. فعندما ينحل حمض الكبريت في الماء يتخلى الحمض H_2SO_4 عن بروتون (نواة هيدروجين) إلى الأساس H_2O مشكلاً الحمض الجديد (H_3O^+) والأساس الجديد (HSO_4^-). وعندما يتفاعل كلوريد الهيدروجين مع الأمونيا، فإن الحمض (HCl) يتخلى عن البروتون للأساس (NH_3) مشكلاً الحمض الجديد (NH_4^+) والأساس الجديد (Cl^-).



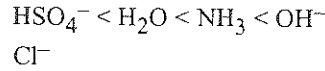
وطبقاً لتعريف لوري - برونستد، فإن قوة الحمض تتعلق بميله لإعطاء البروتونات (منح البروتونات)، وكذلك تكون قوة الأساس متعلقة بميله لقبول البروتونات. إن حمض الكبريت وكلوريد الهيدروجين، حمضان قويان، لأنهما يميلان للتخلي عن البروتونات بسهولة؛ وبالعكس، فإن أيونات الكبريتات الهيدروجينية (HSO_4^-)، وأيون الكلوريد (Cl^-) أساسان ضعيفان لأنهما يملكان ميلاً ضعيفاً لقبول البروتونات. وفي جميع التفاعلات التي ذكرناها، يميل التوازن باتجاه تشكيل الحمض الأضعف والأساس الأضعف. وعند مزج (H_2SO_4) المائي مع ($NaOH$) المائي، فإن الحمض (H_3O^+) «أيون الهيدرونيوم» يتخلى عن بروتون للأساس (OH^-) مشكلاً الحمض الجديد (H_2O)، والأساس الجديد المائي (H_2O). وعندما يمزج (NH_4Cl) المائي مع ($NaOH$) المائي، فإن الحمض (NH_4^+) «أيون الأمونيوم»، يتخلى عن بروتون للأساس (OH^-) مشكلاً الحمض الجديد (H_2O) والأساس الجديد (NH_3).



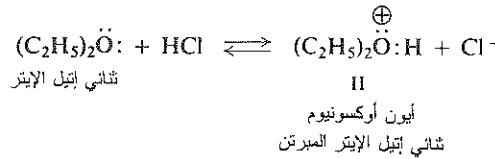
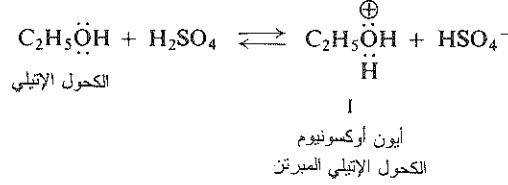
ففي كلتا الحالتين تقبل الأساس القوي (OH^-) بروتوناً ليشكل الحمض الضعيف (H_2O). وإذا رتبنا هذه الحموض وفق التسلسل المذكور، فإن علينا بالضرورة أن نرتب الأسس الموافقة (المترافقة) وفق تسلسل معاكس.



ترتيب قوة الأساس

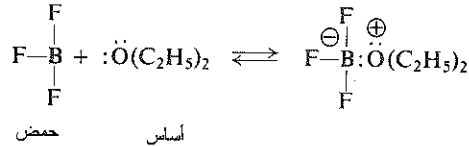
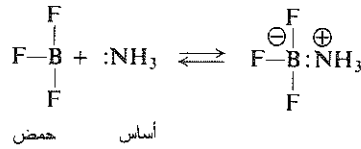


وكما الحال في الماء، فإن العديد من المركبات العضوية التي تحوي الأكسجين، تستطيع أن تقوم بدور الأسس وتقبل البروتونات؛ فالكحول الإيثيلي، وثنائي إيثيل الإيتر، مثلاً يشكلان أيوني الأكسونيوم (I) و (II) بالترتيب. وللتسهيل، سنقول عن البنية التي هي مثل (I) أنها كحول مبرتن، والبنية التي هي مثل (II) على أنها إيتر مبرتن.



وطبقاً لتعريف «لويس Lewis»، فإن الأساس، مادة تستطيع أن تعطي زوجين من الإلكترونات لتشكيل رابطة مشتركة، والحمض مادة تستطيع أخذ زوجي الإلكترونات لتشكيل رابطة مشتركة. وهكذا فإن الحمض هو متقبل لأشغال الإلكترونات والأساس هو مانح لها.

ما ورد هو الأكثر أساسية والأكثر عمومية في المفاهيم حمض - أساس، لأنه يتضمن جميع المفاهيم الأخرى. إن البروتون، حمض لأنه معوز للإلكترونات، ويحتاج زوجين من الإلكترونات لإكمال طبقة التكافؤ. وإن أيون الهيدروكسيد والأمونيا والماء، كلها أسس لأنها تملك زوجين من الإلكترونات قابليين للتشارك. وفي جزيء فلوريد البور، يملك البور فقط ستة الكترونات في طبقته الخارجية، ولذلك يميل لقبول زوجين آخرين لاتمام الثمانية. وعليه فإن ثلاثي فلوريد البور حمض يمكن أن يتحد مع أسس مثل الأمونيا أو ثنائي إيثيل الإيتر. وكذلك، فإن كلوريد الألمنيوم (AlCl₃) حمض للأسباب ذاتها. أما كلوريد القصدير (SnCl₄) فإن القصدير يملك ثمانية تامة، ولكنه يستطيع قبول زوجين إضافيين من الإلكترونات (SnCl₆²⁻) ولذلك فهو حمض أيضاً.

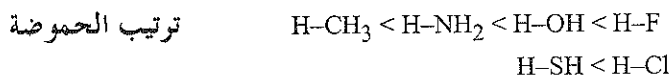


نضع الإشارة السالبة الاعتيادية على البور في الصيغ السابقة، لأنه يملك الكترونات أكثر - يستفيد من نصف زوجي الإلكترونات المشترك بهما مع التزوجين أو الأكسجين - مما تستطيع شحنة النواة موازنته؛ ولذلك فقد ظهر التزوجين والأكسجين حاملين شحنة موجبة اعتيادية. سوف نرى أن مفهوم «لويس Lewis» للأساسية والحموضة، جوهرى لفهمنا الكيمياء العضوية. ولكي نوضح أننا

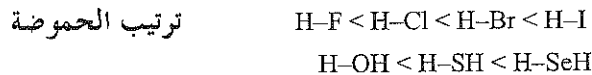
نتكلم عن هذا النوع من الحموض والأساس، سنستخدم غالباً، التعبير حمض لويس (أو أساس لويس) أو في بعض الأحيان، الحمض (أو الأساس) وفق مفهوم لويس.

تتعلق الخواص الكيميائية، كالخواص الفيزيائية، بالبنية الجزيئية، تُرى، ما هي السمات الخاصة بالبنية الجزيئية التي يمكننا من معرفة ما يجب أن نتوقعه بشأن الحموضة والأساسية؟ نستطيع محاولة الإجابة على هذا السؤال بشكل عام الآن، ورغم أننا سنعود إليه مرات عدة فيما بعد.

لكي يكون الجزيء حمضياً، حسب مفهوم لوري - برونستد، يجب أن يحتوي على الهيدروجين في صيغته. وتتعلق درجة الحموضة، هنا، بشكل كبير، بنوع الذرة التي ترتبط مع الهيدروجين، وبشكل خاص، بقابلية تلك الذرة على توطين زوجي الإلكترونات الذي تركه أيون الهيدروجين المغادر. ويبدو أن قابلية توطين زوجي الإلكترونات، هذه، تتعلق بعوامل عدة، منها: (أ) كهرسلبية الذرة، وكذلك (ب) حجمها. وهكذا نجد ضمن نفس الصف من الجدول الدوري، تزداد الحموضة بازدياد الكهرسلبية:



أما ضمن فصيلة معينة، فإن الحموضة تزداد بازدياد الحجم.



ونستطيع، في مجال المركبات العضوية، أن نتوقع حموضة محسوسة حسب مفهوم لوري - برونستد من المركبات التي تحتوي على الزمر (O-H, N-H, S-H).

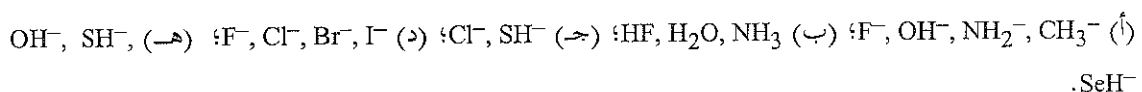
ولكي يكون الجزيء حمضاً حسب مفهوم لويس يجب أن يكون معوزاً للإلكترونات؛ بشكل خاص، يجب أن نبحث عن ذرة تحمل سداسية الكترونية فقط.

مسألة 9.1 تتبأ بالحموضة النسبية لـ : (أ) الكحول الميثيلي (CH₃OH) ومثيل الأمين (CH₃NH₂)؛ (ب) الكحول الميثيلي (CH₃OH) والميثان تيول (CH₃SH)؛ (ج) H₃O⁺ و NH₄⁺.

مسألة 10.1 أيهما الحمض الأقوى في الأشفاق التالية: (أ) (H₂O) أم (H₃O⁺)؛ (ب) (NH₃) أم (NH₄⁺)؛ (ج) (H₂S) أم (HS⁻)؛ (د) H₂O أم OH⁻؛ (هـ) ما هي العلاقة الموجودة بين الشحنة والحموضة؟

ولكي يكون الجزيء أساسياً، حسب مفهومي لوري - برونستد ولويس، فإنه عليه أن يملك زوجين من الإلكترونات قابلين للتشارك. تتعين جاهزية هذه الإلكترونات غير المشترك بها، بشكل كبير، بالذرة الحاملة لها: كهرسلبيتها، وحجمها، وشحنتها. إن فعل هذه العوامل، هنا، هو بالضرورة معاكس لما يمكن أن نجده في حالة الحموضة؛ فكلما كانت الذرة أكثر قدرة على توطين زوجي الإلكترونات كانت جاهزيتها للتشارك أقل.

مسألة 11.1 رتب كل مجموعة وفق تسلسل الأساسية:



مسألة 12.1 تنبأ بالأساسية النسبية لفلوريد الميثيل (CH_3F) والكحول الميثيلي (CH_3OH) ومثيل الأمين (CH_3NH_2).

مسألة 13.1 رتب أفراد كل مجموعة حسب تسلسل الأساسية:

(أ) H_3O^+ , H_2O , OH^- ; (ب) NH_3 , NH_2^- ; (ج) H_2S , HS^- , S^{2-} ; (د) ما هي العلاقة بين الشحنة والأساسية؟

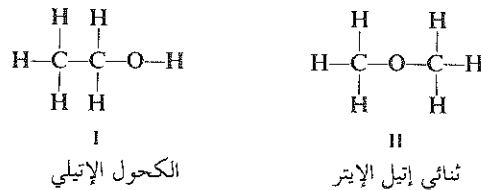
23.1 التماكب Isomerism

قبل أن نبدأ دراستنا المنهجية لمختلف أنواع المركبات العضوية، دعونا نلقي نظرة على أحد المفاهيم التي توضح جيداً الأهمية العميقة للبنية الجزيئية، إنه مفهوم التماكب.

إن مركب الكحول الإيثيلي هو سائل يغلي في الدرجة 78°C . تبين التحاليل المجراة وفق الطرق التي ستشرح فيما بعد، الفقرة 28.2) أنه يحتوي على الكربون والهيدروجين والأكسجين حسب النسب التالية (2C:6H:1O). وتبين قياسات طيف الكتلة له أن وزنه الجزيئي يساوي (46). ولذلك يجب أن تكون الصيغة الجزيئية للكحول الإيثيلي كما يلي ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). إن الكحول الإيثيلي مركب فعال، فمثلاً، إذا أُلقيت قطعة من الصوديوم في أنبوب اختبار يحوي الكحول الإيثيلي، يحدث غليان عنيف وتذوب قطعة الصوديوم، وينطلق غاز الهيدروجين مخلطاً وراءه مركباً صغته ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$). ويتفاعل الكحول الإيثيلي مع حمض يوديد الهيدروجين معطياً الماء ومركباً صغته ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$).

إن مركب ثنائي ميثيل الإيثر هو غاز نقطة غليانه -24°C . ومن الواضح أنه يختلف عن الكحول الإيثيلي. لا يختلف فقط بالخواص الفيزيائية، بل وكذلك بالخواص الكيميائية. إنه لا يتفاعل البتة مع معدن الصوديوم، بل يتفاعل، مثل الكحول الإيثيلي، مع حمض يوديد الهيدروجين، لكنه يعطي مركباً صغته (CH_3I). تظهر التحاليل أن ثنائي ميثيل الإيثر يحتوي على الكربون والهيدروجين والأكسجين بنفس النسب التي في الكحول الإيثيلي. إنه يملك نفس الوزن الجزيئي (46). ونستنتج من ذلك أنه يجب أن يكون له نفس الصيغة الجزيئية ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

وهكذا نجد هنا، مركبين هما، الكحول الإيثيلي وثنائي ميثيل الإيثر، لهما نفس الصيغة الجزيئية ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)، ولكنهما يختلفان بشكل واضح. كيف يمكن تفسير وجود هذين المركبين؟ والجواب هو أنهما مختلفان في البنية الجزيئية. إذ يملك الكحول الإيثيلي البنية الممثلة بـ (I)، ويملك ثنائي ميثيل الإيثر البنية الممثلة بـ (II). وكما سنرى، فإن الفروق في الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذين المركبين يمكن تفسيرها بالرجوع إلى الاختلاف في بنية كل منهما.



تسمى المركبات المختلفة التي لها نفس الصيغة الجزيئية «مماكبات isomers» (من اليونانية: إيزو وتعني مساوي، مير تعني قسم). إنها تحتوي على نفس العدد من نفس النوع من الذرات، غير أن هذه الذرات ترتبط بعضها مع بعض بطرق مختلفة. فالمماكبات إذن، مركبات مختلفة لأنها تملك بنية جزيئية مختلفة.

يؤدي الاختلاف في البنية الجزيئية إلى نشوء اختلاف في الخواص. إن هذا الاختلاف في الخواص الذي يخبرنا أننا نتعامل مع مركبات مختلفة. وقد يكون الاختلاف في البنية - ومن ثم الاختلاف في الخواص - في بعض الأحيان كبيراً

بحيث تلحق المماكبات بعوائل كيميائية مختلفة، كما في حالة الكحول الإيثيلي وثنائي ميثيل الايتر، مثلاً. وفي حالات أخرى يكون الاختلاف في البنية قليلاً جداً بحيث لا يمكن تحديده، إلا بدلالة نماذج جزيئية ثلاثية الأبعاد. وهناك أنواع أخرى من المماكبات تقع بين هذين الحدين.

مسائل

1. أي مما يلي تتوقع أن يكون أيونياً، وأيها غير أيوني؟ أورد لكل منها بنية الكترونية مبسطة (الفقرة 3.1)، مبيناً فقط، الكترولونات طبقة التكافؤ:

BaSO ₄ (ز)	KClO ₄ (هـ)	ICl (جـ)	MgCl ₂ (أ)
CH ₃ NH ₂ (ح)	SiCl ₄ (و)	NaOCl (د)	CH ₂ Cl ₂ (ب)

2. أورد لكل مما يلي البنية الالكترونية البسيطة المحتملة (الفقرة 3.1)، مفترضاً أن كل هذه المركبات مشتركة كلياً. افترض أن كل ذرة (ما عدا الهيدروجين بالطبع) تملك ثمانية كاملة، وأن ذرتين يمكنهما التشارك بأكثر من زوجين من الالكترونات.

CH ₂ O (ي)	CO ₃ ²⁻ (ز)	COCl ₂ (د)	N ₂ H ₄ (أ)
CH ₂ O ₂ (ك)	C ₂ H ₄ (حـ)	HONO (هـ)	H ₂ SO ₄ (ب)
C ₃ H ₈ (ل)	C ₂ H ₂ (ط)	NO ₂ ⁻ (و)	HSO ₄ ⁻ (جـ)

3. ما هي الهيئة التي تتوقع أن تكون لكل مما يلي؟

(هـ) أيون الأميد NH ₂ ⁻	(أ) (CH ₃) ₃ B
(و) ثنائي ميثيل الايتر	(ب) أنيون الميثيل CH ₃ ⁻
(ز) أيون الفلوروبرات BF ₄ ⁻	(جـ) كاتيون الميثيلي CH ₃ ⁺
(حـ) (CH ₃) ₃ N	(د) H ₂ S

4. في العديد من الأيونات المعقدة Co(NH₃)₆³⁺ مثلاً، يمكن تصوير الترابط مع الذرة المركزية باستخدام ست مدارات متكافئة هجينة (sp³d²) أو (d²sp³). استناداً إلى قاعدة التبعاد الأعظمي بين المدارات، كيف تتوقع أن تكون البنية الهندسية لهذه المعقدات؟

5. أشر إلى اتجاه عزم ثنائي القطب، إن وجد، الذي تتوقعه لكل مما يلي:

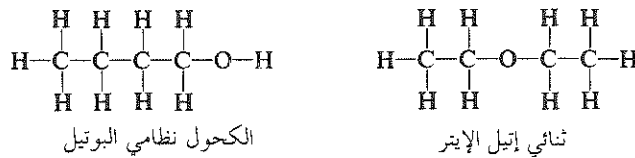
CH ₃ OCH ₃ (ز)	CH ₂ Cl ₂ (د)	HBr (أ)
(CH ₃) ₃ N (ح)	CHCl ₃ (هـ)	ICl (ب)
CF ₂ Cl ₂ (ط)	CH ₃ OH (و)	I ₂ (جـ)

6. (أ) على الرغم من أن جزيء (HCl) (1.27 Å) أطول من جزيء HF (0.92 Å) إلا أنه ذو عزم ثنائي قطب أصغر (D 1.03 بالمقارنة مع D 1.75). كيف يمكنك تفسير هذه الحقيقة؟ (ب) يبلغ عزم ثنائي القطب لجزيء فلوريد الميثان

(CH₃F); (D 1.847) ولجزئيء (CD₃F); (D 1.858). (D هو ²H ديتيريوم). ما هو اتجاه ثنائي القطب (C-D) مقارنة بالرابطه (C-H)؟

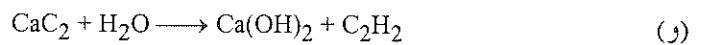
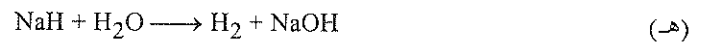
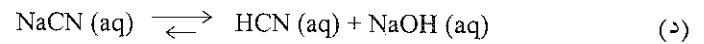
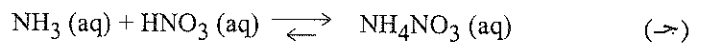
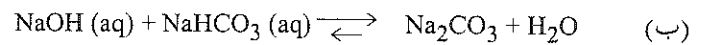
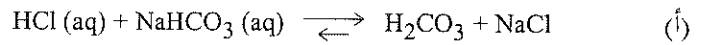
7. ما الذي يوضح لك الاختلاف في الخواص بين أستيل أستينونات الليثيوم (نقطة انصهاره عالية جداً، غير ذواب في الكلوروفورم)، وأستيل أستينونات البيريلىوم (نقطة انصهاره، 108°س، ودرجة غليانه 270°س، يذوب في الكلوروفورم)، بشأن بنية كل منهما؟

8. تبلغ نقطة غليان الكحول نظامي البوتيل، 118°س، وهي أعلى بكثير من تلك التي للماكبة، ثنائي إيتيل الإيتر (35°س)، ومع ذلك، يظهر المركبان نفس الذوبان في الماء (8 غ في 100 غ).



كيف تفسّر هذا الأمر؟

9. أعد كتابة المعادلات التالية لبيان حموض وأسس لوري - برونستد الموجودة، ميز بين القوي منها والضعيف كما في الفقرة (22.1).

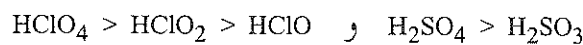


الكالسيوم كريد الأستيلين

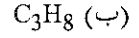
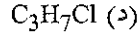
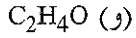
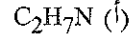
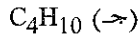
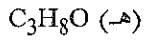
10. ما هو حمض لوري - برونستد في: (أ) HCl المذاب في الماء؛ (ب) HCl (غير متأين) المذاب في البنزين؛ (ج) أي المحلولين أكثر قوة حمضية؟

11. فسر الحقيقة التي تقول أن تقريباً كل مركب عضوي، يحتوي على الأكسجين، يذوب في حمض الكبريت البارد المركز معطياً محلولاً يحصل منه على المركب من جديد لدى التمديد بالماء.

12. كيف يمكنك أن تفسّر التسلسلات التالية للحموضة؟ حدد بقدر ما تستطيع.



13. اكتب بنى كالتالي في الفقرة 23.1 لكل من الصيغ الجزئية التالية، (استخدم خطأً لأجل كل زوجي الكترولونات مشترك) ولجميع المماكبات التي تخطر ببالك. افترض أن كل ذرة (ما عدا الهيدروجين) تملك ثمانية مكتملة، وأن ذرتين يمكنهما التشارك بأكثر من زوجين من الالكترولونات.



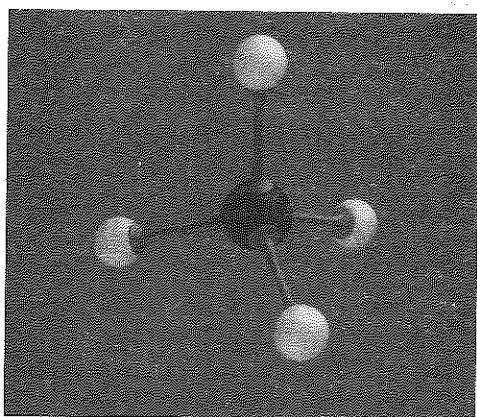
14. في عملية تقطير عادية، يوضع سائل في حوجلة ويسخن، تحت ضغط عادي أو منخفض، حتى تنتهي عملية التقطير. وفي عملية معدلة تدعى «التقطير الومضاني» ينقط السائل ضمن حوجلة مسخنة بنفس السرعة التي يتقطر فيها، بحيث لا يوجد إلا القليل من السائل في قعر الوعاء، في أي لحظة. ما هي ميزة التقطير الومضاني؟ وفي أي شروط يمكنك استخدامه؟

توجيهات لحل المسائل

إن القيام بحل المسائل أمر ضروري لك، وذلك لسببين هما: الأول، هو أن ذلك سيوجه دراستك في الاتجاه الصحيح؛ والثاني، هو أنه بعد قيامك بدراسة فصل ما، سيتضح لك هل أدركت الغاية أم لا.

ويجب أن تحل جميع المسائل التي يمكنك حلها، ويمكنك طلب المساعدة في حل ما لا تستطيع حله بنفسك. إن المسائل الأولى في كل مجموعة تكون سهلة، لكنها توفر المهارة في وضع الصيغ، وتسمية المركبات، وكذلك في استخدام التفاعلات التي يحتاجها، حتى أفضل الطلاب. أما التمارين الأخيرة في كل فصل فهي من النوع الذي يتصدى له الكيميائيون الممارسون، والذي تختبر قدرتك على استخدام ما تعلمت.

يمكنك التأكد من إجاباتك على العديد من المسائل من الجزء المخصص للإجابات الموجودة في نهاية الكتاب، وباستخدام الفهرس. ويمكنك إيجاد إجابات أكثر كمالاً لجميع المسائل، مشفوعةً باقتراحات بشأن كيفية التعامل مع كل نمط من المسائل، وذلك في «دليل الدراسة».



Methane

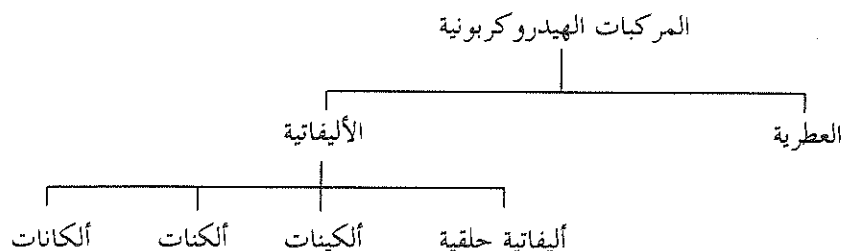
الميثان

Energy of Activation. Transition State

طاقة التنشيط. الحالة الانتقالية

1.2 المركبات الهيدروكربونية Hydrocarbons

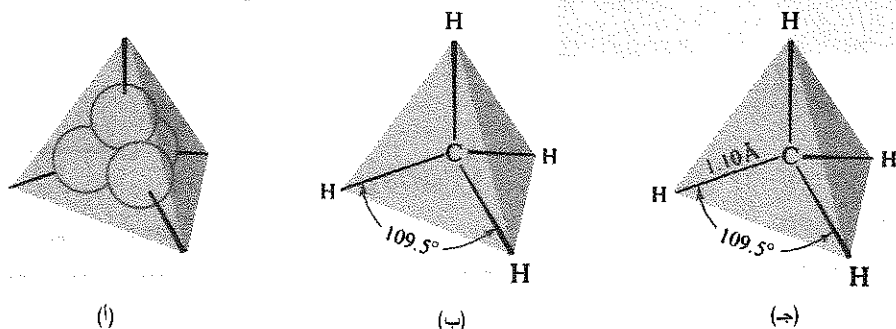
تحوي بعض المركبات العضوية عنصرين فقط هما الهيدروجين والكربون، لذلك تسمى المركبات الهيدروكربونية وتقسّم اعتماداً على البنية إلى صنفين رئيسين، هما الأليفاتية والعطرية. وكذلك تقسم الأليفاتية إلى طوائف هي الألكانات والألكينات، والألكينات، ومضاهياتها الحلقية (الألكانات الحلقية)... الخ.



بعد الميثان أبسط عضو في طائفة الألكانات، وكذلك هو أبسط مركب بين جميع المركبات العضوية، صيغته (CH_4) . سوف ندرس هذا المركب بشيء من التفصيل، إذ يمكننا تعميم أغلب ما نتعلمه مع شيء من التعديل، على أي ألكان آخر.

2.2 بنية الميثان Structure of methane

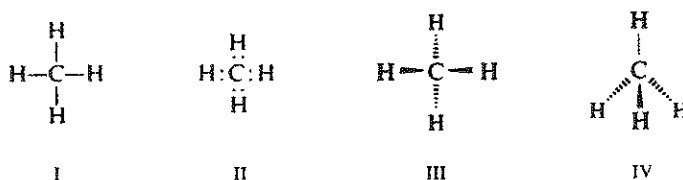
كما بيّنا في الفصل السابق (الفقرة 11.1) فإن كل ذرة من ذرات الهيدروجين الأربع ترتبط بذرة الكربون بروابط تشاركية، أي بالتشارك بشفع من الالكترونات. عندما يرتبط الكربون بأربع ذرات أخرى، فإن مداراته الرابطة (المدارات sp^3) المتشكلة من مزج مدار واحد من نوع (s) مع ثلاثة مدارات من نوع (p) تتوجه نحو زوايا رباعي وجوه (الشكل 1.2.آ). إن هذا الترتيب رباعي الوجوه هو الترتيب الوحيد الذي يسمح للمدارات بالتباعد إلى أقصى حد ممكن. ولكي يتراكم كل من هذه المدارات بفعالية أكبر، مع المدار s الكروي لذرة هيدروجين، وبالتالي لكي تتشكل رابطة أقوى، فإن على كل ذرة هيدروجين أن تتوضع عند أحد رؤوس رباعي الوجوه (الشكل 1.2ب).



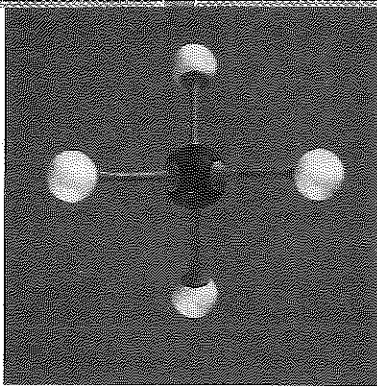
الشكل 1.2 : جزيء الميثان: (أ) المدارات sp^3 رباعية الوجوه، (ب) الشكل المتوقع. توضع نوى H تتوافق مع تراكب أعظمي، (ج) الهيئة والمقاس

لقد اختبرت البنية الرباعية الوجوه للميثان بواسطة طريقة الانعراج الالكتروني (electron diffraction)، (الشكل 1.2ج)، التي تبين دون أدنى شك ترتيب الذرات في جزيئات بسيطة كهذه. سنتفحص فيما بعد بعض الدلائل التي قادت الكيميائيين إلى قبول البنية الرباعية الوجوه هذه قبل وقت طويل من معرفة ميكانيك الكم، والانعراج الالكتروني.

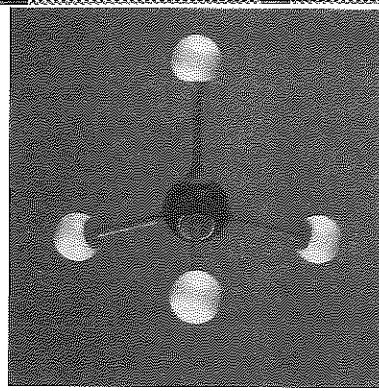
سنكتب صيغة الميثان بشكل عادي باستخدام الخط المستقيم لتمثيل كل شفع من الالكترونات يشترك بهما الكربون والهيدروجين (I). ولتركيز الانتباه على الالكترونات الفردية فقد يشير أحياناً إلى شفع الالكترونات بنقطتين (II). وأخيراً، عندما نرغب في تمثيل الشكل الحقيقي للجزيء سنستخدم الصيغة ثلاثية الأبعاد البسيطة مثل (III) أو (IV).



في الصيغ ثلاثية الأبعاد التي من هذا النوع، يمثل الخط التخمين المتواصل الذي هو على شكل اسفين رابطة تتجه نحونا خارجة من مستوى الورقة؛ ويمثل الاسفين المتقطع، رابطة تتباعد عنا خلف مستوى الورقة ويمثل الخط العادي رابطة متوضعة في مستوى الورقة. تمثل صيغ مثل (III) و(IV) الميثان كما في الشكلين 2.2أ و 2.2ب، بالترتيب.



(أ)



(ب)

الشكل 2.2 : نماذج لجزيء الميثان موجهة بطرق مختلفة

3.2 الخواص الفيزيائية Physical properties

كما ناقشنا في الفصل السابق (الفقرة 18.1) فإن الوحدة لمثل هذا المركب اللأوني هي الجزيء، سواءً كان صلباً أم سائلاً أم غازاً. وبسبب شدة تناظر جزيء الميثان، فإن قطبية الروابط كربون - هيدروجين المفردة يفني بعضها بعضاً، وبالنتيجة يغدو الجزيء لاقطبياً.

يقصر الترابط بين مثل هذه الجزيئات اللاقطبية على قوى فاندرفالس؛ التي يجب أن تكون ضعيفة في مثل هذه الجزيئات الصغيرة بالمقارنة مع القوى الهائلة الموجودة مثلاً بين أيونات الكلوريد والصدوديوم، ولذلك ليس من المستغرب، أن يجري التغلب بسهولة على هذه القوى التجاذبية بواسطة الطاقة الحرارية، إذ يحدث الانصهار والغليان عند درجات حرارة منخفضة جداً: فنقطة الانصهار (-183°س)، ونقطة الغليان (-161.5°س). (قارن هذه القيم مع تلك الموافقة لكلوريد الصدوديوم: نقطة الانصهار (81°س) ونقطة الغليان (1413°س).) وبالمحصلة فإن الميثان غاز في الدرجة الاعتيادية من الحرارة.

والميثان عديم اللون، وأقل كثافة من الماء عند تسييله، (تبلغ كثافته النسبية 0.4). وبالتوافق مع القاعدة العامة الشبيهة يذوب شبيهه؛ فإن الميثان قليل الذوبان في الماء، غير أنه شديد الذوبان في السوائل العضوية، مثل الغازولين، والايتر والكحول. يمثل الميثان بخواصه الفيزيائية نموذجاً لبقية الأفراد المكونة لطائفة الألكانات.

4.2 المصدر Source

إن الميثان هو المنتج النهائي لتفسخ النبات (بدون هواء)، والذي ينتج من تحطم بعض الجزيئات الشديدة التعقيد ولذا فهو يشكل المكون الأكبر (97%) للغاز الطبيعي وإنه الغاز الأكثر خطورة في مناجم الفحم الحجري ويمكن مشاهدته يتفرق خارجاً إلى سطوح المستنقعات ويدعى لذلك غاز المستنقعات.

وإذا ما أريد الحصول على الميثان النقي جداً يمكن فصله، عن المكونات الأخرى الموجودة معه في الغاز الطبيعي (والتي أغلبها ألكانات)، بواسطة التقطير التجزيئي، لكن يستهلك معظم الميثان كوقود دون تنقية.

ووفقاً لإحدى النظريات، فإن أصول الحياة تعود إلى أرض بدائية محاطة بجو من الميثان، والماء، والأمونيا، والهيدروجين ثم حطمت هذه الجزيئات البسيطة بطاقة الإشعاع القادم من الشمس والانفراغ الكهربائي للبرق إلى شظايا فعالة (جذور حرة 12.2) والتي تتحد لتشكيل جزيئات أكبر مؤدية إلى مركبات عضوية شديدة التعقيد وهذه كوند المتعضيات الحية.

أدى اكتشاف الجزئيات العضوية في الفضاء إلى الاعتقاد أن بذرة الحياة العضوية قد تكون في الغيوم بين النجوم. وجد هارولد أوري، الحائز على جائزة نوبل عام 1953، وطالبه ميلر من جامعة شيكاغو، الدليل على احتمال أن ذلك هو ما قد حدث.

لقد بينا أن الانفراغ الكهربائي يحول مزيجاً من الميثان والماء والأمونيا والهيدروجين إلى عدد كبير من المركبات العضوية من ضمنها الحموض الأمينية التي هي حجر الأساس في بناء البروتينات التي هي بدورها جوهر الحياة (الفصل 36). (وقد يكون من المناسب أن تبدأ هذه الدراسة في الكيمياء العضوية بالميثان وتحوله إلى جذور حرة).

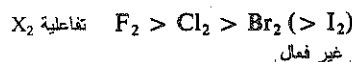
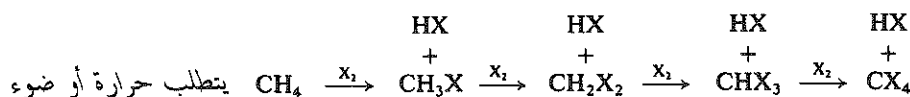
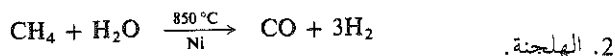
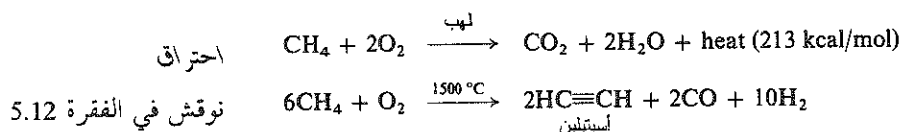
إن الميثان المتولد في التحلل الأخير للمتعضية الحية قد يكون هو المادة التي اشتقت منها المتعضية الحية «من التراب إلى التراب، من الرماد وإلى الرماد، من الغبار وإلى الغبار...».

5.2 التفاعلات Reactions

يمثل الميثان بخواصه الكيميائية، كما بخواصه الفيزيائية، نموذجاً لطائفة الألكانات (الفقرة 18.3). فهو لا يتفاعل إلا مع المواد الشديدة التفاعلية في شروط قاسية جداً، حيث، كما سنرى، تؤدي إلى ذات الشيء، أما الآن فسندرس فقط أكسدته: بالأكسجين، وبالهالوجينات وحتى الماء.

تفاعلات الميثان

1. الأكسدة.



6.2 الأكسدة. حرارة الاحتراق Oxidation. Heat of combustion

إن احتراق المركبات العضوية متحوّلة إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء، أمر مميز لها، ويستخدم، في شروط خاصة لتعيين محتواها من الكربون والهيدروجين (الفقرة 28.2).

بعد احتراق الميثان التفاعل الرئيس الذي يحدث لدى حرق الغاز الطبيعي. وليس من الضروري الحديث عن فائدته في الأماكن التي يتوافر فيها فهي جلية واضحة ولا يكون ثنائي أكسيد الكربون والماء هما المرغوب بهما هنا، بل الحرارة الناتجة عن الاحتراق لكن المنتج الأكثر أهمية كما تبين فيما بعد هو ثنائي أكسيد الكربون. إنه أهم غاز بين غازات الدفيئة الزجاجية حيث يسبب تراكمه في الغلاف الجوي ازدياد درجة حرارة الأرض باستمرار (الفقرة 31.3). (أما غازات الدفيئة الزجاجية المهمة الأخرى فهي الميثان ذاته ومركبات كلوروفلورو الكربون التي ستناقش في الفقرة 25.2).

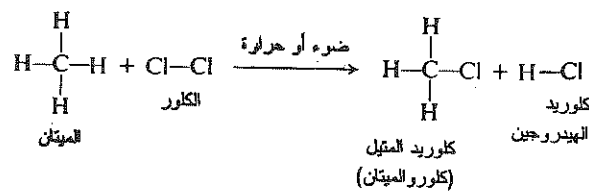
تحدث عملية احتراق المركبات الهيدروكربونية في درجات حرارة عالية فقط توفرها مثلاً شعلة أو شرارة. ومتى بدأ الاحتراق، فإن التفاعل ينشر حرارة تكون، غالباً، كافية للمحافظة على درجة الحرارة العالية، فتسمح بذلك لعملية الاحتراق بالاستمرار. تدعى كمية الحرارة المنتشرة من احتراق مول واحد من الهيدروكربون متحولاً إلى ثنائي أكسيد الكربون وماء، «حرارة الاحتراق»؛ إن قيمة هذه الحرارة في حالة الميثان تساوي 213 كيلو حرارة. يمكن إخضاع الميثان إلى أكسدة جزئية متحكم بها أو إلى تفاعل محفز مع الماء في درجة حرارة عالية فيصبح الميثان أكثر أهمية لاعتباره مصدراً لمنتجات أخرى غير الحرارة فهو مصدر؛ للهيدروجين المستخدم في صناعة الامونيا ولمزيج الهيدروجين وأول أكسيد الكربون المستخدم في صناعة الميثانول وكحولات أخرى، وكذلك هو مصدر للأسيتيلين (الفقرة 5.12)، الذي هو بدوره نقطة الانطلاق لتحضير عدد كبير من المركبات العضوية على المستوى الصناعي.

إن أكسده بالهالوجينات ذات أهمية خاصة لنا - جزئياً، بسبب معرفتنا الأفضل لهذه الأكسدة نسبة إلى تفاعلات الميثان الأخرى - وهي، بشكل أو بآخر، ستكون موضوع مناقشاتنا فيما تبقى من هذا الفصل.

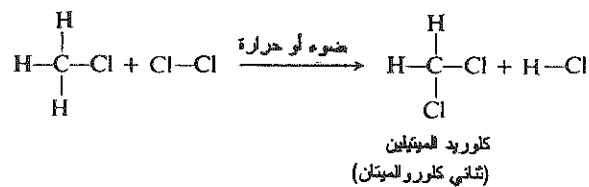
7.2 الكلورة: تفاعل الاستبدال Chlorination: a substitution reaction

يتفاعل مزيج من الميثان والكلور، تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية أو في درجة حرارة (250-400°س)، بعنف، معطياً كلوريد الهيدروجين ومركباً آخر صيغته (CH₃Cl). نقول عندئذٍ إن الميثان خضع للكلورة ويسمى المنتج كلورو الميثان أو كلوريد الميثيل (CH₃Cl تسمى ميثيل).

تعد الكلورة تفاعلاً نموذجياً لصف واسع من التفاعلات العضوية المعروفة باسم: تفاعلات الاستبدال. لقد استبدلت ذرة كلور بذرة هيدروجين (حلت ذرة كلور محل ذرة هيدروجين) في الميثان، ونجد أن ذرة الهيدروجين المستبدلة قد ارتبطت بذرة الكلور الثانية في جزيء الكلور.

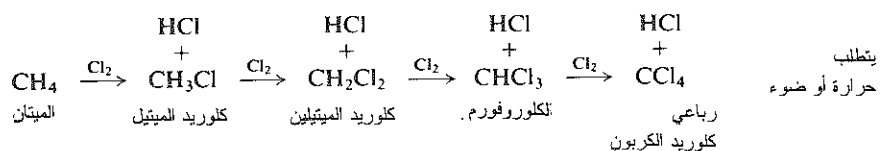


يستطيع كلوريد الميثيل نفسه أن يخضع لتفاعلات استبدال ليشكل كلوريد هيدروجين آخر، ومركباً صيغته (CH₂Cl₂) يدعى: ثنائي كلورو الميثان أو كلوريد الميثيلين (CH₂ تسمى ميثيلين).



وقد تستمر الكلورة، بأسلوب مشابه، مؤدية إلى (CHCl₃)، ثلاثي كلورو الميثان أو الكلوروفورم، ثم (CCl₄)، رباعي كلورو الميثان أو رباعي كلوريد الكربون.

استخدم سابقاً رباعي كلوريد الكربون، بشكل واسع، كأحد مواد التنظيف غير القابلة للاشتعال، وكذلك في حالته المائية في مطافئ الحريق، ولكن حلت محله لاحقاً إلى درجة كبيرة، مواد أخرى.



8.2 التحكم بالكلورة Control of chlorination

يمكن أن تنتج كلورة الميثان أي مركب من المركبات الأربعة السابقة الذكر، وذلك حسب الخطوة التي يصل إليها التفاعل.

هل نستطيع التحكم بالتفاعل بحيث يكون كلوريد الميثيل المنتج العضوي الرئيس؟

أي، هل نستطيع وقف التفاعل عند المرحلة الأولى، الكلورة الأحادية. ربما نتوقع في البدء بسداحة كما هو واضح أن ننجح ذلك باستخدام مول واحد من الكلور، فقط، لكل مول واحد من الميثان. لنرى ما يحدث إذا قمنا بذلك في بداية التفاعل، يتوافر فقط الميثان ليتفاعل مع الكلور، وبالمحصلة، فإن المرحلة الأولى من الكلورة تحدث وعلى كل حال يعطى هذا التفاعل كلوريد الميثيل، وعليه كلما تقدم التفاعل، يختفي الميثان ويحل محله كلوريد الميثيل.

وعندما تزداد نسبة كلوريد الميثيل، فإنه يتنافس مع الميثان على الكلور المتوافر. ومع مرور الوقت فإن تركيز كلوريد الميثيل يزيد عن الميثان، ويفضل الكلور مهاجمة كلوريد الميثيل بدلاً من مهاجمة الميثان، وتغدو المرحلة الثانية من الكلورة أكثر أهمية من الأولى. وتتشكل كمية كبيرة من كلوريد الميثيلين، والتي تستطيع بدورها، بشكل مشابه، أن تعطي الكلوروفورم، الذي بدوره يعطي رباعي كلوريد الكربون وعندما تتحرى منتج التفاعل نجده مزيجاً من مشتقات الميثان المتكلورة الأربعة مع بعض الميثان غير المتفاعل.

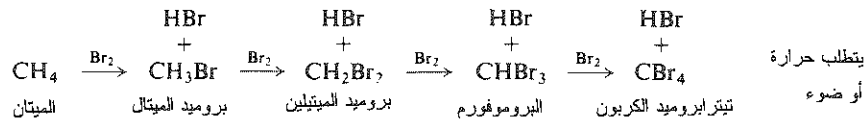
ويمكن أن يقصر كلياً تقريباً على مرحلة الكلورة الأحادية إذا استخدمنا زيادة كبيرة من الميثان وفي هذه الحال، فإن المكون الأخير من التفاعل، يكون فيه زيادة كبيرة من الميثان غير المتفاعل بالنسبة لكلوريد الميثيل. ويكون من المحتمل عندئذ أن يهاجم الكلور الميثان وليس كلوريد الميثيل، وهكذا تصبح المرحلة الأولى من الكلورة هي التفاعل الرئيس.

وبسبب الاختلاف الكبير في نقطتي الغليان هاتين يكون من السهل فصل الزيادة من الميثان (ن. غ 161°س) عن كلوريد الميثيل (ن. غ 24°س)، حيث يمكن إعادة مزج الميثان مع المزيد من الكلور وتكرار العملية مرة ثانية. وعلى الرغم من أن تحول الميثان إلى كلوريد الميثيل يكون منخفضاً في كل دورة إلا أن مردود كلوريد الميثيل بالنسبة لكمية الكلور المستهلكة يكون كبيراً جداً.

إن استخدام زيادة كبيرة من أحد المواد المتفاعلة هو أسلوب شائع لدى الكيميائي العضوي الذي يرغب في جعل التفاعل مقصوراً على موضع واحد من مواضع الجزئية الفعالة.

9.2 التفاعل مع هالوجينات أخرى: الهلجنة Reaction with other halogens: halogenation

يتفاعل الميثان مع البروم، أيضاً تحت تأثير درجات الحرارة المرتفعة أو بتأثير الأشعة فوق البنفسجية، معطياً المشتقات البرومية الموافقة بروميد الميثيل، وبروميد الميثيلين، والبروموفورم، ورباعي بروميد الكربون.



تحصل عملية البرومة بسهولة أقل إلى حد ما من الكلورة.

لا يتفاعل الميثان مع اليود بتاتاً، بينما يتفاعل مع الفلور بشدة، وحتى في الظلام يجب التحكم بالتفاعل بحذر في درجة الحرارة العادية حيث يجب أن تمدد المواد المتفاعلة بغاز خامل، وتمزج تحت ضغط منخفض.

وهكذا يمكننا ترتيب الهالوجينات حسب تسلسل تفاعليتها كما يلي:



يعبر الترتيب السابق عن التفاعلية في تفاعل الهالوجينات مع الألكانات الأخرى، وكذلك مع معظم المركبات العضوية الأخرى. إن انتشار التفاعليات كبير جداً بحيث يبدو أن الكلورة والبرومة، فقط تحدثان وفق سرعة جعلهما مفيدتان.

10.2 التفاعلية النسبية Relative reactivity

من خلال دراستنا للكيمياء العضوية سنهتم باستمرار بالتفاعلية النسبية. وسنقارن تفاعليات مختلف الكواشف بالنسبة لذات المركب العضوي، وتفاعليات مختلف المركبات العضوية بالنسبة لذات الكاشف، وحتى تفاعليات المواقع المختلفة في جزيء عضوي بالنسبة لذات الكاشف.

ويجب أن يفهم أننا عندما نقارن التفاعليات فإننا نقارن سرعات التفاعل. فعندما نقول أن الكلور أكثر تفاعلية من البروم بالنسبة للميثان، فإننا نعني أنه في ذات الشروط (نفس التركيز، نفس درجة الحرارة... الخ) يتفاعل الكلور مع الميثان أسرع من البروم أو من وجهة نظر أخرى، نعني أن تفاعل البروم يجب أن يجري في شروطٍ أشد (تركيز أكبر، درجة حرارة أعلى) إذا أريد له أن يجري بنفس السرعة التي يجري فيها تفاعل الكلور.

وعندما نقول أن الميثان لا يتفاعل، البتة، مع اليود، فإننا نعني أن التفاعل بطيء جداً ومن الصعب معرفة درجة حدوثه. وسنرغب في معرفة ليس فقط هذه التفاعليات النسبية، بل كذلك وعندما يكون ممكناً معرفة كيف يمكن تفسيرها.

ولمعرفة العوامل التي تجعل تفاعلاً أكثر سرعة من الآخر، سنستخدم، بتفصيل أكبر، مسألة التفاعلية لمختلف الهالوجينات بالنسبة للميثان. وقبل أن نفعل ذلك على كل حال علينا أن نفهم المزيد عن التفاعل ذاته.

11.2 آليات التفاعل Reaction Mechanisms

من المهم بالنسبة لنا أن نعرف، ليس فقط ما يحدث في تفاعل كيميائي، بل وكذلك كيفية حدوثه أي يجب أن نعلم، ليس فقط الحقائق، بل والنظرية أيضاً فمثلاً، نعلم أن الميثان والكلور يعطيان تحت تأثير الحرارة أو الضوء، كلوريد الميثان وكلوريد الهيدروجين. فكيف يتحول جزيء الميثان إلى جزيء كلوريد الميثان؟ هل يتضمن هذا التحول أكثر من خطوة، وإذا كان الأمر كذلك، ما هي هذه الخطوات؟ ما هو بالضبط تأثير الحرارة أو الضوء؟

تدعى الإجابة على مثل هذه الأسئلة، أي الوصف التفصيلي للتفاعل الكيميائي خطوة خطوة «بالآلية».

والآلية مجرد فرضية وضعت لتفسير الحقائق. وكلما اكتشفت حقائق أكثر، كان على الآلية أن تفسرها وإلا يجب أن تعدل بحيث تستطيع تفسيرها. ويكون من الضروري أحياناً استبعاد الآلية الموجودة لاقتراحات أخرى جديدة. من الصعب القول أن آلية ما قد تحققت. ومع ذلك، إذا قدمت الآلية تفسيراً مرضياً لمختلف الحقائق، تحققت التنبؤات المجراة استناداً إلى هذه الآلية، وإذا كانت الآلية متوافقة مع آليات التفاعليات ذات الصلة يقال عندئذ أن الآلية مثبتة بشكل جيد، وتعدو جزءاً من نظرية الكيمياء العضوية.

لماذا نهتم بآليات التفاعلات؟ لما كانت الآليات جزءاً من نظرية الكيمياء العضوية. فإنها تساعد في الأطر التي نعلق عليها الحقائق التي نتعلمها.

إن فهمنا للآليات يساعدنا على رؤية النمطية في التفاعلات العضوية المعقدة والهائلة العدد وبالتالي المربكة. سنجد أن كثيراً من التفاعلات التي تبدو غير ذات صلة بعضها ببعض من نفس الآلية أو وفق آلية متشابهة، وهكذا، فإن أغلب ما نتعلمه عن تفاعل ما، يمكن تطبيقه مباشرة على كثير من التفاعلات الجديدة.

نستطيع، بمعرفة كيفية حدوث تفاعل إجراء تغيير في الشروط التجريبية (ليس عن طريق المحاولة والخطأ وإنما بالمنطق) التي تؤدي إلى تحسين مردود المركب الذي نريد الحصول عليه، أو التي تؤدي، حتى، إلى تغيير مسار التفاعل كلياً لنحصل على مركب مختلف تماماً. وكلما ازداد فهمنا للتفاعلات ازدادت قدرتنا على التحكم بها.

12.2 آلية الكلورة. الجذور الحرة. Mechanism of chlorination. Free radicals

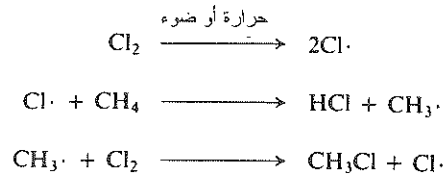
سيكون مفيداً دراسة آلية كلورة الميثان ببعض التفصيل. وتطبق نفس الآلية في حالة البرومة، وكذلك تطبق هذه الآلية في الألكانات الأخرى كما في الميثان؛ حتى تطبق، في العديد من المركبات التي تحتوي بعض الأجزاء التي تشبه الألكان، في جزيئها. وهناك آليات ذات صلة وثيقة في الأكسدة (الاحتراق) والتفاعلات الأخرى التي تقوم بها الألكانات.

والأكثر أهمية، فإن هذه الآلية توضح بعض المبادئ العامة التي يمكن تطبيقها على مجموعة كبيرة من التفاعلات الكيميائية. وأخيراً، بدراسة الدليل الذي يدعم الآلية، نستطيع أن نتعلم، بعض الشيء عن كيفية اكتشاف الكيميائي ما يجري في تفاعل كيميائي.

ومن بين الحقائق التي يجب الانتباه إليها ما يلي:

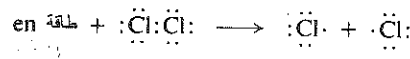
- (أ) لا يتفاعل الميثان والكلور في الظلام في درجة الحرارة العادية.
- (ب) يحصل التفاعل في الظلام بسهولة عند درجة حرارة أعلى من (250°س)، أو:
- (ج) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية وفي درجة الحرارة العادية.
- (د) إن طول موجة الضوء الذي يحرض تفاعل الكلورة هو ذلك المعروف بشكل مستقل أنه يسبب تفارق جزيء الكلور.
- (هـ) في التفاعل المحرض بالإشعاع، يحصل على عدة آلاف من جزيئات كلوريد الميثيل لكل فوتون ضوئي تمثله الحملة.
- (و) إن وجود كمية قليلة من الأكسجين يبطئ التفاعل فترة من الزمن، بعد ذلك يجري التفاعل بشكل عادي، ويتعلق طول الفترة هذه بكمية الأكسجين الموجودة.
- (سوف نرى دليلاً آخر على هذه الآلية في الفقرتين 21.2 و 28.4).

إن الآلية التي تفسر هذه الحقائق بشكل مرضٍ وبالتالي تعد الأكثر قبولاً تتوضح، بالمعادلات التالية:



ثم يتكرر، بعدئذٍ (2)، (3) ... (2)، (3) ... (3).... الخ

تمثل الخطوة الأولى، عملية تحطيم جزيء الكلور إلى ذرتي كلور. يتطلب هذا الأمر مثل كسر أي رابطة، طاقة هي طاقة تفارق الرابطة وقد وجد أنها تساوي في هذه الحالة 58 كيلو حريرة/مول، انظر (الجدول 2.1). تكون الطاقة المستخدمة على شكل حرارة أو ضوء (إشعاع).



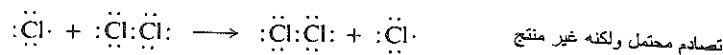
تخضع جزيئات الكلور لتحلل متجانس (الفقرة 14.1): أي أن فصل الرابطة كلور - كلور يحدث بطريقة متناظرة، وعليه فإن كل ذرة تحتفظ بأحد الكتروني الشفع المشكلين للرابطة التشاركية.

إن هذا الالكترولون الفردي، ليس متزاجاً كبقية إلكترونات ذرة الكلور؛ أي ليس له شريك ذو سبين معاكس (الفقرة 6.1). تسمى الذرة أو المجموعة الذرية التي تملك إلكترونات فردية (غير متزاج)، «جذراً حراً». وعند كتابة صيغة الجذر الحر، فإننا نستعمل نقطة للإشارة إلى الالكترولون المفرد، تماماً كما نستعمل الإشارة الموجبة والسالبة لتمثيل الأيونات.

ما الذي يحتمل أن تقوم به ذرة كلور بعد تشكلها؟ إنها مثل غالبية الجذور الحرة، شديدة التفاعل بسبب ميلها لربح إلكترون إضافي، تكمل به ثمانيتها؛ ومن وجهة نظر أخرى، نجد أن هناك طاقة قدمت لكل من ذرتي الكلور أثناء تشطر جزيء الكلور، لذلك فإن هذا الجسم الغني بالطاقة يميل بقوة إلى فقدان طاقته عن طريق تشكيل رابطة كيميائية جديدة.

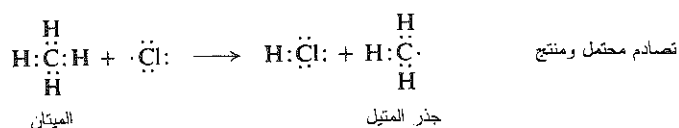
ولكي تتشكل رابطة كيميائية جديدة أي لكي تتفاعل يجب على ذرة الكلور أن تصطدم مع ذرة أخرى أو جزيء آخر.

ما هو الأكثر احتمالاً أن تصطدم به؟ من الواضح، أنه من المحتمل أن تصطدم بالأجسام الأكثر تركيزاً. أي جزيئات الكلور وجزيئات الميثان. ولا يبدو التصادم مع ذرة كلور أخرى، محتملاً، بسبب وجود عدد قليل جداً منها، هذه الجسيمات الفعالة ذات العمر القصير. ومن التصادمات المحتملة تلك الحاصلة مع جزيئات الكلور والتي لا تؤدي إلى أي تغيير إجمالي في التفاعل يحدث لكنه لا يؤدي إلا إلى تبادل بين إحدى ذرات الكلور وذرة كلور أخرى:



شكل 7

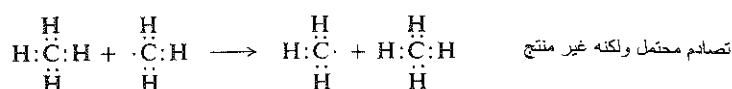
إن التصادم بين ذرة كلور وجزيء الميثان، محتمل ومنتج. وتلتقط ذرة كلور، ذرة هيدروجين ذات الكترون واحد، مشكله جزيء كلوريد الهيدروجين.



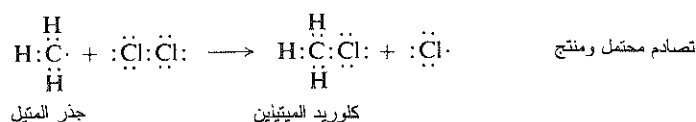
تصبح الآن زمرة المتيل محتوية على إلكترون مفرد، غير مشترك به أي أن ذرة الكربون لا تملك سوى سبعة الكترونات في طبقته التكافؤية. لقد استهلك جذر حر هو ذرة الكلور، ونتج جذر حر هو (CH₃·) مكانه. تمثل هذه العملية الخطوة الثانية من الآلية.

الآن، ماذا يحتمل أن يفعل جذر المتيل هذا؟ إنه شديد التفاعلية مثل ذرة الكلور، ولنفس السبب أي: الميل إلى إتمام الثمانية أو إلى فقد الطاقة نتيجة تشكل رابطة جديدة.

ومرة أخرى فإن التصادم مع جزيئات الكلور أو جزيئات الميثان هو المحتمل، وليس التصادم مع ذرات الكلور أو جذور المتيل، النادرة نسبياً. كذلك فإن التصادم مع جزيء ميثان، لا يمكن أن يؤدي إلا إلى تبديل جذر متيل بجذر متيل آخر.



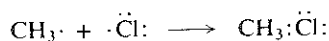
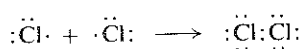
وهكذا يكون التصادم بين جذر المتيل وجزيء الكلور تصادماً مهماً. ويمكن أن يلتقط جذر المتيل، ذرة كلور باستخدام أحد الإلكترونات الرابطة، ليشكل جزيء كلوريد المتيل.



ومنتج آخر هو ذرة كلور. يمثل ذلك الخطوة الثالثة من الآلية.

هنا أيضاً، يترافق استهلاك جسيم فعال مع توليد جسيم آخر. تهاجم ذرة الكلور الجديدة جزيء الميثان لتشكل جذر المتيل، الذي يهاجم جزيء الكلور مولداً ذرة كلور، وتكرر العملية مرة بعد أخرى لتنتج كل خطوة، ليس فقط جسيماً تفاعلياً جديداً بل وكذلك جزيئاً من المنتج. كلوريد المتيل أو كلوريد الهيدروجين.

ولكن لا يمكن لهذه العملية، أن تستمر إلى ما لا نهاية وكما رأينا سابقاً، فإن اتحاد جسيمين قصيري العمر من الجسيمات النادرة نسبياً، غير محتمل ومع ذلك فإنه يحدث مراراً وعندها يحدث توقف التفاعلات المتسلسلة التي وردت سابقاً، وعندئذ تستهلك الجسيمات التفاعلية ولا يتولد بديل عنها.

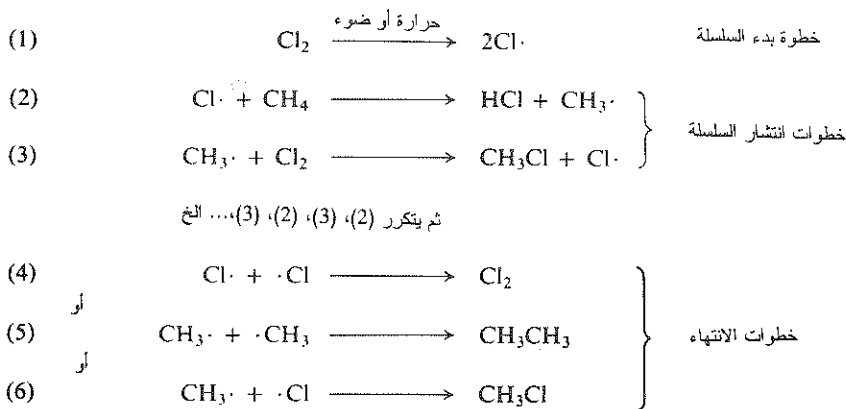


يتضح، هكذا، كيف تفسر الآلية الحقائق (أ) و (ب) و (جـ) و (د) و (هـ) المذكورة آنفاً في الفقرة 12.2، فالحرارة والضوء، كلاهما يستخدم لشطر جزيء الكلور، وتشكيل ذرات الكلور الأولية؛ ومتى تشكلت هذه الذرات، فإن كلاً منها قد تؤدي إلى تشكيل العديد من جزيئات كلوريد المتيل.

13.2 التفاعلات المتسلسلة Chain reactions

تعد كلورة الميثان، نموذجاً لتفاعل متسلسل وهي تفاعل يتضمن سلسلة من الخطوات، تولد كل واحدة منها مادة تفاعلية تكون السبب في حدوث الخطوة التالية.

ومع أن التفاعلات المتسلسلة تختلف بشكل واسع في تفاصيلها، إلا أنها تملك جميعاً صفات أساسية مشتركة.



تسمى الخطوة الأولى في التفاعل المتسلسل؛ خطوة المبادرة أو خطوة بدء السلسلة حيث تمتص فيها طاقة تولد جسيماً تفاعلياً، قد تمثل ذلك في التفاعل الحالي، تشطر جزيء الكلور إلى ذرتين (الخطوة 1). وهناك خطوة أو أكثر من خطوات انتشار السلسلة يستهلك فيها جسيم تفاعلي ويتولد آخر، ويتمثل ذلك هنا بتفاعل ذرات الكلور مع الميثان (الخطوة 2)، وتفاعل جذور المتيل مع جزيئات الكلور (الخطوة 3). وأخيراً، هنالك خطوات الانتهاء، حيث تستهلك، في كل منها الجسيمات التفاعلية بشكل غير منتج، وتوافق هنا في تفاعل كلورة الميثان، اتحاد جسيمين تفاعليين بعضها مع بعض، أو جذب جدران وعاء التفاعل لأحد هذه الجسيمات. يتشكل في شروط محددة، نحو (10.000) جزيء من كلوريد المتيل عند امتصاص كم واحد (فوتون واحد) من الضوء. يحطم كل فوتون جزيء كلور مؤدياً إلى ذرتي كلور، تبدأ كل منهما سلسلة. وتتألف كل سلسلة وسطياً، من (5000) تكرار لدورة انتشار السلسلة قبل أن تتوقف في النهاية.

14.2 المثبطات Inhibitors

أخيراً، كيف يمكن لآلية الكلورة أن تفسر الحقيقة (و) التي تبين أن وجود كمية من الأكسجين تبطئ التفاعل لفترة من الزمن يتعلق طولها بكمية الأكسجين الموجودة، وبعدها يتابع التفاعل بشكل طبيعي؟ يُعتقد أن الأكسجين يتفاعل مع جذر المتيل مشكلاً جذراً واحداً جديداً.



إن الجذر ($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$) أقل تفاعلية من الجذر ($\text{CH}_3\cdot$)، ولا يمكن تقديم إلا القليل لاستمرار السلسلة. يقطع جزيء الأكسجين باتحاده مع جذر المتيل، السلسلة، ويمنع بذلك تشكل آلاف الجزيئات من كلوريد المتيل، وهذا يبطئ،

بالطبع، التفاعل بصورة كبيرة جداً. وبعد أن تتفاعل جميع جزيئات الأكسجين الموجودة مع جذور الميثيل، يعود التفاعل ليتابع مسيرته الاعتيادية بالسرعة الطبيعية.

تدعى المواد التي تبطئ أو توقف التفاعل حتى ولو وجدت بكمية قليلة، «المثبطات inhibitors». تدعى الفترة الزمنية التي يدوم فيها التثبيط، قبل أن يعود التفاعل عادياً، «فترة التثبيط».

تميز التفاعلات المتسلسلة، مهما كان نوعها، بإمكانية تثبيطها، باستخدام كمية صغيرة، نسبياً، من مادة ما، ويعد هذا الأمر أحد الأدلة التي ترشدنا إلى أن التفاعل الذي نتعامل معه هو تفاعل متسلسل. قد يكون من الصعب تصور كيف يستطيع عدد قليل من الجزيئات، منع تفاعل عدد كبير من جزيئات أخرى (سوف نصادف بشكل متكرر، استخدام الأكسجين لتثبيط التفاعلات بالجذور الحرة).

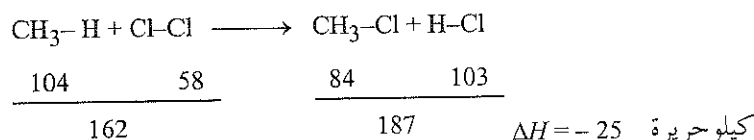
15.2. حرارة التفاعل Heat of reaction

أثناء معالجتنا لتفاعل كلورة الميثان، كان اهتمامنا الرئيسي منصباً على الجسيمات المتضمنة في التفاعل - جزيئات وذرات - والتغيرات التي تعانها. ومع ذلك، وكما في أي تفاعل فإن من الأهمية بمكان العناية بالتغيرات الطاقية الحاصلة لاحقاً لأن هذه التغيرات تعين إلى مدى بعيد، مقدار سرعة التفاعل، وتعين في الواقع هل سيحدث التفاعل أم لا.

ويمكننا، باستخدام طاقات التفارق المتجانس للروابط homolytic bond dissociation المعطاة في الجدول (2.1)، إجراء حسابات التحولات الطاقية التي تحدث في عدد كبير من التفاعلات.

ونجد في تحول الميثان إلى كلوريد الميثيل، أن زوجين من الروابط (CH₃-H)، و (Cl-Cl) يتحطمان، مستهلكين 104 + 58 = 162 كيلو حريرة/مول من الطاقة.

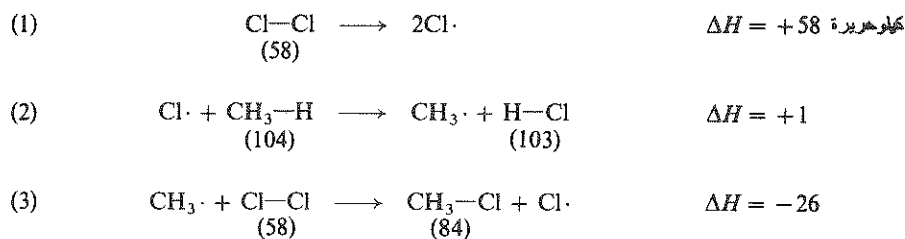
وتتشكل في ذات الوقت رابطتان حديدتان (CH₃-Cl) و (H-Cl)؛ محررتين 84 + 103 = 187 كيلو حريرة/مول من الطاقة. وبالمحصلة يتحرر (25 كيلو حريرة) من الطاقة في تحول كل مول من الميثان إلى مول من كلوريد الميثيل. إذن فالتفاعل ناشر للحرارة، (نلاحظ أن هذه الحسابات تتطلب معرفتنا لآلية التفاعل).



وعندما تتحرر طاقة فإن، المحتوى الحراري (الانتاليبي)، (H) للجزيئات يجب أن يتناقص وعندها يعطى التغير في المحتوى الحراري (ΔH) إشارة سالبة، (في حالة تفاعل ماص للحرارة، حيث تمتص الطاقة، يشار إلى ازدياد المحتوى الحراري في الجزيئات بقيمة (ΔH) موجبة).

مسألة 1.2 احسب مقدار (ΔH) الموافق لتفاعل الميثان مع: (أ) البروم؛ (ب) اليود؛ (ج) الفلور.

يعبر المقدار (-25 كيلو حريرة)، الذي حسبناه، عن قيمة (ΔH) الإجمالية للتفاعل الكلي. وتوضح صورة أكثر فائدةً، للتفاعل، من قيم (ΔH) الموافقة لكل من خطواته. وتحسب هذه القيم فيما يلي:



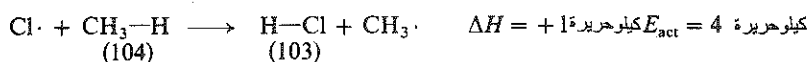
يبدو جلياً، لماذا لا يحدث هذا التفاعل، مع أنه ناشر للحرارة، فقط، سوى في درجة حرارة عالية (في غياب الضوء) إن خطوة المبادرة التي لا يحدث التفاعل بدونها هي ماصة للحرارة بشدة وتحدث هذه الخطوة بسرعة فقط في درجات حرارة عالية. حالما تتشكل ذرات الكلور، فإن خطوتي انتشار السلسلة تكون إحداهما ماصة للحرارة قليلاً، والثانية ناشرة للحرارة - تتكرر هاتان الخطوتان مراراً قبل أن تنقطع السلسلة. إن تحطم الكلور الصعب هو الحاجز الذي يجب تجاوزه قبل حدوث الخطوات السهلة التالية.

مسألة 2.2 احسب (ΔH) للخطوات الموافقة، لتفاعل الميثان مع: (أ) البروم؛ (ب) اليود؛ (ج) الفلور.

لقد قدرنا، سابقاً، أن التفاعلات الناشرة للحرارة تحدث بسهولة، وأنها، سريعة إلى حد ما في درجات الحرارة العادية، فيما تكون التفاعلات الماصة للحرارة صعبة الحدوث، أي أنها بطيئة إلا في درجات الحرارة العالية. إن هذه العلاقة المفترضة بين (ΔH) وسرعة التفاعل هي قاعدة مفيدة عند عدم توافر المعلومات الأخرى ولكنها ليست علاقة ضرورية، حيث أن هنالك الكثير من الاستثناءات لتلك القاعدة. ولذلك سنتابع في مناقشة كمية أخرى للطاقة، إنها طاقة التنشيط، التي تتعلق بسرعة التفاعل بشكل أمثل.

16.2 طاقة التنشيط Energy of activation

لمعرفة ما يحدث فعلاً خلال تفاعل كيميائي، دعونا ننظر بشكل أدق إلى مثال محدد هو هجوم ذرات الكلور على الميثان:



إن هذا التفاعل، بسيط نسبياً ويحدث في الطور الغازي، لذلك لا يعقد بوجود المذيب، يتضمن تأثيراً بين ذرة مفردة وأبسط جزئيء عضوي. ومع ذلك لا يمكن أن نتعلم منه بعض المبادئ التي تطبق على أي تفاعل. ما الذي يجب أن يحدث ليحصل هذا التفاعل؟ قبل كل شيء، يجب على ذرة الكلور وجزئيء الميثان أن يتصادما. لما كانت القوى الكيميائية قصيرة المدى جداً، فإن الرابطة هيدروجين - كلور، لا تتشكل إلا عندما تكون الذرتان على تماس مباشر.

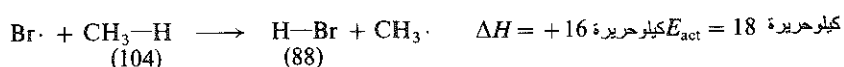
ولكي يكون التصادم فعالاً، يجب عليه، أيضاً، أن يقدم كمية معينة دنيا من الطاقة. إن تشكل الرابطة (H-Cl) يحرر كمية من الطاقة مقدارها 103 كيلو حريرة/مول، أما كسر الرابطة (CH₃-H) فيتطلب 104 كيلو حريرة/مول. قد نتوقع أنه يلزم فقط 1 كيلو حريرة/مول من الطاقة الإضافية ليحدث التفاعل؛ ولكن الأمر ليس كذلك.

إن كسر رابطة وتشكل أخرى ليس متوافقاً بشكل تام، وكذلك فإن الطاقة المتحررة ليست متوافرة تماماً للأخرى. فقد أثبتت التجارب أنه يلزم تقديم (4 كيلو حريرة/مول) من الطاقة لكي يحدث التفاعل. تدعى كمية الطاقة الدنيا التي يجب أن تقدم عن طريق التصادم لكي يجري التفاعل «طاقة التنشيط» (E_{act}). وتستمد هذه الطاقة من الطاقة الحركية للجسيمات المتحركة. تولد أغلب التصادمات طاقة أقل من هذا الحد الأدنى، ولذا فهي غير مثمرة، وعندما ترتد الجسيمات الأصلية متباعدة ببساطة تامة.

وتؤدي، فقط، التصادمات الصلبة بين الجسيمات إلى تحرك أحدهما أو كلاهما بسرعة غير عادية وتكون نشطة وكافية لحدوث التفاعل. وفي مثلنا الحالي، يكون تصادم واحد فقط من أصل (40) ذا طاقة كافية لحدوث التفاعل في درجة حرارة (275°س).. وأخيراً، بالإضافة إلى أن التصادمات ذات طاقة كاملة فإنها يجب أن تحدث عندما توجه الجسيمات بشكل مناسب.

إذن، يجب على جزيء الميثان، في لحظة التصادم، أن يدور بحيث يجعل ذرة الهيدروجين تتلقى كامل قوة الصدم. ففي مثلنا الحالي، يكون هنالك، فقط، تصادم واحد من كل ثمانية موجهة بشكل مناسب. وبشكل عام، يتطلب التفاعل الكيميائي تصادمات ذات طاقة كافية (E_{act}) وتوجه مناسب. وتوجد طاقة تنشيط، لكل تفاعل تتفكك فيها الروابط، حتى في التفاعلات الناشئة للحرارة، حيث طاقة تشكل الرابطة تزيد عن تلك التي يستهلكها في كسر الرابطة.

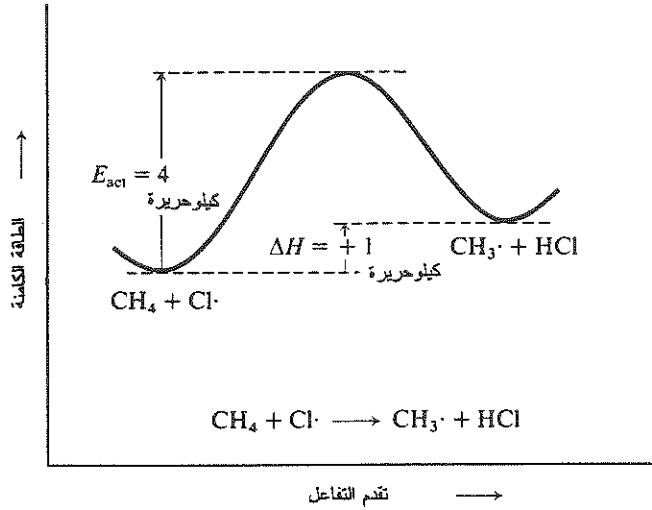
إن هجوم ذرة البروم على جزيء الميثان أكثر امتصاصاً للطاقة حيث تبلغ $\Delta H = 16$ كيلو حريرة/مول.



يحتاج كسر الرابطة ($\text{CH}_3\text{—H}$) (104 كيلو حريرة/مول)، ويتولد من تشكل الرابطة (H—Br) فقط (88 كيلو حريرة/مول). من المؤكد أنه، حتى لو كانت كمية الطاقة المتحررة متوافرة تماماً من أجل كسر الرابطة، فإنه يلزم، على الأقل تقديم طاقة إضافية مقدارها (16 كيلو حريرة/مول) عن طريق التصادم. وبتعبير آخر، يجب أن تكون طاقة التنشيط (E_{act})، لتفاعل ماص للحرارة مساوية على الأقل أكبر من (ΔH). وكما هو عموماً صحيح، فإن (E_{act}) للتفاعل السابق هي 18 كيلو حريرة/مول وهي أكبر قليلاً من قيمة (ΔH).

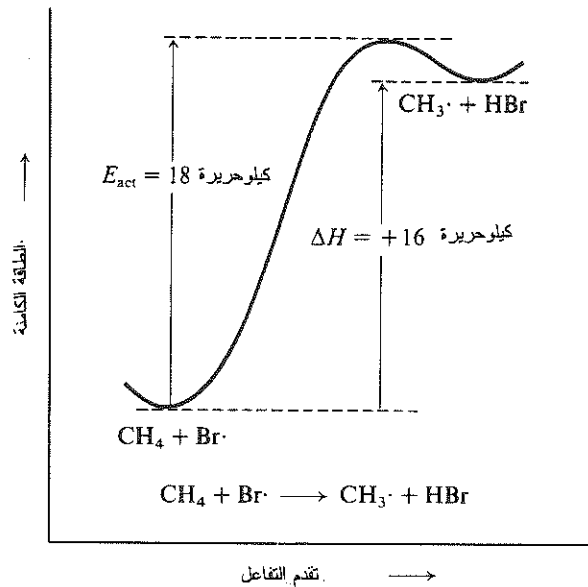
17.2 تقدم التفاعل: تغيرات الطاقة Progress of reaction: energy changes

يمكن رؤية العلاقات الطاقية هذه بشكل أوضح، على مخططات مثل المعطاة في الشكل 3.2 والشكل 4.2. يمثل تقدم التفاعل بالاتجاه الأفقي، بدءاً من المتفاعلات يساراً وحتى المنتجات إلى اليمين المنحني. يدل ارتفاع منحني الطاقة الكامنة (كامل الطاقة باستثناء الطاقة الحركية) على أي مرحلة من مراحل التفاعل. دعنا نتبع مسار التفاعل في الشكل 3.2. نبدأ بمنخفض للطاقة الكامنة لجزيء الميثان وذرة الكلور. تتحرك هذه الجسيمات، ولذا تمتلك طاقة حركية بالإضافة إلى الطاقة الكامنة المبينة. يتغير مقدار الطاقة الحركية باختلاف زوجي الجسيمات المحدد إذ أن بعضها يتحرك أسرع من الآخر. ثم يتصادمان وتتحول الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة. ويزداد الطاقة الكامنة يبدأ التفاعل، وتنسلق هضبة الطاقة. إذا تحول من الطاقة الحركية ما يكفي، فإننا نصل القمة (قمة الهضبة) ونبدأ بالهبوط من الطرف الآخر.



الشكل 3.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: تفاعل الميثان - ذرة كلور

خلال الهبوط، تتحول الطاقة الكامنة إلى طاقة حركية، حتى نصل إلى مستوى المنتجات. تملك، هنا، المنتجات كمية من الطاقة أكبر قليلاً مما كانت تمتلك المتفاعلات، ونجد أنفسنا في منخفض للطاقة أعلى بقليل من المنخفض الذي بدأنا منه. مع هذه الزيادة في الطاقة الكامنة يجب أن يكون هناك تناقص موافق، في الطاقة الحركية تتحرك الحسيمات الجديدة كل على حده، ولما كانت هذه الحسيمات تتحرك ببطء أكثر من الحسيمات التي تشكلت منها، يحدث هبوط في درجة الحرارة وتمتص الحرارة من المحيط. في تفاعل البروم، المبين في الشكل (4.2)، تنسلق هضبة أعلى بكثير وتنتهي إلى منخفض أكثر ارتفاعاً. إن التزايد في الطاقة الكامنة - والتناقص الموافق في الطاقة الحركية - أكبر بكثير مما هو عليه في تفاعل الكلور؛ ويجب امتصاص حرارة أكثر من المحيط.



الشكل 4.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: تفاعل الميثان - ذرة بروم

يتبع التفاعل الناشر للحرارة نفس المسار. (خذ، على سبيل المثال، معكوس تفاعل البروم؛ الذي يُقرأ من اليمين إلى اليسار في الشكل 4.2). في هذه الحالة تملك المنتجات طاقة كاملة أقل من تلك التي تملكها المتفاعلات. وهكذا نصل إلى نهاية صغرى منخفضة أكثر من تلك التي غادرناها. وهنا نجد أن الجسيمات الحديدية تملك طاقة حركية أكبر من تلك التي تملكها الجسيمات التي تشكلت منها وعليه فهي تتحرك أسرع، ونلاحظ ارتفاعاً في درجة الحرارة وتنتشر الحرارة إلى المحيط.

يوجد في أي تفاعل العديد من التصادمات التي تقدم، قليلاً جداً من الطاقة اللازمة كي نصل إلى قمة الهضبة. تكون هذه التصادمات غير مثمرة، ونعود أدراجنا إلى وادي الانطلاق.

تقدم العديد من التصادمات طاقة كافية، لكنها تحدث عندما تكون الحزيبات موجهة بشكل غير مناسب. نتسلق، عندئذ، هضبة الطاقة، لكننا نكون في الطريق؛ ويمكن أن نتسلق حتى ارتفاع عالٍ جداً دون أن نجد الممر المؤدي إلى الوادي التالي.

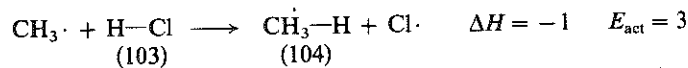
إن الفرق في المستوى بين الواديين، بالطبع، هو (ΔH) ؛ وإن الفرق في المستوى بين المتفاعلات وقمة الهضبة هو (E_{act}) . نحن معنيون، فقط، بهذه الفروق، وليس بالارتفاع المطلق في أي مرحلة من التفاعل. حتى إننا لسنا معنيين، حتى بالمستويات النسبية للمتفاعلات، في تفاعلي الكلور والبروم. إننا نحتاج إلى معرفة أن في تفاعل الكلور، نتسلق هضبة بارتفاع (4 كيلو حرارة/مول)، ونصل إلى وادي ذي طاقة أعلى بمقدار (1 كيلو حرارة) من نقطة الانطلاق؛ وهكذا، ففي تفاعل البروم نتسلق هضبة ارتفاعها (18 كيلو حرارة) ونصل إلى وادي ارتفاعه (16 كيلو حرارة) بالمقارنة مع نقطة الانطلاق.

وكما سنرى، فإن ارتفاع الهضبة (E_{act}) هو الذي يحدد سرعة التفاعل، وليس الفرق بين مستوي الواديين، ΔH . وبالانتقال إلى وادي أخفض، قد تكون الهضبة عالية جداً، وقد تكون منخفضة جداً أو حتى غير موجودة. وبالانتقال إلى وادي أعلى فلا يمكن أن تكون الهضبة أخفض من الوادي المقصود، وهذا يعني أنه في تفاعل ماص للحرارة يجب أن تكون (E_{act}) على الأقل من رتبة (ΔH) .

إن مخطط طاقة، كالذي رأيناه في الشكلين 3.2 و 4.2 مفيد، بشكل خاص، لأنه لا يخبرنا عن التفاعل المدروس فحسب، بل وعن التفاعل المعاكس له أيضاً.

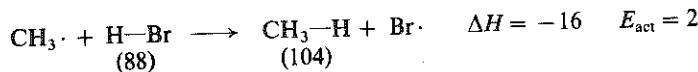
لنتحرك من اليمين إلى اليسار في الشكل (3.2) مثلاً.

نجد أن التفاعل يملك طاقة تنشيط تساوي (3 كيلو حرارة)،

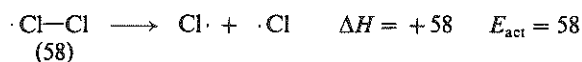


طالما أننا نتسلق الهضبة من الوادي الأعلى في هذه الحالة. لذلك فهو تفاعل ناشر للحرارة، $\Delta H = -1$ كيلو حرارة.

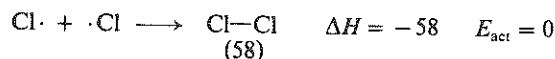
وبنفس الأسلوب يمكن أن نرى من الشكل 4.2 أن التفاعل يملك طاقة تنشيط تساوي (2 كيلو حرارة)، وأنه ناشر للحرارة ($\Delta H = -16$ كيلو حرارة). (نلاحظ أنه، حتى رغم أن هذين التفاعلين ناشران للحرارة، فإنهما يملكان طاقة تنشيط).



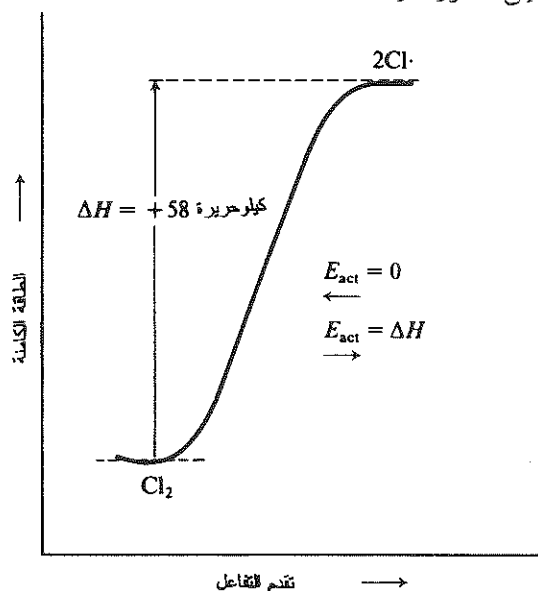
إن تفاعلاً مثل شطر جزيء الكلور إلى ذرتين، يقع ضمن مجموعة خاصة:



تتحطم هنا رابطة ولا تتشكل روابط جديدة. يكون التفاعل العكسي هو اتحاد ذرتي كلور لا يشمل كسر روابط وبالتالي، فإنه يتوقع أن يحدث بسهولة كبيرة - في الواقع، دون طاقة تنشيط البتة.



ولقد عد هذا الأمر، بشكل عام، صحيحاً في التفاعلات التي تتضمن اتحاد زوجين من الجذور الحرة. إذ لا يوجد هضبة تنسلقها لدى الانتقال من ذرتي كلور إلى جزيء كلور، بل ببساطة هناك ميل انحداري، يجب أن يتضمن شطر جزيء كلور، ببساطة، صعوداً مائلاً، كما هو مبين في الشكل (5.2). وهكذا، فإن طاقة تنشيط (E_{act}) تحطم جزيء الكلور؛ ويجب أن تساوي (ΔH) (58 كيلو حريرة). يعتقد، بشكل عام، أن هذه المساواة بين (E_{act}) و (ΔH) قائمة في التفاعلات التي تنفك فيها الجزيئات إلى جذور حرة.



الشكل 5.2 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء تقدم التفاعل: تفارق بسيط

18.2 سرعة التفاعل Rate of reaction

يحصل التفاعل الكيميائي نتيجة لتصادمات ذات طاقة كافية وتوجه مناسب. وهكذا، تكون سرعة التفاعل هي السرعة التي تحدث وفقها التصادمات الفعالة، لنقل أنها عدد التصادمات الفعالة التي تنجز في كل ثانية بالنسبة لكل لتر من حيز التفاعل.

نستطيع، إذن، التعبير عن السرعة بجداء الثلاثة عوامل (العدد الذي يعبر عن احتمال وقوع تصادم ما ويملك التوجه المناسب بشكل عام يدعى، عامل الاحتمال (probability factor)). يستطيع كل شيء يؤثر في أي من هذه العوامل، أن يؤثر في سرعة التفاعل.

عدد التصادمات = عدد التصادمات الكلي × جزء التصادمات التي × جزء التصادمات التي
الفعالة في الليتر/ ثا في الليتر / ثانية تملك طاقة كافية تملك التوجه الصحيح

السرعة = تواتر التصادم × عامل الطاقة × عامل الاحتمال (عامل التوجه)

يتعلق تواتر التصادم بـ (آ) مقدار تقارب الجسيمات من بعضهما، أي التركيز أو الضغط؛ (ب) بحجم الجسيمات (ج) بسرعة تحركها، التي تتعلق بأوزانها وبدرجة الحرارة.

نستطيع تغيير التركيز ودرجة الحرارة، وبالتالي نغير السرعة. ولا بد أن نكون على معرفة بالحقيقة التي تقول: إن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة السرعة، ويحدث ذلك، بالطبع، بزيادة تواتر التصادم. إن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة تواتر التصادم؛ وكما سنرى، يؤدي، كذلك، إلى زيادة عامل الطاقة، وإن هذا الأخير كبير جداً بحيث يغدو تأثير درجة الحرارة في تواتر التصادم بالمقارنة غير مهم.

إن حجم الجسيمات ووزنها، من الصفات المميزة لكل تفاعل التي لا يمكن تغييرها. وعلى الرغم من أنها تتباين بشكل واسع، من تفاعل إلى آخر فإن هذا التباين لا يؤثر كثيراً في تواتر التصادم. إن الوزن الثقيل يجعل حركة الجسيم أبطأ، في درجة حرارة معطاة، وبالتالي يؤدي إلى خفض تواتر التصادم. وبشكل عام، يكون الجسيم الأثقل أكبر حجماً ويميل الحجم الكبير إلى زيادة تواتر التصادم. وبالتالي يميل هذان العاملان إلى إفناء أحدهما الآخر.

يتعلق عامل الاحتمال بأبعاد الجسيمات الهندسية وبنوع التفاعل الحار. وهو لا يتغير كثيراً في التفاعلات المتقاربة.

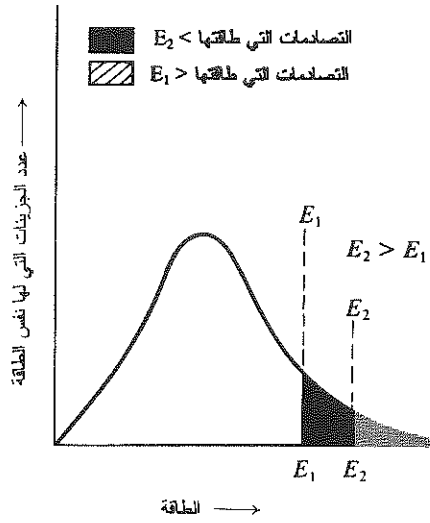
إن الطاقة الحركية للجزيئات المتحركة ليست هي المصدر الوحيد للطاقة اللازمة للتفاعل، إذ يمكن أن تتولد الطاقة، مثلاً، من اهتزاز مختلف الذرات ضمن الجزيء. لا يتعلق عامل الاحتمال فقط بنوعية الذرات في الجزيء والتي تعاني التصادم، بل وبنوع ترتيب الذرات (وضعية الذرات) الأخرى في الجزيء وقت التصادم أيضاً. إن عامل الطاقة هو العامل الأكثر أهمية في تعيين السرعة إنه جزء التصادمات ذات الطاقة الكافية. ويتعلق هذا العامل بدرجة الحرارة التي نستطيع التحكم بها، وبطاقة التنشيط، التي هي من ميزات (تميز) كل تفاعل.

تملك جزيئات ذات مقاس معين، في درجة حرارة معينة، سرعة وسطية، وبالتالي طاقة حركية وسطية تميز هذه المنظومة؛ في الواقع، إن درجة الحرارة هي قياس لهذه الطاقة الحركية الوسطية. غير أن الجزيئات المفردة لا تتحرك جميعها بذات السرعة، بل بعضها يتحرك بسرعة أكبر من السرعة الوسطية وبعضها بسرعة أقل. يوضح توزيع الطاقة الحركية في الشكل (6.2) بمنحنى على شكل جرس يصف التوزيع الكائن بين أفراد لها صفات مختلفة مثل الطول والذكاء والدخل وحتى العمر المتوقع.

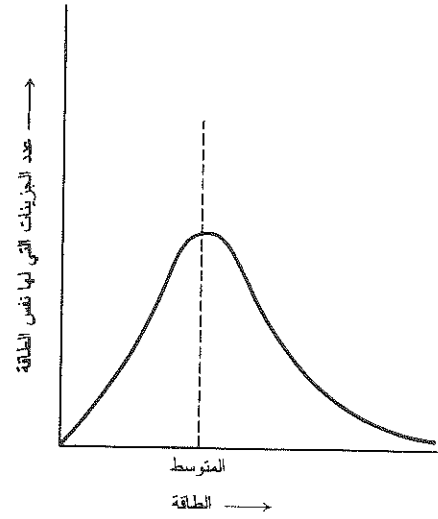
يكون عدد الجزيئات، ذات الطاقة الحركية القريبة من القيمة الوسطية أعظم ما يمكن، ويتناقص هذا العدد عندما تصبح الطاقة أكبر أو أصغر من هذه القيمة الوسطية.

يعطى توزيع طاقات التصادم، كما هو متوقع باستخدام منحنى مشابه (7.2). ولنشير إلى التصادمات ذات الطاقة المعنية (E_{act}) بخط عمودي. يشار إلى عدد التصادمات ذات الطاقة المساوية (E_{act}) أو الأكبر منها بالمنطقة المظللة

تحت المنحني وإلى يمين الخط العمودي. وبالتالي يكون الكسر من عدد التصادمات الكلي، الذي يملك هذه الطاقة الدنيا، (E_{act}) هو كامل الجزء المظلل من المنطقة المبينة على المخطط.



الشكل 7.2 : توزيع الطاقة الحركية بين التصادمات



الشكل 6.2 : توزيع الطاقة الحركية بين الجزيئات

من الواضح أنه كلما كانت طاقة التنشيط كبيرة كانت نسبة عدد التصادمات التي تملك هذه الطاقة أقل. وتكون العلاقة الفعلية بين طاقة التنشيط وجزء التصادمات الذي يملك تلك الطاقة، هي:

$$e^{-E_{act}/RT} = \text{جزء التصادمات ذات الطاقة الأكبر من } (E_{act})$$

حيث:

$$E_{act} = \text{طاقة التنشيط بالحريرة (وليس بالكيلو حريرة)}$$

$$e = 2.718 \text{ (أساس اللوغاريتم الطبيعي)}$$

$$R = 1.986 \text{ (ثابت الغازات العام)}$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة}$$

وبالرمز ب (P) لعامل الاحتمال، و (Z) لتواتر التصادم، نصل إلى علاقة السرعة التالية:

$$\text{السرعة} = PZe^{-E_{act}/RT}$$

تبقى هذه العلاقة الأسية مهمة بالنسبة لنا، إذ أنها تشير إلى أن فرقاً صغيراً في (E_{act}) يكون ذا أثر كبير على جزء التصادم ذي الطاقة الكافية، وبالتالي على سرعة التفاعل.

فعلى سبيل المثال، نجد أنه، من بين مليون من التصادمات في درجة الحرارة (275°س)، يوجد (10000) تصادم فقط يملك ما يكفي من الطاقة إذا كانت $E_{act} = 5$ كيلو حريرة و(100) تصادم يملك ما يكفي من الطاقة إذا كانت $E_{act} = 10$ كيلو حريرة وتصادم واحد، فقط، يملك ما يكفي من الطاقة إذا كانت $E_{act} = 15$ كيلو حريرة.

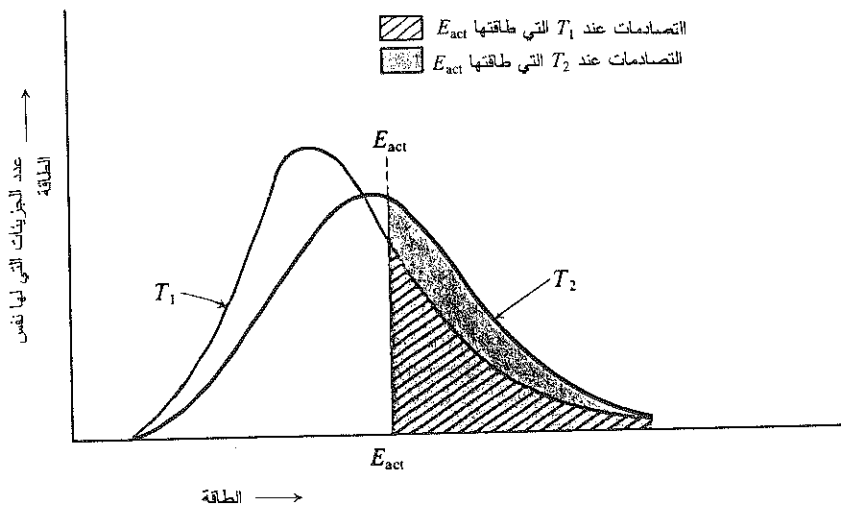
ويعني هذا أن (إذا بقية الشروط الأخرى ثابتة) تفاعلاً له $E_{act} = 5$ كيلو حريرة يجري بسرعة أكبر ب (100) مرة من آخر له $E_{act} = 15$ كيلو حريرة.

لقد عالجتنا حتى الآن منظومة في درجة حرارة معينة. تؤدي الزيادة في درجة الحرارة، طبعاً، إلى زيادة معدل الطاقة الحركية ومعدل السرعة، وعليه فإنها تزيح كامل المنحني إلى اليمين، كما هو مبين في الشكل (8.2). عندئذٍ، من أجل طاقة تنشيط معينة فإن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة جزء التصادمات ذات الطاقة الكافية، ومن ثم تزيد السرعة، كما نعلم.

تؤدي هذه العلاقة الأسية ثانياً إلى تغير كبير في السرعة، هذه المرة، من أجل تغير صغير في درجة الحرارة. فعلى سبيل المثال، تؤدي زيادة درجة الحرارة من (250°س) إلى (300°س) والتي تمثل زيادة قدرها (10%) فقط في درجة الحرارة، إلى زيادة في السرعة تعادل نحو 50%، إذا كانت $E_{act} = 5$ كيلو حريرة، وإلى مضاعفة السرعة إذا كانت $E_{act} = 10$ كيلو حريرة. وكما يظهر هذا المثال، كلما ازدادت طاقة التنشيط كان تأثير درجة الحرارة أكبر حيث تقاس السرعة في درجات حرارة مختلفة، ومن النتائج تحسب (E_{act}).

لقد تفحصنا العوامل التي تحدد سرعة التفاعل. وما تعلمناه قد يستخدم بعدة طرق على سبيل المثال لتسريع تفاعل معين، يجب رفع درجة الحرارة أو زيادة تركيز المتفاعلات، أو حتى (بأساليب نعتمدها لاحقاً) بتصغير قيمة طاقة التنشيط (E_{act}).

على كل حال، تبقى التفاعلات النسبية هي الاهتمام الحالي. ولهذا دعونا نرى كيف تستطيع معلوماتنا عن سرعة التفاعل، مساعدتنا في تفسير السبب الذي يجعل تفاعلاً يجري أسرع من الآخر علماً أن التفاعلين يخضعان إلى نفس الشروط.



الشكل 8.2: تغير طاقة التصادم بتغير درجة الحرارة

19.2 السرعة النسبية للتفاعلات Relative rates of reactions

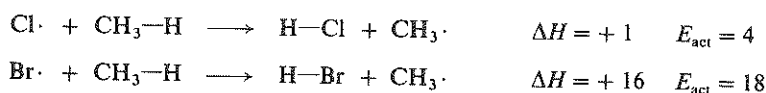
لقد رأينا أنه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بجداء ثلاثة عوامل:

$$\text{السرعة} = \text{تواتر التصادم} \times \text{عامل الطاقة} \times \text{عامل الاحتمال}$$

يمكن أن يجري تفاعلان بسرعتين مختلفتين بسبب الاختلاف في أي من العوامل الثلاثة أو في جميعها. وللاخذ

بالحسبان الاختلاف في السرعة، فإنه علينا، أولاً، أن نرى على أي من هذه العوامل يقع الاختلاف.

وكمثال، لنقارن تفاعلية ذرتي الكلور والبروم تجاه الميثان؛ أي لنقارن سرعتي التفاعلين في نفس الشروط:



وطالما أن درجة الحرارة والتركيز، هما ذاتهما في التفاعلين، إذا كنا نقارنهما في نفس تأثيرات هاتين الخاصتين تميل إلى إفناء بعضها وفي الواقع تختلف تواترات التصادم بوضع نسب مئوية فقط وكذلك نجد بصورة عامة أن تفاعلين متقاربين بصورة وثيقة ويحدثان في نفس درجة الحرارة ونفس التركيز، لا يختلفان إلا قليلاً في تواتر التصادم. ولذلك فإن الاختلاف في تواتر التصادم، لا يمكن أن يكون السبب في الاختلاف الكبير في التفاعلية.

فهتم طبيعة عامل الاحتمال بصورة سيئة. فطالما أن تفاعلنا متشابهان جداً لذلك يجب أن نتوقع عاملاً احتمالاً متشابهان. لقد أظهرت التجارب أن هذا الأمر حقيقي: ففي كلا ذرتي، كلور أو بروم، هنالك تصادم واحد من أصل كل من ثمانية تصادمات مع الميثان، يكون موجهاً بشكل مناسب لحدوث التفاعل. وبصورة عامة، عند دراسة تفاعلات وثيقة الصلة يمكن أن نفترض أن اختلاف عامل الاحتمال، ليس هو السبب في الاختلاف الكبير في التفاعلية.

بقي علينا دراسة عامل الطاقة. ففي درجة حرارة معطاة، فإن التصادمات التي تملك كمية الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل، تتعلق بمقدار ضخامة تلك الكمية، أي تتعلق بطاقة التنشيط (E_{act}). ففي مثالنا، تبلغ طاقة التنشيط لتفاعل الكلور $E_{\text{act}} = 4$ كيلو حريرة، ولتفاعل البروم $E_{\text{act}} = 18$ كيلو حريرة. وكما رأينا، فإن اختلافاً بهذا المقدار في طاقة التنشيط (E_{act})، يسبب اختلافاً هائلاً في عامل الطاقة، وبالتالي في السرعة ففي الدرجة (275°س)، من أصل 15 مليون تصادم هنالك (375000) تصادم يملك طاقة كافية عندما يعني الأمر ذرات الكلور، وهنالك تصادم واحد فقط يملك طاقة كافية عندما يعني الأمر ذرات البروم. فبسبب الفرق في طاقة التنشيط، وحدها تكون ذرات الكلور أكثر تفاعلية بـ 375000 من ذرات البروم مع الميثان.

وكما شددنا، مراراً وتكراراً، فإن الفروقات في التفاعلية، يجب أن تعزى، في الحقيقة، إلى الفروقات في (E_{act}) على أساس الاختلاف في البنية الجزيئية، ويجب أن يكون مفهوماً أن تبريرنا لفعل ذلك هو أن التفاعلات المقارنة، وثيقة الصلة بحيث تكون الفروقات في تواتر التصادمات وفي عامل الاحتمال، غير ذات معنى.

20.2 التفاعليات النسبية للهالوجينات مع الميثان

Relative reactivities of halogens toward methane

لنعد بهذه الخلفية إلى تفاعل الميثان مع مختلف الهالوجينات، علماً نستطيع اعتماد ترتيب التفاعلية المعطى سابقاً والذي هو، $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$ ، وبشكل خاص حقيقة أن اليود لا يتفاعل البتة. نستطيع من جدول طاقات تفارق الروابط (الجدول 2.1) حساب ΔH لكل من الهالوجينات الأربعة، لكل خطوة من خطوات الهلجنة الثلاث. لما كانت (E_{act}) قد قيست، لبعض هذه التفاعلات فقط، دعونا نرى النتائج الممكنة التحقق باعتمادنا (ΔH) فقط.

		X =	F	Cl	Br	I
(1)	$X_2 \longrightarrow 2X\cdot$	$\Delta H =$	+38	+58	+46	+36
(2)	$X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3\cdot$		-32	+1	+16	+33
(3)	$CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$		-70	-26	-24	-20

ولما كانت الخطوة (1) لا تشمل، ببساطة إلا تفارق الجزيئات إلى ذرات، فإنه يمكننا أن نفترض بثقة (الفقرة 17.2 والشكل 5.2) أن (ΔH) تساوي، في هذه الحالة (E_{act}).

يملك الكلور أكبر طاقة تنشيط (E_{act})، ولذلك يجب أن يتفارق ببطء أكبر؛ ويملك اليود أصغر طاقة تنشيط (E_{act})، وعليه أن يتفارق بالسرعة الأكبر. ولكن ذلك لا يتوافق مع ترتيب التفاعلية الملحوظ. وهكذا، ما عدا ربما بالنسبة للفلور، لا يمكن لتفارق الهالوجين إلى ذرات أن تكون الخطوة التي تعين التفاعلية.

إن الخطوة (3) هجوم جذور المتييل على الهالوجين، وهي ناشرة للحرارة لكل الهالوجينات الأربعة، لها نفس القيمة تقريباً في الكلور، والبروم، واليود.

يمكن أن تكون (E_{act}) لهذه التفاعلات صغيرة جداً، هي فعلياً تبدو هكذا؛ إذ من المحتمل أن لا تزيد عن جزء من الكيلو حريرة. حتى اليود، فقد وجد أنه يتفاعل بسهولة مع جذور الألكيل المولدة بطريقة أخرى، مثلاً، بواسطة تسخين رباعي متيل الرصاص. في الواقع، يستخدم، أحياناً، اليود كمصيدة للجذور الحرة أو قانص لها في دراسة آليات التفاعل.

ولذلك فإن الخطوة الثالثة لا يمكن أن تسبب اختلافاً في التفاعلية النسبية المقيسة تجريبياً.

إن الخطوة الثانية (2) هي خطوة تجريد ذرة هيدروجين من الميثان بواسطة ذرة هالوجين. نصادف هنا قيم (ΔH) شديدة الاختلاف تتراوح بين تفاعل الفلور الشديد النشر للحرارة إلى تفاعل ذرة اليود الشديد الامتصاص للحرارة.

يجب أن يكون لتفاعل ذرة البروم الماص للحرارة طاقة تنشيط تساوي $E_{act} = 16$ كيلو حريرة على الأقل؛ وكما رأينا، فإنها تساوي بالفعل 18 كيلو حريرة. يمكن لتفاعل ذرة الكلور الماص قليلاً للحرارة، أن يملك طاقة تنشيط (E_{act}) صغيرة جداً؛ إنها في الواقع 4 كيلو حريرة. فمن أجل درجة حرارة معطاة، إذن، تكون نسبة التصادمات ذات الطاقة الكامنة على الميثان مع الكلور، أكبر بكثير مما هي في تفاعل الميثان مع البروم. وبالتحديد، ففي درجة الحرارة (275°س) يكون جزء التصادمات مساوياً نحو (1/40) في الكلور، في حين يكون مساوياً $\frac{1}{15000000}$ في البروم.

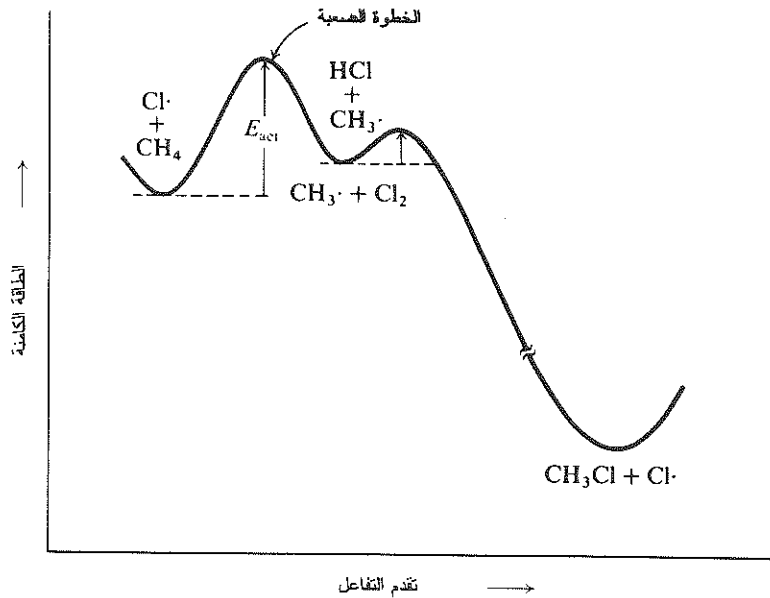
تتصادم ذرة البروم، بالمتوسط، مع العديد من جزيئات الميثان قبل أن تنجح في الاستيلاء على ذرة هيدروجين؛ بينما تتصادم ذرة الكلور مع عدد أقل بكثير نسبياً وخلال بحثها الأطول عن جزيء ميثان مناسب، تبدو ذرة البروم أكثر احتمالاً بأن تواجه جسيماً نادراً آخر - ذرة بروم أخرى أو جذر متيل - أو أن تقضي عليها جدران الوعاء. ولذلك تكون السلاسل أقصر مما هي في حالة الكلورة. وقد أظهرت التجارب أن الأمر كذلك: حيث يكون الطول الوسطى لسلسلة الكلورة مساوياً عدة آلاف؛ في حين هو أقل (100) مرة في البرومة. ورغم أن ذرات البروم تتولد بشكل أسرع من ذرات الكلور في درجة حرارة معينة بسبب القيمة الأقل لطاقة تنشيط الخطوة (1) فإن البرومة الإجمالية تكون أبطأ من الكلورة بسبب قصر طول السلسلة.

وفي حالة تفاعل ذرة اليود الماص للحرارة، مع الميثان لا تنقص قيمة E_{act} عن 33 كيلو حريرة، ومن المحتمل أن تكون أكبر بقليل؛ وحتى من أجل هذه القيمة الصغرى 33 كيلو حريرة، يجب على ذرة اليود أن تتصادم مع عدد هائل

من جزيئات الميثان (10^{13} أو عشرة مليون مليون في درجة الحرارة 275°C) حتى يحدث التفاعل. وفي النهاية، لا توجد ذرات يود قادرة على الاستمرار أكثر، بل تعود وتترابط مع بعضهما البعض مشكلة جزيئات يود؛ وهكذا يحدث التفاعل بسرعة مهمة. تتولد ذرات اليود بسهولة، إلا أن عدم مقدرتها على الاستيلاء على هيدروجين من الميثان، هي التي تمنع حدوث اليودة.

لا نستطيع التنبؤ بطاقة التنشيط (E_{act}) للهجوم الشديد للنشر للحرارة الذي تقوم به ذرات الفلور على الميثان، لكن يجب، بالتأكيد، ألا نتوقعها أن تكون أكبر من تلك الموافقة لهجوم ذرات الكلور على الميثان. في الواقع فإنها تبدو أصغر (نحو 1 كيلو حريرة)، وهذا الأمر الذي يسمح بالحصول على سلاسل أطول. وبسبب ضعف الرابطة فلور - فلور المدهش، فإن ذرات الفلور يجب أن تتشكل أسرع من ذرات الكلور؛ بل وعدد أكبر من السلاسل أيضاً. إن التفاعل الإجمالي ناشر للحرارة بشدة له ΔH مساوية -102 كيلو حريرة. وتكون صعوبة تصريف هذه الحرارة أحد أسباب عدم إمكان التحكم بالفلورة.

وهكذا تكون، من بين خطوتي الانتشار، الخطوة (2) أكثر صعوبة من الخطوة (3) (انظر الشكل 9.2). تتفاعل جذور الميثيل حال تشكلها بسهولة مع أي من الهالوجينات وتكون سرعة تشكل جذور الميثيل هي المحددة للسرعة الكلية للتفاعل. وتكون الفلورة سريعة لأن ذرات الفلور تستطيع الاستيلاء على ذرات الهيدروجين، بسرعة من الميثان؛ $E_{act} = 1$ كيلو حريرة فقط. ولا تحدث اليودة لأن ذرات اليود غير قادرة، بالفعل على الاستيلاء على هيدروجين من الميثان حيث أن (E_{act}) أكبر من 33 كيلو حريرة.



الشكل 9.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: كلورة الميثان. تشكل الجذر هي الخطوة الصعبة

نلاحظ أن قيم (E_{act})، للخطوة (2)، توازي قيم (ΔH). ولما كانت نفس الرابطة، $\text{CH}_3\text{-H}$ ، هي التي تتحطم في كل حالة، فإن الفروق في (ΔH) تعكس الفروق في طاقة تفارق مختلف الروابط هيدروجين - هالوجين. وأخيراً، يبدو أن تفاعلية الهالوجين تجاه الميثان، تتعلق بقوة الرابطة التي يشكلها الهالوجين مع الهيدروجين. وهناك قضية أخرى تحتاج إلى التوضيح، فلقد قلنا أن (E_{act}) من رتبة (33 كيلو حريرة) كبيرة جداً ليحدث تفاعل

ذرات اليود مع الميثان، بسرعة ملموسة، ومع ذلك تحتاج الخطوة الأولية في كل تفاعل من تفاعلات الهلجنة هذه، مقداراً من E_{act} أكبر.

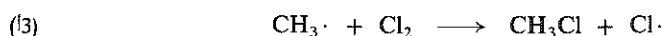
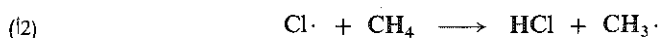
والاختلاف نظراً لأن الهلجنة تفاعل متسلسل، فإن تفارق كل جزئي هالوجين يؤدي، أخيراً، إلى العديد من جزيئات هالوجين المثل؛ وهكذا، فعلى الرغم من أن التفارق بطيء جداً، فإن التفاعل الإجمالي يكون سريعاً. إن هجوم ذرات اليود على الميثان، مع ذلك، هو انتشار السلسلة، فإذا كانت هذه الخطوة بطيئة كان التفاعل الإجمالي بطيئاً، وتحت تأثير هذه الظروف فإن خطوات إنتهاء السلسلة (أي اتحاد ذرتي يود) تصبح مهمة جداً بحيث لا يكون هنالك، عملياً سلسلة على الإطلاق.

21.2 آلية بديلة للهلجنة An alternative mechanism for halogenation

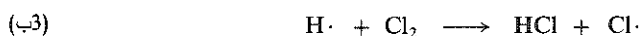
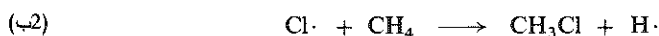
لقد انصب اهتمامنا في الفقرة السابقة، على التفاعليات النسبية لمختلف الهالوجينات تجاه الميثان. وسوف تغير وجهة نظرنا، في الفصل التالي، حيث نعني بالتفاعليات النسبية لمختلف الألكانات - أو مختلف المواقع في ألكان ما - تجاه هالوجين محدد. ستؤلف كل هذه المساعدات، جزءاً مهماً من دراستنا للكيمياء العضوية، وكيف ستقود الاختلافات في البنية إلى اختلافات في التفاعلية. غير أن هنالك نقطة أكثر أساسية يجب الاهتمام بها هي:

كيف يمكن لنوع معين من البنية أن يؤدي إلى نوع معين من التفاعلات، في المقام الأول؟ لماذا هذا الهالوجين بالذات أو هذا الألكان بالذات يتفاعل أسرع أو أبطأ من الآخر، بل ولماذا أي هالوجين وأي ألكان يتفاعل مع بعضهما، وفق الطريقة التي نشاهدها.

وللإجابة على هذا السؤال دعونا نأخذ مثلاً كلورة الميثان، وتفحصها عن كثب. إن خطوتي سلسلة الانتشار في أليتنا هما (2 أ) و (3 أ).



تعتبر بدلاً عن ذلك التتابع (2 ب) و (3 ب) الذي يمثل آلية بديلة:

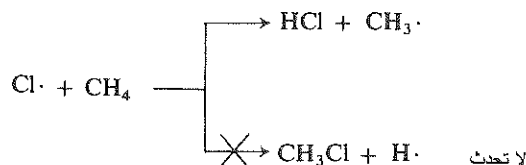


يبدو من النظرة الأولى إلى هذه الآلية أنها اختيار يستحق الاهتمام ولقد كانت، بالفعل، وحتى (1940) تعد متوافقة مع الحقائق التجريبية بمقدار توافق الآلية المقبولة الآن.

ولكن هذه الآلية البديلة ليست هي التي تحدث وفقها الكلورة، وفي الفقرة 28.4 سنرى دليلاً مباشراً ضدها.

يغدو سؤالنا، إذن، كما يلي: كيف تحدث الكلورة وفق (2 أ) و (3 أ) وليس وفق (2 ب) و (3 ب)؟ يقع لب الموضوع في الخطوة (2) حيث يفرق، هنا مساراً التفاعل؛ فما يحدث في (2) يحدد مجمل مسار التفاعل. وإذا كان على الخطوة (2 ب) أن تحدث فإن (3 ب) يجب حتماً أن تتبع؛ و(3 ب) هو تفاعل معروف يحدث بسهولة في منظومة مختلفة. ولكن (2 ب) لا يمكن أن تحدث.

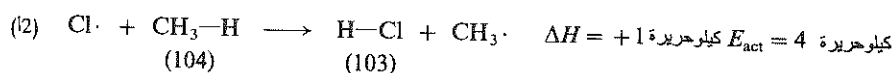
وهكذا، فقط ضيقنا مجال استعمالنا فنحن نسأل الآن: لماذا يحدث (2 أ) وليس (2 ب)؟



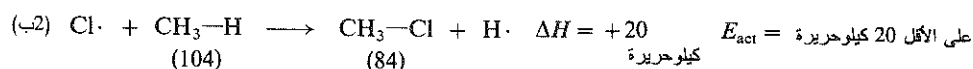
تهاجم ذرة كلور، في كلا التفاعلين، جزيء الميثان. فإما أن تربط نفسها إلى هيدروجين وعندها تطلق جذر ميتل أو تربط نفسها إلى كربون وعندها تطلق ذرة هيدروجين. وهكذا يوجد تنافس بين التفاعلين، والرابع هو التفاعل الأسرع. فإذا سيطر التفاعل (2 أ) يعني، ذلك أن (2 أ) يجري أسرع من (2 ب).

كيف يمكن أن نفسر ذلك؟ نرغب مثالياً في معرفة قيم (E_{act}) للتفاعلين المتنافسين. إلا أن (E_{act}) التفاعل (2 ب) لا يمكن قياسه طبعاً، لأن هذا التفاعل لا يحدث. وهكذا، كما فعلنا في الفقرة (20.2) دعونا نرى ما يمكن فعله باستخدام قيم (ΔH)؛ التي يمكننا حسابها - من أجل تفاعلات حقيقية أو وهمية - من معطيات الجدول (2.1) الذي يحوي طاقات التفارق المتجانس للروابط.

فمن أجل (2 أ) تكون (ΔH) مساوية +1 كيلو حريرة؛ ويمكن أن تكون (E_{act}) أقل من 1 كيلو حريرة، وكما رأينا فإنها في الواقع تساوي 4 كيلو حريرة.



ومن أجل (2 ب) تكون (ΔH) مساوية +20 كيلو حريرة ولذلك فإن (E_{act}) يجب أن تكون على الأقل 20 كيلو حريرة ويحتمل أن تكون أكبر بشكل ملموس.



تكون نسبة التصادمات التي تولد 4 كيلو حريرة أو أكثر هي أكبر بشكل هائل من تلك التي تولد (20 كيلو حريرة): ففي الدرجة (275°س)، على سبيل المثال، تكون أكبر بـ (2.5) مليون مرة! واعتماداً على هذا التقرير الأصغري للفرق في قيمة (E_{act})، فإننا نرى أن على (2 أ) أن يحدث أسرع بكثير من (2 ب)، إن (2 أ)، في الحقيقة، هو التفاعل الذي يحدث، فقط.

والمسألة هي أن 20 كيلو حريرة هو بحد ذاته عال جداً يمنع حدوث التفاعل، وبعد كل هذا فإن هجوم $\text{Br}\cdot$ على الميثان يملك (E_{act}) من مرتبة 18 كيلو حريرة، ومع ذلك فهو يحدث. المسألة هنا هي أن تفاعلاً ذا (E_{act}) من مرتبة 20 كيلو حريرة لا يمكن أن يتنافس بنجاح مع تفاعل ذي (E_{act}) من مرتبة 4 كيلو حريرة فقط.

عندما تصدم ذرة كلور جزيء الميثان، فإن التصادم يحتمل بشكل كبير أن يولد طاقة كافية لـ (2 أ) وليس لـ (2 ب). وهكذا فإن (2 أ) هو الذي يحدث.

وأخيراً، لنرى ما هي السمات البنوية التي تجعل التفاعل (2 أ) أسهل من الآخر. تتضمن التفاعلات كسر رابطة كربون - هيدروجين، والاختلاف هو في الرابطة التي تتشكل، هيدروجين - كلور، أم كربون - كلور. يتطلب كسر الرابطة كربون - هيدروجين 104 كيلو حريرة - كمية كبيرة من الطاقة. يوفر التصادم جزءاً صغيراً منها

في حين يتوافر القسم الأعظم منها من تشكل الرابطة الأخرى الموافقة: هيدروجين - كلور في الحالة (2 أ)، أو كربون - كلور في الحالة (2 ب).

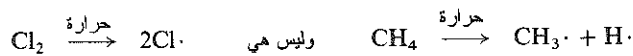
إن الرابطة هيدروجين - كلور هي الأقوى (103 كيلو حريرة) وإن تشكلها يقدم، تقريباً، كامل الطاقة اللازمة. أما الرابطة كربون - كلور، الأضعف (84 كيلو حريرة فقط) حتى لو كان كل هذا المقدار متوافراً من كسر الرابطة كربون - هيدروجين، فإنه على التصادمات أن تقدم (20 كيلو حريرة) أخرى زيادة على ذلك. إذن، يتعين، أخيراً، مسار هذا التفاعل بحقيقة أن الرابطة هيدروجين - كلور هي أقوى من الرابطة كربون - كلور.

يبين تفحص طاقات التفارق في الجدول (2.1) أن الذي وصفناه الآن هو جزء من نمط عام: يشكل أي هالوجين رابطة أقوى مع الهيدروجين من تلك التي يشكلها مع الكربون - ليس كربون الميثان فقط، بل كربون أي ألكان آخر. والنتيجة هي أنه، مهما يكن نوع الهالوجين ومهما يكن نوع الألكان، فإن عملية الهلجنة تتبع الآلية الموافقة (2 أ) و (3 أ) وليس تلك الموافقة لـ (2 ب) و (3 ب).

ومن جديد، نواجه السرعة النسبية لتفاعل ما، هذه المرة محددين المفهوم الأكثر جوهرية في السلوك الكيميائي: ما نوع التفاعل الذي يحدث. فكلما مزجت أنواع مختلفة من الجزيئات نجد من حيث المبدأ، أكثر من طريق يمكن أن تتفاعل وفقه. وسيحدث تنافس بين مختلف مسارات التفاعل وغالباً، كما سنجد، تنافس أقرب من ذلك الذي استخدمناه في مثالنا.

وأخيراً فإن ما تقوم به الجزيئات بالفعل هو الأمر الأسهل لها. وعندما تواجه مثل هذه الحالات من التنافس، يجب أن نحاول معرفة العوامل التي تفضل مساراً عن آخر؛ حتى أننا سنحاول، رؤية ما يمكننا فعله لجعل المسار الذي نرغبه هو الأكثر سهولة للتفاعل.

مسألة 3.2 احسب بشكل كمي لماذا تكون الخطوة الأولى في تفاعل كلورة الميثان حرارياً هي:



وما السمة البنوية التي تحدد طبيعة خطوة المبادرة السلسلية.

مسألة 4.2 احسب بشكل كمي لماذا تتبع برومة الميثان الآلية المماثلة لـ (2 أ) و (3 أ) وليس تلك المماثلة لـ (2 ب) و (3 ب).

22.2 بنية جذر المثيل. التهجين sp^2

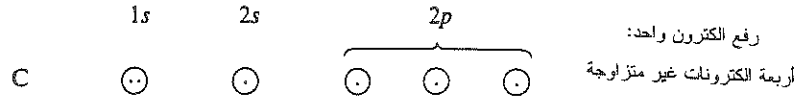
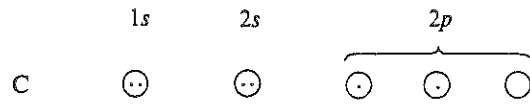
Structure of the methyl radical. sp^2 Hybridization

صرفنا قسطاً جيداً من هذا الفصل في مناقشة تشكل وتفاعلات جذر المثيل الحر $(\text{CH}_3\cdot)$.

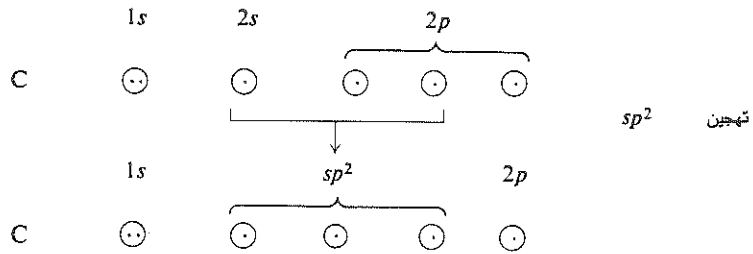
فكيف يبدو هذا الجزيء؟ ما هو شكله؟ كيف تتوزع الإلكترونات، وبشكل خاص أين يوجد، الإلكترون المفرد؟ إنها مسألة مهمة، وإن أجوبتها لا تطبق، فقط، على حالة هذا الجذر البسيط، بل وعلى أي جذر حر، نواجهه في المستقبل مهما كان معقداً، ينضوي الشكل طبيعياً تحت لواء الكيمياء ثلاثية الأبعاد - الكيمياء الفراغية - للجذور الحرة. يتعلق موقع الإلكترون المفرد، بشكل وثيق، باستقرار الجذور الحرة بواسطة الزمر المتبادلة.

وكما فعلنا، عندما أنشأنا الميثان (الفقرة 11.1) ولكي نوفر إلكترونين غير مقترنين للربط نرفع إلكترون $2s$ إلى

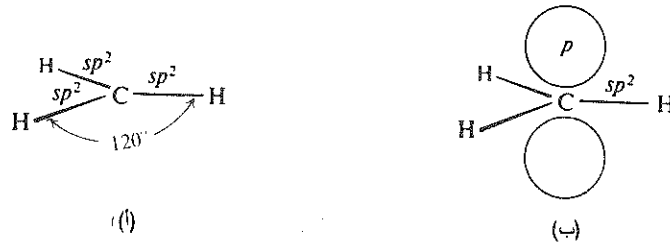
المدار $2p$ الفارغ.



ويكون الكربون هنا مرتبطاً مع ثلاث ذرات أخرى كما هو البور في ثلاثي فلوريد البور (الفقرة 10.1). يوفر تهجين المدار ($2s$) مع مدارين من المدارات (p) المدارات الضرورية: ثلاثة مدارات (sp^2) التي رأيناها سابقاً.



بحيث يتحقق تراكم أعظمي للمدارات، نحصل على البنية الموضحة في الشكل (10.2أ). إنها منبسطة وتقع ذرة الكربون في مركز المثلث وتقع ذرات الهيدروجين على رؤوسه، وتكون زاوية كل رابطة مساوية (120°).



الشكل 10.2 : جذر المثلث (أ) تبدو الروابط σ فقط (ب) الالكترون المفرد على مدار p فوق وتحت مستوي الروابط σ .

الآن، أين يوجد الالكترون المفرد؟ ففي تشكيل المدارات (sp^2) استخدمت ذرة الكربون مدارين فقط من المدارات (p) الثلاثة. يتألف المدار p المتبقي من انتفاخين متساويين، أحدهما يتوضع فوق مستوي المدارات (sp^2)؛ الشكل 10.2 ب؛ ويشغل هذا المدار الالكترون المفرد.

لا يعد ذلك هو التشكيل الالكتروني المتحول، لجذر المثلث: تؤدي معالجة بديلة إلى جزئيء هرمي يشبه جزئيء الأمونيا، ما عدا أن المدار الرابع (sp^3) يحتوي على الالكترون المفرد، بدلاً من شفع من الالكترونات (الفقرة 12.1). ولا تعطى الحسابات القائمة على أساس ميكانيك الكم، رأياً قاطعاً بشأن أحد التشكيلين. وتشير الدراسات الطيفية أن جذر المثلث هو منبسط بالفعل، أو يكاد يكون كذلك أي أن الكربون ثلاثي الروابط، أو ليس ببعيد عن ذلك؛ وأن

الالكترونون المفرد يشغل مداراً من نوع (p)، أو على الأقل، مداراً ذا سمة (p).

«قارن أشكال ثلاث جزيئات تكون ذرة الكربون فيها مرتبطة بثلاث ذرات أخرى:

(أ) ثلاثي فلوريد البور، ثلاثي الوجوه، مع عدم وجود الكترونات غير مشترك بها. (ب) الأمونيا، رباعي الوجوه، مع شفع من الالكترونات غير مشترك بهما. (ج) جذر الميثيل، مع وجود إلكترون واحد مفرد بنية ثلاثية أو وسطاً بين ثلاثية ورباعية الوجوه».

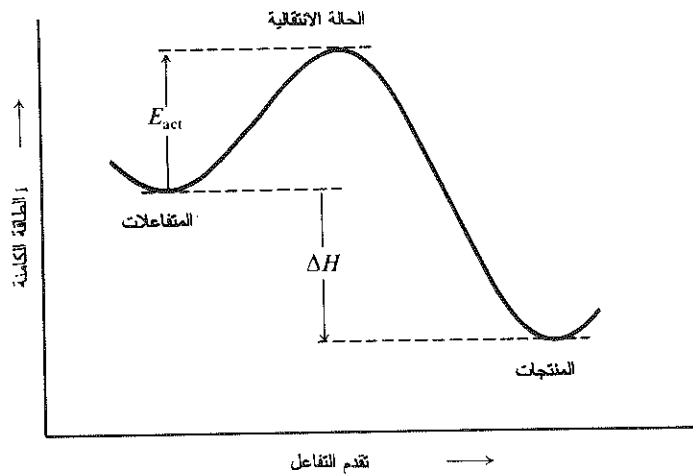
هناك دليل كيميائي فراغي (مثلاً الفقرة 28.4) هو أن أغلب الجذور الحرة الأخرى، إما مستوية أو إذا كانت هرمية فإنها تخضع إلى انقلاب سريع كالذي يحدث لجزيء الأمونيا (الفقرة 12.1).

مسألة 5.2 إلى جانب الجذور الحرة، سنواجه نوعين آخرين من الجسيمات الفعالة، الكربوكاتيونات (شحنة موجبة على الكربون) والكربوأنيونات (شحنة سالبة على الكربون).
اقترح التشكيل الالكتروني وتنبأ استناداً إليهما شكل:
(أ) كاتيون الميثيل (CH_3^+) (ب) أنيون الميثيل (CH_3^-).

23.2 الحالة الانتقالية Transition state

من الواضح أن مفهوم طاقة التنشيط (E_{act}) هو المفتاح لفهم التفاعلية الكيميائية. ولجعله ذا فائدة، نحتاج إلى مفهوم آخر هو: الحالة الانتقالية.

بعد التفاعل الكيميائي، افتراضياً، عملية مستمرة تشمل انتقالاً تدريجياً من المتفاعلات إلى المنتجات. وجد أنه من المفيد جداً، اعتبار ترتيب للذرات عند مرحلة متوسطة للتفاعل، كما لو كان هناك جزيء فعلي. تدعى هذه البنية المتوسطة «الحالة الانتقالية» ويوافق محتواها من الطاقة قمة هضبة الطاقة (الشكل 11.2).



الشكل 11.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: حالة انتقالية على قمة هضبة الطاقة

ويكون تابع التفاعل كما يلي:

متفاعلات ← حالة انتقالية ← منتجات

وكما أن (ΔH) هي الفرق في الطاقة بين المتفاعلات والمنتجات فإن (E_{act}) هي الفرق في الطاقة بين المتفاعلات والحالة الانتقالية.

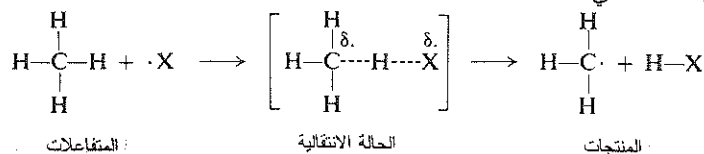
إن مفهوم الحالة الانتقالية مفيد للسبب التالي:

إننا نستطيع تحليل بنية الحالة الانتقالية كما لو كانت جزيئاً، كما يمكن أن نقدر استقرارها. وإن أي عامل يؤدي إلى استقرار الحالة الانتقالية، بالنسبة إلى المتفاعلات يميل إلى تخفيض طاقة التنشيط، وهذا يعني أن أي عامل يخفض قمة هضبة الطاقة أكثر مما يخفض وادي المتفاعلات، يقلل الارتفاع الصافي الذي علينا تسلكه خلال التفاعل.

إن استقرار الحالة الانتقالية هو تقريباً الأساس - سواء شئنا أم أئينا - لكل نقاش يدور حول التفاعلية في هذا الكتاب. إلا أن الحالة الانتقالية ليست إلا ترتيباً عائماً للذرات التي بطبيعتها تقع على قمة هضبة الطاقة ولا يمكن عزلها أو تفحصها. كيف يتسنى لنا معرفة أي شيء عن بنيتها؟ حسناً لنأخذ، على سبيل المثال، الحالة الانتقالية لتزغ هيدروجين من الميثان من قبل ذرة هالوجين، ولنرى إلى أين سيقودنا القليل من التفكير.

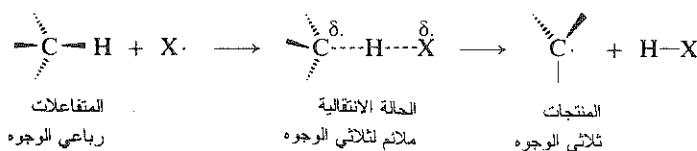
في البدء يمكن بالتأكيد، القول: إن الرابطة كربون - هيدروجين قد استطالت ولكنها لم تنقطع تماماً، وأن الرابطة هيدروجين - هالوجين قد بدأت بالتشكل إلا أنها لم تكتمل.

يمكن تمثيل هذا الشرط كما يلي:



حيث تمثل الخطوط المتقطعة الروابط المحطمة أو المتشكلة جزئياً.

ماذا يمكن الآن القول عن شكل زمرة المتيل في هذه الحالة الانتقالية؟ في المتفاعلات، حيث المتيل ممسكاً الهيدروجين يكون الكربون رباعي وجوه (تهجين sp^3)؛ وفي المنتجات، حيث يفقد المتيل الهيدروجين يكون الكربون ثلاثي الوجوه (تهجين sp^2). وفي الحالة الانتقالية، حيث الرابطة كربون - هيدروجين مكسورة جزئياً، يكون تهجين الكربون، ما بين (sp^3) و (sp^2) . وتكون زمرة المتيل، منبسطة جزئياً وليس كلياً؛ والزوايا بين الروابط أكبر (109.5°) وأصغر من (120°).



أخيراً، أين هو مكان الإلكترون المفرد؟ إنه على الكلور في المتفاعلات وعلى زمرة المتيل في المنتجات، وهو موزع بين الاثنين في الحالة الانتقالية. (مثلت حصة كل ذرة بالرمز δ). تحمل زمرة المتيل، جزئياً، الإلكترون المفرد الذي سيكون لها في المنتجات، وهي في ذلك تكون قد اكتسبت بعض خصائص الجذر الحر الذي ستكونه. وهكذا، بطريقة مباشرة، نكون قد رسمنا صورة للحالة الانتقالية التي تظهر عملية الرابطة وعملية تشكل الرابطة والترتيب الفراغي للذرات، وتوزع الإلكترونات.

(إن هذه الحالة الانتقالية الخاصة هي حالة متوسطة بين المتفاعلات والمنتجات، ليس فقط بالنسبة لتتابع الزمن، بل وكذلك بالنسبة للبنية كما هو مبين في الفقرة 12.5، تكون المتفاعلات والمنتجات في تفاعل S_N2 رباعية الوجوه، في حين تحتوي الحالة الانتقالية على كربون خماسي التكافؤ.

لقد نظرنا في الفقرة (18.2) إلى موضوع سرعة التفاعل من وجهة نظر نظرية التصادم وهناك اتجاه بديل، أكثر فائدة عامة، هو نظرية الحالة الانتقالية (أو الترموديناميك).

لقد افترض وجود توازن بين المتفاعلات والحالة الانتقالية، وعولج هذا التوازن بنفس الطريقة التي يعالج بها توازن التفاعلات العكوس (الفقرة 11.19). وضعنا مكان طاقة التنشيط (E_{act}) وعامل الاحتمال، بالترتيب، حرارة (انتالبية) التنشيط (ΔH^\ddagger) وأنتروبية التنشيط (ΔS^\ddagger)، اللتين تولفان، معاً، طاقة التنشيط الحرة (ΔG^\ddagger).

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

فكلما كانت (ΔH^\ddagger) أصغر (أقل إيجاباً) وكلما كانت (ΔS^\ddagger) أكبر (أكثر إيجاباً)، تكون (ΔG^\ddagger) أصغر، ويكون التفاعل أسرع.

توافق الأنتروبية، بشكل تقريبي عشوائية المنظومة ويميل التوازن إلى تفضيل الجانب الذي تكون فيه القيود على الذرات والجزيئات أقل وتكون أنتروبية التنشيط عندئذٍ، هي قياس العشوائية النسبية للمتفاعلات والحالة الانتقالية، فكلما كانت القيود الموضوعة على ترتيب الذرات في الحالة الانتقالية - نسبة للمتفاعلات - أقل جرى التفاعل بسرعة أكبر. ويمكن أن نرى، بطريقة عامة، كيف يقيس عامل الاحتمال والأنتروبية التنشيط الشيء ذاته.

يدل عامل الاحتمال المنخفض على لزوم نوع من التوجه المناسب للذرات عند التصادم. وبتعبير آخر، تدل أنتروبية التنشيط المنخفضة غير المواتية أن هناك قيوداً صارمة قد وضعت على الذرات في الحالة الانتقالية.

24.2 التفاعلية وتطوير الحالة الانتقالية

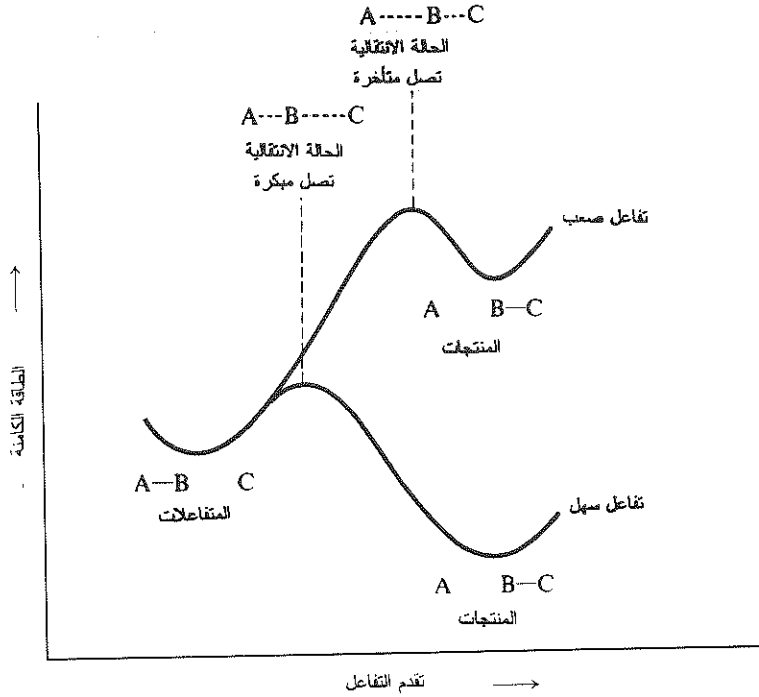
Reactivity and development of the transition state

لقد رأينا، لتجريد هيدروجين من الميثان من قبل ذرة هالوجين أن الحالة الانتقالية تختلف عن المتفاعلات - وهذا الاختلاف، طبعاً، هو ما نبحث عنه - بشكل رئيسي من حيث أنها نسبة المنتجات. يعد هذا الأمر، بشكل عام، صحيحاً في التفاعلات التي تتشكل فيها جذور حرة (أو بالنسبة لما نحن بصدد، الكربوكاتيونات أو الكربو أنيونات).

لكن إلى أي حد نسبة هذه الحالة الانتقالية الخاصة، في المنتجات؟ إلى أي مدى وصل، تحطيم وتشكيل الروابط؟ كم أصبحت زمرة المتيل منبسطة، وإلى أي مدى تحمل الإلكترون المفرد؟

من المدهش أنه يمكننا الإجابة حتى على أسئلة كهذه، على الأقل بشكل نسبي. ففي مجموعة من التفاعلات المتشابهة، كلما كانت (E_{act}) أعلى، تأخر بلوغ الحالة الانتقالية أثناء تقدم عملية التفاعل وسوف نذكر من بين الأمور النظرية التي تبنى عليها هذه الفرضية، الأمر التالي فقط.

يوافق الاختلاف في التوزيع الإلكتروني، الذي نسميه اختلافاً في البنية اختلافاً في الطاقة؛ فكلما كان الاختلاف في البنية أكبر كان الاختلاف في الطاقة أكبر أيضاً فإذا كانت (E_{act}) كبيرة، تختلف الحالة الانتقالية في الطاقة كثيراً عن المتفاعلات وكذلك بشكل تقديري في البنية الإلكترونية؛ وإذا كانت (E_{act}) منخفضة، تختلف الحالة الانتقالية في الطاقة، قليلاً، عن المتفاعلات، وكذلك بشكل تقديري أيضاً في البنية الإلكترونية. (انظر الشكل 12.2).



الشكل 12.2 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء تقدم التفاعل: التفاعلية وتطور الحالة الانتقالية. تفاعل صعب: حالة انتقالية وصل إليها في وقت متأخر، منتجات متشابهة. تفاعل سهل: حالة انتقالية وصل إليها باكراً، متفاعلات متشابهة.

وقد وجد، عملياً، أن هذه الفرضية مفيدة جداً في تفسير النتائج التجريبية وأمور أخرى، كما سنرى، إنها تمكننا من تفسير العلاقة بين التفاعلية والانتقائية (الفقرة 28.3).

تملك عملية تجريد هيدروجين من قبل ذرة الكلور العالية التفاعلية طاقة تنشيط (E_{act}) منخفضة. وطبقاً لهذه الفرضية، نصل إلى الحالة الانتقالية قبل أن يتقدم التفاعل كثيراً، وعندما تكون الرابطة كربون-هيدروجين قد امتطت قليلاً فقط تكون الذرات والالكترونات ما زالت موزعة كما كانت عليه تقريباً في المتفاعلات؛ وما زال الكربون رباعي الوجوه تقريباً. وتكون زمرة المثيل قد طورت قليلاً من سمة الجذر الحر.

وعلى العكس، تملك عملية تجريد هيدروجين من قبل ذرة بروم، طاقة تنشيط (E_{act}) عالية جداً. ولا نصل إلى الحالة الانتقالية إلا بعد أن يكون التفاعل قد تقدم كثيراً باتجاه النهاية وعندما تكون الرابطة كربون-هيدروجين قد تقطعت تقريباً. ويكون توزع الالكترونات وهندسة الجزيء قد قاربا على ما هما عليه في المنتجات، ويكون الكربون بمعظمه قد أصبح ثلاثياً. وتكون زمرة المثيل قد أخذت الكثير من سمات الجذر الحر.

وهكذا تميل الحالة الانتقالية في هجوم كاشف مرتفع التفاعلية إلى التشابه مع المتفاعلات، وفي هجوم كاشف منخفض التفاعلية تميل الحالة الانتقالية إلى التشابه مع المنتجات.

25.2 مركبات كلوروفلورو الكربون ودرع الأوزون Chlorofluorocarbons and the ozone shield

في ذات مرة، ليس في الماضي البعيد بوشر بمشروع لتصميم وتصنيع غازات تستعمل في البرادات ومكيفات الهواء، وفي عبوات البخاخات. وكان يجب على هذه الغازات، أن تكون سهلة الانضغاط، وخاملة، بعكس سابقتها، وغير سامة. ولقد نجح المشروع وتحققت كل هذه الأهداف. كانت منتجات المشروع مركبات الميثان المهلجنة كلياً، والمعروفة باسم مركبات كلوروفلورو الكربون أو (CFCs).

CF_3Cl	CF_2Cl_2
كلورو ثلاثي فلور الميثان	ثنائي كلور، ثنائي فلورو الميثان
CFC 11	CFC 12

ولعقود طويلة من الزمن، وجد أن هذه المركبات (CFCs) تعمل بصورة تدعو إلى الإعجاب، وعندما ترمى أجهزة التبريد والمكيفات القديمة، وعندما يقوم المزيّنون باستخدام عبوات مستحضرات البخاخات تتحرر غازات الـ (CFCs) ببطء وتنطلق إلى الغلاف الجوي. وقد جعلها الخمول الشديد الذي صممت به لكي تحافظ على بقائها، قادرةً على عدم التغير لدى ارتفاعها عالياً في الجو حتى تصل، أخيراً، إلى طبقة الستراتوسفير معرضة مباشرة للأشعة فوق البنفسجية من الشمس.

والآن، فقد تبين أن تلك المركبات التي صنعت بعناية وبإتقان كبيرين وبنوايا طيبة هي وحوش بشعة مخيفة تهدد مبدعها وفي الواقع تهدد كل الحياة على وجه الأرض. ولمعرفة ما الأمر لنبدأ من لحظة البدء.

تستحم الأرض في الإشعاع الكهرومغناطيسي القادم من الشمس. يسخن الأرض مباشرة ويوفر الطاقة لإنتاج الكربوهيدرات في النباتات، تغذي هذه الكربوهيدرات، بشكل مباشر أو غير مباشر، كل أشكال الحياة الحيوانية. ويتألف الإشعاع من الضوء المرئي وغير المرئي.

يكون الضوء الذي طول موجته بين 400 - 750 نانومتر مرئياً. (النانومتر، nm، واحدة طول تساوي 10⁻⁷ سم) يوجد وراء النهاية الحمراء للضوء المرئي الضوء تحت الأحمر ذو طول الموجة الأكبر من 750 نانومتر وذو الطاقة الأقل. ويوجد وراء النهاية البنفسجية للضوء المرئي الضوء فوق البنفسجي ذو الموجة الأقصر (أقل من 400 نانومتر) وذو الطاقة الأعلى.

ونعلم الآن، أن الأشعة فوق البنفسجية الأكثر طاقة تسبب «تحللاً ضوئياً» (تشطّر بالضوء)، وهذا ما يؤدي إلى حدوث تفاعلات كيميائية - تحطيم جزيء كلور إلى ذرتين، مثلاً، كما رأينا سابقاً.

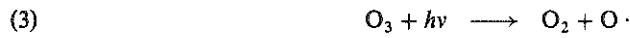
وتستطيع الأطوال الموجبة الأقل طاقة، بعض الشيء، حتى 300 نانومتر، أن تلحق الضرر بالجزيئات المتضمنة في العمليات الحيوية: الجزيئات الحيوية اللازمة للحياة.

يأتي جزيء (DNA) على رأس هذه الجزيئات وهو ينظم الوراثة على المستوى الجزيئي، ويوجه عمليات اصطناع الجزيئات الحيوية الأخرى (الفقرة 20.36).

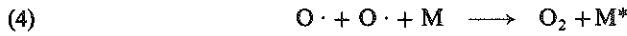
بعد النتروجين (N₂) والأكسجين (O₂) المكونات الرئيسية للغلاف الجوي، ويقومان بامتصاص الأطوال الموجية التي تصل حتى 250 نانومتر، وهذا يؤدي إلى حماية الأرض من معظم هذا الإشعاع - لكن ليس جميعه: وهذان الغازان شفافان بالنسبة للأشعة التي طول موجتها بين 250 - 300 نانومتر ولذلك يسمحان لهذا الضوء بالمرور.

ولحسن الحظ، يوجد في الجو الأعلى الستراتوسفير وما بعده مكون آخر بنسبة ضئيلة هو الأوزون (O₃). إن طبقة الأوزون، هذه، ذات انتشارية كبيرة جداً وتمتد من ارتفاع نحو 90 كم هبوطاً إلى 30 كم. (إذا ضغطت طبقة الأوزون إلى الضغط الجوي عند مستوى البحر تصبح ذات ثخانة تساوي بضع سنتيمترات فقط!). يمتص الأوزون الأطوال الموجية الواقعة بين 250 نانومتر و300 نانومتر، ويمنح بذلك، الأرض وقاية ضد هذا الإشعاع الضار بيولوجياً. وبدون هذا الدرع - الهش، وكما سنرى، السريع العطب لما كانت الحياة قد زحفت من البحر الموقى وثبتت نفسها على اليابسة.

ويجب عدم الخلط بين الأوزون الطيب الموجود في طبقات الجو العالية، وبين الأوزون الشرير الموجود في طبقة الجو المنخفضة والذي هو مكون خطير في طبقة الدخان الدكئة التي تصادف فوق المدن الصناعية (smog) فالأوزون عالي التفاعلية بحيث لا يتمكن من المحافظة على تركيبه لدى الصعود من الأرض إلى الستراتوسفير. يتشكل أوزون الارتفاعات العالية بفعل الأشعة فوق البنفسجية على O₂ كما تبين من المعادلات (1) - (5).



ثم (2)، (3)، (2)، (3)، إلى أن نحصل في النهاية على:



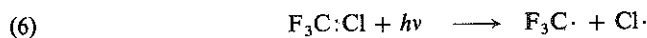
نلاحظ هنا وجود المكونات المألوفة لتفاعل الجذور الحرة المتسلسل. ففي خطوة مبادرة السلسلة يتحطم جزيء أكسجين (O₂) متحولاً إلى ذرتي أكسجين (O·). تقدم الطاقة اللازمة لهذا التفارق (وتمثل بـ $h\nu$ ، الفقرة 3.17) من امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي الأقل من 250 نانومتر. (من خلال هذا الامتصاص يقي الأكسجين (O₂) الأرض من هذه الأشعة). ثم يحدث طور انتشار السلسلة بالتالي، أي (2) و(3) يعاد الأمر مراراً وتكراراً. يصطدم جذر أكسجين (O·) مع الأنواع المتوافرة (O₂) ثم يتحد معها مشكلاً الأوزون (O₃) ونصادف هنا شيئاً لم نناقشه من قبل.

إذ تشكل الرابطة (O-O₂) محررة طاقة ولا تنكسر هنا أي رابطة وقد نتوقع، بسذاجة أن يستمر التفاعل دون أي مشكلة. إلا أن الأمور ليست بهذه البساطة. فماذا يترتب على تحرر الطاقة بنتيجة تشكل الروابط؟ إذا هي بقيت مدة طويلة في جزيء الأوزون المتشكل حديثاً فإنها سوف تحطم جزيء الأوزون إلى شظاياها. وإذا أريد لنا نتج مستقر أن يحصل، يجب فوراً بعد تشكل الرابطة - أن يحدث اصطدام مع جسيم ثالث أي جسيم آخر (O₂ أو N₂) يستطيع بالفعل أن يبدد الطاقة الزائدة على شكل طاقة حركية.

لا تستطيع الطاقة أن تتحول، ببساطة، إلى طاقة حركية للأوزون (O_3)، لأن ذلك يخالف قانون انحفاظ العزم. فبعد التصادم مع (M)، تتحرك (O_3) و (M) متباعدتين، وتتحرك كل منهما أسرع من ذي قبل لكن وفق اتجاهات تفي بمتطلبات انحفاظ العزم الإجمالي.

يتحطم الأوزون (O_3) في الخطوة (3) مؤدياً إلى توليد (O_2) و (O). تقدم الطاقة اللازمة من الإشعاع فوق البنفسجي - لكن ذي الطول الموجي المختلف عن المستخدم في الخطوة (1). هنا تمتص الأطوال الموجية الواقعة بين 250 نانومتر و300 نانومتر؛ وهكذا وبوساطة هذا الامتصاص، يستطيع الأوزون وقاية الأرض من هذا الإشعاع المخرب. وأخيراً، وفي أحيان كثيرة، تحدث خطوة انتهاء السلسلة مثل (4) أو (5)، حيث تستهلك الجسيمات الفعالة دون أن تولد.

وهكذا، يتحول O_2 إلى أوزون في الخطوة (2)، ويتحول الأوزون إلى (O_2) في الخطوة (3). إن هذا التحويل البيئي هو الذي يبقى تركيز الأوزون في مستوى ثابت؛ والتوازن بين (O_2) و (O_3) يحفظ درع الأوزون سليماً. بينت الدراسات المخبرية في عام 1970 أن ذرات الكلور يمكن أن تحطم السلسلة (2)، (3) وتخفف سرعة تشكل الأوزون. وتبين بعد ذلك حالاً، وجود مصدر لذرات الكلور في الطبقة العليا من الغلاف الجوي: وهو التحلل الضوئي للمركبات (CFCs) بوساطة الضوء فوق البنفسجي والتي تحطم السلسلة المنتجة للأوزون، كما هو مبين في المعادلات من (6) - (8)، التي استخدم فيها (CF_3Cl) مثلاً.



ثم (7)، (8)، (7) (8) ... الخ

نصادف هنا تفاعلاً جذرياً متسلسلاً آخر. يتشطر مركب كلوروفلورو الكربون، في خطوة المبادرة السلسلية (6)، بفعل الضوء فوق البنفسجي معطياً ذرة كلور سيصادف هذا التشطير لدى متعدد هالوجين الميثان، ثانية في الفقرة 23.9. ويتبع ذلك خطوة انتشار سلسلة. ففي (7) تهاجم ذرة الكلور الأوزون لتعطي (O_2) و (ClO). وفي (8) يهاجم (ClO) جذر الأكسجين (O) معطياً (O_2) يعيد توليد ذرة كلور. يحطم كل من هذين التفاعلين سلسلة إنتاج الأوزون (2)، (3). ويدمر التفاعل (7) الأوزون اللازم للخطوة (3)؛ في حين يدمر التفاعل (8) الأكسجين الذري (O) اللازم للخطوة (2).

إن لهذا التأثير مظهراً مألوفاً. فقد ناقشنا في الفقرة 14.2 التفاعل المثبط: فعند تحطيم السلسلة، تمنع بعض الجزيئات نسبياً تشكيل العديد من جزيئات المنتج إلا أن يُستهلك المثبط بأكمله.

لكن في حالتنا هذه لا يستهلك محطم السلسلة لأن الخطوات (7) و (8) تعيدان توليد ($Cl\cdot$) الأصلية، التي تكون جاهزة لتحطيم سلسلة أخرى تولد الأوزون، ويعاد التوليد من جديد، وتستمر الحلقة وتعاد مراراً وتكراراً. ويضعف عامل تحطيم السلسلة بوساطة ($Cl\cdot$) ويكون معامل التوليد وبالتالي الأثر الإجمالي هائلاً إذ يؤدي التحلل الضوئي لكل (CFCs) وفق الخطوة (6)، إلى منع تشكل نحو 100000 من جزيئات الأوزون.

ورغم الإجماع الدولي على منع مركبات الـ CFCs، يستمر تركيزها في الازدياد، في الغلاف الجوي، ويستمر تركيز الأوزون في التناقص. يستمر ثقب الأوزون، فوق القطب الجنوبي بالنمو، وهناك دلائل على حدوث استنزاف شديد للأوزون فوق منطقة القطب الشمالي أيضاً.

ربما يكون المفهوم الأكثر هولاً لتأثير مركبات الـ CFCs هو التأثير الزمني فهذه المركبات يرتفع تركيزها المنخفض. إن استنزاف الأوزون الذي لوحظ حتى الآن يعود إلى جزء صغير فقط من المركبات الموجودة حالياً في الجو.

وحتى عندما يتوقف إنتاج الـ CFCs تماماً، فإن تأثيرها الأعظمي سيستمر في المستقبل عقوداً من الزمن. إنها تنتظر فوقنا مثل قبلة موقوتة.

26.2 الصيغة الجزيئية: أهميتها الجوهرية

Molecular formula: its fundamental importance

لقد ركزنا اهتمامنا في هذا الفصل على بنية الميثان أي على الطريقة التي توضع فيها الذرات لتشكيل جزيء الميثان. ولكن علينا، أولاً، معرفة ما هو نوع هذه الذرات، وكم هو العدد المستخدم لتشكيل الجزيء، علينا أن نعلم أن الميثان هو (CH₄).

وقبل أن نستطيع تخصيص صيغة بنوية لمركب ما، علينا، أولاً، معرفة صيغته الجزيئية.

لقد أنفقنا معظم الفصل في مناقشة التبادل بين الكلور وهيدروجين الميثان. ولكن علينا أولاً معرفة هل هناك استبدال، في أي خطوة من التفاعل تؤدي إلى ناتج يحوي ذرة هيدروجين أقل، وذرة كلور أكثر مما هو في المادة المتفاعلة؛ وعلينا معرفة أن (CH₄) قد تحول بالتدريج إلى (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃Cl).

وقبل أن نستطيع مناقشة تفاعلات المركبات العضوية، يجب علينا، أولاً، معرفة الصيغ الجزيئية للمنتجات.

لنراجع قليلاً مما نعرفه عن الصيغة الجزيئية المعطاة لمركب ما. يجب أن ننجز ما يلي:

(أ) التحليل العنصري الكيفي، لمعرفة نوع الذرات الموجودة في الجزيء.

(ب) التحليل العنصري الكمي، لمعرفة الأعداد النسبية لمختلف الذرات، الأمر الذي يحدد الصيغة الاختبارية

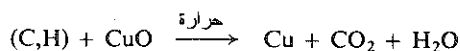
empirical formula.

(ج) تعيين الوزن الجزيئي، الذي (بالاقتران مع الصيغة الاختبارية) يبين الأعداد الفعلية لمختلف أنواع الذرات، وهذا الأمر يعطينا الصيغة الجزيئية.

إن أغلب ما ذكر معروف للطلاب من دروس المقررات السابقة في الكيمياء. إن ما سنركز عليه، هنا، هو تطبيق هذه المبادئ على التحليل العضوي.

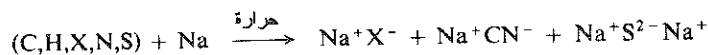
27.2 التحليل العنصري الكيفي Qualitative elemental analysis

يكشف وجود الهيدروجين أو الكربون في مركب بحرقه: يؤدي التسخين مع أكسيد النحاس إلى تحويل الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون، والهيدروجين إلى ماء. (مسألة: كيف يمكن تمييز كل من هذين المنتجين؟).

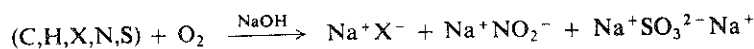


يجب تحويل الهالوجينات والنتروجين والكبريت، المرتبطة تكافؤياً إلى أيونات لا عضوية، يمكن تمييزها بطرق معروفة مسبقاً: يمكن إجراء مثل هذا التحويل وفق إحدى طريقتين اثنتين:

(أ) الانصهار الصوديومي، أي بالمعالجة بمعدن الصوديوم الحار والمنصهر.



أو (ب) بطريقة أكسدة شونغر بوساطة غاز الأكسجين.



(نوقشت طريقة أبسط لتمييز الهالوجينات في بعض المركبات العضوية، في الفقرة 24.5).

نستطيع، على سبيل المثال، أن نرى بوساطة هاتين الطريقتين، أن الميثان يحتوي على الكربون والهيدروجين، أو أن كلور المثيل يحتوي على الكربون والهيدروجين والكلور. تظهر اختبارات لاحقة، غياب أي عنصر آخر في هذه المركبات، ما عدا الأكسجين، الذي لا يوجد له اختبار كيميائي بسيط؛ إذ يكشف وجود أو غياب الأكسجين بالتحليل الكمي.

مسألة 6.2 (أ) كيف يمكنك الكشف عن أيون هاليد كمنتج الانصهار الصوديومي أو الأكسدة؟ (ب) إذا كان الكبريت أو النتروجين موجوداً أيضاً في جزيء عضوي، فإن هذا الاختبار لا يمكن إجراؤه على مزيج الانصهار الصوديومي قبل أن يحمض هذا الأخير ويغلى. لماذا يجب ذلك؟

مسألة 7.2 إن الكربون والهيدروجين فقط يكشفان بالتحليل العنصري الكيفي لمركب، الكحول الإيتيلي؛ ويعطي التحليل الكمي (52.1%) كربون (13.1%) هيدروجين. (أ) لماذا يجب الافتراض أن الكحول الإيتيلي يحتوي على الأكسجين؟ (ب) ما هي النسبة التي يجب أن نفترضها للأكسجين؟

28.2 التحليل العنصري الكمي: الكربون، الهيدروجين، والهالوجين

Quantitative elemental analysis: carbon, hydrogen, and halogen

يجب علينا معرفة نسب العناصر المكونة لمركب ما، بعد معرفة ماهية تلك العناصر. لذلك، نحري تحليلاً مشابهاً جداً لما سبق ذكره، إنما هذه المرة وفق أسس كمية. لمعرفة الكميات النسبية للكربون والهيدروجين في الميثان، وقياس وزن ثنائي أكسيد الكربون والماء المتشكلين، بدقة.

في عملية احتراق كمية، تمرر عينة موزونة من المركب العضوي في أنبوب احتراق، وهو أنبوب مملوء بأكسيد النحاس يسخن إلى درجة حرارة (600°م — 800°م)، يليه أنبوب يحتوي على مادة تحفيز (عادة ديهدريدت أو بيركلورات المغنيزيوم) وأنبوب يحوي أساساً قوياً (عادة الأسكاريت، هيدروكسيد الصوديوم محملة على الاسبتوس). يُمتص عميل التحفيز الماء المتشكل ويمتص ثنائي أكسيد الكربون بوساطة المادة القلوية؛ تعطينا الزيادة في وزن كل أنبوب، وزن المنتج المتشكل.

وعلى سبيل المثال، نجد أن عينة من الميثان وزنها 9.67 مغ تعطي 26.53 مغ من CO₂ و 21.56 مغ من H₂O.

الآن يكون الكسر التالي $C/CO_2 = 12.01/44.01$

من وزن ثنائي أكسيد الكربون هو، فقط، الكربون

ويكون الكسر $2H/H_2O = 2.016/18.02$

من وزن الماء، هو الهيدروجين، فقط. وهكذا يكون:

$$\text{وزن الكربون} = 26.53 \times 12.01 / 44.01$$

وزن الكربون في العينة = 7.21 مغ

$$\text{وزن الهيدروجين} = 21.56 \times 2.016/18.02$$

وزن الهيدروجين في العينة = 2.47 مغ

وتكون النسب المئوية التركيبية:

$$\%C = (7.24/9.67 \times 100 = 74.9$$

$$\%H = (2.41/9.67) \times 100 = 24.9$$

وطالما أن مجموع نسب الكربون والهيدروجين يساوي (100%)، بحدود الأخطاء التحريية للتحليل، فإنه لا يوجد للأكسجين أو أي عنصر آخر، في الجزيء.

يحول الهالوجين (ذو الترابط التشاركي)، إلى أيون هاليد، في كل من نوعي التحليل، الكمي أو الكيفي يسخن المركب العضوي إما (أ) في وعاء متين مغلق (قنبلة) مع فوق أكسيد الصوديوم، أو (ب) في أنبوب مغلق مع حمض النتريك (طريقة كاريوس Carius). وهكذا، يحول أيون الهاليد المتشكل إلى هاليدات الفضة، التي يمكن وزنها.

مسألة 8.2 لدى تسخين 7.36 مغ من كلوريد الميثيل في «قنبلة» مع فوق أكسيد الصوديوم، تعطي أيون الكلوريد المحرر 20.68 مغ من كلوريد الفضة.

(أ) ما هي نسبة الكلور المئوية الموافقة لهذا التحليل؟

(ب) ما هي نسبة الكلور المئوية، المتوقعة في مركب ذي الصيغة CH_3Cl ؟

(ج) ما هو وزن كلوريد الفضة الذي تتوقع الحصول عليه من 7.36 مغ كلوريد الميثيلين؟

(د) من الكلوروفورم؟ (هـ) من رباعي كلوريد الكربون؟

(سوف نعالج طرق تحليل كمية أخرى عندما نحتاجها: تحليل النتروجين، والكبريت الفقرة 13.14؛ مكافئ التعديل

الفقرة 19.21، مكافئ التصبن الفقرة 24.20.

29.2 الصيغة الاختبارية Empirical formula

نستطيع، بمعرفتنا نسب تشكيل (تكوين) المركب، حساب الصيغة المحتملة: إنما الصيغة الأبسط التي تظهر الأعداد النسبية لمختلف أنواع الذرات في الجزيء. فمثلاً، يوجد في 100 غ من الميثان (اعتبرت للتسهيل)، 74.9 غ من الكربون و 24.9 غ من الهيدروجين، طبقاً لنتائج التحليل الكمي. إذا قسمنا كل مقدار من المقادير السابقة على الوزن الذري الموافقة نحصل على عدد ذرات كل عنصر.

$$C : \frac{74.9}{12.01} = 6.24 \quad \text{جزيئاً (مولاً)}$$

$$\text{H} : \frac{24.9}{1.008} = 24.7 \quad \text{جزياً (مولاً)}$$

طالما أن جزياً من عنصر واحد يحوي نفس العدد من الذرات مثل جزيء من أي عنصر آخر، نعلم الآن العدد النسبي للكربون والهيدروجين (لذراتهما) في الميثان: (C_{6.24} H_{24.7}). لتتحول إلى الأرقام الأبسط، فنجد الصيغة المحتملة (CH₄) للميثان.

$$\text{C} : 6.24/6.24 = 1$$

$$\text{H} : 24.7/6.24 = 3.96 \approx 4$$

مسألة 9.2 احسب النسب المئوية، ومن ثم الصيغة الاختبارية لكل من المركبات التالية: (أ) يؤدي حرق 3.02 غ من مركب إلى 8.86 غ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 5.43 غ من الماء. (ب) يؤدي حرق 8.23 غ من مركب إلى 9.62 غ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 3.94 غ من الماء. ونحصل على تحليل عينة 5.32 غ من نفس المركب وفق طريقة «كاربوس» على (13.49mg) من كلوريد الفضة.

30.2 الوزن الجزيئي. الصيغة الجزيئية Molecular weight. Molecular formula

نعلم في هذه المرحلة نوع الذرات التي تشكل الجزيئة التي ندرسها، وفي أي تناسب هي موجودة. وقد اختصرت هذه المعلومات بالصيغة الاختبارية.

لكن هذا ليس كافياً فاستناداً إلى الصيغة الاختبارية، يحوي الميثان في جزئه، كربوناً واحداً وأربع هيدروجينات أو كربونين وثمانية هيدروجينات أو أي مضاعف لـ (CH₄).

إذاً، ما زال علينا إيجاد الصيغة الجزيئية إنها الصيغة التي تبين العدد الحالي لكل نوع من الذرات في الجزيء.

ولايجاد الصيغة الجزيئية، علينا إيجاد الوزن الجزيئي: يحدد حالياً غالباً بوساطة مطيافية الكتلة، التي تعطي قيمة دقيقة جداً (أنظر الفقرة 2.17).

يملك الإيثان، مثلاً، الصيغة الاختبارية (CH₃)، ووزناً جزيئياً (30) كما وجد، وهذا يشير إلى أن الصيغة الجزيئية المحتملة (C₂H₆) هي الصيغة الصحيحة.

مسألة 10.2 يظهر التحليل الكمي أن الصيغة الاختبارية لمركب هي (CH) وقد وجد أن وزنه الجزيئي هو (78). ما هي الصيغة الجزيئية؟

مسألة 11.2 يؤدي حرق 5.17 مغ من عينة إلى 10.32 مغ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 4.23 مغ من الماء. والوزن الجزيئي هو (88). ما هي الصيغة الجزيئية للمركب؟

مسائل

1. احسب النسب المئوية التركيبية لكل من X، Y، Z، من نتائج التحليل التالية:

وزن العينة	وزن CO ₂	وزن الماء	وزن AgCl
X 4.37 غ	15.02 مغ	2.48 مغ	-
Y 5.95 غ	13.97 مغ	2.39 مغ	7.55 مغ
Z 4.02 غ	9.14 مغ	3.71 مغ	-

2. ما هي النسب المئوية التركيبية لكل من:

(أ) C ₃ H ₇ Cl	(ج) C ₄ H ₈ O ₂	(هـ) CH ₄ ON ₂
(ب) C ₂ H ₆ O	(د) C ₆ H ₈ O ₂ N ₂ S	(و) C ₆ H ₈ N Cl

3. ما هي الصيغة الاختبارية لمركب عضوي تكون النسب المئوية التركيبية له:

(أ) 85.6% C، 14.4% H	(د) 29.8% C، 6.3% H، 44.0% Cl
(ب) 92.2% C، 7.8% H	(هـ) 48.7% C، 13.6% H، 37.8% N
(ج) 40.0% C، 6.7% H	(و) 25.2% C، 2.8% H، 49.6% Cl

(ملاحظة: تذكر أن تحديد الأكسجين لا يتم، غالباً، بشكل مباشر)

4. أظهر التحليل الكيفي لمركب البابافراين papaverine، أحد أشباه القلويدات في الأفيون، وجود الكربون والهيدروجين والنيتروجين. وقد أعطى التحليل الكمي له؛ 70.8% كربون، 6.2% هيدروجين، 4.1% نتروجين. احسب صيغته الاختبارية.

5. إن أحمر المتيل، كاشف حمض - أساس، عبارة عن الملح الصوديومي لحمض يحوي الكربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت والأكسجين. ويعطي التحليل الكمي له 51.4% كربون، 4.3% هيدروجين، 12.8% نتروجين، 9.8% كبريت، 7.0% صوديوم. ما هي الصيغة الاختبارية لأحمر المتيل؟

6. يؤدي حرق 6.51 مغ من مركب ما إلى 20.47 مغ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 8.36 مغ من الماء. وقد وجد أن وزنه الجزيئي (84). احسب:

(أ) النسب المئوية التركيبية؛ (ب) الصيغة الاختبارية؛ (ج) الصيغة الجزيئية له.

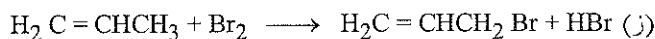
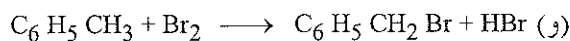
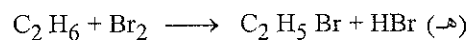
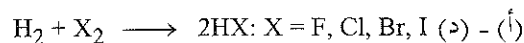
7. وجد أن سائلاً ذا وزن جزيئي (60) يحوي 40.0% كربون و 6.7% هيدروجين. ما هي صيغته الجزيئية؟

8. ليكن لدينا غاز له نفس الصيغة المحتملة التي لمركب الثمرين (7)، وله وزن جزيئي يساوي (30). ما هي صيغته الجزيئية؟

9. يعطي تحليل الانديغو (Indigo)، مركباً صباغياً هاماً؛ 73.3% كربون، 3.8% هيدروجين، 10.7% نتروجين. وقد وجد أن وزنه الجزيئي يساوي 262. ما هي صيغته الجزيئية؟

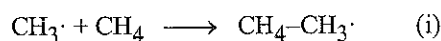
10. يحوي هرمون الأنسولين؛ 3.4% كبريت (آ) ما هو الوزن الجزيئي الأصغري للأنسولين؟ (ب) وزن الجزيئي الحالي 5734؛ ما هو عدد ذرات الكبريت التي يحتمل وجودها في الجزيء؟

11. احسب ΔH من أجل:

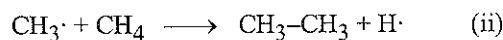


(ح) تتم التفاعلات (هـ) و (و) و (ز) وفق نفس آلية الجذور الحرة التي تحدث وفقها هليجنة الميثان. احسب (ΔH) لكل خطوة في هذه التفاعلات الثلاث.

12. (أ) تفاعل جذور الميثيل الحرة مع الميثان كما يلي:



بين، استناداً إلى قوة الروابط المعنية، كيف يحدث التفاعل السابق بدلاً من التالي:



(ب) يملك التفاعل (i) طاقة تنشيط (E_{act}) مقدارها 13 كيلو حريرة. وفي الفقرة 12.2 كانت قد رتبتم كاحتمال (لكن ليس منتجاً) على أساس التصادمات الاحتمالية. ما هو احتمال التفاعل (ii) في (نقل 50:50) مزيج من (CH_4) و (Cl_2)؟ (إرشاد: انظر الفقرات 18.2 و 20.2).

13. كيف تفسر واقعة أن التحلل الضوئي لمركب (CF_3Cl) ينتج ذرة كلور بدلاً من ذرة فلور؟

14. تتباطأ برومة الميثان بإضافة كمية كافية من HBr .

(أ) اقترح تفسيراً ممكناً لهذا. (انظر الفقرة 17.2).

(ب) عالج واقعة أن (HCl) لا يملك ذات التأثير على الكلورة.

(ج) يميل أي تفاعل إلى التباطؤ عندما تستهلك المواد المتفاعلة وتتناقص تراكيزها.

كيف يمكنك اعتماد واقعة أن برومة الميثان تتباطأ لدرجة غير عادية أكثر مما هي الحال في الكلورة.

15. لا يتفاعل مزيج من (H_2) و (Cl_2) في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة. أما من أجل درجات حرارة عالية أو تحت تأثير الضوء (ذي الطول الموجي الذي يمتصه الكلور) فإن تفاعلاً عنيفاً يحدث ويتشكل (HCl). ينتج تفاعل كيميائي ضوئي أكثر من مليون جزيئة (HCl) من أجل كل فوتون ممتص. يؤدي وجود كمية قليلة من الأكسجين إلى إبطاء التفاعل بشكل ملحوظ.

(أ) ارسم آلية ممكنة تأخذ بالحسبان هذه الوقائع. (ب) علل كون مزيج من (H_2) و (I_2) لا يتصرف بنفس الطريقة.

(في الواقع، يتشكل يوديد الهيدروجين، لكن وفق آلية مختلفة كلياً).

16. يمرر تيار من بخار رباعي ميثيل الرصاص (CH_3)₄Pb خلال أنبوب كوارتز سخن في موقع واحد؛ فتتشكل مرآة معدنية من الرصاص الذي يترسب على الموقع الساخن، وقد وجد أن الغاز الهارب من الأنبوب هو الإيثان بشكل

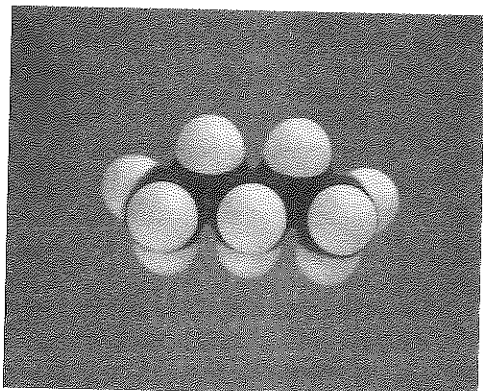
رئيسي. يسخن الأنبوب، بعدئذٍ، في أعلى تيار مرآة الرصاص، بينما يستمر إمرار المزيد من رباعي متيل الرصاص، فتظهر مرآة جديدة في الموضع الساخن، في حين تختفي المرآة القديمة، ويكون الغاز الهارب من الأنبوب، الآن، رباعي متيل الرصاص، بشكل رئيسي.

اعتبرت التجارب المماثلة، والتي أجريت من قبل (Fritz Paneth) في جامعة برلين، أول برهان جيد لوجود الحياة القصيرة للجذور الحرة، مثل جذر المتيل.

(أ) بين كيف أن نتائج هذه التجارب يمكن اعتمادها لاستخدام الجذور الحرة كمركبات متوسطة.

(ب) كلما سخن الأنبوب بتيار علوي أبعد، فإن المرآة القديمة تختفي ببطءٍ أشد. فسّر ذلك.

17. بإضافة كمية قليلة (0.02%) من رباعي إتيل الرصاص $(C_2H_5)_4Pb$ إلى مزيج من الميثان والكلور، فإن الكلورة تحدث عند الدرجة (140°س) بدلاً من الحد الأدنى المعتاد (250°س). في ضوء معطيات التمرين (16)، بين كيف يدعم هذا الحدث الآلية المعروضة في الفقرة 12.2.



Alkanes

Free-Radical Substitution

الألكانات

الاستبدال الجذري الحر

1.3 التصنيف حسب البنية: الطائفة family Classification by structure:

تعد النظرية البنوية، كما قلنا، الأساس في الكيمياء العضوية. نقوم بتفريق جميع المركبات العضوية إلى عدد من الطوائف استناداً إلى البنية. وبهذا، نجد أننا أمام تصنيف للمركبات يستند إلى صفاتها الفيزيائية والكيمائية. ويكون الجزء الخاص من الصفات، هو ذلك الذي يميّز نمطاً خاصاً من البنية.

تكون الاختلافات في الصفات، عبر الطائفة الواحدة. ويجب على جميع أعضاء طائفة ما، على سبيل المثال، أن يتفاعلوا مع كاشف خاص، غير أن البعض منها يتفاعل بشكل أفضل من الباقي (أو الجزء الآخر).

ويعود الاختلافات في الصفات، هذه، إلى اختلافات في البنية. عندما سنأخذ كل طائفة من المركبات العضوية، سوف نرى أولاً الصفات والبنية المميزة لكل طائفة. وفيما بعد، سنرى كيفية تغير البنية والصفات ضمن الطائفة ذاتها.

ولن نتذكر، ببساطة، هذه الوقائع، وعندما تسنح الفرصة سنحاول فهم الصفات بدلالة البنية، وفهم تغيرات الصفات بدلالة تغيرات البنية.

لقد درسنا الميثان ببعض التفصيل؛ دعونا الآن نلقي نظرة على أعضاء في طائفة الألكانات أكثر تعقيداً. نسبت هذه الفحوم الهيدروجينية إلى نفس طائفة الميثان استناداً إلى بنيتها، وعموماً فإن صفاتها تتبع النموذج المدروس حول الميثان.

ومع ذلك ستبرز بعض النقاط، ببساطة، بسبب الحجم الأكبر لهذه المركبات وتعقيدها. سنتعلم، إلى جانب كيمياء الألكانات، بعض الأشياء الأكثر أهمية: «المبادئ الأساسية التي سنصوغها عبر دراستنا».

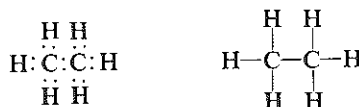
تشكل هذه المركبات البسيطة، نقطة انطلاق نموذجية، نسط انطلاقاً منها أفكارنا عن البنية الجزيئية؛ لنرى السبل

العديدة التي يمكن، لعدد محدد من الذرات، أن يتبعها في الترتيب؛ ولنرى أن الجزيئات مرنة وليست جسيمة أو غير قابلة للتبديل وأنها تستطيع أن تأخذ العديد من الأشكال.

نبدأ بالهلعنة الجذرية وهو تفاعل بسيط، خالٍ من تعقيد المذيب، وسوف نستخدم مفاهيم طاقة التنشيط والحالة الانتقالية لمعرفة لماذا يتفاعل جزيء عضوي ما، بشكل أسرع من جزيء آخر، وكذلك سبب تفاعل قسم من جزيء ما بشكل أسرع من قسم آخر: إنه موضوع يتعلق في صميم الكيمياء العضوية.

2.3 بنية الإيثان Structure of ethane

يمثل الإيثان الجزيء التالي بالحجم بعد الميثان، C_2H_6 . إذا وصلنا ذرات هذا الجزيء بروابط تشاركية تبعاً للقاعدة التي تنص أن لكل ذرة هيدروجين رابطة واحدة (شفع واحد من الإلكترونات) وأربع روابط (أربعة أشفاح من الإلكترونات) لكل كربون، فإننا نصل إلى البنية.



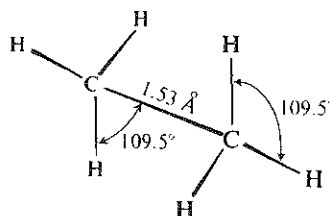
الإيثان

يرتبط كل كربون إلى ثلاث ذرات هيدروجين وإلى الكربون الآخر.

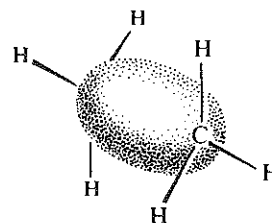
طالما أن كل ذرة كربون ترتبط بأربع ذرات أخرى فإن مداراتها الرابطة (sp^3) تكون موجهة نحو زوايا رباعي وجوه. وكما في حالة الميثان، تتشكل الروابط كربون - هيدروجين من تراكب المدارات (sp^3) مع المدارات (s) لذرات الهيدروجين.

وتتشكل الرابطة كربون - كربون من تراكب مدارين من نوع (sp^3).

تتمتع الروابط كربون - هيدروجين وكربون - كربون عموماً بنفس التوزيع الإلكتروني، أي إنها ذات تناظر اسطواني حول النخط الذي يجمع نواتي الذرتين (الشكل 1.3)؛ تعطى الروابط بسبب هذا التشابه في الشكل الاسم نفسه، (الروابط سيغما σ).



الشكل 2.3 : جزيء الإيثان.
الشكل والحجم



الشكل 1.3 : جزيء الإيثان.
الرابطة البسيطة كربون - كربون (رابطة σ)

إذن، يجب أن تكون زوايا الربط وأطوال الروابط في الإيثان مشابهة جداً لتلك التي شاهدناها في الميثان، 109.5° تقريباً و 1.10 \AA . بالترتيب. أعطيت الدراسات الطيفية، والانعراج الإلكتروني، حيث اختبرت هذه البنية بكل دقة، القياسات التالية للجزيء (الشكل 2.3):

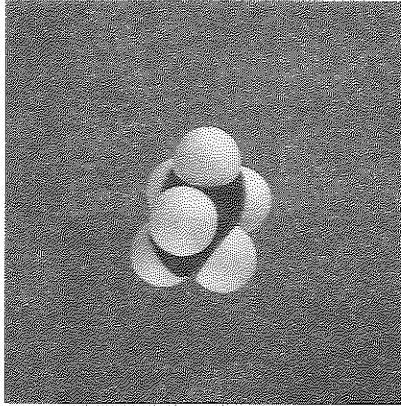
زوايا الربط 109.5° ؛ طول الرابطة C-H 1.10 \AA ؛ طول الرابطة C-C 1.55 \AA . وقد أظهرت دراسات مشابهة، مع اختلافات طفيفة، أن هذه القيم مميزة تماماً للروابط كربون - هيدروجين وكربون - كربون ولزوايا الربط في الألكانات.

3.3 الدوران الحر حول الرابطة الأحادية كربون - كربون. التهايؤات. إجهاد الفتل.

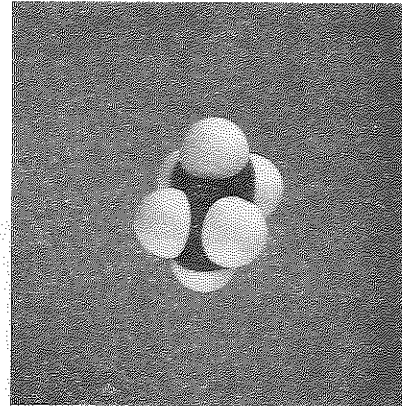
Free rotation about the carbon-carbon single bond.

Conformations. Torsional strain

يتيح لنا موضوع زوايا الربط وأطوال الروابط عدم الاكتفاء بترتيب واحد للذرات في جزئي الإيثان، طالما أن العلاقة بين هيدروجينات أحد الكربونين وهيدروجينات الكربون الآخر غير موضحة. وإذا تفحصنا النماذج الجزيئية للإيثان (الشكل 3.3)، نجد أنه يمكننا الحصول على ترتيب مثل (I) حيث تعاكس الهيدروجينات بعضها البعض الآخر تماماً، وترتيب مثل (II) حيث تكون الهيدروجينات مزبوجة تماماً، وعدد لا نهائي من الترتيبات المتوسطة. أي من هذه الترتيبات يوافق بنية الإيثان؟ يكون الجواب؛ جميعها.



I
التهايؤ المخسوف



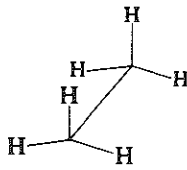
II
التهايؤ المزبوح

الشكل 3.3 : نموذج لجزيء الإيثان في التهايق المخسوف والمزبوح

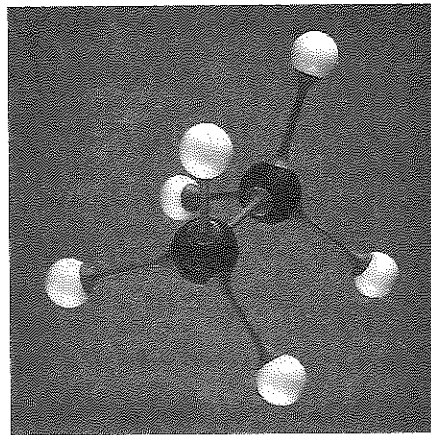
لقد رأينا أن الرابطة (σ) التي تجمع ذرتي الكربون، ذات تناظر أسطواني حول المحط الذي يربط نواتي الذرتين ببعضهما، ويجب أن يكون التراكب، وكذلك طول الرابطة، هو نفسه من أجل جميع هذه الترتيبات الممكنة. إذا كانت مختلف الترتيبات لا تختلف بالطاقة فإن الجزئي، إذن، غير ملتزم بأي منها دون الآخر، بل يستطيع التحول، بحرية، من أحدهما إلى الآخر. وطالما أن التحول من أحدهما إلى الآخر حر يشمل عملية دوران حول الرابطة كربون - كربون، فإننا نصف هذه الحرية في التحول بالقول:

«بوجود دوران حر حول الرابطة كربون - كربون الأحادية»

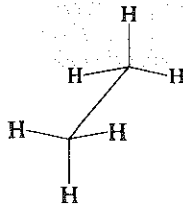
تسمى ترتيبات الذرات، المختلفة التي يمكن أن تحصل بالدوران حول الروابط الأحادية تهايؤات. يسمى الترتيب (I)، تهايؤاً مخسوفاً، ويسمى الترتيب (II) تهايؤاً مزبوحاً. (تسمى التهايؤات المتوسطة اللامتناهية العدد، بالمنحرفة skew). سنستعمل لتمثيل مثل هذه التهايؤات غالباً، نوعين من الصيغ ثلاثية البعد: نماذج أندرون andiron (الكرات والقضبان)، (الشكل 4.3).



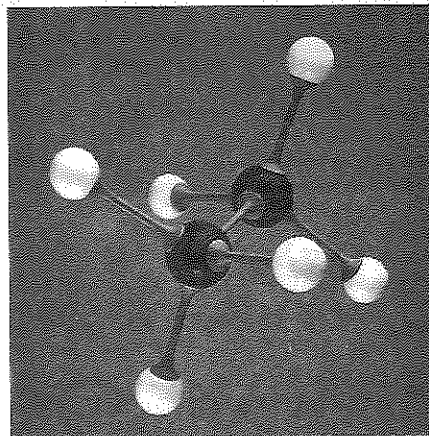
تمثيل



التهايز المخسوف Ecll



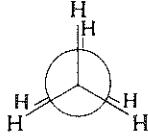
تمثيل



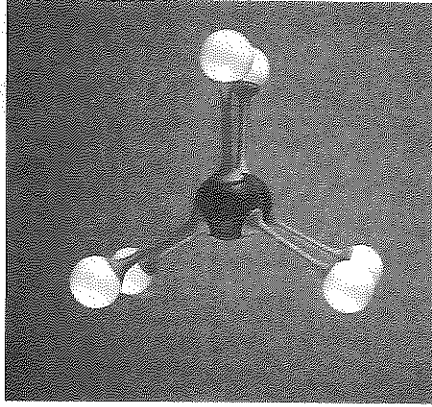
التهايز المزبوح

الشكل 4.3 : صيغ أندريون للإيتان في التهايزين المخسوف والمزبوح

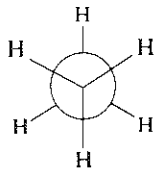
وكذلك إسقاطات نيومان (الشكل 5.3)، التي سميت باسم (M.S. Newman) من جامعة أوهايو، الذي اقترح استخدامها أول مرة.



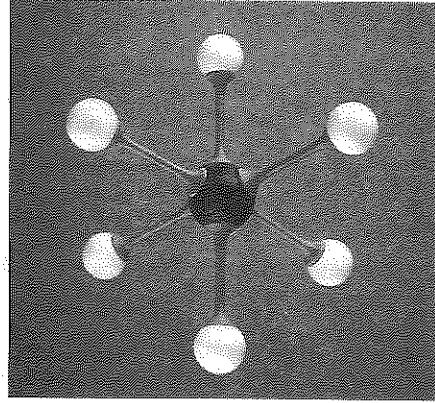
تمثيل



التهايؤ المخسوف



تمثيل



التهايؤ المزيوح

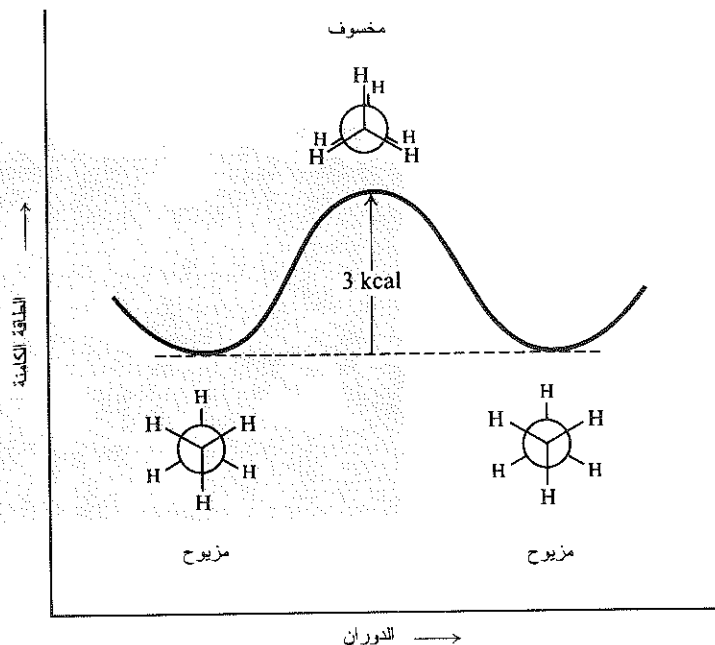
الشكل 5.3 : إسقاطات نيومان للإيتان في التهايؤين المخسوف والمزيوح

حتى الآن لم تكتمل الصورة بعد. تُظهر الخواص الفيزيائية أن الدوران ليس حراً تماماً؛ هنالك حاجز طاقة من رتبة 3 كيلو حريرة/مول. وتكون الطاقة الكامنة للحزبيء في حدها الأصغر من أجل الامتثال المزيوح، وتزداد مع الدوران لتبلغ حداً أعظميةً من أجل الامتثال المخسوف (الشكل 6.3).

ويكون، طبعاً، أكثر جزيئات الإيتان على شكل هذا التهايؤ المزيوح، الأكثر استقراراً؛ أن أي حزبيء يقضي (لكن بشكل مختلف)، أغلب وقته على شكل التهايؤ الأكثر استقراراً.

ما مدى حرية جزيئات الإيتان في الدوران من أحد التهايؤات المزيوحة إلى الآخر؟ إن حاجز الطاقة الذي هو من رتبة 3 كيلو حريرة ليس مرتفعاً؛ وحتى في درجة حرارة الغرفة تكون نسبة التصادمات ذات الطاقة الكافية كبيرة بحيث تكفي إحداث التحول بين التهايؤات المزيوحة.

يمكننا اعتبار أن الرابطة الأحادية كربون - كربون تسمح بالدوران الحر في أغلب التطبيقات العملية.



الشكل 6.3 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء الدوران حول الرابطة الأحادية كربون - كربون في الإيثان

لم تفهم طبيعة حاجز طاقة الدوران في الإيثان أو أنها لم تشرح بعد. إنه أعلى من أن يعزى، فقط، لقوى فاندرفالس (الفقرة 19.1): ومع أن ذرات الهيدروجين أكثر تقارباً من التهاؤ الممسوف منه في التهاؤ المزبوح، فإن ذرات الهيدروجين عند ذرتي الكربون المتقابلتين ليست كبيرة الحجم بحيث تؤدي إلى ازدحام ملحوظ (الشكل 3.3). ويعزى وجود حاجز الطاقة هذا، بعض الشيء، إلى التأثيرات المتبادلة بين السحابات الالكترونية للروابط كربون - هيدروجين.

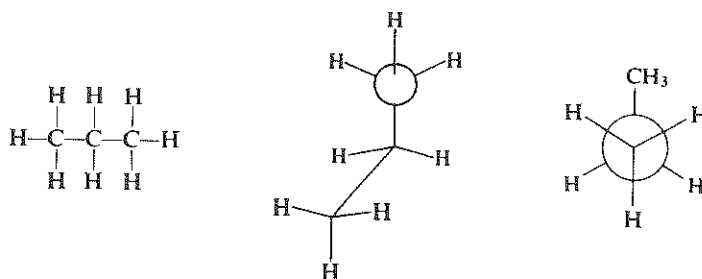
وقد أظهرت الحسابات بواسطة ميكانيك الكم أن الحاجز يجب أن يكون موجوداً وربما يعود نقصان إدراكنا لذلك إلى صعوبة ترجمة النتائج الرياضية إلى عبارات فيزيائية. وكما هو الحال في المدارات الرابطة في الميثان، فإن مجموعتي الروابط في الإيثان تميلان إلى أن تكون أبعد ما يمكن عن بعضهما أي أن تكونا في الوضع المزبوح (التهاؤ المزبوح).

تسمى الطاقة اللازمة لإحداث الدوران في جزئي الإيثان حول الرابطة كربون - كربون «طاقة الفتل». وتحدث عن عدم الاستقرار النسبي الذي يميز التهاؤ الممسوف، أو أي من التهاؤات المتوسطة المنحرفة كأن يعزى إلى «إجهاد الفتل».

وإذا استبدلت ذرات أخرى أو مجموعات ذرية بذرات الهيدروجين في الإيثان، فإن عوامل أخرى، تؤثر في الاستقرار النسبي للتهاؤات، تظهر مثل قوى فاندرفالس، وتأثيرات ثنائي قطب - ثنائي قطب والارتباط الهيدروجيني. غير أن المدارات الرابطة، المتصلة بذرات الكربون المجاورة تسعى لكي تبقى مزبوحة، ويتوافق أي دوران، بعيداً عن التهاؤ المزبوح، بإجهاد فتلي.

4.3 البروبان والبيوتان Propane and the butanes

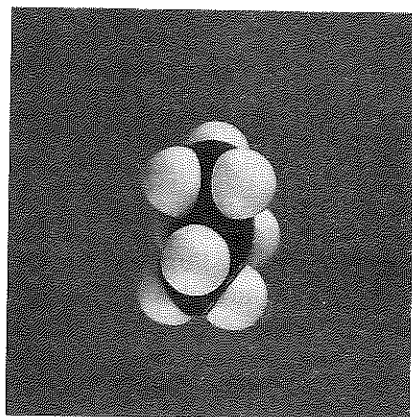
البروبان هو الفرد التالي في طائفة الألكانات، C_3H_8 . تتبع من جديد، القاعدة القائلة بأن لكل هيدروجين رابطة واحدة ولكل كربون أربع روابط، فتصل إلى البنية (I).



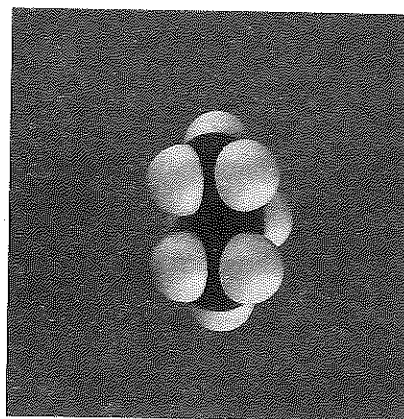
I

البروبان

يمكن أن يحصل الدوران حول الرابطتين كربون - كربون، وهو هنا حر أيضاً. وطالما أن زمرة الميثيل أكبر، بشكل ملحوظ، من الهيدروجين، فإن حاجز الطاقة (3.3 كيلو حريرة/مول) يكون أعلى بقليل فقط منه في حالة الميثان. في الواقع، فإن الازدحام في التهاؤ المخصوف لا يزال غير كبير، ويعزى وجود حاجز طاقة الدوران، بشكل رئيسي، إلى العامل نفسه الذي كان في حالة الإيثان: (انظر الشكل 7.3).



(أ)

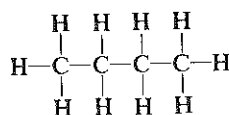


(ب)

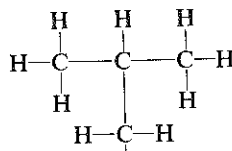
الشكل 7.3 : نماذج جزئية البروبان في (أ) التهاؤ المخصوف و(ب) التهاؤ المزيوح. يوجد ازدحام صغير في التهاؤين كليهما

عندما ندرس البيوتان، C_4H_{10} ، نجد إمكانية وجود بنيتين محتملتين (II) و (III). تملك البنية (II) أربع ذرات كربون في سلسلة غير متفرعة، بينما تملك البنية (III) ثلاث ذرات كربون في سلسلة ذات فرع واحد يحوي كربوناً واحداً.

ولا يوجد شك هنا أن هاتين البنيتين تمثلان بنيتين مختلفتين. حيث لا توجد بالنسبة إليهما إمكانية للقتل أو الدوران حول الروابط كربون - كربون مما قد يؤدي إلى حدوث تطابق بين هذه البنية.



II
نظامي البوتان



III
إيزو البوتان

يمكن أن نرى في السلسلة غير المتفرعة (II) أن كل كربون يملك، على الأقل، هيدروجيناً، في حين نرى في السلسلة المتفرعة (III) أن إحدى ذرات الكربون تملك فقط هيدروجيناً واحداً؛ ويجب أن نشير إلى أن إحدى ذرات الكربون في السلسلة المتفرعة (III) ترتبط بثلاثة ذرات كربون أخرى، في حين لا يوجد في السلسلة غير المتفرعة، أي كربون يرتبط بأكثر من كربونين آخرين.

وفي توافق مع هذا الوصف، نجد أنه قد أمكن عزل مركبين اثنين لهما الصيغة نفسها C_4H_{10} .

وليس هناك أدنى شك أن هذين المركبين مختلفان، طالما أنهما يظهران اختلافات محددة في الصفات الفيزيائية والكيميائية (انظر الجدول 1.3)؛ وعلى سبيل المثال، يغلي أحدهما في الدرجة صفر سيلسيوس ويغلي الثاني (الأخر) في الدرجة (-12°س). وبالتعريف فإن هذين المركبين «مماكبان» (الفقرة 23.1).

الجدول 1.3 ثوابت فيزيائية لمماكبات البوتان

إيزو البوتان	نظامي البوتان	
-12°س	0°C	ن. غ.
-159°س	-138°س	ن. إ.
0.604	0.622	الكثافة النسبية عند -20°س
1320 مل	1813 مل	الدوبانية في 100 مل من الكحول

عرف مركبان اثنان للصيغة C_4H_{10} ، وقد رسمنا بيئتين اثنتين لتمثيلهما. والسؤال التالي هو: أي بنية تعود لأي منهما؟

للإجابة، نعود إلى دليل عدد «المماكبات». وكما هو الحال في الميتان، يمكن أن يتكلمور البوتان؛ ويمكن أن تستمر الكلورة حتى يصبح في الجزيء ذرتا كلور. فمن البوتان ذي نقطة الغليان 0°س، نحصل على ستة مركبات متماكية تملك الصيغة $C_4H_8Cl_2$ ؛ ومن البوتان ذي نقطة الغليان -12°س نحصل فقط على ثلاثة مماكبات. نجد أننا نستطيع رسم ستة مماكبات لثنائي كلورو البوتان مستقيم السلسلة، وثلاثة مماكبات لمتفرع السلسلة. لذلك يجب على البوتان ذي نقطة الغليان 0°س أن يملك سلسلة مستقيمة، وعلى البوتان ذي درجة الغليان -12°س أن يملك سلسلة متفرعة. وللتمييز بين هذين المماكبين، دعيت السلسلة غير المتفرعة بنظامي البوتان (*m*-butane) ودعيت السلسلة المتفرعة بإيزو البوتان (isobutane).

مسألة 1.3 ارسم بنية جميع المشتقات ثنائية الكلور لـ: (أ) نظامي البوتان. (ب) إيزو البوتان.

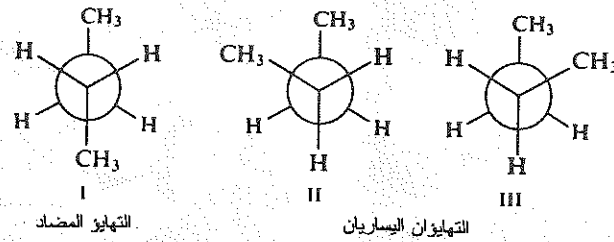
مسألة 2.3 هل نستطيع استقراء بنيتي مماكبي البوتان، استناداً إلى عدد المشتقات وحيدة الهالوجين الموافقة؟

5.3 تهايؤات نظامي البوتان. قوى الدفع لفاندر فالس

Conformations of *n*-butane. Van der Waals repulsion

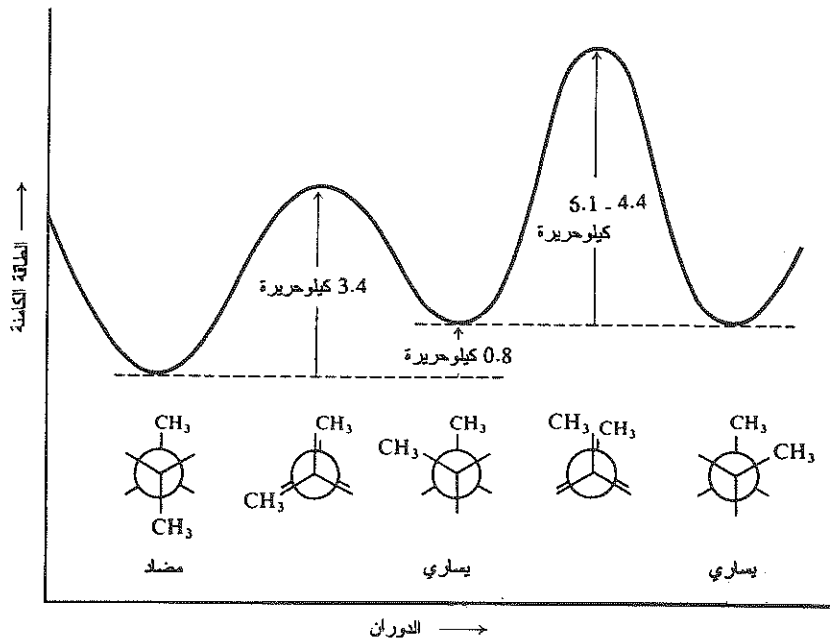
دعونا ننظر بشكل أكثر قرباً إلى جزئي نظامي البوتان وإلى التهايؤات التي يوجد عليها. لنركز انتباهنا على الرابطة الوسطى (C-C)، فنرى جزيئاً مشابهاً للإيثان، ولكن توجد زمرة ممتيل على كل من ذرتي الكربون بدلاً من ذرة هيدروجين. وكما في الإيثان، تملك التهايؤات المزبوحة طاقة فتل أقل، وعليه تكون أكثر استقراراً من التهايؤات المحسوفة.

ولكن بسبب وجود زمرتي الممتيل، تصادفنا نقطتان جديدتان: الأولى، وجود تهايؤات مزبوحة مختلفة؛ والثانية: وجود عامل آخر إلى جانب اجهاد الفتل، يؤثر في استقرار التهايؤات.



نظامي البوتان

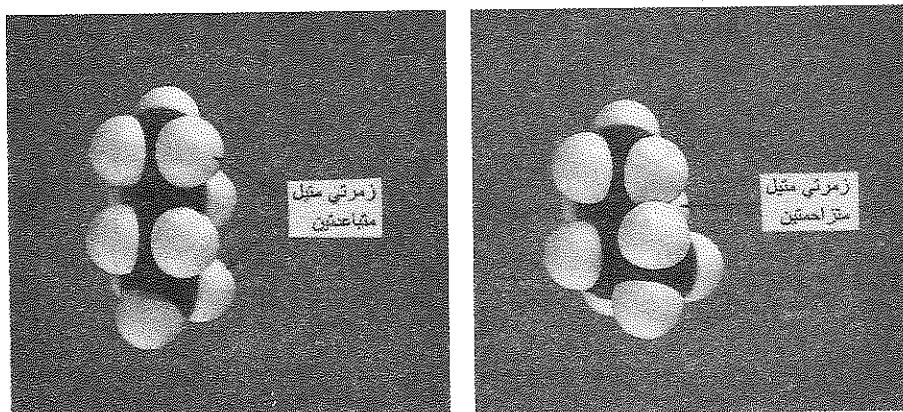
يوجد التهايؤ المضاد (I) حيث تكون زمرتا الممتيل أبعد ما يمكن عن بعضها البعض (الزاوية ثنائية الوجه 180°). ويوجد تهايؤان يساريان (II) و(III) حيث تكون الزاوية الثنائية الوجه بين زمرتين الممتيل فقط (60°). (التهايؤان II وIII هما خيالان في المرآة، وهما في سوية الاستقرار نفسها. ومع ذلك، فهما مختلفان. اصنع نماذج واقنع نفسك أن الأمر كذلك).



الشكل 8.3 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء الدوران حول الرابطة C(2)-C(3) في نظامي البوتان

وقد وجد أن التهايو المضاد أكثر استقراراً من اليساري بطاقة قدرها 0.8 كيلو حريرية/مول. وكلاهما متحرر من الاجهاد الفتلي، لكن في التهايو اليساري تتراحم زمرة متيل مع زمرة متيل أخرى، أي أنهما أقرب إلى بعضهما من مجموع نصفَي قطري فاندرفالس لهما، وفي شروط كهذه تكون قوى فاندرفالس قوى تدافع مما يدفع من طاقة التهايو ونقول، عندها، بوجود «التدافع لفاندرفالس» (أو التدافع الفراغي) بين زمرتي المتيل، ويكون الحزبيء عندئذ أقل استقراراً بسبب إجهاد فاندرفالس» (أو الإجهاد الفراغي).

يمكن أن يرى هذا الازدحام بوضوح تام في النماذج التالية (الشكل 9.3).



(أ)

(ب)

الشكل 9.3 : نماذج نظامي البوتان في (أ) التهايو المضاد و(ب) التهايو اليساري. لاحظ الازدحام بين زمرتي المتيل في (ب)

لا تؤثر قوى التدافع لفاندرفالس فقط في الاستقرار النسبي لمختلف التهايوات المزبوحة، بل في ارتفاعات حواجز الطاقة بينها. ونصل إلى النهاية العظمى للطاقة عندما تتأرجح زمرة المتيل، إحداها خلف الأخرى ويكون حاجز طاقة الدوران في هذه الحالة بين الجميع، وهو يقدر بـ 4.4 - 6.1 كيلوحريرية/مول تقريباً. ومع ذلك فإن حاجز الطاقة هذا منخفض وبدرجة كافية، بحيث أن الطاقة الناتجة عن الاصطدامات بين الحزبيات تؤدي إلى دوران سريع حتى في درجات الحرارة العادية، فيكون جزئيء ما في تهايو يساري الآن ثم يصبح في اللحظة التالية في التهايو المضاد.

سنعود إلى العلاقات بين التهايوات، المماثلة لتهايوات نظامي البوتان في الفقرة 20.4.

مسألة 3.3 تشير الحسابات والتجارب إلى أن الزاوية الثنائية الوجه بين زمرتي المتيل في التهايو اليساري لنظامي البوتان هي فعلاً أكبر نوعاً ما من (60°). كيف يمكنك تفسير ذلك؟

مسألة 4.3 خذ في حساباتك الدوران فقط حول الروابط الظاهرة في المركبات التالية، وارسم منحنى الطاقة بدلالة الدوران بصورة مشابهة لما ورد في الشكل 8.3:

(أ) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ؛ (ب) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ؛ (ج) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ، (د) قارن ارتفاع حواجز الطاقة المختلفة مع بعضها ومع تلك التي في الشكل 8.3.

6.3 الألكانات العليا. السلاسل المماثلة Higher alkanes. The homologous series

إذا تفحصنا الصيغ الجزيئية للألكانات التي اعتمدها فيما سبق، نجد أن البوتان يحوي كربوناً واحداً وهيدروجينين اثنين زيادة عن البروبان، الذي يحوي، بدوره، كربوناً واحداً وهيدروجينين زيادة عن الإيثان، وهكذا.

تسمى سلسلة المركبات التي يختلف فيها كل فرد عن الذي يليه، بمقدار ثابت بالسلسلة القرينة، وتسمى الأفراد التي تشكل السلسلة، «بالأقران».

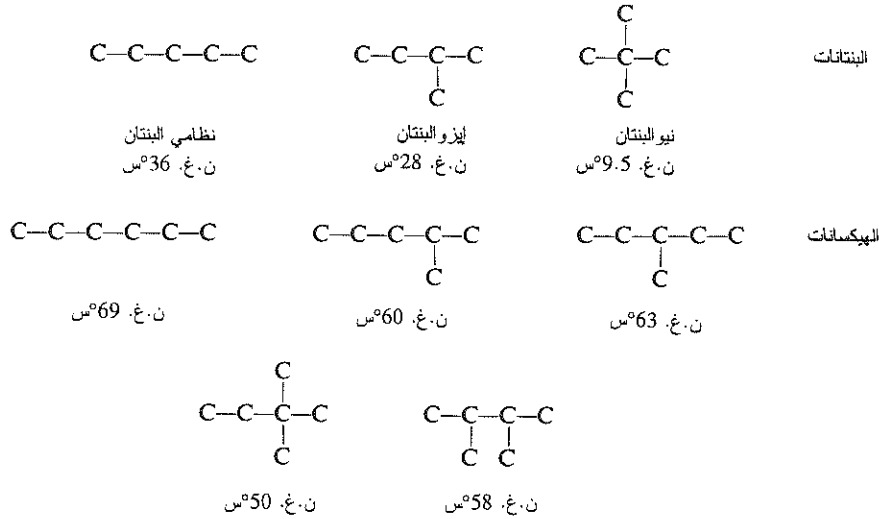
تشكل طائفة الألكانات مثل هذه السلسلة القرينة يكون الفرق بين أفرادها المتتالية ثابتاً وهو (CH_2) . ونشير هنا أن عدد ذرات الهيدروجين، في كل فرد من هذه السلسلة (أو في كل ألكان) يزيد ذرتين على ضعف عدد ذرات الكربون فيه، وهكذا يمكن أن نكتب صيغة عامة لأفراد هذه السلسلة، (C_nH_{2n+2}) . وسنرى لاحقاً، إن سلاسل قرينة أخرى تملك صيغة عامة مميزة. تحدد وفقاً لهذه الصيغة العامة، أن الألكان التالي، البنتان، يملك الصيغة (C_5H_{12}) ، يليه الهكسان (C_6H_{14}) ، والهيبتان (C_7H_{16}) وهكذا...

يمكننا أن نتوقع؛ أن يزداد عدد الترتيبات المحتملة لهذه الذرات، بازدياد عدد هذه الأخيرة. وكلما صعدنا سلسلة الألكانات نجد أن هذا حقيقي:

يزداد عدد مماكبات الأقران المتتالية بسرعة مذهلة.

يوجد (3) مماكبات للبنتان و(5) للهكسان و(9) للهيبتان و(75) للديكان (C_{10}) ؛ وكذلك يوجد (366319) مماكبات للإيكوزان الذي يحوي جزئيه عشرين كربوناً.

فيما يلي نوضح الهياكل الكربونية للمماكبات المختلفة للبنتان والهكسان.



ومن المهم التدريب على رسم البنى المماكبة المختلفة الممكنة الموافقة لصيغة جزيئية واحدة. وسيكون استخدام النماذج الجزيئية مساعداً بشكل خاص، لأنه سيبين لنا أن عدداً من البنى التي قد تبدو مختلفة، هي في الواقع متطابقة، عند رسمها.

مسألة 5.3 ارسم البنى الموافقة لـ: (أ) المماكبات التسعة للهيبتان (C_7H_{16}) ، (ب) المماكبات الثمانية لكلوريد البنتان $(C_5H_{11}Cl)$ ، (ج) المماكبات التسعة لثنائي بروميد البوتان $(C_4H_8Br_2)$.

7.3 التسمية Nomenclature

لقد رأينا أن الأسماء ميثان وإيثان وبروبان وبوتان وبتان قد استخدمت لألكانات تحوي ذرة كربون واحدة واثنين وثلاث وأربع وخمس بالترتيب.

يعطي الجدول (2.3) أسماء العديد من ألكانات أكبر.

وفيما عدا الأفراد الأربعة الأولى من الطائفة، فإن الاسم يشتق ببساطة من السابقة اليونانية (أو اللاتينية) التي تعبر عن العدد الخاص لذرات الكربون في الألكان؛ مثل بنتان من أجل خمس ذرات وهكسان من أجل ست، وهبتان من أجل سبع وأوكتان من أجل ثمان، وهكذا...

جدول 2.3 : أسماء الألكانات

CH ₄	ميثان	C ₉ H ₂₀	نونان
C ₂ H ₆	إيثان	C ₁₀ H ₂₂	ديكان
C ₃ H ₈	بروبان	C ₁₁ H ₂₄	أنديكان
C ₄ H ₁₀	بوتان	C ₁₂ H ₂₆	دوديكان
C ₅ H ₁₂	بتان	C ₁₄ H ₃₀	تتراديكان
C ₆ H ₁₄	هكسان	C ₁₆ H ₃₄	هكساديكان
C ₇ H ₁₆	هبتان	C ₁₈ H ₃₈	أوكتاديكان
C ₈ H ₁₈	أوكتان	C ₂₀ H ₄₂	إيكوزان

يجب أن نتذكر بالتأكيد أسماء الألكانات العشرة الأولى، على الأقل، إلى جانب هذا، تكون في الوقت نفسه قد تعلمت، أساسياً، أسماء العشرة الأولى من الألكانات، والألكينات، والأغوال... الخ، طالما أن أسماء العديد من طوائف المركبات متعلقة ببعضها تعلقاً وثيقاً.

لنقارن، على سبيل المثال، أسماء البروبان والبروبين والبروبين الموافقة لوجود ثلاث ذرات كربون في الألكان والألكين والألكين.

لكن يستطيع كل ألكان تقريباً أن يملك عدداً من البنى المتماكية، وهنا يجب أن يكون هناك اسم غير مبهم لكل من هذه المماكيات.

مُيزت هذه، في حالة البوتان والبتان، باستخدام السابقة (prefix): نظامي البوتان و نظامي البنتان، وإيزو البوتان، وإيزو البنتان ثم نيوبنتان. إلا أن هناك خمسة هكسانات وتسعة هبتانات و(75) ديكان وسيكون صعب التفريق، وحتى التذكر سيكون أصعب باستخدام سابقة لكلٍ منها، من الواضح إذن الحاجة إلى بعض الطرائق النظامية للتسمية. وكلما تطورت الكيمياء العضوية، تقريباً؛ وتوالى تطوير كل طريقة، وجد أن النظام (الأسلوب) المستخدم غير كافٍ من أجل العدد المتنامي للمركبات العضوية المتزايدة التعقيد.

ولسوء حظنا، ربما، استمر وجود نظم (أساليب) متعددة في التداول. وحتى إذا أقتنعنا أنفسنا باستخدام نظام واحد فقط، فإننا نبقى بحاجة لفهم الأسماء المستخدمة من قبل كيميائيين آخرين. إلا أنه قبل فعل هذا، علينا، أولاً، تعلم أسماء بعض الزمر العضوية.

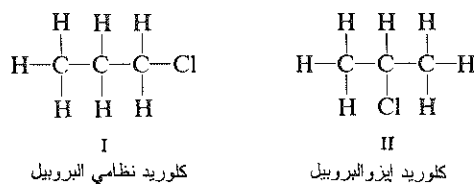
8.3 زمر الألكيل Alkyl groups

لقد وجدنا، في دراستنا للكيمياء العضوية أنه من المفيد أن يكون هناك أسماء بعض مجموعات الذرات التي تشكل، فقط، جزءاً من جزيء، وهي تبدو في أوقات كثيرة على شكل وحدة. فمثلاً، تسمى NH_4^+ ، أمونيوم؛ NO_3^- ، نترات؛ SO_3^{2-} ، سولفيت؛ وهكذا.

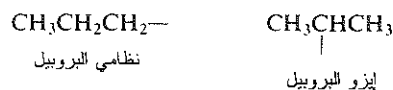
وقد أعطيت أسماء، بأسلوب مشابه، لبعض الزمر التي تبدو على هيئة وحدات بنيوية في الجزيئات العضوية. لقد رأينا أن كلوريد الميثان، CH_3Cl ، يعرف، كذلك بكلوريد الميثيل. تدعى الزمرة CH_3 بزمرة الميثيل أينما ظهرت، وبالطريقة نفسها يدعى CH_3Br بروميد الميثيل و CH_3I يوديد الميثيل؛ و CH_3OH كحول الميثيل أو الكحول الميثيلي. وبأسلوب مشابه، تدعى الزمرة C_2H_5 (إثيل) و C_3H_7 (بروبيل) و C_4H_9 بوتيل وهكذا.

سميت هذه الزمرة، ببساطة، بإسقاط الوسمة (ان) من اسم الألكان الموافق ثم إبدالها بالوسمة (يل). تعرف هذه الزمر، جميعاً، باسم زمرة ألكيل.

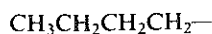
وتكون الصيغة العامة لزمرة الألكيل $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ، طالما أنها تحوي هيدروجيناً أقل مما في الألكان الوالد $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. نركز اهتمامنا ثانية على مسألة التماكب في الزمرة الألكيلية. يوجد فقط، كلوريد ميثيل واحد أو كلوريد إثيل واحد وشكل موافق لزمرة ميثيل واحدة فقط أو زمرة إثيل واحدة. غير أننا نستطيع أن نرى وجود مركبين لكلوريد البروبيل (I) و (II)، وعليه يجب أن يكون هناك زمرة بروبييل. تحوي هاتان الزمرتان كلاهما سلسلة البروبان لكنهما تختلفان حسب موقع ارتباط الكلور، وتسميان (نظامي البروبيل) وإيزو البروبيل.



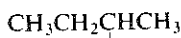
ونستطيع تمييز المشتقين بالأسماء؛ كلوريد نظامي البروبيل، وإيزو البروبيل؛ ونميز بالأسلوب نفسه المشتقات البرومية، واليودية والكحولية.



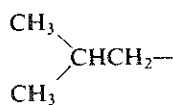
وجدنا أن هنالك أربع زمر بوتيل، اثنتان تتولدان من السلسلة غير المتفرعة نظامي البوتان، واثنتان تتولدان من السلسلة المتفرعة، إيزو البوتان. وقد أدى هذا إلى الوسمة؛ نظامي وثانوي وإيزو وثالثي. كما هو موضح في الأسفل. ومرة ثانية يتعلق الفرق بين نظامي البوتيل وثنانوي البوتيل وبين إيزو البوتيل وثالثي البوتيل بنقطة اتصال الزمرة الألكيلية ببقية الجزيء.



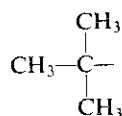
نظامي البوتيل



ثنائي البوتيل



إيزو البوتيل



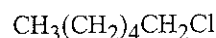
ثلاثي البوتيل

وبعد البوتيل يصبح تمييز الزمر المتماكبة المتولدة من كل ألكان، بسابقة، أمر غير عملي بسبب أعدادها الكبيرة. وبالرغم من محدودية هذا النظام فإنه مفيد جداً من أجل الزمر الصغيرة الواسعة الاستخدام؛ وهكذا، على الطالب أن يتذكر هذه الأسماء ويتعلم معرفة هذه الزمر بمجرد لحظتها، مهما يكن أسلوب عرضها. ومهما يكن كبر الزمرة المعنية، فمن الممكن تمييز أحد ترتيباتها العديدة المحتملة، باستخدام هذا الأسلوب البسيط.

تستخدم السابقة (نظامي) لوسم أي زمرة ألكيلية تشكل فيها جميع ذرات الكربون سلسلة وحيدة مستمرة وتكون نقطة الاتصال فيها ذرة الكربون الطرفية نذكر على سبيل المثال:

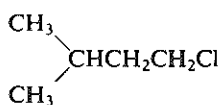


كلوريد نظامي البنتيل

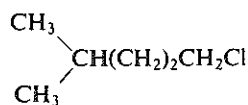


كلوريد نظامي الهكسيل

تستخدم السابقة (إيزو-) لتمييز أي زمرة ألكيل (ذات ست ذرات كربونية أو أقل) تملك كربوناً واحداً متفرعاً من الكربون التالي للكربون الطرفي للسلسلة، وتكون نقطة الاتصال في النهاية المعاكسة من السلسلة. وفيما يلي مثال على ذلك:



كلوريد إيزو البنتيل

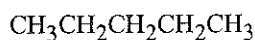


كلوريد إيزو الهكسيل

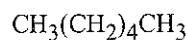
لا تطبق هذه التسمية إذا تشكل تفرع في أي نقطة أخرى، أو إذا كانت نقطة الاتصال في أي موقع آخر. تعلمنا الآن أسماء بعض زمر الألكيل، دعونا نعود إلى المسألة الأساسية وهي تسمية الألكانات.

9.3 الأسماء المشتركة للألكانات Common names of alkanes

رأينا سابقاً أن السوابق (نظامي وإيزو ونيو) ملائمة لتفريق مختلف البوتانات والبنتانات، ولكن يصبح العدد المطلوب من السوابق من أجل الألكانات التالية غير معقول ومع ذلك استمر استخدام السابقة (ن أو نظامي) من أجل أي ألكان، مهما بلغ من الكبر، تشكل فيه جميع ذرات الكربون سلسلة مستمرة غير متفرعة.

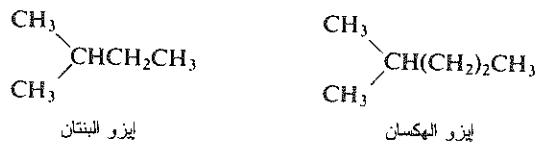


نظامي البنتان



نظامي الهكسان

يعرف إيزو الألكان بأنه كل مركب يتألف من ست ذرات كربون أو أقل وتشكل فيه جميع ذرات الكربون، عدا واحدة سلسلة مستمرة ويتصل فيها كربون واحد بذرة الكربون ما قبل الأخيرة في السلسلة:



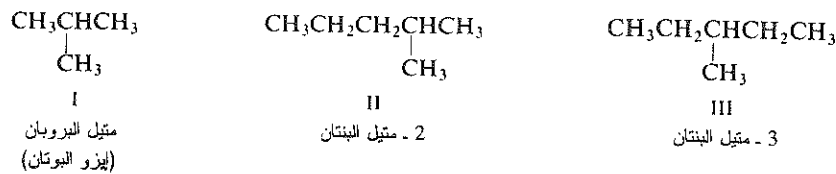
نستخدم في تسمية أي من الألكانات الأخرى العليا، طريقة IUPAC، الموضحة في الفقرة التالية. (يكون من المناسب أحياناً تسمية الألكانات على أنها مشتقات من الميتان؛ (انظر، مثلاً، I في الفقرة 13.4).

10.3 تسمية الألكانات وفق IUPAC IUPAC names of alkanes

لايجاد نظام للتسمية يمكن استخدامه حتى من أجل أكثر المركبات تعقيداً، فقد جرت مقابلات مختلفة واجتماعات بشكل دوري منذ (1892) وشارك فيها كيميائيو العالم ويُعرف هذا النظام في صيغته الراهنة باسم نظام IUPAC، (الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقات) وطالما أن هذا النظام International Union of Pure and Applied Chemistry يطبق على جميع أصناف المركبات العضوية، فسوف ندرسه مع بعض التفصيل، مطبقين ذلك على الألكانات.

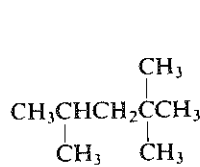
وفيما يلي أهم قواعد التسمية وفق IUPAC:

1. تُختار السلسلة المستمرة الأطول، أساساً لبنية المركب ثم ينظر إلى المركب على أنه مشتق من هذه البنية بإبدال زمر الألكيل المختلفة بذرات الهيدروجين. يمكن النظر إلى الإيزوبوتان (I) على أنه مشتق من البروبان نتيجة إحلال زمرة متيل مكان ذرة هيدروجين، وهكذا يمكن تسميته «متيل البروبان».



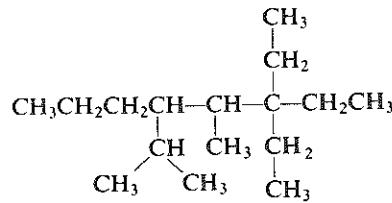
2. إذا اقتضت الضرورة كما في حالة مماكبات البنتان (II و III) فإنه يشار برقم إلى الكربون الذي تتصل به زمرة الألكيل.
3. ترقيم السلسلة الأساسية بحيث تكون الأرقام أصغر ما يمكن وهكذا يسمى (II) 2-متيل البنتان بدلاً من 4-متيل البنتان.

4. إذا تكرر وجود زمرة الألكيل نفسها أكثر من مرة، بوصفها سلاسل جانبية فإنه يشار إليها بالسوابق ثنائي وثلاثي ورباعي،... الخ، لإظهار عدد زمر الألكيل المرتبطة ويشار، بأرقام مختلفة، إلى مواقع هذه الزمر، كما في تسمية المركب 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان (IV).



IV

4،2،2- ثلاثي متيل البننتان

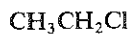


V

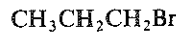
3،3- ثنائي إيتيل -5- إيزوبروبيل -4- متيل الأوكتان

5. عند وجود زمر ألكيلية مختلفة ومتعددة متصلة بالسلسلة الوالدة، فإنها ترتب في التسمية حسب التسلسل الهجائي؛ كما هي الحال في 3،3-ثنائي إيتيل-5-إيزوبروبيل-4-متيل الأوكتان (V). (نشير إلى أن إيزوبروبيل تأتي قبل متيل. بينما تأتي ثنائي متيل بعد إيتيل أو ثنائي إيتيل) حيث أن الترتيب الأبجدي ينطبق على الوسيمات ثنائي وثنائي...الخ).

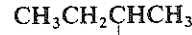
توجد قواعد إضافية واستعمالات مقنعة في تسمية الألكانات شديدة التعقيد، إلا أن القواعد الخمس السابقة تكفي لتسمية المركبات التي يمكن أن تصادفها. تسمى هاليدات الألكيل التي تصادف غالباً، في كيمياء الألكانات، بوصفها هالوجينات الألكيل، وهذا يعني أن يعامل الهالوجين، ببساطة على أنه سلسلة جانبية. نسمي، أولاً، الألكان كما لو أن الهالوجين غير موجود ثم نسبقه بالسوابق فلورو أو كلورو أو برومو أو يودو مع أي أرقام أو سوابق ضرورية.



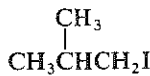
1- كلورو الإيثان



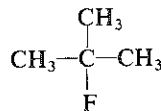
1- برومو البروبان



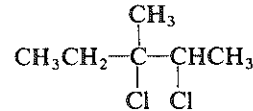
2- برومو البوتان



1- يودو -2- متيل البروبان



2- فلورو -2- متيل البروبان



3،2- ثنائي كلورو -3- متيل البننتان

مسألة 6.3 أعط التسميات الموافقة حسب IUPAC لـ: (أ) مماكبات الهكسان المبينة في الفقرة 6.3.

(ب) مماكبات الهبتان التسعة (انظر المسألة 5.3).

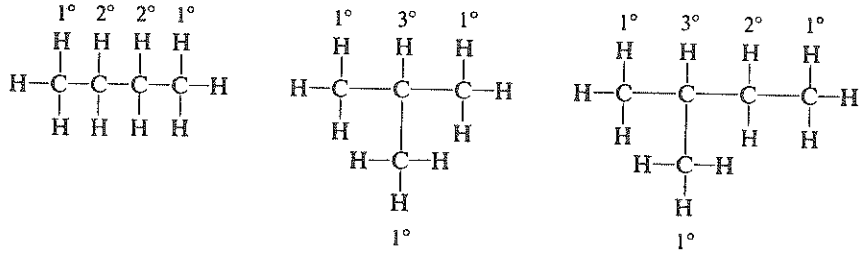
مسألة 7.3 أعط التسميات الموافقة حسب IUPAC لـ: (أ) المماكبات الثمانية لكلورو البننتان. (ب) المماكبات

التسعة لثنائي برومو البوتان (انظر المسألة 5.3).

11.3 أصناف ذرات الكربون وذرات الهيدروجين

Classes of carbon atoms and hydrogen atoms

لقد وجد من المفيد جداً، تصنيف كل ذرة كربون في الألكان، حسب عدد ذرات الكربون الأخرى المرتبطة معها: الكربون الأولي (°1) وهو ذرة كربون ترتبط بذرة كربون واحدة فقط؛ والكربون الثانوي (°2) وهو ذرة كربون ترتبط بذرتي كربون أخريين؛ أما الكربون الثالثي (°3)، فهو ذرة الكربون التي ترتبط بثلاث ذرات كربون أخرى وفيما يلي أمثلة توضح ذلك:



تصنف كل ذرة هيدروجين بشكل مشابه بحيث تصنف إلى أولية، أو ثانوية، أو ثالثية، حسب ذرة الكربون التي ترتبط بها.

سوف نستعمل هذه التصنيفات عند دراستنا للتفاعليات النسبية لمختلف أقسام جزئي الألكان.

12.3 الخواص الفيزيائية Physical properties

تتعلق الخواص الفيزيائية للألكانات، التي تلي الميثان، ببنية الألكان. ترتبط الذرات في جزئي الألكان بروابط مشتركة فيما أن تصل هذه الروابط ذرتين من النوع نفسه وعليه فهي لاقطبية، أو أن تصل ذرتين تختلفان عن بعضهما قليلاً جداً بالكهرسلبية، وعليه فهي قليلة القطبية. زد على ذلك، أن هذه الروابط تكون موجهة بشكل متناظر جداً، الأمر الذي يؤدي إلى ميل هذه القطببات الرابطة إلى إفناء بعضها بعضاً. والنتيجة هي أن جزئي الألكان إما أن يكون ضعيف القطبية جداً أو أن يكون لا قطبياً.

رأينا (فقرة 19.1) أن القوى التي تمسك الجزيئات اللاقطبية إلى بعضها بعضاً (قوى فاندرفالس) تكون ضعيفة وذات تأثير قصير المدى جداً؛ وهي تعمل فقط بين أجزاء من الجزيئات المختلفة، التي تكون في تماس قريب معها أي بين سطوح الجزيئات. لذلك يمكننا أن نتوقع داخل الطائفة الواحدة أن تكون القوى بين الجزيئات الكبيرة ذات السطوح الكبيرة هي الأقوى.

يتضمن الجدول 3.3 بعض الثوابت الفيزيائية لعدد من الألكانات. ونستطيع أن نرى أن نقاط الغليان والانصهار تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون.

تتطلب عملية الغليان أو الانصهار، التغلب على القوى ما بين الجزيئية في سائل أو صلب وتزداد نقاط الغليان أو الانصهار لأن القوى ما بين الجزيئية هذه تزداد كلما أصبحت الجزيئات المعنية أكبر.

تزداد نقطة الغليان، ما عدا ما يتعلق بالألكانات الصغيرة جداً، من 20°س إلى 30°س من أجل كل كربون يضاف إلى السلسلة وسوف نرى أن هذه الزيادة (20°س - 30°س) لكل كربون، لا تخص الألكانات فقط، بل كلاً من سلاسل الأقران التي سندرسها أيضاً.

ليست الزيادة في نقطة الانصهار منتظمة تماماً لأن القوى ما بين الجزيئية في البلورة لا تتعلق فقط بحجم الجزيئات، بل بكيفية انتظامها في الشبكة البلورية أيضاً.

إن الألكانات الأربعة الأولى غازات، ونتيجة لارتفاع نقطة الغليان والانصهار بازدياد طول السلسلة، تكون الألكانات الثلاثة عشر التالية (C₅ - C₁₇) سوائل، أما الألكانات التي تحوي (18) كربون أو أكثر فتكون صلبة.

مسألة 8.3 ارسم مستخدماً معطيات الجدول 3.3 خطاً بيانياً لـ: (أ) نقاط غليان الألكانات النظامية بدلالة عدد ذرات الكربون. (ب) نقاط الانصهار بدلالة عدد ذرات الكربون. (ج) الكثافة بدلالة عدد ذرات الكربون.

الجدول 3.3 : الألكانات

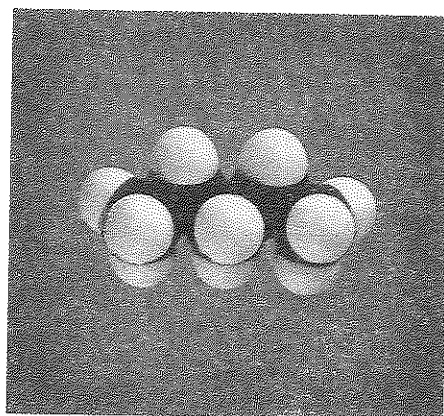
الاسم	الصيغة	ن. ا. °س	ن. غ. °س	الكثافة النسبية (عند 20°س)
ميثان	CH ₄	183-	162-	
إيثان	CH ₃ CH ₃	172-	88.5-	
بروبان	CH ₃ CH ₂ CH ₃	187-	42-	
نظامي البوتان	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	138-	0	
نظامي البنتان	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	130-	36	0.626
نظامي الهكسان	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	95-	69	0.659
نظامي الهبتان	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	90.5-	98	0.684
نظامي الأوكتان	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	57-	126	0.703
نظامي النونان	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	54-	151	0.718
نظامي الديكان	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	30-	174	0.730
نظامي الأنديكان	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	26-	196	0.740
نظامي الدوديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	01-	216	0.749
نظامي التري ديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	6-	234	0.757
نظامي التتراديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	5.5	252	0.764
نظامي البنتاديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	10	266	0.769
نظامي الهكساديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	18	280	0.775
نظامي الهبتاديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	22	292	
نظامي الأوكتاديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	28	308	
نظامي النوناديكان	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	32	320	
نظامي الإيكوزان	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	36		
إيزو البوتان	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	159-	12-	
إيزو البنتان	(CH ₃) ₃ CHCH ₂ CH ₃	160-	28	0.620
نيو البنتان	(CH ₃) ₄ C	17-	9.5	
إيزو الهكسان	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	154-	60	0.654
3-مethyl البنتان	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	118-	63	0.676
2،2-ثنائي ميثيل البنتان	(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	98-	50	0.649
2،3-ثنائي ميثيل البنتان	(CH ₃) ₃ CHCH(CH ₃) ₂	129-	58	0.668

توجد اختلافات صغيرة نوعاً ما في نقاط غليان الألكانات التي لها العدد نفسه من ذرات الكربون إلا أن لها بُنى مختلفة. أعطيت نقاط غليان مماكبات البوتان والبنتان والهكسان في الفقرتين (4.3 - 6.3). نلاحظ من ذلك أنه في كل حالة تكون نقطة غليان المماكب ذي السلسلة المتفرعة، أدنى من تلك التي للمماكب ذي السلسلة غير المتفرعة، وهكذا كلما ازداد عدد الفروع كلما انخفضت نقطة الغليان. وعليه، تكون نقطة غليان نظامي البوتان 0°س، وتكون 12°س لإيزو البوتان و 36°س لنظامي البنتان و 28°س لإيزو البنتان مع تفرع واحد، و 9.5°س لنيوالبنتان مع تفرعين. وقد لوحظ تأثير التفرع هذا على نقاط الغليان في جميع طوائف المركبات العضوية. يمكن فهم خفض التفرع لنقطة الغليان كما يلي: يميل شكل الجزيء بالتفرع إلى الاقتراب من شكل الكرة؛ وعندما يحدث هذا تتناقص مساحة السطح مما يؤدي إلى جعل القوى ما بين الجزيئات أضعف ويصبح التغلب عليها ممكن في درجات حرارة أقل (الفقرة 20.1).

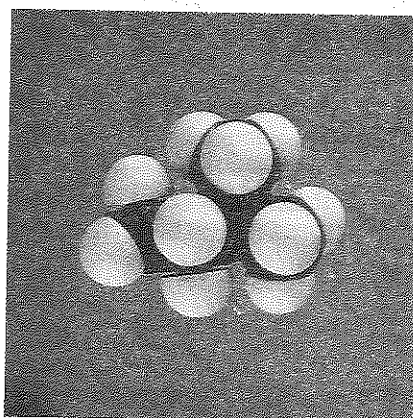
قارن أشكال مماكبات البنتان، مثلاً، كما هي مبينة في الشكل 10.3. وبالتوافق مع قاعدة «البصمة»: «الشبيه يذيب شبيهه» فإن الألكانات فإن الألكانات تذوب في مذيبات لاقطبية مثل البنزين والإيتر والكلوروفورم ولا تذوب في الماء أو في محاللات أخرى أكثر قطبية. وبالمثل لدى اعتبار الألكانات بمثابة مذيبات، تذيب المركبات ذات القطبية المنخفضة ولا تذيب المركبات ذات القطبية العالية.

ترداد الكثافة النسبية مع حجم الألكان، إلا أنها تميل إلى الاستواء عند قيمة للكثافة تساوي (0.8)؛ وهكذا تكون جميع الألكانات أقل كثافة من الماء.

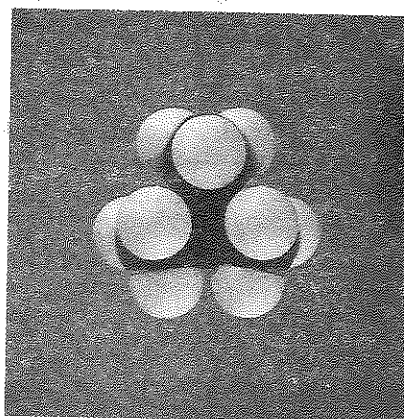
وليس مستغرباً أن تكون جميع المركبات العضوية، تقريباً، أقل كثافة من الماء، طالما أنها تحوي الكربون والهيدروجين، بشكلٍ رئيسي. وعموماً لكي يكون مركب ما أكثف من الماء، عليه أن يحوي ذرة ثقيلة كالبروم أو اليود، أو عدداً من الذرات مثل الكلور.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 10.3 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: تأثير التفرع. مماكبات البنتان: (أ) نظامي البنتان، نقطة الغليان 36°C ، (ب) إيزو البنتان، نقطة الغليان 28°C ، (ج) نيو البنتان، نقطة الغليان 9.5°C . إن نيو البنتان هو الأكثر تفرعاً والأكثر كروية، تقريباً، وهو يملك مساحة السطح الأصغر؛ وتكون القوى ما بين الجزيئية أضعف، ولذلك يقل في الدرجة الأخفض.

13.3 المصدر الصناعي Industrial source

يعد النفط المصدر الأساسي للألكانات، وكذلك الغاز الطبيعي المرافق.

لقد حول التحلل والضغط الجيولوجي، لملايين السنين، المركبات العضوية المعقدة، التي كانت تشكل النباتات والحيوانات، إلى مزيج من الألكانات يتراوح عدد ذرات الكربون فيها من ذرة واحدة إلى 30 أو 40 ذرة كربون. وقد تكون مع الألكانات وبخاصة في نפט كاليفورنيا ألكانات حلقيية (الفصل 13) والمعروفة في الصناعة باسم «النفثينات».

ويعد الفحم الحجري المصدر الثاني الهام للألكانات، وقد طورت طرائق لتحويل الفحم الحجري، عبر الهدرجة، إلى غازولين وفبول، وإلى غاز اصطناعي لتعويض النقص في إمدادات الغاز.

يحتوي الغاز الطبيعي، الألكانات الأكثر تطايراً فقط، أي تلك التي لها الوزن الجزيئي الأخفض؛ فهو يتكون بصورة رئيسة من الميثان وكمية أقل من الإيثان والبروبان وألكانات عليا نذكر على سبيل المثال أن عينة مأخوذة من الخط المغذي من عدد من آبار «بنسلفانيا» تحوي الميثان والإيثان والبروبان وفق النسب (1:2:12) مع كمية من ألكانات عليا لا تتجاوز نسبتها 3% من المحتوى الكلي.

يفصل الجزء بروبان - بوتان، عن المكونات الأخرى بالإسالة، ويضغط في اسطوانات ثم يباع في أماكن لا تصل إمدادات (خدمات) الغاز إليها.

تفصل مختلف مكونات النفط، عن بعضها بعضاً، بالتقطير، وهي مرتبة في الجدول 4.3؛ وبسبب العلاقة بين نقطة الغليان والوزن الجزيئي يكون الفصل غير منتظم طبقاً لعدد ذرات الكربون.

ويكون كل جزء (قطفة) عبارة عن مزيج معقد يحوي ألكانات أعداد ذرات الكربون فيها مختلف ويتراوح في مجال واسع، كما أن كل ألكان يتألف من عدد من المماكيات.

ويستعمل كل جزء، بشكل رئيسي، حسب تطايره أو لزوجه، وقليلاً ما نهتم بكونه مزيجاً معقداً أو مركباً وحيداً نقياً (من الغازولين، سنرى في الفقرة 30.3 أن بني المكونات تكون ذات أهمية عالية).

الجدول 4.3 : مكونات البترول

الجزء	درجة حرارة التقطير، °س	عدد ذرات الكربون
الغاز	أقل من 20°س	C ₁ - C ₄
إيثر البترول	20 - 60°س	C ₅ - C ₆
اللغروئين (النفثا الخفيف)	60 - 100°س	C ₆ - C ₇
الغازولين الطبيعي	40 - 205°س	C ₅ - C ₁₀ والألكانات الحلقيية
الكيروسين	175 - 325°س	C ₁₂ - C ₁₈ والعطريات
زيت الغاز (المازوت)	فوق 275°س	C ₁₂ وما فوق
زيت التزليق	سوائل غير طياره	من المحتمل سلاسل طويلة مرتبطة إلى بني حلقيية
الاسفلت أو فحم البترول	مواد صلبة غير طياره	بني متعددة الحلقات

استعمال الفيول هو الاستعمال الرئيس من بين جميع استعمالات الأجزاء غير الطيارة. ويستعمل الجزء الغازي كما في حالة الغاز الطبيعي بشكل رئيس في الاحتراق ويستعمل الغازولين في الاحتراق الداخلي في المحركات التي تتطلب سائلاً ذات تطاير لطيف ويستخدم الكيروسين في الشاحنات ومحركات الطائرات النفاثة، بينما يستخدم زيت الغاز (المازوت) (gas oil) في محركات الديزل. وكذلك يستخدم الكيروسين زيت الغاز (المازوت) في التدفئة، ويعرف هذا الأخير باسم زيت الأفران.

ويحوي زيت التزليق وبخاصة المستحضر من خام بنسلفانيا، غالباً، كميات كبيرة نسبياً في الألكانات طويلة السلسلة $C_{20} - C_{34}$. وإذا بقيت هذه الألكانات مع الزيت فإنها يمكن أن تتبلور على شكل مواد صلبة شمعية في خطوط نقل الزيت، أثناء الطقس البارد. ولمنع حدوث ذلك، يبرد الزيت ويفصل الشمع المترسب بالترشيح.

ويباع هذا بعد التنقية بوصفه شمع بارافين صلب (نقطة انصهاره 50 - 55°س) أو يستخدم في «جِلُّ البترول» (petroleum jelly) (الفازلين). يستخدم الاسفلت في طلاء السطوح ورصف الطرق. ويتألف الفحم (الكوك) الذي يحصل عليه من الزيت الخام بارافيني القاعدة من هيدروكربونات تملك نسبة كربون/هيدروجين عالية، ويستعمل وقوداً أو في صناعة الأقطاب الكربونية للصناعة الالكتروكيميائية.

يعد إيتر البترول والليغروئين مذيبات مفيدة للعديد من المواد العضوية ذات القطبية المنخفضة. بالإضافة لاستعمالها الموصوفة سابقاً، فإن بعض القطفات النفطية تحول إلى أنواع أخرى من المركبات الكيميائية.

يؤدي التماكب الحفزي إلى تحول الألكانات غير المتفرعة إلى ألكانات متفرعة. وتؤدي عملية التكسير (الفقرة 32.3) إلى تحويل الألكانات العليا إلى ألكانات أصغر وألكانات، وهكذا يزداد مردود الغازولين؛ ويمكن استخدامها، حتى في إنتاج الغاز الطبيعي. زد على ذلك أن الألكانات المشكلة هنا تكون المواد الخام الأكثر أهمية لاصطناع مركبات عضوية بكميات كبيرة. وتؤدي طريقة الإصلاح الحفزي (الفقرة 5.16) إلى تحويل الألكانات وحلقي الألكانات إلى هيدروكربونات عطرية ويوفر المادة الخام الرئيسة لتركيبة صنف آخر واسع للمركبات العضوية.

14.3 المصدر الصناعي مقابل التحضير المخبري

Industrial source vs. laboratory preparation

سوف نقسم، بشكل عام، طرائق الحصول على أي نوع من المركبات العضوية الخاصة إلى صنفين: مصدر صناعي وتحضير مخبري. يجب علينا أن نقارن الصنفين بالطريقة التالية، مع ذلك يجب الاقتناع بوجود العديد من الاستثناءات لهذا التعميم.

يجب أن يؤدي المصدر الصناعي إلى تشكيل كميات كبيرة من المادة المرغوبة وبكلفة أقل ما يمكن. بينما يمكن أن تتطلب التحضيرات المخبرية إنتاج بضع مئات من الغرامات، أو حتى بضع غرامات؛ وتكون الكلفة أقل أهمية من الوقت المطلوب.

فمن أجل الأهداف الصناعية، يكفي أن يكون المزيج ذا نقاوة تقارن بنقاوة المركب النقي؛ وحتى إذا كان المطلوب مركب واحد، فإن فصله من مزيج وخاصة عندما تكون المكونات الأخرى قابلة للتسويق يجب أن يكون اقتصادياً.

يرغب الكيميائي في المختبر غالباً الحصول على مركب وحيد نقي. ويؤدي فصل مركب وحيد من مزيج من المواد ذات الصلة إلى إضاعة الكثير من الوقت، وكثيراً ما يؤدي إلى مادة ليست بالنقاوة المرغوبة. زد على ذلك أن المادة الأولية لعملية تحضير خاصة، يمكن أن تكون المنتج الذي حصل عليه بصعوبة من تحضيرات سابقة، أو حتى من سلسلة من العمليات السابقة، ومن ثم يقوم المرء بتحويله كلياً، ما أمكن، إلى المركب المرغوب.

وعلى المستوى الصناعي، إذا لم يكن بالإمكان عزل مركب ما من مادة متوافرة في الطبيعة، فإنه يحضر مع عدد من المركبات ذات الصلة عبر تفاعلات قليلة الكلفة. أما في المختبر، فينتقى التفاعل الذي يؤدي إلى مركب وحيد بمردود عال حيثما أمكن ذلك.

أمر يستحق الاهتمام أن نعمل في الصناعة مراراً خارج الخطة ونصمم أجهزة يمكن أن تستخدم لتحضير مركب واحد فقط من الطائفة الكيميائية.

أما في المختبر، فإن الكيميائي نادراً ما يهتم في تحضير المركب نفسه مراراً وتكراراً، وعليه أن يستخدم أساليب قابلة للتطبيق على العديد أو على جميع أفراد طائفة خاصة.

يركز اهتمامنا، في دراستنا للكيمياء العضوية، على التحضيرات المخبرية المتقدمة أكثر من تركيزنا على دراسة طرائق صناعية محددة. يمكننا ونحن ندرك ذلك أن نستعمل أمثلة على ذلك تحضير مركبات لا يمكن تحضيرها فعلاً بالطريقة المطروحة وذلك بغية التبسيط.

يمكننا أن نناقش تحضير الإيتان بوساطة هدرجة الإيتيلين، حتى مع أنه يمكننا شراء كل الإيتان الذي نحتاجه من صناعة النفط.

غير أنه عندما نعلم كيفية تحويل الإيتيلين إلى إيتان، فإننا نعلم كذلك، إذا اقتضت الضرورة تحويل 2-ميتيل-1-هكسن، إلى 2-ميتيل الهكسان، أو الكوليسترول إلى كوليستانول، أو كيفية تحويل زيت بذور القطن إلى سمن نباتي (مارغرين).

15.3 التحضير Preparation

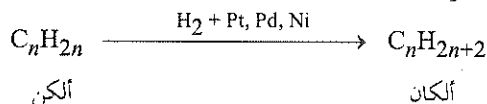
يمكن الحصول على الألكانات الأصغر، من الميتان وحتى نظامي البنتان وإيزو البنتان، بشكل نقي، من التقطير التجزيئي للنفط أو الغاز الطبيعي علماً بأن نيو البنتان لا يتشكل طبيعياً. يغدو عدد المماكبات كبيراً، لكل الأقران التي تلي البنتان، وتغدو الفروقات في نقاط الغليان صغيرة جداً بحيث يصبح، من الصعوبة عزل مركب مفرد نقي ولذلك يجب تحضير هذه الألكانات بإحدى الطرق الموصوفة فيما يلي.

يستعمل في بعض هذه المعادلات الرمز (R) لتمثيل أي زمرة ألكيل. يساعد هذا الأسلوب في اختصار التفاعلات التي هي من نوعية واحدة ضمن الطائفة بأكلمها، وبالتأكيد على التشابه الأساسي بين مختلف الأفراد.

يجب علينا، مع ذلك، عند كتابة هذه المعادلات المعممة، ألا ننسى نقطة هامة أنه يمكن أن يكون لمعادلة تتضمن RCl (وتمثل تفاعلاً معيناً) معنى فقط عندما يُجرى التفاعل في المختبر مستخدمين مركباً حقيقياً مثل كلوريد الميتيل أو كلوريد ثالثي البوتيل، وعلى الرغم من أن هذا نوعي لهاليدات الألكيل، فإن تفاعلاً يمكن أن يختلف عن آخر اختلافًا واسعاً في السرعة أو المردود تبعاً لزمرة الألكيل المعنية فعلاً. ويمكن أن نستخدم شروطاً تفاعلية مختلفة تماماً من أجل كلوريد الميتيل كما هي من أجل كلوريد ثالثي البوتيل؛ وفي حالة حديدية، يمكن لتفاعل أن يجري بشكل حسن من أجل كلوريد الميتيل، أن يجري ببطء شديد. (وأن يؤدي إلى العديد من المنتجات الجانبية) بحيث يغدو عديم النفع، من أجل كلوريد ثالثي البوتيل.

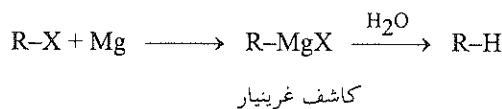
تحضير الألكانات

1. هدرجة الألكانات. نوقشت في الفقرة 3.9.

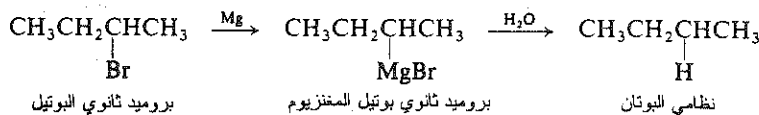


2. إرجاع هاليدات الألكيل.

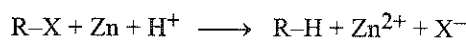
(أ) حلمهة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرة 16.3.



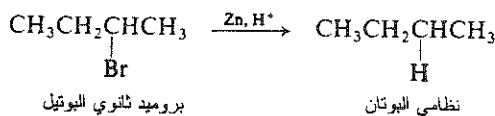
مثال:



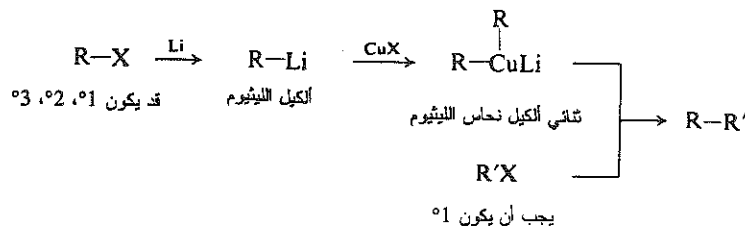
(ب) الإرجاع بمعدن وحمض. نوقش في الفقرة 15.3.



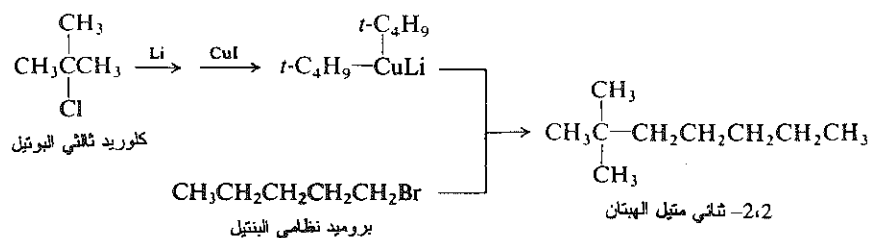
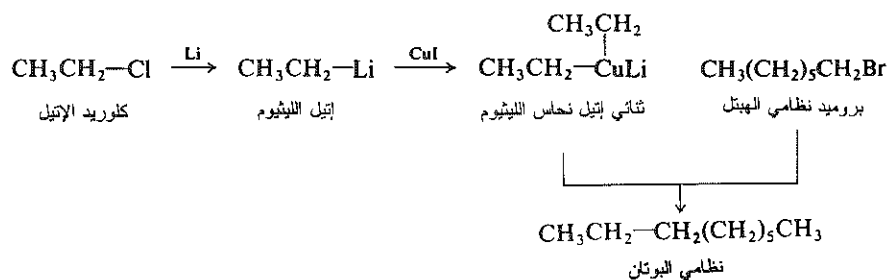
مثال:



3. تراوج هاليدات الألكيل مع مركبات عضوية معدنية. نوقشت في الفقرة 17.3.



مثال:



تعد هدرجة الألكينات الطريقة الأكثر أهمية من بين هذه الطرائق. عندما ترج كمية من ألكن، بحضور كمية صغيرة من حفاز، في أنبوب، تحت ضغط خفيف من الهيدروجين، فإن الألكن يتحول بلطف إلى ألكان له نفس الهيكل الكربوني، وبمردود كمي. الطريقة محددة فقط بإمكانية توفر الألكن المناسب.

وهذا ليس تحديداً جديداً تماماً؛ كما سنرى في الفقرة (12.8)، إذ يمكن أن تحضر الألكينات مباشرة من الأغوال بشكل رئيس، التي يمكن بدورها أن تحضر مباشرة (الفقرة 10.6) بأشكال وحجوم واسعة الاختلاف.

تتضمن عملية إرجاع هالوجين ألكيل، سواءً عبر كاشف «غرينيار» أو مباشرة باستخدام حمض ومعدن ببساطة إحلال هيدروجين مكان ذرة الهالوجين ويبقى الهيكل الكربوني دون مساس.

تمتاز هذه الطريقة بقابلية التطبيق نفسها التي لسابقتها، حيث أن هاليدات الألكيل، مثل الألكينات، تحضر عموماً من الأغوال.

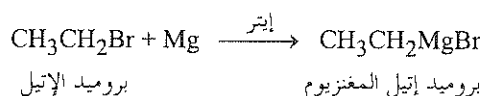
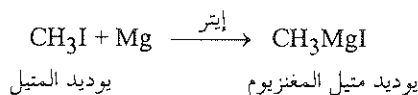
ومع إمكانية استخدام طرائق أخرى، يحتمل أن تكون هدرجة الألكينات هي المفضلة بسبب بساطتها وارتفاع مردودها.

يعتبر تزاوج هاليدات الألكيل مع مركبات عضوية معدنية الوحيد من بين هذه الطرائق، التي تؤدي إلى تشكل روابط كربون-كربون جديدة، وبالتالي إلى زيادة كبر الهيكل الكربوني.

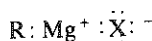
16.3 كاشف غرينيار: مركب عضوي معدني

The Grignard reagent: an organometallic compound

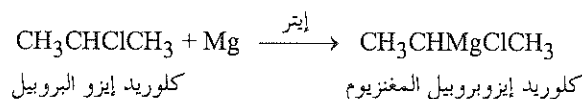
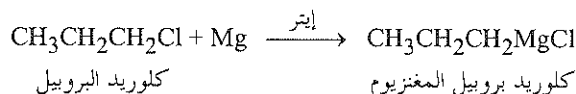
عندما يضاف، ببطء، محلول أحد هاليدات الألكيل في الإيتر الإيثيلي الجاف (C₂H₅)₂O، إلى المغنزيوم المعدني، مع التحريك، فإن تفاعلاً عنيفاً يحدث: يغدو المحلول ضبابياً ويبدأ بالغليان، ويختفي معدن المغنزيوم بالتدريج. يسمى المحلول الناتج «كاشف غرينيار». تيمناً بفيكتور غرينيار (V. Grignard) من جامعة «ليون» الذي حاز على جائزة نوبل في العام (1912) على اكتشافه هذا. إنه أحد أكثر الكواشف، المعروفة في الكيمياء العضوية، تنوعاً وفائدة.



يملك كاشف غرينيار الصيغة العامة (RMgX)، وله تسمية عامة هي هاليد ألكيل المغنزيوم. إن الرابطة كربون - مغنزيوم تشاركية إلا أنها عالية القطبية لأن الكربون يسحب الإلكترونات من المغنزيوم الكهربي، وتكون الرابطة مغنزيوم - هالوجين، أساساً، أيونية.



وبما أن المغنزيوم يصبح مرتبطاً مع الكربون الذي كان يحمل الهالوجين سابقاً، فإن زمرة الألكيل تبقى دون مساس أثناء عملية تحضير الكاشف. وهكذا يعطي كلوريد البروبيل كلوريد نظامي بروبييل المغنزيوم، ويعطى كلوريد إيزو البروبيل كلوريد إيزو بروبييل المغنزيوم.



يعد كاشف غرينيار أفضل كاشف معروف من صنف عريض من المركبات المسماة بالمركبات العضوية المعدنية حيث يرتبط فيها الكربون بمعدن مثل الليثيوم أو البوتاسيوم أو الصوديوم أو الزنك أو الزئبق أو الرصاص أو الثاليوم - وعموماً أي معدن معروف.

لكل نوع من المركبات العضوية المعدنية، بالطبع، صفاته الخاصة، وله كذلك استعملاته المتعلقة بذلك. ولكن، مهما يكن المعدن، فإنه أقل كهربية من الكربون، وتكون الرابطة كربون - معدن مثل التي في كاشف غرينيار - عالية القطبية ومع ذلك، ليست الزمر العضوية كربانيوناً بكل ما تعنيه كلمة كربانيون من معنى أي الأنيون الذي يحمل فيه

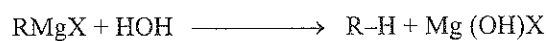
الكربون شحنة سالبة (الفقرة 18.8)، ومع ذلك فإنه يمكن اعتبارها بصورة محسوسة لها خاصية الكربانيون. وكما سنرى فإن المركبات العضوية المعدنية تمتاز بفائدة عظيمة تعود إلى خاصية مشتركة فيما بينها وهي أنه يمكنها أن تعمل مصدراً لانتقال كربون مع إلكتروناته مباشرة.



كاشف غرينيار مركب عالي الفعالية. فهو يتفاعل مع العديد من المركبات اللاعضوية، بما فيها الماء وثنائي أكسيد الكربون والأكسجين ومع أغلب أنواع المركبات العضوية؛ ويوفر التفاعل، في كثير من هذه الحالات، السبيل الأفضل لصنع صنف خاص من المركبات العضوية.

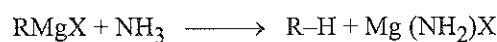
إن التفاعل مع الماء لإعطاء ألكان، سلوكٌ نوعي لكاشف غرينيار وللكتير من المركبات العضوية المعدنية الأكثر فعالية تجاه الحموض.

وبالنظر لخاصية زمرة الألكيل، الكربانيونية، يمكننا أن نعد كاشف غرينيار ملح مغنزيوم RMgX، للحمض الضعيف جداً R-H.

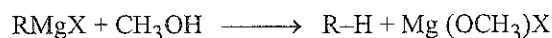


الحمض الأقوى الحمض الأضعف

ويكون التفاعل، ببساطة، عبارة عن طرد الحمض الضعيف (R-H) من ملحه، بواسطة الحمض الأقوى (HOH). وهكذا فإن الألكان عبارة عن حمض ضعيف يجري طرده من كاشف غرينيار بفعل مركبات يمكن النظر إليها عادة على أنها حموضٌ ضعيفة جداً، أو يحتمل ألا تكون حموضاً البتة ويعد أي مركب يحوي هيدروجيناً مرتبطاً بأكسجين أو تروجين، أكثر حموضاً إلى درجة كبيرة جداً من الألكان، ولذلك فهو يستطيع تفكيك كاشف غرينيسار، نذكر من هذه المركبات على سبيل المثال النشادر أو الكحول المتيلي.



الحمض الأقوى الحمض الأضعف



الحمض الأقوى الحمض الأضعف

هناك حمض أفضل من آخر لتحضير الألكان، ولذلك نختار طبعاً أكثر الحموض توفراً وملاءمة وهو الماء.

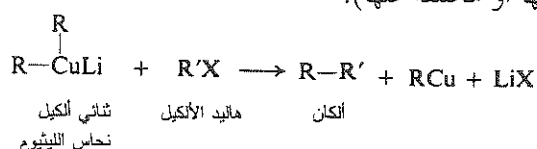
مسألة 9.3 (أ) أي ألكان تتوقع الحصول عليه من تأثير الماء على كلوريد نظامي بروبييل المغنزيوم؟ (ب) على كلوريد إيزوبروبييل المغنزيوم؟ (ج) أحب على (أ) و(ب) من أجل تأثير أكسيد الديتيريوم (D₂O) الماء الثقيل.

مسألة 10.3 ما هو عدد مركبات بروميد الألكيل التي يمكن أن تنتج من تأثير الماء على كاشف غرينيسار الناتج من: (أ) نظامي البنتان (ب) 2-متيل البوتان (ج) 2،3-ثنائي متيل البوتان (د) نيو البنتان؟ ارسم البنى الموافقة في كل حالة.

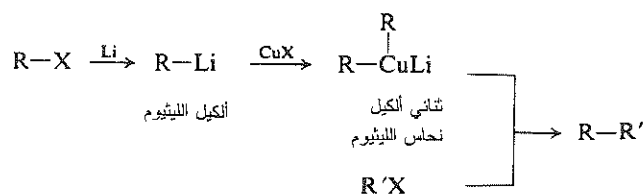
17.3 تزواج هاليدات الألكيل مع المركبات العضوية المعدنية

Coupling of alkyl halides with organometallic compounds

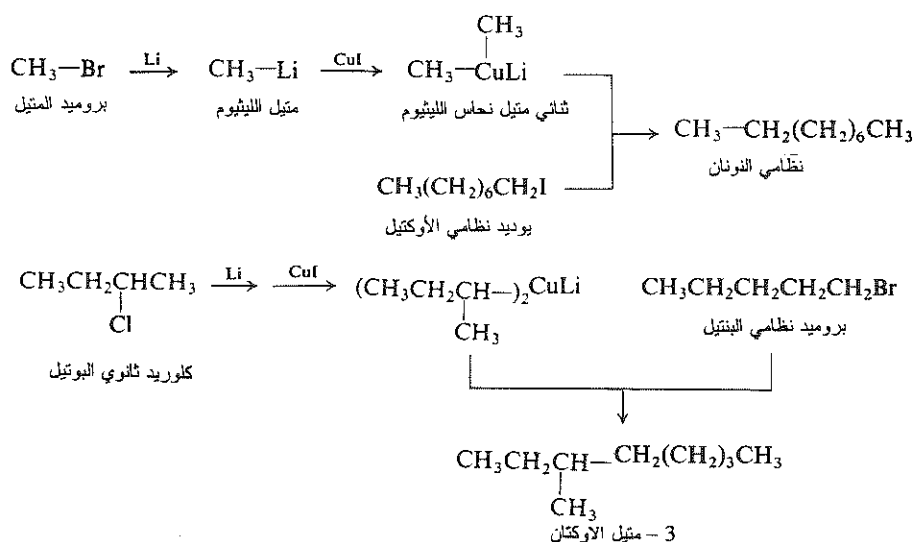
بغية تشكيل ألكان ذي عدد ذرات كربون أكبر مما في المركبات الأولية يجب تشكيل روابط كربون - كربون، وبشكل مباشر عن طريق ربط زمرتي ألكيل ببعضهما البعض. أفضل طريقة لتحقيق هذا هي عبر الاضطناع الذي طوره خلال الستينات، ي.م. كوري وهيربرت هاوس اللذان عملا بشكل منفصل في جامعة هارفرد وفي معهد ماساشوستس التكنولوجي. يجري التضاعف في التفاعل بين ثنائي ألكيل نحاس الليثيوم R_2CuLi . وهاليد ألكيل، $R'X$. (R' تمثل زمرة ألكيل قد تكون الزمرة R نفسها أو مختلفة عنها).



يحضر ألكيل الليثيوم RLi من هاليد ألكيل RX وبطريقة تحضير كاشف غرينيار نفسها. ويضاف إليه هالوجين النحاس، CuX ، وفي النهاية يضاف هالوجين الألكيل الثاني $R'X$. المحصلة النهائية هي أن الألكان يحضر من هاليد الألكيل $R'X$ و RX .



وللحصول على مردود جيد يجب أن يكون $R'X$ ، هاليد أولي؛ بينما يمكن أن تكون زمرة الألكيل في المركب العضوي المعدني، أولية أو ثانوية أو ثالثة. نذكر على سبيل المثال:



يعد اختيار الكاشف العضوي المعدني على جانب كبير من الأهمية. تتزاوج كواشف غرينيار أو المركبات العضوية الليثيومية مثلاً فقط مع بعض هاليدات الألكيل الفعالة غير المألوفة. تتزاوج مركبات الصوديوم العضوية، إلا أنها نشيطة جداً بحيث تتزاوج فور تشكيلها، مع هاليد الألكيل الأم؛ لذا يكون تفاعل الصوديوم مع هاليدات الألكيل محدوداً (تفاعل فورتر Wurtz) بحيث يؤدي إلى تحضير ألكانات متناظرة R-R.

أما مركبات النحاس العضوية فقد عرفت منذ وقت طويل بأنها جيدة، خاصة في تشكيل الروابط كربون - كربون، إلا أنها غير مستقرة. ولذلك فهي تحضر أنياً في المحلول من مركب ليثيوم عضوي فترتبط معه، بعد ذلك، مشكلة هذه المركبات العضوية المعدنية المستقرة نسبياً. وهي توجد على شكل تجمع معقد، لكن يعتقد أنها توافق، بشكل تقريبي، الصيغة $R_2Cu^-Li^+$. والأنيون، هنا، مثال على معقد (ate) الذي هو الشطر السالب لمعقد الأونيوم (أمونيوم، أو كسونيوم).

وعلى الرغم من أن الآلية غير مفهومة إلا أن هذا واضح جداً إذ تنتقل زمرة الألكيل R من النحاس، آخذة شفعاً الكترولونياً معها، ثم ترتبط مع زمرة الألكيل R'، في مكان أيون الهاليد (استبدال نيكليوفيلي أليفاتي، الفقرة 7.5).

مسألة 11.3 (أ) اشرح طريقتين معقولتين لتحضير 2-مethyl البنزان من مركبات ذات ثلاث ذرات كربون.
(ب) أيهما يمكن أن يستخدم، واقعياً؟ ولماذا؟

18.3 التفاعلات Reactions

ترجع الألكانات، بعض الأحيان، إلى التسمية القديمة «برافينات». وقد أعطي هذا الاسم (الذي يعني في اللاتينية عدم الألفة الكافية parum affinis) لوصف ما يبدو من فعالية منخفضة لهذه الهيدروكربونات. إلا أن الفعالية تتعلق باختيار الكاشف. فإذا كانت الألكانات حاملة تجاه حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريت، فإنها تتفاعل مباشرة مع حمض مثل $(HF-SbF_5)$ و (FSO_3H-SbF_5) «الحمض السحري» مؤدية إلى نواتج متعددة. وإذا كانت الألكانات حاملة تجاه عوامل الأكسدة، مثل برمنغنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات الصوديوم، فإن أغلب هذا الفصل قد كُرس لأكسدتها بالهالوجينات. تتغذى بعض الحمائر على الألكانات مكونة بروتينات - إنه بالتأكيد تفاعل كيميائي.

وهذا يشبه ما فعله البروفيسور م.س. كاراش عندما وضع الغاز الطبيعي والهواء وعود ثقاب مشتعل آخذاً في حسبانته حمل مكونات المزيج.

تبقى الفعالية، في حدود المقارنة، محدودة. فالحمض السحري، بعد كل شيء، هو أحد أقوى الحموض المعروفة؛ والهالجنة تتطلب تسخيناً أو ضوءاً؛ والاحتراق يحتاج شعله أو شرارة كي يبدأ. تشكل تفاعلات الجذور الحرة، أغلب كيمياء الألكانات، وهي تجري في شروط قاسية، وتؤدي، عادةً، إلى مزيج من المنتجات.

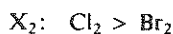
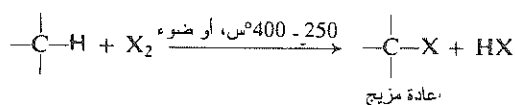
يحتاج الأمر إلى دققة فعالة (نشيطة) وهي نموذجياً ذرة أو جذر حر كي تبدأ الهجوم على الألكان. إن توليد هذه

الدقيقة الفعالة هو الذي يتطلب الشروط القاسية وهي تفكيك جزئي الهالوجين إلى ذرتين، مثلاً، أو حتى تفكيك جزئي الألكان نفسه كما في التحلل الحراري.

تلتقط الدقيقة الفعالة عند هجومها هيدروجيناً من الألكان، ويتحول الألكان نفسه إلى دقيقة فعالة تتابع المراحل المتوالية من التفاعل أي تبدأ السلسلة. غير أن جزئي الألكان يملك عدة ذرات هيدروجين، ويتعلق المنتج المعين الذي يحتمل الحصول عليه، بأي هيدروجين يجري انتزاعه. ومع هذا، تبدي الدقيقة المهاجمة بعض الانتقاء، فهي تستطيع انتزاع هيدروجين من أي قسم من الجزئي، وهكذا تؤدي إلى تشكيل العديد من المنتجات المتماكية.

تفاعلات الألكانات

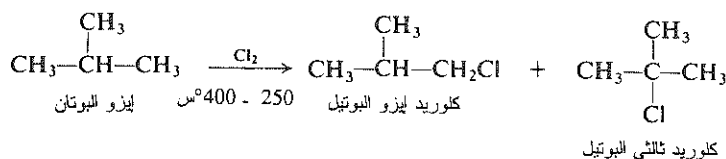
1. الهلجنة. نوقشت في الفقرات 19.3 - 22.3.



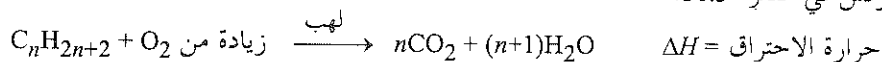
التفاعلية



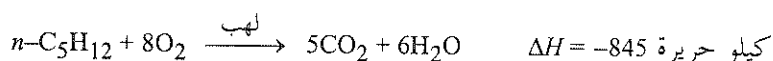
مثال:



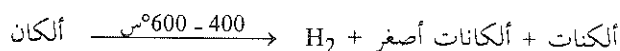
2. الاحتراق. نوقش في الفقرة 30.3.



مثال:



3. التحلل الحراري (التكسير). نوقش في الفقرة 32.3.



مع أو بدون حفاز

19.3 الهلجنة Halogenation

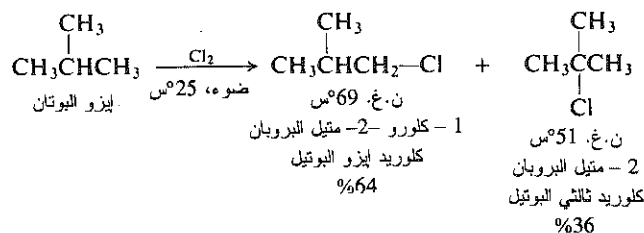
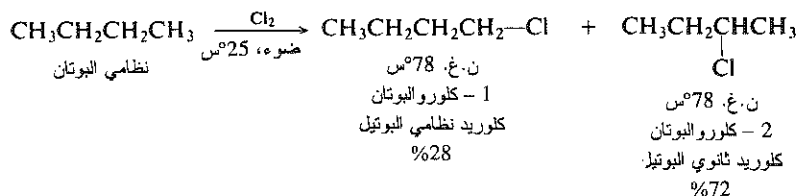
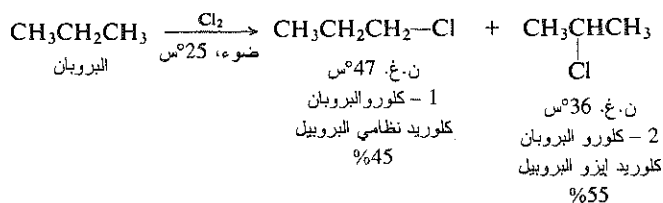
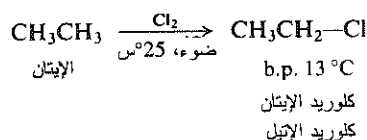
كما هو متوقع، فإن هلجنة الألكانات العليا، أساساً، تشبه هلجنة الميثان نفسه غير أنها تتعقد بسبب تشكل مزيج من المماكبات.

يحول الكلور أو البروم، الألكانات، بتأثير الأشعة فوق البنفسجية، أو في الدرجة 250 - 400°س، إلى كلوريدات

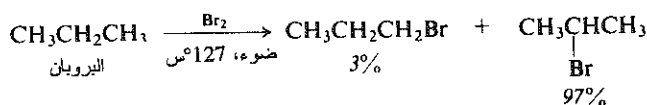
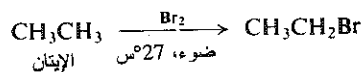
الألكانات أو بروميدات الألكانات؛ وتشكل في الوقت نفسه كمية مكافئة من كلوريد الهيدروجين أو بروميد الهيدروجين ويعطي الفلور، كما وجد حديثاً، إذا مدد المزيج بغاز حامل وإذا جرى التخلص من الحرارة الناتجة، نتائج مماثلة، وكما في حالة الميثان، فالبودرة لا تحصل البتة.

ويمكن الحصول من ألكان واحد على أي من المماكبات العديدة التي يمكن تشكيلها، وذلك تبعاً لذرة الهيدروجين المزاحة فالإيثان يؤدي، فقط، إلى هالو إيثان واحد، ويؤدي كل من البروبان ونظامي البوتان وإيزو البوتان إلى شفع من المماكبات؛ ويمكن أن يؤدي نظامي البنتان إلى ثلاثة مماكبات، أما إيزو البنتان فيمكن أن يؤدي إلى أربعة مماكبات. وقد أظهرت التجربة أن هلعنة ألكان ما تؤدي إلى مزيج من جميع المنتجات المتماكبة الممكنة، وهذا يدل على أن جميع ذرات الهيدروجين قابلة للاستبدال.

نجد في تفاعل الكلورة مثلاً أن:

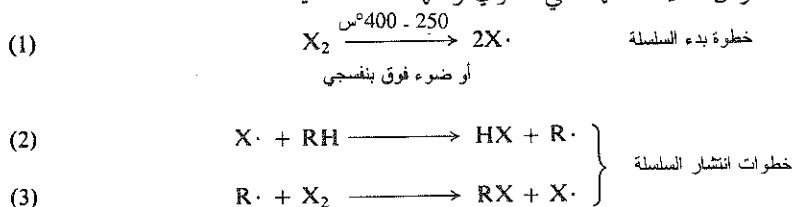


وتعطي البرومة المشتقات البرومية الموافقة ولكن بنسبٍ مختلفة:



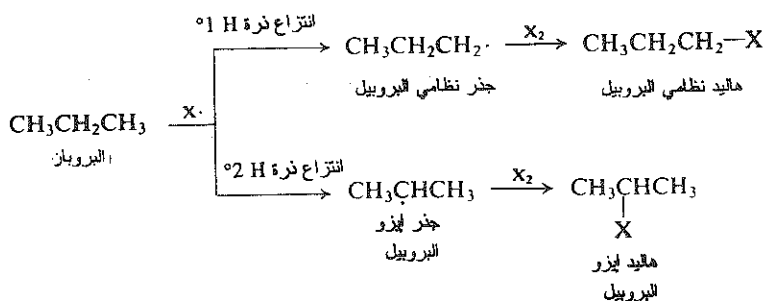
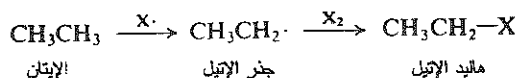
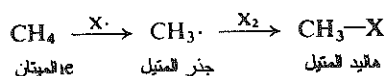
20.3 آلية الهلجنة Mechanism of halogenation

تجري هلجنة الألكانات وفق الآلية نفسها التي تجري وفقها هلجنة الميثان:



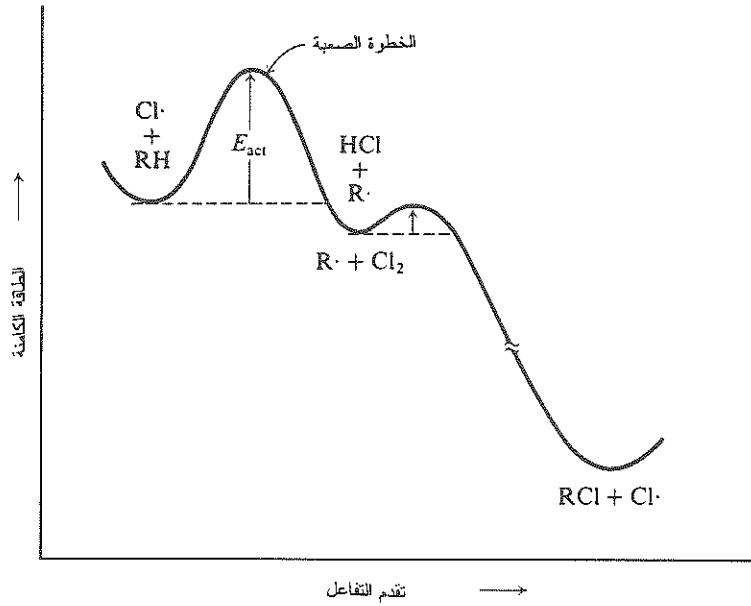
(13) ثم (2)، (3)، (2)، (3)، (3).... الخ، حتى أخيراً تنتهي السلسلة (الفقرة 13.2). then (2), (3), (3), (2), (3), (3).... الخ، حتى أخيراً تنتهي السلسلة (الفقرة 13.2).

تنتزع ذرة هالوجين، هيدروجيناً من الألكان (RH) مشكلة جذراً ألكيلاً (R·) وينتزع هذا الجذر بدوره ذرة هالوجين من جزيء هالوجين منتجاً هاليد الألكيل (RX). يتوقف هاليد الألكيل الناتج على جذر الألكيل المتشكل قبلاً.



ويتعلق هذا، بدوره، بالألكان الذي تنتزع منه ذرة هيدروجين، فمثلاً، نحصل على هاليد نظامي البروبيل من جذر نظامي البروبيل، المتشكل من البروبان من نزع هيدروجين أولي منه؛ ونحصل على هاليد إيزو البروبيل من جذر إيزو البروبيل، المتشكل من نزع هيدروجين ثانوي منه.

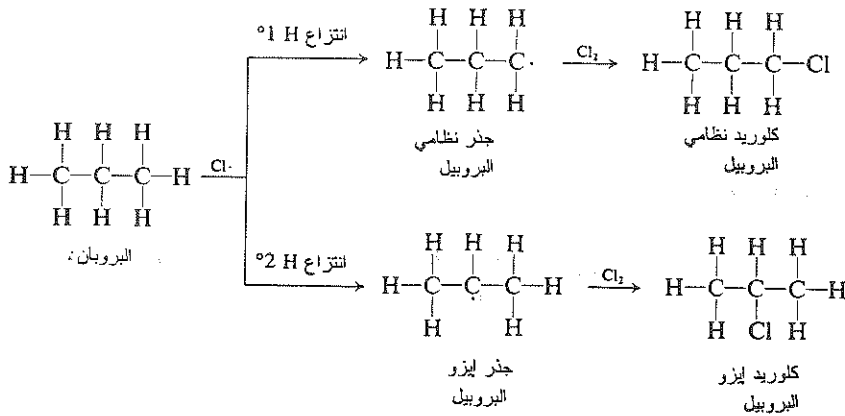
وتتعلق سرعة تشكل هاليد الألكيل بسرعة تشكل جذر الألكيل الموافق. وهنا كذلك، كان الحال مع الميثان (الفقرة 20.2)، تكون الخطوة (2)، من مرحلة الانتشار، أكثر صعوبة من الخطوة (3)، وعليه فهي تحكم السرعة الكلية للتفاعل. إن تشكل جذر الألكيل صعب، لكنه يتحول لحظة تشكله إلى هاليد الألكيل الموافق (انظر الشكل 11.3).



الشكل 11.3 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء سير التفاعل: كلورة ألكان. خطوة تشكل الجذر الحر، هي الخطوة المتحكممة في سرعة التفاعل.

21.3 توجيه الهلجنة Orientation of halogenation

لنعد إلى توجيه الهلجنة انطلاقاً من هذه الخلفية، أي لتفحص العوامل التي تعين الموقع في الجزيء، الذي يحتمل أن يحدث عنده التفاعل أكثر. إنها مسألة نواجهها مراراً وتكراراً، كلما ندرس مركباً يقدم أكثر من موقع فعال يمكن أن يهاجمه الكاشف. إنها مسألة هامة لأن التوجيه يحدد المركب الذي نحصل عليه. ندرس مثلاً على ذلك كلورة البروبان. تتعلق نسبة كلوريد نظامي البروبيل وكلوريد إيزو البروبيل المتكون، بنسبة سرعتي تشكل جذري، نظامي البروبيل وإيزو البروبيل، فإذا قلنا أن جذور إيزو البروبيل تتشكل بسرعة أكبر، سيتشكل عندها كلوريد إيزو البروبيل بسرعة أكبر ويشكل بذلك الجزء الأكبر من المنتج. وكما نرى فإن جذور نظامي البروبيل تتشكل نتيجة انتزاع هيدروجينات أولية، وتتشكل جذور إيزو البروبيل نتيجة انتزاع هيدروجينات ثانوية.



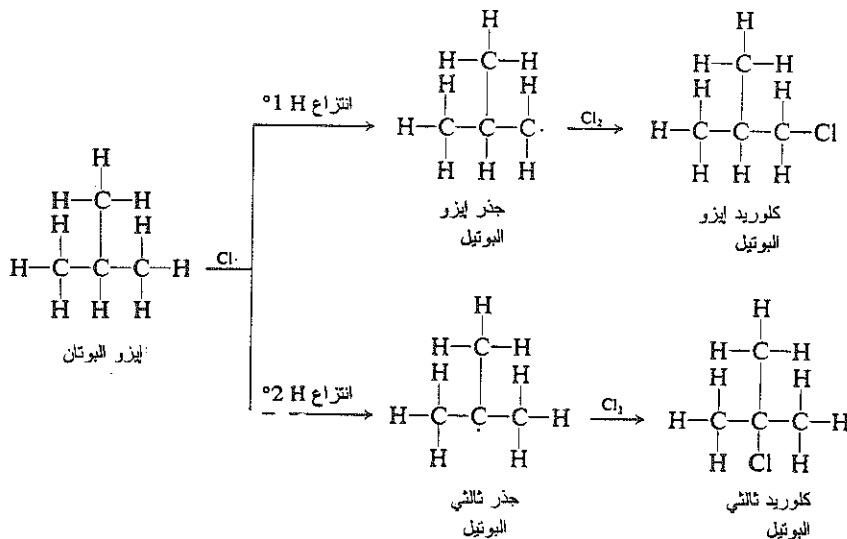
وهكذا يتحدد التوجيه بالسرع النسبية للتفاعلات المتنافسة. في هذه الحالة نقارن سرعة انتزاع الهيدروجينات الأولية مع سرعة انتزاع الهيدروجينات الثانوية. ما هي العوامل التي تحكم سرعتي هذين التفاعلين، وبأي من هذه العوامل يمكن للتفاعلين أن يختلفا؟
قبل كل شيء، هناك تواتر التصادم. وهذا يجب أن يكون هو نفسه من أجل التفاعلين، طالما أن كلاهما يتضمن تصادمات الدقائق نفسها: جزيء بروبان وذرة كلور.

وبعد ذلك هنالك عامل الاحتمال. فلنرى يجري انتزاع هيدروجين أولي، يجب على جزيء البروبان أن يكون موجهاً جيداً في لحظة التصادم بحيث تضرب ذرة الكلور هيدروجيناً أولياً. ولكي يُنتزع هيدروجين ثانوي، يجب على جزيء البروبان أن يكون موجهاً جيداً في لحظة التصادم بحيث تصطدم ذرة الكلور بهيدروجين ثانوي. وبما أنه يوجد ستة هيدروجينات أولية، واثنان ثانويان فقط في كل جزيء فإنه يجب علينا أن نتوقع أن يعمل عامل الاحتمال في مصلحة انتزاع هيدروجين أولي بنسبة (6:2 أو 3:1).

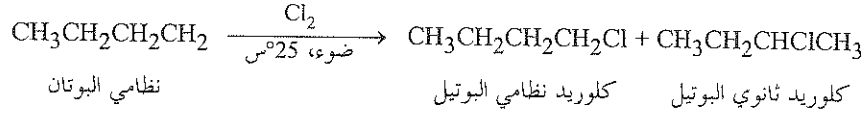
فإذا أخذنا في حسابنا التصادم وافترضنا حول عوامل الاحتمال فقط أمكننا أن نتنبأ أن تؤدي كلورة البروبان إلى كلوريد نظامي البروبيل وكلوريد إيزو البروبيل بنسبة (1:3). وكما هو مبين في (الفقرة 19.3) يتشكل المشتقان الكلوريديان بنسب متساوية تقريباً أي بنسبة (1:1) أو (3:3) تقريباً.

وتكون نسبة كلوريد إيزو البروبيل أكبر بثلاث مرات من المتوقع. من الواضح أن التصادمات مع الهيدروجين الثانوي تكون أنجح بثلاث مرات من تلك التي تحصل مع الهيدروجين الأولي. وإذا كانت افتراضاتنا حول عوامل الاحتمال صحيحة، فإن هذا يعني أن طاقة التنشيط (E_{act}) من أجل انتزاع هيدروجين ثانوي أقل من طاقة التنشيط اللازمة لانتزاع هيدروجين أولي.

تبرز كلورة إيزو البوتان مسألة مشابهة. في هذه الحالة، يؤدي انتزاع هيدروجين أولي إلى تشكيل كلوريد إيزو البوتيل، بينما يؤدي انتزاع الهيدروجين الثالثي الوحيد إلى تشكيل كلوريد ثالثي البوتيل. علينا، إذن، أن نتوقع تشجيع عامل الاحتمال لتشكيل كلوريد إيزو البوتيل بنسبة (1:9). تظهر النتائج التجريبية (في الفقرة 19.3) أن النسبة هي (1:2 أو 4.5:9).



من الواضح أن التصادمات مع الهيدروجين الثالثي تكون أكثر فائدة بثلاث مرات من تلك التي تحدث مع الهيدروجينات الأولية وهذا، بدوره، يعني أن (E_{act}) من أجل انتزاع هيدروجين ثالثي، تكون أقل من طاقة التنشيط اللازمة لانتزاع هيدروجين أولي، وهي، في الحقيقة، أقل من تلك التي تكون من أجل انتزاع هيدروجين ثانوي. ظهرت دراسة الكلورة لعدد كبير من الألكانات أن هذه هي نتائج نموذجية. وبعد الإقرار بأهمية الفروقات في عامل الاحتمال، فقد وجد أن سرعة انتزاع ذرات الهيدروجين تتبع، دائماً الترتيب التالي $3 < 2 < 1^\circ$. ففي درجة حرارة الغرفة، مثلاً، تكون السرعة النسبية من أجل ذرة هيدروجين هي 1.0:3.8:5.0. ونستطيع باستخدام هذه القيم أن نتوقع، تماماً، نسب مماكبات الكلورة من أجل ألكان معين، وعلى سبيل المثال:



$$\frac{\text{تفاعلية H}^\circ 1}{\text{تفاعلية H}^\circ 2} \times \frac{\text{عدد H}^\circ 1}{\text{عدد H}^\circ 2} = \frac{\text{كلوريد نظامي البوتيل}}{\text{كلوريد ثانوي البوتيل}}$$

$$\frac{1.0}{3.8} \times \frac{6}{4} =$$

$$\frac{\%28}{\%72} \quad \text{تكافئ} \quad \frac{6}{15.2} =$$

وبالرغم من هذه الفروق في الفعالية فإن الكلورة نادراً ما تؤدي إلى سيطرة كبيرة لأي مماكب لوحده. في كل ألكان تقريباً، كما في الأمثلة التي درسنا، تكون الهيدروجينات الأقل تفاعلية هي الأكثر عدداً وهي تعوض فعاليتها المنخفضة بعامل الاحتمال المرتفع، بدليل الحصول على كميات محسوسة من كل المماكبات المحتملة.

مسألة 13.3 تنبأ عن نسب المماكبات الناتجة من كلورة ما يلي، في درجة حرارة الغرفة: (أ) البروبان (ب) إيزو البوتان (ج) 2،3-ثنائي متيل البوتان (د) نظامي البنجان. (ملاحظة: هنالك ثلاثة مماكبات)؛ (هـ) إيزوالبنتان (و) 2،2،3-ثلاثي متيل البوتان (ز) 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان. اختبر حساباتك من أجل (أ) و(ب) بالمقارنة مع القيم المخبرية المعطاة في الفقرة 19.3.

لقد وجد ترتيب التفاعلية نفسه $3 < 2 < 1^\circ$ من أجل البرومة، لكن بنسب تفاعلية هائلة الكبر. فمثلاً تكون السرعة النسبية في الدرجة 127 $^\circ$ س من أجل كل ذرة هيدروجين هي 1:82:1600. تكون الفروق في التفاعلية هنا مميزة لدرجة أنها واسعة وأكثر ملاءمة في تقييم عوامل الاحتمال.

مسألة 14.3 أجب على المسألة (13.3) من أجل البرومة في الدرجة 127 $^\circ$ س.

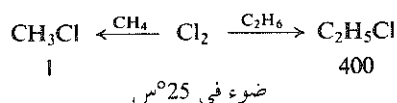
22.3 التفاعليات النسبية للألكانات تجاه الهلجنة

Relative reactivities of alkanes toward halogenation

إن أفضل سبيل لقياس التفاعليات النسبية لمركبات مختلفة تجاه الكاشف نفسه هو طريقة التنافس، طالما أن هذا يسمح بمقارنة كمية تماماً تحت شروط تفاعلية متطابقة.

وللمقارنة، نمزج كميتان متساويتا المولات، وتترك لتتفاعلا مع كمية محددة من كاشف خاص. وطالما أنه لا توجد كمية كافية من الكاشف للمركبين كليهما، فإن كلا منهما ينافس الآخر. تظهر تحاليل منتجات التفاعل أيهما قد استهلك من الكاشف أكثر، وبالتالي أيهما أكثر تفاعلية.

فمثلاً، إذا وضعت كميات متساوية المولات من الميثان والإيثان لتتفاعل مع كمية قليلة من الكلور، فإن كمية كلوريد الإيثيل المتشكلة تفوق (400) مرة كمية كلوريد الميثيل المتشكلة، وهذا يبين أن للإيثان تفاعلية أكبر بـ (400) مرة من الميثان. وعندما أخذ في الحسبان الأعداد النسبية للهيدروجينات من نوعي الجزيئات، وجدنا أن كل هيدروجين في الإيثان أكثر تفاعلية بـ (270) مرة تقريباً منه في الميثان.



مسألة 15.3 بسبب الفرق الكبير في التفاعلية بين الإيثان والميثان، استخدمت في تجارب المنافسة كمية تحوي من الميثان أكثر مما تحوي من الإيثان. فإذا كانت نسبة الميثان إلى الإيثان هي (1:10) ما هي نسبة كلوريد الإيثيل إلى كلوريد الميثيل، التي يمكن أن تتوقع الحصول عليها؟ ما هي الميزات العملية التي تتمتع بها هذه التجربة، مقارنة مع تلك التي تتضمن النسبة (1:1)؟

تتوافق النتائج الحاصلة من دراسات مشابهة لمركبات أخرى، مع التصميم البسيط التالي: تتعلق تفاعلية الهيدروجين، بشكل رئيسي، بصنفه وليس بالألكان الذي يرتبط به. فمثلاً، ينتزع أي هيدروجين أولي من البروبان بسهولة مماثلة تقريباً، لانتزاع أي هيدروجين أولي في إيزو البوتان أو نظامي البوتان؛ وينتزع أي هيدروجين ثانوي في البروبان بسهولة مماثلة، تقريباً لانتزاع أي هيدروجين ثانوي في نظامي البوتان أو نظامي البنتان، وهكذا..

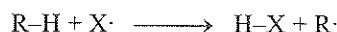
تكون ذرات الهيدروجين في الميثان، التي هي جميعها من الصنف نفسه، أقل تفاعلية حتى من ذرات هيدروجين أولية، كما أظهر سابقاً التنافس مع الإيثان.

مسألة 16.3 تؤدي كلورة مزيج متساوي المولات من الإيثان ونيو البنتان، إلى كلوريد نيو البنتيل وكلوريد الإيثيل بنسبة (1:2.3). كيف يمكن أن نقارن تفاعلية هيدروجين أولي في نيو البنتان مع تفاعلية هيدروجين أولي في الإيثان؟

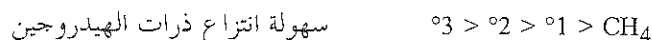
23.3 سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين. طاقة التنشيط

Ease of abstraction of hydrogen atoms. Energy of activation

عند هذه المرحلة، يمكننا إيجاز تأثير البنية على هلجنة الألكانات بالطريقة التالية: إن المرحلة المحتملة في الهلجنة هي مرحلة انتزاع هيدروجين بوساطة ذرة هالوجين:



تكون السهولة النسبية التي يجري وفقها انتزاع الأصناف المختلفة من ذرات الهيدروجين هي:



يطبق هذا التصنيف على (أ) مختلف الهيدروجينات الموجودة في ألكان واحد وبالتالي فهو يتحكم بتوجيه التفاعل، (ب) على الهيدروجينات الموجودة في ألكانات مختلفة وبالتالي فهو يتحكم في تفاعليتها النسبية. استنتجنا، فيما سبق، أن الاختلافات في سهولة الانتزاع - مثل أغلب الاختلافات في السرعة بين التفاعلات ذات العلاقة - من المحتمل أن تعزى إلى الاختلافات في E_{act} (الفقرة 19.2).

لقد قيست قيم (E_{act}) الواردة في الجدول (5.3) بوساطة دراسة الهلجنة عند عدد من درجات الحرارة (الفقرة 18.2).

وفي توافق مع استنتاجاتنا التجريبية فإن التزايد في سرعة تفاعل على طول السلسلة، متيل، °1، °2، °3 يكون موازياً للتناقص في (E_{act}). وتكون الفروقات في (E_{act}) في الكلورة كما هي الاختلافات في السرعة، صغيرة؛ أما في البرومة فتكون الفروقات من النوعين كبيرة.

الجدول 5.3 : طاقات التنشيط كيلو حريرة/مول

R-H + X· → R· + H-X		
R	X=Cl	X=Br
CH ₃	4	18
°1	1	13
°2	0.5	10
°3	0.1	7.5

رأينا (في الفقرة 18.2) أنه كلما كانت طاقة التنشيط E_{act} لتفاعل، أكبر، كلما كانت الزيادة في السرعة الناتجة عن رفع درجة الحرارة أكبر. لقد وجدنا تماماً أن الفروقات في سرعة انتزاع هيدروجينات أولية، ثانوية، أو ثالثة، تعزى إلى فروقات في طاقة التنشيط (E_{act}).

ولذلك يمكن أن نتنبأ بأن رفع درجة الحرارة يجب أن يسرع انتزاع الهيدروجينات الأولية (مع E_{act} الأكبر) أكثر، وانتزاع الهيدروجينات الثالثة (مع E_{act} الأصغر) أقل؛ إذن يجب على أصناف الهيدروجينات الثلاثة إظهار التفاعلية نفسها تقريباً.

وهكذا فقد لوحظ أن مثل هذه التسوية تتأثر كلما ازدادت درجة الحرارة، وهكذا فإن السرعة النسبية بالنسبة لذرة هيدروجين ما تتغير من (1.0:3.8:5.0) إلى (1:1:1). ففي درجات الحرارة العالية، يملك كل تصادم طاقة كافية لانتزاع

حتى هيدروجينات أولية.

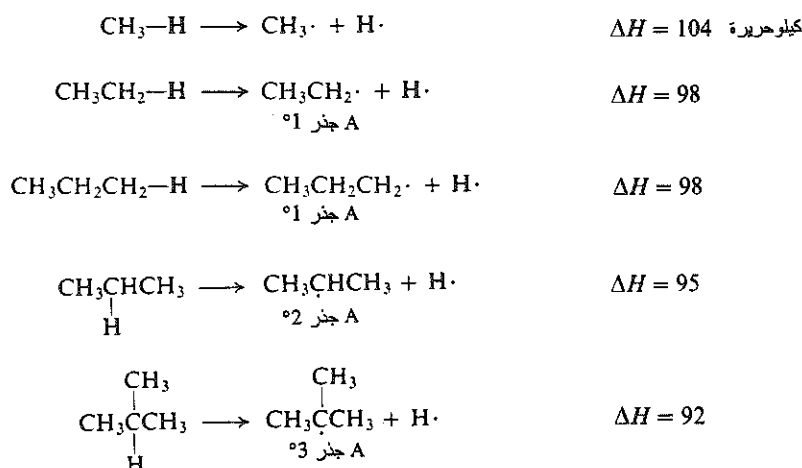
وعموماً كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما أصبح كاشف ما أقل انتقائية لموضع هجومه؛ وبالعكس، كلما أصبحت درجة الحرارة أخفض، كلما أصبح الكاشف أكثر انتقائية.

كيف يمكننا تعليل تأثير البنية بسهولة انتزاع ذرات الهيدروجين؟ وبما أن المسألة تتعلق بطاقة التنشيط E_{act} فإنه يجب أن يبحث عن جوابنا كالعادة في الحالة الانتقالية.

ولتحقيق هذا، مع ذلك، يجب أن نحول تركيزنا عن ذرات الهيدروجين المنتزعة إلى الجذور المتشكلة.

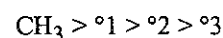
24.3 استقرار الجذور الحرة Stability of free radicals

نجد في الجدول 2.1 طاقات التفارق المتجانس للروابط التي تربط ذرات الهيدروجين إلى عدد من الزمر. إنها قيم لما يلي من التفاعلات:



إن طاقة التفارق هذه بالتعريف هي كمية الطاقة الواجب تقديمها لتحويل جزيء ألكان إلى جذور وذرات هيدروجين.

وكما نستطيع أن نرى، فإن كمية الطاقة اللازمة لتشكيل مختلف أصناف الجذور تتناقص وفق الترتيب:



إذا تطلب تشكل جذر ما طاقة أقل مما يتطلبه جذر آخر، فهذا يعني أنه يحتوي على طاقة أقل من الآخر، وبكلمات أخرى، فإنه يكون الجذر الأكثر استقراراً (انظر الشكل 12.3) (يجب التأكيد على أن المقارنة تجري مع الألكان الذي يتشكل منه الجذر المعني).

وإذا كانت سهولة تجريد ذرات الهيدروجين وفق الترتيب $^3 > ^2 > ^1 > \text{CH}_4$ تكون إذن سهولة تشكل الجذور الحرة وفق الترتيب نفسه:



إذا رتبنا الجذور الحرة تبعاً لسهولة تشكلها، نكون قد رتبناها في الوقت نفسه تبعاً لاستقراريتها «فالجذر الأكثر استقراراً هو الجذر الأكثر سهولة في تشكله».

وهذا تعميم عظيم الفائدة. «يبدو أن استقرارية الجذر هي التي تحكم التفاعلية والتوجيه في العديد من التفاعلات حيث الجذور الحرة تتشكل».

إن إضافة ذرات البروم إلى الألكينات (الفقرة 22.9)، مثلاً، عبارة عن تفاعل من نوع مختلف تماماً، عن الذي ندرسه الآن؛ فهنا تكون التفاعلية والتوجيه محكومتان باستقرارية الجذر. (وحتى في هذه الحالات حيث تسيطر عوامل أخرى مثل المنع الفراغي والأفعال القطبية ولذلك فإن من المناسب استعمال استقرارية الجذور نقطة انطلاق).

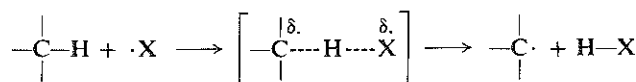
26.3 الحالة الانتقالية للهجنة Transition state for halogenation

هل من المنطقي، أن يكون الجذر الأكثر استقراراً هو الأسهل تشكلاً؟

لقد رأينا فيما سبق أن الفروقات في التفاعلية تجاه ذرات الهالوجين، تعزى، بشكل رئيس، إلى فروقات في طاقة التنشيط (E_{act}): يوافق الجذر الأكثر استقراراً، طاقة التنشيط الأخفض اللازمة لتشكله ويعني هذا بدوره أنه بقدر ما يكون الجذر أكثر استقراراً بقدر ما تكون الحالة الانتقالية المؤدية إلى تشكله أكثر استقراراً. لقد قيس استقرارهما فوجد أنهما كما يجب أن يكونا تجاه المعيار نفسه أي المتفاعلات. (تذكر أن: E_{act} هي فرق الطاقة بين المتفاعلات والحالة الانتقالية).

أظهرت اختبارات الحالة الانتقالية أن هذا تماماً هو الذي يمكننا توقعه. وكما رأينا قبلاً (الفقرة 23.2)، تتشكل الرابطة هيدروجين - هالوجين جزئياً وتتحطم الرابطة كربون - هيدروجين جزئياً. وبالقدر الذي تتحطم فيه الرابطة فإن زمرة الألكيل تكتسب صفة الجذر الحر الذي ستكونه.

«إن العوامل التي تميل إلى تثبيت الجذر الحر، تميل إلى تثبيت الجذر الحر الأولي في الحالة الانتقالية».

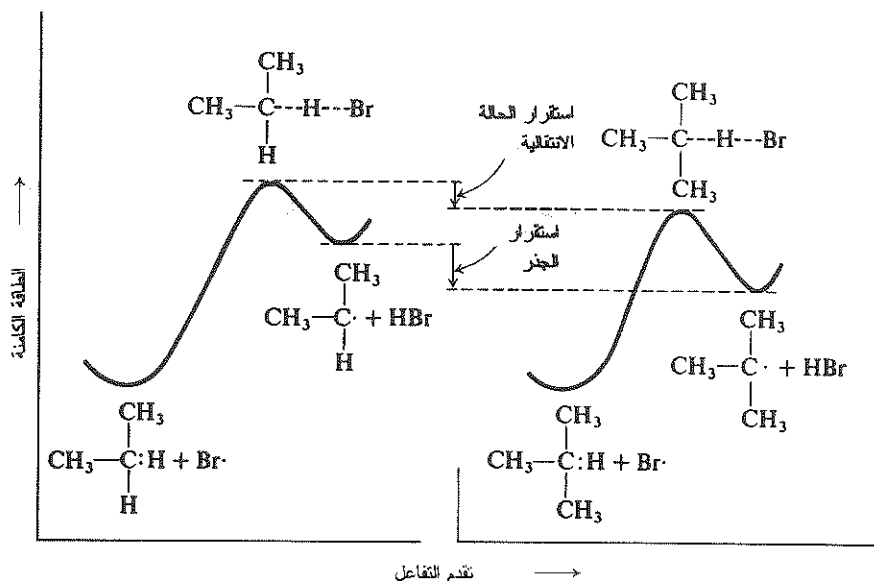


المتفاعلات
هالوجين يملك
الكثرون إضافي

الحالة الانتقالية
كربون مكتسب سمة
الجذر الحر

المنتجات
كربون يملك
الكثرون إضافي

رأينا أن استقرارات الجذور الحرة تتبع الترتيب التالي؛ $^3 > ^2 > ^1 > \text{CH}_3 \cdot$. تجعل بعض العوامل (عدم توازن الإلكترون المفرد، الفقرة 11.11) فرق الطاقة الموجود بين إيزو البوتان وجذر ثالثي البوتيل، مثلاً، أصغر من الفرق بين البروبان وجذر إيزو البروبيل. من غير المعقول أن يجعل العامل نفسه سبباً لفرق الطاقة بين إيزو البوتان وطلية جذر ثالثي البوتيل في الحالة الانتقالية، أصغر من فرق الطاقة بين البروبان وطلية جذر إيزو البروبيل في الحالة الانتقالية (الشكل 13.3).



الشكل 13.3 : التفاعلية والبنية الجزيئية: استبدال جذري حر. يوازي استقرار الجذر الحر استقرار الحالة الانتقالية: يتشكل الجذر الأكثر استقراراً بسرعة أكبر (سُطرت السويات مع بعضها البعض لتسهيل المقارنة).

27.3 التوجيه والتفاعلية Orientation and reactivity

سنعالج، عبر دراستنا للكيمياء العضوية، مسائل التوجيه والتفاعلية بالأسلوب التالي: تشمل المسألتان كليهما مقارنة السرعة للتفاعلات ذات العلاقة الوثيقة، فيما يتعلق بالتوجيه نقارن تفاعلات عند مواقع مختلفة في المركب نفسه؛ وفيما يتعلق بالتفاعلية نقارن تفاعلات لمركبات مختلفة. من أجل هذه التفاعلات ذات العلاقة تعزى الفروق في السرعة إلى فروق في طاقة التنشيط (E_{act})، بالتعريف فإن طاقة التنشيط (E_{act}) هي الفرق في المحتوى الطاقي بين المتفاعلات والحالة الانتقالية.

سوف نتفحص البنية الأكثر احتمالاً للحالة الانتقالية، ولنر بعد ذلك ما هي الملامح البنوية التي تؤثر على استقرارها، ومن غير أن نستطيع التأثير، في الوقت نفسه في استقرار المتفاعلات، بالمقدار نفسه، أي أننا سنبحث عن العوامل التي تزيد أو تنقص فرق الطاقة بين المتفاعلات والحالة الانتقالية.

لنفرض أننا أدركنا ماهية الملامح البنوية التي تؤثر في (E_{act})، ولذلك سنقارن الحالات الانتقالية لتفاعلات، نرغب في مقارنة سرعتها: كلما كانت الحالة الانتقالية أكثر استقراراً كلما كانت سرعة التفاعل أكبر.

تختلف الحالة الانتقالية؛ في العديد من التفاعلات إن لم يكن في أغلبها حيث تتشكل الجذور الحرة، كما في الحالة الحاضرة؛ عن المتفاعلات، بشكل رئيسي، بكونها تشبه المنتجات ومن المنطقي، إذن، أن يكون العامل المؤثر في (E_{act}) هو صفة الجذر الحر للحالة الانتقالية. وعليه نجد أن الجذر الأكثر استقراراً توافقه الحالة الانتقالية الأكثر استقراراً والتي تؤدي إلى تشكيله، ويكون بالتالي هو الجذر الأسرع تشكلاً.

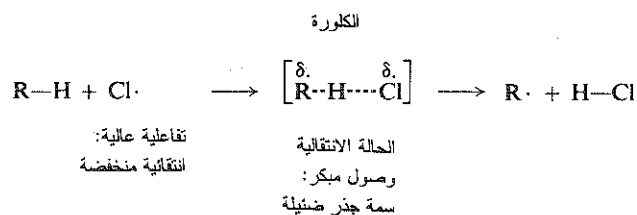
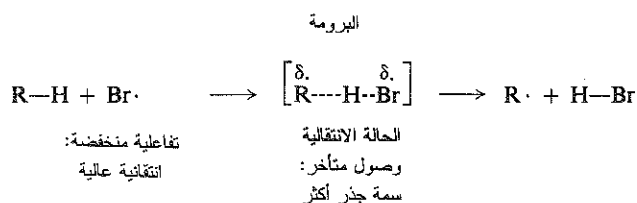
28.3 التفاعلية والانتقائية Reactivity and selectivity

تكون ذرة البروم، في هجومها على الألكانات، أكثر انتقائية بكثير من ذرة الكلور (بعوامل سرعة نسبية 1:82:1600 بالمقارنة مع 1:3.8:5.0).

وإنها، أيضاً، أقل تفاعلية بكثير من ذرة الكلور (تفاعليتها هي فقط 375000/1 تجاه الميثان، مثلاً، كما رأينا في

الفقرة 19.2). وهذا مثال واحد فقط على العلاقة العامة: ففي مجموعة من التفاعلات المشابهة يكون الكاشف الأقل تفاعلية هو الأكثر انتقائية في هجومه.

ولتعليل هذه العلاقة، يجب علينا تذكر ما تعلمناه في الفقرة 24.2. عند هجوم ذرة البروم غير الفعالة نسبياً تصل الحالة الانتقالية متأخرة في العملية التفاعلية بعد أن تكون زمرة الألكيل قد طورت خاصية محسوسة للجذر. أما في هجوم ذرة الكلور عالية التفاعلية، تصل الحالة الانتقالية باكراً، أي عندما تكون زمرة الألكيل قد اكتسبت قليلاً جداً خاصية الجذر.



نعني «بالانتقائية» هنا الفروق في سرع تشكل مختلف الجذور؛ أي يتشكل الجذر الحر الأكثر استقراراً بسرعة أكبر لأن العامل - الذي يؤدي إلى استقراره وهو عدم توضع الالكترن المفرد (الفقرة 11.11) - يزيد، كذلك، استقرار طليعة الجذر في الحالة الانتقالية. وإذا كان الأمر كذلك، فإنه بقدر ما تكون خاصة الجذر متطورة في الحالة الانتقالية بقدر ما يكون عدم التوضع فعالاً في استقرار الحالة الانتقالية. فمثلاً، يكون جذر إيزو البروبيل أكثر استقراراً بمقدار 3 كيلو حريرة من جذر نظامي البروبيل؛ إذا كانت الجذور قد تشكلت كلياً في الحالة الانتقالية، فإن الفروق في (E_{act}) يجب أن يكون 3 كيلو حريرة وفي الواقع يكون الفرق في (E_{act}) من أجل البرومة 3 كيلو حريرة: وهو يساوي في حدود الأخطاء التجريبية، لكمون الاستقرار المشار إليه، وهذا يدل كما توقعنا على وجود نسبة كبيرة من الخاصية الجذرية. أما في الكلور فالأمر عكس ذلك إذ يكون الفرق في (E_{act}) 0.5 كيلو حريرة فقط، وهذا يدل على وجود خاصية جذرية ضئيلة جداً.

هنالك مقارنة مشابهة لتفاعلات من أنواع أخرى.

ومهما يكن العامل المسؤول عن الاختلافات في الإستقرار في الحالات الانتقالية - سواءً كان عدم توضع الالكترن المفرد، أو توطين الشحنات الموجبة أو السالبة، أو ربما تغير في ازدحام الذرات - فإنه يؤثر أكثر عندما تكون الحالة الانتقالية متطورة أكثر، أي عندما يكون الكاشف أقل تفاعلية.

29.3 عدم إعادة ترتيب الجذور الحرة. القوائف النظرية

Non-rearrangement of free radicals. Isotopic tracers

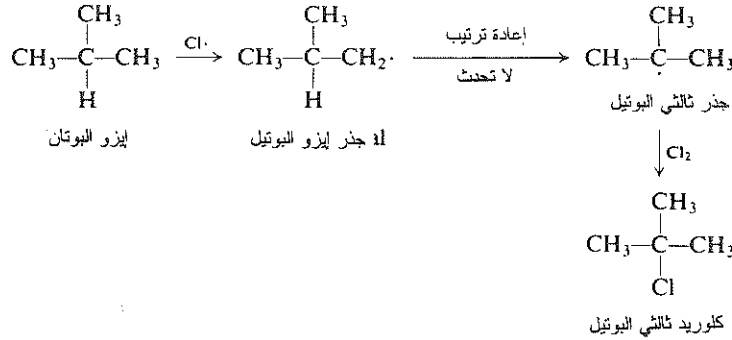
اعتمد تفسيرنا للتوجيه (الفقرة 21.3) على افتراض لم نؤكد بعد وهو أن الكميات النسبية للهاليدات المتماكبة في المنتج تعكس السرعة النسبية التي تتشكل وفقها الجذور الحرة عن الألكان.

فمثلاً نحصل من أجل إيزو البوتان على كلوريد إيزو البوتان بكمية تساوي ضعف كمية كلوريد ثالثي البوتيل التي نحصل عليها، واستقرأنا من هذا، عبر انتزاع الهيدروجين، أن تشكل جذور إيزو البوتيل يجري بسرعة أكبر بمقدار مرتين من سرعة تشكل جذور ثالثي البوتيل.

كيف لنا أن نعلم الآن، من أجل هذه الحالة، أن أي جذر إيزو البوتيل يتشكل يؤدي، أخيراً، إلى جزئيء كلوريد إيزو البوتيل؟

لنفرض أن هناك تحول لبعض جذور إيزو البوتيل - عبر إعادة ترتيب للذرات - إلى جذور ثالثي البوتيل التي تتفاعل بعدئذ مع الكلور مؤدية إلى كلوريد ثالثي البوتيل. وليست هذه الفرضية خادعة حتى الآن كما يمكن أن تعتقد فهذا الشك المتولد واقعي جداً.

وسنرى، قريباً، نوعاً آخر من الدقائق المتوسطة الفعالة وهو الكربوكاتيون الذي يكون ميالاً جداً لإعادة الترتيب مع أيونات قليلة الاستقرار وهي تتحول مباشرة إلى أخرى أكثر استقراراً (الفقرة 22.5).



قرر هـ. شي. براون وجلين راسل جامعة إيوا الحكومية، اختبار إمكانية إعادة ترتيب الجذور الحرة، كما هي الحال في الكربوكاتيونات، وقد اختيرت كلورة إيزو البوتان حالة اختبارية جيدة، بسبب وجود فرق كبير بين استقرار جذور ثالثي البوتيل وإيزو البوتيل.

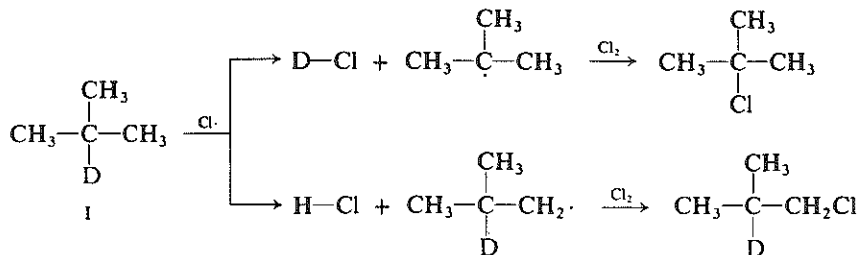
فلو حدثت حقاً إعادة ترتيب للجذور الحرة، فإنه يجب أن تحدث هنا.

وتكون المسألة التي تبرز هي: هل يؤدي انتزاع أي هيدروجين أولي إلى كلوريد إيزو البوتيل، أو يؤدي انتزاع أي هيدروجين ثالثي إلى كلوريد ثالثي البوتيل؟ يجب القول: أننا لا يمكن أن نعرف هذا، لأن جميع ذرات الهيدروجين متشابهة تماماً. لكن هل هي كذلك؟

لدينا في الحقيقة ثلاثة نظائر للهيدروجين: (^1H) البروتيوم وهو الهيدروجين العادي، (^2H أو D) أو الديتيريوم وهو الهيدروجين الثقيل؛ و (^3H) أو التريتيوم. يوجد البروتيوم والديتيريوم في الطبيعة بنسبة (1:5000). (أما التريتيوم، العنصر غير المستقر، أو النظير المشع، فإنه يوجد على شكل آثار، إلا أنه يمكن أن يحضّر بقذف (^6Li) بالنيوترونات).

لقد وفرت الطرق الحديثة لفصل النظائر، فصل الديتيريوم بشكل نقي جداً، وبأسعار معتدلة على شكل أكسيد الديتيريوم (D₂O) أو الماء الثقيل.

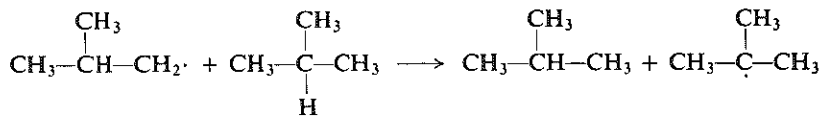
حضر براون وراسل إيزو البوتان المدوتر (I) (الموسوم بالديتيريوم)، الذي جرت كلورته بوجود الضوء، وقد حللا المنتجات فوجد أن نسبة (HCl:DCl) التي حدداها باستخدام طيف الكتلة وفي حدود أخطاء التجربة) مساوية لنسبة كلوريد ثالثي البوتيل: كلوريد إيزو البوتيل.



ومن الواضح أن كل انتزاع لهيدروجين ثالثي (ديتيريوم) يؤدي إلى جزيء كلوريد ثالثي بوتيل، وأن كل انتزاع هيدروجين أولي (بروتيوم) يؤدي إلى جزيء كلوريد إيزو بوتيل. «إن إعادة ترتيب الجذور الحرة المتوسطة لم تحدث».

تشير جميع الدلائل الموجودة بقوة إلى أنه بالرغم من حدوث إعادة ترتيب لجذور حرة عرضياً، فإن إعادة ترتيب الجذور الحرة ليست شائعة وأنها لا تشمل الجذور الألكيلية البسيطة.

مسألة 17.3 (أ) ما هي النتائج التي يمكن الحصول عليها إذا حدثت إعادة ترتيب بعض جذور إيزو البوتيل إلى جذور ثالثي البوتيل؟ (ب) افترض أنه قد حدث بدلاً من إعادة الترتيب تحول جذور إيزو البوتيل إلى جذور ثالثي البوتيل عبر التفاعل.



ما هي النتائج التي يمكن أن يحصل عليها براون وراسل؟

مسألة 18.3 اقترح طريقة لتحضير المركب (I) من كلوريد ثالثي البوتيل (مع تذكر وفرة D₂O). (راجع الفقرة 16.3).

ليس عمل (براون وراسل) إلا مثالاً واحداً فقط على أسلوب ما يمكن أن نكتسب به رؤية عميقة لما يحدث في تفاعل كيميائي باستخدام مركبات موسومة بالنظائر.

سوف نصادف العديد من الأمثلة الأخرى التي تستخدم فيها النظائر، إما بوصفها مقتنيات كما هو الحال هنا، أو للكشف عن التأثيرات النظرية (الفقرة 17.8) التي تعطينا معلومات حول آليات تفاعلية لا نستطيع معرفتها بغير هذا الأسلوب.

يستخدم في الكيمياء العضوية بشكل شائع إلى جانب الديتيريوم والترينيوم، نظائر أخرى منها: ¹⁴C المتوفر على

شكل $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ و $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ؛ ^{18}O على شكل H_2^{18}O ؛ ^{15}N على شكل $^{15}\text{NH}_3$ و $^{15}\text{NO}^{-3}$ و $^{15}\text{NO}^{-2}$ ؛ ^{36}Cl على شكل كلور أو كلوريد؛ ^{131}I على شكل يود أو يوديد.

مسألة 19.3 أبطلت برومة الميثان بإضافة HBr (المسألة 14) ويعرى هذا إلى التفاعل:



الذي يُبطئ التفاعل لكونه يسير في اتجاه معاكس لإحدى خطوات طور الانتشار، كيف يمكن أن تتفحص هل يحدث هذا التفاعل أم لا، في مزيج البرومة؟

مسألة 20.3 يوجد في الفقرة 12.2 التفاعل:



الذي صنف تفاعلاً محتملاً غير مثمر. لنفرض أن الكلور العادي (مكون من ^{35}Cl و ^{37}Cl) متوافر مع $^{36}\text{Cl}_2$ ومع مقياس طيف كتلوي؛ كيف يمكنك إثبات هل يحدث هذا التفاعل أم لا؟

30.3 الاحتراق Combustion

يعد تفاعل الألكانات مع الأكسجين المؤدي إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء والطاقة (هي الأكثر أهمية بين الجميع) التفاعل الرئيس الذي يحدث في محركات الاحتراق الداخلي؛ وأهميته العملية الواسعة، غنية عن التعريف. لم تُفهم كلياً حتى الآن آلية هذا التفاعل الشديدة التعقيد. وليس هناك شك أنها تفاعل سلسلي لجذور حرة، إن التفاعل ناشر للحرارة بشدة، ويتطلب حدوثة حرارة عالية مثل الحرارة الناتجة عن اللهب من أجل ابتدائه. وكما في حالة الكلور فإنه يلزم قدر كبير من الطاقة لتحطيم الرابطة التي تؤدي إلى توليد الدقائق الفعالة، ومتى أمكن اجتياز حاجز الطاقة هذا، فإن سلسلة المراحل التالية تحدث مباشرة مع انطلاق الطاقة.

لقد جعل الضغط العالي، محركات الغازولين الحديثة أكثر فعالية من سابقتها الأولى، غير أنه خلق في الوقت نفسه مشكلة جديدة. ففي شروط معينة تحل عملية «الدق» في المحركات الانفجارية بدلاً من عملية الاحتراق المنتظم لمزيج الهواء - غازولين، وهذا ما يخفف بشدة قوة المحرك.

جرت مواجهة مسألة «الدق Knocking» بنجاح بطريقتين عامتين:

(أ) أن تكون الهيدروكربونات المعدة للاستخدام وقوداً نقية جداً.

(ب) أن يضاف رباعي إيثيل الرصاص.

أظهرت التجارب على مركبات نقية أن الهيدروكربونات مختلفة البنية تختلف كثيراً في ميلها لعملية «الدق». ويعبر

بشكل عام عن ميل المحروقات المضاد للدق «برقم الأوكتان octane number».

وضع سلم اصطلاحي للدق أعطي فيه نظامي الهبتان، الذي يدق سيقاً، رقم الأوكتان صفر، في حين أعطي 2،2،4-ثلاثي ميثيل البنتان (إيزو الأوكتان) رقم الأوكتان (100). وهناك اليوم محروقات ذات صفات مضادة للدق أكثر من «إيزو الأوكتان».

يجري تحسين أجزاء الغازولين الناتجة من التقطير المباشر للنفط، بإضافة مركبات ذات رقم أوكتان عالي؛ ويستعاض عنها بعض الأحيان كلياً بهذه المحروقات الأكثر جودة. تملك، عموماً، سلاسل الألكانات المتفرعة،

والألكنات، والهيدروكربونات العطرية، صفات مضادة للدق ممتازة، وتنتج هذه المركبات من الهيدروكربونات النفطية عبر عملية التكسير الحفزي (الفقرة 32.3) وعبر عملية الإصلاح الحفزي (الفقرة 5.16). وقد حضرت ألكانات متفرعة عليا بألكلة الألكانات والألكانات (الفقرة 16.9).

في عام 1922 وجدت ت. س. ميدغلي الابن وت. أ. بويد. (من مخبر البحث في شركة جنرال موتورز) أن رقم أوكتان المحروقات يمكن أن يُحسن بشكل عظيم بإضافة كمية قليلة من رباعي إيثيل الرصاص $[(C_2H_5)_4Pb]$. ويسمى الغازولين المعالج بهذه الطريقة «الغازولين الرصاصي أو الغازولين المرصص». وأظهرت خمسون سنة، تقريباً من البحث أخيراً أن رباعي إيثيل الرصاص يحتمل أن يعمل عبر إنتاج دقائق صغيرة جداً من أكاسيد الرصاص، وتتحطم على سطحها بعض سلاسل التفاعل.

تطلق محركات الغازولين في الجو، إضافة إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء، مركبات إما منتجة للدخان أو ذات سمية، وهي هيدروكربونات غير محترقة وأحادي أكسيد الكربون وأكاسيد النتروجين، ومركبات رصاصية مختلفة من الغازولين الرصاصي (في الولايات المتحدة تطرح مئات الأطنان كل يوم). يؤدي فعل إشعاع الشمس في السحابة الدخانية إلى إنتاج الأوزون الذي يولد الحساسية، ويقتل، بعض الأحيان. (وهذا الأوزون ليس ذلك الذي يتشكل في الغلاف الجوي درع الأوزون، الفقرة 25.2). وقد أدى النمو السكاني المعني بهذه الملوثات، إلى إحداث ثورة مُصغرة في صناعة النفط والسيارات.

لقد طورت محولات لتنظيف مخلفات العوادم، بعض منها يقوم بالأكسدة الحفزية للهيدروكربونات ولأحادي أكسيد الكربون، وبعضها يعمل على تحطيم أكاسيد النتروجين إلى نتروجين وأكسجين. إلا أن أغلب حفازات الأكسدة هذه تحوي البلاتين، الذي يتسم بالرصاص؛ لذلك كان هناك توجيه لنزع الرصاص خارج الغازولين – ليس، أساساً، لوقف التلوث بالرصاص، ولكن للسماح للمحولات كي تعمل. لقد أعاد هذا، بدوره، إلى دائرة الاهتمام مشكلة «الدق» التي تواجه بأسلوبيين اثنين:

(أ) عن طريق خفض معدل الضغط لمحركات السيارات الجديدة التصميم.

(ب) عن طريق زيادة رقم الأوكتان للغازولين عبر تغيير تركيب الهيدروكربونات بإضافة مركبات عطرية وزيادة استعمال عمليات التمكيب (الفقرة 13.3).

وسنرى في الفصول اللاحقة، أن التلوث الذي وصفناه الآن (وهو نفسه سيء) يمكن ألا يكون المشكلة الأكثر خطورة من بين المشاكل الناتجة عن الاحتراق.

31.3 تأثير الدفيئة الزجاجية The greenhouse effect

بدأ العالم يقلق، في الثمانينات، حول خطر التسخين الناجم عن تأثير الدفيئة الزجاجية. وليس الخطر هنا ناجماً عن منتج ثانوي خطر (مؤذ)، بل عن منتج أساسي لا يمكن استبعاده ناتج عن احتراق الهيدروكربونات وهو ثنائي أكسيد الكربون.

يحوي الغلاف الغازي عدداً من الغازات التي تفعل فعل الزجاج في البيوت الخضراء. إنها تسمح بمرور الأشعة (الضوء) المرئية من الشمس، لتصل إلى الأرض، إلا أنها تمتص وتضطاد الأشعة تحت الحمراء التي تشعها الأرض وتحولها إلى حرارة. إن الغازات الأساسية للبيوت الخضراء هي؛ CFCs (انظر الفقرة 25.2)، والميتان، وثنائي أكسيد الكربون وهو الأكثر أهمية من بينها جميعاً.

يزداد تركيز غازات البيوت الخضراء، اليوم، لسببين، كلاهما يعود للبنية الأساسية لتقنية هذا القرن. أولهما ان المركبات CFCs لم توجد على كوكبنا أبداً من قبل وثانيهما أن حرق الوقود المستحاثي fossil fuels بمنسوب هائل ما زال في تزايد.

إذا لم يتبدل هذا التوجه، فمن المتوقع أن يكون هنالك تزايد مستمر في حرارة الأرض. يمكن أن يؤدي هذا التسخين على مستوى الكرة الأرضية إلى تغير جذري في الأحوال الجوية ذي نتائج مدمرة منها تبدل في الرياح الموسمية وانتشار ظاهرة التصحر وتغير في أنواع المحاصيل الزراعية، مع تغيرات اجتماعية مفاجئة وعميقة وكذلك حدوث مجاعات وإذابة جليد القطبين مع رفع منسوب مياه البحار ومن ثم إغراق مساحات شاسعة من اليابسة والعديد من كبريات المدن وأكثرها أهمية.

إن حل مشكلة المركبات CFCs في الأساس (ليس على مستوى الممارسة) سهل وهو التوقف عن صنعها. (هناك أكثر من سبب ضاغط لفعل هذا وهو موضوع فتحة الأوزون في الدرع الواقي). إلا أنه لا يستطيع أحد من أن يحرق الهيدروكربونات دون إنتاج ثنائي أكسيد الكربون، وقد تركز أسلوب حياتنا على مثل هذا الاحتراق. ومن الواضح أن مصادر الطاقة الأخرى يجب تطويرها وتحسينها.

(سوف نرى في الفقرة 8.6 كيف أن لحرق الوقود المستحاثي fossil fuels مقارنة مع مركبات الكربون الأخرى مثل هذا التأثير الكبير على توازن ثنائي أكسيد الكربون في الجو).

32.3 التحلل الحراري: التكسير Pyrolysis: Cracking

تعرف عملية تحطيم مركب ما، بتأثير الحرارة فقط، بالتحلل الحراري (Pyrolysis) التكسير. ففي عملية التكسير الحراري للألكانات يجري الأمر ببساطة بتمريرها في غرفة مسخنة لدرجة حرارة عالية. تتحول الألكانات الكبيرة (العليا) إلى ألكانات أصغر وألكانات وبعض الهيدروجين. تنتج هذه العملية، بشكل مسيطر، الإيثيلين (C_2H_4) إلى جانب مركبات أخرى ذات جزيئات أصغر. توجه طريقة معدلة «التكسير بالبخار» حيث تمدد الهيدروكربونات بالبخار ثم تسخن لأجزاء من الثانية، حتى الدرجة (700 - 900°س) ثم تبرد بشكل سريع. ولعملية التكسير بالبخار أهمية كبيرة في إنتاج الهيدروكربونات ككيماويات، بما في ذلك، الإيثيلين والبروبيلين والبوليثين والإيزوبرين وحلقي البنثاديين.

هنالك مصدر آخر أصغر للهيدروكربونات هو «التكسير الهيدروجيني» والذي يجري بحضور حفاز والهيدروجين وتحت ضغط مرتفع وبدرجة حرارة أخفض بكثير من سابقتها (250 - 450°س). يمكن فصل، الألكانات، خفيفة الوزن الجزيئي الناتجة من هذا التكسير، وتنقيتها. وهي تشكل أكثر المواد الخام، أهمية في صنع المركبات الأليفاتية، على نطاق واسع.

توجد أغلب عمليات التكسير لإنتاج المحروقات، وليس الكيماويات، ولتحقيق ذلك فإن «التكسير الحفزي» هو الأسلوب الرئيس المستخدم.

تجعل الأجزاء النفطية عالية درجة الغليان (وبخاصة المازوت) على تماس مع حفاز من أكسيد الألومنيوم - أكسيد السيليسيوم الناعم في الدرجة (450 - 550°س) وتحت ضغط خفيف. لا تزيد، عملية التكسير المحفزة، فقط، مردود الغازولين، بتكسير الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات أصغر، بل وتحسن كذلك نوعية الغازولين:

تتضمن هذه الطريقة الكربوكاتيونات (الفقرة 16.5)، وتنتج ألكانات وألكينات على درجة عالية من التفرع، وهذا مرغوب في الغازولين. يتحول بعض الألكانات والألكينات الصغيرة، عبر عملية ألكلة (الفقرة 16.9)، إلى محروقات صناعية ذات رقم أوكتان مرتفع.

وأخيراً، تتحول كميات هائلة من الهيدروكربونات الأليفاتية، عبر عملية «إعادة تشكيل حفزية» (الفقرة 5.16) إلى هيدروكربونات عطرية، لا تستخدم، فقط، على هيئة محروقات عالية الجودة، بل مواداً أولية، كذلك في صناعة أغلب المركبات العطرية (الفصل 14).

33.3 تعيين البنية Determination of structure

بعد تعيين الصيغة البنوية لمركب قد حضر أو عزل من مصدر طبيعي أحد أهم أعمال الكيمياء العضوية.

يقع المركب ضمن إحدى مجموعتين، يحتمل ألا نكون قادرين في البداية على معرفة إلى أي المجموعتين تنتمي. إذ يمكن أن يكون:

(أ) مركباً معروفاً مسبقاً ويجب علينا تحديده هويته.

(ب) مركباً جديداً، يجب علينا تعيين بنيته وبرهنتها.

إذا كان أحد الكيميائيين قد درس هذا المركب من قبل وحدد بنيته عندها يمكن أن نجد وصفاً لخواصه في الأدبيات الكيميائية، إلى جانب البرهان على تعيين بنيته. وفي هذه الحالة نحتاج فقط إلى الإشارة إلى أن مركبنا هذا مطابق لآخر موصوف سابقاً.

بالمقابل، إذا كان المركب جديداً ولم يعرف من قبل، عندها يجب علينا إجراء عمليات أكثر إتقاناً لبرهنة بنيته.

دعونا نرى - بأسلوب عام الآن، وبتفصيل أكثر فيما بعد - فقط، كيف يمكن أن ننجز هذا العمل. إننا في مواجهة دورق مليء بغاز، أو بضع ميليلترات من سائل، أو كومة، لطيفة من بلورات ناعمة. يجب علينا إيجاد الإجابة على السؤال: ماذا يكون هذا؟

أولاً نقوم بتنقية المركب ثم نحدد صفاته الفيزيائية مثل نقطة الانصهار ونقطة الغليان والكثافة وقرينة الانكسار والذوبانية في مذيبات مختلفة. يمكن في المخبر اليوم قياس مختلف أطيف المركب (الفصل 17)، وبشكل خاص، طيف تحت الأحمر وطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR)؛ وبسبب غنى المعلومات التي يمكن الحصول عليها بهذه الطريقة، فإن الاختبار الطيفي يقدر بالضرورة في مقدمة الأعمال بعد التنقية. نحصل من مطيافية الكتلة على وزن جزيئي دقيق جداً. وبشكل متزايد، يصبح تعيين البنية، بواسطة أشعة (X)، أكثر إمكانية وبشكل مباشر إذ يمكن، بواسطة التحليل بأشعة (X)، إظهار توزيع الذرات، بدقة، في الجزيء.

يجب إجراء تحليل عنصري كيميائي بغية معرفة العناصر الموجودة في المركب (الفقرة 27.2) ثم يُتبع هذا بتحليل كمي، يمكننا منه ومن معرفة الوزن الجزيئي حساب الصيغة الجزيئية (الفقرة 30.2)؛ يجب، بالتأكيد، إجراء هذا التحليل إذا شككنا في كون المركب جديداً.

ندرس من ثم بشكل منهجي، سلوك المركب تجاه بعض الكواشف. يسمح معرفة هذا السلوك، مع التحليل الكمي والذوبانية والمطيافية بتمييز المركب، بشكل عام، أي معرفة إلى أي طائفة ينتمي. يمكن أن نجد، مثلاً، أن المركب ألكان، أو ألكين، أو الدهيد، أو إستر.

والسؤال الذي يبرز هنا: أي ألكان هو؟ أو أي ألكن أي ألدهيد أو أي إستر؟ وللأجابة على هذا السؤال، يجب أن نبحث في المراجع للتعرف على مركبات الطائفة التي ينتمي إليها مركبنا المجهول.

إذا وجدنا أن الصفات الفيزيائية لأحد المركبات مطابقة للصفات الفيزيائية لمركبنا المجهول، عندها سيكون الحظ جيداً بأن يكون المركبان متطابقين (متماثلين). ولتأكيد ذلك، نقوم بتحويل مركبنا هذا، بتفاعل كيميائي، إلى مركب جديد يسمى «مشتقاً»، ثم نبرهن أن هذا المشتق مطابق للمنتج المشتق، بالأسلوب نفسه ومن المركب الموصوف سابقاً.

ومن ناحية أخرى إذا لم نجد مركباً موصوفاً مسبقاً، تطابق صفاته الفيزيائية، وصفات مركبنا المجهول، عندها يكون بين أيدينا عمل صعب: إننا أمام مركب جديد، علينا تعيين بنيته والبرهان عليها. ويمكن أن نحري عملية تدرك وهي تقسيم الجزيء إلى أقسام (أجزاء) وتعيين هوية الأجزاء، ثم استقراء ما يجب أن تكون عليه البنية. نحاول، للتمسك أي برهان على البنية، تركيب مجهولنا بطريقة لا تترك شكاً حول بنيته.

مسألة 21.3 لقد كان آخر عمل (طور) للبرهان على بنية ألكان مجهول، هو تركيبه عبر تفاعل ثنائي - ثالثي بوتيل الليثيوم مع بروميد نظامي البوتيل. ماذا يكون هذا الألكان؟

سوف نرى في الفصل السابع عشر، بعد أن نكون قد أصبحنا أكثر إلفةً لملامح البنية العضوية، كيف تتلاءم الطرائق المطيافية والأساليب العامة الموصوفة أعلاه.

34.3 تحليل الألكانات Analysis of alkanes

تمييز مركب ما على أنه ألكان استناداً إلى نفي الوقائع.

بناءً على تحليل عنصري كمي، يبيد ألكان ما اختبارات سلبية من أجل جميع العناصر، ما عدا الكربون والهيدروجين. تظهر عملية الاحراق الكمي منه، غياب الأكسجين؛ وبالتالي يعطينا الاحتراق إذا أخذنا في حسابنا الوزن الجزيئي الصيغة الجزيئية (C_nH_{2n+2}) للألكان المعني.

لا يذوب الألكان في الماء، ولا يذوب في حمض ممدد أو أساس أو في حمض الكبريت المركز. (كما سنرى، فإن أغلب أنواع المركبات العضوية يذوب في واحد أو أكثر من هذه المحلات).

الألكان حامل تجاه أغلب الكواشف الكيميائية. تغيب في طبقة تحت الأحمر عصائب الامتصاص المميزة للزمر (أو المجموعات الذرية) الموجودة في طوائف المركبات العضوية الأخرى (مثل OH، C=O، C=C ... الخ).

ومتى مُيز المجهول على أنه ألكان، يبقى النصف الثاني من المشكلة وهي أن نجد أي ألكان هو؟

استناداً إلى صفاته الفيزيائية مثل نقطة الانصهار ونقطة الغليان والكثافة، وقرينة الانكسار والأكثر ثقة بينها وهو طيف تحت الأحمر وطيف الكتلة، يمكن تعيين هويته كغيره من الألكانات المدروسة قبلاً والمعروفة البنية.

إذا تبين أنه ألكان جديد، يمكن أن يصبح البرهان على بنيته عملاً صعباً. نحصل بالحرق وتعيين الوزن الجزيئي على الصيغة الجزيئية. ونحصل على أدلة حول ترتيب الذرات بواسطة طيف تحت الأحمر وطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) (من الضروري، من أجل مركبات كالألكانات، أن نميل بشدة إلى الاعتماد على انعراج الأشعة السينية X-ray وطيف الكتلة).

يتعلق البرهان الأخير بعملية تركيب (تحضير) المركب المجهول عبر طريقة يمكنها أن تؤدي، فقط، إلى بنية خاصة موصوفة.

(ستناقش عمليات التحليل الطيفي للألكانات في الفصل السابع عشر).

مسائل

1. اكتب الصيغة البنوية لكل مما يلي:

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| (و) 5،2-ثنائي متيل الهكسان | (أ) 2،2،3،3-رباعي متيل البنتان |
| (ز) 3-إتيل، 2-مethyl البنتان | (ب) 2،3-ثنائي متيل بوتان |
| (ح) 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان | (ج) 3،4،4،5-رباعي متيل الهبتان |
| (ط) 3-كلورو-2-مethyl البنتان | (د) 3،4-ثنائي متيل الهبتان |
| (ي) 1،2-ثنائي برومو-2-مethyl البروبان | (هـ) 2،4-إتيل 4-ثنائي متيل الهبتان |

2. ارسم الصيغة البنوية، مع التسمية وفق IUPAC لكل مما يلي:

- | | |
|---|--|
| (حـ) $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}(\text{CH}_3)_2$ | (أ) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (ط) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | (ب) $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$ |
| (ي) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ | (جـ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (ك) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | (د) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (ل) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | (هـ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| | (و) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ |
| | (ز) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |

3. استخرج من الثمرين (1) أو (2) ألكاناً يتصف بما يلي:

- (أ) ليس لديه هيدروجين ثالثي (ب) لديه هيدروجين ثالثي واحد (جـ) لديه هيدروجينان ثالثيان (د) ليس لديه هيدروجين ثانوي (هـ) لديه هيدروجينان ثانويان (و) عدد الهيدروجينات الثانوية عنده يكون مساوياً لنصف ما لديه من الهيدروجينات الأولية.

4. استخرج من أي من المسألتين (1) و (2) ألكاناً يحوي (إذا وجد):

- | | |
|--|-------------------------------|
| (ز) زمرة ثلاثي البوتيل واحدة | (أ) زمرة إيزو البروبيل واحدة |
| (ح) زمرة ثنائي البوتيل | (ب) زمرة إيزو البروبيل |
| (ط) زمرة إيزو البروبيل وزمرة ثانوي البوتيل | (جـ) زمرة إيزو البوتيل واحدة |
| (ي) زمرة ثلاثي البوتيل وزمرة إيزو البوتيل | (د) زمرة إيزو البوتيل |
| (ك) زمرة متيل، إتيل، نظامي البروبيل وثانوي البوتيل | (هـ) زمرة ثانوي البوتيل واحدة |
| | (و) زمرة ثانوي البوتيل |

5. ما هو الألكان أو الألكانات ذات الوزن الجزيئي (86) والتي تملك:

- (أ) مشتقين وحيد البروم (ب) ثلاثة (جـ) أربعة (د) خمسة (هـ) ما هو عدد المشتقات ثنائية البروم الممكنة في (آ)؛
(و) سم المشتقات ثنائية البروم في (هـ).

6. ما هو عدد المشتقات أحادية وثنائية وثلاثية الكلور الممكنة لحلقي البنتان؟ (البنية معطاة في الفقرة 2.13).
7. دون الرجوع إلى الجداول، رتب الهيدروكربونات الثلاثية وفق تناقص نقاط الغليان (نقطة الغليان العليا في القمة ونقطة الغليان الأدنى في الأسفل).

- (أ) 3،3-ثنائي متيل البنتان
(ب) نظامي الهبتان
(ج) 2 - متيل الهبتان
(د) نظامي البنتان
(هـ) متيل الهكسان

8. اكتب معادلاتٍ موزونة وسم جميع المنتجات العضوية، للتفاعلات التالية:

- (أ) بروميد إيزو البوتيل + Mg / الإيتر
(ب) بروميد ثالثي البوتيل + Mg / الإيتر
(ج) منتج (آ) + H₂O
(د) منتج (ب) + H₂O
(هـ) منتج (آ) + D₂O
(و) كلوريد ثنائي البوتيل + Li، ثم CuI
(ز) منتج (و) + بروميد الإيتيل

9. اكتب المعادلات اللازمة لتحضير نظامي البوتان من:

- (أ) بروميد نظامي البوتيل
(ب) بروميد ثنائي البوتيل
(ج) كلوريد الإيتيل
(د) 1-البوتن CH₃CH₂CH=CH₂
(هـ) 2-البوتن CH₃CH=CHCH₃

10. ارسم جميع البنى المتوقعة نتيجة كلورة أحادية، في درجة الحرارة الاعتيادية لما يلي:

- (أ) نظامي الهكسان
(ب) إيزو الهكسان
(ج) 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان
(د) 2،2-ثنائي متيل البوتان

11. تنبأ عن نسب المنتجات في المسألة السابقة.

12. استناداً إلى قوة الروابط (الجدول 2.1)، أضف الجذور الحرة التالية إلى الترتيب الموجود في الفقرة (24.3).

- (أ) جذر الفينيل H₂C=CH·
(ب) جذر الأليل H₂C=CH-CH₂·
(ج) جذر البنزيل C₆H₅CH₂·

اختبر إجابتك في الفقرة (15.16).

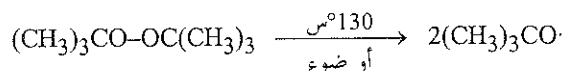
13. استناداً إلى إجابتك على المسألة (12) أوضح كيف يمكن أن يتوضع ما يلي في الترتيب الوارد في الفقرة (23.3)

التي تبين سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين:

- (أ) هيدروجين فينيلي CH₂=CH-H
(ب) هيدروجين أليلي CH₂=CH-CH₂-H
(ج) هيدروجين بنزيلي C₆H₅CH₂-H

اختبر إجابتك تجاه الوقائع في الفقرات (3.11 و 14.16).

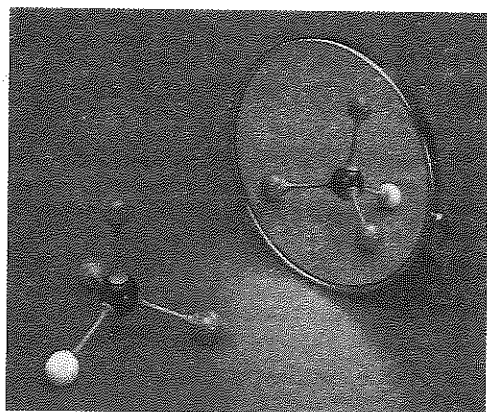
14. (أ) يعد تفاعل الألدهيد ما مع كاشف غرينيار أسلوباً هاماً لتحضير الأغوال.
لماذا يجب تحفيف الألدهيد، بعناية فائقة، قبل إضافته إلى كاشف غرينيار؟
(ب) لماذا لا يمكن لأحد تحضير كاشف غرينيار من $(\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ ؟
15. تؤدي الكلورة بالجذور الحرة؛ لبروميد نظامي البروبيل أو بروميد إيزو البروبيل، إلى 1-بروميد-2-كلورو البروبان.
وكلورة بروميد إيزو البوتيل أو بروميد ثالثي البوتيل، إلى 1-برومو-2-كلورو-2-متيل البروبان. ما الذي يسدو أنه قد حدث؟ هل هنالك نموذج لهذا التصرف؟
16. (أ) إذا زود صاروخ بالكيروسين والأكسجين السائل، ما هو وزن الأكسجين المطلوب من أجل كل ليتر كيروسين؟ (اعتبر أن الكيروسين ذو تركيب وسطي موافق لـ $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$).
(ب) ما مقدار الطاقة المنطلقة من إحراق لتر واحد من الكيروسين؟ (اعتمد 157 كيلو حريرة/مول من أجل كل زمرة $-\text{CH}_2-$ و 186 كيلو حريرة/مول من أجل كل زمرة $-\text{CH}_3$).
(ج) إذا كان ممكناً تزويد الصاروخ بالهيدروجين النقي، ما هو وزن الوقود اللازم لإنتاج المقدار نفسه من الطاقة، الموافق للتر من الكيروسين، وما هي كمية الأكسجين الضرورية؟ (افترض H_2O منتجاً وحيداً).
17. بأي طريقتين كيمييتين يمكنك أن توضح أن المنتج المعزول من كلورة البروبان هو أحادي كلورو أو ثنائي كلورو البروبان؟ بين، تماماً، النتائج التي يمكنك توقعها من كلٍ من الطريقتين.
18. (أ) استناداً إلى بعض المعطيات، بما فيها طيف تحت الأحمر، يُتوقع أن يكون مركب ذو الصيغة $(\text{C}_{10}\text{H}_{22})$ هو 2، 7 - ثنائي متيل الأوكتان. كيف يمكنك تأكيد أو دحض هذه المحاولة لتوصيف بنيتها؟
19. (أ) يضاف محلول يحوي كمية غير معلومة من الكحول المتيلي (CH_3OH) المذاب في نظامي الأوكتان إلى زيادة من يوديد متيل المغنزيوم المذاب في محل هو نظامي بوتيل الإيتر العالي نقطة الغليان. ينطلق غاز ويُجمع ويكون حجمه 1.04 مل (مصححة إلى STP). ما هو هذا الغاز؟ وكيف تشكل؟ ما هو وزن الكحول المتيلي المضاف إلى كاشف غرينيار؟
(ب) تضاف عينة زنتها (4.12 ملغ) من كحول غير معلوم (ROH) ، إلى يوديد متيل المغنزيوم، كما في السابق؛ ينطلق، هنا، (1.56 mL) من غاز (مصححة إلى STP). ما هو الوزن الجزيئي للكحول (ROH) ؟ اقترح بنية، أو أكثر، لهذا الكحول.
(ج) تعطي عينة زنتها (1.79 ملغ) من مركب وزنه الجزيئي حوالي (90) (1.34 مل) من غاز (مصححة إلى STP). كم هو عدد الهيدروجينات الفعالة التي (هي حمضية) في الجزيء؟ افترض أن جميعها على شكل زم OH - اقترح بنية لهذا الكحول. (هذا مثال على طريقة «زيريو يتينوف» لتعيين الهيدروجين الفعال أو النشط).
20. (أ) يعد بيروكسيد ثالثي البوتيل ثابتاً، وسائلاً من السهل التعامل معه ويستخدم كمصدر للجذور الحرة.



إن مزيجاً من إيزو البوتان و (CCl_4) مستقر تماماً في الدرجة (130 - 140°س).

إذا أضيفت كمية قليلة من بيروكسيد ثالثي البوتيل إلى المزيج السابق، فإن تفاعلاً يحدث مؤدياً، بشكل رئيسي، إلى كلوريد ثالثي البوتيل والكلوروفورم. وتفصل كمية قليلة من كحول ثالثي البوتيل $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ، (مكافئة لكمية البيروكسيد المستعملة). اكتب جميع الخطوات التي تشكل ما يمكن أن تكون آلية لهذا التفاعل.

(ب) لدى معالجة هيبوكلوريت ثالثي البوتيل $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-Cl}$ ، بالأشعة فوق البنفسجية أو بحضور كمية قليلة من بيروكسيد، فإنه يتفاعل مع الألكانات مشكلاً كميات متساوية الجزيئات من كلوريدات الألكيل وكحول ثالثي البوتيل. أوضح جميع الخطوات المحتملة التي تجري آلية هذا التفاعل وفقها.



Stereochemistry I.

الكيمياء الفراغية I.

Stereoisomers

المماكبات الفراغية

1.4 الكيمياء الفراغية والتماكبات الفراغية Stereochemistry and stereoisomerism

ذكرنا أن علم الكيمياء العضوية قد بني على العلاقة بين البنية الجزيئية والخواص، ويسمى الفرع من العلم، الذي يتعامل مع البنية ثلاثية الأبعاد الكيمياء الفراغية (من الكلمة اليونانية ستيريو وتعني جامد).

يعد التماكبات الفراغية أحد مظاهر الكيمياء الفراغية. والمماكبات كما نذكر، مركبات مختلفة تملك الصيغة الجزيئية نفسها. يدعى النوع الخاص من المماكبات التي تختلف بعضها عن بعض، فقط، بالطريقة التي تتوجه فيها الذرات في الفراغ (ولكنها تشابه من حيث ارتباط الذرات ببعضها) المماكبات الفراغية.

تختلف أزواج المماكبات الفراغية قليلاً في بنيتها وبالتالي في خواصها، ومن بين جميع القياسات الفيزيائية التي يمكن إجراؤها عليها، يوجد قياس واحد فقط يتضمن استعمال أداة خاصة ونوعاً غير عادي من الضوء، ويمكنه التمييز بينها. وعلى الرغم من التشابه الكبير بين هذه المماكبات، فإن وجودها يمدنا بوحدة من أهم الطرائق في دراسة آليات التفاعلات الكيميائية. وغالباً، ما يختار أحد هذه المماكبات للدراسة، لا لأنه يختلف عن المركبات العادية في كيميائية ثلاثية الأبعاد فحسب، بل لأنه يحضر بغية إيضاح ما تحببه المركبات العادية. مرة أخرى، وبالرغم من التشابه الكبير، فإن أحد الزوجين المتماكبين يمكن أن يستخدم بوصفه مادة غذائية، أو مضاد حيوي، أو منشط قوي للقلب، في حين يكون المماكب الآخر عديم الفائدة.

كنا قد بدأنا دراستنا لفرع من الكيمياء الفراغية يدعى التحليل التهاوي (الفقرات 3.3، 5.3). وسندرس في هذا الفصل كيف تتنبأ بوجود نوعين من المماكبات الفراغية يدعيان المتخايلات enantiomers واللامتخايلات (المماكبات الدياتيرية) diastereomers، وكيف تمثل ونعمم بُناها، وعموماً، كيف نقارن خواصها. وبعد ذلك سيتحول اهتمامنا عن ماهية هذه المماكبات إلى كيفية تشكيلها، وكيفية عملها وماذا يمكنها أن تعلمنا. ولكن الكيمياء الفراغية تخترق الكيمياء العضوية، وسنعود إليها مراراً وتكراراً عبر ما تبقى من الكتاب، وذلك لإغناء معرفتنا بمفاهيم أساسية في

الكيمياء الفراغية، ومساعدتنا، ببساطة، على فهم كيف تجري التفاعلات الكيميائية.

2.4 عدد التماكب والكربون رباعي الوجوه Isomer number and tetrahedral carbon

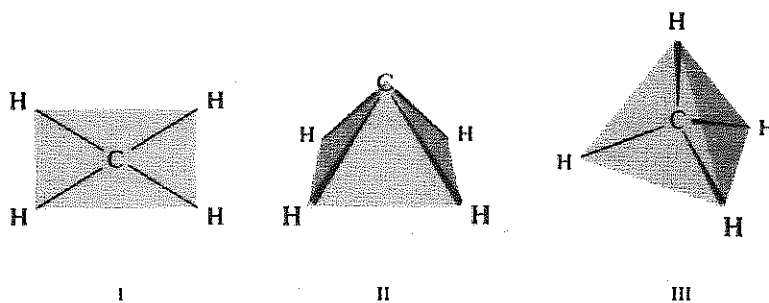
لنبدأ دراستنا للكيمياء الفراغية بدراسة الميثان وبعض منتجات استبداله البسيطة. يمكن أن يعد أي مركب يحتوي على كربون مرتبط بأربع ذرات أخرى، مهما كان معقداً، مشتقاً من الميثان، ويمكن تطبيق ما تعلمناه عن شكل جزيء الميثان على أشكال من الحزيقات أكثر تعقيداً.

أظهرت الدراسات التي استخدم فيها الانعراج الإلكتروني، وأشعة X والمطيافيات أن الكربون مرتبط بأربع ذرات، تتجه روابطها نحو رؤوس رباعي وجوه. وفي أوائل عام 1874 وقبل سنين عديدة من معرفة تعيين البنية الجزيئية، اقترح كل من ج.ه. فانتهوف J. H. van't Hoff (سيما عندما كان طالباً في جامعة أوترخت) وج. أ. لوبل J. A. LeBel، مستقلاً أحدهما عن الآخر البنية الهرمية للذرة الكربون. وكان اقتراحهما مبنياً على مفهوم عدد التماكب.

من المعروف، من أجل أي ذرة Y، أنه لا يوجد سوى مادة واحدة فقط صيغتها CH_3Y . تعطي كلورة الميثان مركباً واحداً صيغته CH_3Cl ؛ وتعطي برومته مركباً واحداً صيغته CH_3Br . وبصورة مشابهة فقد يعرف مركب واحد صيغته CH_3F ، ومركب واحد صيغته CH_3I . والأمر هو نفسه، إذا لم تكن ذرة، بل مجموعة من الذرات (ما لم تكن الزمرة من التعقيد بحيث تبدي هي نفسها تماكباً)، فهناك مركب واحد فقط صيغته CH_3OH وواحد فقط صيغته CH_3COOH ، وواحد فقط صيغته $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

ماذا يعني هذا الاقتراح بشأن ترتيب الذرات في الميثان؟ أنه يعني أن كل ذرة هيدروجين في الميثان مكافئة لأي ذرة هيدروجين أخرى فيه، بحيث أن استبدال أي منها يعطي المنتج نفسه. أما إذا لم تكن ذرات الهيدروجين في الميثان متكافئة، فإن استبدال كل واحدة منها سيعطي مركباً مختلفاً عن المركب الناتج من استبدال هيدروجين آخر ويتكون نتيجة لذلك منتجات استبدال متماكبة.

ما هي الطرائق التي يمكن وفقها ترتيب ذرات الميثان، بحيث تكون ذرات الهيدروجين الأربع فيه متكافئة؟ توجد ثلاثة نماذج للترتيب: (أ) ترتيب مستوى (I) يشغل الكربون فيه مركز مستطيل (أو مربع)، وتوضع فيه ذرة هيدروجين عند كل رأس من رؤوسه؛ (ب) ترتيب هرمي (II) يشغل الكربون فيه قمة الهرم، بينما ذرات الهيدروجين تقع على رؤوس القاعدة المثلثية (ج) ترتيب رباعي الوجوه III وفيه يشغل الكربون مركز رباعي الوجوه، بينما توضع ذرة هيدروجين عند كل رأس من رؤوسه.



كيف نعرف أن كل ترتيب من هذه الترتيبات يمكن أن يعطي مادة واحدة صيغتها CH_3Y ؟ من المعروف في مسائل كهذه أنه يمكن التوصل إلى الجواب باستعمال النماذج الجزيئية (يمكن استعمال قطع شمعية ونكاشات أسنان في صنع نماذج جزيئية) مثل I و II لأن الزوايا الرباطية في النماذج الجزيئية العادية لا تكون مناسبة). فيمكننا مثلاً صنع نموذجين

متشابهين من I، يمكننا في أحدهما استبدال ذرة مختلفة Y بذرة الهيدروجين العليا اليمينية، يمكن تمثيل Y بكرة أو قطعة شمعية مختلفة اللون؛ بينما نبدل في النموذج الآخر، وبصورة مشابهة، ذرة الهيدروجين السفلى اليمينية. ثم ننظر بعد ذلك هل النموذجان الناتجان متطابقين أم لا. أو نرى هل يمكن بالعمل اليدوي، دون تشكيل روابط أو تحطيمها، صنع نماذج تتطابق في جميع أجزائها. إذا كان النموذجان قابلين للانطباق فإنهما يمثلان ببساطة جزيئين للمركب نفسه؛ أما إذا كانا غير قابلين للانطباق فإنهما يمثلان جزيئين من مركبين مختلفين هما بالتعريف مماكان يملكان الصيغة الجزيئية نفسها. وأي هيدروجين نبذله في I (أو II أو III) يؤدي إلى البنية نفسها، يمكن أن نحصل من أي ترتيب آخر غير الترتيب الثلاثة المذكورة على أكثر من بنية واحدة.

وطالما أن الأمر يتعلق بمركبات صيغتها CH_3Y ، فإن عدد التماكب يحدد بنية الميثان بوحدة من هذه الإمكانيات الثلاث.

مسألة 1.4 ما هو المماكبات الممكنة ذات الصيغة CH_3Y إذا كان الميثان هراً ذا قاعدة مستطيلة؟ ما هي هذه المماكبات؟ (إذا صادفتك الآن أي متاعب في هذا السؤال، حاول الحل مرة أخرى بعد دراستك الفقرة 7.4).

ويوجد مركب واحد صيغته CH_2YZ لأي ذرة Y، ولأي ذرة Z، تعطي هليجئة الميثان، مثلاً، مركباً واحداً صيغته CH_2Cl_2 ومركباً واحداً صيغته CH_2Br_2 ومركباً واحداً صيغته CH_2ClBr . من بين هذه البنى الثلاث الممكنة للميثان تتوافق، فقط، البنية الرباعية الوجوه مع هذا الدليل.

مسألة 2.4 ما عدد المماكبات الممكنة ذات الصيغة CH_2YZ المتوقعة لكل من بنى الميثان الآتية؟ (أ) البنية I الحاوية ذرة كربون في مركز مستطيل؛ (ب) البنية I الحاوية ذرة كربون في مركز المربع؛ (ج) البنية II، (د) البنية III.

وهكذا تتوافق البنية رباعية الوجوه للميثان، وحدها فقط، مع دليل عدد التماكب. صحيح أنه دليل سلبي إذ يمكن للمرء أن يجادل ويفترض حتى بوجود ممكبات لم تعزل قبلاً، ولم يكشف عنها، بسبب عدم كفاءة التقنيات المخبرية. ولكن، كما قلنا سابقاً فإن أي مركب يحتوي على كربون مرتبط إلى أربع ذرات يمكن أن يكون مشتقاً من الميثان؛ وقد وجد في تحضير المئات والآلاف من هذا النوع من المركبات أن عدد المماكبات الناتج يتوافق دائماً مع مفهوم ذرة الكربون رباعية الوجوه.

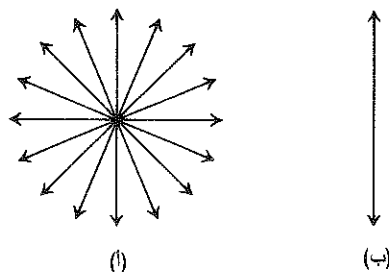
يوجد دليل إضافي إيجابي يتعلق بالكربون رباعي الوجوه: هو وجود نوع من المماكبات (المتخايلات) التي يمكن التنبؤ عنها لمركبات صيغتها $CWXYZ$ وقد أقنع وجود المتخايلات فانتهوف ولوبل بأن ذرة الكربون هي رباعية الوجوه. ولكن لفهم ما هي هذه المتخايلات، علينا أولاً أن نتعرف خاصية تدعى الفعالية الضوئية.

3.4 الفعالية الضوئية. مستوي الضوء المستقطب Optical activity. Plane-polarized light

يمتاز الضوء بخواص معينة، يمكن فهمها جيداً، إذا نظرنا إليه بصفته ظاهرة موجية، تحدث الاهتزازات فيها عمودية على اتجاه مسار الضوء.

يوجد عدد لا نهائي من المستويات المارة عبر خط انتشار الضوء، ويهتز الضوء العادي في جميع هذه المستويات. إذا نظرنا إلى شعاع ضوء المصباح flashlight مباشرة، فإننا نرى أن جميع الاهتزازات تكون عمودية على الخط الواصل بين العين والنقطة الضوئية على الورقة. ويبين الشكل 1.4 نوع الاهتزازات الحادثة بصورة تخطيطية.

الشكل 1.4 : تمثيل تخطيطي لـ (أ) الضوء العادي، (ب) الضوء المستقطب. الضوء يسير عمودياً على الورقة؛ الاهتزازات تكون في مستوي الورقة.



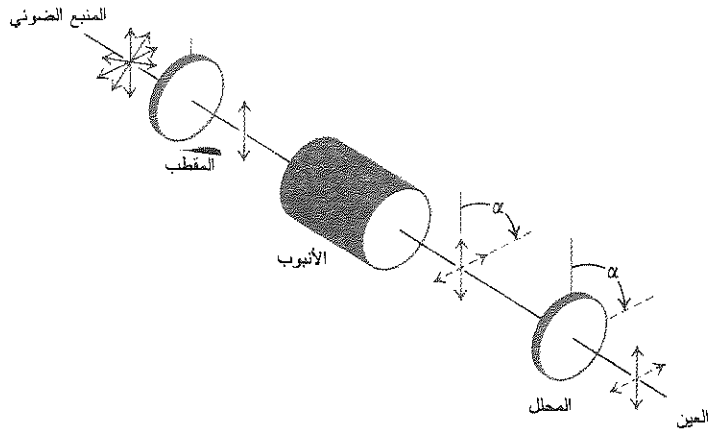
الضوء المستقطب هو الضوء الذي تحدث اهتزازاته في واحد فقط من هذه المستويات الممكنة. إذ يحول الضوء العادي إلى ضوء مستقطب بإمراره عبر عدسة مصنوعة من مادة معروفة تدعى البولارويد أو تقليدياً يمرر عبر قطع من الكالسيت (وهي بلورات خاصة من CaCO_3) مرتبة بحيث تعطي ما يدعى بموشور نيكول. المادة الفعالة ضوئياً هي تلك المادة التي تدور مستوي الضوء المستقطب. عندما يمر الضوء المستقطب، الذي يهتز في مستو معين، عبر مادة فعالة ضوئياً ينفذ منها مهتزاً في مستو مختلف.

4.4 مقياس الاستقطاب The polarimeter

كيف يمكن الكشف عن تدوير مستوي الضوء المستقطب هذا؛ أي ما يسمى بالفعالية الضوئية؟ يكشف عن هذه الفعالية الضوئية وتقاس بجهاز يدعى مقياس الاستقطاب الذي يبين الشكل 2.4 مخططاً له. وهو يتألف من مصدر ضوئي وعدستين (بولارويد أو نيكول) يوضع بينهما أنبوب توضع فيه المادة المطلوبة اختبار فعاليتها الضوئية. وقد رتبت بحيث يمر الضوء عبر أحدها (المقطب)، ثم عبر الأنبوب ويمر عبر العدسة الثانية (المحلل) وأخيراً يصل إلى عين المراقب. عندما يكون الأنبوب فارغاً، نجد أن الإضاءة العظمى تصل إلى العين عندما تكون العدستان مرتبتين بحيث تسمحان بمرور الضوء المهتز في المستوي نفسه. إذا دورنا العدسة الأقرب إلى العين، نجد أن الضوء يخبو، ويصل إلى النهاية الصغرى عندما تكون العدسة، متعامدة مع الوضع الذي كانت عليه سابقاً.

لنضبط العدستين بحيث تمر عبرهما الكمية العظمى من الضوء (عملياً الكشف عن الكمية الصغرى للضوء أسهل من الكشف عن الكمية العظمى، وإن كان المبدأ يبقى نفسه). نضع الآن العينة المعدة للاختبار في الأنبوب. إذا لم تؤثر المادة في مستوي الاستقطاب، تبقى نفوذية الضوء في نهايتها العظمى، ويقال عن المادة أنها غير فعالة ضوئياً. من ناحية أخرى، إذا أدارت المادة مستوي الاستقطاب، عندها يجب تدوير العدسة الأقرب إلى العين كي تتوافق مع مستوي الاستقطاب الجديد للضوء، بحيث تكون نفوذية الضوء، مرة أخرى أعظمية، ويقال، عندئذ، عن المادة أنها فعالة ضوئياً.

إذا كان دوران المستوي، وبالتالي دوران العدسة، نحو اليمين (باتجاه عقارب الساعة)، تكون المادة «يمينية التدوير dextrorotatory» (ديكسترو تعني في اللاتينية يمين) أما إذا كان الدوران نحو اليسار (عكس عقارب الساعة) تكون المادة «يسارية التدوير levorotatory» (ليفو تعني في اللاتينية يسار).



الشكل 2.4 : تمثيل تخطيطي لجهاز استقطاب. الخط المستمر: قبل التدوير، الخط المتقطع: بعد التدوير. زاوية التدوير هي α

يمكننا معرفة ليس فقط أن المادة قد دورت المستوي، وفي أي اتجاه، بل يمكننا أيضاً تعيين مقدار هذا التدوير. يعين مقدار التدوير بعدد الدرجات التي علينا تدوير العدسة بها بحيث تتوافق مع الضوء، وقد استخدم الرمزان (+) و(-) للدلالة على التدوير نحو اليمين ونحو اليسار على الترتيب. يدور حمض اللين المستخلص من النسيج العضلي (الفقرة 7.4). مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، ولذلك يعرف بحمض اللين اليميني أو (+)-حمض اللين. وكذلك فإن 2-ميتيل-1-البوتانول الناتج من زيت الفيوزيل fusel oil (وهو منتج ثانوي يتكون عند تخمر النشاء إلى كحول إيثيلي) يحرف الضوء نحو اليسار وهو يدعى بـ 2-ميتيل-1-بوتانول اليساري، أو (-)-2-ميتيل-1-البوتانول.

5.4 التدوير النوعي Specific rotation

بما أن التدوير الضوئي الذي يعيننا، ناتج عن جزيئات مفردة من المركب الفعال ضوئياً، فإن مقدار التدوير يتعلق بعدد الجزيئات التي يواجهها الضوء أثناء مروره عبر الأنبوب. سيواجه الضوء عند مروره عبر أنبوب طوله 20 سم ضعف عدد الجزيئات عند مروره بأنبوب طوله 10 سم ويكون مقدار التدوير بالتالي أكبر بمرتين. إذا كان المركب الفعال ضمن محلول، فإن عدد الجزيئات التي يواجهها الضوء يتعلق بالتركيز. فمن أجل أنبوب ذي طول معين ويحوي محلولاً تركيزه 2 غرام في 100 مل من المذيب يواجه الضوء عدداً من الجزيئات يساوي ضعف العدد الذي يواجهه في أنبوب له الطول نفسه ويحوي محلولاً تركيزه 1 غرام في 100 مل من المذيب ويكون مقدار التدوير بالتالي أكبر بمرتين. وقد وجد أن مقدار التدوير واتجاهه من الخواص المميزة لكل مركب ذي فعالية ضوئية وذلك بناء على الملاحظات التجريبية المتعلقة بطول الأنبوب وتركيز المركب في المحلول.

يعرف التدوير النوعي بأنه عدد درجات التدوير الملاحظ عند استعمال أنبوب طوله 1 دسم (10 سم)، وتصل كمية المركب المدروس إلى 1 غرام في 1 مل. يجري حساب التدوير النوعي، عادة، باستخدام أنابيب ذات أطوال أخرى وكذلك تراكيز مختلفة. ويستعمل في حساب المعادلة الآتية:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times d}$$

التدوير الملاحظ بالدرجات

$$\text{التدوير النوعي} = \frac{\text{التدوير الملاحظ بالدرجات}}{\text{الطول (دسم)} \times \text{التركيز غرام/مل}}$$

حيث تمثل d كثافة السائل النقي أو تركيز المحلول.
إن التدوير النوعي خاصة من الخواص المميزة للمركب مثل نقطة انصهاره أو نقطة غليانه أو كثافته أو قرينة انكساره وهكذا فإن التدوير النوعي لـ 2-متيل-1-بوتانول الناتج من زيت الفيوزيل هو:

$$[\alpha]_D^{20} = -5.90^\circ$$

وهنا يشير الرقم 20 إلى درجة الحرارة و D إلى طول موجة الضوء المستعمل في القياس (D هو خط الصوديوم، $\lambda = 5893 \text{ \AA}$).

مسألة 3.4 يبلغ تركيز الكوليسترول في الكلوروفوم (6.15 غ) في 100 مل من المحلول. (أ) وضع قسم من هذا المحلول في أنبوب مقياس استقطاب طوله 5 سم، فلوحظ تدوير مقداره (-1.2°) أحسب التدوير النوعي للكوليسترول. (ب) ما هو مقدار التدوير الذي تتوقعه، إذا وضع المحلول نفسه في أنبوب طوله 10 سم. (ج) ما هو مقدار التدوير الذي تتوقعه إذا مددنا 10 مل من المحلول إلى 20 مل، ثم وضعناه في أنبوب طوله 5 سم.

مسألة 4.4 وضعت في أنبوب مقياس استقطاب طوله 10 سم عينة من سائل نقي، فلوحظ تدوير مقداره $+45^\circ$. كيف يمكنك أن تؤكد أن $[\alpha]$ هي في الحقيقة $+45^\circ$ ، وليس -315° ؟ وأن مقدار $[\alpha]$ هو ليس $+405^\circ$ أو ليس -765° ؟

6.4 التخيل: اكتشافه Enantiomerism: the discovery

اكتشفت الفعالية الضوئية التي نتكلم عنها، في عام 1815 في الكلية الفرنسية. وقد اكتشفها العالم الفيزيائي ج.ب. بيوت (J. B. Biot).

في العام 1848 سجل لويس باستور L. Pasteur في المدرسة العليا في باريس مجموعة من الملاحظات، التي سمحت له بعد عدة سنوات بطرح فرضية كانت الأساس في الكيمياء الفراغية.
كان باستور آنذاك شاباً، عندما قدم إلى المدرسة العليا من الكلية الملكية في البيزانصون (حيث حاز على الشهادة الثانوية في العلوم بمعادل متوسط في الكيمياء)، وبعدها حصل على شهادة الدكتوراة في العلوم. وبغية زيادة خبرته في علم البلورات قام بإعادة عمل أحد الكيميائيين الذين سبقوه على حمض الطرطريك، حيث وجد شيئاً لم يلاحظه أحد من قبل. فقد لاحظ أن طرطرات الصوديوم والأمونيوم غير الفعالة ضوئياً توجد على هيئة مزيج من نوعين مختلفين من البلورات، أحدهما خيال الآخر في المرآة. واستطاع بعناية وصبر فصل المزيغ إلى نوعين من البلورات الإبرية piles الدقيقة، مستخدماً عدسات يدوية وملقط، وقد وجد أن أحد نوعي هذه البلورات يمينياً والنوع الآخر يسارياً. وينجز الفصل بنفس الطريقة التي يقوم فيها المرء بفصل القفازات اليمنى عن اليسرى والمتكدسة معاً في مستودع للتخزين. ومع أن المزيغ الأساسي عديم الفعالية الضوئية، إلا أن كل نوع من البلورات يعطي عند إذابته في الماء محلولاً فعالاً ضوئياً زد على ذلك أن التدوير النوعي لهما هو نفسه ولكن في اتجاهين متعاكسين، وهذا يعني أن أحدهما يدور مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، في حين يدور الآخر نحو اليسار بنفس زاوية التدوير. ويكون المركبان متوافقان في جميع خواصهما الأخرى.

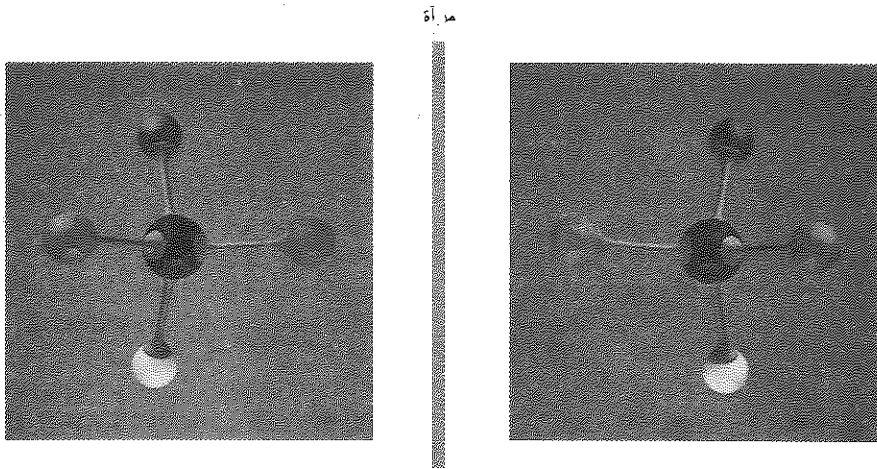
وبما أن باستور لاحظ التدوير الضوئي يحدث في محلول، فقد استقرأ أن ذلك خاصية مميزة للجزيئات، وليس

للبلورات. وعندها افترض أن الجزيئات المكونة للبلورات، مثلها في ذلك مثل نوعي البلورات، تكون بعضها خيالات بعضها الآخر في المرآة. وقد اقترح وجود مماكبات تختلف عن بعضها بكون أحدها خيال الآخر في المرآة، وتختلف خواصها باختلاف اتجاه تدوير الضوء المستقطب فقط.

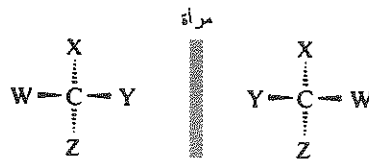
بقي الأمر كذلك حتى جاء لوبل وفانتهوف، باقتراحهما أن البنية رباعية الوجوه لذرة الكربون، لا تعلق فقط حسب غياب مماكبات الصيغة CH_3Y و CH_2YZ ، بل تعلق أيضاً وجود مماكبات متخايلة كما في حالة حموض الطرطريك التي درسها باستور.

7.4 التخييل والكربون رباعي الوجوه Enantiomerism and tetrahedral carbon

دعنا نقنع أنفسنا بوجود مثل هذه المماكبات المتخايلة. لنصنع، بدءاً من الترتيب رباعي الوجوه للميتان، نموذجاً للمركب CWXYZ مستخدمين كرات مختلفة الألوان لتمثيل الذرات أو الزمر W و X و Y و Z. لنتخيّل أننا وضعنا هذا النموذج أمام مرآة (الصفحة الأولى من هذا الفصل)، لنبن نموذجاً ثانياً مماثلاً للنموذج الأول الذي تظهره المرآة. يصبح لدينا الآن نموذجان يشبهان ما هو ظاهر في الشكل:



يمكن تمثيلهما، كما يلي باستخدام الصيغ الإسفينية المستمرة والمتقطعة، مثلها:



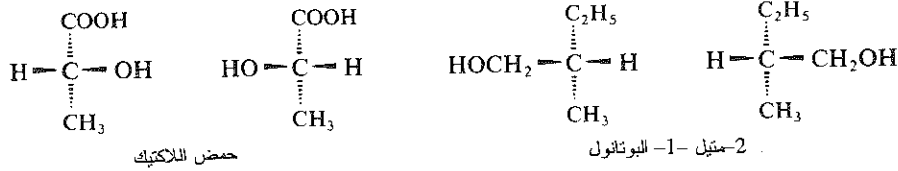
غير طبيعيتين: متماكبتين

رأينا سابقاً (الشكل 2.2) أن الأسفين المستمر يعبر عن رابطة تقترب منا خارجة من مستوي الورقة، في حين يعبر الأسفين المتقطع عن رابطة تتعد عنا متجهة خلف مستوي الورقة (ويعبر الخط العادي عن رابطة تقع في مستوي الورقة).

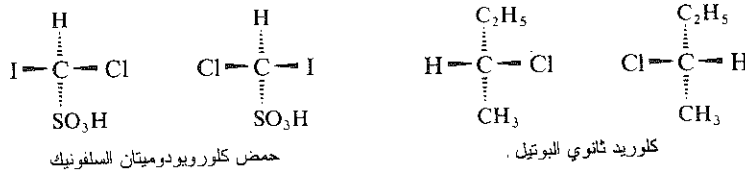
والآن هل هذان الشكلان قابلان للانطباق؟ لا، فمهما حاولنا تدويرهما أو قتلحهما، دون كسر أي رابطة، فإن زميرتين من أي من الشكلين تنطبقان على مثيلتيهما من الشكل الآخر، دون أن تتمكن الزمرتان الأخريان فعل ذلك. (يمكننا فعل الشيء نفسه بالصيغ الإسفينية في الصورة التخيلية). وهكذا فإن النموذجين غير قابلين للانطباق، ولذلك فهما يمثلان

مماكين لهما الصيغة CWXYZ.

وكما هو متوقع فإن المماكبات التي هي خيال بعضها في المرآة هي موجودة فعلاً. وهناك آلاف المركبات المعروفة إلى جانب حموض الطرطريك، نذكر منها على سبيل المثال: مماكبي حمض اللبن، ومماكبي 2-متيل-1-البيوتانول.

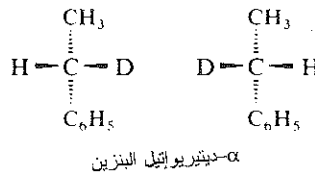


ومماكين لحمض كلورو يودو ميثان السلفونيك وكذلك اثنين لمركب كلوريد ثانوي البوتيل.

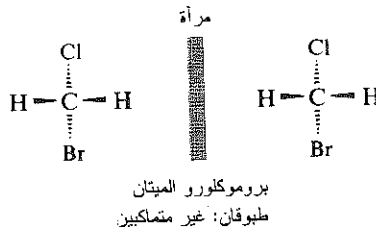


وكما نرى فإن بنية كل زوجين مما سبق تكونان متخيلتين في المرآة ويمكننا التأكد باستخدام النماذج أن بنيتي كل زوجين تكونان غير قابلتين للانطباق، ولذلك فهما تمثلان مماكين (وفي الواقع كنا قد تأكدنا من ذلك سابقاً، حيث أن النماذج التي صنعناها لـ CWXYZ يمكن بالطبع صنع مثيلاً لها للمتخيلات التي مر ذكرها).

حتى هذه النقطة لا تدعو الحاجة لمعرفة كيمياء تلك المركبات، أو حتى معرفة ما ترمز إليه بنية مجموعة معينة من الأحرف (مثل COOH أو CH_2OH). يمكننا أن نقرر متى تكون الذرات أو الزمر هي نفسها أو مختلفة عن بعضها. كما يمكننا أن نقرر هل النموذج قابل للانطباق على خياله في المرآة أم لا. حتى أن نظيري العنصر نفسه، مثل البروتيوم (الهيدروجين العادي، H) والديتريوم (الهيدروجين الثقيل، D) يكونان مختلفين اختلافاً كافياً يسمح بالكشف عن وجود التماكب.



يجب أن نتذكر أن كل شيء (ما عدا الأشباح طبعاً) له خيال في المرآة بما في ذلك الجزيئات. غير أن غالبية الجزيئات تقبل الانطباق على خيالها في المرآة، ونذكر منها، مثلاً، برومو كلوروميثان، ولذلك لا تبدي هذا التماكب التخيلي.



تدعى المماكبات التخيلية المتخيلات (الأنانتيوميرات). وبما أنها تختلف عن بعضها بالطريقة التي تتجه فيها

الذرات في الفراغ، فإن المتخاليات تنتمي إلى صنف عام يدعى المماكبات الفراغية. والمماكبات الفراغية التي ليست متخالية تدعى المماكبات اللاتخالية diastereoisomers. وهكذا يمكن تصنيف أي مماكبين فراغيين على أنهما مماكبين تخاليين أو لاتخاليين، وهذا يتوقف على هل أحدهما خيال الآخر في المرآة أم لا. تؤدي عدم قابلية انطباق خيالات المرآة التي تقود إلى وجود المتخاليات، كما سرى، إلى إعطاء هذه الخيالات فعاليتها الضوئية. ولن نستفيد من عبارة المماكبات الضوئية، لأنه من الصعب تعريفه ولأن فائدته مشكوك فيها، وبالفعل يستعمل هو غالباً دون تحديد.

8.4 التخاليل والفعالية الضوئية Enantiomerism and optical activity

لا تدور أغلب المركبات مستوي الضوء المستقطب. ولكن كيف يتمكن بعضها من فعل ذلك. أنه ليس الانتماء إلى طائفة كيميائية خاصة، إذ أن المركبات الفعالة ضوئياً موجودة في جميع الطوائف ولمعرفة البنية الخاصة التي تؤدي إلى الفعالية الضوئية، لنلق نظرة أكثر قرباً على ما يحدث عند مرور الضوء المستقطب عبر عينة من مركب وحيد ونقي. عندما يمر شعاع الضوء المستقطب عبر جزيء منفرد، فإنه يعاني مقداراً ضئيلاً جداً من التدوير، بسبب التأثير مع الدقائق المشحونة في الجزيء. وفي كل لحظة تقريباً، يتغير اتجاه التدوير ومقداره حسب اتجاه الجزيء بالنسبة للشعاع.

وفي معظم المركبات وبسبب التوزع العشوائي للعدد الكبير من الجزيئات المكونة حتى لأصغر عينة من مركب وحيد ونقي، فإنه يوجد لكل جزيء يصادفه الضوء جزيئاً آخر مشابهاً له موجهاً بحيث يكون خيال الأول في المرآة وبالتالي فهو يفني التأثير الأول. وتكون المحصلة النهائية عدم وجود تدوير أي عدم وجود فعالية ضوئية. وهكذا فإن عدم الفعالية الضوئية ليست خاصة مميزة للجزيئات المفردة، بل هي خاصة أكثر تمييزاً للتوزع العشوائي للجزيئات التي يمكن أن يكون بعضها خيالات بعضها الآخر في المرآة.

يتطلب عدم الفعالية الضوئية أن يكون جزيء من مركب ما خيال الآخر في المرآة. ولكننا وجدنا في حالة خاصة من المركب CWXYZ (الفقرة 7.4) جزيئاً خياله في المرآة ليس جزيئاً آخر مماثلاً له بل جزيئاً من مركب متماكب معه ومختلف عنه. وفي عينة نقية من متخاليل وحيد لا يوجد جزيء يمكنه أن يكون خيال الآخر في المرآة، وبالتالي لا يحدث إفاء للتدوير، وتكون المحصلة النهائية فعالية ضوئية. وهكذا فإن عدم انطباق المتخاليات هو الذي يؤدي إلى التخالية وهو المسؤول عن الفعالية الضوئية.

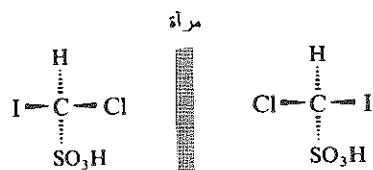
9.4 التنبؤ بالتخالية. الكيرالية Prediction of enantiomerism. Chirality

تكون الجزيئات التي لا تنطبق على خيالها في المرآة جزيئات كيرالية. والكيرالية هي الشرط اللازم والكافي لوجود المتخاليات. وهذا يعني أن أي مركب تكون جزيئاته كيرالية يمكنه أن يوجد على شكل متخاليات، وإن مركباً تكون جزيئاته غير كيرالية لا يمكنه أن يوجد على شكل متخاليات.

وعندما نقول أن جزيئاً ما وخياله في المرآة قابلان للانطباق فهذا يعني - في ذهننا - أنه إذا استطعنا إحضار الخيال من خلف المرآة وكأنه حقيقي فإن جميع أجزائه يجب أن تتطابق مع مثيلاتها في الجزيء الأصلي. ولكي نقرر هل جزيء ما كيرالي أو غير كيرالي، يجب أن نصنع له نموذجاً، ونصنع نموذجاً آخر لخياله في المرآة، ثم نرى هل يمكننا تحقيق التطابق بينهما، هذا هو الأسلوب الأكثر أماناً، طالما أنه يعطينا الجواب الصحيح بصورة مطلقة. إنه الأسلوب الذي يجب استخدامه حتى عندما نواجه نوعاً جديداً من المركبات.

بعد أن أصبحنا متآلفين مع النماذج نفسها، نستطيع أن نرسم الصيغ الإسفينية wedge التي تمثلها، ثم نحاول ذهنياً

إجراء التطابق بينها. سنجد أن بعضها غير قابل للتطابق كما في المثال التالي:

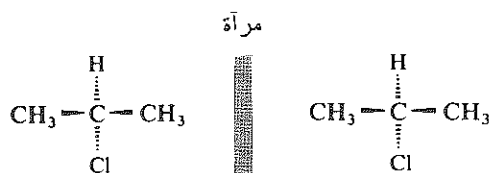


حمض كلورويودو ميتان السلفونيك

غير مطبوقين: متخيلان

وتعد هذه الجزيئات كيرالية، ونحن نعلم أن حمض كلورويودوميثان السلفونيك يمكن أن يكون على هيئة متخيلات لها البنى المصنوعة أو المرسومة أعلاه.

ونجد البعض الآخر قابلاً للتطابق وفيما يلي مثال على ذلك:



كلوريد إيزو البروبيل

طبوقان: لا متخيلان

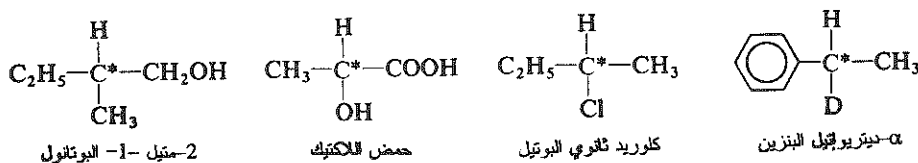
إن هذه الجزيئات غير كيرالية، ونحن نعلم أن كلوريد إيزو البروبيل لا يمكنه أن يكون على هيئة متخيلات. «نسمي أي شكل هندسي، أو أي مجموعة من النقاط، كيرالياً، ونقول إنه يتصف بالكيرالية، إذا كان خياله في المرآة، والمحقق ذهنياً، لا ينطبق على الشكل نفسه». (Lord Kelvin, 1893).

اقترح كيهن Kahn و اينغولد Inyold و بيرلوج Perlog عام 1964 (انظر الفقرة 14.4) أن الكيميائيين يستعملون عبارتي «كيرالي» و «كيرالية» كما عرفهما كالفن. واستناداً إلى الكلمة اليونانية «cheir» التي تعني «يد» فإن الكيرالية chirality تعني «اليدوية». ويعود استعمال هاتين العبارتين إلى الزوجين المتخيلين المائلين أمامنا دائماً وهما يدانا الاثنان. كان هناك قول واسع الانتشار لتعابير كالفن التي حلت محل التعبيرين القديمين «عديم التناظر dissymmetric» و «عدم التناظر dissymmetry» وحلت كذلك محل التعبيرين الأكثر قدماً والأقل دقة «لامتناظر asymmetric» و «اللاتناظر asymmetry»، علماً بأنه يمكن للمرء أن يتوقع مصادفة التعابير القديمة في المراجع الكيميائية القديمة.

ومهما كانت التسمية التي نطلقها فإن عدم انطباق الجزيء على خياله في المرآة يعد الشرط اللازم والكافي لوجود التخيلية، وكذلك فإن الشرط اللازم، ولكنه غير الكافي لوجود الفعالية الضوئية (انظر الفقرة 13.4).

10.4 المركز الكيرالي The chiral center

إن جميع الجزيئات التي تحدثنا عنها سابقاً كانت من النوع CWXYZ. وهذا يعني أنه يوجد في كل جزيء ذرة كربون (C*) ترتبط بأربعة متبادلات مختلفة.



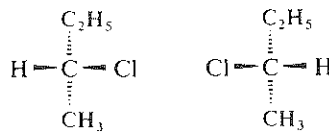
يدعى الكربون المرتبط بأربع زمر مختلفة المركز الكيرالي. (يدعى أحياناً الكربون الكيرالي، وذلك عندما يكون تمييزه عن الأزوت الكيرالي والفوسفور الكيرالي... إلخ ضرورياً).

يكون الكثير من الجزيئات (وليست كلها) التي تحوي مركزاً كيرالياً كيرالية. ويكون الكثير من الجزيئات الكيرالية (وليست كلها) حاوياً مركزاً كيرالياً.

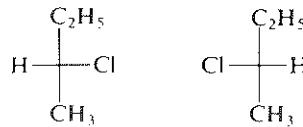
توجد جزيئات حاوية مراكز كيرالية ولكنها غير كيرالية (الفقرة 18.4). (مثل هذه الجزيئات غير كيرالية تحوي أكثر من مركز كيرالي. إذا وجد في الجزيء مركز كيرالي واحد فإننا نستطيع أن نؤكد أن الجزيء كيرالي). وهناك جزيئات كيرالية لا تحتوي على مراكز كيرالية (انظر مثلاً، المسألة 10 من مسائل نهاية الفصل 11).

إذا لا يعد وجود مركز كيرالي أو عدم وجوده، دليلاً قاطعاً على وجود الكيرالية. ومع ذلك فإن غالبية الجزيئات الكيرالية التي سندرسها تملك مراكز كيرالية، وسيكون مفيداً لنا أن نبحث عن مثل هذه المراكز، فإذا وجدنا مركزاً كيرالياً لديها وجب عندئذ أن يكون الجزيء كيرالياً، وعليه يمكن أن يكون على هيئة متخيلات. سوف نتعلم لاحقاً (الفقرة 18.4) نوعاً من الجزيئات يمكن أن تكون غير كيرالية، على الرغم من وجود مراكز كيرالية. ومثل هذه الجزيئات تحتوي على أكثر من مركز كيرالي واحد.

بعد أن تعودنا على استخدام النماذج والصيغ الإسفينية، فإنه يمكننا استخدام حتى تمثيلات أكثر بساطة للجزيئات التي تحوي مراكز كيرالية والتي يمكن تمثيلها بسرعة. أنها أكثر الطرائق خطورة، ومع ذلك، يجب استخدامها لإعطاء الأجوبة الصحيحة. نرسم، ببساطة، خطين متصلين ونضع على النهايات الأربع الزمر المرتبطة بالمركز الكيرالي. من الواضح أن المركز الكيرالي متوضع عند نقطة تقاطع الخطين. وقد وافق الكيميائيون على أن رسماً كهذا يمثل بنية خاصة: تمثل الخطوط الأفقية الروابط المقتربة منا خارجة من مستوي الورقة، بينما تمثل الخطوط الشاقولية الروابط المبتعدة عنا متجهة إلى خلف مستوي الورقة. وهذا ما توضحه الأشكال الآتية:



يمكن تمثيلها على نحو



عند اختبار قابلية انطباق هذين التمثيلين المستويين، اللذين يعدان تمثيلاً ثنائي البعد لأشياء ثلاثية الأبعاد، يجب علينا إتباع بعض الأساليب المعينة، والانصياع لبعض القواعد.

أولاً، نستعمل هذا النوع من التمثيل، فقط، لجزيئات تحوي مركزاً كيرالياً. ثانياً، نرسم أحدهما ثم نرسم الثاني خيلاً للأول في المرآة. (إذا رسمت هذه الصيغ عشوائياً، فقد يقود ذلك إلى استقرارات مثيرة وحاطفة تماماً بشأن عدد المماكبات. ثالثاً، يمكن زلقها ذهنياً، أو تدويرها طرفاً لطرف، إلا أنه لا يجوز تحريكها من مستوي الورقة. يعد استخدام هذا النوع من التمثيل بحذر أمراً مريحاً، ومع ذلك فهو ليس معصوماً عن الخطأ، وفي الحالات المشكوك فيها، فإنه يجب استعمال النماذج أو الصيغ الإسفينية.

مسألة 5.4 بين مستخدماً الصيغ المتصالية أي من المركبات الآتية يمكن أن يكون كيرالياً. تأكد من إجابتك باستخدام الصيغ الإسفينية، وأخيراً باستخدام النماذج.

- (أ) 1-كلورو البننتان
(ب) 2-كلورو البننتان
(ج) 3-كلورو البننتان
(د) 1-كلورو-2-متيل البننتان
(هـ) 2-كلورو-2-متيل البننتان
(و) 3-كلورو-2-متيل البننتان
(ز) 4-كلورو-2-متيل البننتان
(ح) 2-برومو-1-كلورو البوتان

مسألة 6.4 (آ) ضع جانباً المماكبات الفراغية برهة من الزمن، وارسم جميع المماكبات للصيغة C_3H_6DCl
(ب) بين كما في المسألة 5.4 أيها منها يكون كيرالياً.

11.4 المتخاليات Enantiomers

تدعى المماكبات التي يكون أحدهما خيال الآخر في المرآة المتخاليات. يعد حمض اللبني، اللذان صنع نموذجان لهما في الفقرة 7.4 متخاليان enantiomers (من الكلمة اليونانية enantio- ومعناها معاكس). وهذا هو حال المركبين 2-متيل-1-البوتانول، والمركبين كلوريد ثانوي-البوتيل، إلخ. كيف يمكن مقارنة خواص المتخاليات؟ يتصف المركبان المتخاليان بخواص فيزيائية متطابقة، ما عدا اتجاه تدوير مستوي الضوء المستقطب. وهكذا فإن متخاليات 2-متيل-1-البوتانول، مثلاً، يملكان نقاط انصهار وغلجان وكثافة وقرينة انكسار متطابقة، ويكون متطابقاً كذلك أي ثابت فيزيائي يمكن لأحد قياسه، ما عدا اتجاه تدوير مستوي الضوء المستقطب، فأحدهما يدور مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، بينما يدوره الآخر نحو اليسار.

(-) 2-متيل-1-البوتانول

(+) 2-متيل-1-البوتانول

(منتج تخمر)

التدوير النوعي	5.90+	5.90-
نقطة الغليان	128.9°س	128.9°س
الكثافة النسبية	0.8193	0.8193
قرينة الانكسار	1.4107	1.4107

ليست هذه الحقيقة مفاجئة، فالتأثرات بين جزيئات كل من النوعين مع أقرانها يجب أن تكون نفسها. يكون الاختلاف فقط في اتجاه التدوير، أما مقدار التدوير فهو نفسه، ويكون التدوير لأحدهما 5.90+ أما للآخر فهو 5.90-. ومن المعقول أن تستطيع هذه الجزيئات المتشابهة تدوير الضوء بالمقدار نفسه. الجزيئات أحدها خيال الآخر في المرآة، وهكذا بالنسبة لخواصها: إن خيال التدوير وفق اتجاه عقارب الساعة، هو تدوير معاكس لاتجاه عقارب الساعة وبالمقدار نفسه.

يمتاز المتخاليان بصفات كيميائية متطابقة، ما عدا تفاعلاتهما تجاه الكواشف الفعالة ضوئياً. فحمض اللبني ليس مجرد حمضين بل هما حمضان لهما القوة نفسها تماماً، أي أنهما إذا أذيا في الماء وبالتركيز نفسه، فإن درجة تأينهما تكون هي نفسها. ومتخاليات 2-متيل-1-البوتانول يشكلان المنتجات نفسها.

فهما يعطيان الألكانات عند معالجتهم بحمض الكبريت الساخن، ويعطيان بروميدات الألكيل عند معالجتهم بـ HBr، والإسترات عند معالجتهم بحمض الأستيك. أضف إلى ذلك أنهما يشكلان هذه المنتجات بالسرعة نفسها

تماماً. يمكننا أن نرى لماذا يجب أن يكون الأمر كذلك. فالذرات التي تتعرض للهجوم في كل حالة تتأثر فاعليتها بالمجموعة نفسها من المتبادلات، وإن الكاشف الذي يقترب من كل نوع من الجزيئات يواجه الوسط نفسه ماعداً، طبعاً، الوسط الذي يكون خيلاً للآخر في المرآة.

يوجد طريق واحد فقط يمكن أن يختلف وفقه المتخيلان في تفاعلاتهما مع كواشف عادية غير فعالة ضوئياً: فهما يعطيان، أحياناً، منتجات غير متماثلة ولكنها متخيلة. وتجري تفاعلاتهما بالسرعة نفسها. وكما سنرى، سواء كان الأمر كذلك أو لم يكن فإنه سيكون ذا أهمية كبيرة من الناحيتين التجريبية والنظرية.

من ناحية أخرى، وفي حالة خاصة عندما يكون الكاشف نفسه فعالاً ضوئياً، تكون التأثيرات المطبقة على الكاشف عند هجومه على كل من المتخيلين غير متشابهة، وتكون سرعتا التفاعل غير متماثلتين، وفي بعض الحالات يكون الاختلاف كبيراً بحيث أن التفاعل مع أحد المماكين لا يحدث كلية.

وفي المنظومات الحيوية، مثلاً، يكون مثل هذا التحديد الكيميائي الفراغي قاعدة أكثر منه استثناء، حيث تكون جميع الحفازات المهمة وهي الأنزيمات، ومعظم المركبات التي تعمل معها فعالة ضوئياً. فسكر (+)-الغلوكوز يلعب دوراً فريداً في الاستقلاب الحيواني (الفقرة 3.34)، ويشكل الأساس في الصناعة التخمرية التي يقدر رأس مالها بملايين الدولارات (الفقرة 7.6)، أما (-)-الغلوكوز فلا يستقلب في الحيوانات، ولا يتأثر بالخمائر.

وعندما يتغذى عفن بنسلوم الغلاكوم *pencilium glaucum* على مزيج من متخيلي حمض الطرطريك، فإنه يستهلك المتخيل (+) فقط، تاركاً خلفه (-) حمض الطرطريك. تفوق الفعالية الهرمونية ل(-) الادرينالين فعالية متخيله مرات عديدة. وهناك مماكب فراغي واحد من كلوروميستين يعد مضاداً حيوياً. وليس (+)-الايبيديرين عديم الفعالية في التحدير، بل أنه يتداخل في الواقع مع عمل متخيله.

ووجد من بين الحموض الأمينية متخيل واحد من الاسباراجين ومتخيل وحيد من الليوسين حلو المذاق. كما وجد أن حمض الغلوتاميك واحد فقط يزيد من نكهة الطعام. ووجد أيضاً أن (-)-الكارفون يعطي النعنع رائحته المميزة أما (+)-الكارفون فهو العطر المميز للكرابوية.

وفي مقارنة تقريبية، نعد اليد اليمنى واليد اليسرى متساويتا القوة (المتخيلان)، تقوم اليدان بدق مسمار (كاشف غير فعال ضوئياً)، أو تدخلان بدلاً من ذلك بزلاً يميني الاتجاه (كاشف فعال ضوئياً). يتطلب الدق استخدام مجموعة متطابقة تماماً من العضلات من كل من اليدين، كما أنه يجري بسرعات متماثلة. أما إدخال البزال فيتطلب استعمال مجموعتين مختلفتين من العضلات، حيث يقوم الإبهام الأيمن بدفعه، بينما يقوم الإبهام الأيسر بسحبه.

أو دعنا ندرس التفاعلية reactivity بأكثر الطرائق التي نعرفها دقة وهي مقارنة الحالة الانتقالية (الفقرة 23.2). ندرس أولاً تفاعلات المتخيلين مع كاشف غير فعال ضوئياً.

تكون المواد المتفاعلة في الحالتين في الحالة الطاقية نفسها: المتخيل الأول مع الكاشف، والمتخيل الثاني مع الكاشف. تكون الحالتان الانتقالتان للتفاعلين أحدهما خيال الآخر في المرآة (فهما متخيلان)، ولذلك فهما في الحالة الطاقية نفسها أيضاً. وهكذا فإن الفروق الطاقية بين المواد المتفاعلة والحالتين الانتقالتين -أي طاقتي التنشيط- متكافئتان، وكذلك تكون سرعتا التفاعلين.

لندرس الآن تفاعلي المتخيلين مع كاشف فعال ضوئياً. مرة أخرى تكون المواد المتفاعلة في الحالة الطاقية نفسها. غير أن الحالتين الانتقالتين لا تكون أحدهما خيال الأخرى في المرآة (وهما مماكبان لا تخيليان، الفقرة 17.4)،

ولذلك فهما في حالتين طاقتين مختلفتين، فطاقتا التنشيط لهما مختلفتان، وكذلك تكون سرعتا التفاعلين. المبدأ الذي يوضح كل هذا هو: تبدي المتخاليات خواصاً فيزيائية وكيميائية مختلفة فقط في وسط كيرالي. والضوء المستقطب يوفر مثل هذا الوسط، الذي يختلف فيه المتخاليان في خاصتهما الفيزيائية المتعلقة باتجاه تدوير الضوء. وهما يختلفان أيضاً في ذوبانهما في مذيب فعال ضوئياً، أو امتزازهما على سطح فعال ضوئياً. ولكي يتفاعل المتخاليان بسرعتين مختلفتين، فإنه يمكن توفير الوسط الكيرالي بعدد من الطرائق، منها استعمال كاشف فعال ضوئياً، أو مذيب كيرالي، أو سطح كيرالي لحفاز، ويمكن تحقيق ذلك حتى في بعض التفاعلات المحفزة ضوئياً، بتعريض المتخالي إلى شعاع من ضوء مستقطب دائرياً. ولأجل السهولة سنستعمل غالباً عبارتي كاشف فعال ضوئياً أو كاشف كيرالي عند الكلام عن تفاعل يجري تحت أي من هذه الشروط. وسنستعمل عبارة كاشف غير فعال ضوئياً، أو كاشف غير كيرالي أو حتى عبارة شروط عادية عند الكلام عن تفاعل في غياب الوسط الكيرالي.

12.4 المزيج الراسيمي The racemic modification

يسمى المزيج من جزأين متساويين من متخاليلين مزيجاً راسيمياً racemic modification. والمزيج الراسيمي غير فعال ضوئياً: عندما يمزج متخاليان، فإن التدوير الذي يسببه جزيء من أحد المماكبين يلغيه تماماً تدوير معاكس ومكافئ يسببه جزيء من متخاليه. تستعمل السابقة \pm في توصيف الطبيعة الراسيمية لعينة خاصة، ونذكر مثلاً على ذلك (\pm)—حمض اللبن و (\pm)—2—مethyl—1—البوتانول.

من المفيد مقارنة مزيج راسيمي مع مركب جزيئاته قابلة للانطباع على أختلتها في المرآة، أي مع مركب غير كيرالي. المركبان كلاهما غير فعالين ضوئياً، وللسبب نفسه تماماً. وبسبب التوزع العشوائي للعدد الكبير من الجزيئات، فإن لكل جزيء يواجهه الضوء يوجد جزيء آخر هو خيال الأول في المرآة، يتوضع بشكل يلغي تأثير الأول. أما في المزيج الراسيمي فإن الجزيء الثاني يكون مماكباً للأول، وهو في حالة المركب غير الكيرالي لا يعد مماكباً بل جزيئاً آخر مماثلاً (الفقرة 8.4).

وجدنا أن مثل هذا الإلغاء للتدوير في حالة المادة الفعالة ضوئياً وغير الملوثة بمتخاليها لا يمكن أن يحدث، حيث لا يوجد جزيء آخر يمكنه أن يكون خيلاً للآخر في المرآة، مهما كان التوزع عشوائياً.

مسألة 7.4 للتأكد من نتائج الفقرات الثلاث السابقة اصنع نموذجاً: (أ) لزوجين متخاليلين مثل CHClBrI ، (ب) لزوجين من جزيئات غير كيرالية متماثلة مثل CH_2ClBr ، (ج) لزوجين من جزيئات كيرالية متماثلة مثل CHClBrI ، (د) أي الأزواج تعد خيالات في المرآة؟

إن لتطابق غالبية الخواص الفيزيائية للمتخاليات نتيجة في غاية الأهمية. إذ لا يمكن فصلها بالطرائق العادية، أو بالتقطير التجزيئي، لأن نقاط غليانها متماثلة تماماً، ولا يمكن فصلها بالتبلور التجزيئي لأن ذوبانها في المذيب المدروس متماثلة (إلا إذا كان المذيب فعالاً ضوئياً)، ولا بالفصل الكروماتوغرافي لأنها تمتز على المادة المازة بقوة متكافئة (إلا إذا كانت فعالة ضوئياً) ولذلك فإن فصل المزيج الراسيمي إلى متخاليه - تحليل المزيج الراسيمي - يتطلب عملاً من نوع خاص، ويتطلب كذلك طريقة من نوع خاص (الفقرة 27.4).

كان باستور قد قام بأول عملية فصل مستخدماً العدسة اليدوية والملقط (الفقرة 6.4). لكن هذه الطريقة لم تعد تستخدم لأنه نادراً ما

يتكون المزيج الراسمي من مزيج من بلورات قابلة للتمييز بصفتها خيالات في المرآة، وحتى طرطرات الصوديوم والأمونيوم لا تبدي في الواقع، ذلك إلا إذا تبلورت عند درجة حرارة أقل من 28°س. ويعود الفضل في اكتشاف باستور جزئياً إلى الطقس البارد في باريس، وطبعاً يعود إلى وفرة حمض الطرطريك عند صانعي النبيذ في فرنسا.

تتضمن طريقة التفريق التي غالباً ما استعملت، والتي اكتشفها باستور أيضاً استعمال كواشف فعالة ضوئياً وقد شرحت هذه الطريقة في

الفقرة 27.4.

وعلى الرغم من أن باستور عُرف جماهيرياً بفضل عمله العظيم في مجال علم الجراثيم والطب، فإن عمله في الكيمياء بمفرده جعله يتبوأ مكانة مرموقة بصفته عالماً عظيماً.

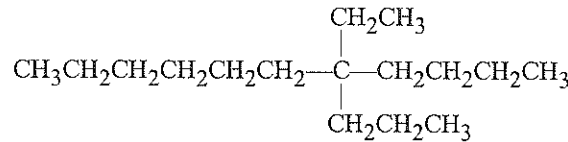
13.4 الفعالية الضوئية: نظرة أكثر قرباً Optical activity: a closer look

كنا رأينا (الفقرة 8.4) أن الفعالية الضوئية، مثل التخيلية، تنتج فقط من الكيرالية وهي عدم تطابق جزيئات معينة مع خيالاتها في المرآة. وأينما نلاحظ فعالية ضوئية (جزئية)، فإننا نتعامل مع جزيئات كيرالية.

هل العكس صحيح؟ أي هل يجب أن نلاحظ دائماً الفعالية الضوئية، عندما نتعامل مع جزيئات كيرالية (أي مع مركبات موجودة على شكل متخاليات؟ الجواب لا. فقد رأينا قبل قليل أن مزيجاً 50:50 من كل من المتخاليين يكون غير فعال ضوئياً. من الواضح أنه إذا لاحظنا وجود فعالية ضوئية فهذا يعني أننا نتعامل مع مادة حاوية زيادة من أحد المتخاليين، حيث تؤدي زيادة كافية إلى تدوير ضوئي إجمالي يمكن الكشف عنه بجهاز استقطاب خاص متوافر لدينا. أضف إلى ذلك، أن هذه الزيادة يجب أن تستمر وقتاً كافياً يسمح بقياس الفعالية الضوئية.

إذا تحولت المتخاليات فيما بينها بسرعة، فإنها تتحول، قبل أن نقيس الفعالية الضوئية الناتجة عن أحد المتخاليين، إلى مزيج متساوٍ يجب أن تكون نسبة المتخاليين فيه 50:50، وغير فعال ضوئياً، لأن المتخاليين يمتازان بالاستقرارية نفسها.

وحتى إذا تحققت جميع هذه الشروط فإن مقدار التدوير الضوئي، وبالتالي قابلية الكشف عنه، يتوقف على بنية الجزيء المعني. ففي المركب I، مثلاً، تختلف الزمر الأربع المرتبطة بالمركز الكيرالي عن بعضها بطول السلسلة فقط.



I

إثيل-نظامي بروبيل-نظامي بوتيل-نظامي هكسيل الميثان

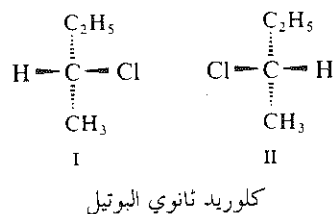
دلت الحسابات على هذا المركب يملك تدويراً نوعياً ضئيلاً قيمته (-0.00001° تقريباً) وهي قيمة أدنى بكثير من حدود إمكانات أي مقياس استقطاب موجود. حضرت عام 1965 عينات نقية من كل من متخاليي المركب I (انظر المسألة 15، من مسائل نهاية الفصل 30)، وقد وجد أن كليهما غير فعال ضوئياً.

لا توقعنا مسألة التحول السريع في مستوي دراستنا الحالية في إرباك خاص. فجميع الجزيئات الكيرالية التي نصادفها في هذا الكتاب يمكن أن تصنف في أحد صنفين حديين يمكن بسهولة التمييز بينهما: (أ) جزيئات مثل التي وضعت في هذا الكتاب والتي تعزى كيراليتها إلى وجود مراكز كيرالية، وفي هذه الحالة يكون التحول البيئي للمتخاليات (متخاليات تشكيلية) لا تشغل أنفسنا أبداً بالتحول البيئي (ب) جزيئات صيغتها التخيلية قابلة للتحول فيما بينها (أي

المتخيلات التهاؤوية)ويكون ذلك ببساطة بتدوير حول روابط أحادية.
ويكون التحول البيني لمركبات سنصادفها سريعاً بحيث أننا لن نحتاج أن نشغل أنفسنا أبداً بوجود المتخيلات.

14.4 التشكيل Configuration

يدعى ترتيب الذرات الذي يميز مماكباً فراغياً معيناً التشكيل.
نستنتج باستعمالنا اختبار قابلية الانطباع، مثلاً، أنه يوجد مماكبان فراغيان لكلوريد ثانوي البوتيل لهما التشكيلان I و II.



إذا استخدمنا الطرائق التي سندرستها لاحقاً (الفقرة 27.4) فإننا نحصل في المختبر على عينات من مركبين صيغتهما $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClCH}_3$. نجد أن أحدهما يدور مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، والآخر نحو اليسار. نضعهما في قارورتين نكتب على إحداهما «(+)-كلوريد ثانوي البوتيل»، ونكتب على الأخرى «(-)-كلوريد ثانوي البوتيل». كنا قد صنعنا نموذجين لتمثيل تشكيلي مركب الكلوريد هذا، وكنا قد عزلنا مماكبين لصيغته. والسؤال الآن ما هو التشكيل الذي يوافق كلاً من هذين المماكبين؟ هل يوافق المماكب (+) التشكيل I أم II؟ كيف لنا أن نعرف أي الصيغتين البنيويتين I و II يجب كتابتها على كل قارورة؟ وبعبارة أخرى كيف يمكننا تعيين التشكيل؟ حتى العام 1951 لم تكن مسألة التشكيل قد حلت بشكل مطلق لأي مركب فعال ضوئياً إلا أن ج.م. بيخفوت J. M. Bijvoet المدير المرموق لمختبر فانتهوف في جامعة أوتريخت (الفقرة 2.4)، أعلن في العام نفسه أنه تمكن باستخدام نوع خاص من التحليل بأشعة X- (طريقة التشتت الشاذ) أن يحدد التوزع الفعلي لذرات مركب فعال ضوئياً في الفراغ. وكان المركب هو ملح (+)-حمض الطرطريك، وهو المركب نفسه الذي قاد باستور قبل 100 عام تقريباً إلى اكتشاف التماكب الضوئي.

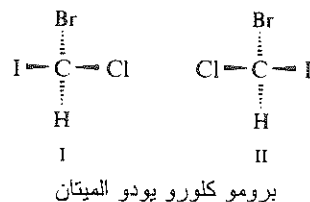
كانت العلاقة بين تشكيل (+)-حمض الطرطريك وبين تشاكيل المئات من المركبات الفعالة الضوئية، على مدى السنين الطويلة التي سبقت 1951 قد درست بطرائق سنعالجها لاحقاً في الفقرة (24.4)؛ وعندما عرف تشكيل (+)-حمض الطرطريك، أصبحت جميع التشاكيل معروفة فوراً. (ففي حالة كلوريدات ثانوي البوتيل، مثلاً، عرف أن المماكب (-) يوافق التشكيل I، وأن المماكب (+) يوافق التشكيل II.

15.4 توصيف التشكيل: R و S Specification of configuration: R and S

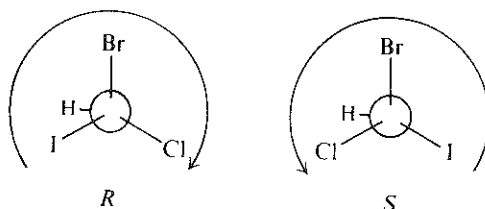
تبرز الآن مسألة أخرى. كيف يمكننا توصيف تشكيل معين بشكل أبسط، وأكثر إقناعاً من رسم صورته دائماً؟ أكثر الطرق العامة المقترحة فائدة هي استعمال السابقتين R أو S. يحري التشكيل على خطوتين، طبقاً للأسلوب الذي اقترحه كل من ر.س. كيهن R.S. Cahn (الجمعية الكيميائية، لندن) وسير كريستوفر اينغولد Sir Christopher Ingold (الكلية الجامعية، لندن) وف.بريلوغ V. Prelog، (المدرسة التقنية العليا السويسرية - زيوريخ Eidgenössische Technische Hochschule, Zurich).

الخطوة الأولى: اتباع قواعد التعاقب (الفقرة 16.4) بحيث نعين أفضل الذرات، أو الزمر الأربع - أي اللواجن الأربع - المرتبطة بالمركز الكيرالي.

ففي حالة CHClBrI ، مثلاً، تكون الذرات الأربع المرتبطة إلى المركز الكيرالي مختلفة، وتتعلق الأفضلية، ببساطة، بالعدد الذري، فالذرة ذات العدد الذري الأكبر لها الأفضلية الأولى. وهكذا تكون الأفضلية وفق الترتيب التالي: H, Cl, Br, I .



الخطوات الثانية: نتصور أن الحزبيء موجه بحيث يكون اللاجن ذو الأفضلية الدنيا مبتعداً عنا، ثم نلاحظ ترتيب اللواجن الباقية. إذا جرى الانتقال من اللاجن ذي الأفضلية الأعلى إلى اللاجن ذي الأفضلية الثانية ثم إلى الثالثة باتجاه عقارب الساعة، يوصف التشكيل بأنه R (من الكلمة اللاتينية *rectus* وتعني يمين)، أما إذا كان انتقال النظر عكس اتجاه عقارب الساعة، يوصف التشكيل بأنه S (من الكلمة اللاتينية *sinister* وتعني يسار). وهكذا يمثل التشكيلان I و II كما يلي:



ويدل عليهما بالسابقتين R و S بالترتيب.

يبين الاسم الكامل لمركب فعال ضوئياً كلاً من التشكيل وجهة التدوير إذا كانا معلومين، كما في (+)- (S) - كلوريد ثانوي البوتيل. ويمكن توصيف المزيج الراسمي بالسابقة RS، كما في (RS) - كلوريد ثانوي البوتيل مثلاً. (نوقش تعيين تشكيل المركبات الحاوية أكثر من مركز كيرالي واحد في الفقرة 19.4).

يجب أن لا نخلط، طبعاً، بين اتجاه التدوير الضوئي لمركب الذي يعد خاصية فيزيائية مثل نقطة الانصهار أو نقطة الغليان، وبين الاتجاه الذي ينتقل فيها نظرنا عندما نتخيل الحزبيء في وضع أختير اصطلاحاً.

منذ أن بدأ اهتمامنا بالأمر وحتى الآن لم تبلور لدينا أي فكرة عما إذا كانت هناك علاقة بين الدوران (+) أو (-) وبين التشكيلين R أو S. والمعلومات التي حصلنا عليها هي معطيات تحريبية خاصة بمركب معين.

16.4 قواعد التعاقب Sequence rules

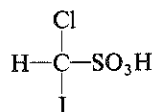
سنستعرض فيما يلي، من أجل السهولة والمرجعية، قواعد التعاقب التي سنحتاجها.

يجب علينا الآن دراسة القاعدتين 1 و 2، أما القاعدة 3 فسندرسها لاحقاً عندما تستدعي الحاجة إلى ذلك.

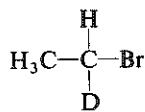
قاعدة التعاقب 1. إذا كانت الذرات الأربع المرتبطة بالمركز الكيرالي مختلفة، فإن الأفضلية تتوقف على العدد الذري، حيث يكون للذرة ذات العدد الذري الأكبر الأفضلية الأولى. أما إذا كانت الذرتان نظيرين لنفس العنصر، فإن

النظير إذا عدد الكتلة الأعلى يكون له أفضلية على النظير الآخر.

ففي حمض كلورو يودو ميثان السلفونيك، مثلاً، يكون التعاقب وفق الترتيب التالي: H, S, Cl, I، أما في بروميد α -ديتريو الإثيل، فيكون ترتيب التعاقب كما يلي: H, D, C, Br.



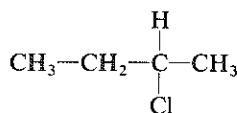
حمض كلورويودوميثان السلفونيك



بروميد α -ديتريو الإثيل

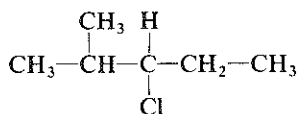
مسألة 8.4 اصنع نماذج المتخاليات الآتية، وارسم صيغها الإسفينية والمتصالبة: (أ) حمض كلورو يودو ميثان السلفونيك. (ب) بروميد α -ديتريو الإثيل. سم كل منهما R أو S.

قاعدة التعاقب 2. إذا لم نستطع تعيين الأفضلية النسبية لزميتين وفق القاعدة 1، فإنه يمكننا تعيينها بصورة مشابهة، وذلك بمقارنة الذرات التالية (أي ذرات النسق الثاني) في الزمر المعنية، وإذا اقتضت الضرورة نستمر في تعيين الأفضلية بالنسبة لذرات النسق الثالث متبعين الأسلوب نفسه ونحن نتعد عن المركز الكيرالي. هذا إذا كانت الذرتان المرتبطتان بالمركز الكيرالي من النوع نفسه نقارن الذرات المرتبطة إلى كل من ذرتي النسق الثاني. نأخذ مثلاً على ذلك كلوريد ثانوي-البوتيل، حيث تكون الذرتان المرتبطتان بالمركز الكيرالي هما ذرتي الكربون. ففي CH_3 تكون الذرات الثانية هي (H, H, H)؛ وفي C_2H_5 تكون الذرات الثانية هي (C, H, H)، وبما أن العدد الذري للكربون أكبر من العدد الذري للهيدروجين، لذا يكون للزمرة C_2H_5 الأفضلية الأعلى.

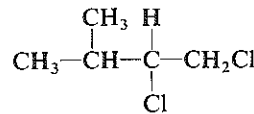


كلوريد ثانوي البوتيل

وهكذا يكون ترتيب الأفضلية في مركب كلوريد ثانوي-البوتيل هو H, CH_3 , C_2H_5 , Cl وفي 3-كلورو-2-مethyl البنتان تأخذ H, C, C في زمرة الأيزوبروبيل الأفضلية على H, H, C في زمرة الإثيل، وعليه يكون ترتيب الأفضلية لهذا المركب هو Cl، إيزوبروبيل، إثيل، H.



3-كلورو-2-مethyl البنتان



2,1-ثنائي كلورو-3-مethyl البوتان

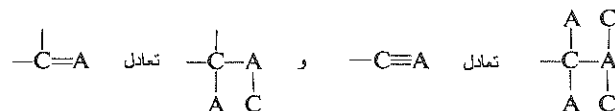
أما في 2,1-ثنائي كلورو-3-مethyl البوتان، فإن H, H, Cl في زمرة CH_2Cl تأخذ الأفضلية على C, C, H في زمرة الإيزوبروبيل. يملك الكلور عدداً ذرياً أكبر من الكربون، وإن وجود ذرتي كربون وذرة كلور واحدة لا يؤدي إلى أي إشكال. (ذرة واحدة ذات عدد ذري أكبر يكون لها أفضلية على ذرتين أو أكثر أعدادها الذرية أصغر).

مسألة 9.4 ماهو ترتيب الأفضلية الذي يجب أن تأخذه دوماً زمر الألكيل هذه: CH_3 ، $^\circ 1$ ، $^\circ 2$ ، $^\circ 3$ ؟

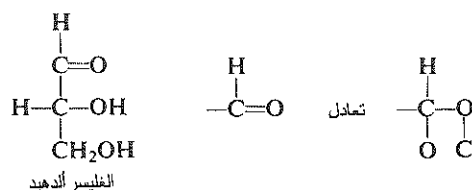
مسألة 10.4 وُصِّف (وفق R أو S) كلاً من المتخاليات التي رسمتها: (أ) في المسألة 5.4،
(ب) في المسألة 6.4.

قاعدة التعاقب 3. (يجب تأجيل دراسة هذه القاعدة إلى حين الحاجة إليها).

عندما يحوي المركب رابطة مزدوجة أو ثلاثية، تعد الذرتان كلتاها كأنهما مرتبطتان بذرتين أو ثلاث ذرات



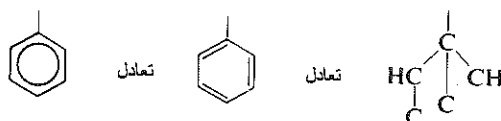
ففي الأدهيد الغليسيرين، مثلاً، تأخذ الزمرة OH الأفضلية الأولى على جميع الزمر،



وتأخذ (H, O, O) من الزمرة -CHO الأفضلية على (H, H, O) من الزمرة -CH₂OH، وهكذا يكون الترتيب الكلي

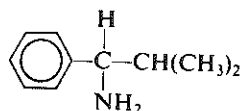
للزمر: -OH، -CHO، -CH₂OH، -H.

تعامل زمرة الفينيل -C₆H₅ كأنها إحدى صيغتي كيكولييه:



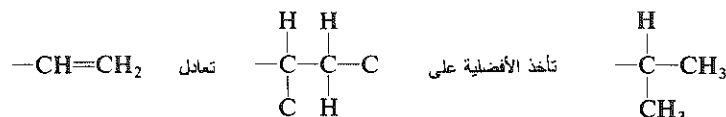
ففي 1-أمينو-2-متيل-1-فينيل البروبان، مثلاً، تأخذ C, C, C من زمرة الفينيل الأفضلية على H, C, C من زمرة إيزو

البروبيل وليس على N التي لها العدد الذري الأكبر.



ويكون الترتيب الكلي للزمر من حيث الأفضلية كالتالي: NH₂، C₆H₅، C₃H₇، H.

تأخذ زمرة الفينيل -CH=CH₂ الأفضلية على إيزو البروبيل.



بما أن الذرتين الكربونيتين المتصلتين بالمركز الكيرالي متكافئتان في كل من الفينيل وإيزو البروبيل، فإننا نتقل إلى

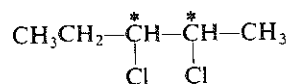
الذرات التالية (في النسق الثاني)، وتكون الأفضلية للفينيل (رابطة مزدوجة) على الإيزوبروبيل (رابطة أحادية).

مسألة 11.4 ارسم متخاليات المركبات الآتية (إن وجدت) وسمها وفق S, R.

- (أ) 3-كلورو-1-البتن (هـ) متيل إيتيل نظامي بروبييل إيزوبروبييل الميثان
 (ب) 3-كلورو-4-متيل-1-البتن (و) $C_6H_5-CHOH-COOH$ (حمض الماندليك)
 (جـ) $HOOCCH_2CHOHCOOH$ (حمض الماليك) (ز) $CH_3CH(NH_2)COOH$ (الأنلين)
 (د) $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$

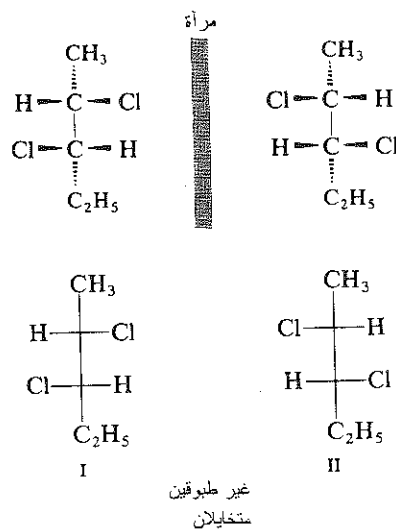
17.4 المماكيات اللامتخالية Diastereomers

يجب علينا بعد هذا أن نعرف المماكيات الفراغية الممكنة التي تحوي مراكز كيرالية متعددة وليس واحداً فقط (سنتعامل في الفصل 34، بانتظام، مع جزيئات تحوي خمسة مراكز كيرالية).
 لنبدأ بالمركب 2,3-ثنائي كلورو البنتان. يحوي هذا المركب مركزين كيراليين C-2 و C-3. (ما هي الزمر الأربع المرتبطة بكل من هاتين الذرتين الكربونيتين؟ ماهو عدد المماكيات الفراغية الممكنة؟).

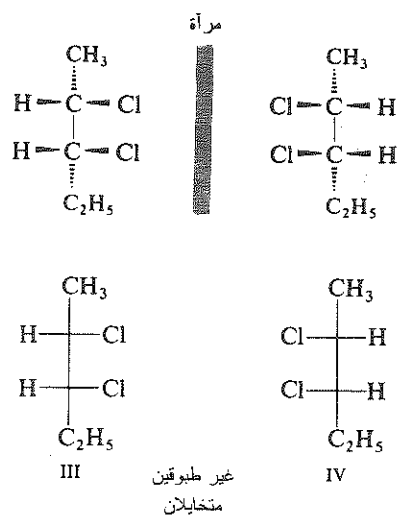


2,3-ثنائي كلورو البنتان

لنصنع، مستخدمين النماذج، البنية I وخيالها في المرآة II. ثم نرى هل هما قابلتان للانطباق أم لا. نجد أن I و II غير قابلتين للانطباق، وبالتالي يجب أن تكونا متخاليتين.



لقد رأينا سابقاً أن علينا تمثيل البنى بصيغ إسفينية ثم إجراء التطابق ذهنياً. أو يمكننا استخدام التمثيلات التصالبية البسيطة، بحذر، كما فعلنا ذلك سابقاً (الفقرة 10.4) دون تحريك الرسوم من مستوي الورقة أو السبورة).
 نحاول بعد ذلك تحويل I إلى II بعمليات تدوير حول الروابط كربون - كربون، فنجد أنهما غير قابلتين للتحويل بهذا الأسلوب، ولذلك فإن كلا منهما قادر على الاحتفاظ بهويته، وإظهار فعالية ضوئية، إذا فصلا بعضهما عن بعض.
 هل توجد مماكيات فراغية أخرى لـ 2,3-ثنائي كلورو البنتان؟ نستطيع إنشاء البنية III غير القابلة للانطباق على I أو II؛ وهي ليست بالطبع، خيالاً لأي منهما في المرآة.



ماهي العلاقة بين III و I؟ وبين III و II؟

إنها مماكبات فراغية، ولكنها ليست متخيلات. تسمى المماكبات الفراغية التي لا يكون أحدها خيالياً للآخر في المرآة مماكبات لا متخيلة. فالمركب III مماكب لا متخيل للمركب I، وبصورة مشابهة، هو مماكب لا متخيل للمركب II.

والآن هل III كيرالي؟ نستخدم النماذج لصنع خياله في المرآة وهو المركب IV، فنجد أنه لا ينطبق على III (أو أنه غير قابل للتحويل إليه). يمثل المركبان III و IV زوجين من المتخيلات. وبصورة مشابهة لـ III فإن المركب IV يعد مماكباً لا متخيلاً للمركبين I و II.

كيف يمكن مقارنة خواص المماكبات اللامتخيلة؟

تملك المماكبات اللامتخيلة خواص كيميائية متشابهة، حيث أنها تنتمي إلى الطائفة نفسها. غير أن خواصها الكيميائية ليست متشابهة تماماً. ففي تفاعل مماكين لا متخيلين مع كاشف معطى لا يكون المتفاعلان ولا الحالتان الانتقاليان أحدهما خيال الآخر في المرآة، ولذلك فهي ليست في مستويات طاقة متساوية ما عدا في بعض المصادفات النادرة. وتكون طاقة التنشيط E_{act} مختلفة، وكذلك سرعة التفاعلات.

تملك المماكبات المتخيلة خواصاً فيزيائية مختلفة: فهي تملك نقاط انصهار ونقاط غليان وذوبانيات في مذيب معين، وكتافات وقرائن انكسار مختلفة، وتختلف المماكبات المتخيلة في تدويرها النوعي، فيمكن أن يكون لها إشارات التدوير نفسها أو عكسها، وبعضها يمكن أن يكون غير فعال ضوئياً.

ونتيجة لاختلافها في نقطة الغليان والذوبان، فإنه يمكن من حيث المبدأ فصلها بعضها عن بعض بالتقطير أو التبلور التجزيين ونتيجة لاختلافها في الشكل الجزيئي والقطبية، فإنها تختلف عن بعضها بالامتزاز، الأمر الذي يسمح بفصلها كروماتوغرافياً.

لنأخذ مزيجاً من المماكبات الفراغية الأربعة لمركب 3,2-ثنائي كلورو البنزان. يمكننا فصل هذه المماكبات بالتقطير إلى جزأين فقط لا أكثر. يكون أحد الجزأين مزيجاً راسمياً من I و II، ويكون الجزء الثاني مزيجاً راسمياً من III و IV. ويتطلب الفصل اللاحق تفريق المزيجين الراسميين باستخدام كواشف فعالة ضوئياً (الفقرة 27.4).

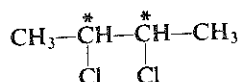
يمكن أن يؤدي وجود مركبين كيراليين إلى وجود أربعة مماكبات فراغية، ويؤدي وجود ثلاثة مراكز كيرالية إلى

وجود ثمانية مماكبات فراغية، أما المركبات الحاوية أربع مراكز كيرالية، فإنها تقود إلى ستة عشر مماكباً، وهكذا. يساوي العدد الأعظمي للمماكبات الفراغية 2^n حيث تمثل n عدد المركز الكيرالية. (وفي كل مرة توجد فيها مركبات الميزو، كما سيناقش في الفقرة اللاحقة، سنجد عدداً أقل من العدد الأعظمي).

يعد سكر (+)-الغلوكوز من أكثر الكربوهيدرات أهمية ووفرة. (الفصل 34). يتأكسد هذا المركب في خلايانا معطياً الطاقة؛ وهو حجر الأساس في تكوين النشاء، الذي هو في النهاية مصدر غذائنا، وفي تكوين السيللوز الذي يشكل الهيكل البنائي للنباتات التي تصنع هذا النشاء. يحوي الغلوكوز خمسة مراكز كيرالية وهذا يؤدي إلى تشكل 52 (أو 32) مماكباً فراغياً. يكون واحد فقط من هذه المماكبات وهو α -D-غلوكوز الوحدة البنائية في النشاء، وواحد فقط وهو β -D-غلوكوز الوحدة البنائية في السيللوز.

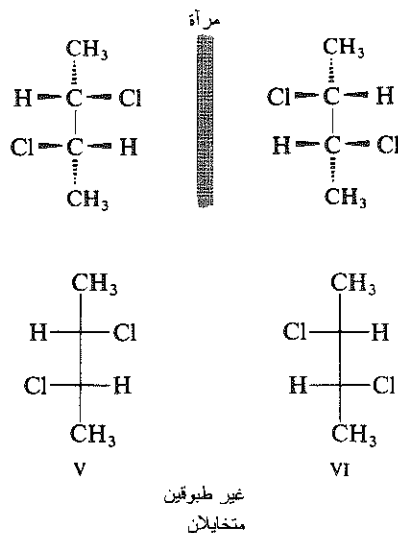
18.4 البنى ميزو Meso structures

لنلق نظرة على 3,2-ثنائي كلورو البوتان، الذي يملك أيضاً مركزين كيراليين. هل يوجد هذا المركب أيضاً على هيئة مماكبين فراغيين؟

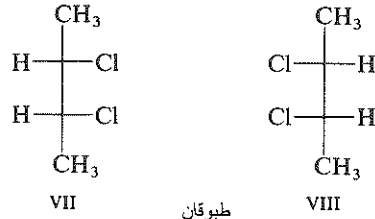
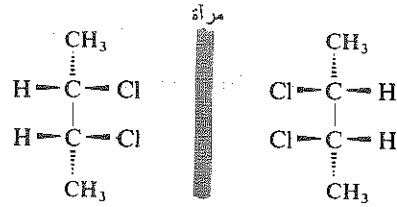


3,2-ثنائي كلورو البوتان

نصل باستخدام النماذج إلى المركبين V و VI أحدهما خيال الآخر في المرآة غير قابلين للانطباق أو التحول، ولذلك فهما متخاليان، ويجب أن يكون كل من المركبين قادراً على أن يكون فعالاً ضوئياً.



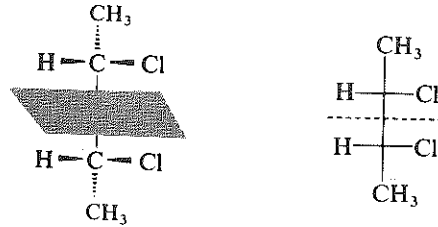
نصنع بعد ذلك VII فنجد أنه مماكب متخاليل لـ V و VI. فيصبح لدينا بذلك ثلاثة مركبات. هل يوجد مماكب رابع؟ الجواب لا. إذا صنعنا VIII خيال VII، نجد أن المماكبين قابلين للانطباق على بعضهما؛ إذا دورنا VII، نهاية لنهاية، فإنه يتطابق من كل النواحي مع VIII. وعلى الرغم من مراكزه الكيرالية، فإن VII ليس كيرالياً. فهو لا يستطيع أن يوجد على هيئة متخاليين، ولا يستطيع أن يكون فعالاً ضوئياً، ويطلق عليه اسم المركب ميزو meso.



طبوقان
مركبات ميزو

تكون جزيئات المركب ميزو قابلة للانطباق على خيالاتها في المرآة على الرغم من احتوائها على مراكز كيرالية. فالمركب ميزو عديم الفعالية الضوئية، وذلك للنسب نفسه الذي يجعل مركباً، جزيئاته غير كيرالية، غير فعال ضوئياً: أي يفني التدوير الذي يحدثه جزيء ما التدوير المساوي له والمعاكس في الاتجاه الذي يحدثه جزيء آخر هو خيال الأول في المرآة (الفقرة 8.4).

يمكننا غالباً تمييز بنية الميزو بالنظر إلى أحد تشكيلها فنرى أن أحد نصفي الجزيء يكون خيلاً للنصف الآخر في المرآة. يمكن رؤية ذلك إذا تصورنا جزيئاً من ميزو-2,3-ثنائي كلورو البوتان قطع بمستوى يمر بالخط المنقط المرسوم.



يملك الجزيء مستوي تناظر، ولا يمكن أن يكون كيرالياً. (تحذير: إذا لم نرَ مستوى التناظر، فهذا لا يعني بالضرورة أن الجزيء كيرالي).

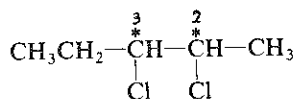
مسألة 12.4 ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لجميع المماكبات الفراغية الممكنة للمركبات الآتية. وسم أزواج المتخيلات، ومركبات الميزو. بين أي المماكبات، التي إذا أمكن فصلها عن المماكبات الأخرى، تكون فعالة ضوئياً. اختر عدة أمثلة عن المماكبات اللامتخيلة.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| (هـ) 4,3,2,1-رباعي برومو البوتان | (أ) 2,1-ثنائي برومو البروبان |
| (و) 2-برومو-3-كلورو البوتان | (ب) 4,3-ثنائي برومو-4,3-ثنائي متيل الهكسان |
| (ز) 1-كلورو-2-متيل البوتان | (جـ) 4,2-ثنائي برومو البنتان |
| (حـ) 3,1-ثنائي كلورو-2-متيل البوتان | (د) 4,3,2-ثلاثي برومو الهكسان |

19.4 تعيين التشكيل: في حالة وجود أكثر من مركز كيرالي

Specification of configuration: more than one Chiral center

والآن كيف نصف تشكيل المركبات، التي تحتوي على أكثر من مركز كيرالي واحد؟ ليس الأمر مشكلة خاصة؛ علينا أن نعين ببساطة التشكيل عند كل من المراكز الكيرالية، ثم نستخدم الأرقام للبين نوع الصفة عند كل ذرة كربون. نأخذ مثلاً على ذلك 3,2-ثنائي كلوروبنتان (الفقرة 17.4) ندرس مركزاً من المركزين الكيراليين، C-2 و C-3 و متجاهلين لحظة من الزمن وجود المركز الآخر. ونتبع المراحل الواردة في الفقرة 15.4، ثم نستخدم قواعد التعاقب الواردة في الفقرة 16.4.

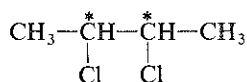


3,2-ثنائي كلورو البنتان

إن اللواجن الأربع المتصلة بذرة الكربون C-2 حسب أفضليتها هي كما يلي: Cl، CH₃CH₂CHCl-، CH₃، H. أما اللواجن الأربعة المتصلة بذرة الكربون C-3 حسب أفضليتها فهي كما يلي: Cl، CH₃CHCl-، CH₃CH₂-، H. (لماذا للواجن CH₃CHCl- أفضلية على اللواجن CH₃CH₂-)؟

نتعامل بأيدينا - أو نتصور في ذهننا - مع نموذج للمماكب فراغي معين نحن بصدد دراسته، ونركز اهتمامنا أولاً على C-2 (متجاهلين C-3)، ثم نركز اهتمامنا على C-3 (متجاهلين C-2). نصف المماكب الفراغي I (الفقرة 17.4)، مثلاً، على أنه (3S, 2S)-3,2-ثنائي كلورو البنتان. وبصورة مشابهة نصف II على أنه (3R, 2R)، III و (3R, 2S)، IV و (3S, 2R). تساعدنا هذه التوصيفات في تحليل العلاقة بين المماكبات الفراغية. يملك I و II بصفتها متخاليلين (أي أحدهما خيال للآخر في المرآة) تشكيلين متعاكسين حول المركزين الكيراليين: 3S, 2S و 3R, 2R، ويملك I و III بصفتها مماكبين لا متخاليلين تشكيلين متعاكسين حول مركز كيرالي واحد ويملكان التشكيل نفسه عند المركز الكيرالي الآخر: 3R, 2S و 3S, 2S.

يمكننا دراسة 3,2-ثنائي كلوروبوتان (الفقرة 18.4) بالأسلوب نفسه تماماً، وفي هذا المركب يشغل المركزان الكيراليان مواضع متكافئة على طول السلسلة، وفي هذه الحالة ليس ضرورياً استعمال الأرقام من أجل التوصيف.



3,2-ثنائي كلورو البوتان

يوصف المتخاليلان V و VI (الفقرة 18.4) على أنهما (S,S)- و (R,R)-3,2-ثنائي كلورو البوتان على الترتيب. ويمكن توصيف المماكب ميزو VII، طبعاً، على أنه إما (S,R)- أو (R,S)-3,2-ثنائي كلورو البوتان، ويؤكد غياب الأرقام تكافؤ التشكيلين. تتوافق العلاقة (الخيال في المرآة) بين طرفي هذا الحزبي مع الوسمتين المتعاكستين R و S والمميزتين للمركزين الكيراليين. (ليست جميع المماكبات R و S، طبعاً، ذات بنية الميزو، بل فقط تلك التي يكون نصفها متكافئين كيميائياً).

مسألة 13.4 وصف كل مماكب فراغي رسمته في المسألة 12.4 وفق S/R.

20.4 المماكبات التهايوئية Conformational isomers

رأينا في الفقرة 5.3 أنه توجد عدد من التهايووات المزيوحة staggered المختلفة لنظامي البوتان يشغل كل منها أسفل منخفض طاقي (طاقة أصغرية) وينفصل عن التهايووات الأخرى بتلال طاقة (انظر الشكل 8.3). تسمى التهايووات المختلفة الموافقة للطاقة الأصغرية بالمماكبات التهايوئية Conformational isomers أو المتهايات conformers. وبما أن المماكبات التهايوئية تختلف بعضها عن بعض في الطريقة التي تتواجه بها ذراته في الفراغ، لذلك فهي تعد مماكبات فراغية أيضاً. ومثلها مثل المماكبات الفراغية من أي نوع، فإن زوجا المتهايات يمكن أن يكونا أحدهما خيال الآخر في المرآة أو لا.

يوجد نظامي البوتان على هيئة ثلاثة مماكبات تهايوئية واحد مضاد anti والآخران يسار gauche (الفقرة 5.3). يعد أحد المتهايتين II و III أحدهما خيال الآخر في المرآة، ولذلك فهما مماكبان تهايوئيان متخيلان. أما المتهايتان I و II (أو I و III) فأحدهما ليس خيال الآخر في المرآة، ولذلك فهما مماكبان تهايوئيان لا متخيلان.

على الرغم من أن حاجز التدوير في نظامي البوتان أعلى قليلاً مما هو في الإيثان، إلا أنه يبقى صغيراً بحيث - على الأقل في درجات الحرارة العادية - يبقى حدوث تحول داخلي تهايوئي سهلاً وسريعاً. ويتوسط التوازن محققاً وفرة من المتهايات المضاد الأكثر استقراراً؛ أما عدد المتهايات اليسار التي تعد خيالات بعضها في المرآة وتكون بالتالي ذات استقرارية متكافئة تماماً فإنها طبعاً، تكون متساوية. وبكلمات أخرى فإن الجزئي المدروس يقضي معظم وقته في الشكل المتهايات المضاد، أما الجزء المتبقي الأصغر من الذرات فإنه يتوزع بالتساوي بين المتهايتين اليسار. ونتيجة للتحول السريع بين المتهايات فإنه لا يمكن فصلها عن بعضها.

مسألة 14.4 لنعد إلى المسألة 4.3، والمطلوب من أجل كل مركب: (أ) بين ما هو عدد المتهايات وسم أزواج المتخيلات (التهايوئية)؛ (ب) رتب التهايووات المختلفة حسب وفرتها النسبية.

يعد التحول السهل خاصة مميزة، تقريباً لكل مجموعة من المماكبات التهايوئية، وكذلك فإن هذه الخاصة تجعل هذه المماكبات مختلفة كثيراً عن المماكبات الفراغية التي صادفناها حتى الآن في هذا الفصل. يعود هذا الاختلاف في قابلية التحول إلى ارتفاع حاجز الطاقة الذي يفصل المماكبات الفراغية عن بعضها، والذي يُعزى بدوره إلى الاختلاف في أصل هذا الحاجز. وبالتعريف فإن التحول بين المماكبات التهايوئية يتضمن تدويراً حول الروابط الأحادية؛ وإن الحاجز التدويري هو في أغلب الحالات منخفض جداً، مما يجعل التحول سهلاً وسريعاً. أما في النوع الآخر من المماكبات الفراغية مثل المماكبات التشكيلية أو المماكبات التعاكسية inversional، فيختلف أحدها عن الآخر في التشكيل عند المركز الكيرالي. يتضمن التحول تحطيماً للروابط المشتركة، التي يكون حاجز طاقتها عالياً يصل إلى 50 كيلوحريرة/مول أو أكثر (الفقرة 14.1). ويكون التحول صعباً وبطيئاً جداً إلا إذا توافرت شروط مناسبة تسمح بحدوثه. تعد قابلية التحول بين المماكبات الفراغية على جانب عظيم من الأهمية العملية لأنها تحدد قابليتها للفصل. يمكن فصل المماكبات الفراغية التي يكون تحولها صعباً بطرائق خاصة بغية تفريقها إلى المتخيلات ثم دراستها بصورة منفردة. ومن بين الخواص التي يمكن دراستها قياس فعاليتها الضوئية. أما المماكبات التي يكون تحولها سهلاً فلا يمكن فصلها، وبالتالي لا يمكن دراستها بصورة منفردة، وكذلك لا يمكن ملاحظة فعاليتها الضوئية، لأن أي جزيئات كيرالية لا تكون موجودة إلا على هيئة مزائج راسيمية غير قابلة للتفريق.

تتضمن دراستنا للمماكبات الفراغية مرحلتين: الأولى اختيار قابلية انطباق البنَى التماكبية الممكنة. والثانية اختبار قابليتها للتحويل. يمكن تحقيق هذين الاختبارين، بشكل أفضل باستخدام النماذج. نصنع نموذجين للجزئيين ونحاول إجراء التطابق بينهما دون أن نسمح لحدوث أي تدوير حول الروابط الأحادية، فإذا لم يتطابقا فإنهما يمثلان مماكبين. بعد ذلك نسمح بإجراء جميع الدورانات الممكنة للنماذج حول الروابط الأحادية، ثم نكرر محاولة إجراء انطباقها، فإذا لم تنطبق فإنها تكون غير قابلة للتحويل، وهي بذلك تمثل مماكبين تشكليين، أما إذا انطبقت على بعضها بعد التدوير، فهي قابلة للتحويل، وتمثل مماكبين تهايويين.

عند تعاملنا مع هذه القضايا من الكيمياء الفراغية التي تعتمد على فصل المماكبات الفراغية - مثل عدد التماكب أو الفعالية الضوئية أو دراسة تفاعلات مماكب فراغي وحيد - فإنه يمكننا تجاهل وجود مماكبات سهلة التحويل. وهذا الأمر يطال غالبية المماكبات التهايوية. وللسهولة فإن «القاعدة الأساسية» التي ستعتمد في هذا الكتاب لاستعمالها في المناقشات والمسائل تنص على عبارات مثل «مماكبات فراغية» و«متخايلات» ومماكبات لا متخايلة ستشير فقط إلى مماكبات تشكيلية بما فيها المماكبات الهندسية (الفقرة 6.8)، بينما تستثنى المماكبات التهايوية. ويشار إلى هذه الأخيرة بالعبارات «مماكبات تهايوية» و«متهايقات» و«متخايلات تهايوية» و«مماكبات لا متخايلة تهايوية».

لا توجد حدود دقيقة بين المماكبات الفراغية سهلة التحويل الداخلي أو صعبة التحويل الداخلي. وعلى الرغم من أننا نستطيع أن نكون متأكدين أن تحول المماكبات التشكيلية فيما بينها سيكون صعباً، فإننا لا نستطيع أن نكون متأكدين من سهولة تحول المماكبات التهايوية. يمكن أن يصل حاجز التدوير حول الروابط الأحادية إلى أي ارتفاع، وهذا يتوقف على حجم المتبادلات وطبيعتها، ويتراوح ارتفاع هذا الحاجز من العلو المنخفض في الإيتان إلى العلو الذي يمكن مقارنته بالعلو الموافق لتحطيم الرابطة التشاركية. توجد بعض المماكبات التهايوية التي يمكن عزلها فوراً وحفظها ثم دراستها، وفي الحقيقة فإن دراسة مثل هذه المماكبات (المماكبات الأتروبية atropisomers) تشكل جزءاً كبيراً ومهماً للغاية من الكيمياء الفراغية، وهذه المماكبات لن ندرسها لسوء الحظ في هذا الكتاب الابتدائي. توجد مماكبات تهايوية أخرى لا يمكن عزلها عند درجات عادية من الحرارة، بل عند درجات منخفضة، حيث تكون طاقة التصادم منخفضة. تملك المماكبات التهايوية التي سنصادفها في هذا الكتاب حواجز تدوير منخفضة، ويمكننا أن نفترض أنه عندما صنفنا المماكبات الفراغية إلى تشكيلية وتهايوية. فإننا في الوقت نفسه نصنفها إلى صعبة التحويل الداخلي أو سهلة التحويل الداخلي إلا إذا تعلمنا خلاف ذلك.

مسألة 15.4 في درجات منخفضة من الحرارة، حيث تكون طاقات التصادم الصغيرة، أمكن عزل الصيغتين المتماكبتين للمركب شديد الازدحام $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ بالتبلور. (أ) أكتب الصيغة الموافقة (مساقت نيومان) لكل من الأشكال القابلة للفصل. (ب) أي من المواد المعزولة عند درجات الحرارة المنخفضة يمكن أن يكون فعالاً ضوئياً؟ اشرح ذلك.

21.4 تفاعلات تتضمن مماكبات فراغية Reactions involving stereoisomers

حتى الآن بقيت دراستنا للكيمياء الفراغية محددة، بصورة رئيسة، في إيجاد الأنواع المختلفة للمماكبات الفراغية وكيفية التنبؤ بوجودها، وكيفية تسميتها وتصنيفها، لقد قارنا خواصها، ولكن بإسلوب عام جداً. لتتحول الآن عن دراسة وجود المماكبات الفراغية، وننظر في مشاركتها في التفاعلات، والتفاعلات التي تستهلك

فيها المماكبات الفراغية، والتفاعلات التي تكون فيها الكواشف من النوع العادي (أي غير فعالة ضوئياً)، والتفاعلات التي يكون فيها الكاشف فعالاً ضوئياً.

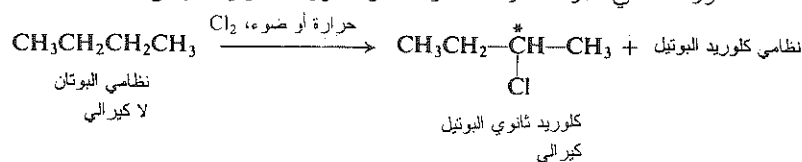
سندرس فيما يلي:

- (أ) تحول جزيء غير كيرالي، مع توليد مركز كيرالي .
 (ب) تفاعلات جزيئات كيرالية لا تتعرض فيها الروابط مع المركز الكيرالي إلى التحطم، ثم نرى كيف يمكن استخدام تفاعلات كهذه في إيجاد الصلة بين تشكيل أحد المركبات وتشكيل مركب آخر.
 (ج) تفاعلات من النوع المذكور في (ب) ولكن مع توليد مركز كيرالي ثاني.
 (د) تفاعلات مركبات كيرالية مع كواشف فعالة ضوئياً.
 وبعد ذلك نقوم بتفحص الكيمياء الفراغية للتفاعل الذي درسناه سابقاً مثل هلجنة الحذر الحر للألكانات، ونرى كيف يمكن استخدام الكيمياء الفراغية في الحصول على معلومات بشأن آلية التفاعل. وبعملنا هذا سندرس:
 (هـ) تفاعل مركب كيرالي تتعرض فيه الرابطة مع المركز الكيرالي للتحطم.

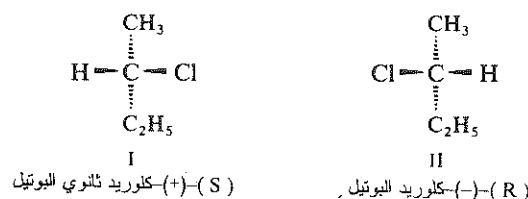
22.4 توليد مركز كيرالي. الاصطناع والفعالية الضوئية

Generation of a chiral center. Synthesis and optical activity

يكون أحد منتجات كلورة نظامي البوتان مركباً كيرالياً هو كلوريد ثانوي البوتيل.

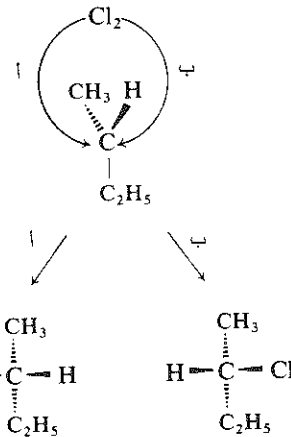


ويمكن أن يوجد على هيئة متخاليلين I و II يوصفان بـ S و R على الترتيب (الفقرة 16.4)



يجب أن يكون كل متخاليل، بالطبع، فعالاً ضوئياً. والآن إذا وضعنا كلوريد ثانوي البوتيل المحضر فعلياً من كلورة نظامي البوتان في مقياس الاستقطاب فهل يستطيع أن يدور مستوي الضوء المستقطب؟ الجواب لا، لأنه يكون بالطريقة التي حضر بها مزيجاً راسيمياً؟

تقوم ذرة كلور في الخطوة الأولى من التفاعل بانتزاع هيدروجين معطية كلوريد الهيدروجين وجذر ثانوي البوتيل الحر. يكون الكربون الحامل للإلكترون المفرد في الجذر الحر ذا تهجين sp^2 (أي مثلثي، الفقرة 22.2)، وعليه يكون قسم من الجزيء منبسّطاً، ويكون الكربون المثلي والذرات الثلاث المرتبطة به في مستو واحد. وفي الخطوة الثانية ينتزع الجذر الحر ذرة كلور من جزيء كلور معطياً كلوريد ثانوي البوتيل. يمكن لذرة الكلور أن ترتبط إلى أي من وجهي الجذر المنبسّط معطية أحد المنتجين R أو S، ويتوقف ذلك على أي الوجهين يحدث الارتباط (انظر الشكل 3.4). وبما أن فرصة الارتباط إلى أحد الوجهين هي نفسها تماماً كما للوجه الآخر، فإن المتخاليلان يتشكلان بكميات متساوية، ويكون المنتج نتيجة لذلك مزيجاً راسيمياً.



الشكل 3.4 : توليد مركز كيرالي. يرتبط الكلور إلى أي من وجهي الجذر الحر المنبسط. عبر الطريقتين (أ) أو (ب) معطياً متخايلين بكميات متساوية.

متخايلان
يتشكلان بكميات متساوية

إذا كنا بصدد تطبيق الطريقة المشروحة أعلاه في اصطناع أي مركب مهما كان - وعلى أساس أي آلية صحيحة كانت أم غير صحيحة - فإننا نصل إلى النتيجة نفسها: يجب أن نحصل على منتج غير فعال ضوئياً، طالما أن المادة الأولية والكاشف (الوسط) غير فعالين ضوئياً. في مرحلة ما من مسار التفاعل. يتفرع هذا المسار إلى طريقتين يعطي أولهما أحد المتخايلين، في حين يعطي الآخر المتخايل المعاكس. يكون الطريقتان دائماً متكافئتين، والاختيار بينهما يكون عشوائياً. تتوافق الحقائق مع هذه التنبؤات. «يعطي اصطناع مركبات كيرالية من متفاعلات غير كيرالية مزيجاً راسيمياً» وهذا ببساطة حالة خاصة من القاعدة العامة: «تعطي المتفاعلات غير الفعالة ضوئياً منتجات غير فعالة ضوئياً».

مسألة 16.4 بين مفصلاً لماذا يتشكل كلوريد ثانوي البوتيل الراسيمي: (أ) إذا لم يكن جذر ثانوي البوتيل منبسطاً بل، هرمياً؛ (ب) إذا لم تتضمن الكلورة تشكل جذر ثانوي البوتيل الحر بتاتاً، بل تجري وفق آلية تريخ فيها ذرة الكلور ذرة الهيدروجين، محتملة الموضع الذي كانت تشغله ذرة الهيدروجين سابقاً على ذرة الكربون.

يمكننا تنقية كلوريد ثانوي البوتيل الناتج من كلورة نظامي البوتان بالتقطير التجزيئي. ولكن بما أن متخايلي كلوريد ثانوي البوتيل يملكان نقطة الغليان نفسها، فإنه لا يمكن فصلهما، لأنهما يُجمعان في القطارة نفسها. أما إذا أُجريت محاولة لإعادة تبلورهما، فإنه لا يحصل فصل لهما، لأن ذوبانهما في أي مذيب غير فعال ضوئياً متشابه. يكون عندئذ من السهل رؤية أنه عندما يتشكل في تفاعل ما مزيج راسيمي فإنه يمكن بالطرق العادية فصل هذا المزيج الراسيمي. إذا أعطى اصطناع كيميائي عادي مزيجاً راسيمياً، وإذا لم تتمكن من فصله بطرائق التقطير والتبلور العادية، إلخ. فكيف يمكننا أن نعرف أن المنتج المتشكل مزيج راسيمي؟ المزيج الراسيمي غير فعال ضوئياً فكيف نعرف بأنه يتكون فعلاً من مزيج مادتين فعالتين ضوئياً؟ يمكن تحقيق فصل المتخايلين (وهو ما يسمى بالتفريق) بطرائق خاصة تتضمن استعمال كواشف فعالة ضوئياً، وهو ما سيناقتش لاحقاً (الفقرة 27.4).

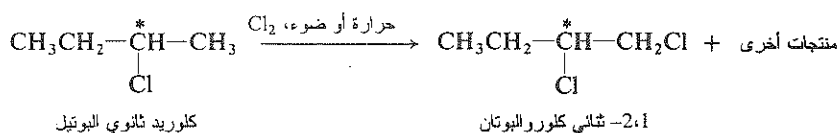
مسألة 17.4 أخضع أيزو البنزان إلى تفاعل الكلورة الحرة الجذر، وفصل المزيج التفاعلي، بعناية، بالتقطير التجزيئي. (أ) ما هو عدد الأجزاء ذات الصيغة $C_5H_{11}Cl$ التي يمكنك أن تتوقع جمعها؟ (ب) ارسم الصيغ البنوية والكيميائية الفراغية للمركبات المكونة بكل جزء حيث يكون ذلك مناسباً. وصف كل متخايل بـ R أو S. (جـ) أي

أجزاء القطارة (إذا وجدت) يمكنها أن تبدي فعالية ضوئية؟ علل بالتفصيل (كما جرى أعلاه) وجود الفعالية الضوئية أو عدمها في كل جزء.

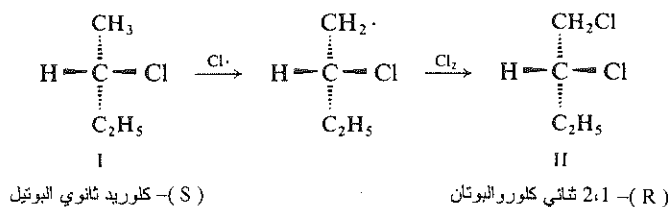
23.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية. كسر الرابطة

Reactions of chiral molecules. Bond-breaking

لنرى ما يحدث لمركب كيرالي مثل كلوريد ثانوي البوتيل، إذا أخضع بدوره إلى كلورة حرة. يتشكل عدد من مماكبات ثنائي كلورو البوتان توافق الهجوم على المواقع المختلفة في الجزيء. (مسألة: ما هي هذه المماكبات؟)



لنأخذ (S)-كلوريد ثانوي البوتيل، الذي رأينا في الفقرة 22.4، أنه يدور مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، ولنأخذ في الحسبان القسم من التفاعل الذي يعطي 2،1-ثنائي كلورو البوتان. لنصنع نموذجاً I للجزيء الأولي، مستعملين كرة وحيدة من أجل C₂H₅، وكرة منفصلة لكل ذرة في -CH₃. تتبع الخطوات المألوفة في الآلية ونزيع -H من -CH₃ ونضع محلها -Cl.



بما أننا لم نكسر أي رابطة مع المركز الكيرالي في أي خطوة من التفاعل، فإننا نصل بالضرورة إلى التشكيل II، الذي يبقى الترتيب الفراغي فيه حول المركز الكيرالي دون تغيير، أي ما يعبر عنه باستبقاء التشكيل، حيث تبقى -CH₂Cl شاغلة الموضع النسبي نفسه الذي كانت تشغله سابقاً -CH₃. هناك بديهية في الكيمياء الفراغية تنص على «أن الجزيئات تسلك أيضاً هذا الطريق، وأن التفاعل، الذي لا يتضمن كسر رابطة مع المركز الكيرالي يجري استبقاء Retention التشكيل حول ذلك المركز الكيرالي».

(إذا كسرت رابطة مع المركز الكيرالي في تفاعل، فلا يمكننا الإدلاء بمعلومات عامة عن الكيمياء الفراغية الناتجة، ما عدا أن التشكيل يمكن أن يتغير (والأكثر احتمالاً سوف يتغير). وبصورة مشابهة لما نوقش في الفقرة 28.4، فإن ما يحدث يتوقف على الآلية التي يجري وفقها التفاعل.

مسألة 18.4 نجري الكلورة بالحذر للمركب (S)-كلوريد ثانوي البوتيل ثم نفصل المنتجات المتماكبة المختلفة بالتقطير التجزيئي. (أ) ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لـ 2،1- و 2،2- و 3،1-ثنائي كلورو البوتان المتكونة بهذه الطريقة، وصّف كل متخايل وفق R أو S. (ب) أي من هذه الأجزاء يكون فور عزله فعالاً ضوئياً، وأي منها غير فعال ضوئياً؟

والآن لنر كيف يمكن تطبيق البديهية الخاصة بكسر الرابطة في إيجاد تشكيل مركب ما كيرالي مع تشكيل كيرالي

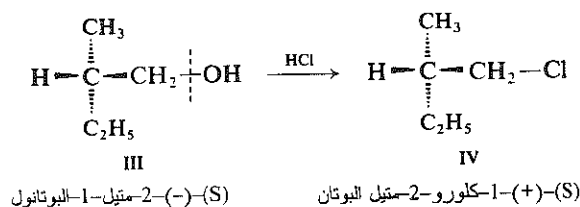
آخر.

24.4 تفاعلات جزيئات كيرالية: التشكيلات ذات الصلة

Reactions of chiral molecules. Relating configuration

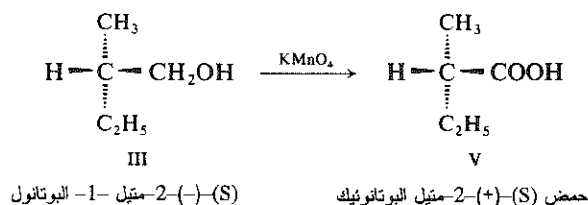
تعلمنا أنه يمكن تعيين تشكيل متخايل معين مباشرة باستخدام نوع خاص من انعراج أشعة X-، والذي طبقه أول مرة العالم بيحفوت عام 1951 على حمض (+)-الطرطريك (الفقرة 14.4). إن الطريقة صعبة ومستهلكة للوقت ويمكن تطبيقها فقط على مركبات معينة. وعلى الرغم من هذا التصور فإن تشكيلات الآلاف من المركبات الأخرى أصبحت معروفة الآن ، لأنها كانت قد نسبت مسبقاً إلى حمض (+)-الطرطريك بطرائق كيميائية. وقد أنشئت معظم هذه الصلات بتطبيق البديهية المذكورة أعلاه، وهذا يعني أنه يمكن تعيين الصلات التشكيلية بين مركبين فعالين ضوئياً بتحويل أحدهما إلى الآخر بتفاعلات لا تتضمن كسر الرابطة مع المركز الكيرالي.

دعنا نأخذ مثلاً على ذلك هو (-)-2-متيل-1-البوتانول (وهو المتخايل الموجود في زيت الفوزيل)، ونقبل ولو لحظة من الزمن أن له التشكيل III الذي يمكن توصيفه على أنه S. نعالج هذا الكحول بكلوريد الهيدروجين فنحصل على كلوريد الألكيل، الذي هو 1-كلورو-2-متيل البوتان.



يمكننا أن نرى دون أن نعرف آلية هذا التفاعل أن الرابطة كربون-أكسجين قد تعرضت للكسر، ولم تتعرض أي رابطة مع المركز الكيرالي للكسر. ولذلك يستبقى التشكيل مع بقاء CH_2Cl - شاذة الموضع النسبي نفسه في المنتج الذي كان مشغولاً بـ CH_2OH - في المتفاعل. نضع الكلوريد في أنبوب، ثم نضع الأنبوب في جهاز الاستقطاب، فنجد أن مستوي الضوء المستقطب قد دار إلى اليمين، وهذا يعني أن المنتج هو (+)-1-كلورو-2-متيل البوتان وبما أن للمركب (-)-2-متيل-1-البوتانول التشكيل III، فيجب أن يكون للمركب (+)-1-كلورو-2-متيل البوتان التشكيل IV.

أو نوكد (-)-2-متيل-1-البوتانول بيرمنغنات البوتاسيوم فنحصل على حمض 2-متيل البوتانويك، ونجد أنه يدور مستوى الضوء المستقطب نحو اليمين. مرة أخرى لا يحصل كسر لأي رابطة مع المركز الكيرالي، ننسب التشكيل V إلى حمض (+)-2-متيل البوتانويك.



يمكننا دائماً تقريباً أن نبين هل كسرت رابطة مع المركز الكيرالي أم لا بتأمل بسيط لصيغ المتفاعلات والمنتجات كما فعلنا في هذه الحالات دون معرفة آلية التفاعل. غير أننا يجب أن نكون واعين لإمكانية حدوث كسر للرابطة وإعادة تشكيلها أثناء سير التفاعل دون أن يكون ذلك ظاهراً للعيان. وهذا النوع من الأمور لا يحدث عشوائياً، بل في حالات خاصة يستطيع الكيميائي العضوي تمييزها. تلعب

الكيمياء الفراغية حقاً دوراً رائداً في العملية التعليمية: إن إحدى أفضل الطرائق للكشف عن كسر خفي للرابطة هو أن نصمم تجربة إذا حدث فيها مثل هذا الكسر يجب أن يتناول مركزاً كبيراً.

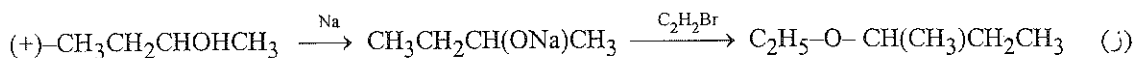
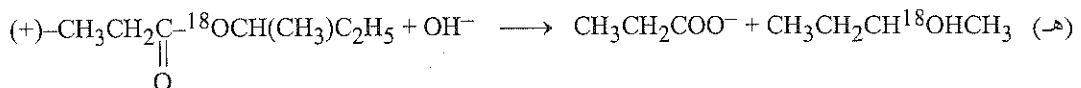
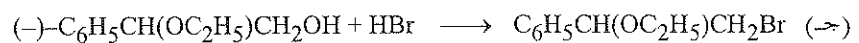
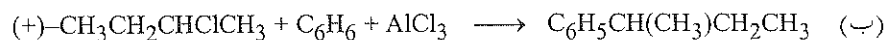
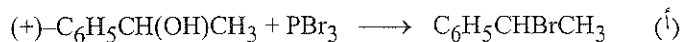
ولكن كيف يمكننا أن نعرف أولاً أن للمركب (-)-2-ميتيل-1-البوتانول التشكيل III؟ ينسب تشكيل هذا المركب إلى تشكيل مركب آخر وبالأسلوب نفسه ينسب هذا التشكيل الأخير إلى تشكيل ثالث وهكذا إلى أن نصل في النهاية إلى حمض (+)-الطرطريك وتحليل بيحفوت الذي استعمل فيه أشعة -X.

يمكننا القول أن (-)-2-ميتيل-1-البوتانول و (+)-الكلوريد و (+)-الحمض لها تشكيلات متشابهة. إن المتخيلات لهذه المركبات هي (+)-الكحول و (-)-الكلوريد و (-)-الحمض، مثلاً تشكل مجموعة أخرى من المركبات ذات التشكيلات متشابهة. يوجد للمركبين (-)-الكحول و (-)-الكلوريد، مثلاً، تشكيلان متعاكسان. وسنرى لاحقاً أننا سنهتم بمعرفة هل المركبان يملكان تشكيلين متشابهين أم متعاكسين أكثر من اهتمامنا بمعرفة ما هو التشكيل الفعلي لكل مركب، وهذا يعني أننا سنكون أكثر اهتماماً بالتشكيلات النسبية من التشكيلات المطلقة.

نلاحظ في هذه المجموعة من المركبات ذات التشكيلات المتشابهة أن اثنين منها يمينيا التدوير، أما الثالث فيساري التدوير. تعد إشارة الدوران وسيلة مهمة في تتبع آثار مماكب معين، مثل نقطة الغليان وقرينة الانكسار، فتعلمنا هل المركب الموجود لدينا هو نظامي البوتان أو إيزو البوتان. بعد أن تأكدت بنيتاهما الآن. ولكن امتلاك المركبين الإشارة نفسها أو إشارة معاكسة فيعني القليل لأنهما قد يملكان تشكيلين متشابهين أو تشكيلين مختلفين.

لقد تصادف أن يكون للمركبات الثلاثة التشكيل نفسه (S) ولكن هذا يعود، ببساطة، إلى أن للزمرتين $-CH_2Cl$ و $-COOH$ الأفضلية النسبية نفسها التي للزمرة $-CH_2OH$. فإذا أبدلنا الديتريوم بالكولور (مسألة: كيف يمكن تحقيق ذلك؟)، فإن تشكيل المنتج سيكون R، ومن الواضح حتى الآن، أنه من الممكن أن يكون له التشكيل نفسه الذي للكحول والهاليد والحمض. وفي الواقع إذا عدنا إلى كلوريد ثانوي البوتيل و 1,2-ثنائي كلورو البوتان فإننا نرى أن التشكيلين المتشابهين I و II قد وصفاً بشكل مختلف أحدهما S والآخر R. أما هنا فقد تحولت الزمرة ($-CH_3$) التي أفضليتها أدنى من أفضلية الزمرة $-C_2H_5$ إلى الزمرة ($-CH_2Cl$) ذات الأفضلية الأعلى. لا يمكننا معرفة هل لمركبين التشكيل نفسه أو عكسه بمجرد النظر إلى الحروف المستعملة في توصيف تشكيليهما، بل يجب علينا معالجة تشكيليهما المطلقين والمشار إليهما بتلك الحروف ثم مقارنتهما.

مسألة 19.4 أي من التفاعلات الآتية يمكن استعماله بأمان في إيجاد الصلة بين التشكيلات؟



مسألة 20.4 ما هو الاستنتاج العام الذي يمكن أن نستخلصه من كل من الملاحظات الآتية؟ (أ) وجد أن $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ الفعال ضوئياً يفقد فعاليته الضوئية إذا ترك محلوله المائي الحمضي فترة من الزمن. (ب) وجد أن $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CHICH}_3$ الفعال ضوئياً يفقد فعاليته الضوئية إذا ترك في محلول يحوي يوديد البوتاسيوم. (ج) هل يمكنك اقتراح تحارب لاختبار استنتاجاتك؟ انظر الفقرة (29.3).

25.4 النقاوة الضوئية Optical purity

يمكن استخدام التفاعلات التي لا يحدث فيها كسر للروابط مع المركز الكيرالي، للحصول على نوع آخر من المعلومات المهمة جداً مثل التدويرات النوعية للمركبات النقية ضوئياً. فمركب 2-متيل-1-البوتانول الذي يستحصل من زيت الفوزيل والذي يقوم بتدوير نوعي يساوي -5.90° نقي ضوئياً وهو يشبه في ذلك معظم المركبات الكيرالية المستخلصة من مصادر بيولوجية، وهذا يعني أنه يتكون من متخايل واحد فقط، ولا يحوي أي أثر من المركب الذي هو خياله في المرآة. وجد عند معالجة هذه المادة بكلوريد الهيدروجين أن التدوير النوعي لـ 1-كلورو-2-متيل البوتان المتشكل يساوي $+1.67^\circ$. وبما أنه لم تنكسر أي رابطة مع المركز الكيرالي، فإن كل جزئ من الكحول ذي التشكيل III يتحول إلى جزئ من الكلوريد ذي التشكيل IV؛ وحيث أن الكحول كان نقياً ضوئياً، وبما أن التدوير الأعظمي أصبح مثبتاً، فيمكن لأي شخص تعيين النقاوة الضوئية لعينة من 1-كلورو-2-متيل البوتان في لحظات قليلة بقياس تدويره النوعي.

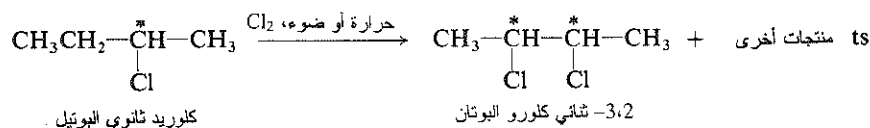
إذا كان التدوير الذي تسببه عينة من الكلوريد يساوي $+0.835^\circ$ وهذا يعني 50% من التدوير الأعظمي. فإننا نقول أن النقاوة الضوئية للمادة 50%. وعلى هذا فإن مكونات المزيج هي المماكب (+) والمماكب (±) (وليس المماكب (+) والمماكب (-)). (مسألة: ما هي النسبة المئوية لكل من المماكب (+) والمماكب (-) في العينة؟)

مسألة 21.4 تنبأ بالتدوير النوعي للكلوريد الناتج عن معالجة 2-متيل-1-البوتانول الذي تدويره النوعي $+3.54^\circ$ بكلوريد الهيدروجين.

26.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية. توليد مركز كيرالي ثاني

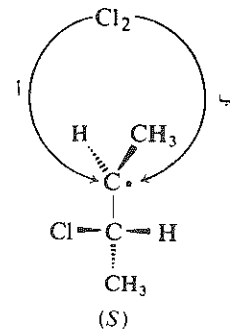
Reactions of chiral molecules. Generation of a second chiral center

لنعد إلى التفاعل الذي استخدمناه مثلاً في الفقرة 23.4 وهو الكلورة بالجذر الحر لكلوريد ثانوي البوتيل، ولكن سنركز انتباهنا هذه المرة على واحد من المنتجات الأخرى، هو المنتج الذي يتولد فيه مركز كيرالي ثان، وهذا المنتج هو 3,2-ثنائي كلورو البوتان. وقد رأينا أن هذا المركب يوجد على هيئة ثلاثة مماكبات فراغية: واحد ميزو وزوجان متخايلان (الفقرة 18.4).

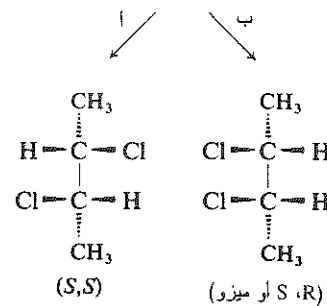


لنفترض أننا أجرينا كلورة ثانوي البوتيل الفعال ضوئياً (لنقل المماكب S)، ثم فصلنا 3,2-ثنائي كلورو البوتانات

عن المنتجات الأخرى (المماكب 3,1، والمماكب 2,2، إلخ) بالتقطير التجزيئي. ماهي المماكبات الفراغية التي نتوقع أن نجدها؟



الشكل 4.4 : توليد مركز كيرالي ثانٍ. التشكيل عند المركز الكيرالي الأصلي يبقى دون تغيير. يصبح الكلور مرتبطاً عبر (أ) و (ب) ليعطي مماكبين لامتخاليين وبكميات غير متساوية.



لا متخاليين
يتشكلان بكميات غير متساوية

يبين الشكل 4.4 مسار التفاعل. وهناك ثلاث نقاط مهمة موضحة بما يلي:

- (1) بما أنه لم تتكسر أي روابط مع المركز الكيرالي الأصلي C-2 فإن جميع المنتجات تبقى محتفظة بتشكيلها. يجب أن يطبق هذا الأمر في جميع الحالات التي يتولد فيها مركز كيرالي ثانٍ.
- (2) يوجد تشكيلان محتملان عند المركز الكيرالي الجديد C-3، ويظهر كلاهما في الشكل. ينتج التشكيلان في هذه الحالة الخاصة من الهجومين (أ) و (ب) على جانبي القسم المنبسط من الجذر الحرمةطياً المنتجين S,R و S,S (أو ميزو).
- في الواقع لا ينتج في بعض التفاعلات التشكيلان كلاهما ولكن يجب أن نأخذ في الحسبان دائماً إمكانية ذلك. وهذه هي نقطة الانطلاق. (وسنعود إلى هذه النقطة في الفقرة 1.10)
- (3) سيتشكل المنتجان المتخاليان في هذه الحالة بكميات غير متساوية ومن المحتمل أن يعود ذلك إلى أن الهجوم (أ) والهجوم (ب) ليسا متكافئين. وهذه النقطة يمكن تطبيقها حيثما تتشكل هذه المنتجات اللامتخالية.

نرى في الفقرة 22.4 أن توليد أول مركز كيرالي يعطي كميات متساوية من المتخاليين، وهذا يعني تكون مزيج راسيمي عديم الفعالية الضوئية. والآن نرى أن توليد مركز كيرالي جديد في المركب الذي هو أصلاً فعال ضوئياً يعطي منتجاً فعالاً ضوئياً حاوياً على كميات متساوية من المماكبين اللامتخاليين.

لنفرض أن المنتجات من (S)-كلوريد ثانوي البوتيل تبين أن نسبة S,S: ميزو هي 71:29 (كما هو واقع الحال). ماذا يمكننا أن نحصل من كلورة (R)-كلوريد ثانوي البوتيل؟ سنحصل على المنتجين R,R و ميزو، وستكون النسبة R,R: ميزو 71:29 تماماً. ومهما كان نوع العامل الذي يجعل منتج الميزو متفوقاً على المنتج S,S فإنه يجعل منتج

الميزو متفوقاً على المنتج R,R، وإلى المدى نفسه تماماً. وأخيراً ماذا نتوقع أن نحصل من كلوريد ثانوي البوتيل الراسيمي غير الفعال ضوئياً؟ المماكب S الموجود في المزيج سيعطينا المنتجين S,S وميزو بنسبة 71:29 أما المماكب R فسيعطينا R,R وميزو بنسبة 71:29. وبما أنه توجد كميّتان متساويتان من المتفاعلين S و R، فإن المجموعتين من المنتجات تتوازنان، ونحصل في النتيجة على مزيج راسيمي وميزو بنسبة 71:29. المتفاعلات غير الفعالة ضوئياً تعطي منتجات غير فعالة ضوئياً. هناك مسألة تتطلب مناقشة لاحقة. لماذا تشكل المنتجات اللامتخيلة بكميات ليست متساوية؟ يعود سبب ذلك إلى أن الجذر المتوسط لـ 3-كلورو-2-بوتيل في الشكل 4.4 يحوي مسبقاً مركزاً كيرالياً. والجذر الحر كيرالي ويعوزه التناظر الضروري لجعل الهجوم على الجانبين متساوياً (اصنع نموذجاً للجذر وتأكد لنفسك أن الأمر هو كذلك).

مسألة 22.4 أجري كل من التفاعلات الآتية، وفصلت المنتجات بعناية بالتقطير أو إعادة التبلور التحريبيين. بين في كل تفاعل ما هو عدد الأجزاء التي ستجمع. أرسم الصيغ الكيميائية الفراغية للمركب أو المركبات المكونة للجزء ثم وصفها وفق S/R. بين أي جزء سييدي عند جمعه فعالية ضوئية أو عدم فعالية ضوئية.

(أ) الهلجنة الأحادية للمركب R-كلوريد ثانوي البوتيل عند الدرجة 300°س.

(ب) الهلجنة الأحادية لكلوريد ثانوي البوتيل الراسيمي عند الدرجة 300°س.

(ج) الهلجنة الأحادية لـ 1-كلورو-2-مethyl البوتان الراسيمي عند الدرجة 300°س.

27.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية مع الكواشف الفعالة ضوئياً. التفريق

Reactions of chiral molecules with optical active reagents. Resolution

ناقشنا حتى الآن في هذا الفصل تفاعلات المركبات الكيرالية مع الكواشف غير الفعالة ضوئياً. دعنا ندرس الآن تفاعلاتها مع كواشف فعالة ضوئياً، ثم نتفحص أحد أهم تطبيقاتها وهو تفريق resolution المزيج الراسيمي. وهذا يعني فصل المزيج الراسيمي إلى متخاليات.

نحن نعرف (الفقرة 22.4) أنه عندما تشكل المتفاعلات غير الفعالة ضوئياً مركباً كيرالياً يكون المنتج مزيجاً راسيمياً. ونعرف أن المتخاليات المكونة للمزيج الراسيمي تملك خواصاً فيزيائية متشابهة (ما عدا اتجاه تدوير مستوى الضوء المستقطب)، ولذلك كان من الصعب فصلها بالطرائق العادية كالتقطير التحريبي والتبلور التحريبي. ومع ذلك فقد ورد في متن هذا الكتاب إشارات عديدة لتجارب أجريت باستخدام مركبات فعالة ضوئياً مثل (+)-كحول ثانوي البوتيل، و(-)-2-برومو الأوكتان و(-)-كلوريد- α -فنييل الإثيل، و(+)- α -فنييل بروبيون الأميد. فكيف أمكن الحصول على مثل هذه المركبات الفعالة ضوئياً؟

يمكن الحصول على بعض المركبات الفعالة ضوئياً من مصادر طبيعية، حيث تنتج بعض العضويات عادةً واحد فقط من الزوجين المتخاليين. وهكذا يتكون (-)-2-مethyl-1-بوتانول فقط من تخمر النشويات، و(+)-حمض اللبن (اللاكتيك) $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ فقط عند تقاّص العضلات، ويستحصل (-) حمض المالك (HOOCCH₂CHOHCOOH) فقط من عصير الفواكه، و(-) الكيتين فقط من قشور شجرة الكينا. وفي الحقيقة أننا نتعامل مع مواد فعالة ضوئياً إلى درجة لا يمكننا استيعابها. فنحن نأكل الخبز الفعال ضوئياً، واللحم الفعال ضوئياً،

ونعيش في بيوت، ونلبس ملابس ونقرأ كتباً مصنوعة من السيللوز الفعال ضوئياً. والبروتينات التي تكوّن عضلاتنا وأنسجتنا الأخرى، والغلو كوجين في كبدنا والغلو كوز في دمننا، وكذلك الأنزيمات والهرمونات التي تساعدنا على النمو، والتي تنظم العمليات الحيوية في أجسامنا، كل هذه المواد فعالة ضوئياً. وتكون المركبات المتكونة طبيعياً فعالة ضوئياً لأن الأنزيمات التي تعمل على تكوينها (وغالباً المواد الأولية التي تصنع منها) هي نفسها فعالة ضوئياً. أما فيما يتعلق بأصل الأنزيمات الفعالة ضوئياً فليس بإمكاننا فعل أي شيء سوى التخمين.

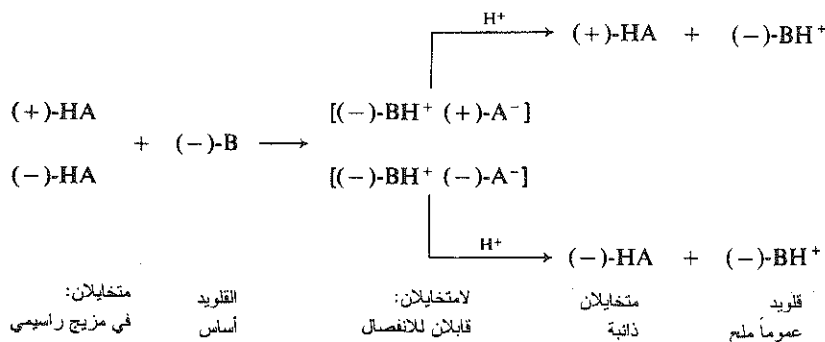
وقد ذكر أن الحموض الأمينية التي تشكل الوحدات البنائية في البروتينات، موجودة في النيازك، ولكن بكميات ضئيلة جداً مما قاد إلى وضع الفرضية التالية: "ما يبدو أنه وقع أقدام سماوية، قد يكون بديلاً للبيضة الأرضية". وإن البرهان الذي اعتمده بونامبيروما Cyril Ponnampereuma من جامعة ميريلاند على أن الحموض الأمينية المستخلصة من النيازك ذات منشأ غير أرضي يعود جزئياً إلى أن هذه الحموض ليست فعالة ضوئياً، أي أنها ليست مثل الملوثات الأرضية الناتجة عن المصادر الحيوية.

من هذه المركبات الطبيعية المنشأ، يمكن أن تصنع المركبات الأخرى الفعالة ضوئياً. كنا قد رأينا كيف يتحول (-)-2-متيل-1-البوتانول، مثلاً، إلى كلوريد أو حمض دون أن يفقد تشكيله (الفقرة 24.4)، ويمكن لهذه المركبات الفعالة ضوئياً أن تتحول بدورها إلى مركبات أخرى كثيرة.

ويمكن الحصول على غالبية المركبات الفعالة ضوئياً من تفریق المزيج الراسيمي، وهذا يعني فصل المزيج الراسيمي إلى متخايلاتته. ويمكن تحقيق عمليات التفریق هذه عبر استعمال كواشف هي نفسها فعالة ضوئياً، وكواشف كهذه يمكن الحصول عليها عموماً من مصادر طبيعية.

اعتمدت معظم عمليات التفریق التي أجريت على تفاعلات الأسس العضوية مع حموض عضوية وإعطاء أملاح. لنفترض، مثلاً أننا حضرنا حمض HA (±) الراسيمي. وتوجد أسس معقدة جداً تعزل من نباتات مختلفة تدعى القلويدات أو أشباه القلويدات Alkaloids (وهذا يعني أنها تشبه القلويدات)، نذكر منها الكوكايين والمورفين والتريكين والكينين. إن معظم القلويدات التي تتشكل في النباتات هي أحد شكلي المتخايلين الممكنين فقط، وبالتالي فإنها فعالة ضوئياً. لندرس أحد هذه الأسس الفعالة ضوئياً، وليكن يساري التدوير B(-)، نمزج هذا الأساس مع الحمض HA-(±) الراسيمي. يكون الحمض موجوداً على هيئة تشكيلين، أما الأساس فيكون على هيئة تشكيل واحد. ينتج عن عملية المزج هذه بلورات ملحين مختلفين هما $[(-)-BH^+ (+)-A^-]$ و $[(-)-BH^+ (-)-A^-]$.

ما هي العلاقة بين هذين الملحين. إنهما ليسا قابلين للانطباق. وهما ليسا خياليين في المرآة، حيث أن القسمين الأساسيين ليسا خياليين في المرآة. إن الملحين مماكبان فراغيان وهما ليسا متخايلين، ولذلك فهما مماكبان لا متخايلان.



متخايلان: قلويد أساس في مزيج راسيمي
لامتخايلان: قبايلان للانفصال
متخايلان ذاتية
قلويد عموماً ملح

يملك الملحان المتخايلان، طبعاً، خواص فيزيائية مختلفة بما فيها الذوبان في مذيب معين. ولذلك يمكن فصلهما بالتبلور التجزيئي وبعد فصل الملح يمكن استعادة الحمض الفعال ضوئياً بإضافة حمض معدني قوي يحل محل الحمض العضوي الضعيف. فإذا نقي الملح بعناية بإعادة تبلوره عدة مرات لإزالة جميع آثار مماكبه اللامتخايل، عندها يكون الحمض الناتج عنه نقياً ضوئياً. ومن بين أشباه القلويات الشائعة الاستعمال لهذا الغرض نذكر (-)-البروسين و (-)-الكينين و (-)-الستريكين و (+)-السينكونين.

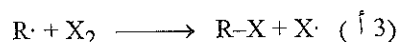
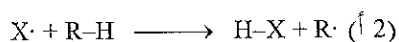
ويجري تفريق الأسس العضوية بعملية معاكسة للعملية التي شرحت قبل قليل، وذلك باستعمال الحموض الطبيعية المنشأ والفعالة ضوئياً مثل (-) حمض المالك. أما تفريق الكحولات الذي سنجد أنه ذو أهمية خاصة في الاصطناع، فإنه يطرح مشكلة خاصة. بما أن الكحولات ليست أساسية أو حمضية، فإنه لا يمكن تفريقها بتكوين مباشر للأملاح. وهي ما تزال تُفرك بطريقة بارعة شرحناها قبل قليل، وذلك بربطها «بمقبض handle» حمضي يسمح بتشكيل الأملاح، وبعد ذلك يمكن إزاحتها عندما لا تعد هناك حاجة إليها.

يمكن كذلك تفريق مركبات أخرى غير الأسس والحموض والكحولات العضوية، ومع أن كيميائيتها الخاصة تختلف عن تشكيل الأملاح الذي شرحناه قبل قليل، فإن مبدأ التفريق يبقى هو نفسه: يحول المزيج الراسمي إلى مزيج من المماكبات اللامتخايلة باستعمال كاشف فعال ضوئياً، ومن ثم يفصل.

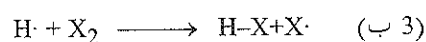
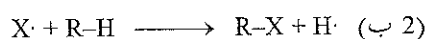
28.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية. آلية الكلورة بالجذر الحر

Reactions of chiral molecules. mechanism of free-radical chlorination

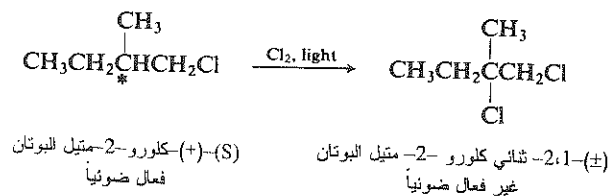
ناقشنا حتى الآن فقط تفاعلات الجزيئات الكيرالية، التي لا تنكسر فيها الروابط مع المركز الكيرالي. ما هي الكيمياء الفراغية للتفاعلات التي يحدث فيها كسر الروابط مع المركز الكيرالي؟ الجواب هو أن ذلك يتوقف على الآلية التي يجري وفقها التفاعل. وتقدم لنا دراسة كيمياء التفاعل الفراغية معلومات عنه لا يمكن أن نحصل عليها بأي طريقة أخرى. فالكيمياء الفراغية، مثلاً، تلعب دوراً مهماً في صياغة الآلية التي كانت الأساس في مناقشة هلجنة الألكانات (الفصل 3). وفيما يلي نورد خطوات انتشار السلسلة في هذه الآلية:



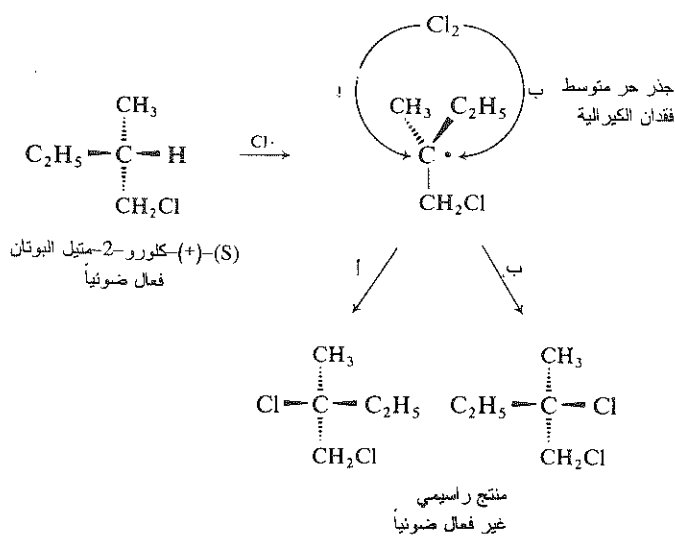
لقد كانت الدلائل المتوافرة حتى عام 1940 متوافقة مع الحالتين البديلتين التاليتين:



وللمفاضلة بين هاتين الآليتين قام هـ. س. براون وكاراش وت. هـ. شاو العاملين في جامعة شيكاغو بإجراء هلجنة كيميائية ضوئية لمركب (S)-(+)-1-كلورو-2-مethyl البوتان الفعال ضوئياً، وجدوا أن عدد المنتجات المتماكبة المتكونة يتوافق مع المواضع المختلفة في الجزيء. (مسألة: ما هي هذه المنتجات؟) وقد ركز هؤلاء العلماء اهتمامهم على أحد هذه المنتجات وهو 2,1-ثنائي كلورو-2-methyl البوتان، الناتج من الاستبدال عند المركز الكيرالي C-2.



وقد خططوا لإجراء تجربة تقوم على الأسس الآتية. تختلف الأليتان عن بعضهما، ويكمن الاختلاف في جذر الألكيل الحر المتوسط أم لا، وفي البنية الأكثر احتمالاً لمثل هذا الجذر التي اقترحها هؤلاء العلماء والتي كانت منبسطة - وهو ما تبين صحته فيما بعد - وفيها يفقد الجذر كيراليته الأصلية. ومن المحتمل أن يكون ارتباط الكلور إلى أي من وجهي الجذر متساوياً، بحيث أن المادة فعالة ضوئياً يمكن أن تعطي منتجاً راسيمياً. وهذا يعني أن التفاعل يجري مترافقاً مع حدوث رسمزة (انظر الشكل 5.4).



الشكل 5.4 : رسمزة من خلال تشكل الجذر الحر. يصبح الكلور مرتبطاً بأحد وجهي الجذر الحر، عبر (أ) أو (ب) للحصول على متخاليات بكميات متساوية.

أما الآلية البديلة، التي يرتبط فيها الكلور بالجزيء، في حين ينزاح الهيدروجين، فلم يستطيع هؤلاء العلماء التوصل إلى استنتاج سوى أن تشكل المنتج غير الفعال ضوئياً هو أمر ضئيل الاحتمال. فلا يوجد بالتأكيد سبب يدعو لتوقع أن يكون الهجوم من الخلف (أي من الوجه المعاكس للهيدروجين) يمكن أن يحدث بالدرجة نفسها التي يحدث فيها الهجوم من الأمام. (أما في تفاعلات الإحلال غير المتجانسة، فإن الهجوم يحدث عموماً من الخلف).

وقد استطاعوا بالتقطير التجزيبي فصل 2,1-ثنائي كلورو-2-مethyl البوتان من المزيج التفاعلي، ووجدوا أنه غير فعال ضوئياً. واستنتجوا من هذا أن الآلية الصحيحة هي تلك المتضمنة جذور الألكيل الحرة (2) و (3). وقد قبلت هذه الآلية الآن دون أي مناقشة. رأينا في الفقرة 21.2 أن القوى النسبية للروابط هيدروجين-كلور و كربون-كلور تحجب التفاعل على اتباع هذا المسار. ويشار اليوم مراراً إلى عمل براون وكاراش وشاو على أنه الدليل على السلوك الكيميائي الفراغي للجذور الحرة مع الإشارة أيضاً إلى الأهمية الأساسية للعمل المعاكس تماماً لهذا العمل.

يمكننا أن نرى كيف تمد الكيمياء الفراغية الكيميائي العضوي بإحدى أهم الأدوات كفاءة في تفسير ما يجري في التفاعل الكيميائي.

مسألة 23.4 لا يبرهن هذا العمل أن الجذور الحرة منبسطة. مع أي بنية أخرى للجذور تتوافق الرسمزة. فسر ذلك (انظر الفقرة 22.2).

مسألة 24.4 تعطي الكلورة بالجذر الحر ل-(S)-(+)-1-كلورو-2-مethyl بوتان ستة أجزاء لها الصيغة $C_5H_{10}Cl_2$. وجد أن أربعة أجزاء منها فعالة ضوئياً، وأن اثنين منها غير فعالين ضوئياً. ارسم الصيغ البنوية للمركبات المكونة لكل جزء. علل بالتفصيل الفعالية الضوئية أو عدمها في كل حالة.

مسائل

1. ماذا يعني كل مما يلي:

(أ)	فعالية ضوئية	(ك)	مركب ميزو
(ب)	يميني التدوير	(ل)	مزيج راسيمي
(ج)	يساري التدوير	(م)	تشكيل
(د)	تدوير نوعي	(ن)	تهايؤات
(هـ)	كيرالية	(س)	R
(و)	جزئي كيرالي	(ع)	S
(ز)	مركز كيرالي	(ف)	+
(ح)	قابل للانطباق	(ص)	-
(ط)	متخايلات	(ق)	مماكبات تشكيلية
(ي)	مماكبات لامتخايلة	(ر)	مماكبات تهايؤية

2. (أ) ما هو الشرط اللازم والكافي لحدوث التخاليل؟ (ب) ما هو الشرط اللازم وغير الكافي لحدوث الفعالية الضوئية؟ (ج) ما هي الشروط التي يجب توافرها لملاحظة الفعالية الضوئية. (د) كيف يمكنك أن تقول عن مركب من صيغته أنه يوجد على هيئة متخايلين أو لا؟ (هـ) ما هي القيود التي يجب تطبيقها عند استخدام الصيغ المستوية في (د)؟ وعند استخدام النماذج في (د)؟ (و) كيف يمكنك أن تقرر هل يجب أن يوصف الجزيء على أنه R أو S؟

3. قارن الأشكال يمينية التدوير ويسارية التدوير للكحول ثانوي البوتيل $CH_3CH_2CHOHCH_3$ من حيث:

(أ)	نقطة الغليان	(و)	الذوبان في 100 غرام من الماء
(ب)	نقطة الانصهار	(ز)	سرعة التفاعل مع HBr
(ج)	الكثافة النسبية	(ح)	طيف الأشعة تحت الحمراء
(د)	التدوير النوعي	(ط)	طيف NMR
(هـ)	قرينة الانكسار	(ي)	الامتزاز على الألومينا

(ك) زمن الاستبقاء في الكروماتوغرافيا الغازية (ل) التوصيف حسب R أو S

4. أي من الأشياء الآتية كيرالية؟

- (أ) المسمار، البرغي، زوجا المقص، السكين، ملف الخيوط (بكرة)
(ب) القفاز، الحذاء، الجراب، الكنزة ذات الياقة العالية، المعطف، شال يلف حول العنق.
(ج) قطع بناء يلعب بها الأطفال، كرة مطاطية، هرم خوفو، اللولب أو الحلزون، اللولب المضاعف (الشكل 14.36).
(د) كرة السلة، كرة القدم، مضرب التنس، هراوة الغولف، عصا البيسبول، ماسورة المدفع، ماسورة البندقية.
(هـ) يدك، قدمك، أذنك، أنفك، نفسك.

5. إذا افترضنا أن يديك متكافئتان من حيث القوة والمهارة، أي من الأعمال الآتية يمكنك تأديتها بسرعة وكفاءة متساويتين

- (أ) تدوير بزال، نشر لوح، فتح ثقب.
(ب) فتح باب، فتح علبة شراب خفيف، فتح علبة قهوة، فتح صنبور ماء حار.
(ج) توقيع اسمك، بري قلم الرصاص، رمي الكرة، مصافحة اليدين مع اليد اليمنى لشخص ما. التقليل إلى الصفحة 164.

6. ارسم المتخيلين (إن وجدوا) ووصّفهما بالسابقتين R أو S لكل مما يلي:

- (أ) 3-برومو الهكسان (هـ) 3-كلورو-5,2,2-ثلاثي متيل الهكسان
(ب) 3-كلورو-3-متيل البنتان (و) 1-ديتريو-1-كلورو البوتان
(ج) 2,1-ثنائي برومو-2-متيل البوتان
(د) 3,1-ثنائي كلورو البنتان

7. (أ) ما هو الألكان ذو الوزن الجزيئي الأقل الذي يكون كيرالياً. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لمتخيليه وتوصيفهما بالسابقتين R أو S. (ب) هل يوجد ألكان آخر له الوزن الجزيئي نفسه وكيرالياً أيضاً. أرسم بنيته وأعطِ اسمه ووصفياً لمتخيليه بالسابقتين R أو S.

8. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لجميع المماكبات الفراغية الممكنة لكل من المركبات الآتية. أورد اسم أزواج المتخيلات ومركبات ميزو.

اذكر أي من المماكبات ستكون فعالة ضوئياً إذا فصلت عن غيرها من المماكبات الفراغية. اذكر مماكب واحد من كل مجموعة ووصّفه حسب S/R.

- (أ) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOHCH}_3$ (هـ) $\text{CH}_3\text{CHBrCHOHCH}_3$
(ب) $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCHOHCH}_2\text{OH}$ (و) $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_2\text{Br}$
(ج) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ (ز) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$
(د) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (ح) اصنع نماذج
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCl} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CHCl} \end{array}$

(ط) $\text{CH}_2 - \text{CHCl}$
 (ك) كلوريد ثانوي بوتيل إيتيل متيل نظامي بروبييل
 الأمونيوم $\text{CHCl} - \text{CH}_2$

(ي) كلوريد نظامي بوتيل إيتيل متيل نظامي بروبييل

الأمونيوم $(\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''\text{N})^+\text{Cl}^-$ (انظر الفقرة 12.1)

9. (أ) في دراستنا لكلورة البروبان يمكن فصل أربعة منتجات (A و B و C و D) لها الصيغة $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$. ما هي بنية كل منها؟

(ب) أخضع كل منها إلى كلورة لاحقة، وعين عدد منتجات ثلاثي كلورو ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$) الناتجة من كل عملية بوساطة الكروماتوغرافيا الغازية. وقد أعطى A منتجاً واحداً، وأعطى B اثنين، أما C و D فقد أعطى كل منهما ثلاثة. ما هي بنية ؟A و ؟B و ؟C و ؟D؟

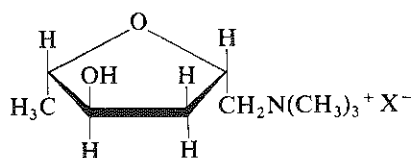
(ج) حضر المركب C بطريقة اصطناع أخرى على هيئة فعالة ضوئياً. ما هي الآن بنية C؟ وبنية D؟

(د) عند كلورة C الفعال ضوئياً، كان أحد مركبات ثلاثي كلورو البروبان الناتجة فعالاً ضوئياً، أما الاثنان الآخران فكانا غير فعالين ضوئياً. ما هي بنية الممأكب الفعال ضوئياً؟ وما هي بنية المركبين الآخرين؟

10. ارسم الممأكبات التشكيلية (إن وجدت): (أ) $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$ ؛ (ب) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Cl}$ (ج) ارسم جميع متهاينات مادة (أ) و (ب). أورد إسم أزواج المتخاليات التهاوية.

11. المتهايء الأكثر استقراراً لكلوريد نظامي البروبييل $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ هو المركب اليسار. ماذا يشير هذا عن التأثير بين $-\text{CH}_3$ و $-\text{Cl}$ ؟ كيف تعلق هذا التأثير؟ (راجع الفقرة 19.1)

12. في شهر أوكتوبر (تشرين الأول) عام 1929. مات عالم الفطريات جورج هاريسون في بيت صغير مهجور في ديفون شاير، وهو في أواسط عمره بعد أن تناول وجبة الفطور حضرها من قنسسوات فطرية مهترئة من النوع أمانيتا الصفراء المحمرة *Amanita rubescens* جمعها من غابة مساحتها 5 هكتارات. وكان سبب الوفاة التسمم بالموسكارين muscarine، وهي قلويد موجود في الأمانيتا موسكاريا (*Amanita muscaria*).



الموسكارين

القلويد الموجود في فطر *Amanita muscaria*

افترض أنك السيد جيمس لوبوك مفتش في مكتب التحقيق، طُلب منك أن تساعد على حل هذه المشكلة المعقدة لمصلحة التحقيق:

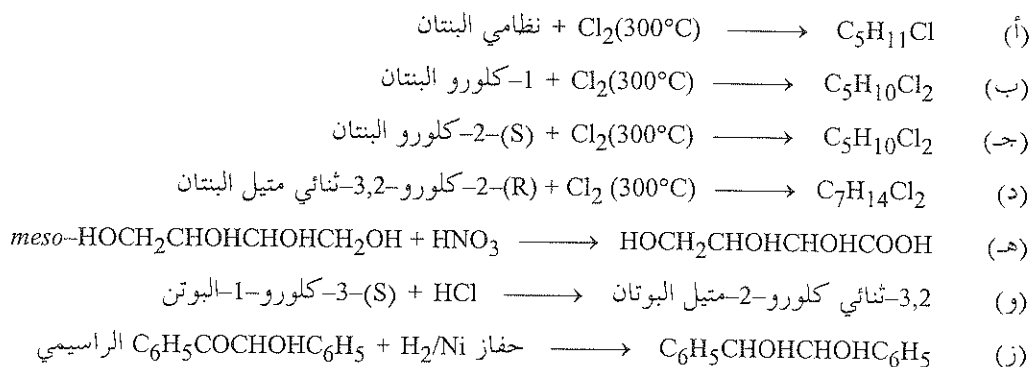
(أ) هل وجدت مادة الأمانيتا موسكاريا القاتلة طريقها صدفة إلى شبيبتها *amanita rubescens* الأقل ضرراً.

أو (ب) الجرعة القاتلة من مادة الموسكارين المصنعة والمسروقة من مخبر في لندن، أضيفت عمداً إلى القدر الذي أعد فيه الطعام، وربما يكون ذلك من فعل عشيق زوجته السيدة هاريسون.

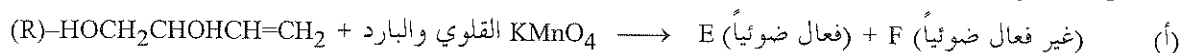
لنفترض أنه توافر لديك محلول من الموسكارين الذي عزلته مما تبقى من الحساء، ومخبر مجهز جيداً (يوافق العام

1929) وفترة عشر دقائق. بين ماذا يمكنك فعله لإعطاء جواب محدد على السؤال. هل وجدت الأمانيتا موسكاريا في وجبة السيد هاريسون، أم أفسد الحساء عمداً وعن سابق تصميم بعملية طهو ثانية؟

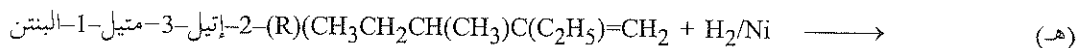
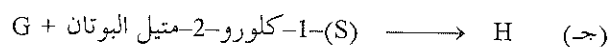
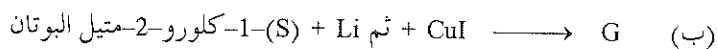
13. يُجرى كل من التفاعلات الآتية، وتُفصل المنتجات بعناية بالتقطير التجزيئي أو بإعادة التبلور. ما هو عدد الأجزاء التي تتجمع في كل تفاعل. ضع الصيغ الكيميائية الفراغية للمركب أو المركبات المكونة لكل جزء، أورد إسم كل منها حسب S/R. بين هل كل جزء يبدي بمجرد جمعه فعالية ضوئية أو عدم فعالية ضوئية.



14. بين التشكيل المطلق والتوصيف حسب S/R للمركبات K-E

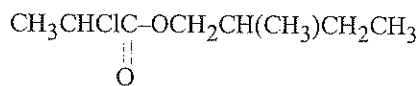


E و F هي $HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH$

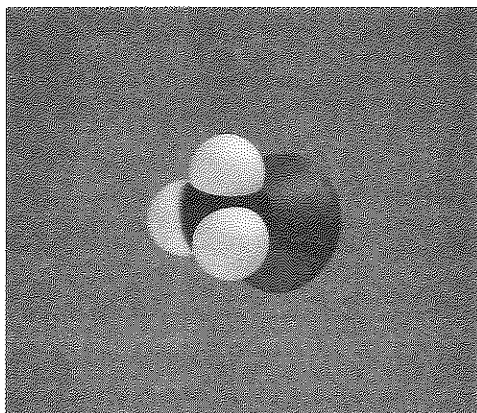


K (غير فعال ضوئياً) + J (فعال ضوئياً)؛ J و K كلاهما C_8H_{18} .

15. تركت زيادة من حمض $CH_3CHClCOOH$ الراسيمي تتفاعل مع (S)-2-متيل-1-البوتانول فتشكل الإستر



وبعد ذلك قُطّر المزيج بعناية. أمكن الحصول على ثلاثة أجزاء fractions فعالة ضوئياً. ضع الصيغ الكيميائية الفراغية للمركب أو المركبات المكونة لكل جزء.



Alkyl Halides

هاليدات الألكيل

Nucleophilic Aliphatic Substitution

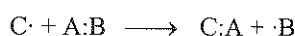
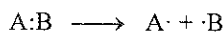
الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي

1.5 الكيمياء المتجانسة واللامتجانسة Homolytic and heterolytic chemistry

تدين الكيمياء بوجودها إلى التحول الكيميائي وهو تحول مادة إلى مادة أخرى. يتحول جزيء قديم إلى آخر جديد، أي تنكسر روابط قديمة، وتشكل روابط جديدة وهي غالباً روابط تشاركية في حالة المركبات العضوية.

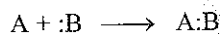
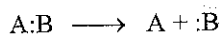
يمكن، الآن، كما رأينا في الفقرة (14.1)، أن يتحقق كسر رابطة تشاركية بأسلوبين أساسيين مختلفين، تبعاً لما يحدث للالكترونين المشكلين للشغف الرابط، ففي حالة التحلل المتجانس، يذهب كل الكترون إلى أحد الشطيتين؛ وفي حالة التحلل اللامتجانس، يذهب الالكترونات إلى الشظية نفسها. استخدم التعبيران «تحلل متجانس» و«التحلل اللامتجانس»، فقط، بمعنيهما الأدبيين للتعبير عن كسر رابطة. غير أن الصفتين «متجانس» و«لامتجانس» قد استخدمتا - رغبة في كلمات أفضل - بالمعنى الجددي، لتغطية أسلوب تشكل الرابطة بشكل أفضل، وكذلك لتمييز صنفين عريضين من التفاعلات العضوية.

وهكذا، تكون التفاعلات المتجانسة تلك التفاعلات التي يتعد فيها الكترونا الشغف الرابط عن بعضهما البعض بشكل منفرد. سواء تكونت الروابط أو كسرت، أو كسرت وتكونت في الوقت نفسه فتأخذ كل من الذرتين المتباعدتين أحد الكتروني الربط، وتقدم كل من الذرتين الراغبتين في الارتباط، أحد الكتروني الربط.



وتكون التفاعلات اللامتجانسة تلك التفاعلات التي يتعد فيها الكترونا الشغف الرابط على شكل شغف الكتروني. سواء كسرت الروابط أو تكونت، أو كسرت وتكونت في الوقت نفسه، فتأخذ إحدى الذرتين المتباعدتين الالكترونين

الرابطين كليهما وتقدم إحدى الذرتين الراغبتين في الاتصال الإلكترونيين الرابطين كليهما.



وهكذا، تكون الكيمياء المتجانسة كيمياء الإلكترون المفرد؛ وتكون الكيمياء اللامتجانسة، كيمياء الشفع الإلكتروني. وبينما تعنى الكيمياء المتجانسة بالدقائق المعتدلة والمسماة جذوراً حرة، تعنى الكيمياء اللامتجانسة بالدقائق الموجبة والسالبة الشحنة، أي بالكاتيونات والأنيونات. تجرى التفاعلات المتجانسة نموذجياً، في الطور الغازي، أو في مذيبات لينحصر دورها في تأمين وسط معتدل تستطيع جزيئات المتفاعلات التحرك بحرية فيه.

وتجري التفاعلات اللامتجانسة نموذجياً في محلول تمارس فيه المذيبات كما سنرى، تأثيرات قوية. تشكل التفاعلات، التي رأيناها سابقاً، المشتملة بشكل رئيسي على التبادل الجذري، الممثل بهلجنة الألكانات – جزءاً من الكيمياء المتجانسة.

لنبدأ، الآن، دراستنا للكيمياء اللامتجانسة. فالقسم الأكبر من الكيمياء العضوية والتفاعل الذي ستبدأ به كما فعلنا في حالة الهلجنة تفاعل استبدال ولكن من نوع آخر مختلف. فهو تفاعل لامتجانس، ومن نوع خاص يسمى «استبدالاً نوكلوفيلياً أليفاتياً nucleophilic aliphatic substitution».

2.5 السرعة النسبية لتفاعلات متنافسة Relative rates of competing reactions

سوف نتوسع كثيراً، في دراستنا للاستبدال النوكلوفيلي، في مفهوم المبدأ الأساسي الذي تقوم عليه الكيمياء العضوية: وهو أن السلوك الكيميائي متعلق بالبنية الجزيئية. وقبل أن نمضي قدماً لنذكر أنفسنا، بشكل عام، كيف تقترب من موضوع السلوك الكيميائي.

يوجد في وعاء التفاعل، تجمع لجزيئات؛ تتخبط وتتصادم مع بعضها بعضاً وأمامها عدد من الخيارات: أي عدد من التفاعلات التي يمكن تصور حدوثها والتفاعل الذي يحدث من بينها – أو على الأقل الذي يسيطر – هو التفاعل الذي يجري بسرعة أكبر، وهكذا يقترب التصرف (السلوك) الكيميائي من موضوع السرعة النسبية لتفاعلات متنافسة. تحدد السرعة النسبية، كما رأينا في دراسة هلجنة الألكانات، كما يلي:

(أ) ماذا يجري: تربط ذرة هالوجين، مثلاً، نفسها بهيدروجين من الميثان ثم تنتزع الهيدروجين؛ أما التفاعل البديل أي الارتباط بالكربون مع طرد ذرة هيدروجين فهو أبطأ بكثير وهو في الواقع لا يحدث (الفقرة 21.2).

(ب) أين يجري الأمر: تنتزع ذرة هالوجين هيدروجيناً من الإيثان بشكل أفضل مما هو في الميثان؛ إنها تفضل التقاط هيدروجين ثالثي على الأولي (الفقرة 23.3).

(ج) وحتى إن حدث أي مما سبق فإن ذرة كلور تنتزع هيدروجيناً من الألكان؛ بينما لا تفعل ذرة اليود ذلك، لأنها تعود لترتبط مع ذرة يود أخرى بشكل أسرع (الفقرة 20.2).

يكون التفاعل الكيميائي، إذن، محصلة تنافس؛ إنه سباق يكسب فيه العذاء الأسرع. كنا تعلمنا أن العامل الأكثر أهمية في تعيين سرعة التفاعل، هو طاقة التنشيط.

ماذا يحاول تجمع الجزيئات أن يفعل، وبالإجمال، ما هو الأسهل بالنسبة لها. إنها تتبع المسار الذي يتطلب الطاقة الأصغر؛ أي أنها تخضع التفاعل تبعاً لطاقة التنشيط الأصغر، (E_{act}).

وأخيراً، للمساعدة في فهم (E_{act}) - للتفسير وحتى للتكهن أحياناً - لدينا أدواتنا الفكرية الأكثر أهمية من الجميع وهي الحالة الانتقالية. فالنتائج ذو الحالة الانتقالية الأكثر استقراراً بالنسبة للمتفاعلات، أي ذو طاقة التنشيط (E_{act}) الأصغر، يكون هو التفاعل الأسرع. إن مفهوم الحالة الانتقالية هو حلقة الوصل الذهنية بين البنية الجزيئية والسلوك الكيميائي.

إن ما قلناه آنفاً قد بني على مُسَلِّمة وهي أن المنتجات التي نحصل عليها من تفاعل كيميائي، ومقاديرها النسبية، تعكس السرعة النسبية التي تشكلت وفقها تلك المنتجات؛ وهذا يسمح بالقول، متى تكون مركب معين، يستقر ويمكنه دون تغيير حتى اكتمال التفاعل.

هذه المسلمة صحيحة من أجل أغلب التفاعلات التي ندرسها؛ إذ تكون أغلب التفاعلات العضوية، تحت تأثير الشروط المطبقة، غير عكوسة، بشكل أساسي، أي أنها تفاعلات ذات اتجاه واحد.

ليس الأمر كذلك، دائماً. إذ تكون بعض التفاعلات عكوسة، ويتوسط التوازن بين مختلف المنتجات، وما نحصل عليه عندئذ لا يعكس أي منتج يتكون مبدئياً بسرعة أكبر فحسب بل يبين أي منتج يكون مفضلاً خلال التوازن وسوف نرى أمثلة على هذا النوع من السلوك.

وعليه، ليس عدم العكوسية شيئاً يمكن افتراضه من أجل تفاعل عضوي. بل يجب تأسيسها بالتجربة؛ ومتى أسست نكون محققين في تفسير مزيج المنتجات على أساس السرعة النسبية.

علينا الكثير لنفعله، في دراستنا للاستبدال النوكليوفيلي، بوجود التنافس بين المسارات التفاعلية: ففي هذا الفصل يوجد تنافس بين مختلف آليات الاستبدال ذاتها أما في الفصول اللاحقة فيوجد تنافس بين الاستبدال النوكليوفيلي وتفاعل من نوع مختلف تماماً، وهو تفاعل الحذف. سوف نتهم بالسرعة النسبية لهذه التفاعلات المتنافسة التي تحدث، وبأنواع الحالات الانتقالية التي تمر عبرها هذه التفاعلات.

والأكثر أهمية، هو أننا سنطلع على خفايا العوامل التي تعين استقرار هذه الحالات الانتقالية، وهذه العوامل سنتعامل معها عبر ما تبقى من دراستنا في مجال الكيمياء العضوية.

3.5 البنية. الزمرة الوظيفية Structure. The functional group

سنعرض في هذا المدخل إلى الاستبدال النوكليوفيلي، بشكل رئيسي، مع طائفة من المركبات المألوفة لنا وهي هاليدات الألكيل. لهاليدات الألكيل الصيغة العامة (RX)، حيث (R) ألكيل أو زمرة ألكيل مستبدلة.



هاليد ألكيل

الخاصة المميزة لهاليدات الألكيل هي وجود ذرة الهالوجين، ($-X$)، والتفاعلات المميزة لهاليد الألكيل هي التي تحدث على ذرة الهالوجين. تسمى الذرة أو المجموعة الذرية التي تميز طائفة معينة من المركبات العضوية، وتعين في الوقت نفسه صفات تلك الطائفة بالزمرة الوظيفية».

تشكل ذرة الهالوجين، في هاليدات الألكيل، الزمرة الوظيفية. وعلينا ألا ننسى، في حالة هاليدات الألكيل، وجود زمرة ألكيل مرتبطة بذرة الهالوجين؛ وفي ظل شروط محددة، تعاني زمرة الألكيل في هذه الجزيئات التفاعلات النوعية للألكانات. ومع ذلك، فإن التفاعلات المميزة لهذه الطائفة هي تلك التي تشمل ذرة الهالوجين.

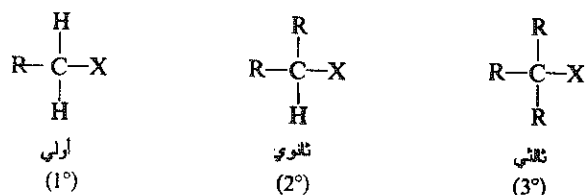
وهكذا، يكون القسم الكبير من الكيمياء العضوية هو القسم الذي يشمل كيمياء مختلف الزمر الوظيفية. سوف نتعلم كيفية ربط نوع معين من الخواص بنوع معين من الزمر أينما نجدها. وعندما نصادف جزيئاً معقداً، يحوي عدداً من الزمر الوظيفية المختلفة، فعلينا توقع خواص هذا الجزيء مزيجاً تقريباً لخواص مختلف الزمر الوظيفية الموجودة في المركب. فالمركب الذي يحوي (-X) و(-OH)، مثلاً، هو هاليد ألكيل وكحول، في الوقت ذاته؛ وتبعاً لشروط التفاعل، فإنه يسلك التفاعلات المميزة لنوعي المركبات كليهما.

يمكن، بالطبع، أن تتغير خواص زمرة ما بوجود زمرة أخرى، إذن من المهم بالنسبة لنا أن نفهم هذه التغيرات؛ إلا أن نقطة انطلاقنا هي كيمياء زمر وظيفية منفردة.

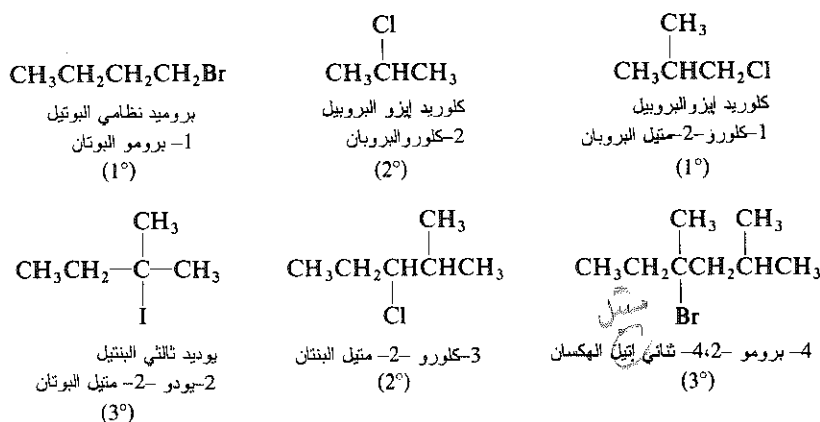
سنعالج، في هذا الفصل، هاليدات الألكيل، بشكل منهجي. سنوضح خواصها الكيميائية، ونركز، بعد ذلك، على تفاعلاتها الأكثر أهمية وهي تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي.

4.5 التصنيف والتسمية Classification and nomenclature

تصنف ذرات الكربون ذرات أولية وثانوية وثالثية طبقاً لعدد ذرات الكربون الأخرى المرتبطة بها (الفقرة 11.3). وتصنف هاليدات الألكيل تبعاً لذرة الكربون التي تحمل الهالوجين:



تميل هاليدات الألكيل المختلفة للدخول في ذات النوع من التفاعلات، بسبب كونها أعضاء في ذات الطائفة، وتملك ذات الزمرة الوظيفية. ومع ذلك تختلف عن بعضها بعضاً في سرعة التفاعلات ويمكن أن تقود هذه الاختلافات في السرعة إلى اختلافات أعمق.



وكما رأينا (الفقرة 8.3 و10.3) يمكن إعطاء هاليدات الألكيل نوعين من الأسماء: أسماء شائعة (للهااليدات الأبسط)؛ وأسماء حسب (IUPAC) حيث يعطى المركب اسماً مشتقاً من اسم الألكان المرافق مع الإشارة إلى الهالوجين بوصفها سلسلة جانبية، فمثلاً: علينا أن نشير إلى أن الأسماء المتشابهة لا تعني، دائماً، التصنيف نفسه وعلى سبيل المثال فإن كلوريد إيزو البروبيل هو كلوريد ثانوي، بينما يكون كلوريد إيزو البوتيل كلوريد أولي.

مسألة 1.5 وصّف كلاً من مماكبات كلورو البنتان التي رسمت بنيتها في التمرين (المسألة 5.3) بوصفه أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً.

5.5 الخواص الفيزيائية Physical properties

تملك هاليدات الألكيل، بسبب وزنها الجزيئي المرتفع، نقاط غليان عالية، بشكل محسوس (الجدول 1.5) بالنسبة للألكانات الموافقة.

الجدول 1.5 : هاليدات الألكيل

الاسم	الكلوريد		البروميد		اليوديد	
	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية عند 20°س	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية عند 20°س	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية عند 20°س
المتيل	-24		5		43	2.279
الإثيل	12.5		38	1.440	72	1.933
نظامي البروبيل	47	0.890	71	1.335	102	1.747
نظامي البوتيل	78.5	0.884	102	1.276	130	1.617
نظامي البنتيل	108	0.883	130	1.223	157	1.517
نظامي الهكسيل	134	0.882	156	1.173	180	1.441
نظامي الهبتيل	160	0.880	180		204	1.401
نظامي الأوكتيل	185	0.879	202		225.5	
إيزو البروبيل	36.5	0.859	60	1.310	89.5	1.705
إيزو البوتيل	69	0.875	91	1.261	120	1.605
ثانوي البوتيل	68	0.871	91	1.258	119	1.595
ثالثي البوتيل	51	0.840	73	1.222	100 يتفكك	
حلقي الهكسيل	142.5	1.000	165			
الفينيل (هالو الإتن)	14-		16		56	
الأليل (3-هالو البروبن)	45	0.938	71	1.398	103	
الكروتيل (1-هالو-2-بوتن)	84				132	
متيل كاربنيل الفينيل (3-هالو-1-بوتن)	64					
البروبارجيل (3-هالو البروبين)	65		90	1.520	115	
البنزيل	179	1.102	201		1093	
α-فينيل الإثيل	1592		1085			
β-فينيل الإثيل	2092		1192		19127	
ثنائي فينيل المتيل	19173		20184			
ثلاثي فينيل المتيل	310		15230			
ثنائي هالو الميتان	40	1.336	99	2.490	180 يتفكك	3.325
ثلاثي هالو الميتان	61	1.489	151	2.890	يتصعد	4.008
رباعي هالو الميتان	77	1.595	189.5	3.420	يتصعد	4.320
1،1-ثنائي هالو الإيتان	57	1.174	110	2.056	179	2.840
1،2-ثنائي هالو الإيتان	84	1.257	132	2.180	يتفكك	2.130
ثلاثي هالو الإيتيلين	87		164	2.708		
رباعي هالو الإيتيلين	121				يتصعد	
هاليد البنزال	205		20140			
بنزو ثلاثي الهاليد	221	1.380				

ترداد نقطة الغليان، من أجل زمرة ألكيل معينة، بازدياد الوزن الذري للهالوجين، وهكذا يكون المشتق الفلوري ذو نقطة الغليان الأخفض، والمشتق اليودي ذو نقطة الغليان الأعلى.

أما من أجل هالوجين معين، فإن نقطة الغليان تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون، كما في الألكانات، إذ تزداد نقطة الغليان 20 - 30 درجة لكل كربون إضافي، ما عدا ما يخص الأقران الصغيرة جداً. وكما سبق تخفض التفرعات التي تشمل إما زمراً ألكيلية أو الهالوجين ذاته نقطة الغليان.

وبالرغم من قطبيتها المتواضعة، فإن هاليدات الألكيل غير ذوابة في الماء، ربما بسبب عدم قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية. ولكنها ذوابة في المذيبات العضوية النوعية ذات القطبية المنخفضة، مثل البنزين، الإيتر، الكلوروفورم، أو الليغروئين.

تكون المشتقات البرومية واليودية، ومتعددة الكلور، أكثر كثافة من الماء.

إذن، تملك الألكانات وهاليدات الألكيل، الخواص الفيزيائية التي يمكن أن نتوقعها لمركبات منخفضة القطبية تكون جزيئاتها مترابطة بقوى فاندرالس أو بتجاذب ثنائي قطب ضعيف. إنها تمتلك، نسبياً، نقاط انصهار وغليان منخفضة نسبياً، وهي ذوابة في مذيبات لاقطبية، وغير ذوابة في الماء.

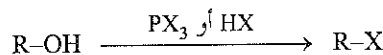
وهناك نتيجة أبعد لقطبيتها المنخفضة فبينما تشكل الألكانات وهاليدات الألكيل بذاتها مذيبات جيدة لمركبات أخرى ذات قطبية منخفضة، أي أنها مثلاً مذيبات جيدة لبعضها بعضاً فإنها لا تستطيع إذويب الأيونات البسيطة، بشكل ملموس، وعليه، لا تستطيع إذابة الأملاح اللاعضوية.

6.5 التحضير Preparation

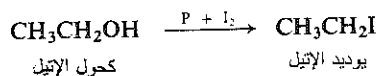
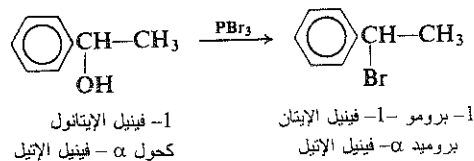
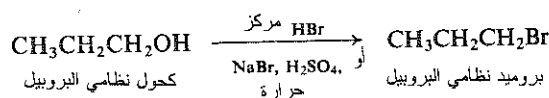
تحضر هاليدات الألكيل مخبرياً، غالباً، بالطرق المبينة فيما يلي:

تحضير هاليدات الألكيل

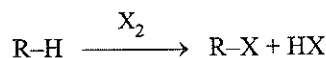
1. من الكحولات. نوقشت في الفقرات (6.5 و 13.6).

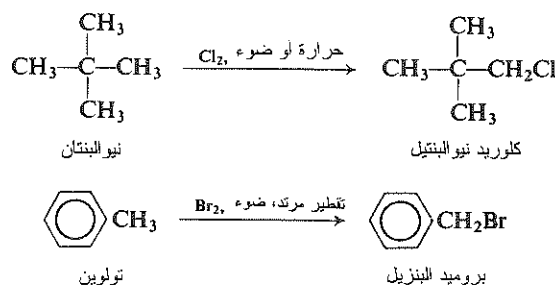


أمثلة:



2. هلجنة بعض الفحوم الهيدروجينية. نوقشت في الفقرات (3.11، 19.3، 13.16 - 14.16).

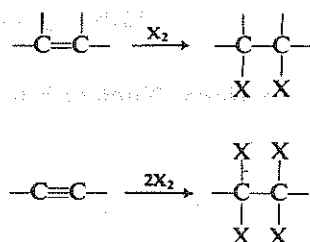




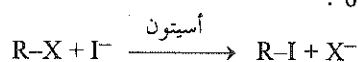
3. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات. نوقشت في الفقرتين 5.9 و 6.9.



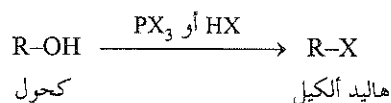
4. إضافة الهالوجينات إلى الألكينات والألكينات.



5. تبديل الهالوجين. نوقشت في الفقرة 6.5.



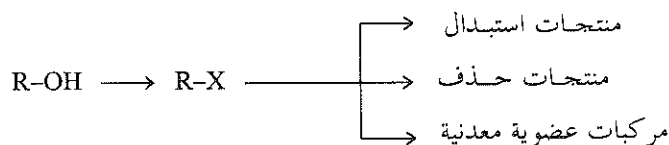
تحضر هاليدات الألكيل، دائماً، من الكحولات. وتتوافر الكحولات بدورها بأشكال ومقادير واسعة التنوع. تنتج الكحولات البسيطة تجارياً (الفقرة 6.6) وتركب الكحولات الأكثر تعقيداً وفق ما ورد في (الفقرة 14.18 - 16.18).



مع أن الكحولات تميل لإجراء إعادة ترتيب (الفقرة 13.6) أثناء إزاحة (-OH) ب (-X)، فإنه يمكن جعل هذا الميل أصغرياً باستخدام هاليدات الفسفور.

تشكل الكحولات مواد البدء الأكثر شيوعاً، مخبرياً، لتحضير المركبات الأليفاتية، ويعد تحوّل الكحول إلى هاليد الألكيل إحدى الخطوات الأولى، الأكثر شيوعاً لتحضير مثل هذه المركبات. ومتى حُضِر هاليد الألكيل، فإن الاصطناع يمكن أن يجري وفق واحد من عشرات السبل، تبعاً للتفاعل الذي يراد لهاليد الألكيل أن يسلكه - وكما سنرى في

الفصول التالية، فإن هنالك عشرات الاحتمالات الممكنة.



لا تحضر هاليدات الألكيل، غالباً، بالهلعنة المباشرة للألكانات.

«فالألكان ذو طريق مسدود»، من وجهة نظر التحضيرات المخبرية. إذ تؤدي الهلعنة، بشكل عام، إلى مزيج من المماكيات، وحتى وإن سيطر بالصدفة أحد المماكيات بشدة - كما في حالة بروموز إيزو بوتان، مثلاً - فمن المحتمل ألا يكون هو ذلك الذي نريد. فكم هو بسيط عملياً أن نأخذ كحولاً لديه (-OH) في الوضع المناسب، ثم نبدل تلك الزمرة (-OH) بهالوجين!

يُحضّر، غالباً، المشتق اليودي من المشتق البرومي أو الكلوري الموافق بمعالجة هذين الأخيرين بيوريد الصوديوم في الأستون؛ يترسب بروميد الصوديوم أو كلوريد الصوديوم، الأقل ذوبانية، من المحلول، فيفصل بالترشيح.

7.5 التفاعلات. الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي

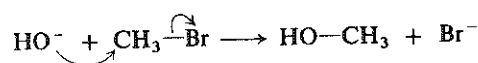
Reactions. Nucleophilic aliphatic substitution

عند معالجة بروميد المثيل بهيدروكسيد الصوديوم، في مذيب يذيب المتفاعلين كليهما فإننا نحصل على الميثانول وبروميد الصوديوم. إنه تفاعل «استبدال»: حلت فيه زمرة (-OH) محل (-Br) في المركب الأصلي. فقد تحول هاليد الألكيل إلى كحول.



من الواضح أن التفاعل غير متجانس، فقد أخذت شاردة الهالوجين الراحلة، معها الشفع الإلكتروني الذي كان مشتركاً مع الكربون؛ وقد حملت شاردة الهيدروكسيد معها الشفع الإلكتروني اللازم للارتباط مع الكربون. يخسر الكربون شفعاً إلكترونياً ثم يكسب شفعاً آخر. إن هذا التفاعل عبارة عن مثال واحد، فقط، لصنف من التفاعلات المسماة «تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي».

باستخدام الصيغ التي تمثل فيها الرابطة بقطعة مستقيمة بدلاً من شفع من النقاط، يمكننا استعمال الأسهم المنحنية لإظهار حركة التقاط الإلكترونات.

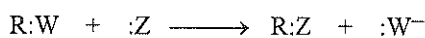


يميز الاستبدال النوكليوفيلي هاليدات الألكيل. ولكي نستطيع معرفة لماذا الأمر كذلك يجب علينا الالتفات إلى الزمرة الوظيفية لهذه الطائفة أي الهالوجين.

إن أيون الهاليد، أساس ضعيف جداً. ويظهر هذا في استعداده لتحرير بروتون لإعطائه لأسس أخرى، بسبب الحموضة العالية المميزة لهاليدات الهيدروجين.

يرتبط الهالوجين في هاليدات الألكيل بذرة كربون وكما أن لدى الهالوجين استعداد لتحرير بروتون، فلديه استعداد لتحرير كربون أيضاً لأسس أخرى. تملك هذه الأسس شغفاً إلكترونياً غير مشترك به لذا فهي تنشد موقعاً موجباً، نسبياً، أي أنها تنشد النوى لتشاركها شغفها الإلكتروني.

تسمى الأسس أو الكواشف الغنية بالالكترونات والتي تميل إلى مهاجمة نوى الكربون «كواشف نوكليوفيلية»، (من اليونانية: شغوفة بالنوى) أو ببساطة «نوكليوفيلات». وعندما تكون نتيجة هذا الهجوم استبدالاً، يسمى التفاعل بالاستبدال النوكليوفيلي.



زمرة مغادرة نوكليوفيل ركيزة

يسمى المركب الكربوني الذي يعاني نوعاً معيناً من التفاعل - هنا المركب الذي يحدث عليه الاستبدال - الركيزة substrate. تتصف الركيزة في حالة الاستبدال النوكليوفيلي بامتلاكها زمرة مغادرة leaving group. أي الزمرة التي ستزاح من الكربون، آخذة معها شغفاً إلكترونياً وترحل عن الجزيء.

يجب أن يكون مفهوماً أن النوكليوفيل Z: يمكن أن يكون مشحوناً سلباً أو أن يكون معتدلاً؛ ويكون المنتج عندئذٍ (R:Z) معتدلاً أو مشحوناً إيجابياً؛ وستكون الزمرة المغادرة عندئذٍ مشحونة سلباً أو معتدلة.

ففي المثال الذي بدأنا معه يكون بروميد المتيل هو الركيزة والبروميد هو الزمرة المغادرة، والهيدروكسيد هو النوكليوفيل.

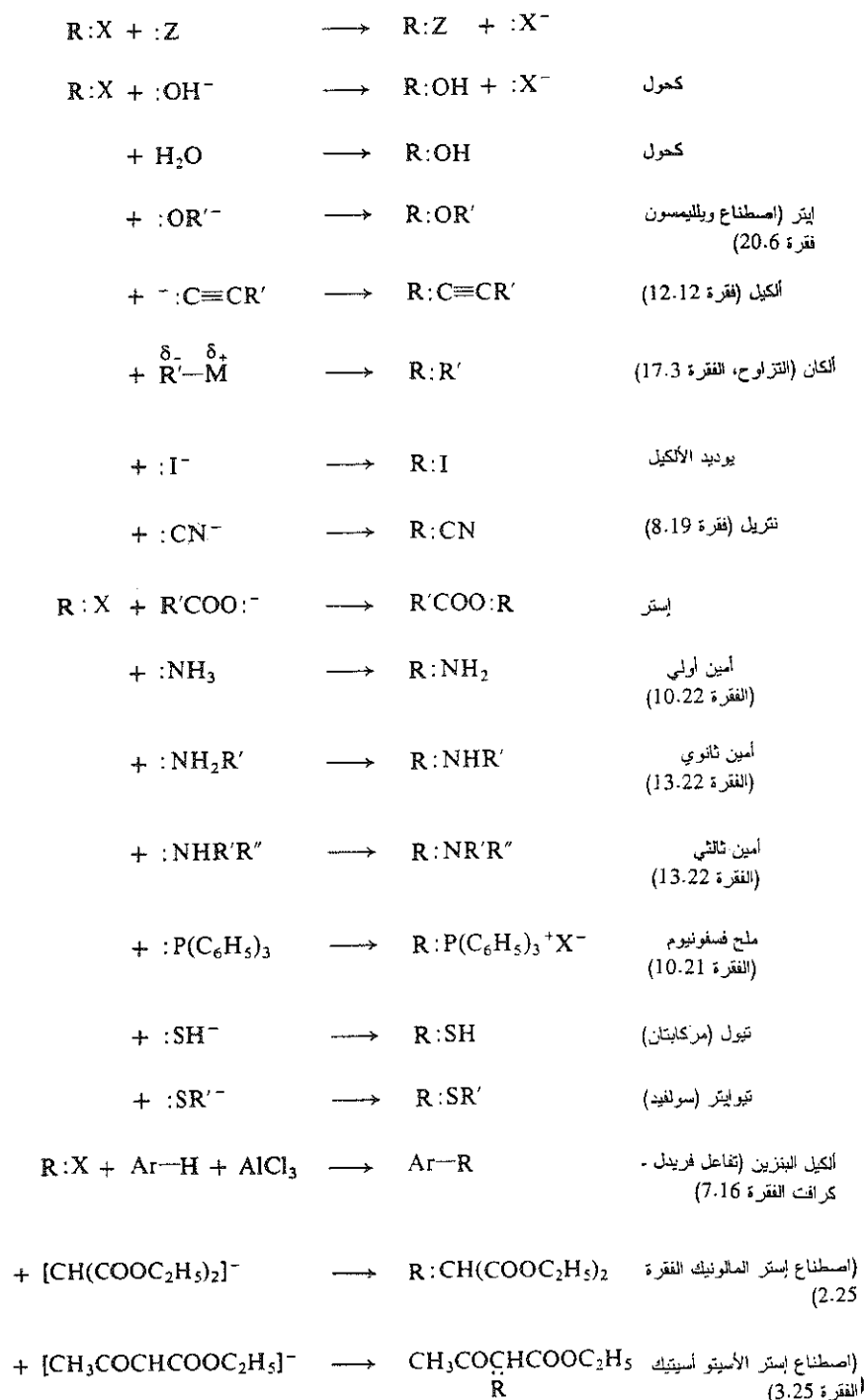
يكون أيون الهاليد زمرة مغادرة جيدة بسبب كونها أساساً ضعيفاً، وتكون، إذن، هاليدات الألكيل ركائز جيدة للاستبدال النوكليوفيلي. فهي تتفاعل مع عدد كبير من الكواشف النوكليوفيلية، اللاعضوية والعضوية مكونة منتجات هامة وشديدة التنوع. وكما سنرى، لا تشمل هذه الكواشف الأيونات السالبة مثل الهيدروكسيد والسيانيد فقط بل وكذلك، الأسس المعتدلة مثل النشادر والماء؛ حيث يشكل الشغف الإلكتروني غير المشترك به خاصيتها المميزة.

يشكل الاستبدال النوكليوفيلي بوصفه أداة من أدوات الاصطناع أحد أفضل ثلاثة أو أربعة من أصناف التفاعلات العضوية المفيدة. الاستبدال النوكليوفيلي عمل شاق من أعمال الاصطناع العضوي، وهو تفاعل علينا توجيهه بمختلف أشكاله لتحقيق هدفه الأساسي في استبدال زمرة وظيفية بأخرى. يبدأ اصطناع المركبات الأليفاتية، أكثر الأحيان بالكحولات عند الزمرة (-OH)، التي سنجدتها زمرة مغادرة رديئة جداً، يقوم دورها فقط على تحويل الكحولات إلى هاليدات ألكيل - أو مركبات أخرى بزمرة مغادرة جيدة - وهذا يفتح الباب أمام الاستبدال النوكليوفيلي.

رُتب ادناه عدد من تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي لإعطاء فكرة عن التحولات التي تطرأ على هاليدات الألكيل، وسيترك العديد منها للفصول الأخيرة، لمناقشة مفصلة.

تفاعلات هاليد الألكيل

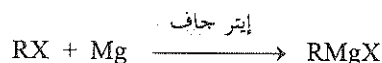
1. الاستبدال النوكليوفيلي.



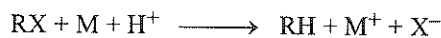
2. نزع هالوجين الهيدروجين. الحذف. نوقشت في الفقرات 13.8 و 25.8



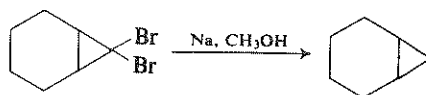
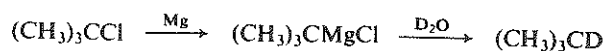
3. تحضير كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرات 16.3 و 14.18



4. الإرجاع. نوقشت في الفقرة (15.3).



أمثلة:



7,7-ثنائي برومو النوركاران

النوركاران

سنصادف العديد من الأشياء الجديدة بالنسبة لنا، أثناء دراستنا الاستبدال النوكليوفيلي: تفاعلاً جديداً، وبالطبع مجموعة تفاعلات جديدة، وفي الواقع نوعاً جديداً من جسيم تفاعلي، الكربوكاتيون. للكشف عما يحدث في هذه التفاعلات سوف نستخدم أداة جديدة هي الحركية، إضافة إلى أداة قديمة هي الكيمياء الفراغية، ولكن بطريق جديد. وسوف ندخل أيضاً عوامل جديدة تؤثر في التفاعلية - تشتت الشحنة وعوامل قطبية وإعاقة فراغية - عوامل سوف نستخدمها في معرض دراستنا. سوف نصادف في الفصل السادس (الكحولات والإيترات) التحفيز الحمضي ونكتشف الطريق الممكن الأيسر لتحويل زمرة سيئة المغادرة إلى زمرة جيدة المغادرة. أما في الفصل السابع فسوف نستمر في مناقشة الاستبدال النوكليوفيلي، وسوف نرى كيف تتأثر التفاعلية ومعها مسار التفاعل بالمذيب. ثم سنستخدم، في الفصل التاسع والعشرين الاستبدال النوكليوفيلي نقطة انطلاق لدراستنا «السيمفوريا» وهي تقريب المتفاعلات إلى بعضها في علاقة فراغية معينة. ثم نرى كيف نستطيع، وإلى مدى لم يكن ممكناً من قبل، التحكم فيما يحدث في التفاعل العضوي من حيث السرعة والتوجيه وحتى المحصلة الكيميائية الفراغية.

لا تعاني هاليدات الألكيل الاستبدال فقط بل وكذلك «الحذف»، وهو تفاعل سنعالجه في الفصل الثامن. يحدث الاستبدال والحذف كلاهما بواسطة كواشف أساسية وعليه هنالك، دائماً، تنافس بين التفاعلين. سنهتم في معرفة كيفية تأثر هذا التنافس بعوامل مثل بنية الهاليد والكاشف النوكليوفيلي الخاص المستخدم.

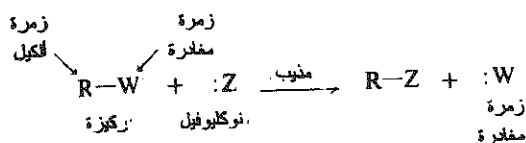
تعد هاليدات الألكيل المركبات، الأكثر شيوعاً، التي تتحول إلى مركبات عضوية معدنية: أي مركبات تحوي كربوناً يرتبط بمعدن مثل المغنيزيوم (كما في كواشف غرينيار) والليثيوم والنحاس، وعدد كبير من المعادن الأخرى.

لقد صادفنا، سابقاً، بعض هذه المركبات، وسوف نتعامل كثيراً معها لاحقاً وسوف نرى (الفقرة 13.12) أن تحول هاليدات الألكيل إلى مركبات عضوية معدنية يغير طبيعة ذرة الكربون المركزية بشكل جذري ويقدم لنا صنفاً من الكواشف وبخواص فريدة وفذة.

8.5 الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. النوكليوفيلية والزمرة المغادرة

Nucleophilic aliphatic substitution. Nucleophiles and leaving groups

العناصر اللازمة للاستبدال النوكليوفيلي هي: الركيزة والنوكليوفيل والمذيب. تتألف الركيزة من جزئين، زمرة الألكيل والزمرة المغادرة. سنعنى بزمرة الألكيل في القسم الأكثر من هذا الفصل؛ وسوف ندرس الأدوار التي يلعبها المذيب في الفصل السابع. والآن، دعونا نتفحص المكونات الأخرى في هذه المنظومة وهي النوكليوفيلات والزمرة المغادرة.



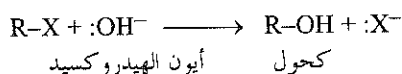
لقد رأينا ما يكفي لنذكر أن الأساسية تلعب دوراً في دراستنا للنوكليوفيلات والزمرة المغادرة. تتميز النوكليوفيلات بكونها أسس، وتتميز الزمر المغادرة بكونها أسس ضعيفة. يمكن أن نجد علاقات متبادلة تقريبية بين درجة الأساسية، من جهة، وبين القوة النوكليوفيلية من جهة ثانية: فالأقوى بين الأساسين. يكون غالباً الأكثر قوة نوكليوفيلية، والأضعف بين الأساسين يكون غالباً، الزمرة المغادرة الأفضل.

غير أن هذا يبقى صحيحاً فقط، فقط من أجل مجموعات متعاقبة بشدة من النوكليوفيلات أو من الزمر المغادرة أي تلك التي تملك، من بين أشياء أخرى، العنصر المركزي نفسه ولتقل الأكسجين أو النتروجين. هناك العديد من الاستثناءات تمثل هذه العلاقة المتبادلة، وتكون الأساسية بوضوح هي الوحيدة فقط من بين العوامل المتضمنة.

يجب أن يكون جلياً في أذهاننا الفرق بين الأساسية والقوة النوكليوفيلية أو القدرة على المغادرة. فلكل يعمل مع ميل للمشاركة بشفع من الالكترونات بغية تكوين رابطة مشتركة. أما في حالة القدرة على المغادرة فهناك ضعف في هذا الميل إلا أن هناك اختلافين رئيسين: (أ) الأساسية (هي) مسألة توازن، بينما القوة النوكليوفيلية والقدرة على المغادرة هي مسألة سرعة. يقال عن أساسين أن أحدهما أقوى لأنه يرتبط، في التوازن، بعدد أكبر من بروتونات الحمض. بينما يقال عن نوكليوفيلين أن أحدهما أقوى لأنه يهاجم الكربون بشكل أسرع؛ ويقال عن زميرتين مغادرتين أن أحدهما أكثر جودة في المغادرة لأنها تغادر الكربون بشكل أسرع.

(ب) يتضمن الأساسية (حسب مفهوم لوري - برونستد) تأثراً مع البروتون؛ بينما تتضمن القوة النوكليوفيلية والقدرة على الرحيل تأثيرات مع الكربون. إذن، ليس مدهشاً ألا يكون هنالك توازن تام بين الأساسية وهاتين الخاصتين الأخرين. وربما يكون من المدهش، أن يكون هذا التوازي جيداً.

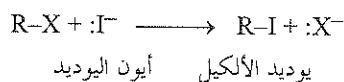
لنلق نظرة على بعض النوكليوفيلات التي سنعمل معها. إن العديد من المنتجات المتكونة، جديد بالنسبة لنا، لكننا نحتاج عند هذه النقطة بالذات أن نرى فقط كيف تكون بنية منتج معين، نتيجة طبيعية لبنية نوكليوفيل معين. سنستخدم، الآن، هاليدات الألكيل أمثلة على الركائز تكون بعض النوكليوفيلات أنيونات، مثل أيون الهيدروكسيد؛



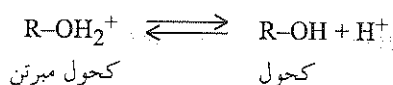
أو أيون السيانيد (وهو أنيون أساسي قوي لحمض ضعيف جداً، HCN).



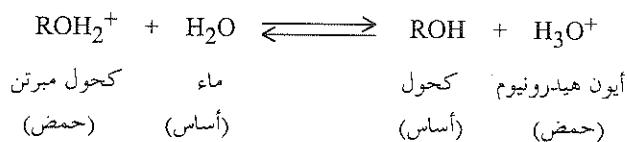
أو حتى أيون الهاليد الآخر الذي يعد أساساً ضعيفاً مع أنه يملك الكترولونات غير مشترك بها.



غير أن هناك جزئيات عادية تملك، أيضاً، الكترولونات غير مشترك بها يمكن أن تكون أساسية، وعليه فهي تعمل نوكليويلات فالماء، مثلاً، يهاجم هاليد الألكيل معطياً في النهاية، كحولاً. غير أن الأكسجين يملك هيدروجينين، وعندما يربط نفسه مع كربون فلا يتكون الكحول ذاته مبدئياً بل الحمض المرافق، أو الكحول المبرتن. وهذا يغير ذاته، بسهولة، إلى الكحول بفقدان بروتون.



تبرز هنا نقطة هامة. وللتسهيل، سنظهر، غالباً، خسارة أو ربح أيون هيدروجين (H⁺). لكن يجب أن يكون مفهوماً أننا لا نتعامل، واقعياً، مع بروتون مجرد، بل بالأحرى مع انتقال بروتون من أساس إلى آخر.



ففي الوضع الحالي، مثلاً، يتحول الكحول المبرتن إلى كحول، بانتقال بروتون إلى الماء - ويقدر ما يكون الكحول أساسياً بقدر ما يكون أكثر وفرة.

مسألة 2.5 ما هو المنتج المتوقع الحصول عليه من تفاعل بروميد نظامي البروبيل مع الميثانول؟ اكتب تفاعلات جميع الخطوات المتضمنة.

لنلق نظرة سريعة على بعض الزمر المغادرة التي سنصادفها. استخدمنا، سابقاً، هاليدات ألكيل أمثلة رئيسية، وسوف نستمر في فعل هذا في الفقرات التالية. لكن يجب أن ندرك أن هذه التفاعلات تحدث بالأسلوب نفسه تماماً مع ركائز أخرى متنوعة نذكر منها مركبات تحوي زمراً مغادرة جيدة مثل هاليدات الألكيل.

من بين هذه الركائز الأخرى الإسترات الألكيلية للحموض السلفونية، (ArSO₂OR) التي تستخدم، بشكل شائع، بدلاً من هاليدات الألكيل.

تصنع السلفونات، مثل هاليدات الألكيل، من الكحولات كما سنرى في الفصل 6 (وكذلك سنرى في الفصل

السادس كيف تستطيع الكحوليات ذاتها، بحيلة خاصة، أن تتحول آتياً إلى ركائز).
 لنبدأ، الآن، دراستنا لآلية الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. فتن هذا التفاعل الكيميائيين لأجيال، بما فيهم العديد من المشاهير الذين غدت أسماؤهم - أو ستغدو - مألوفة بالنسبة لنا: «لوبيل، لويس، لوري وذلك العبقرى في الكيمياء العضوية إميل فيشر» الذي فتح كما سنرى آفاق حقلين واسعين، الكربوهيدرات والبروتينات.
 يتمتع الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي بمختلف أشكاله، بأكثر الدراسات اتساعاً وأكثر التنافسات شدة - في مجال الكيمياء العضوية. يرتكر الافتتان - والمناقشة - على سؤالين اثنين يتعلق أحدهما بالآخر، وهو أن الرابطة مع الزمرة المغادرة تتحطم بينما تتشكل الرابطة مع النوكليوفيل.
 (أ) ما هو توقيت هاتين العمليتين؟
 (ب) من أين تأتي الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة مع الزمرة المغادرة؟
 سوف نبدأ دراستنا للآلية من حيث يبدأ التاريخ الحديث للتفاعل، فهو بحركية الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. ولكن، قبل كل شيء، ما هي الحركية؟

9.5 سرعة التفاعل: تأثير التركيز. الحركية

Rate of reaction: effect of concentration. Kinetics

رأينا سابقاً (الفقرة 18.2) أن سرعة تفاعل كيميائي يمكن أن يعبر عنها كحاصل ضرب لثلاثة عوامل:

$$\text{السرعة} = \text{تواتر التصادم} \times \text{عامل الطاقة} \times \text{عامل الاحتمالية}$$

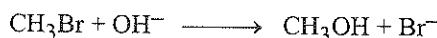
وقد استخدمنا حتى الآن هذه العلاقة لمقارنة سرع تفاعلات مختلفة لمساعدتنا في فهم التوجيه والتفاعلية النسبية، ولتعليل لماذا لا يحدث تفاعل معين البتة. وهكذا فإن مقارنة من هذا النوع يمكن أن تكون صادقة قدر المستطاع، حيث تحتفظ بالشروط التي نستطيع التحكم بها مثل درجة الحرارة والتركيز كما هي إذا تحقق هذا، فإن التفاعلات ذات العلاقة القريبة، تحدث بسرور مختلفة لأنها تمتلك بشكل رئيس عوامل طاقة مختلفة، أي قيم مختلفة لطاقة التنشيط (E_{act})؛ ولكي نعلل قيم (E_{act}) المختلفة، يجب علينا تقدير الاستقرار النسبية للحالات الانتقالية. ومن المفيد، هكذا، أن ندرس تفاعلاً مفرداً لنرى كيف تتأثر سرعته بالتغيرات المعتمدة في الشروط التجريبية. نستطيع تعيين (E_{act})، مثلاً، إذا قسنا السرعة في درجات حرارة مختلفة (الفقرة 18.2). غير أنه من المحتمل أن تكون المعلومات الأكثر قيمة حول تفاعل ما هي تلك التي نحصل عليها بدراسة تأثير التغيرات في التركيز على سرعته. كيف يمكن أن يؤثر تغير تركيز المتفاعلات على سرعة تفاعل ما في درجة حرارة ثابتة؟ لا نستطيع زيادة في التركيز تغيير جزء من التصادمات ذات الطاقة الكافية، أو جزء التصادمات التي لديها الوجهة المناسبة؛ ولكن يمكنها أن تقدم فقط زيادة في عدد التصادمات. إذا ازدحمت جزيئات أكثر في الفراغ ذاته، فإنها ستتصادم غالباً أكثر وسيكون التفاعل أسرع. يتعلق تواتر التصادم وبالتالي السرعة، بشكل كامل، بالتركيز.
 يسمى فرع الكيمياء الذي يتعامل مع سرور التفاعلات، وبشكل خاص مع علاقة السرور بالتركيز، «الحركية». لنرى ما يمكن أن تقدمه لنا الحركية حول الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي.

10.5 حركية التبادل النووي في الأليفاتي.

تفاعلات من المرتبة الثانية وتفاعلات من المرتبة الأولى

Kinetics of nucleophilic aliphatic substitution. Second-order and first-order reactions

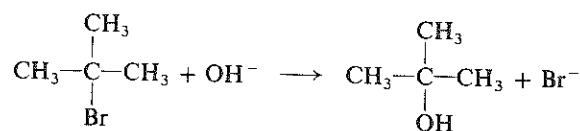
لنأخذ مثلاً نوعياً، وليكن تفاعل بروميد الميثيل مع هيدروكسيد الصوديوم الذي يعطي الميثانول:



يمكن أن يجرى التفاعل في محلول مائي للإيثانول، حيث تذوب فيه المتفاعلات. إذا حدث التفاعل نتيجة تصادم بين شاردة الهيدروكسيد وجزء بروميد الميثيل، فعلياً أن نتوقع تعلق سرعته بتركيز كلا المتفاعلين. إذا ضوعف تركيز (OH^-) والمعبر عنها $[\text{OH}^-]$ أو (CH_3Br) والمعبر عنه $[\text{CH}_3\text{Br}]$ فإن تواتر التصادم يجب أن يتضاعف وبالتالي تتضاعف سرعة التفاعل. إذا خفض تركيز أي من المتفاعلين إلى النصف فيجب على تواتر التصادم، وبالنتيجة السرعة، أن ينخفض إلى النصف. ولقد وجد أن الأمر كذلك. ونقول أن سرعة تفاعل تتعلق بتركيزي $[\text{OH}^-]$ و $[\text{CH}_3\text{Br}]$ ، ويعبر عن هذا بالعلاقة الآتية:

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

إذا عبر عن التراكيز بالمول في اللتر، عندئذ تكون (k) العدد الذي إذا ضرب بهذه التراكيز فإنه يعطينا عدد مولات الميثانول المتكونة في لتر كل ثانية. فمن أجل درجة حرارة محددة وفي محل معين تبقى قيمة (k) دون تغير وهي تميز هذا التفاعل دون سواه، ويسمى (k) «ثابت السرعة». فمثلاً، من أجل التفاعل بين بروميد الميثيل وأيون الهيدروكسيد في مزيج من 80% إيثانول و 20% ماء وفي الدرجة 55°س، تكون قيمة (k) : (0.0214 لتر/مول/ثانية). ليس ما رأيناه الآن مدهشاً بالطبع فنحن جميعاً نعلم أن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة في السرعة. ولكن دعونا الآن نلتفت إلى التفاعل بين بروميد ثالثي البوتيل وأيون الهيدروكسيد:



وكما سبق، إذا ضاعفنا $[\text{RBr}]$ تتضاعف السرعة، وإذا خفضنا $[\text{RBr}]$ إلى النصف، تنخفض قيمة السرعة إلى النصف أيضاً. ولكن إذا ضاعفنا $[\text{OH}^-]$ أو خفضنا $[\text{OH}^-]$ إلى النصف، فإن السرعة لا تتغير. أي أن سرعة التفاعل مستقلة عن $[\text{OH}^-]$.

تتعلق سرعة التفاعل، فقط، بتركيز بروميد ثالثي البوتيل. ويعبر عن هذا بالعلاقة:

$$\text{السرعة} = k[\text{RBr}]$$

فمن أجل تفاعل بروميد ثالثي البوتيل في مزيج من 80% كحول و 20% ماء وفي الدرجة 55°س تكون قيمة ثابت السرعة (0.01/ثانية). ويعني هذا أنه يتفاعل (0.010) من المول، من أجل كل مول من بروميد ثالثي بوتيل موجود في كل ثانية مهما يكون $[\text{OH}^-]$.

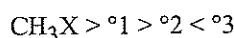
يقال أن تفاعل بروميد المتييل يتبع «حركية من المرتبة الثانية» لأن سرعته تتعلق بتركيزي المتفاعلين. ويقال أن تفاعل بروميد ثالثي البوتيل يتبع «حركية من المرتبة الأولى» لأن سرعته تتعلق بتركيز أحد المتفاعلين، فقط.

11.5 التبادل النووي في الأليفاتي: ازدواجية الآلية

Nucleophilic aliphatic substitution: duality of mechanism

أجريت دراسات حركية للاستبدال النووي في الثلاثينات من هذا القرن باستعمال ركائز متنوعة، وقد وجدت ما يلي. تتفاعل الركائز الأولية، مثل المتييل، وفق حركية من المرتبة الثانية. وتتفاعل ركائز ثالثة، مثل ثالثي البوتيل، وفق حركية من المرتبة الأولى. وتبدي الركائز الثانوية سلوكاً وسطياً فيكون التفاعل أحياناً من المرتبة الثانية، وأحياناً من المرتبة الأولى؛ وغالباً، مزيجاً من المرتبتين.

وقد أجريت دراسات للسرعة، إلى جانب الحركية، أظهرت شيئاً آخر حول الاستبدال وهي التفاعليات النسبية لمختلف الركائز. وقد وجد أن التفاعلية لها الترتيب التالي، من أجل تركيز معين للنوكليوفيل مثل (OH^-) .

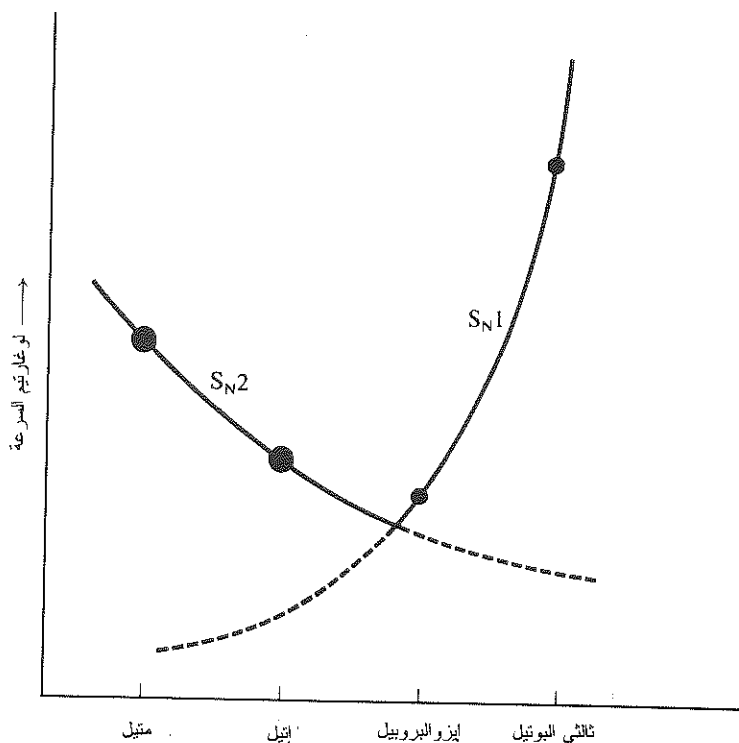


وهذا يعني، أن التفاعلية تتناقص على طول السلسلة بدءاً من (CH_3) $^\circ 1$ ، $^\circ 2$ ، $^\circ 3$ مروراً بنهاية صغرى (عادة عند $^\circ 2$) ثم تزداد في النهاية (الشكل 1.5) وبشكل مميز، تحدث النهاية الصغرى، تماماً في النقطة التي تتغير فيها الحركية من المرتبة الثانية إلى المرتبة الأولى.

أخذ، في عام 1935، هيوغ وإنغولد Huges, Ingold (الكلية الجامعية، لندن) هذين النوعين من الوقائع - مرتبة الحركية والتفاعلية النسبية - وبنوا عليها نظرية واسعة للاستبدال النووي في الأليفاتي. وقد كان مفتاح نظريتهم هذه هو أن الاستبدال النووي في الأليفاتي يمكن أن يحدث وفق آليتين مختلفتين. سميت هاتان الآليتان، لأسباب ستوضح فيما بعد، $\text{S}_{\text{N}}1$ ، $\text{S}_{\text{N}}2$.

تتفاعل ركائز مختلفة وفق مرتبة حركية مختلفة لأنها تتفاعل وفق آليات مختلفة: البعض يتفاعل مثل المتييل وفق $\text{S}_{\text{N}}2$ ، والبعض الآخر، مثل ثالثي البوتيل، وفق $\text{S}_{\text{N}}1$.

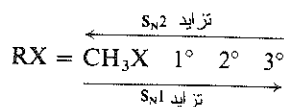
حيث تمر التفاعلية بنهاية صغرى في حالة الركائز الثانوية، لأن الآلية تتغير، هنا، من $\text{S}_{\text{N}}1$ إلى $\text{S}_{\text{N}}2$. إن بلوغ نهاية صغرى أو عظمى لخاصة ما مثل التفاعلية والحموضة والنشاط المضاد للبكتريا يسير على طول سلاسل منطقية، مقترحاً العمل بعوامل معاكسة. افترض هيوغ وإنغولد أن العوامل هي ترتيب التفاعلية المتعكس للآليتين المختلفتين.



عن البنية والآلية في الكيمياء العضوية لإنغولد، الطبعة الثانية، 1953، نسخة (c) 1969 من قبل جامعة «كورنيل». استخدمت بموافقة الناشر «جامعة كورنيل».

الشكل 1.5 : استبدال نوكلوفيلي أليفاتي: التأثير النموذجي للتغيير البنيوي لركائز مثل RX على السرعة، تمثل السرعة الصفرية تقاطع المنحنيين المتعكسين والموافقة لتغير الآلية من: S_{N2} إلى S_{N1} .

S_{N2}
مقابل
 S_{N1}



فكلما تقدمنا على طول السلاسل، تتناقص التفاعلية وفق S_{N2} بدءاً من CH_3 إلى 1° ، وفي حالة 2° تكون منخفضة جداً حيث يبدأ التفاعل S_{N1} بالبروز بشكل مميز؛ والآن تزداد التفاعلية وفق S_{N1} بشكل حاد إلى 3° (الشكل 1.5). سنرى في الفقرات التالية ما تكون عليه هاتان الآليتان والحقائق التي بنينا عليها، وكيف يمكن تعليل هذه الحقائق. سوف نرى، على سبيل المثال، كيف يمكنهما تعليل الفرق في مرتبة الحركية وبخاصة الحقيقة الأحجية وهي أن سرعة تفاعل بروميد تالشي البوتيل مستقلة عن $[\text{OH}^-]$. وسوف نرى ما هي العوامل التي يعتقد أن تكون مسؤولة عن تعاكس ترتيب التفاعلية بالنسبة للآليتين.

وسنرى، أخيراً، كيف أن هذا النموذج الآلي الذي وضعت خطوطه الأولى عام 1935 قد أصبح عرضة للتجربة وهدفاً للدراسة.

12.5 التفاعل S_N2 : الآلية والحركية The S_N2 reaction: mechanism and kinetics

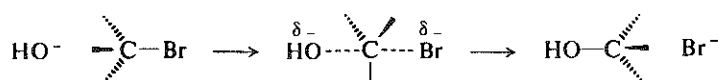
يتبع التفاعل بين بروميد المتيل وأيون الهيدروكسيد والذي يعطي الميثانول الحركية من المرتبة الثانية؛ أي أن السرعة تتعلق بتركيز المتفاعلين كليهما:



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

إن أبسط سبيل لتعليل الحركية هو أن نقدر أن التفاعل يتطلب تصادماً بين أيون الهيدروكسيد وجزء بروميد المتيل. واستناداً إلى الوقائع التي سنناقشها باختصار فإنه من المعلوم أن أيون الهيدروكسيد يبقى أثناء هجومه أبعد ما يمكن عن البروم؛ أي أنه يهاجم الجزء من الجهة الخلفية.

ويعتقد أن التفاعل يجري كما هو مبين في الشكل 2.5 عندما يصدم أيون الهيدروكسيد جزء بروميد المتيل من الوجه البعيد عن البروم، وعندما يملك مثل هذا التصادم كمية كافية من الطاقة، تتكون الرابطة (C-OH) وتنكسر الرابطة (C-Br) ويتحرر أيون البروميد.



الشكل 2.5 : تفاعل S_N2 : انقلاب تام للنهايؤ. الكاشف النووي فيلي يهاجم من الجهة الخلفية.

يمكن أن ترسم الحالة الانتقالية على هيئة بنية يكون فيها الكربون مرتبطاً جزئياً إلى (OH-) وإلى (Br-); أي لم تتشكل الرابطة (C-OH) بشكل كامل، ولم تنكسر الرابطة (C-Br) تماماً. ويملك الهيدروكسيد شحنة سالبة متناقضة، في حين بدأ يشارك الكربون، بالشفع الإلكتروني الذي يملكه. أما البروم فإنه يطور شحنة سالبة جزئية، لأنه يزيح جزئياً شفع الإلكترونات من الكربون.

ويكون (OH-) و (Br-) متوضعاً أبعد ما يمكن عن بعضهما بعضاً، وتكون الهيدروجينات الثلاثة متوضعة مع الكربون في مستوى واحد، وتكون جميع الزوايا الرابطة مساوية 120° . وتترتب الروابط (C-H)، على هيئة قضبان العجلة، مع توضع (C-OH) و (C-Br) على امتداد محور العجلة.

يمكننا رؤية كيفية تكون هندسة هذه الحالة الانتقالية. يربط الكربون ذرات الهيدروجين الثلاثة بتراكب ثلاثة مدارات sp^2 ، إنه مثلثي ولذلك فهو مستوي وتكون الزوايا بين المدارات 120° . وتتكون الرابطة الجزئيتان مع الزمرة المغادرة والنوكليوفيل عن تراكب المدار p المتبقي وتكون الزاوية بينهما 180° ، وتكون الرابطة متعامدتان مع مستوى المدارات sp^2 .

هذه هي الآلية المسماة، S_N2 أي الاستبدال النووي فيلي ثنائي الجزئي.

استخدم التعبير «ثنائي الجزئي»، هنا، لأن الخطوة المحددة للسرعة تتضمن تصادم جسيمين اثنين.

ما هو الدليل على أن هاليدات ألكيل تتفاعل بهذا الشكل؟ قبل كل شيء، وكما رأينا للتو فإن الآلية تتوافق مع حركية تفاعل مثل التفاعل بين بروميد المتيل وأيون الهيدروكسيد. عموماً، يتبع تفاعل S_N2 حركية المرتبة الثانية. دعنا نرى بعض الشواهد الأخرى.

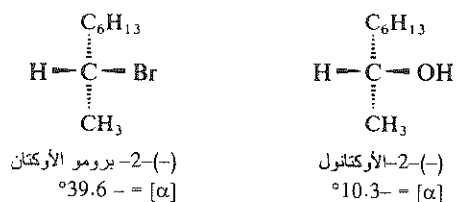
13.5 التفاعل S_N2: الكيمياء الفراغية. انقلاب التشكيل.

The S_N2 reaction: stereochemistry. Inversion of configuration

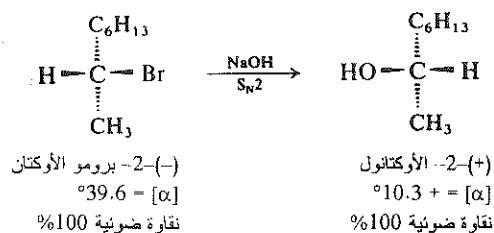
إن كلا المركبين، 2-برومو الأوكتان و 2-الأوكتانول، كيراليان، أي أن كلاً منهما لديه جزيء لا ينطبق على خياله في المرآة. وبالمحصلة، يمكن أن يوجد هذان المركبان على شكل متخايلات ضوئية، وبالتالي يمكنهما إبداء فعالية ضوئية.

نحصل على 2-الأوكتانول الفعال ضوئياً، من تحليل المزيج الراسيمي (الفقرة 27.4)، ويحضر منه 2-برومو الأوكتان الفعال ضوئياً.

وقد نُسب إليهما التشكيلان التاليان (الفقرة 24.4):



نلاحظ أن (-)-البروميد و (-)-الكحول يملكان تشكيلين متشابهين، أي أن (-OH) تشغل في الكحولات الموقع النسبي نفسه الذي يشغله البروم (-Br) في البروميد. وكما تعلم، لا تدير، بالضرورة، مركبات لها تشاكيل متشابهة، الضوء في الاتجاه ذاته، لقد فعلا هذا، فقط، في الحالة الراهنة. (وكما تعلم أيضاً، لا تُعطى مركبات ذات تشاكيل متشابهة، الرمز (R) أو (S) نفسه (انظر الفقرة 24.4)، فقد تصادف، في الحالة الراهنة، أن كليهما (R).
والآن، عندما يترك (-)-2-برومو الأوكتان، ليتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم في ظل شروط الحركية من المرتبة الثانية، فإننا نحصل على (+)-2-الأوكتانول.



نرى أن زمرة (-OH) لم تتوضع في المكان الذي كان يشغله (-Br)؛ ويكون تشكيل الكحول الناتج عكس تشكيل البروميد: «ويقال عندما يؤدي تفاعل إلى منتج ذي تشاكيل معاكس لتشكيل المتفاعل، أنه يحدث مع انقلاب في التشكيل».

(في هذه الحالة الخاصة، تصادف أن ترافق حدوث الانقلاب في التشكيل مع تغير بالتوصيف من R إلى S، إلا أن هذا ليس دائماً حقيقياً. ولا نستطيع القول متى يحدث تفاعل ما، مع انقلاب أو انحفاظ في التشكيل بمجرد النظر إلى الأحرف التي توصف المتفاعل والمنتج؛ بل علينا العمل على مقارنة التشاكيل المطلقة المشار إليها بهذه الأحرف).

ويبرز سؤال الآن: هل يحدث تفاعل كهذا مع انقلاب تام؟ أي هل ينقلب تشكيل كل جزيء؟ والجواب، نعم.

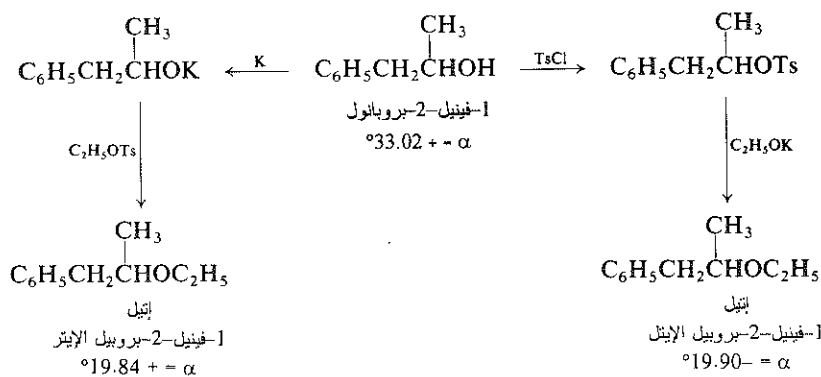
«يحدث تفاعل S_N2 مع انقلاب تام للتشكيل الكيميائي الفراغي».

علينا، للإجابة على هذا السؤال، معرفة النقاوة الضوئية لكلا المتفاعل الذي نبدأ به والمنتج الذي نحصل عليه وهي في هذه الحال، لكل من 2-برومو الأوكتان و2-الأوكتانول. ولمعرفة هذا يجب علينا معرفة التدوير الأعظمي للبروميد وللكحول، أي يجب أن نعرف التدوير الضوئي لعينة نقية ضوئياً مأخوذة من كل منهما.

ولنفرض أننا نعلم، مثلاً تدوير 2-برومو الأوكتان النقي ضوئياً وليكن (39.6°) وتدوير 2-الأوكتانول النقي ضوئياً وليكن (10.3°). عندئذ، إذا وجد أن عينة نقية ضوئياً من البروميد تعطي كحولاً نقياً ضوئياً، يمكننا معرفة أن التفاعل يحدث مع انقلاب تام. أما إذا أعطت عينة من الهاليد، ذات التدوير -32.9° (نقاوة ضوئية 80%) كحولاً ذا تدوير $+8.55^\circ$ (نقاوة ضوئية 83%) فإنه يمكننا استقراء النتيجة السابقة ذاتها، وهذه هي الحالة الشائعة عملياً.

قام (هيوغ وأنغولد) بغية تطوير هذه الفكرة في تفاعلات S_N1 و S_N2 ، بدراسة تفاعل 2-برومو الأوكتان الفعال ضوئياً، فحصلوا على نتائج سمحت لهما بالقول أن التفاعل S_N2 يحدث، مع الأخذ في الحسبان الأخطاء التحريية، مع انقلاب تام للتشكيل. وقد نوقشت القيمة المعينة التي استخدمها (هيوغ وأنغولد)، إلا أن الفكرة الأساسية حول الانقلاب التام في تفاعل S_N2 قد بنيت على دراسات استخدمت فيها منظومات أخرى غير هاليدات الألكيل وعلى عمل متقن (أنيق) يشتمل على فعالية إشعاعية وفعالية ضوئية (المسألة 4.5 أدناه).

مسألة 3.5 أجرى فيليبس، (من معهد باترسيا العالي في لندن) التجارب التالية:



(أ) علل لماذا الإيثرات الناتجة وفق المسارين تملك تدويراً متساوياً ومتعاكساً. (راجع الفقرة 24.4).

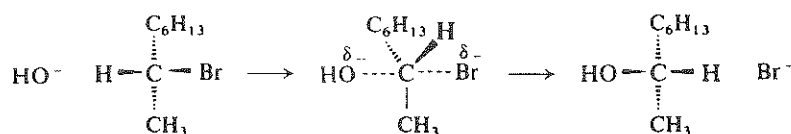
(ب) هل هناك تأثير للنقاوة الضوئية للكحول وهو مادة البدء؟

(ج) ما هي الدلالة الأساسية لهذه النتيجة؟

مسألة 4.5 عندما ترك 2-يودو الأوكتان الفعال ضوئياً يتفاعل في محلول من الأستيون الحاوي على Na^{131}I (ينود مشع)، وجد أن هاليد الألكيل قد فقد فعاليته الضوئية وأبدل يوده العادي باليود المشع. تتعلق سرعة كل من هذين التفاعلين بتركيز $[\text{RI}]$ وتركيز $[\text{I}^-]$ ، إلا أن سرعة فقدان الفعالية الضوئية كانت ضعف سرعة اكتساب الفعالية الإشعاعية.

قام هيوغ عام 1935 بهذه التجربة آخذاً في حسابه دراسة الحركية والكيمياء الفراغية في آن واحد وقدم تقريره (الفقرة 11.5) الذي أسس بناء عليه كل هذه الدراسة (دراسة الكيمياء الفراغية للتفاعل S_N2)، وخلص إلى أن كل جزيء يخضع للاستبدال يعاني انقلاباً في تشكيله. بين، تماماً، كيف تبرر هذه النتيجة (نخذ جزيء هاليد ألكيل على حدة ولاحظ ما يحدث عندما يدخل في تفاعل استبدال).

اقترح الهجوم من الجهة الخلفية أول مرة من أجل تليل انقلاب التشكيل في حالة الاستبدال من النوع S_N2 . فبمجرد ارتباط $-OH$ بالكربون تُرغم ثلاث روابط على التبعاد لتأخذ الترتيب المستوي للحالة الانتقالية (قضبان العجلة)، وحالما يُطرد البروم فإن الروابط تتحرك لتأخذ الترتيب الرباعي الوجوه المعاكس للترتيب الأصلي تشبه هذه العملية، غالباً، بانقلاب مظلة في عاصفة.



S_N2 : انقلاب تام

توضح الكيمياء الفراغية لتفاعل 2- برومو الأوكتان الهجوم الخلفي المتوافق مع الآلية S_N2 ، وتظهر دراسات المركبات الأخرى الفعالة ضوئياً، في شروط حيث تسلك التفاعلات فيها الحركية من المرتبة الثانية نتائج مشابهة. من الممكن دراسة الكيمياء الفراغية لأغلب الهاليدات، طالما أنها غير فعالة ضوئياً؛ ومع ذلك، لا يبدو أن هناك سبب للشك في أنها تعاني هجوماً خلفياً، أيضاً. يشكل الانقلاب في التشكيل قاعدة عامة للتفاعلات التي تحدث على المراكز الكيرالية، وهو أكثر شيوعاً من الاحتفاظ بالتشكيل. ومن الغرابة بمكان أن يكون الانتشار الواسع للانقلاب، هو الذي يجعل تمييزه صعباً. اكتشف بول فالدين Paul Walden (المعهد العالي التقني في ريغا، لاتفيا) حادثة الانقلاب عام 1896 عندما صادف تفاعلات استثنائية لم يواكبها الانقلاب.

مسألة 5.5 بين التشكيل المطلق وأعط التوصيف R/S والتدوير النوعي، المتوقع، لـ 2-الأوكتانول الناتج من تفاعل S_N2 مركب 2-برومو الأوكتان الذي يملك تدويراً نوعياً قيمته $[\alpha] + 24.9^\circ$.

إلا أن هنالك سمة أخرى للتفاعل S_N2 ، إلى جانب التوجيه الفراغي للهجوم وهي سمة أساسية، حيث أنها تعين الآلية: يحدث تفاعل في خطوة واحدة، وعليه تتكون رابطة وتنكسر رابطة في وقت واحد بشكل متناغم. دُعمت هذه السمة أيضاً بالكيمياء الفراغية ليس بحقيقة وجود انقلاب فحسب بل بكون هذا الانقلاب تام. كل جزيء من الركيزة يعاني الكيمياء الفراغية نفسها، يخضع للانقلاب كما هو حادث. تتفق هذه الخصوصية، تماماً، مع الآلية: عندما يبدأ الهجوم النوكليوفيلي، تكون الزمرة المغادرة ما زالت مرتبطة إلى الكربون، وتتحكم بالجهة التي يحدث عندها الهجوم. (سوف نلمس خصوصية هذه النقطة بشكل أفضل، عندما نرى التباين المقدم من التفاعل S_N1).

في الواقع صادفنا حالة متباينة وهي الكلورة الجدرية لمركب 1-كلورو-2-مethyl بوتان الفعال ضوئياً (الفقرة 28.4). أولاً، انتزع

الهيدروجين من مركز كيرالي بعدئذٍ، يرتبط الكلور، في خطوة لاحقة، مع ذلك الكربون. ويرحل الهيدروجين لم يبق شيء ليوجه الكلور إلى أحد وجهي الكربون، والهجوم يحدث عشوائياً، إلى الوجهين كليهما ونحصل على المزيج الراسيمي. إذن، دُعمت الآلية S_N2 ببرهان كيميائي فراغي حقاً لقد شُدت العلاقة جيداً بين الآلية والكيمياء الفراغية بحيث أنه في غياب شواهد أخرى فإن الانقلاب التام يعتمد على ما يشير إليه تفاعل S_N2 . ونرى، مرة أخرى كيف تستطيع الكيمياء الفراغية أن تقدم نوعاً من المعلومات حول تفاعل ما لا نستطيع الحصول عليها بأي أساليب أخرى.

14.5 التفاعل S_N2 : التفاعلية. الإعاقة الفراغية

The S_N2 reaction: reactivity. Steric hindrance

لنعود الآن إلى موضوع التفاعلية في الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي، ثم لنرى كيف يمكن أن تتأثر ببنية زمرة الألكيل.

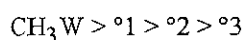
وطبقاً لآزواجية نظرية الآلية (الفقرة 11.5) فإن ترتيب التفاعلية الملاحظة عموماً، بنهاية صغرى من أجل 2° هي ببساطة محصلة ترتيبين للتفاعلية واحد من أجل S_N2 والآخر من أجل S_N1 . من الواضح أنه لاختبار هذه الفرضية يجب إجراء استبدال تحت شروط تتفاعل فيها جميع أفراد السلسلة - من الميثيل حتى 3° - إلى مدى محسوس وليكن وفق حركية ثنائية المرتبة، ثم تقاس ثوابت السرعة من المرتبة الثانية، وبعدئذٍ، يعاد الأمر بانتقاء شروط تشجع تفاعل المرتبة الأولى، ثم تقاس ثوابت سرعة المرتبة الأولى. لنلق نظرة إلى النتائج الحاصلة بهذا الأسلوب، أولاً من أجل سلسلة من الركائز، ما يلي: (DMF هوثنائي ميثيل الفورم أميد، مذيب، سنجد في الفقرة 6.7 أنه يجعل التفاعل S_N2 مفضلاً).

الاستبدال S_N2 : التفاعلية النسبية



	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Br \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3-C-Br \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-Br \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-Br \\ \\ CH_3 \end{array}$
	متيل	إيثيل	إيزو البروبيل	ثلاثي البروبيل
السرعة النسبية (S_N2)	37	1.0	0.02	0.0008

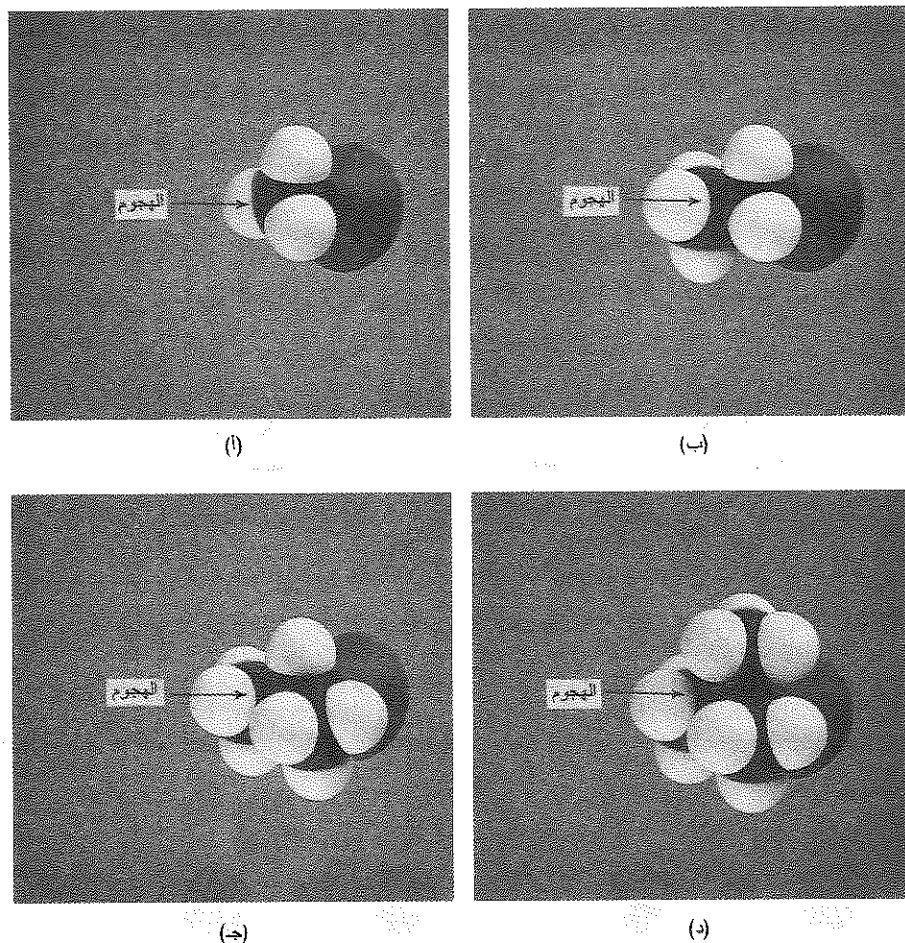
وكما افترض عندئذ تكون تفاعلية الركائز في تفاعل S_N2 هي:



التفاعلية في تفاعل S_N2 :

كيف نعلل ترتيب التفاعلية هذا؟ للإجابة على سؤال كهذا كما هو دائماً علينا أن نأخذ تفاعلاً نوعياً وهو هنا التفاعل S_N2 ونقارن بنية المتفاعلات مع بنية الحالة الانتقالية. وعلى العكس من الاستبدال الجذري، ليست بنية الحالة الانتقالية، هذه المرة، متوسطة بين بنية المتفاعلات وبنية المنتجات؛ وهذه المرة، لا يمكننا توقع أن تكون العوامل

ما هو التأثير الذي يجب أن يكون عند إزاحة الهيدروجينات تدريجياً بزمير ميثيل؟ أي كيف يجب أن تختلف الحالة الانتقالية عند الانتقال من بروميد الميثيل إلى بروميد الإيثيل ثم بروميد إيزو البروبيل إلى بروميد ثالثي البوتيل؟ يحدث ازدياد في التزاحم حول الكربون عند إزاحة ذرات الهيدروجين بزمير ميثيل أكبر حجماً.



الشكل 4.5 : البنية الجزيئية والتفاعلية: عامل الإعاقة الفراغية في تفاعل S_N2 . نماذج البروميدات أنكيل: (أ) ميثيل، (ب) إيثيل، (ج) إيزو بروبييل (د) ثالثي بوتيل. بازياد عدد المتبادلات على الكربون الحامل (-Br)، يزداد الازدحام عند نقطة هجوم النوكليوفيل.

وكما يبدو من النماذج الحرفية (الشكل 4.5)، فإن الوصول للوجه الخلفي للجزيء (حيث يجب أن يحدث الهجوم) يزداد صعوبة.

ويكون هذا التزاحم أكثر وضوحاً في الحالة الانتقالية، حيث تتوضع زمير الميثيل قريباً من (-OH) أو (-Br)، (الشكل 3.5). تزيد التأثيرات غير الرابطة، طاقة الحالة الانتقالية المزدحمة، أكثر من طاقة المتفاعل وتكون أعلى E_{act} وأعلى والتفاعل أبطأ.

هذا التفسير هو أحد التفسيرات المقبولة الآن عموماً. تعزى الفروقات في السرعة بين تفاعلين S_N2 بشكل رئيس،

إلى عوامل فراغية وليس إلى عوامل قطبية؛ أي تتعلق فروقات السرعة بحجم المبادلات وليس بتأثيرها في التوزيع الإلكتروني. وكلما ازداد عدد المبادلات المرتبطة بالكربون المتصل بالهالوجين، فإن التفاعلية تجاه الاستبدال S_N2 تتناقص، كما أظهرت القياسات وفق السلسلة متيل، $^{\circ}1$ ، $^{\circ}2$ ، $^{\circ}3$.
تأكدت العوامل الفراغية هنا بالسرعة النسبية لسلسلة أخرى من الركائز. تكون جميع الركائز هذه المرة أولية، وعليه فهي تملك العدد ذاته من المتبادلات (متبادل واحد) يرتبط بالكربون الحامل للهالوجين.

الاستبدال S_N2 : التفاعلية النسبية



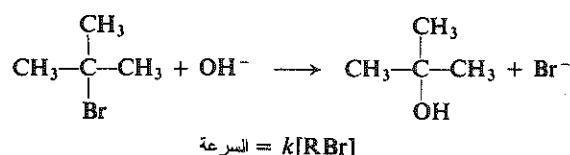
		CH_3-CH_2-Br	$CH_3CH_2-CH_2-Br$	$CH_3\overset{CH_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-Br$	$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\underset{ }{C}}}-CH_2-Br$
	إثيل	نظامي البروبيل	إيزوبروبيل	نيو البنتيل	
السرعة النسبية (S_N2)	1.0	0.69	0.33	0.000 006	

إلا أن حجم المتبادل يزداد باضطراد: ففي بروميد الإثيل يكون المتبادل متيلاً وفي بروميد نظامي البروبيل يكون إتيلاً وفي بروميد إيزو البوتيل، يكون إيزوبروبياً أما في بروميد نيو البنتيل فيكون ثالثي بوتياً. وبما أن حجم المبادل (الوحيد) يزداد، فإن الإعاقة الفراغية للهجوم تزداد كذلك وتنخفض السرعة، (انظر الشكل 5.5).
وهكذا نرى أن الآلية S_N2 قائمة على ثلاثة شواهد: الحركية، والكيمياء الفراغية وتأثير البنية على التفاعلية. سنعود، لاحقاً في هذا الفصل، إلى الآلية S_N2 ، أما الآن فنستدرس آلية أخرى يمكن أن يجري وفقها الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي، أيضاً.

15.5 التفاعل S_N1 : الآلية والحركية. الخطوة المعينة للسرعة

The S_N1 reaction: mechanism and kinetics. Rate-determining step

يتبع تفاعل بروميد ثالثي البوتيل وأيون الهيدروكسيد الذي يعطي كحول ثالثي البوتيل، الحركية من المرتبة الأولى، التي تتعلق السرعة فيها بتركيز أحد المتفاعلات فقط والذي هو بروميد ثالثي البوتيل.

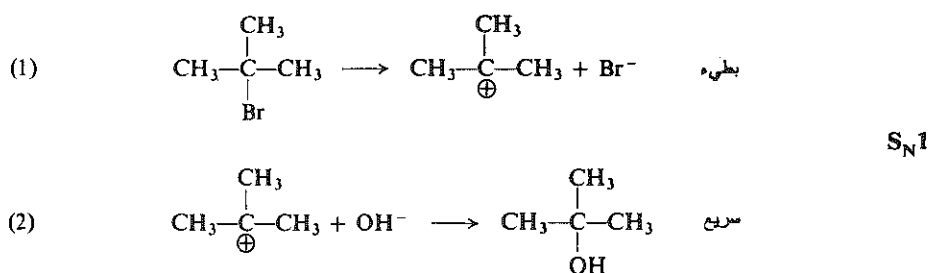


كيف نفسر أن السرعة مستقلة عن $[OH^-]$ ؟ إذا كانت سرعة التفاعل غير متعلقة بـ $[OH^-]$ ، فإن هذا يعني، فقط، أن التفاعل الذي نقيس سرعته، لا يتضمن (OH^-) .
تتوافق هذه الملاحظات، تماماً، مع الآلية التالية. يتفارق بروميد ثالثي البوتيل ببطء (الخطوة 1) إلى أيون بروميد

وكاتيون مشتق من زمرة ثالثي البوتيل (كربوكاتيون). يرتبط هنا الأخير بسرعة، بعدئذٍ، مع أيون الهيدروكسيد معطياً كحول ثالثي البوتيل (الخطوة 2).

تعيين السرعة الكلية لمجمل التفاعل بالكسر البطيء للرابطة C-Br مكوناً الكربوكاتيون الذي يتفاعل بمجرد تشكله معطياً المنتج.

إن السرعة التي نقيسها، واقعياً، هي سرعة الخطوة (1)؛ وهذه الخطوة لا تتضمن (OH⁻)، وسرعتها لا تتعلق بتركيز [OH⁻]. «تسمى الخطوة الوحيدة التي تعين سرعتها السرعة الكلية لمجمل التفاعل، الخطوة المعينة لسرعة التفاعل».



ليس مدهشاً أن تتضمن الخطوة المعينة للسرعة هنا كسر رابطة، أي أنها عملية تحتاج للطاقة. نعد هذا التحطم الخاص نموذجاً لتحلل لا متجانس، أي كسر يذهب فيه الإلكترونان الرابطان مع الشظية ذاتها، إنها عملية تتطلب حتى طاقة أكثر (الفقرة 14.1) من التحلل المتجانس الذي صادفناه في الاستبدال الجذري. (سنكتشف، في الفقرة 7.5 تماماً من أين تأتي كل هذه الطاقة).

وليس مدهشاً، كذلك، أن يكون تفاعل الكربوكاتيون مع أيون الهيدروكسيد، خطوة سريعة جداً، لأنها تتضمن فقط، تكوّن رابطة أي إنها عملية محددة للطاقة. إننا نعد هذا التفاعل حمض - أساس حسب مفهوم «لويس». نحن نعلم أن أيون الهيدروكسيد أساس قوي، وكما سنرى، فإن الكربوكاتيونات حموض لويس قوية. تدعى هذه الآلية بالآلية S_N1 (الاستبدال النوكليوفيلي أحادي الجزيء).

يستخدم التعبير «أحادي الجزيء» هنا لأن الخطوة المعينة للسرعة تتضمن جزيئاً واحداً فقط (يغدو العديد من جزيئات المذيب الضرورية مهملاً).

يجب ألا يتصور أن قوانين الكيمياء قد عطلت، بطريقة ما، بشكل سيحري من أجل الخطوة الثانية السريعة. إنها تشمل تفاعلاً مع (OH⁻)، وتعلق سرعتها بتركيز [OH⁻] والشيء الخاص هنا هو أنه حتى إذا خفضت سرعة الخطوة (2) بتخفيض [OH⁻]، فإنها تبقى أسرع كثيراً من الخطوة (1)، ولا يجوز أن يؤثر أي تغير في سرعتها على السرعة الكلية.

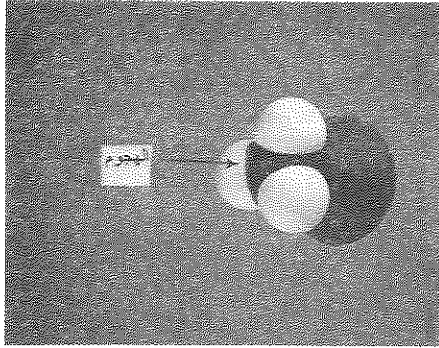
لنرَ ماذا تعني «خطوة معينة للسرعة» في تفاعل كهذا، حيث R مركب متوسط فعّال (كربوكاتيون، جذر حر، كربانيون) يكون تركيزه مستقرًا في حالة مستقرة منخفضة أثناء التفاعل.



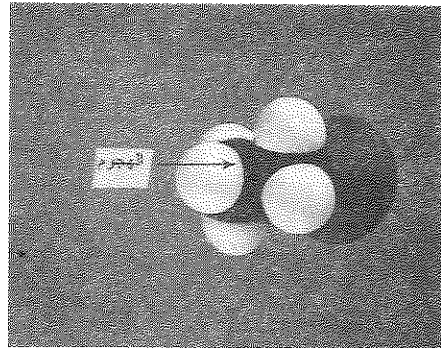
ويكون التعبير الحركي الحقيقي لتكوّن المنتج هو:

(3)

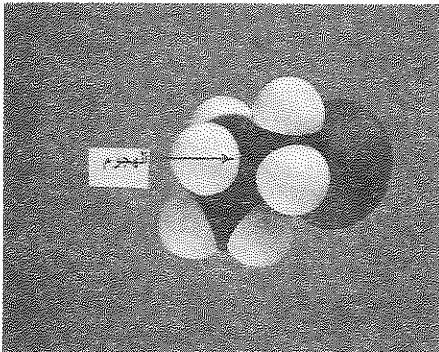
$$\text{السرعة} = \frac{k_1[A]}{1 + \frac{k_{-1}[B]}{k_2[C]}}$$



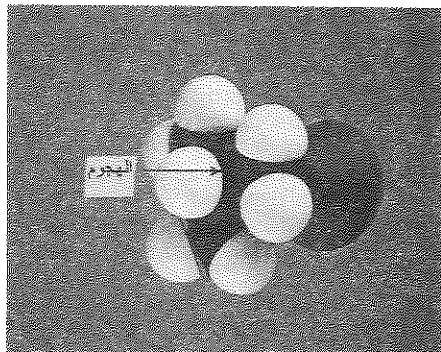
(أ)



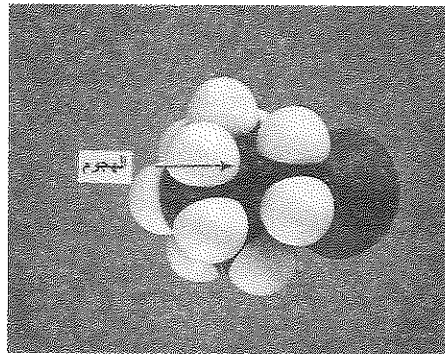
(ب)



(ج)



(د)



(هـ)

الشكل 5.5 : البنية الجزيئية والتفاعلية: عامل الإعاقة الفراغية في تفاعل sp^2 . نماذج لبروميدات ألكيل: (أ) متيل، (ب) إيثيل، (ج) نظامي بروبييل، (د) إيزو بوتيل (هـ) نيوبنتيل. بازدياد حجم المتبادل الوحيد على الكربون الحامل (-Br)، يزداد الازدحام في نقطة هجوم النوكليوفيل

لنر ماذا تعين هذه العلاقة، دون الولوج في طريقة اشتقاقها.

يوجد الحد $k_1[A]$ في البسط، والحد $k_2[C]$ في مقام المقام؛ وبمقدار ما يكونا كبيرين، بمقدار ما تكون السرعة كبيرة. وهذا أمر منطقي، لأن $k_1[A]$ هي سرعة الخطوة (1)، ويتعلق $k_2[C]$ بسرعة الخطوة (2). يوجد الحد $k_{-1}[B]$ في المقام؛ وبمقدار ما يكون كبيراً بمقدار ما تتباطأ السرعة. إن هذا مفهوم، أيضاً، طالما أنه يتعلق بسرعة التفاعل المعاكس للخطوة (1).
والآن، إذا تضادف أن كان $k_2[C]$ أكبر كثيراً من $k_{-1}[B]$ ، فإن الحد $k_{-1}[B]/k_2[C]$ يكون صغيراً جداً بالنسبة للخطوة (1) عندها يهمل. ونحصل في هذه الشروط على تعبيرنا المألوف للسرعة، من أجل حركة من المرتبة الأولى:

$$\text{السرعة} = k_1[A]$$

ولكن إذا كان $k_2[C]$ أكبر كثيراً من $k_{-1}[B]$ ، فإن هذا يعني، أن الخطوة (2) أسرع كثيراً من التفاعل المعاكس للخطوة (1). وهذا هو المتطلب الفعلي لتكون الخطوة (1) المعينة للسرعة. هل هذا يعني بعكس ما قيل آنفاً ألا تكون الخطوة (1) في الاتجاه المباشر الأمام — أبداً من الخطوة (2)؟ يجب أن تبقى الخطوة (1)، الخطوة البطيئة، وإلا فإن المركب المتوسط الفعال يتكون بسرعة أكبر مما يُستهلك فيزداد تركيزه وهذا معاكس لطبيعة المركب المتوسط الفعال، ومخالف للشرط الذي وضعت معه العلاقة الحركية (3).

ما هي حقيقة أن تستطيع هاليدات الألكيل التفاعل وفق آلية S_N1 ؟ فكما رأينا للتو، تتوافق مع حركة من المرتبة الأولى، لتفاعل مثل الذي يحدث بين بروميد ثالي البوتيل وأيون الهيدروكسيد. وبشكل عام، «يتبع تفاعل S_N1 حركية من المرتبة الأولى». وتعين السرعة الكلية للتفاعل بسرعة تأين هاليد الألكيل، وعليه، فهي تتعلق، فقط، بتركيز هاليد الألكيل.

سوف ندرس، في الفقرات التالية، بعضاً من الشواهد الأخرى. ولكن لفهم هذه الشواهد علينا أن نعرف بعض الشيء عن المركب المتوسط الذي يتوضع في صميم الآلية - وفي الحقيقة في صميم كثير من الكيمياء العضوية - «الكربوكاتيون». وهكذا سنجد أنفسنا نركز بالتناوب على التفاعل S_N1 وعلى الكيمياء الأساسية لأجل الكربوكاتيونات.

16.5 الكربوكاتيونات Carbocations

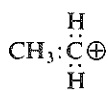
رأينا سابقاً، لتعليل وقائع ملحوظة، اقتراح آلية من أجل لهجنة الألكانات؛ وجوهر هذه الآلية وجود عابر لجذور حرة وهي دقائق معتدلة عالية التفاعلية تحمل إلكترونات مفرداً.

ولتعليل العديد من الملاحظات التي تشكل الحركية من المرتبة الأولى، الموصوفة في الفقرة السابقة واحدة منها فقط اقترحت دقيقة أخرى تفاعلية، من نوع آخر وهي الكربوكاتيون، وهو مجموعة من الذرات تحوي ذرة كربون ذات ستة إلكترونات فقط.

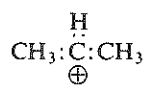
صنفت الكربوكاتيونات إلى أولية أو ثانوية أو ثالثة بعد أن حمل الكربون شحنة موجبة. وقد سميت هذه الكربوكاتيونات بالكاتيونات، نذكر منها على سبيل المثال:



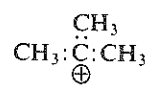
كاتيون الميثيل



كاتيون الإيثيل
(أولي، °1)



كاتيون إيزو البروبيل
(ثانوي، °2)



كاتيون ثالثي البوتيل
(ثالثي، °3)

يجب أن نتوقع مصادفة اسمين آخرين، أطلقا على الكربوكاتيون. أيون الكربونيوم carbonium غالباً الاسم الوحيد المستخدم في المؤلفات القديمة؛ وهو ما زال يستخدم، بشكل شائع، وبمعنى خاص في بعض الأحيان. اقترح أولاه Olah أنه يمكن استخدام اسم أيون الكربونيوم carbnium، للأنواع الموصوفة أعلاه، مع الاحتفاظ باسم أيون كربونيوم من أجل أنواع مثل CH_5^+ (مماثلة لأيون الأمونيوم،... الخ) يمكن أن تدعى أيونات الكربونيوم وأيونات الكربونيوم معاً بالكربوكاتيونات.

إن الكربوكاتيون دقيقة شديدة التفاعلية، مثل الجذر الحر، وللسبب نفسه وهو الميل لإكمال الثمانية الإلكترونية للكربون. وبما أنها تحتاج لشفع الكتروني لإكمال الثمانية هنا، فإن الكربوكاتيون يعد حمض لويس قوي جداً. يحمل الكربوكاتيون شحنة موجبة، وهي لا تشبه الجذور الحرة بهذه الصفة.

عُرف نوع ثابت، غير عادي، من الكربوكاتيون (المسألة 10.16) في بداية هذا القرن (1902) ويتضمن هذا النوع مركبات عضوية معينة تشبه الأملاح في خواصها. إلا أن مثل هذه الملاحظة المباشرة بالنسبة لكاتيونات الألكيل البسيطة، غاية في الصعوبة بسبب تفاعلها العالية وبالتالي حياتها القصيرة.

ومع ذلك، اقترحت كاتيونات الألكيل، خلال العشرينات والثلاثينات من هذا القرن بوصفها مركبات متوسطة في العديد من التفاعلات العضوية، وقد قبل وجودها، بشكل عام، وهذا يعود، بشكل كبير، إلى عمل كيميائيين ثلاثة:

«ميروين» من ألمانيا (أبي الكيمياء الحديثة لأيون الكربونيوم)؛ و«إنغولد» من إنكلترا و«فرانك وإيتنور» من الولايات المتحدة. يتألف البرهان من ملاحظات متنوعة وعديدة، تكونت أثناء دراسة كيمياء هاليدات الألكيل والكحولات والألكينات والعديد من أنواع أخرى من المركبات العضوية، وهي ملاحظات كشفت عن نمط من السلوك مشابه، لسلوك مركبات متوسطة هي الكربوكاتيونات.

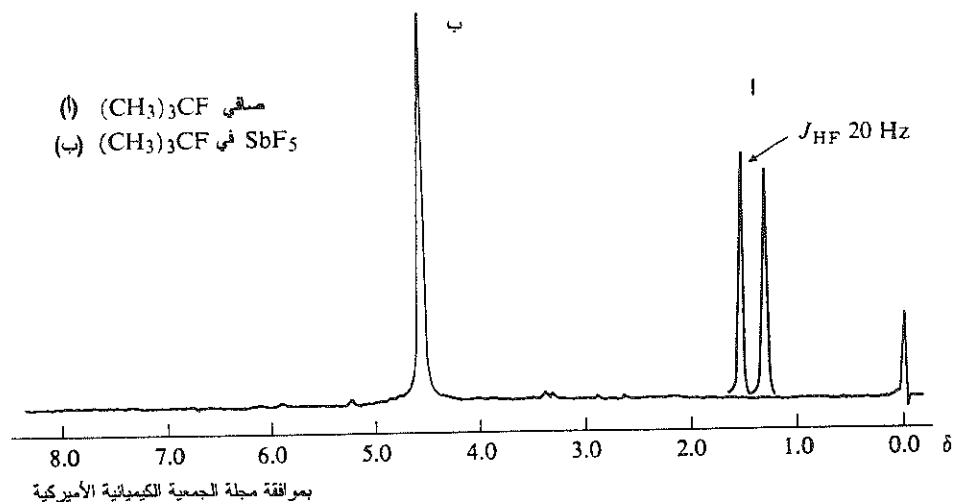
يكرس جزء غير قليل من هذا الكتاب لمعرفة ما يكون عليه ذلك النمط.

في عام 1963، أعلن جورج أولاه G.Olah، (من جامعة كاليفورنيا الجنوبية) «الملاحظة المباشرة» لكاتيونات ألكيلية بسيطة.

أذيت فلوريدات ألكيل في حمض لويس قوي جداً SbF_5 (استخدمت مؤخراً هاليدات أخرى)، وقد وجد أنها تعاني تأيئاً معطية «كاتيوناً»، يمكن أن يدرس دراسة متمهلة. كان هنالك تغير مثير في طيف (NMR)، (الفصل 17) من طيف فلوريد الألكيل إلى طيف جزئي لا يحوي فلوراً بل يحوي بدلاً عنه كربوناً ذا تهجين sp^2 مع كثافة الكترونية منخفضة جداً.



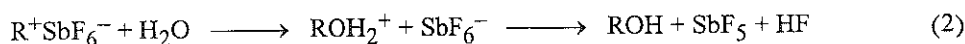
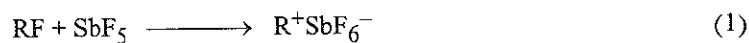
يبين الشكل 6.5 ما لوحظ من أجل منظومة فلوريد ثالثي البوتيل، فقد لوحظ طيف بسيط، وقد كان رغم بساطته الشديدة عظيم الدلالة. لا يستطيع كاتيون ثالثي البوتيل فعل الكثير، مع أنه تفاعلي جداً، في هذا الوسط، ما عدا محاولته كسب أيون الفلوريد ثانية. إنه تفاعل حمض — أساس وإن SbF_5 (المسمى سوبر حمض) حمض لويس أقوى من كاتيون الألكيل، لذا يحتفظ بالأساس الذي كان قد كسبه وهو أيون الفلوريد.



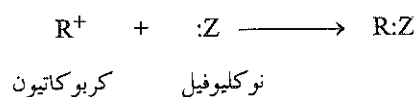
الشكل 6.5 : طيف NMR البروتوني لـ (أ) فلوريد ثالثي البوتيل، (ب) كاتيون ثالثي البوتيل. في (أ) تظهر عصابة البروتون على شكل ثنائية بسبب التزاوج مع الفلور المجاور. في (ب) تظهر على شكل قمة وحيدة، منزاحة بعيداً باتجاه الحقل المنخفض؛ هنالك نزح للحجب قوي، يعزى إلى الكثافة الإلكترونية المنخفضة على الكربون الموجب.

فتح أولاه بطرائق كهذه الباب ليس فقط لدراسة وجود كاتيونات عضوية من أنواع عديدة، بل تفاصيل بنيتها الحميمة كذلك.

يمكن إجراء تكملة ذات مغزى عظيم، لهذا التفاعل. إذا مدد الآن محلول يحوي R^+SbF_6^- بالماء فإننا نحصل على الكحول ROH. إن ما لدينا هنا، بشكل أساسي، هو الخطوتان المفترضان لتفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ وهما توليد الكربوكاتيون ثم ارتباطه بنوكليوفيل، غير أن الخطوتين بدتا كأنهما عمليتان يفصل بينهما فترة زمنية طويلة لدرجة أن علينا أن ننتظر.

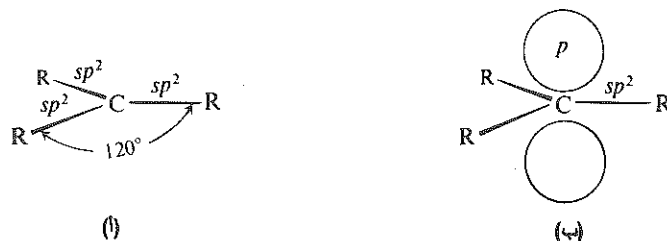


يعد الكربوكاتيون، الحاوي سداسيةً الكترونيةً فقط حول الكربون، دقيقةً غير مستقرة وعالية التفاعلية. فهي تستطيع الدخول في تفاعلات واسعة التنوع وسنرى أن ما يجري منها يتعلق بالشروط المخبرية. إلا أن جميع تفاعلات الكربوكاتيون ذات نهاية مشتركة وهي توفير شفع الكتروني لإكمال الثمانية الإلكترونية عند الكربون المشحون إيجابياً. ربما نرى في الخطوة الثانية لتفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ السبيل المباشر الأكثر احتمالاً لتحقيق ذلك هو الارتباط مع نوكلوفيل هو عبارة عن جزيء غني بالالكترونات.



17.5 بنية الكربوكاتيونات Structure of Carbocations

يرتبط الكربون المعوز إلكترونياً، في الكربوكاتيونات بثلاث ذرات أخرى، ويستخدم من أجل هذا الارتباط المدارات sp^2 ، كما رأينا (الفقرة 10.1) في مستو واحد مع نواة الكربون متوجهة نحو زوايا مثلث متساوي الأضلاع. وهكذا، فإن هذا القسم من الكربوكاتيون يكون منبسطاً، أي يتوضع الكربون المعوز إلكترونياً مع الذرات الثلاث المرتبطة به، في مستو واحد (الشكل 7.5أ).



الشكل 7.5 : كربوكاتيون. (أ) تظهر الروابط σ سيفيماً فقط، (ب) يظهر مدار p شاغر فوق وتحت مستوي الروابط σ .

لكن لم يكتمل، بعد، وصفنا للجزيء. فما زال الكربون يملك مداراً (p) مع انتفاخيه المتوضعين فوق وتحت مستوي الروابط (σ) (انظر الشكل 7.5ب)؛ ويكون المدار (p) في الكربوكاتيون شاغراً. ومع أنه شاغر شكلياً فإنه يتضمن كما سنرى (في كيمياء الكربوكاتيونات) في استقرارها، وفي استقرار مختلف الحالات الانتقالية التي تؤدي إلى تشكيلها. ويتأتى هذا عبر تراكم المدار (p) مع بعض المدارات المجاورة - تراكم يجعله ممكناً هندسياً، انبساط الكربوكاتيون.

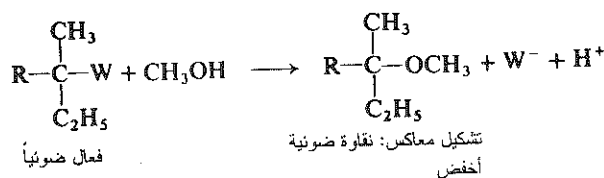
يمكن أن يكون هنالك في الواقع شك قليل في انبساط الكربوكاتيونات. إن الصورة التي يعطيها ميكانيك الكم للكربوكاتيونات هي تماماً الصورة ذاتها التي يعطيها ثلاثي فلوريد البور (الفقرة 10.1) وهو عبارة عن جزيء جري التآكد من بنيته المنبسطة وتتوافق الدراسات الطيفية، تحت الأحمر و NMR، التي أجراها أولاه على كربوكاتيونات مستقرة، مع التهجين sp^2 ، واستوائية الجزيء؛ وبشكل خاص، كانت أطيف تحت الأحمر ورامان لكاتيون ثلاثي البوتيل، مشابهة بشكل مذهل لتلك التي لثلاثي ميثيل البور، المعروف أنه منبسط.

18.5 التفاعل S_N1 : الكيمياء الفراغية The S_N1 reaction: stereochemistry

سوف نتابع مع الكيمياء الأساسية للكربوكاتيونات (في الفقرة 19.5، أما الآن فلنعد إلى سياق نقاشنا الأصلي حول الاستبدال النوكليوفيلي، ولننظر بطريقة تتعلق مباشرة بشكل الكربوكاتيونات أي ندرس الكيمياء الفراغية للتفاعل S_N1 . يجري الاستبدال هنا كما هو الحال في دراسة الكيمياء الفراغية للتفاعل S_N2 (الفقرة 13.5) على ركيزة فعالة ضوئياً وبعد عزل المنتج نقارن نقاوته الضوئية وتشكيله، مع النقاوة الضوئية لمواد البدء وتشكيلها وكما في السابق، يجب أن تعين التشاكيل النسبية للمتفاعل والمنتج، ويجب أن يُعلم التدوير الضوئي لعينات منها نقيّة ضوئياً كذلك، بحيث أنه يمكن حساب النقاوات الضوئية.

أجريت دراسات مماثلة لتفاعلات بين ركائز ثلثية مختلفة والمذيب الميثانول، CH_3OH ، وهي تفاعلات من المرجح كثيراً أنها من النوع الذي يتبع S_N1 . وقد حصلنا في كل حالة، على منتج ذي تشكيل معاكس لتشكيل مادة

البدء، وبنقاوة ضوئية أخفض بشكل محسوس. فمثلاً تعطي ركيزة نقية ضوئياً، منتجاً ذا نقاوة ضوئية تصل إلى 50% تقريباً فقط. وفي بعض الحالات تكون النقاوة أقل من ذلك.



SN1: رسمزة زائد إنقلاب

والآن، تحوي مواد البدء النقية ضوئياً متخايلاً ضوئياً واحداً فقط، بينما تحوي المنتجات كما هو واضح المتخايلين كليهما. وهكذا يكون المنتج خليطاً من المركب المنقلب والمزيج الراسيمي، ونقول أن التفاعل يحدث مع «انقلاب ورسمزة جزئية».

دعونا نوضح تعبيرنا. لنأخذ الحالة التي تعطي فيها ركيزة نقية ضوئياً منتجاً ذا تشكيل معاكس، و50% نقاوة ضوئية. يتشكل من كل 100 جزيء من المنتج، 75 جزيئاً مع انقلاب في التشكيل، و25 جزيئاً مع احتفاظ بالتشكيل. يلغي تدوير 25 جزيئاً من محفوظ التشكيل، تدوير 25 جزيئاً منقلب التشكيل، ويبقى 50 جزيئاً منقلب التشكيل فائضاً يؤدي إلى التدوير الضوئي الملاحظ، وهو 50% من القيمة العظمى.

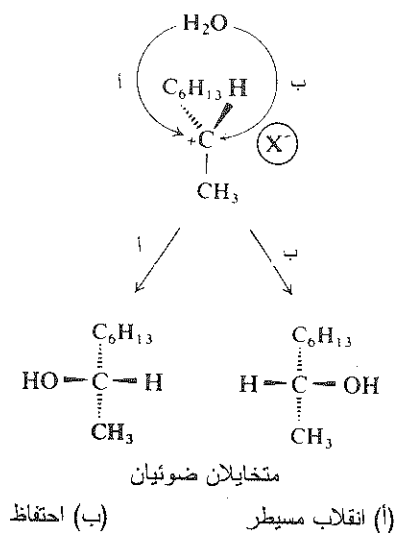
يمكن لأحد أن يقول أن التفاعل يحدث مع انقلاب بنسبة 75%، واحتفاظ بنسبة 25%. ويمكن أن يقول آخر، بشكل مماثل، أن التفاعل يحدث مع انقلاب بنسبة 50% ورسمزة بنسبة 50%، إلا أننا نستعمل عموماً الأسلوب الأخير، وكما سنرى، فإن النسبة المئوية للرسمزة هي قياس للعشوائية الكيميائية الفراغية، وأن نسبة الانقلاب الصافية (أو الاحتفاظ الصافية كما يحدث في بعض التفاعلات) هي قياس للانتقائية الفراغية (الفقرة 2.10).

مسألة 6.5 يملك α -(R)-كلوريد فنييل الإثيل ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_3$) تدويراً مقداره $[\alpha] = -109^\circ$ ، وهو نقي ضوئياً، ويملك كحول α -(R)-فنييل الإثيل، النقي ضوئياً، تدويراً مقداره $[\alpha] = -42.3^\circ$. عندما يعالج الكلوريد ذو التدوير $[\alpha] = -34^\circ$ بمحلول مائي ممدد لهيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، فإننا نحصل على الكحول ذي التدوير $[\alpha] = +1.7^\circ$. احسب (أ) النقاوة الضوئية للمتفاعل والمنتج، (ب) النسبة المئوية للانقلاب والاحتفاظ، (ج) النسبة المئوية للرسمزة وللاحتفاظ أو الانقلاب.

كيف نعلل الكيمياء الفراغية الملاحظة لتفاعل SN1؟ دعونا نرى أولاً لماذا تحدث الرسمزة، ولماذا هي بعد ذلك جزئية ويرافقها بعض الانقلاب النقي.

رأينا في تفاعل SN2 (الفقرة 13.5)، أن النوكليوفيل يهاجم جزيء الركيزة ذاته، وأن الانقلاب الملحوظ نتيجة مباشرة لحقيقة أن الزمرة المغادرة ما زالت مرتبطة بالكربون في الوقت الذي يحدث فيه الهجوم، وهي توجه هذا الهجوم على كل جزيء بالأسلوب ذاته إلى الوجه الخلفي. والآن، في تفاعل SN1، لا يهاجم النوكليوفيل الركيزة، بل مركباً متوسطاً هو الكربوكاتيون حيث تكون الزمرة المغادرة قد انفصلت من قبل، ويجب أن نفكر في أنها لا تستطيع التأثير كثيراً، آنذاك، في التوجيه الفراغي للهجوم.

دعونا نرى إلى أين يقودنا هذا المنطق. تتفارق الركيزة الفعالة ضوئياً، ولتكن هاليد ألكيل مثلاً، في الخطوة الأولى مشكلة أيون هاليد والكاربوكاتيون. بعد ذلك، يربط العامل النوكليوفيلي Z نفسه مع الكاربوكاتيون. إلا أنه يمكن أن يربط نفسه بأي من وجهي الأيون المنبسط هذا، ويؤدي هذا الوجه الذي يرتبط به، إلى أحد المتخاليين الضوئيين أو الآخر (انظر الشكل 8.5).



الشكل 8.5 : التفاعل S_N1 : رسمزة وانقلاب. يهاجم الكاشف النوكليوفيلي كلاً من (أ) الجانب الخلفي، (ب) الجانب الأمامي للكاربوكاتيون. الهجوم من الجانب الخلفي هو المسيطر.

يشكل المتخاليان الضوئيان معاً مزيجاً راسيمياً. وهكذا تتوافق الرسمزة المرافقة لهذه التفاعلات مع الآلية S_N1 ، ومع تكوّن الكاربوكاتيون بوصفه مركباً متوسطاً.

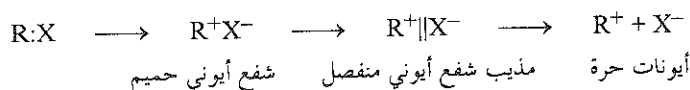
(يوازي نقاشنا هذا حتى الآن ما قيل بشأن الكيمياء الفراغية للهلجنة بالحدور الحرة (الفقرة 28.4) حيث يعطي الهجوم العشوائي على جانبي الجذر الحر كما تذكر رسمزة كلية).

إذا كان الهجوم على جانبي الكاربوكاتيون عشوائياً تماماً، فيمكننا توقع الحصول على كميات متساوية من المتخاليين الضوئيين، أي يمكننا توقع الحصول على مزيج راسيمي فقط. حالياً، تكون الرسمزة، بعض الأحيان، عالية جداً - 90% أو أكثر - ونادراً ما تكون كاملة، وبشكل عام، يتعدى المنتج المنقلب، متخيله الضوئي. ونقول أن التفاعل يحدث مع رسمزة مضافاً إليها بعض الانقلاب النقي.

كيف لنا أن نوائم، حتى هذا الانقلاب المحدود، عبر إطار الآلية S_N1 ؟ وكيف لنا أن نعلل أن الهجوم على الكاربوكاتيون ليس عشوائياً بصورة نقية؟ من الواضح أن الزيادة في الانقلاب تعزى، بعض الشيء، إلى الزمرة المغادرة، فهي لا تزال تمارس مقداراً من التوجيه على الكيمياء الفراغية. يفقد الكاربوكاتيون المنبسط، في غياب الزمرة المغادرة، كل كيرالته ولا يمكنه توليد منتج بأية فعالية ضوئية. (تذكر أن تحضير مركبات كيرالية من متفاعلات غير كيرالية يؤدي دائماً إلى مزيج راسيمي).

كيف يمكن أن تكون الزمرة المغادرة متورطة؟ لإيجاد الإجابة، دعونا نتأمل التحلل اللامتجانس مع جريان التفاعل،

المسافة بين الكربون والهالوجين إلى أن تنكسر الرابطة التشاركية في النهاية، ويتكون الأيونان المتعاكسان بالشحنة، لكن ليس أنياً، على شكل أيونات حرة تماماً. يجب أن يبقى الأيونان مبدئياً قريبين من بعضهما البعض بدرجة كافية ليكون التجاذب الكهروساكن كبيراً نوعاً ما، وهكذا، فهما يوجدان - لوقت ما - على شكل شفع أيوني (انظر الفقرة 4.7). ومتى تشكلت الأيونات فإنها تبقى على تماس فيما بينها. بعدئذ، وبينما تبدأ بالتباعد تتدخل جزيئات المذيب طبقة بعد طبقة، حتى تصبحا، في النهاية، مستقلتين عن بعضهما البعض، وعندها نتحدث عن أيونات «حرة».



يمكن للهجوم النوكليوفيلي أن يحدث حدوثاً معقولاً في أي وقت بعد التحلل اللامتجانس، وهكذا يستطيع أن يتورط في الهجوم أي نوع من الشفع الأيوني المتشكل مبدئياً أو الكربوكاتيون الحر. فالهجوم على الكربوكاتيون الحر عشوائي، ويعطي المزيج الراسيمي. لكن الهجوم على الشفع الأيوني غير عشوائي، فالأيون يتعلق، قليلاً أو كثيراً، بالجانب الأمامي من الكربوكاتيون وهكذا فهو يحمي الهجوم من هذه الجهة، وبالنتيجة يكون الهجوم من الجهة الخلفية مفضلاً. ووفقاً للمدى الذي يبلغه الهجوم على الشفع الأيوني قبل أن يفترق الأيونان كلياً، فإن الانقلاب في التشكيل ينافس الرسمزة.

وهكذا تستطيع الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ التلاؤم مع حقيقة كون الرسمزة غير كاملة. لكن الشيء المهم أي التناقض المهم مع الكيمياء الفراغية للتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ هو أن الرسمزة لا تحدث أبداً في حالة التفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$. وخلافاً للتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ الذي يجري مع انقلاب كلي للتشكيل، يجري التفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ مع رسمزة كلية.

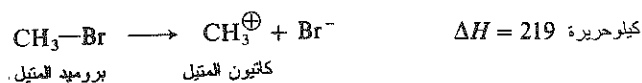
هنالك إذن نوعان من الكيمياء الفراغية يدعمان الفكرة المركزية التي هي وجود آليتين مختلفتين. يعطي الشكل الخاص للكيمياء الفراغية دعماً قوياً لآلية معينة مقترحة، إذ يدعم الانقلاب في تفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ ، فكرة حدوث كسر لرابطة ما مع تشكيل أخرى في خطوة واحدة، بينما تبين الرسمزة في تفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ أن كسر الرابطة وتشكيل الأخرى يحدثان بشكل منفصل في خطوتين مختلفتين.

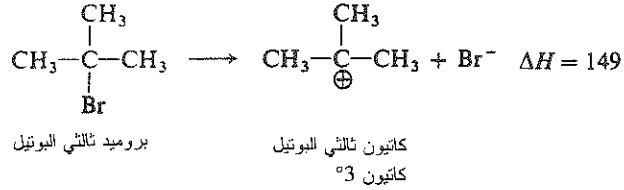
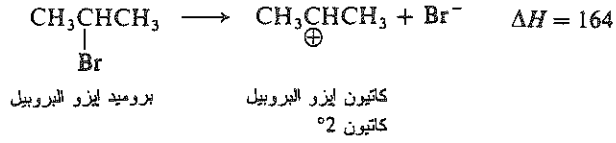
والمظهر الآخر لتفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ الذي سنعالجه، هو موضوع التفاعلية. لكن لفهم ذلك، علينا أن نعود، أولاً، إلى كيمياء الكربوكاتيونات، ثم نتفحص أكثر خواصها أهمية لنا، وهي الاستقرار النسبية.

19.5 الاستقرارات النسبية للكربوكاتيونات Relative stabilities of carbocations

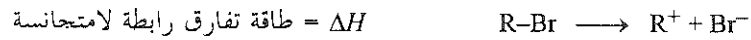
عندما نرغبنا في مقارنة استقرارات الجذور الحرة (الفقرة 24.3) استخدمنا طاقات التفارق اللامتجانس للروابط، حيث أن هذه تطبق على تفاعلات تتكون فيها الجذور الحرة.

والآن نريد مقارنة استقرارات الكربوكاتيونات، ولكي نفعل هذا سوف نتبع نفس الأسلوب المنطقي الذي اتبعناه مع الجذور الحرة. غير أننا سنبدأ هذه المرة، بطاقات التفارق اللامتجانس للروابط الواردة في الجدول 3.1، لأنها تطبق على تفاعلات تتكون فيها الكربوكاتيونات. نجد في هذا الجدول طاقات الروابط التي تصل البروم إلى عدد من الزمر. هذه قيم ΔH للتفاعلات التالية:

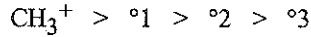




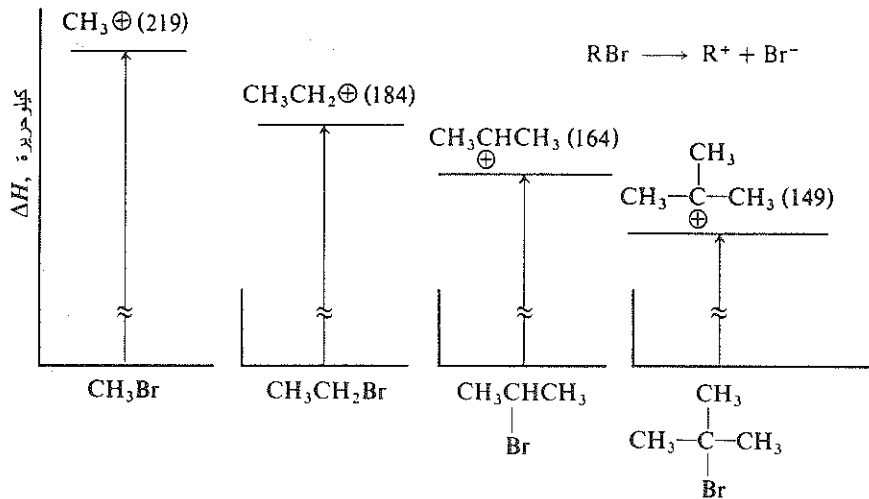
وبالتعريف فإن طاقة التفارق هذه، هي كمية الطاقة الواجب تقديمها لتحويل مول من بروميد ألكيل إلى كربوكاتيونات وأيونات بروميد.



وكما نرى فإن كمية الطاقة اللازمة لتكوين مختلف صنوف الكربوكاتيونات تتناقص وفق الترتيب:



إذا لزمنا طاقة أقل لتشكيل كربوكاتيون ما من الطاقة اللازمة لتشكيل كربوكاتيون آخر، فإن هذا يعني فقط، أن أحد الكربوكاتيونات يحوي طاقة أقل من الآخر، نسبة إلى بروميد الألكيل الذي تكون منه، وبكلمات أخرى، فإن أحدهما أكثر استقراراً من الآخر (انظر الشكل 9.5).



الشكل 9.5 : استقرارات الكربوكاتيونات بالنسبة لبروميديات الألكيل الموافقة. (رتبت المخططات بما يوافق بعضها البعض لتسهيل المقارنة).

نحن لا نحاول مقارنة المحتوى الطاقي في المطلق، لكاتيونات إيزو البروبيل وثالثي البوتيل مثلاً، إننا نقول ببساطة أن الفرق في الطاقة بين بروميد إيزو البروبيل وكاتيون إيزو البروبيل هو أكبر من فرق الطاقة بين بروميد ثالثي البوتيل وكاتيون ثالثي البوتيل. إذن عندما نقارن استقرارات الكربوكاتيونات، فإنه يجب أن يكون مفهوماً أن معيارنا لكل كاتيون، هو الركيزة التي تكون منها هذا الكربوكاتيون. وكما سنرى، هذا هو بدقة نوع الاستقرار الذي يعيننا.

استخدمنا فيما سبق بروميدات ألكيل للمقارنة، غير أنه يمكننا أن نستخدم بشكل جيد فلوريدات ألكيل وكلوريدات ألكيل ويوديدات ألكيل، أو الكحولات الموافقة. تُظهر طاقات تفارق الروابط في الجدول 3.1، من أجل جميع هذه المركبات، الترتيب نفسه في استقرار الكربوكاتيونات. وحتى حجوم الفروق في الطاقة بالكيلو حريرة/مول، تكون هي ذاتها تقريباً، مهما كان صنف المركبات الوالدة. فمثلاً، يكون فرق الطاقة بين كاتيون المثيل وثالثي البوتيل، منسوباً إلى ركائزها كما يلي: الفلوريدات 67 كيلو حريرة، والكلوريدات 70 كيلو حريرة، والبروميدات 70 كيلو حريرة، واليوديدات 72 كيلو حريرة، والكحولات 66 كيلو حريرة.

ويكون ترتيب استقرار الكربوكاتيونات، نسبة إلى الركائز التي منها تكوّنت، هو:



سوف نرى أن هذا الترتيب لا يطبق، فقط، عندما تتكون الكربوكاتيونات بالتحلل غير المتجانس، بل وكذلك عندما تتكون بطرائق مختلفة كلياً.

إن الفروق في الاستقرار بين الكربوكاتيونات أكبر بكثير من تلك التي بين الجذور الحرة. فمثلاً، يكون جذر ثالثي البوتيل أكثر استقراراً بمقدار 12 كيلو حريرة فقط، من جذر المثيل، بينما يكون كاتيون ثالثي البوتيل، تبعاً للركيزة المتكون منها، أكثر استقراراً بمقدار 66 - 72 كيلو حريرة من كاتيون المثيل. وكما سنرى، فإن هذه الفروقات الكبيرة في الاستقرار تؤدي إلى زيادات كبيرة في التأثيرات في التفاعلية.

بني نقاشنا حتى الآن في هذه الفقرة على طاقات تفارق الروابط، التي قيست في الطور الغازي. وكما نعلم، فإن جميع كيمياء الكربوكاتيون تقريباً، تجري في محاليل، وتستطيع المذيبات أن تمارس دوراً قوياً في التأثير على المواد المذابة الأيونية. هل أعطي ترتيب الاستقرار للكربوكاتيونات الذي توصلنا إليه، في محلول؟ أعطيت الإجابة على هذا السؤال مباشرة بقياس قيم ΔH ، في مذيبات متنوعة، لحيل من الكربوكاتيونات بطريقة أولاه Olah الحمضية.

$$\Delta H = \text{حرارة التأين}$$



أظهرت القيم المقاسة نفس ترتيب استقرار الكربوكاتيون منسوباً إلى الركيزة الوالدة، الذي أظهرته طاقات التفارق. وحتى الفروقات في الاستقرار مقاسة بالكيلو حريرة/مول، تتبع الأمر ذاته.

وهكذا توصلنا إلى ترتيب استقرار الكربوكاتيونات الذي يديه في المحاليل تماماً، كما يديه في الطور الغازي، ويطبق، كذلك، على حيل من الكربوكاتيونات المتكونة من ركائز متنوعة، وسنرى أنها تطبق أيضاً على تفاعلات كيميائية واسعة التنوع. سوف نضيف، أثناء متابعتنا لدراستنا، أنواعاً أخرى من الكربوكاتيونات إلى سلاسل ترتيباتها، ونفحص أنواعاً أخرى من التفاعلات التي يمكن أن تتكون بواسطتها هذه الكربوكاتيونات. لنر الآن كيف يمكن أن يفسر ترتيب الاستقرار هذا.

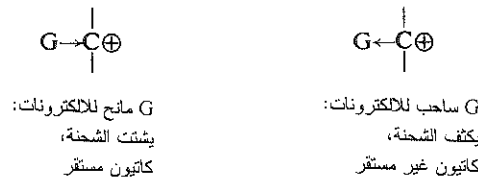
20.5 استقرار الكربوكاتيونات. احتضان الشحنة. الأفعال القطبية

Stabilization of carbocations. Accommodation of charge. Polar effects

إن الخاصية المميزة للكربوكاتيون بالتعريف هي وجود كربون معوز الكترونياً (ناقص الإلكترونات)، وبالتالي وجود شحنة موجبة. يعين الاستقرار النسبي للكربوكاتيونات، بشكل رئيس، بمقدار احتضانها الجيد لتلك الشحنة. وطبقاً لقوانين الكهرباء الساكنة، «يزداد استقرار منظومة مشحونة، بمقدار تبعثر (توزع) تلك الشحنة». وهكذا فإن أي عامل يحاول بعثرة الشحنة الموجبة للكربون المعوز الكترونياً، ويوزعها على القسم الباقي من الأيون، يجب أن يثبت الكربوكاتيون.

لنفترض مبدلاً G مرتبطاً بالكربون المعوز الكترونياً، في مكان ذرة هيدروجين. يمكن أن يكون G، بالمقارنة مع الهيدروجين، إما مانحاً أو ساحباً للإلكترونات. يسمى مثل هذا التأثير على متاحة الإلكترونات عند مركز التفاعل بالالفعل القطبي.

استقرار الكربوكاتيون



يميل المبادل المانح للإلكترونات إلى تخفيض الشحنة الموجبة للكربون المعوز الكترونياً، ويغذو المبادل ذاته، بهذا الفعل، موجباً بعض الشيء. ويشثت توزيع الشحنة هذا، الكربوكاتيون. ويميل المبادل الساحب للإلكترونات إلى زيادة كثافة الشحنة الموجبة على الكربون المعوز الكترونياً، وعليه فهو يجعل الكربوكاتيون أقل استقراراً. إن ترتيب استقرار الكربوكاتيونات، الذي رأيناه للتو، هو كما يلي:



بالتعريف، فإن الفرق بين استقرار كاتيونات أولية، ثانوية، وثالثية، هو الفرق بعدد زمر الألكيل المرتبطة بالكربون المعوز الكترونياً. وهكذا فإنه كلما كان عدد زمر الألكيل أكبر، كلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً.



منح الكترون: يشثت الشحنة، يثبت الأيون

إذا انطبقت تعميماتنا حول تبعثر الشحنة، فإن زمر الألكيل يجب أن تكون مانحة للإلكترونات هنا. هل ما نتوقعه من زمر الألكيل هو أن تكون مانحة للإلكترونات؟ اقترح إنغولد (الفقرة 11.5) أن زمر الألكيل، التي تفتقر إلى نزعات قطبية قوية، تستطيع القيام بما تتطلبه منها الزمر الأخرى في الجزيء، بشكل جيد. ثمة دلائل متزايدة أن الأمر هو كذلك وهي أن زمر الألكيل تميل غالباً، إلى تثبيت الكاتيونات والأيونات كليهما، مبدية تحريراً إلكترونياً أو سحباً إلكترونياً عند الحاجة. ففي كربوكاتيون يمتلك الكربون المعوز للإلكترونات (حاجة ماسة للإلكترونات) مثله في ذلك مثل عنصر مختلف، شديد الكهرسلبية ويحرض زمر الألكيل لتحرير الإلكترونات لسد تلك الحاجة.

والآن كيف يمكن أن يمارس مبادل فعله القطبي؟ بالرغم من ضخامة العمل الذي أنجز - وما زال ينجز - بهذا الشأن، ليس هنالك اتفاق عام حول هذه المسألة، ما عدا أن عاملين اثنين، على الأقل، يجب اعتمادهما في هذا العمل. سوف نأخذ في الحسبان السحب الإلكتروني والمنح الإلكتروني الناتجين عن فعل عاملين هما: التأثير التحريضي والتأثير الطيني.

يتعلق التأثير التحريضي بالميل الذاتي للمبادل، لدفع أو سحب الإلكترونات أي يتعلق بكهرسليته، ويقوم التأثير التحريضي بفعله إما عبر السلسلة الجزئية أو عبر الفراغ. ويضعف التأثير تدريجياً بازدياد المسافة من المبادل. تكون أغلبية العناصر التي تحل محل الهيدروجين في جزيء عضوي، أكثر كهرسلبية من الهيدروجين، وهكذا تمارس أغلبية المبادلات تأثيراً تحريضياً ساحباً للإلكترونات، ونذكر على سبيل المثال: $-F$ ، $-Cl$ ، $-Br$ ، $-I$ ، $-OH$ ، $-NH_2$ ، $-NO_2$. يتضمن التأثير الطيني عدم توضع الإلكترونات وبخاصة الإلكترونات π . إنه يتعلق بتراكب مدارات معينة، وهكذا، فهو يعمل عندما يكون المبادل متوضعاً بطرائق معينة بالنسبة للمركز المشحون. ويسبب طبيعته الخاصة، كما سنرى (الفقرة 14.11)، يكون التأثير الطيني، عامل استقرار، وهكذا فهو يزيد السحب الإلكتروني من المراكز المشحونة سلباً، ويزيد المنح الإلكتروني إلى المراكز المشحونة إيجاباً.

إن طبيعة المنح الإلكتروني لزمر الألكيل ليست واضحة. ربما تكون تأثيراً تحريضياً، وربما يمكنها أن تكون تأثيراً طينياً (فرط ترافق، الفقرة 14.11)، بحيث تتوافر الإلكترونات من تراكب رابطة σ مع مدار p شاغر لكربون معوز إلكترونياً. يمكن أن تكون طبيعة المنح الإلكتروني مزيجاً من التأثيرين. عندما نشير في هذا الكتاب إلى التأثير التحريضي لزمر الألكيل، فإنه يجب أن يكون مفهوماً أن الأمر يتضمن فرط الترافق. ومهما يكن الشكل الذي يظهر به التأثير القطبي لزمر الألكيل، فإنه ليس تأثيراً قوياً، كما هو الحال في مثل هذه التأثيرات. وإنما الاختلافات التي يجب أن نحفظها، أكثر ما يمكن، في أذهاننا لدى التعامل مع كيمياء متنوعة للكربوكاتيونات.

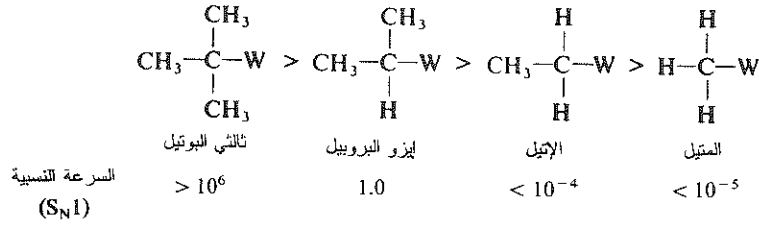
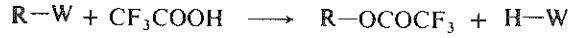
21.5 التفاعل S_N1 : التفاعلية. سهولة تكون الكربوكاتيونات

The S_N1 reaction: reactivity. Ease of formation of carbocations

مرة أخرى، لنعد إلى التبادل النووي فيلي، وإلى مسألة، كيف تؤثر زمر الألكيل على التفاعلية. رأينا سابقاً (الفقرة 14.5) أن التفاعلية تتناقص وفق الترتيب CH_3W ، 1° ، 2° ، 3° ، كما أعلن من قبل هيوغ وإنغولد (الفقرة 11.5). والآن ما هي الحقائق من منظور النصف الآخر لنظريتهم المزدوجة؟ هل تتغير التفاعلية لتفاعل S_N1 بنفس الترتيب ولكن في الاتجاه المعاكس؟

حصلنا على النتائج التالية، في ظل الشروط التي تشجع S_N1 بشدة:

الاستبدال S_N1 : التفاعلية النسبية



وهكذا أُثبت ترتيب التفاعلية المفترض. وكذلك افترض - لاحظ الازدياد الحاد في المنحني الموافق لتفاعل S_N1 (الشكل 1.5) - أن الفروقات في التفاعلية أكثر شدة من تلك التي وجدت في حالة التفاعل S_N2 . تكون الركائز الثالثية، وفق S_N1 ، أكثر تفاعلية بمليون مرة من الركائز الثانوية، والتي تكون بدورها أكثر تفاعلية بعشرة آلاف مرة على الأقل - وربما أكثر بمليون مرة - من الركائز الأولية. وحتى هذه الفروقات، يعتقد أنها أدنى من هذه التقديرات. إذ تكون تفاعليات الركائز الأولية والركائز المتيلية أقل كثيراً جداً من الحد الأعلى للقيم المشار إليها، وحتى السرعة الصغيرة المقاسة لها، يحتمل ألا تكون في جزء كبير منها وفق التفاعل S_N1 ، بل وفق التفاعل S_N2 الذي يجري في مذيب يقوم بدور النوكليوفيل (الفقرة 9.7). إذن تتبع تفاعلية الركائز في التفاعل S_N1 الترتيب:



والآن نعلم أن الخطوة المعينة للسرعة في تفاعل S_N1 هي خطوة تكوّن الكربوكاتيون، وهذا يعني أن الركيزة التي تكون الكربوكاتيون أسرع من الأخرى، هي التي تتفاعل وفق S_N1 بشكل أسرع. وهكذا يقودنا ترتيب التفاعلية هذا مباشرة إلى الترتيب الذي يبين النسبية لتكوين الكربوكاتيونات:

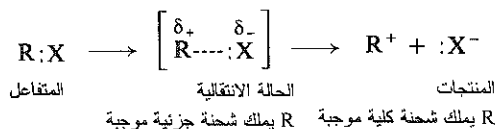


ولدى قيامنا بترتيب الكربوكاتيونات وفق سرعة تكوّنهما، نجد أنفسنا قد رتبناهما وفق استقرارها، فكلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً، كلما كان تكوّنهُ أسرع.

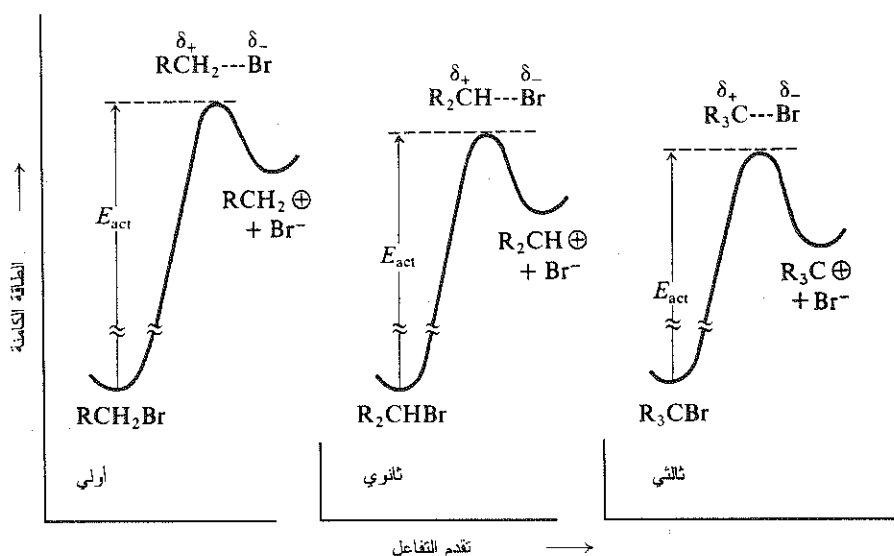
يحتمل أن يكون هذا التعميم، حول البنية والتفاعلية، الأكثر فائدة في هذا الكتاب وعموماً في الكيمياء العضوية. تتشكل الكربوكاتيونات من العديد من المركبات، غير هاليدات الألكيل، وتفاعلات تختلف تماماً عن الاستبدال النوكليوفيلي. ولا يزال استقرار الكربوكاتيون في جميع التفاعلات التي تتشكل فيها الكربوكاتيونات يلعب دوراً رائداً في التحكم في التفاعلية والتوجيه.

كيف نستطيع أن نعلل حقيقة كون سرعة تكون الكربوكاتيون متعلقة باستقرارها؟ وكما هو دائماً، للإجابة على سؤال كهذا، يجب علينا أخذ تفاعل نوعي وليكن مثلاً تفاعل S_N1 ، ثم مقارنة بنية المتفاعلات مع بنية الحالة الانتقالية. يتكون الكربوكاتيون، في تفاعل S_N1 لهاليد ألكيل، بتحلل لامتناس للحزب الركيزة، أي بكسر الرابطة كربون - هالوجين. في المتفاعلات، يوجد شفع الكتروني مشترك به بين الكربون والهالوجين، وتكون الذرتان معتدلتين، ما عدا

بعض القطبية الضئيلة. في المنتجات، يكون الهالوجين قد أخذ الشفع الإلكتروني بعيداً، تاركاً الكربون مع سداسيته، فقط فيحمل الهالوجين شحنة سالبة كاملة، ويحمل الكربوكاتيون شحنة موجبة كاملة مركزة على الكربون. أما في الحالة الانتقالية فيجب أن تكون الرابطة C-X مكسورة جزئياً، ويكون الهالوجين قد سحب الشفع الإلكتروني، جزئياً، بعيداً عن الكربون. ويكون الهالوجين قد اكتسب الشحنة السالبة جزئياً، والتي سيحملها أيون الهاليد. والأكثر أهمية هو كون الكربون قد اكتسب جزئياً الشحنة الموجبة التي سيحملها الكربوكاتيون.



تميل الزمر المانحة للإلكترونات إلى بعثرة الشحنة الموجبة الجزئية ($\delta+$) التي تتطور على الكربون، وهي تثبت بهذا الأسلوب، الحالة الانتقالية. يخفض تثبيت الحالة الانتقالية قيمة (E_{act}) ويسمح بتفاعل أسرع (انظر الشكل 10.5). وهكذا تملك زمرة الألكيل إلى المدى الذي تكون فيه الرابطة C-X قد كسرت، سمة الكربوكاتيون الذي ستكونه. فالعامل ذاته أي المنح الإلكتروني الذي يثبت الكربوكاتيون، يثبت كذلك بداية الكربوكاتيون في الحالة الانتقالية.



الشكل 10.5 : البنية الجزيئية والتفاعلية: استقرار الحالة الانتقالية يوازي استقرار الكربوكاتيون: الكربوكاتيون الأكثر استقراراً يكون أسرع تشكلاً (رتبت المخططات بجانب بعضها لتسهيل المقارنة).

في عام 1979 قدم أرنيث من جامعة ديوك وشلاير من جامعة إيرلانغن - نورنبرغ مساهمة فوق عادية تؤكد صحة نظرية الكربوكاتيون في الكيمياء العضوية. قاما بمقارنة قيم E_{act} لتفاعلات S_N1 مع درجات التأين في محاليل شديدة الحموضة، وذلك لصف من الركائز ذات التنوع الواسع في البنية، وقد وجدوا أن سرعة تكون الكربوكاتيونات تتوقف كمياً على استقرار الكربوكاتيون. ووجدوا أنه بمقدار ما يكون الكربوكاتيون أكثر استقراراً بمقدار ما يكون تكوينه أسرع.

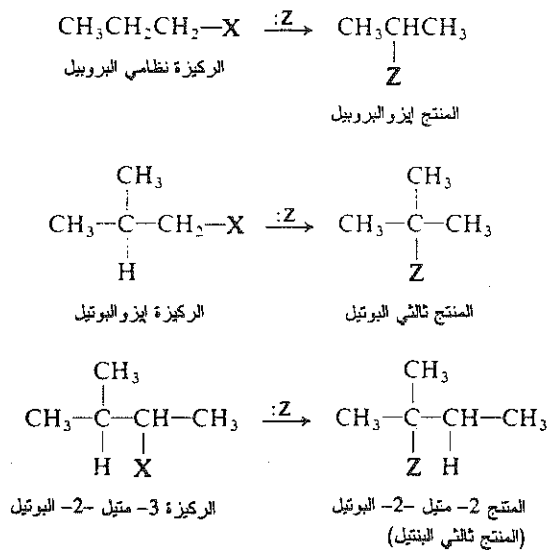
وطالما أننا نصادف تفاعلات أخرى تتكون فيها الكربوكاتيونات، فعلينا أن نتفحص بنية الحالة الانتقالية، من أجل كل تفاعل من هذه التفاعلات. وسوف نجد، من أجل أغلبها، إن لم يكن جميعها، أن الحالة الانتقالية تختلف عن المتفاعلات، بشكل رئيس، بكونها تشبه المنتجات. تكون سمة الكربوكاتيون في الحالة الانتقالية، العامل الأكثر تأثيراً على E_{act} ، وعليه، فكلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً، كلما كانت الحالة الانتقالية المؤدية إلى تكونه أكثر استقراراً، وكلما كانت بالتالي سرعة تشكل الكربوكاتيون أكبر.

إلا أن الذي تعلمناه هنا، سوف يطبق بأسلوب أكثر شمولية. سوف نعود مراراً وتكراراً إلى العلاقة بين الأفعال القطبية وتبعثر الشحنة، وبين تبعثر الشحنة والاستقرار. وسوف نجد أن هذه العلاقات ستساعدنا في فهم، ليس فقط تفاعلات الكربوكاتيون ومن أنواع عديدة، بل جميع التفاعلات التي تتطور فيها شحنة - موجبة كانت أم سالبة - أو تختفي. وسوف تتضمن هذه تفاعلات تختلف، كما يبدو، عن التبادل S_N1 ، مثل نزع الماء من اغوال والإضافة إلى الألكينات، والاستبدال العطري - الالكتروفيلي والنوكليوفيلي، كلاهما - والخواص الجوهرية للحموضة الأساسية. إذن تتعلق الاختلافات في التفاعلية وفق S_N1 بالاختلافات في الاستقرار بين مختلف صنوف الكربوكاتيونات. وسوف نرى في الفقرة التالية، أن الاختلافات ذاتها في الاستقرار تؤدي إلى سلوك أكثر من مدهش من جانب الكربوكاتيونات.

مسألة 7.5 إن هاليدات نيو البنتيل شهيرة ببطنها في الاستبدال النوكليوفيلي، مهما كانت الشروط التفاعلية. كيف يمكنك تفسير ذلك؟

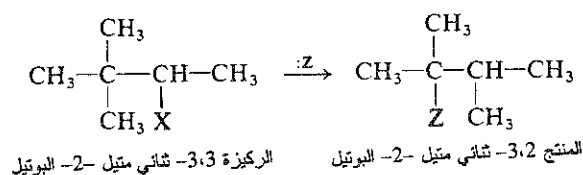
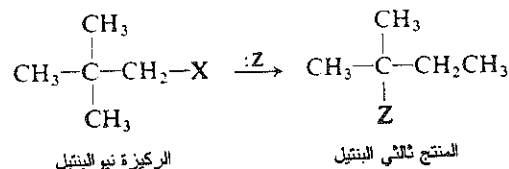
22.5 إعادة ترتيب الكربوكاتيونات Rearrangement of carbocations

تحدثنا سابقاً عن نموذج من السلوك هو الذي قاد إلى تطور نظرية الكربوكاتيون. والسمة الأكثر إدهاشاً لهذا النموذج هو حدوث إعادة الترتيب. وعلى سبيل المثال، يلاحظ بعض الأحيان، في التبادل النوكليوفيلي، أن محمل الزمرة Z تغدو مرتبطة بذرة كربون مختلفة عن تلك التي كانت تحمل، في الأصل، الزمرة المغادرة X. وإليك مثلاً عن ذلك:



نرى في كل من هذه الحالات أنه لاحتضان Z في الموقع الجديد، يجب حدوث إعادة ترتيب لذرات الهيدروجين في الركيزة. يتطلب تحول زمرة نظامي بروبييل إلى زمرة إيزو بروبييل، مثلاً، نوع هيدروجين واحد من C-2، ثم ارتباط هيدروجين واحد ب C-1.

يوجد بعض الأحيان إعادة ترتيب للهيكل الكربوني.

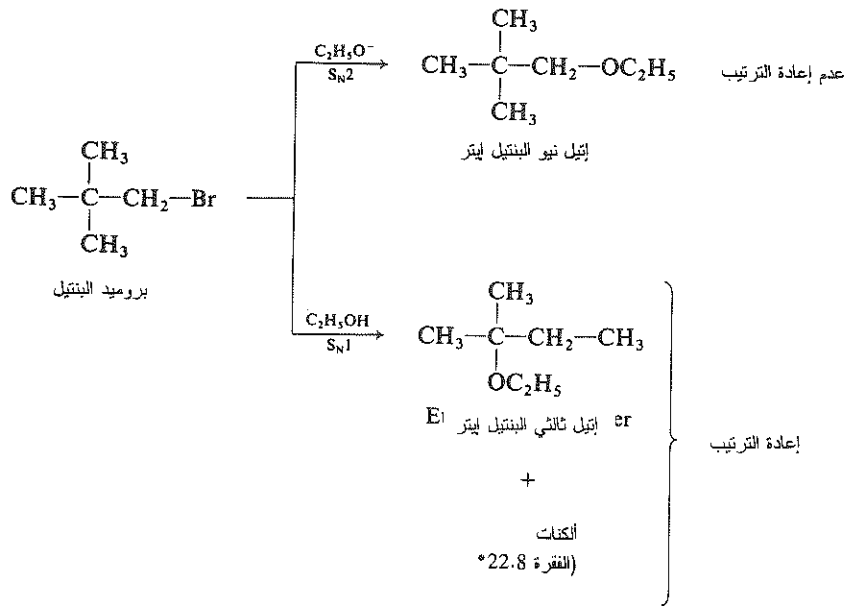


لوحظت كذلك إعادة ترتيب في تفاعلات من أنواع مختلفة تماماً مثل تفاعلات الحذف والإضافة، وإعادة الترتيب هذه هي من ذات النموذج السابق. وقد اقتضى التشابه في السلوك تشابهاً في الآلية. ومهما يكن من اختلاف في الآليات، فلها جميعاً سمة مشتركة وهي أنه يتكون، في بعض المراحل، المركب المتوسط نفسه، وهو الذي يعاني إعادة الترتيب الفعلية. وهذا المركب المتوسط هو كما اقترح ميرفن عام 1922 بوضوح، الكربوكاتيون.

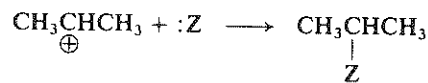
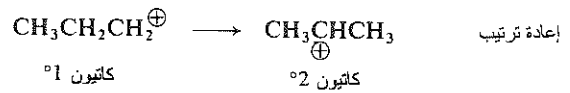
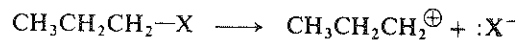
والآن من بين الآليتين المقترحتين للاستبدال النوكليوفيلي، افترض أن الآلية S_N1 فقط، تشتمل مركباً متوسطاً هو الكربوكاتيون، ولذلك فنحن نتوقع أن تترافق تفاعلات S_N1 فقط، بإعادات الترتيب المميزة هذه، وبالمقابل لا تقدم الخطوة الوحيدة المفترضة لتفاعل S_N2 ، فرصة إعادة ترتيب كهذه.

تأكد هذا التوقع بالتجربة، كما يوضح المثال التالي. تكون ركائز نيو البنتيل ميالة بطبيعتها، بشكل خاص، لإعادة الترتيب إلى منتجات ثلاثي البنتيل. بوجود النوكليوفيل $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-)$ القوي، يتبع كلوريد النيو بنتيل تفاعلاً بطبيعياً من المرتبة الثانية، مؤدياً إلى منتج دون حدوث إعادة ترتيب، هو إيتيل نيو بنتيل الإيتر. وفي محلول النوكليوفيل الضعيف، الإيتانول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، يتبع تفاعلاً بطبيعياً من المرتبة الأولى، مؤدياً إلى إيتيل ثلاثي بنتيل الإيتر (ومنتجات إعادة ترتيب أخرى).

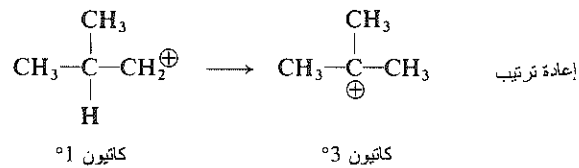
إن حدوث إعادة الترتيب أو عدم حدوثها، اختلاف مذهل، فهو يقدم دليلاً آخر على وجود آليتين للاستبدال النوكليوفيلي. أضف إلى ذلك أن إعادة الترتيب تقدم دعماً قوياً للشكل الخاص المعتمد للآلية S_N1 والمتضمن تشكل كربوكاتيونات متوسطة، ويتلخص هذا الدعم بربط هذه الآلية بآليات الأنواع الأخرى من التفاعلات التي لوحظت فيها إعادة ترتيب. إن الربط بين إعادة الترتيب والكاتيونات بوصفها مركبات متوسطة، قوي لدرجة أنه، في غياب معلومات أخرى حول مثال معين عن الاستبدال النوكليوفيلي، فإن إعادة الترتيب تؤخذ عموماً برهاناً على أن التفاعل يجري وفق S_N1 .



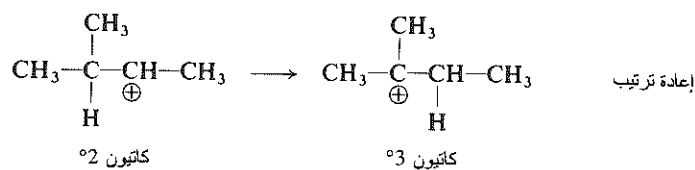
استناداً إلى هذه القاعدة، يمكننا إذن تفسير المنتجات الملحوظة بالأسلوب التالي: تؤدي ركيزة، نظامي البروبيل مثلاً، إلى كاتيون نظامي البروبيل، وهذا يعيد ترتيب نفسه إلى كاتيون إيزو البروبيل، الذي يرتبط بالنوكليوفيل معطياً منتجاً إيزوبروبيلياً.



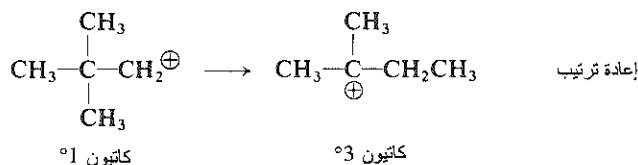
وبنفس الأسلوب يعاد ترتيب كاتيون إيزو البوتيل إلى كاتيون ثالثي البوتيل.



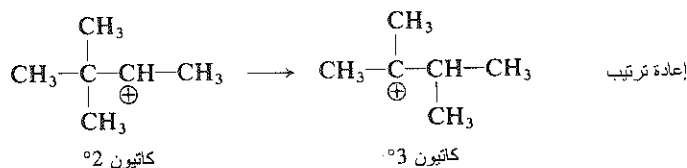
ويعاد ترتيب كاتيون 3-مethyl-2-بوتيل إلى كاتيون 2-مethyl-2-بوتيل.



ويعاد ترتيب كاتيون نيو البنتيل إلى كاتيون ثالثي البنتيل.

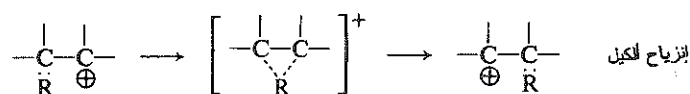
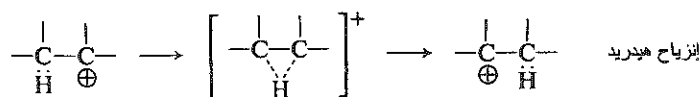


ويعيد كاتيون 3،3-ثنائي متيل-2-البوتيل ترتيب نفسه إلى كاتيون 2،3-ثنائي متيل-2-البوتيل.

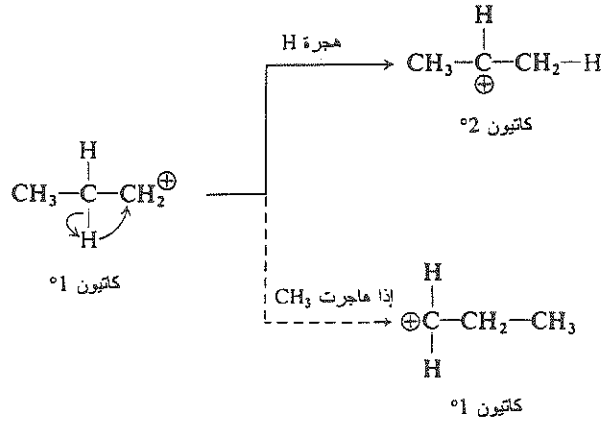


وهكذا نرى أنه في كل حالة تحدث إعادة ترتيب بطريقة يتحول فيها الكربوكاتيون الأقل استقراراً إلى آخر أكثر استقراراً. فنتحول الأولية إلى ثانوية، أو الأولية إلى ثالثة، أو الثانوية إلى ثالثة.

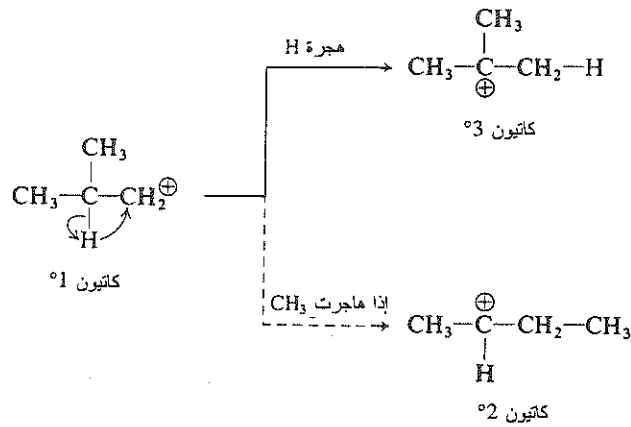
كيف تحدث إعادة الترتيب هذه؟ تصور وايتنور من جامعة بنسلفانيا أن إعادة الترتيب تحدث بالأسلوب التالي: تهاجر ذرة هيدروجين أو زمرة ألكيل مع شفع من الإلكترونات من كربون مجاور إلى الكربون الحامل للشحنة الموجبة. فيكتسب الكربون الفاقد للزمرة المهاجرة الشحنة الموجبة. تسمى هجرة هيدروجين مع الشفع الإلكتروني بالانزياح الهيدريدي، وتسمى هجرة زمرة ألكيل بالانزياح الألكيلي. وفيما يلي مثالان على أغلب أنواع إعادة الترتيب شيوعاً، وهو الانزياح 1،2. وفي إعادة الترتيب هذه تنتقل الزمرة المهاجرة من ذرة إلى الذرة التي تجاورها مباشرة.



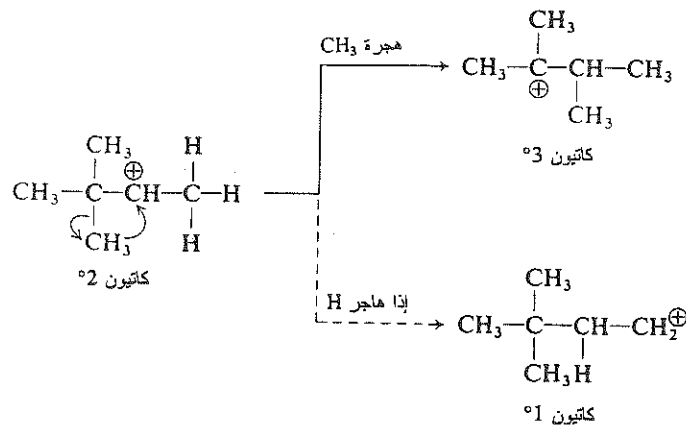
يمكن أن نعلل حدوث إعادة ترتيب في تفاعلات S_N1 بالأسلوب التالي: يتكون الكربوكاتيون من فقدان زمرة مغادرة من الركيزة. إذا استطاع انزياح 1،2 لهيدروجين أو ألكيل أن يكون كربوكاتيوناً أكثر استقراراً، عندئذ تحدث مثل إعادة الترتيب هذه. ويرتبط الكربوكاتيون الجديد مع النوكليوفيل مؤدياً إلى منتج الاستبدال. ففي حالة كاتيون نظامي البروبيل مثلاً، يؤدي انزياح هيدروجين إلى كاتيون إيزو البروبيل الأكثر استقراراً، بينما تؤدي هجرة زمرة متيل ببساطة إلى كاتيون نظامي بروبييل مختلف.



وفي حالة كاتيون إيزو البوتيل يؤدي انزياح هيدروجين إلى تشكل كاتيون ثالثي، وعليه فإنه يفضل على انزياح الميثيل الذي يؤدي إلى كاتيون ثانوي فقط.



ومن ناحية أخرى في حالة كاتيون 3،3-ثنائي ميثيل-2-البوتيل، يؤدي انزياح ميثيل إلى كاتيون ثالثي، وهذه هي إعادة الترتيب التي تحدث هنا.



يمكننا أن نتصور إعادة الترتيب بوصفها تفاعل حمض - أساس، داخل الجزيء، يأخذ فيه، كالمعتاد، الحمض الأقوى الأساس. والأساس هنا هو الزمرة المهاجرة مع الكرونيها (هيدريد أو ألكيل). ويتنافس في هذا حمضان من حموض لويس هما: ذرة الكربون الناقصة الالكترونات في الكربوكاتيونين المتغيرين. فمثلاً، في إعادة الترتيب نظامي بروبييل-إيزو بروبييل، تكون C-1 أكثر نقصاً بالالكترونات، وعليه فهي الحمض الأقوى، وترتبط في النهاية الأساس. وكما اختبرت حقيقة الكربوكاتيونات، فقد اختبرت كذلك حقيقة إعادة ترتيبها. لوحظ أن الكربوكاتيونات المحضرة تحت شروط الحموضة القوية لأولاه Olah والمدروسة بالطرائق الطيفية، تعاني إعادة ترتيب، وقد قيست سرع بعض إعادة الترتيب"، وقدرت قيم E_{act} . إذا أضيف الماء فإنه يرتبط مع الكاتيون المعاد ترتيبه، ويظهر بالموضع الجديد من الجزيء.

مرة أخرى هنا، نحن معنيون بالخطوات المفصلة للعملية المقترحة من أجل S_N1 ، وهذه المرة بوجود إعادة ترتيب. يتكون أولاً كربوكاتيون، بعدئذ يعاد ترتيبه إلى كاتيون جديد، وأخيراً يرتبط هذا الكاتيون الجديد مع النوكليوفيل.

مع معرفتنا المحدودة بالكربوكاتيون، فقد صادفنا اثنين من تفاعلاته. يمكن لكربوكاتيون أن:

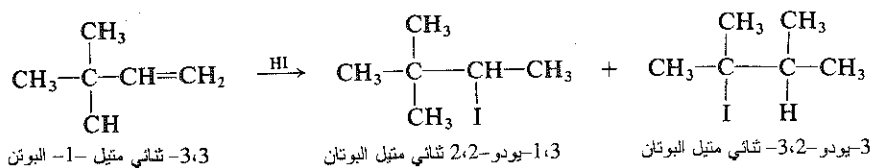
(أ) يرتبط مع نوكليوفيل.

(ب) يعاد ترتيبه إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً.

ستتمو هذه القائمة بسرعة.

في إعادة الترتيب، كما في كل تفاعل آخر للكربوكاتيون، تكسب ذرة الكربون المعوزة إلكترونياً شفعاً إلكترونياً، هذه المرة على حساب ذرة الكربون المجاورة التي تستطيع احتضان الشحنة الموجبة بشكل أفضل.

مسألة 8.5 عندما عولج الألكن 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن بيوديد الهيدروجين، حصلنا على مزيج من المنتجات:



ماذا يقترح عليك تكون المنتج الثاني؟ اقترح آلية ممكنة لهذا التفاعل، الذي هو مثال للإضافة الالكتروفيلية، والتفاعل الأكثر تمييزاً للألكينات. تأكد من إجابتك في الفقرتين 9.9 و 10.9.

سننظر في الفصل السابع إلى نوع آخر من التفاعل S_N1 ، ثم نتفحص العامل الذي يجعله ممكناً كلياً: المذيب.

أما الآن، فلنعد إلى حيث بدأنا، إلى التنافس بين S_N1 و S_N2 .

23.5 S_N2 مقابل S_N1 vs. S_N2

وصفنا فيما مضى آليتين للتبادل النوكليوفيلي: الآلية S_N2 ، والتي تتميز:

(أ) بحركية من المرتبة الثانية.

(ب) بانقلاب تام للفراغية الكيميائية

(ج) بغياب إعادة الترتيب

(د) بترتيب للتفاعلية هو $^\circ 1 < \text{CH}_3 < ^\circ 2 < ^\circ 3$

والآلية S_N1 التي تتميز:

(أ) بحركية من المرتبة الأولى

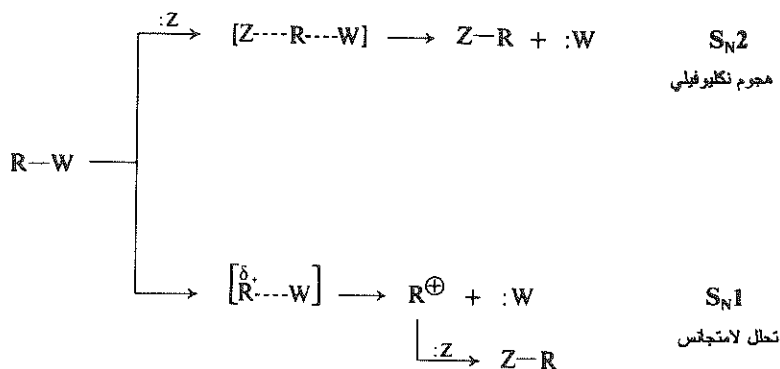
(ب) برسمة

(ج) بوجود إعادة ترتيب

(د) بترتيب للتفاعلية هو $CH_3W < ^\circ 1 < ^\circ 2 < ^\circ 3$

ناقشنا هاتين الآليتين منفصلتين عن بعضهما، ما عدا المناقشة المختصرة الواردة في الفقرة 11.5. ولنعد الآن إلى العلاقة بين الآليتين. فمن أجل ركيزة معينة وفي شروط معطاة، أي الآليتين سيتبعها التفاعل؟ وماذا نستطيع أن نفعل، إن أمكن، لتوجيه تفاعل نحو إحداهما أو نحو الأخرى؟

للإجابة عن هذه الأسئلة، لندرس فقط ما يمكن أن يحدث لجزيء الركيزة. يمكنه أن يعاني هجوماً نوكليوфильياً من الجهة الخلفية، أو أن يعاني تحللاً لامتجانساً مكوناً كربوكاتيوناً. والعملية التي تحدث بشكل أسرع، تعين الآلية المسيطرة. (تذكر أن التحلل اللامتجانس هو الخطوة الأولى والمعينة للسرعة وفق الآلية S_N1).



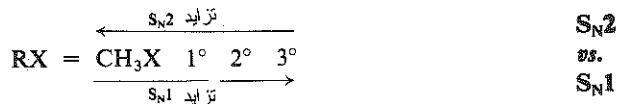
مرة أخرى، يجب علينا أن نعود إلى موضوع السرعة النسبية لتفاعلات متنافسة.

لنتفحص كل مكون من المنظومة التفاعلية، ثم لنر التأثير الذي يمارس على هذا التنافس بين الهجوم النوكليوфильي والتحلل اللامتجانس.

لنبدأ بالركيزة، المكونة من قسمين: زمرة الألكيل والزمرة المغادرة. وبالطبع، فإن طبيعة الزمرة المغادرة، أمر حيوي بالنسبة لحدوث الاستبدال، ومهما يكن نوع العملية التي تحدث، هجوماً نوكليوфильياً كانت أم تحللاً لامتجانساً، فإن الرابطة مع الزمرة المغادرة ستتكسر، وكلما كان كسر الرابطة أسرع، أي كلما كانت الزمرة المغادرة أكثر جودة، كلما كان التفاعل أسرع حدوثاً. وهكذا تسرع الزمرة الجيدة الرحيل، التفاعل وفق الآليتين كليهما وكما يحدث فعلاً، فهي تسرع الاثنتين بالدرجة نفسها. وبالمحصلة يكون لطبيعة الزمرة المغادرة تأثير صغير بما يخص أيّاً من الآليتين تكون مسيطرة S_N1 أو S_N2 .

وعلى العكس، فإن طبيعة زمرة الألكيل (R) في الركيزة، تمارس تأثيراً عميقاً على أي من الآليتين يجري وفقها التفاعل. يوجد في الزمرة (R) عاملان بنيويان فاعلان هما المنع الفراغي الذي يعين سهولة الهجوم من الجهة الخلفية، والقدرة على احتضان الشحنة الموجبة، التي تعين بدرجة كبيرة سهولة التحلل اللامتجانس. وكلما تقدمنا على طول

السلسلة CH_3 ، 1° ، 2° ، 3° ، تغدو الزمرة (R) بالتعريف أكثر تفرعاً. أي أن هنالك تزايداً في عدد المبادلات على الكربون، وهي مبادلات كبيرة الحجم ومناحة للالكترونات. يزداد المنع الفراغي، ويغدو الهجوم من الجهة الخلفية أكثر صعوبة، وعليه فهو يغدو أكثر بطأً. وتزداد في الوقت نفسه قابلية احتضان الشحنة الموجبة، وهكذا فإن التحلل اللامتجانس يغدو أكثر سهولة وبالتالي أكثر سرعة.



وبالنتيجة يكون لدينا النموذج الذي صادفناه قبلاً: استعداد المتيل والركائز الأولية لاتباع الآلية S_{N2} ، واستعداد الركائز الثالثية لاتباع الآلية S_{N1} . أما الركائز الثانوية فلديها ميل لسلوك متوسط، وهو مزيج من الآليتين، أو كما سنرى في الفصل السابع، ربما آلية تجمع خواص الآليتين S_{N1} و S_{N2} معاً.

وبالرغم من استعداد ركيزة معينة لاتباع آلية معينة، فإنه يقسى بإمكاننا التحكم بمسار التفاعل لدرجة محسوسة باختيار الشروط التحريية المناسبة. ولكي نرى كيف يتم هذا، علينا تفحص المكونات الأخرى للمنظومة التفاعلية. لنعد إذن إلى النوكليوفيل. إن الاختلاف الأساسي بين الآليتين S_{N1} و S_{N2} هو مسألة متى يشارك النوكليوفيل. إنه يشارك في الخطوة المعنية لسرعة S_{N2} ، ولكنه يشارك بعد الخطوة المعنية لسرعة S_{N1} . يؤدي هذا الفرق في التوقيت، مباشرة، إلى عاملين يساعدان في تعيين الآلية المتبعة، وهي تركيز النوكليوفيل وطبيعته. تتعلق سرعة التفاعل S_{N2} بتركيز النوكليوفيل، $[\text{:Z}]$ ، الذي هو، كما رأينا في الفقرة 12.5، من المرتبة الثانية.

$$S_{N2} \quad \text{السرعة} = [\text{RW}][\text{:Z}]k$$

بينما تكون سرعة التفاعل S_{N1} ، مستقلة عن تركيز النوكليوفيل $[\text{:Z}]$ ، وهو من المرتبة الأولى (الفرقة 15.5).

$$S_{N1} \quad \text{السرعة} = [\text{RW}]k$$

إذن فإن زيادة $[\text{:Z}]$ تسرع التفاعل من المرتبة الثانية، إلا أنها لا تؤثر في التفاعل S_{N1} ، فيزداد الجزء الخاص بالتفاعل S_{N2} . ويبطئ النقصان في $[\text{:Z}]$ التفاعل من المرتبة الثانية، إلا أنه لا يؤثر في التفاعل من المرتبة الأولى، فينقص الجزء الخاص بالتفاعل S_{N2} . وتكون المحصلة، إذا كانت الأمور الأخرى متساوية أن تركيز النوكليوفيل المرتفع يجعل التفاعل وفق S_{N2} مفضلاً، أما تركيز النوكليوفيل المنخفض فيجعل التفاعل S_{N1} مفضلاً.

مسألة 9.5 يتفاعل بروميد إيزو البروبيل مع شاردة الهيدروكسيد في الإيتانول 80% وفي الدرجة 55°س وفقاً للعلاقة الحركية التالية، حيث يعبر عن السرعة بالجزئيات في اللتر في ثانية:

$$\text{السرعة} = [\text{OH}^-][\text{RX}] \times 4.7 + [\text{RX}] \times 0.24 \times 10^{-5}$$

ما هي النسبة المئوية لبروميد إيزو البروبيل المتفاعلة وفق الآلية S_{N2} ، عندما يكون $[\text{OH}^-]$: (أ) 0.001 مولي، (ب) 0.01 مولي، (ج) 0.1 مولي، (د) 1.0 مولي، (هـ) 5.0 مولي؟

وبالطريقة نفسها تتعلق سرعة S_N2 بطبيعة النوكليوفيل: يهاجم النوكليوفيل الأقوى، الركيزة بسرعة أكبر. بينما تكون سرعة S_N1 مستقلة عن طبيعة النوكليوفيل، وعلى النوكليوفيل (سواء كان قوياً أو ضعيفاً) أن ينتظر حتى تكوّن الكربوكاتيون. وتكون المحصلة، إذا كانت الأمور الأخرى متساوية، أن يجعل النوكليوفيل القوي التفاعل S_N2 مفضلاً، بينما يجعل النوكليوفيل الضعيف التفاعل S_N1 مفضلاً.

لقد رأينا أيضاً لهذا التأثير في الفقرة (22.5). إذ تفاعل بروميد نيو بنتيل مع نوكليوفيل قوي مثل الإيتوكسيد مؤدياً إلى منتج غير معاد ترتيبه هو إيتيل نيو بنتيل الإيتير، ومن الواضح أن هذا التفاعل هو تفاعل S_N2 . إنه يتفاعل، أيضاً، مع نوكليوفيل ضعيف مثل الإيتانول مؤدياً إلى منتج إعادة ترتيب هو إيتيل ثالثي بنتيل الإيتير. ومن الواضح أن هذا التفاعل هو تفاعل S_N1 .

إلا أننا أهملنا المكون الثالث في المنظومة التفاعلية وهو المذيب، الذي يقدم السبيل الأفضل للتحكم بالتفاعل. سوف نتفحص دور المذيب، بالتفصيل، في الفصل السابع.

قلنا في بداية هذا الفصل أن التفاعل الكيميائي هو نيحة للتنافس، والتفاعل الذي يحدث، وأحياناً، عندما تخلط مجموعة معينة من المتفاعلات معاً، وفي ظل شروط معينة، هو التفاعل الذي يحدث أسرع. انصب اهتمامنا هنا على التنافس بين المسارات المختلفة للاستبدال النوكليوفيلي. أما في الفصل الثامن فسنجد أنه ما زال هنالك تنافس آخر بين الاستبدال النوكليوفيلي وبين تفاعل من نوع مختلف كلياً، هو الحذف. وقد اهتمنا في كل هذا، بالعوامل التي تجعل آلية واحدة أو نوعاً من التفاعلات مفضلة على الأخرى، واهتمنا كذلك بما نستطيع فعله للتحكم بحصيلة التفاعل.

24.5 تحليل هاليدات الألكيل Analysis of alkyl halides

تستجيب هاليدات الألكيل البسيطة إلى الاختبارات المميزة الشائعة بالأسلوب نفسه الذي تفعله الألكانات، إنها غير ذوابة في حمض الكبريت المركز والبارد، وهي خاملة تجاه البروم في رباعي كلوريد الكربون تجاه المحلول المائي للبرمنغانات، وتجاه بلاماء حمض الكروميك. ومع ذلك يمكن تمييزها مباشرة عن الألكانات بالتحليل الكيفي (الفقرة 27.2)، الذي يبين وجود الهالوجين.

ويمكن، في العديد من الحالات، تمييز الهالوجين دون استخدام الانصهار الصوديومي أو أكسدة شونيفر. يستخزن المركب غير المعروف بضع دقائق مع محلول كحولي لنترات الفضة (يذوب الكحول الكاشف الأيوني والمركب العضوي، كليهما) وبين الهالوجين بتكون راسب غير ذواب في حمض التريك الممدد.

تتبع التفاعلية تجاه نترات الفضة الكحولية، في أغلب تفاعلات الهاليدات العضوية - الترتيب $RI < RBr < RCl$. وتتناقض التفاعلية من أجل ذرة هالوجين معينة وفق الترتيب $^3 < ^2 < ^1$ وهو الترتيب النموذجي لتكوّن الكربوكاتيون. وسنرى أن هاليدات الألكيل (الفقرة 13.11)، وهاليدات البنزليك (الفقرة 18.16) ذات تفاعلية عالية. تقترح شواهد أخرى (الكيمياء الفراغية وإعادة الترتيب) أن هذا التفاعل هو من نوع S_N1 . يعتقد أن أيون الفضة يسرع التفاعل بسحب الهالوجين بعيداً عن زمرة الألكيل:



(لا تتفاعل هاليدات الفينيل وهاليدات الأريل هكذا، الفقرتان 16.11 و 5.26).

وكما أشير سابقاً (الفقرة 3.5) تعاني هاليدات الألكيل المستبدلة، التفاعلات المميزة لزمرة الوظيفة الأخرى.

(سيناقش تحليل هاليدات الألكيل بالطرائق الطيفية في الفصل السابع عشر).

مسائل

1. أعط الصيغة البنوية لما يلي:

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (أ) 1-برومو-2،2-ثنائي متيل البروبان | (د) 2،2-ثنائي كلورو البروبان |
| (ب) 2-كلورو-3،2-ثنائي متيل البنتان | (هـ) 2،1-ثنائي كلورو-3-متيل البوتان |
| (ج) 1-برومو-3-متيل الهكسان | (و) 3-برومو-4،2-ثنائي متيل البنتان |

2. ارسم الصيغ البنوية ثم أعط الاسم الموافق، حسب IUPAC، لما يلي:

- | | |
|--------------------------|---------------------------------|
| (أ) $(CH_3)_2CHCH_2I$ | (ج) $CH_3CHBrC(CH_3)_2CH_2CH_3$ |
| (ب) $(CH_3)_2CHCHClCH_3$ | (د) $(CH_3)_2CClCBr(CH_3)_2$ |

3. أعط بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من تفاعل (إن وجد) بروميد نظامي البوتيل مع:

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| (أ) محلول مائي لـ NaOH | (و) المنتج من $D_2O +$ (هـ) |
| (ب) H_2SO_4 المركز والبارد | (ز) محلول ممدد ومعتدل لـ $KMnO_4$ |
| (ج) H^+ ، Zn | (ح) NaI في الأسيتون |
| (د) Li ثم CuI ثم بروميد الإيتيل | (ط) Br_2 في CCl_4 |
| (هـ) الإيتير، Mg | |

4. ارجع، عندما تقتضي الضرورة، إلى خلاصة تفاعلات هاليدات الألكيل في الفقرة 7.5، وأعط بنى المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من تفاعل بروميد نظامي البوتيل مع:

- | | |
|------------------|------------------|
| (أ) NH_3 | (د) $NaOC_2H_5$ |
| (ب) $C_6H_5NH_2$ | (هـ) CH_3COOAg |
| (ج) NaCN | (و) $NaSCH_3$ |

5. ارجع، إذا اقتضت الضرورة إلى خلاصة تفاعلات هاليدات الألكيل في الفقرة 7.5، وأعط الكواشف العضوية أو اللاعضوية، اللازمة لتحويل بروميد نظامي البوتيل إلى:

- | |
|--|
| (أ) يوديد نظامي البوتيل |
| (ب) كلوريد نظامي البوتيل |
| (ج) نظامي بوتيل متيل الإيتير $(CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3)$ |
| (د) غول نظامي البوتيل |
| (هـ) البنتانتريل $(CH_3CH_2CH_2CH_2CN)$ |
| (و) نظامي بوتيل الأمين $(CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2)$ |
| (ز) بروميد نظامي بوتيل المغنزيوم |
| (ح) ثنائي نظامي بوتيل الليثيوم والنحاس |

6. رتب المركبات في كل مجموعة حسب التفاعلية تجاه الاستبدال S_N2 :

(أ) 2-برومو-2-متيل البوتان، 1-برومو البنتان، 2-برومو البنتان

(ب) 1-برومو-3-متيل البوتان، 2-برومو-2-متيل البوتان، 3-برومو-2-متيل البوتان

(ج) 1-برومو البوتان، 1-برومو-2،2-ثنائي متيل البروبان، 1-برومو-2-متيل البوتان، 1-برومو-3-متيل البوتان

7. رتب المركبات في كل مجموعة حسب التفاعلية تجاه الاستبدال S_N1 :

(أ) مركبات المسألة 6 (أ)

(ب) مركبات المسألة 6 (ب)

8. خذ، على سبيل المثال، التفاعل بين هاليد ألكيل و NaOH في مزيج من الماء والإيثانول. نظم جدولاً بعمودين

أحدهما خاص بـ S_N2 وآخر خاص بـ S_N1 ، وقارن في الجدول الآليتين، من حيث:

(أ) الكيمياء الفراغية

(ب) المرتبة الحركية

(ج) حدوث إعادة ترتيب

(د) السرعة النسبية من أجل $tert-C_4H_9X$ ، $ios-C_3H_7X$ ، C_2H_5X ، CH_3X

(هـ) السرعة النسبية من أجل RI، RBr، RCl

(و) تأثير ازدياد درجة الحرارة في السرعة.

(ز) تأثير مضاعفة [RX] في السرعة

(ح) تأثير مضاعفة $[OH^-]$ في السرعة

9. عندما يُحل هاليد هيدروجين جاف (HX) في كحول (ROH)، فإن المحلول الناتج ينقل التيار الكهربائي.

وبالتسخين يتكوّن هاليد ألكيل (RX). تسرّع إضافة حمض الكبريت تكوّن هاليد الألكيل (RX).

تحدث إعادة ترتيب من النموذج ذاته الموجود في الفقرة 22.5، ما عدا، من أجل أغلب الأغوال الأولية. يكون ترتيب

تفاعلية الكحولات تجاه (HX)، هو $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ < CH_3$.

(أ) اقترح آلية أو آليات لهذا التفاعل، موضحاً كيفية تحليل جميع الحقائق. (ب) يتفاعل الكحول $(ClCH_2CHOHCH_3)$

على الرغم من أنه ثانوي ببطء بالسرعة التي يتفاعل بها كحول أولي تقريباً. كيف تفسر هذا؟

10. لدينا سائل يغلي في الدرجة 39 – 41°س ولا ينحل في الماء أو الحموض أو الأسس الممددة، أو في حمض

الكبريت المركز. ولا يتفاعل مع Br_2 في CCl_4 أو مع محلول $KMnO_4$ الممدد. أخضع للانصهار الصوديومي، ثم

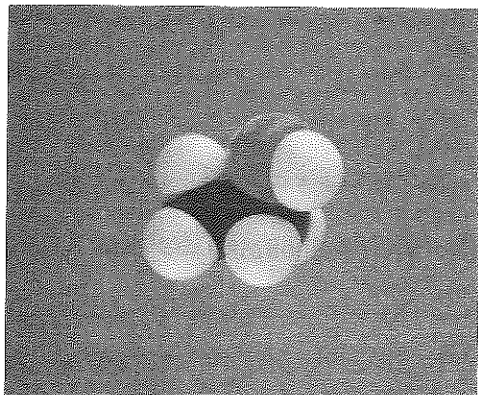
رشح المحلول الناتج، وحمّض بحمض النتريك، ثم غُلي. أعطت إضافة $AgNO_3$ راسباً.

(أ) استناداً إلى الجدول 1.5، ما هو المركب أو المركبات التي يمكن أن يكونها هذا السائل؟ (ب) أضيفت بضع

ملييلترات من CCl_4 إلى قسم من المحلول المحمّض من الانصهار، ثم جرى خض المزيج مع ماء الكلور، فظهر لون

بنفسجي في طور CCl_4 . أي مركب أو مركبات من (أ) ما زالت محتملة؟ (ج) كيف تستجيب كل من الاحتمالات

الأخرى في (ب)؟



Alcohols and Ethers

الكحولات والإيترات

1.6 مقدمة Introduction

إذا سمح لك بصفتك كيميائياً عضوياً، باختيار عشرة مركبات أليفاتية تترك معها على شاطئ جزيرة مهجورة، فإنك سوف تختار بشكل أكيد الكحولات، فمنها تستطيع تقريباً صنع جميع الأنواع الأخرى من المركبات الأليفاتية: مثل هاليدات الألكيل والألكينات والإيترات والألدهيدات والكيونات والحموض والإسترات وعدد من المركبات الأخرى. وتستطيع من هاليدات الألكيل صنع كواشف غرينيار وتحصل على كحولات أكثر تعقيداً من التفاعل بين تلك الكواشف والألدهيدات والكيونات وتستمر على هذا المنوال. ولا يقتصر استعمال الكحولات، في جزيرتك المهجورة، على أنها مواد أولية فقط بل تستخدمها، في أغلب الأحيان، كمذيبات تجري التفاعلات فيها وتعيد بلورة المنتجات منها. وفي النهاية وبعد يوم طويل من العمل في المختبر تستطيع أن تنشط نفسك بالتدليك بالكحول (الإيزوبروبيلي) الذي يزيل عنك الإنهاك ولربما إسترخيت بعد شربة باردة من الكحول (الإتيلي).

لا نستطيع المضي بعيداً جداً في دراسة الكيمياء العضوية، من أي نوع تقريباً، من غير أخذ الكحولات بالحسبان. سنعالج في هذا الفصل موضوع الكحولات معالجة تصنيفية ونحاول فهم الخواص المسؤولة عن السلوك الكيميائي لها. وستفحص حموضتها وأساسيتها أي تلك الخواص التي تكون متضمنة في أي شيء تفعله الكحولات تقريباً. سنرى كيف تسهم الكحولات في الاستبدال النوكليوفيلي سواء كانت ركائز أو نوكليوفيلات. وستتعلم، في هذا السياق، شيئاً عن التأثير التحفيزي الأكثر أهمية - وبساطة - والمعروف بالنسبة للكيميائي العضوي: أي التأثير الذي يلعب دوراً رئيساً في كيمياء المركبات مهما كان نوعها سواء جرت في أنبوب الاختبار أو في الكائن الحي. سنبدأ دراستنا للكحولات بصفحتها نقطة البداية في الاصطناع العضوي: كيف تتحول إلى هاليدات الألكيل والمركبات الأخرى التي تخضع للاستبدال النوكليوفيلي - وذلك الاستبدال الذي يسمح لنا بإدخال عدد كبير من الزمر الوظيفية إلى الجزيء. سنرى كيف أن الكحولات تعطينا مدخلاً إلى مركبات الأكسجين ذات حالات الأكسدة الأعلى: الألدهيدات والكيونات والحموض الكربوكسيلية.

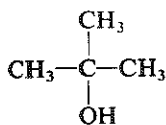
سنأخذ بعد ذلك الإيترات، بصفحتها طائفة من المركبات المرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالكحولات. وسنرى في كيمياء الإيترات تطبيقات ما تعلمناه حتى الآن. سوف نأخذ في الحسبان طريقتين لصنع الإيترات - تشتتلان على استبدال نوكلوفيلي - ولكن بطريقتين مختلفتين كلياً. سندرس تفاعلات الإيترات ونجد هنا أيضاً استبدالاً نوكلوفيلياً. سنتعامل في كل ما ذكرناه مع الكحولات وكيميائها المتنوعة والغنية.

2.6 بنية الكحولات Structure of alcohols

الكحولات مركبات لها الصيغة العامة ROH، حيث R أي زمرة ألكيلية أو ألكيلية مستبدلة. وقد تكون الزمرة أولية أو ثانوية أو ثالثة؛ وقد تكون الكحولات مفتوحة السلسلة أو حلقيّة؛ وقد تحتوي على ذرة هالوجين أو هيدروكسيلات إضافية أو واحدة من عدة زممر غير شائعة بالنسبة لنا؛ على سبيل المثال رابطة ثنائية أو حلقة عطرية. نذكر على سبيل المثال:



كحول

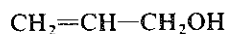


2-مethyl-2-البروبانول

كحول ثالثي البوتيل

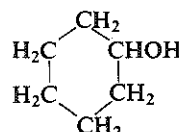


الكحول البنزيلي

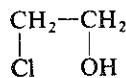


2-بروبين-1-ول

كحول الأليل

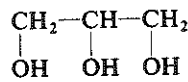


حلقي الهكسانول



2-كلورو الإيتانول

كلورو هيدرين الإيتانول



1,2,3-البروبان تريول

الجليسرول

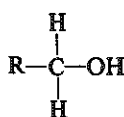
تحتوي جميع الكحولات على الزمرة الهيدروكسيلية (OH-) التي تعين بوصفها زمرة وظيفية، الخواص المميزة لهذه الطائفة.

وقد تؤثر الاختلافات في بنية الزمرة R في سرعة خضوع الكحولات إلى تفاعلات معينة، وقد تؤثر في بعض الحالات، في نوع التفاعل أيضاً.

(لا تعد المركبات التي تكون الزمرة الهيدروكسيلية فيها مرتبطة إلى حلقة عطرية كحولات؛ إنها فينولات وتختلف اختلافاً بارزاً عن الكحولات ولذا فإننا سوف نببحثها في فصل منفصل).

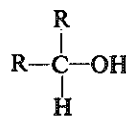
3.6 تصنيف الكحولات Classification of alcohols

تصنف الكحولات إلى أولية أو ثانوية أو ثالثة وفقاً لنوع الكربون الذي يحمل الزمرة OH-:



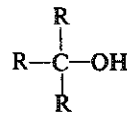
أولي

(°1)



ثانوي

(°2)



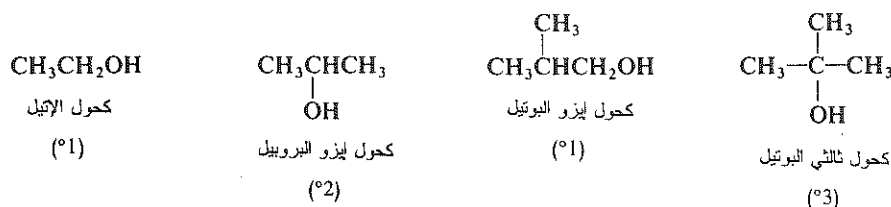
ثالثي

(°3)

يأخذ أحد التفاعلات، الأكسدة، الذي يتعلق مباشرة بالهيدروجين المرتبط إلى الكربون الحامل للزمرة -OH مساراً مختلفاً اختلافاً كلياً من أجل كل صنف من أصناف الكحولات. وتختلف كحولات الأصناف المختلفة، عادة، فقط في سرعة أو آلية التفاعل وبطريقة تتلاءم مع بناها. فقد تؤثر متبادلات معينة في التفاعلية بطريقة تجعل كحولاً من أحد الأصناف يشبه أفراداً من صنف مختلف.

4.6 تسمية الكحولات Nomenclatures of alcohols

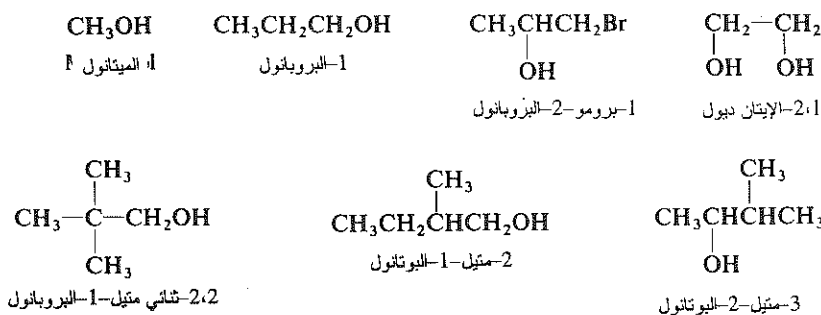
تسمى الكحولات وفقاً لنظامين رئيسيين فمن أجل الكحولات الأيسر تستخدم، في أغلب الأحيان، الأسماء الشائعة، ويتألف الاسم الشائع، ببساطة، من اسم الزمرة الألكيلية مسبقاً بكلمة كحول. نذكر على سبيل المثال:



لكن النظام الأكثر براعة هو، طبعاً، نظام الـ IUPAC. وفيما يلي قواعد هذا النظام:

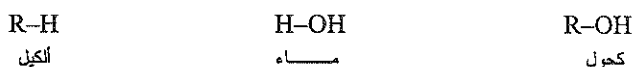
- اختر السلسلة الكربونية الأطول التي تحتوي على الزمرة -OH واتخذها البنية الأم؛ ثم احتسب المركب مشتقاً من هذه البنية باستبدال الزمر المختلفة بالهيدروجين. وتكون البنية الأم إيثانول أو بروبانول أو بوتانول أو الخ. حسب عدد ذرات الكربون؛ وقد اشتق كل اسم بإضافة المقطع -ول لاسم الألكان المقابل.
- أشر برقم إلى موضع الزمرة -OH في السلسلة الأم، مستخدماً، على وجه العموم، أخفض رقم ممكن لهذا الغرض.

3. أشر بأرقام إلى مواضع الزمر الأخرى المرتبطة إلى السلسلة الأم.



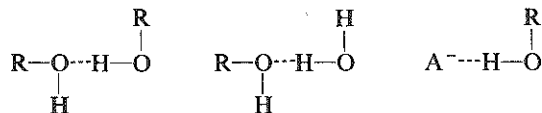
5.6 الخواص الفيزيائية للكحولات physical properties of alcohols

يمكن فهم الخواص الفيزيائية للكحولات بشكل أفضل إذا أدركنا الحقيقة التالية: يعد الكحول، بنيوياً، مؤلفاً من ألكان وماء. فهو يشبه الألكان باحتوائه على زمرة ألكيلية ويشبه الماء باحتوائه على زمرة هيدروكسيلية.



والزمرة -OH، من بين هاتين الزمرتين، هي التي تعطي الكحول خواصه الفيزيائية المميزة، كما تغير الزمرة الألكيلية، حسب حجمها، هذه الخواص.

وتكون الزمرة الهيدروكسيلية قطبية إلى حد بعيد، والأهم من ذلك أنها تحتوي على هيدروجين مرتبط بعنصر الأكسجين العالي الكهرسلبية. ويكون الكحول قادراً على الربط الهيدروجيني عبر الزمرة الهيدروكسيلية: الربط الهيدروجيني إلى مثيلاته من جزيئات الكحول (الفقرة 20.1) أو إلى جزيئات معتدلة أخرى أو أيونات، كما سنرى في الفصل 7. وتظهر الخواص الفيزيائية (الجدول 1.6) بعض تأثيرات هذا الربط الهيدروجيني.



دعونا ننظر أولاً إلى نقط الغليان. فالعوامل التي تحدد نقطة الغليان في حالة الهيدروكربونات هي، على ما يبدو، بشكل رئيس الوزن الجزيئي وشكل الجزيء: وهذا الأمر متوقع من جزيئات تتماسك مع بعضها، بشكل رئيسي، بقوى فاندرالس. وتظهر الكحولات أيضاً ازدياداً في نقطة الغليان بازدياد عدد ذرات الكربون ونقصاناً فيها بازدياد التفرع. ولكن الشيء غير العادي بالنسبة للكحولات هو أنها تغلي عند درجة حرارة عالية كثيراً. تغلي، كما يظهر الجدول 2.6، عند درجة أعلى كثيراً من الهيدروكربونات التي تمتلك الوزن الجزيئي نفسه وأعلى حتى من العديد من المركبات الأخرى ذات القطبية الكبيرة. كيف نعلل هذا الأمر؟

والجواب، طبعاً، هو أن الكحولات مثل الماء سوائل مترابطة (الفقرة 20.1). وتعزى نقاط غليانها المرتفعة ارتفاعاً غير عادي إلى الطاقة الكبيرة اللازمة لكسر الروابط الهيدروجينية التي تثبت الجزيئات بعضها مع بعض. وعلى الرغم من أن الإيثرات والألدهيدات تحتوي على أكسجين فإنها تحتوي على هيدروجين مرتبط إلى كربون فقط؛ ولا تكون هذه الهيدروجينات موجبة بشكل كافٍ لترتبط ارتباطاً ملموساً مع الأكسجين.

لقد لعبت مطيافية تحت الأحمر (الفقرة 4.17) دوراً رئيساً في دراسة الربط الهيدروجيني. ففي محلول محدد في مذيب غير قطبي مثل رباعي كلوريد الكربون (أو في الطور الغازي) حيث يكون الترابط بين الجزيئات في حالته الدنيا، يظهر الإيتانول، على سبيل المثال حزمة امتطاط O-H عند 3640 سم⁻¹. وعندما يزداد تركيز الإيتانول، تتبدل هذه الحزمة إلى حزمة عريضة تظهر عند 3350 سم⁻¹. فربط الهيدروجين إلى أكسجين آخر يضعف الرابطة O-H ويخفض الطاقة ومن ثم تواتر الاهتزاز.

يعكس سلوك الكحولات، كمادة مذابة، قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية أيضاً. وفي تضاد حاد مع الهيدروكربونات تكون الكحولات الأخفض قابلة للامتزاج مع الماء. وبما أن جزيئات الكحول تتماسك مع بعضها بالنوع نفسه من القوى بين الجزيئات كما في الماء، فإنه يمكن أن يحدث امتزاج بين النوعين من الجزيئات: وتأتي الطاقة اللازمة لكسر الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين من الماء أو جزيئين من الكحول من تشكيل رابطة هيدروجينية بين جزيء ماء وجزيء كحول.

ويكون هذا الأمر صحيحاً فقط في حالة الكحولات الأخفض، حيث تولف الزمرة OH- جزءاً ضخماً من الجزيء.

الجدول 1.6 : الكحولات

الذوبانية H ₂ O غ/100 غ	الكثافة النسبية في 20°س	ن. غ °س	ن. ا. °س	الصيغة	الاسم
∞	0.793	64.5	97-	CH ₃ OH	متيل
∞	0.789	78.3	115-	CH ₃ CH ₂ OH	إثيل
∞	0.804	97	126-	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	نظامي البروبيل
7.9	0.810	118	90-	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	نظامي البوتيل
2.3	0.817	138	78.5-	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	نظامي البنتيل
0.6	0.819	156.5	52-	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	نظامي الهكسيل
0.2	0.822	176	34-	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	نظامي الهيثيل
0.05	0.825	195	15-	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	نظامي الأوكتيل
-	0.829	228	6	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	نظامي الديسيل
-	-	-	24	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH	نظامي الدوديسيل
-	-	-	38	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ OH	نظامي التتراديسيل
-	-	-	49	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	نظامي الهكساديسيل
-	-	-	58.5	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₂ OH	نظامي الأوكتاديسيل
∞	0.789	82.5	86-	CH ₃ CHOHCH ₃	إيزوبروبيل
10.0	0.802	108	108-	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	إيزوبوتيل
12.5	0.806	99.5	114-	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	ثانوي البوتيل
∞	0.789	83	25.5	(CH ₃) ₃ COH	ثالثي البوتيل
2	0.813	132	117-	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ OH	إيزوبنتيل
3.6	0.816	128	-	(-)-CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH	أميل - فعال
12.5	0.809	102	12-	CH ₃ CH ₂ C(OH)(CH ₃) ₂	ثالثي البنتيل
-	0.949	140	-	cyclo-C ₅ H ₉ OH	حلقي بنتانول
-	0.962	161.5	24	cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	حلقي هكسانول
∞	0.855	97	129-	CH ₂ =CHCH ₂ OH	أليل
16.6	0.853	118	-	CH ₃ CH=CHCH ₂ OH	كروتييل
-	-	97	-	CH ₂ =CHCHOHCH ₃	متيل فينيل الميثانول
4	1.046	205	15-	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	بنزيل
-	1.013	205	-	C ₆ H ₅ CHOHCH ₃	α-فينيل الإثيل
1.6	1.02	221	27-	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	β-فينيل الإثيل
0.05	-	298	69	(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	ثنائي فينيل الميثانول
-	-	-	162.5	(C ₆ H ₅) ₃ COH	ثلاثي فينيل الميثانول
-	-	257.5	33	C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH	سيناميل
-	1.113	197	16-	CH ₂ OHCH ₂ OH	2،1-إيثان ديول
-	1.040	187	-	CH ₃ CHOHCH ₂ OH	2،1-بروبان ديول
-	1.060	215	-	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	3،1-بروبان ديول
-	1.261	290	18	HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	غليسول
6	-	-	260	C(CH ₂ OH) ₄	بنتا إيثيرول

الجدول 2.6 : البنية ونقطة الغليان

الاسم	البنية	الوزن الجزيئي	عزم ثنائية القطب D	ن.غ. مس
نظامي بنتان	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	0	36
ثنائي إيثيل الإيتر	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	74	1.18	35
كلوريد نظامي البروبيل	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	79	2.10	47
نظامي بوتير ألدهيد	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	2.72	76
كحول نظامي البوتيل	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	1.63	118

وعندما تصبح الزمرة الألكيلية الشبيهة بالألكان أضخم فإن قابلية الذوبان في الماء تقل. ويعد من الناحية العملية، أن الحد الفاصل بين الذوبان واللاذوبان في الماء هو عند أربع أو خمس ذرات كربون للكحولات الأولية العادية. (وسوف نعود إلى هذه النقطة في الفقرة 3.7).

تقدم الكحولات المتعددة الهيدروكسي أكثر من موقع واحد، في الجزيء، للربط الهيدروجيني، وتعكس خواصها هذا الأمر. يغلي أبسط ديول، 1،2-إيثان ديول (إيثيلين غليكول) عند 197°س. وتكون الديولات الأخفض قادرة على الامتزاج مع الماء، كما تظهر الكحولات المحتوية على سبع ذرات كربونية قدرة ملموسة على الذوبان في الماء. (يعزى استخدام الإيثيلين غليكول كمضاد تجمد - البريستون على سبيل المثال - إلى نقطة غليانه العالية ونقطة تجمده المنخفضة وذوبانيته العالية في الماء).

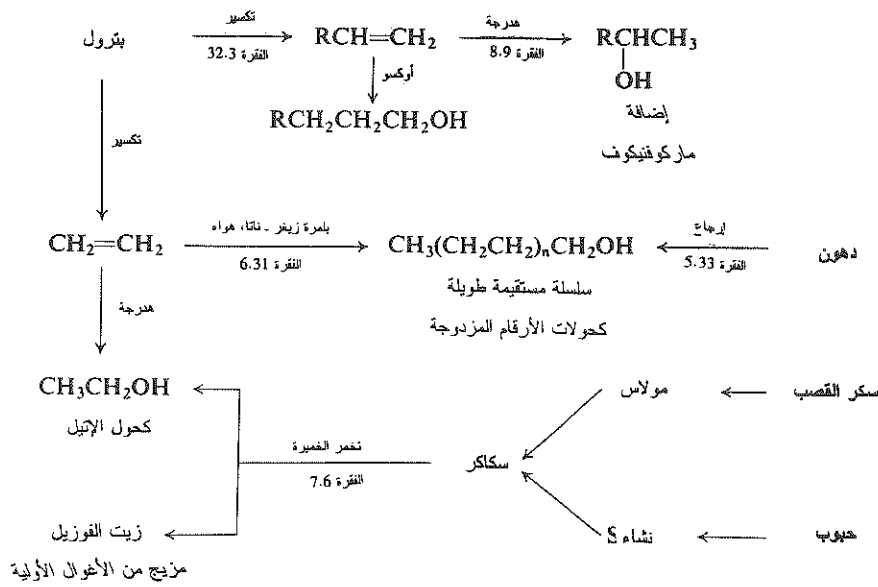
(سوف نناقش سلوك الكحولات كمذيبات في المقطعين 3.7 و4.7).

مسألة 1.6 يعد جزيء السكريد الثنائي، السكروز، $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ، ضخماً (هو سكر المائدة العادي) ولكنه يكون شديد الذوبان في الماء. ماذا يمكن أن تقول عن بنيته؟ (تحقق من إجابتك في الفقرة 5.35).

مسألة 2.6 كيف تعلق حقيقة أن ثنائي إيثيل الإيتر يمتلك نفس ذوبانية كحول نظامي البوتيل (8 غ في كل 100 غ ماء) في الماء، على الرغم من أن نقطة غليان ثنائي إيثيل الإيتر أخفض كثيراً من نقطة غليان كحول نظامي البوتيل؟

6.6 المصدر الصناعي للكحولات Industrial source of alcohols

كي تكون الكحولات على هذه الدرجة من الأهمية كمواد أولية في الكيمياء الأليفاتية، لا ينبغي أن تكون بارعة فقط في تفاعلاتها بل ينبغي أن تكون أيضاً متاحة بكميات ضخمة وبأسعار منخفضة. وثمة ثلاث طرائق أساسية للحصول على الكحولات البسيطة التي تعد العمود الفقري للاصطناع العضوي الأليفاتي وهي طرائق يمكن أن تستخدم جميع مصادرها من المواد الأولية العضوية البترول والغاز الطبيعي والفحم والكتلة الحيوية. هذه الطرائق هي: (أ) إماهة الألكانات المستحصلة من تكسير البترول؛ و(ب) من الألكانات وأحادي أكسيد الكربون والهيدروجين بعملية أو كسو؛ و(ج) بتخمير الكربوهيدرات. وثمة طرائق أخرى غير هذه الطرائق الثلاثة لكنها محدودة التطبيق (انظر الشكل 1.6). يصنع الميثانول، على سبيل المثال، بالهدرجة الحفزية لأحادي أكسيد الكربون؛ ويستحصل مزيج الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون اللازم من التفاعل في درجات الحرارة العالية بين الماء وكل من الميثان أو الألكانات الأعلى أو الفحم.



الشكل 1.6 المصادر الصناعية للكحولات

سوف نناقش معظم هذه الطرائق فيما بعد. لكن دعونا ندرس الآن واحدة منها مهمة في هذه الأيام ومن المؤكد تقريباً أن أهميتها ستكون أكبر في العقود القادمة.

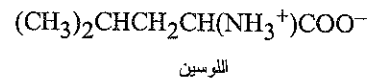
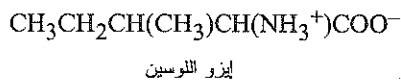
7.6 تخمر الكربوهيدرات Fermentation of carbohydrates

ما يزال تخمر السكاكر بالخمائر، العملية الكيميائية الاصطناعية الأقدم التي استخدمها الإنسان، على درجة كبيرة من الأهمية لتحضير الإيثانول وكحولات معينة أخرى. ويحصل على السكاكر من مجموعة من المصادر، من مولاس سكر القصب في معظم الأحيان، أو من النشاء المستحصل من الحبوب المختلفة؛ وقد أعطي اسم «كحول الحبوب» للإيثانول، لهذا السبب.

عندما يستخدم النشاء مادة أولية، تستحصل إضافة إلى الإيثانول، كمية صغيرة من الزيت الكحولي (سائل كحولي أدنى منزلة) وهو مزيج من الكحولات الأولية: معظمها كحول إيزو البنتيل مع كميات أصغر من كحول نظامي البروبيل وكحول إيزو البوتيل و2-ميتيل-1-بوتانول وهو يعرف بكحول الأميل الفعال (أميل = بنتيل).

سوف يحدث في المستقبل، بدون شك، انزياح نحو الكربوهيدرات كمصدر كربون لنا: كربون من أجل الكيماويات العضوية وكربون على شكل وقود. وبهذا الانزياح سيكون لعمليات التخمر أهمية أكبر فأكبر.

مسألة 3.6 يتشكل كحولا إيزو البنتيل والأميل الفعال بالتحول الأنزيمي للحمضين الأمينيين اللوسين وإيزو اللوسين اللذين يأتيان من حلمهة المادة البروتينية في النشاء.



(أ) أي حمض أميني يعطي أياً من الكحولين؟ (ب) على الرغم من أن كلا الحمضين الأمينيين يكون فعالاً ضوئياً وأن عمليات التحول متماثلة فإن واحداً فقط يعطي كحولاً ذا فعالية ضوئية. لماذا الأمر كذلك؟

8.6 الوقود من الكربوهيدرات. التوازن ثنائي أكسيد الكربون

Fuel from carbohydrates. Carbon dioxide balance

يوجد في البترول مخزون وقود يمكن أن نستمد منه الطاقة - ما دام موجوداً. نحن نحرقه ونستخدم الحرارة المنتجة إما مباشرة لتدفئة أنفسنا أو لتحويلها إلى أشكال أخرى من الطاقة: طاقة ميكانيكية لتحريك الأشياء من حولنا؛ أو طاقة كهربائية التي تتحول هي نفسها - في مكان أكثر ملاءمة من المكان الذي حدث فيه الاحتراق الأصلي - إلى ضوء أو طاقة ميكانيكية أو تتحول ثانية إلى حرارة.

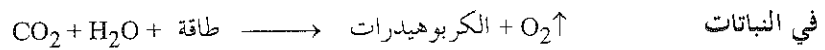
نواجه عند استخدام البترول وقوداً مشكلتين. الأولى هي وجود كميات محدودة من هذا الوقود المستحاثي الذي يستخدم استخداماً متسارعاً. والثانية أنه يعطي، عندما نحرقه، ثنائي أكسيد الكربون الذي، كما رأينا (الفقرة 31.3)، يكون الأكثر وفرة في «غازات الدفيئة الزجاجية» والذي يندثر الأرض بارتفاع مطرد في درجة الحرارة.

ولكن ثمة بديل للبترول بوصفه مصدراً لكثير من الوقود المستخدم: هو الكربوهيدرات. فقد وجد أن الإيثانول المستحصل من التخمر يصلح بشكل رائع للاستخدام في وسائل النقل - وقوداً لملء خزانات سياراتنا وشاحناتنا وقطاراتنا. فوقود وسائل النقل يستهلك، في الوقت الحاضر، أكثر من نصف البترول المستخدم في الولايات المتحدة وينتج أكثر من ربع ثنائي أكسيد الكربون المنبعث من الوقود المستحاثي في ذلك البلد.

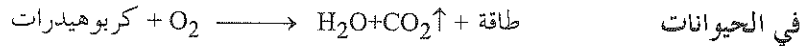
تمتاز الكربوهيدرات بميزتين عظيمتين عن البترول، عند استعمالها مصدراً للوقود. الميزة الأولى هي أن إمدادات الكربوهيدرات ليست محدودة بحيث نستنزفها باطراد؛ بل أنها تعوض باستمرار بإنماء النباتات. وقد تبين أن حاجتنا من وقود وسائل النقل يمكن أن تلبى كلياً من الإيثانول المنتج من تخمر السيلولوز: السيلولوز الذي يمكن جمعه من الخشب والحشائش، التي تنمو على حواف أراضي المحاصيل، ومن الفضلات المحلية.

والميزة الثانية للكربوهيدرات هي في إنتاج ثنائي أكسيد الكربون. فاحتراق الإيثانول يعطي، مثل احتراق البترول، ثنائي أكسيد الكربون - لكن ثمة فرق بينهما. ولكي نتبين هذا الفرق دعونا ننظر في كيفية تشكل الكربوهيدرات.

يتحد ثنائي أكسيد الكربون والماء في أوراق النباتات ويشكلان كربوهيدرات: سكر الغلوكوز. هذه هي عملية الاصطناع الضوئي التي تتطلب وجود الكلوروفيل حفازاً والطاقة على شكل ضوء. وتتوافر الطاقة من الشمس، طبعاً. تتحد، بعد ذلك، آلاف من جزيئات الغلوكوز لتشكيل أحد نوعين من جزيئات الكربوهيدرات السيلولوز الذي يؤلف هيكل النبات؛ والنشاء الذي يخترن في البذور. (وكما سنرى في الفصل 35، يكون الفرق بين هذين النوعين من الجزيئات كيميائياً فراغياً).



ليست الطاقة التي يمكن الحصول عليها من الكربوهيدرات جديدة علينا؛ بل إنها في الواقع جزء صميمي من حياتنا. فأنواع الكربوهيدرات هي احتياطي الغذاء الذي تحصل منه أجسامنا على الطاقة اللازمة للحفاظ على الدفء والحركة وبناء أنسجة جديدة. (نحن نأكل الحيوانات أيضاً، لكن السلسلة تعود في النهاية إلى كربوهيدرات - الأكل). وعندما يأكل الحيوان النشاء - وفي بعض الحالات السيلولوز أيضاً - يتكسر إلى وحدات غلوكوزية أصلية. ويتحول بعض الغلوكوز إلى دهون وبروتينات. لكن معظمه يتأكسد ويعطي، في النهاية، ثنائي أكسيد الكربون وماء وتحرر الطاقة التي قدمها، في الأصل، ضوء الشمس.



إذا تمة توازن مدهش في هذه العلاقة بين النباتات والحيوانات - توازن سمح باستمرار الحياة على هذا الكوكب مئات الملايين من السنين. تعطي النباتات الأكسجين اللازم لتنفس الحيوانات؛ وتمتص النباتات ثنائي أكسيد الكربون المنتج، من الحيوانات، بنتيجة الأكسدة فعند أكسدة الكربوهيدرات يتوازن ثنائي أكسيد الكربون المنتج تماماً مع ثنائي أكسيد الكربون الذي يستهلكه النبات في صنع الكربوهيدرات. ويبقى هذا التوازن قائماً ما دامت الأكسدة تحدث. وكما في استقلاب الغلوكوز في الجسم، لا يسبب احتراق كحول التخمر في الآلة ازدياداً في ثنائي أكسيد الكربون في الجو.

يكون الأمر مغايراً لذلك عند احتراق البترول. صحيح أن أنواع الوقود المستحاثي اشتقت في زمن ما، من أنواع الكربوهيدرات أيضاً. لكن ثنائي أكسيد الكربون المنتج لا يتوازن مع ثنائي أكسيد الكربون المستهلك؛ فالإستهلاك قد حدث منذ فترة طويلة جداً وامتد على ملايين السنين. ولا ينبغي أن نستغرب أن احتراق كل ذلك البترول خلال قرن من الزمن أو زد عليه قليلاً، قد قلب توازن ثنائي أكسيد الكربون على كوكبنا. إن استخدام وقود الكربوهيدرات هو خطوة نحو أن يقوم المجتمع بفعل ما تفعله أجسامنا: أي أخذ الطاقة من الشمس بإنماء النباتات.

9.6 الإيثانول Ethanol

لا يعد الإيثانول أقدم مركب كيميائي عضوي اصطناعي استخدمه الإنسان فحسب بل يعد أيضاً واحداً من أكثر المركبات العضوية أهمية.

يستخدم الإيثانول، في الصناعة، استخداماً واسعاً كمذيب لمواد الطلاء والورنيش والعطور والمنكهات؛ وكوسط للتفاعلات الكيميائية؛ وفي عمليات إعادة التبلور. أضف إلى ذلك أنه يعد مادة أولية مهمة في الاصطناع؛ وبعد أن تعلمنا الكثير عن تفاعلات الكحولات، فإننا نستطيع، بصورة أفضل، تقدير الدور الذي يلعبه الفرد البارز في هذه الطائفة من المركبات العضوية. ويحضر الإيثانول لهذه الأغراض الصناعية بإمالة الإيثيلين أو بتخمر سكر المولاس (أو من النشاء في بعض الأحيان)؛ إذاً مصادر الإيثانول المهمة هي البترول وسكر القصب وأنواع الحبوب المختلفة. الإيثانول هو كحول المشروبات الكحولية ويحضر لهذا الغرض من تخمر سكر يشق من تشكيلة مدهشة من المصادر النباتية. ويعتمد المشروب الخاص المستحصل على الشيء المنحمر (هل هو الجوارد أم الذرة أم العنب أم البيلسان أم لب الصبار أم الهندباء البرية) وعلى كيفية تخمره (ما إذا كان قد سمح لثنائي أكسيد الكربون بالانطلاق أم عيى في الزجاجات، على سبيل المثال) وعلى ما حصل بعد التخمر (ما إذا كان قد قطر أم لا). ولا تعزى نكهة المشروب النوعية إلى الإيثانول بل إلى مواد أخرى، إما أن تكون مميزة للمصدر الخاص أو أن تكون قد أضيفت عن قصد.

يصنف الإيثانول طبياً، كمادة منومة (صانع النوم): وهو أقل سمية من الكحولات الأخرى. (فالميثانول، على سبيل المثال، شديد السمية: وقد يؤدي شربه أو تنفسه مدة طويلة أو تركه طويلاً على الجلد إلى العمى أو الموت). بسبب موقع الإيثانول الفريد كمشروب تفرض عليه ضرائب عالية، وبسبب أهميته كمادة كيميائية صناعية، فإنه يواجه مشكلة خاصة: ينبغي أن يكون متاحاً للصناعة الكيميائية بشكل لا يكون فيه ملائماً للشرب. وقد حلت هذه المشكلة بإضافة مادة ممسحة (denaturant)

إليه وهي مادة تجعل الإيثانول غير مستساغ أو حتى ساماً. ويعد الميثانول والغازولين العالي - الاختبار اثنين مما ينفون عن ثمانين نوعاً من المسمخات القانونية، على سبيل المثال. ويكون الإيثانول غير المسموخ متاحاً، عند الضرورة، للأغراض الكيميائية، لكنه يكون مراقباً مراقبة صارمة من قبل الحكومات.

يكون جميع الإيثانول المستخدم باستثناء ما يستخدم في المشروبات الكحولية، مزيجاً مؤلفاً من 95% كحول و5% ماء ويعرف ببساطة بالكحول 95%. ما الشيء الخاص حول التركيز 95%؟ مهما كانت طريقة تحضير الإيثانول فإنه يستحصل في البداية ممزوجاً مع الماء؛ يركز هذا المزيج، بعدئذ، بالتقطير التجزيئي. ولكن لا يكون المكون الأخفض نقطة غليان هو الإيثانول (ن. غ 78.3°س) بل مزيجاً أزيوتروبياً ثنائياً يحتوي على 95% إيثانول و5% ماء (ن. غ 78.15°س). ويعطي طبعاً لكونه أزيوتروبياً بخاراً من نفس التركيب ومن ثم فإنه لا يمكن تركيزه أكثر من ذلك بالتقطير التجزيئي مهما كانت كفاءة عمود التجزئة المستخدم.

يعرف الإيثانول النقي بالكحول المطلق. وعلى الرغم من أنه أكثر كلفة من الكحول 95% فإنه يكون متاحاً عندما يتطلب الأمر استخدامات نوعية. ويستحصل عندئذ باستغلال وجود أزيوتروب آخر ثلاثي، في هذه المرة، وذو نقطة غليان 64.9°س؛ يحتوي على 7.5% ماء و18.5% كحول إيثيلي و74% بنزين.

مسألة 4.6 اشرح شرحاً دقيقاً ماذا يحدث عندما يقطر المرء مزيجاً مؤلفاً من 150 غ كحول 95% و74 غ بنزين.

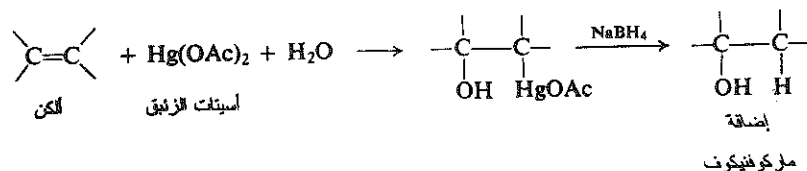
وينبغي أيضاً من أجل أعراض خاصة محددة (الفقرتان 2.25 و3.25) إزالة الآثار الضئيلة جداً من الماء الموجود في الكحول المطلق التجاري. ويمكن إنجاز ذلك بمعالجة الكحول بمعدن المغنيزيوم الذي يحول الماء إلى $Mg(OH)_2$ غير الذواب ويقطر الكحول بعدئذ، من الناتج.

10.6 تحضير الكحولات Preparation of alcohols

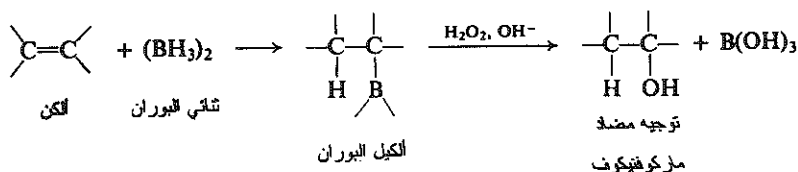
تتوافر معظم الكحولات البسيطة وبعض المعقد منها من المصادر الصناعية المشروحة في الفقرة 6.6. أما الكحولات الأخرى فينبغي تحضيرها بوحدة من الطرائق المسطرة فيما يلي:

تحضير الكحولات

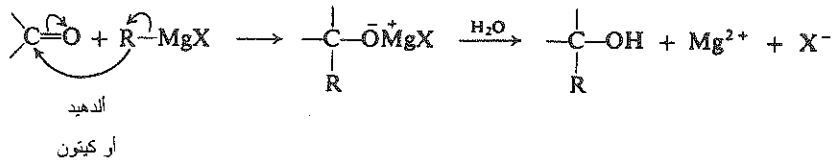
1. أوكسي زأبقة - نزع الزأبقة. مناقشة في الفقرة 17.9.



2. هيدروبويرة - أكسدة. مناقشة في الفقرات 18.9 - 20.9.



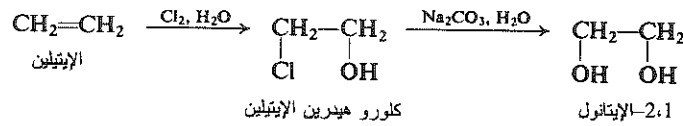
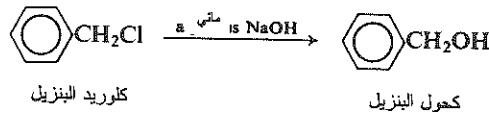
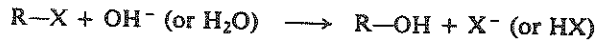
3. اصطناع غرينيار. مناقش في الفقرات 14.18 - 19.18.



4. حلمهة هاليدات الألكيل. مناقشة في الفقرة 10.6.



مثالان:

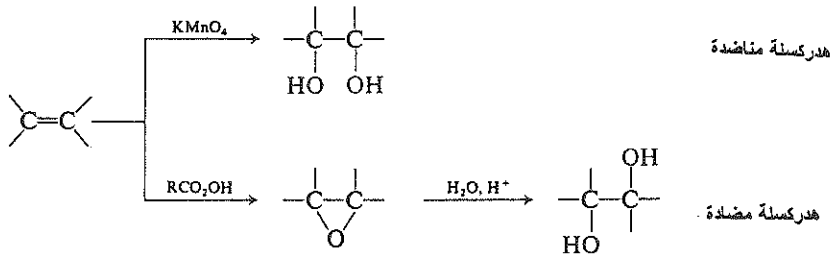


5. التكتاف الألدولي. مناقش في الفقرة 7.21.

6. إرجاع المركبات الكربونيلية. مناقش في الفقرة 9.18.

7. إرجاع الحموض والإسترات. مناقش في الفقرتين 18.19 و 22.20.

8. هدر كسلة الألكينات. مناقش في الفقرتين 25.9 و 22.13.



نستطيع أن نسلق أحد طريقين لاصطناع الكحولات - أو معظم أنواع المركبات الأخرى. (أ) نستطيع الحفاظ على الهيكل الكربوني الأصلي وببساطة تحويل زمرة وظيفية واحدة إلى أخرى حتى نصل إلى الكحول؛ أو (ب) نستطيع توليد هيكل كربوني أكبر وجديد وفي الوقت نفسه إنتاج الكحول. ويعد اصطناع غرينيار الطريقة الأكثر أهمية حتى الآن لتحضير الكحولات. وهو مثال على الطريقة الثانية إذ أنه يؤدي إلى تشكل روابط كربون-كربون. ويكون الكيميائي، في المختبر، مهتماً اهتماماً رئيساً بتحضير الكحولات الأكثر تعقيداً التي لا يمكن شراؤها. تحضير هذه الكحولات باصطناع غرينيار من مواد أولية بسيطة جداً: كواشف

غرينيار التي مرت معنا سابقاً (الفقرة 16.3)؛ والألدهيدات والكتونات التي سوف نتعامل معها لاحقاً في هذا الفصل (الفقرة 15.6). ويكون تحضير هاليدات الألكيل، التي تصنع منها كواشف غرينيار وكذلك تحضير الألدهيدات والكتونات نفسها، ملائم جداً من الكحولات؛ فالطريقة تتضمن اصطناع الكحولات المعقدة من الكحولات الأقل تعقيداً.

وكما سنرى في الفصل 8، يمكن تحضير الكحولات تحضيراً ملائماً من مركبات تحتوي على روابط مزدوجة كربون - كربون بطريقتين: بالأوكسي زأبقة - نزع الزأبقة والهيدروبرورة - أكسدة. ويؤدي كلا الطريقتين إلى إضافة الماء إلى الرابطة المزدوجة ولكن بتوجيهين متعاكسين، لذلك فإن الطريقتين تكملان بعضهما بعضاً. وقد أصبحت طريقة حلمة هاليدات الألكيل محدودة جداً بوصفها طريقة لاصطناع الكحولات لأن الكحولات تكون، عادة، أكثر توافراً من هاليدات الألكيل المقابلة؛ وفعالاً يكون التحضير الأفضل للهاليدات من الكحولات: ولكن ثمة بعض التطبيقات المفيدة لهذه الطريقة كما في الفقرة 13.16، على سبيل المثال.

11.6 تفاعلات الكحول Reactions of alcohols

تتجلى الخواص الكيميائية لكحول، ROH، بزمرته الوظيفية OH-، الزمرة الهيدروكسيلية. فعندما نتعلم كيمياء الكحولات سنتعلم كثيراً عن كيمياء الزمرة الهيدروكسيلية أينما وجدت؛ وسوف نعرف، جزئياً على الأقل، ما الذي نتوقعه من هاليدات الهيدروكسي وحموض الهيدروكسي وألدهيدات الهيدروكسي... الخ.

يمكن أن تتضمن تفاعلات الكحول كسر إحدى رابطتين: الرابطة C-OH وخروج الزمرة OH-؛ أو الرابطة O-H وخروج H-. وأي تفاعل من التفاعلين يمكن أن يشتمل على استبدال، حيث تحل زمرة ما محل الزمرة OH- أو H-، أو حذف حيث تتشكل رابطة مزدوجة.

تسبب الفروق في بنية الزمرة R فروقاً في التفاعلية، وفي بعض الحالات تغير تغييراً ملموساً مسار التفاعل. سوف نرى ما هي تأثيرات البنية هذه في التفاعلية وكيف يمكن تحليلها.

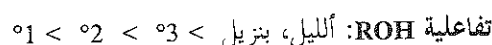
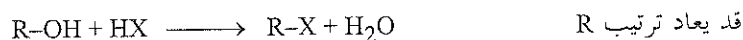
يرد في الجدول التالي بعض أكثر تفاعلات الكحولات أهمية، كما أنها ستناقش في الفقرات التالية.

تفاعلات الكحولات

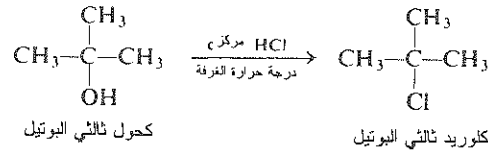
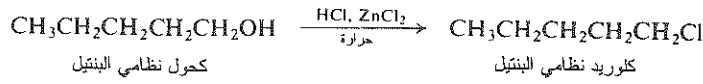
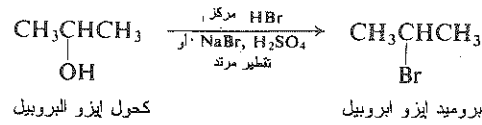
تشطر الرابطة C-OH



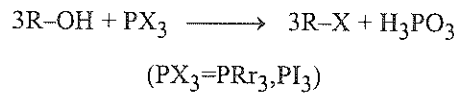
1. التفاعل مع هاليدات الهيدروجين. مناقش في الفقرتين 6.5 و 13.6.



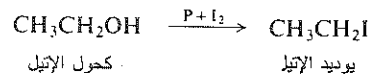
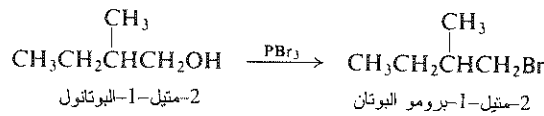
أمثلة:



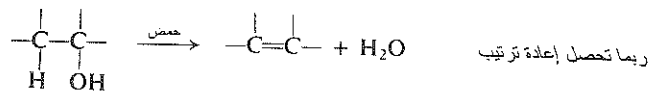
2. التفاعل مع ثلاثي هاليدات الفسفور. مناقش في الفقرة 6.5.



مثالان:



3. نزع الماء. مناقش في الفقرة 26.8.

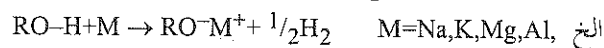


تفاعلية ROH: °1 < °2 < °3

تشطر الرابطة O---H

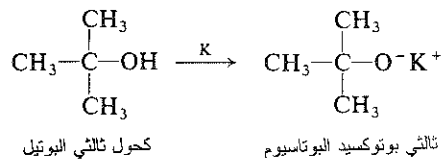
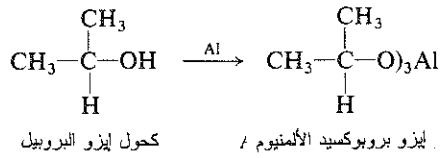
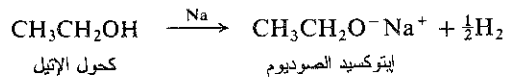


4. تفاعل الكحولات بوصفها حموضاً: التفاعل مع المعادن الفعالة. مناقش في الفقرة 12.6.



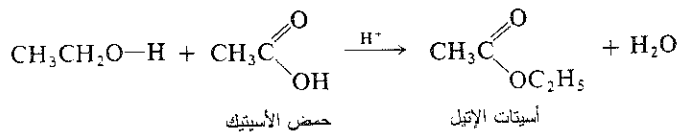
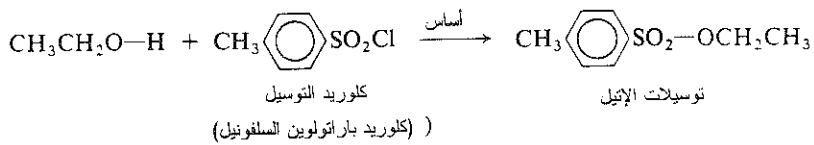
تفاعلية ROH: °3 < °2 < °1 < CH₃OH

أمثلة:

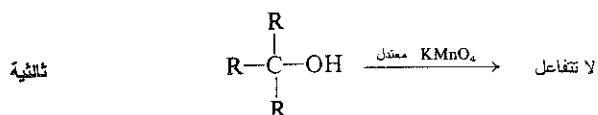
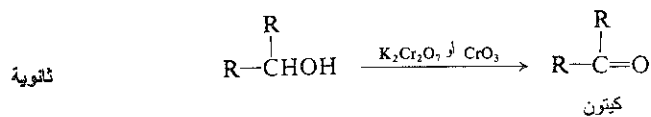
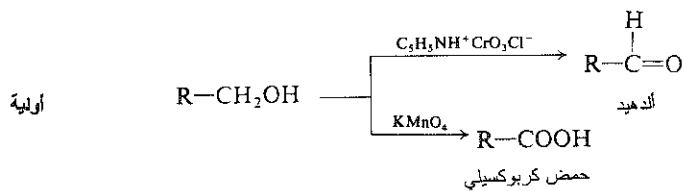


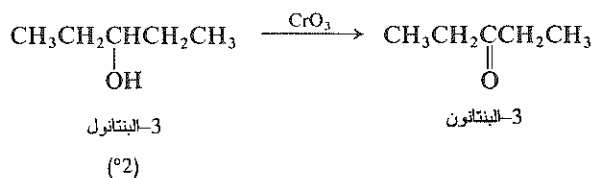
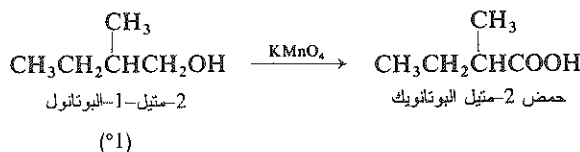
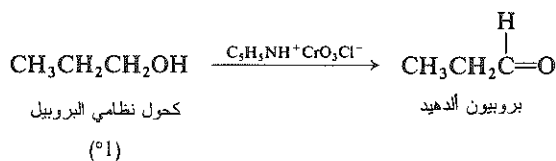
5. تشكل الإستر. مناقش في الفقرتين 14.6 و 16.19

مثالان:



6. أكسدة الكحولات. مناقشة في الفقرة 15.6

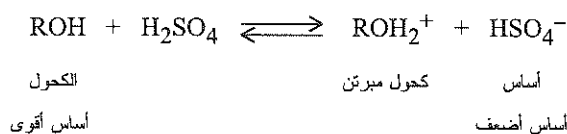




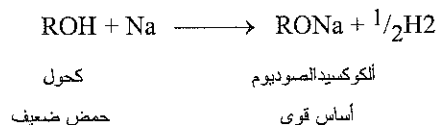
نستطيع أن نرى أن الكحولات تقوم بالعديد من أنواع التفاعلات وتعطي العديد من أنواع المنتجات ويعد كل من هذه التفاعلات، بسبب سهولة الحصول على الكحولات، الطريق الأمثل لصنع نوع خاص من المنتجات. وسناقش بعضاً من هذه التفاعلات في هذا الفصل؛ كما سنتعرض للتفاعلات الأخرى في فصول لاحقة، حيث نحتاج إليها لاصطناع أنواع أخرى من المركبات.

12.6 الكحولات بوصفها حموضاً وأساساً Alcohols as acids and bases

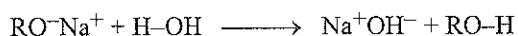
من بين الخواص الكيميائية المختلفة للكحولات، ثمة خاصتان من الخواص تكون لهما الأولوية على جميع الخواص الأخرى: الحموضة والأساسية. تكمن هذه الخواص، طبعاً، في الزمرة الوظيفية للكحولات: الزمرة الهيدروكسيلية -OH. وهذه الزمرة تشبه الزمرة الهيدروكسيلية في الماء، ذلك المركب الذي نعرفه جيداً. وتعد الكحولات، مثل الماء، حموضاً ضعيفة أو أساساً ضعيفة - وهي قريبة في حموضتها وأساسيتها من الماء. الأكسجين، بأزواجه الالكترونية غير المشترك بها هو الذي يجعل الكحول أساسياً. فالكحولات، مثل الماء، تكون أساسية إلى حد استقبال بروتون من الحموض القوية، مثل كلوريد الهيدروجين وسلفات الهيدروجين، ومن ثم فإنها تجعل هذه الحموضة تامة التفارق تقريباً نكتب على سبيل المثال:



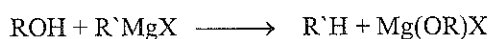
يكون الهيدروجين، في الكحولات، مرتبطاً إلى عنصر الأكسجين الشديد الكهروسلبية. وتسهل قطبية الرابطة O-H خروج البروتون؛ ويستوعب الأكسجين الكهروسلبي الشحنة السالبة من الالكترونات التي يتركها البروتون خلفه. تظهر حموضة الكحولات في تفاعلها مع المعادن الفعالة حيث يتحرر غاز الهيدروجين.



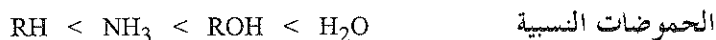
وتسمى المنتجات الكوكسيدات: نذكر على سبيل المثال، إيتوكسيد الصوديوم وإيزوبروبوكسيد البوتاسيوم. والآن ما مدى حموضة الكحولات؟ تكون الكحولات، باستثناء الميثانول، أضعف حموضة، بعض الشيء، من الماء. فعندما يضاف الماء إلى ألكوكسيد يتشكل هيدروكسيد الصوديوم والكحول الوالد. فالحمض الأقوى H-OH، يزيح، الحمض الأضعف، R-OH، من ملحه.



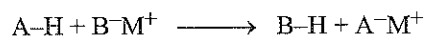
وبلغة أخرى، يسحب الأساس الأقوى، RO⁻، البروتون بعيداً من الأساس الأضعف؛ فإذا تمسكت RO⁻ بالبروتون تمسكاً أكثر متانة من تمسك HO⁻ به، فإن RO-H ينبغي أن يكون حمضاً أضعف من HO-H. تكون الكحولات، مثل الماء والأمونيا، حموضاً أقوى كثيراً جداً من الألكانات، وهي تزيحها من «أملاحها» بسهولة: تزيحها من كواشف غرينيار على سبيل المثال.



يمكن، اعتماداً على ما سبق، وضع الكحولات في تسلسل الحموضة نسبة إلى طوائف المركبات الأخرى. وعندما نفعل ذلك فإننا نصل بالضرورة، إلى ترتيب الأساسية النسبية للأسس المترافقة المقابلة.



تعد الطريقة، التي شرحناها آنفاً لمقارنة الحموضات، طريقة عامة، وقد استخدمت لتحديد حموضات عدد من الحموض الضعيفة جداً. فأحد المركبات يكون حمضاً أقوى من مركب آخر إذا كان يستطيع إزاحة المركب الثاني من أملاحه.



دعونا ننظر نظرة أكثر قرباً إلى الحموضات النسبية للكحولات والماء. فالفرق بين الكحول والماء هو، طبعاً، الزمرة الألكيلية. وليس فقط الزمرة الألكيلية هي التي تجعل الكحول أقل حموضة من الماء، بل كلما كانت الزمرة الألكيلية أكبر كانت حموضة الكحولات أقل؟ فالميتانول هو الأقوى حموضة والكحولات الثالثية هي الأضعف حموضة. وقد اعتقد مدة طويلة أن هذا التأثير المضعف للحموضة في الكحولات هو تأثير قطبي؛ فالمنح الالكتروني لزمرة الألكيل يقوي الشحنة السالبة لأيونات الألكوكسيد ويجعلها أساساً أقوى. لكنه وجد أنه في الطور الغازي تكون الحموضات

النسبية للكحولات المختلفة والحموضات النسبية للكحولات والماء معكوسة؛ ويبدو واضحاً هنا أن زمر الألكيل السهلة الاستقطاب تساعد على استيعاب الشحنة السالبة، تماماً كما تساعد على استيعاب الشحنة الموجبة في الكربوكاتيونات (الفقرة 20.5). وتكون الكحولات حموضاً أضعف من الماء في المحلول - حيث نكون مهتمين بالحموضة عادة - وهذا هو تأثير التذبذب؛ فالزمرة الكبيرة تتداخل في التأثيرات المتبادلة، ثنائي قطب - أيون، التي تثبت الأنيون.

وبما أن الكحول حمض أضعف من الماء، فإن الألكوكسيد لا يحضر بتفاعل الكحول مع هيدروكسيد الصوديوم، بل بتفاعل الكحول مع المعدن الفعال نفسه.

تعد الألكوكسيدات كواشف مفيدة جداً. فهي أسس قوية - أقوى من الهيدروكسيد - ونستطيع بتغيير الزمرة الألكيلية فيها أن نغير درجات أساسيتها ومستلزماتها الفراغية وخواصها الذوبانية. يمكن بوصفها نوكلوفيلات، أن نستخدم لإدخال زمرة ألكوكسي إلى الجزيئات كما سنرى لاحقاً في هذا الفصل.

مسألة 5.6 أي مركب تتوقع أن يكون الحمض الأقوى:

(أ) كحول β -كلورو الإثيل أم الكحول الإثيل؟

(ب) الكحول الإيزو البروبيلي أم الكحول سداسي فلورو إيزوبروبيلي؟

(ج) الكحول نظامي البروبيلي أم الغليسول، $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ ؟

(د) أي كحول في كل شفع تتوقع أن يكون النوكليوفيل الأقوى؟

مسألة 6.6 أضيف الصوديوم المعدني إلى الكحول ثالثي البوتيل وترك يتفاعل. وعندما استهلك المعدن، أضيف بروميد الإثيل إلى المزيج المنتج. وأعطي مزيج التفاعل، عند العمل به، مركباً له الصيغة $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.
(أ) اكتب معادلات جميع التفاعلات.

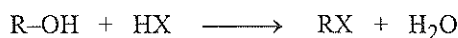
(ب) ما نوع التفاعل الشائع المتضمن في هذه العملية؟

13.6 تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين. التحفيز الحمضي

Reaction of alcohols with hydrogen halides. Acid catalysis

تشتمل حموضة الكحولات بوضوح على تشطر الرابطة $\text{C}-\text{OH}$. دعونا نعود الآن إلى تفاعل يتضمن بوضوح، أيضاً تشطر الرابطة $\text{C}-\text{OH}$.

لقد رأينا أن إحدى طرائق صنع هاليدات الألكيل (الفقرة 6.5) تحدث بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين. دعونا ننظر إلى هذا التفاعل نظرة أكثر قرباً، ليس بوصفه طريقة اصطناعية مهمة فقط، بل بوصفه مثلاً على الاستبدال النوكليوفيلي حيث تكون الكحولات ركيزة.

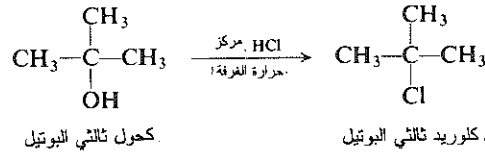
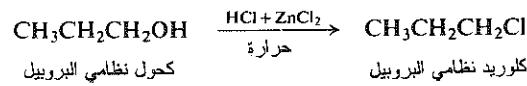
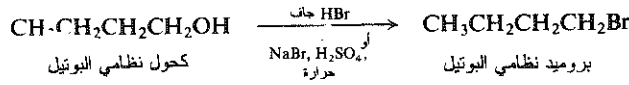


كحول

هاليد للكيل

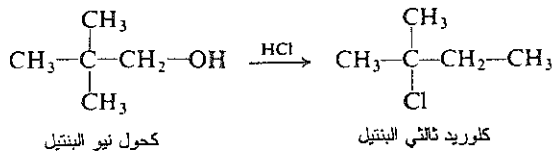
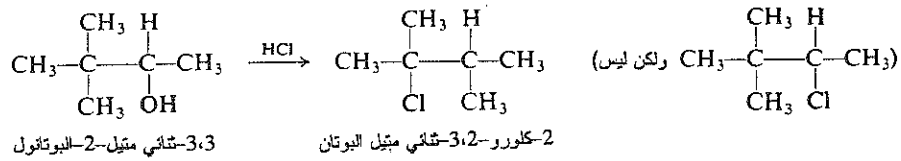
وعندما نعمل ذلك فإننا سوف نرى شيئاً جديداً تماماً بالنسبة لنا: كيف أننا نستطيع تحويل زمرة سيفة جداً كزمرة

مغادرة إلى زمرة مغادرة جيدة جداً وبصورة آنية، ولا يحتاج الأمر إلى صب محلول من زجاجة في حojلة. تتفاعل الكحولات بسهولة مع هاليدات الهيدروجين وتعطي هاليدات الألكيل وماء. ويجري التفاعل إما بإمرار غاز هاليد الهيدروجين الجاف في الكحول أو بتسخين الكحول مع الحمض المائي المركز. يتولد بروميد الهيدروجين، في بعض الأحيان، بتفاعل حمض الكبريت مع بروميد الصوديوم، بوجود الكحول. يتطلب هاليد الهيدروجين الأقل تفاعلية HCl، على وجه العموم، وجود كلوريد الزنك للتفاعل مع الكحولات الأولية والثانوية؛ ومن جهة ثانية يمكن أن يتحول كحول ثالثي البوتيل الشديد التفاعلية إلى كلوريد إذا، ببساطة، يخض مع حمض الهيدروكلوريك المركز في درجة حرارة الغرفة. نذكر على سبيل المثال:



دعونا نسرد الحقائق المعروفة عن التفاعل بين الكحولات وهاليدات الهيدروجين.

- (أ) يتحفز التفاعل بالحموض. فعلى الرغم من أن هاليدات الهيدروجين المائية نفسها حموض قوية، فإن إضافة حمض كبريت يسرع تشكل هاليدات الألكيل.
- (ب) تحدث إعادة ترتيب الزمرة الألكيلية باستثناء معظم الكحولات الأولية. لا تمتلك الزمرة الألكيلية، في هاليد، دوماً البنية نفسها التي تمتلكها الزمرة الألكيلية في الكحول الوالد. فعلى سبيل المثال:



نرى أن الهالوجين لا يرتبط دوماً مع الكربون الذي حمل في الأصل الهيدروكسيل (المثال الأول): وقد يختلف الهيكل الكربوني عما هو عليه في مادة البدء (المثال الثاني).

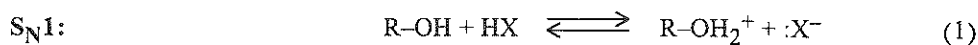
من جهة ثانية، تعطي معظم الكحولات الأولية مردوداً عالياً من الهاليدات الأولية من غير إعادة ترتيب، كما هو مبين فيما سبق في حالة نظامي البروبيل ونظامي البوتيل.

(ج) يكون ترتيب تفاعلية الكحولات تجاه HX كما يلي:

$^{\circ}3 < ^{\circ}2 < ^{\circ}1 > \text{CH}_3$. تتناقص التفاعلية خلال معظم السلاسل (وهذا الترتيب هو أساس اختبار لوكاس، الفقرة 22.6) وتمر عبر قيمة صغرى عند $^{\circ}1$ ثم ترتفع ثانية عند CH_3 .

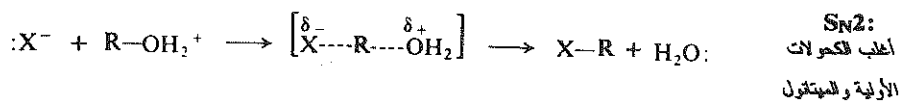
ماذا تقدم لنا الحقائق التي ذكرناها آنفاً عن آلية التفاعل بين الكحولات وهاليدات الهيدروجين؟ يقترح التحفيز بالحمض أن الكحول المبرتن ROH_2^+ يكون موجوداً في التفاعل. كما يقترح حدوث إعادة الترتيب أن الكربوكاتيونات تكون مركبات متوسطة في التفاعل - علماً أنها لا تكون كذلك في حالة الكحولات الأولية. وتكون فكرة الكربوكاتيونات مدعومة بقوة في ترتيب تفاعلية الكحولات، الذي يكون متوازيماً مع استقرار الكربوكاتيونات - باستثناء حالة الميثيل.

واعتماداً على هذه المعطيات يمكننا صياغة الآلية التالية: يستقبل الكحول (الخطوة 1) أيون الهيدروجين:



ويشكل كحولاً مبرتنًا، يتفارق (الخطوة 2) إلى ماء وكربوكاتيون؛ ويتحد الكربوكاتيون بعدئذ (الخطوة 3) مع أيون الهاليد (ليس ضرورياً أن يكون الأيون المتشكل في الخطوة 1) ويشكل هاليد الألكيل.

وإذا نظرنا إلى الآلية التي كتبناها، فإننا نعرف ما هو هذا التفاعل: انه تفاعل استبدال نوكلوفيلي، ويكون الكحول المبرتن هو الركيزة وأيون الهاليد هو النوكلوفيل. وحالما نعرف نوع التفاعل فإن المعطيات الأخرى تكون مؤيدة له. تشكل مجموعة المعادلات الخاصة المكتوبة سابقاً، طبعاً، الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ من أجل الاستبدال. ولا تخضع الكحولات الأولية إلى إعادة الترتيب وذلك لأنها، ببساطة، لا تتفاعل وفق هذه الآلية. فهي بدلاً من ذلك تتفاعل وفق الآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ البديلة:

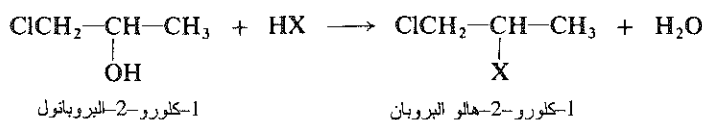


يعد ما نراه هنا مثلاً آخرًا على تلك الخاصة من خواص الاستبدال نوكلوفيلي: انزياح في جزيئية التفاعل يحدث، في هذه الحالة، بين الكحولات الثانوية $^{\circ}2$ والكحولات الأولية $^{\circ}1$. ويتأكد هذا الانزياح من حقيقة أن التفاعلية تمر عبر نهاية صغرى عند الكحولات الأولية $^{\circ}1$ وتزداد ثانية عند الميثيل.

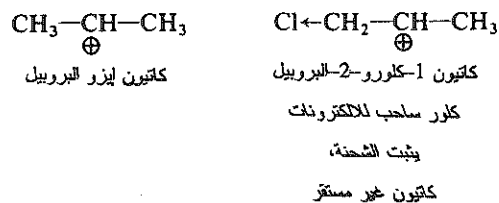
دعونا ننظر نظرة عامة إلى ما يحتمل حدوثه هنا بدءاً من النهاية المتيلية للسلسلة. تكون الركيزة المتيلية أقل مقدرة على التحلل اللامتجانس وتكون أكثر انفتاحاً تجاه الهجوم نوكلوفيلي؛ فهي تتفاعل وفق التفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ الكامل النضج. وتعمل الركائز الأولية الشيء نفسه لكنها، بسبب الإعاقة الفراغية الأكبر، تتفاعل بسرعة أقل من الميثيل. أما الركائز الثانوية فإنها تعطي إعاقه فراغية أكبر لكنها تكون أكثر مقدرة على تشكيل الكربوكاتيونات. ويكون التحلل اللامتجانس، من أجل هذه الركائز أسرع من الهجوم نوكلوفيلي الذي يقوم به أيون الهاليد فتتغير الآلية إلى $\text{S}_{\text{N}}1$. ومع تغير الآلية تبدأ السرعة بالارتفاع. وتتفاعل الركائز الثالثية، أيضاً، وفق الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ ؛ فهي تتفاعل أسرع من الركائز الثانوية بسبب التشتمت الأكبر للشحنة، في الكربوكاتيونات الابتدائية.

لقد ناقشنا حتى الآن هذا التفاعل بعبارات التصنيف المهم جداً للركائز على أنها 1° أو 2° أو 3°. ولكن ينبغي أن نتذكر دائماً أنه ليس هذا التصنيف - كما هو - هو المهم. بل أنها العوامل الفاعلة فعلاً في هذا التفاعل: الأعاقبة الفراغية تحاه الهجوم النوكليوفيلي وتشتت الشحنة في الكاربوكاتيون الابتدائي. تكون هذه العوامل - من بين أشياء أخرى - سبباً للعلاقة بين 1° و 2° و 3° والتنافس SN1 - SN2. كما أنها تقوم بأكثر من ذلك، فهي تستطيع جعل ركيزة أحد الأصناف تتصرف كأنها ركيزة صنف آخر؛ ويكون هذا السلوك مفهوماً إذا تفحصنا ببساطة البنى المعينة. دعونا ننظر في اثنين من مثل هذه الأمثلة.

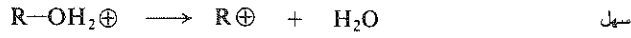
يتفاعل كحول النيوبنتيل، كما هو مبين فيما سبق، مع إعادة ترتيب كاملة تقريباً مبنياً أنه على الرغم من كونه أولياً، فإنه يتبع آلية الكاربوكاتيون. وهذا مخالف لمبدأ العام، لكنه سهل لتعليل ذلك. فعلى الرغم من أن النيوبنتيل زمرة أولية فإنها زمرة ضخمة جداً وكما رأينا (الفقرة 14.5) تخضع الركائز النيوبنتيلية إلى التفاعلات SN2 ببطء شديد. وتشكل كاتيون النيوبنتيل هنا ببطء أيضاً، لكنه مع ذلك أسرع بكثير من التفاعل البديل الثنائي الجزئي. أما مثالنا الآخر فهو 1-كلورو-2-بروبانول. فعلى الرغم من أنه كحول ثانوي من الناحية التقنية إلا أنه يتفاعل مع هاليدات الهيدروجين ببطء «غير عادي» وبسرعة تقارب سرعة تفاعل كحول أولي. نحن في هذه المرة نتعامل ليس مع التأثير الفراغي بل مع التأثير القطبي.



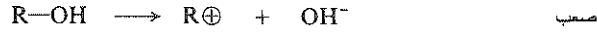
فسرعة التفاعل SN1 تعتمد، كما رأينا (الفقرة 21.5) على استقرارية الكاربوكاتيون الذي يتشكل. دعونا نقارن، عندئذ، كاتيون 1-كلورو-2-بروبيل مع كاتيون ثانوي بسيط، هو على سبيل المثال كاتيون إيزو البروبيل. فالكلور الكهربي سلبى يمتلك تأثير تحريضياً ساحباً للإلكترونات. وهذا التأثير كما رأينا (الفقرة 20.5) يقوي الشحنة الموجبة على الكربون المعوز إلكترونياً ويجعل الكاربوكاتيون أقل استقراراً. وهذا السحب الإلكتروني نفسه يقلل استقرار الكاتيون الابتدائي في الحالة الانتقالية، ويرفع الـ E_{act} ويبطئ التفاعل.



دعونا نعود الآن إلى الفكرة الأكثر أهمية بالنسبة لنا في تفاعل الكحول مع هاليدات الهيدروجين: التحفيز الحمضي. ما الذي يفعله الحمض؟ يحول الحمض الكحول، في الخطوة الأولى، إلى كحول مبرتن يعد الركيزة التي تخضع فعلياً للاستبدال. وفي غياب الحمض سوف يتطلب الاستبدال - بأي من الآليتين - فقدان أيون الهيدروكسيد؛ وهو أساس قوي وزمرة سيئة المغادرة جداً.



أساس ضعيف:
زمرة جيدة المغادرة



أساس قوي:
زمرة سيئة المغادرة

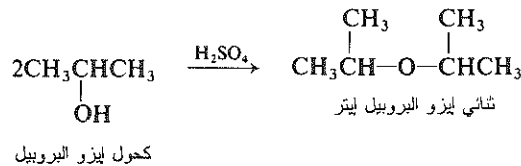
ومن جهة أخرى يتضمن الاستبدال في حالة كحول مبرتن، بوصفه ركيزة، فقدان الماء: وهو أساس ضعيف وزمرة مغادرة جيدة. وتتضمن برتنة الكحول توازن حمض - أساس يحدث آنياً عند مزج الكواشف. وتغير الزمرة السيئة المغادرة إلى جيدة جداً وتسمح بحدوث التفاعل. وتشير الدلائل إلى أن انفصال أيون الهيدروكسيد من كحول لا يحدث مطلقاً تقريباً؛ فالتفاعلات المتضمنة تشطر الرابطة C-O في كحول يبدو أنها تحتاج في كل حالة تقريباً إلى تحفيز حمضي الغرض منه، كما هنا، تشكيل كحول مبرتن.

تخضع الكحولات إذاً، مثل هاليدات الألكيل إلى استبدال نوكلوفيلي وفق الآليتين S_N1 و S_N2، إلا أن الكحولات تميل أكثر نحو الآلية الأحادية الجزيء. ونستطيع أن نرى، بطريقة عامة، لماذا يكون الأمر كذلك. فلكي يخضع الكحول إلى استبدال ينبغي أن يكون مبرتناً وهذا يتطلب وسطاً حمضياً. وقد رأينا أن التفاعل S_N2 يكون أفضل باستخدام نوكلوفيل قوي وهذا الأمر ملائم تماماً في حالة تفاعلات هاليدات الألكيل. لكننا لا نستطيع امتلاك نوكلوفيل قوي - أساس قوي - موجود في الوسط الحمضي اللازم لبرتنة الكحول؛ فأى أساس أقوى من الكحول نفسه سوف يصبح مبرتناً وذلك على حساب الكحول. وإذا انحصر الأمر، عندئذ، بالتفاعل مع كواشف ضعيفة الأساسية وضعيفة النوكلوفيلية فإن الكحولات تتفاعل بشكل رئيسي وفق آلية الكربوكاتيون.

لقد أشير في مقدمة هذا الفصل إلى أن البرتنة تعد، طبعاً، التأثير التحفيزي الأكثر أهمية - وبساطة - في الكيمياء العضوية. ففي وجود حمض يتبرتن العديد من أنواع الذرات الموجودة في المركبات العضوية إلى درجة كبيرة؛ يتبرتن الأكسجين والتروجين والكبريت وحتى الكربون، في بعض الأحيان. وكما سنرى في كل فصل من فصول هذا الكتاب تقريباً أن هذه البرتنة تمارس تأثيرات قوية في أنواع عديدة من التفاعلات المتضمنة تقريباً كل صنف من المركبات.

مسألة 7.6 لا يمكن تحضير كلوريد نيو البنتيل من الكحول، بسبب الميل الشديد لكاتيون نيو البنتيل لإعادة الترتيب. كيف يمكن إذاً تحضير كلوريد نيو البنتيل؟

مسألة 8.6 يمكن أن يستحصل ثنائي إيزوبروبيل الإيتر (i-Pr₂O) عند تسخين الكحول الإيزوبروبيلي بوجود H₂SO₄.



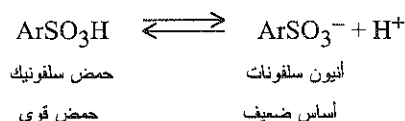
(أ) بين جمع خطوات الآلية أو الآليات الممكنة لتشكيل هذا المنتج. (ب) إلى أي صنف من التفاعلات ينتمي هذا التفاعل؟

14.6 تشكل سلفونات الألكيل Formation of alkyl sulfonates

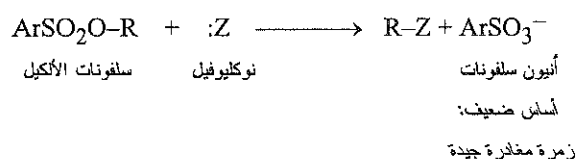
تعد الكحولات الأسلاف لتنوع كبير من المركبات فقدت منها الزمرة -OH: استبدلت ببعض الزمر الأخرى مثل الهاليدات؛ أو حذفت مع تشكل رابطة مزدوجة (الفصل 8). ولا يتحقق هذا الفقد للزمرة -OH مباشرة، بخطوة واحدة: بل ينبغي أن يتحقق بشكل غير مباشر بتحويل الكحول بداية إلى شيء ما آخر؛ ينبغي تحويل الزمرة سيئة المغادرة جداً إلى زمرة مغادرة جيدة. وأبسط طريق لفعل ذلك تمر عبر البرتنة. ولكن، كما رأينا فيما سبق، يحدد الوسط الحمضي اللازم للبرتنة اختيارنا الكواشف لتتخصص بالنوكليوفيلات الضعيفة والأسس الضعيفة؛ ويميل التفاعل؛ تحت هذه الشروط، للحدوث بوساطة الكاربوكاتيونات ومن ثم فإن احتمال إعادة الترتيب يكون مرجحاً.

ثمة طريق آخر، على أية حال، لتغيير -OH إلى زمرة مغادرة جيدة؛ أكثر مشقة من البرتنة لكنها تمتاز بميزات مهمة معينة. ويتضمن هذا الطريق تحويل الكحول إلى إسترات معينة هي سلفونات الألكيل، $ArSO_2OR$.

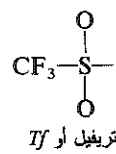
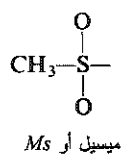
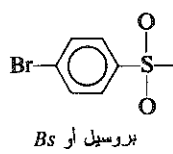
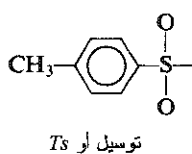
تتعلق حموض السلفونيك بحمض الكبريت وهي مثل حمض الكبريت تعد حموضاً قوية. وتكون أنيوناتها، السلفونات، أسساً ضعيفة ومن ثم فإنها زمر مغادرة جيدة. ونتيجة لذلك تخضع سلفونات الألكيل إلى الاستبدال النوكليوفيلي.



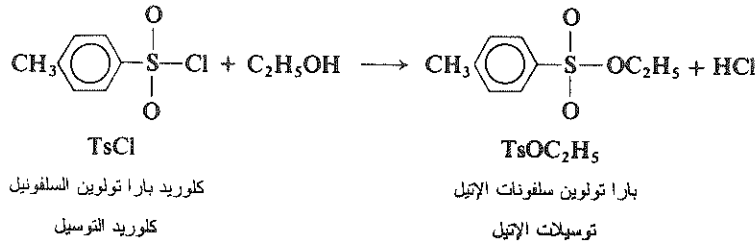
(والحذف) بالأسلوب نفسه، الذي تخضع له هاليدات الألكيل، إلى حد كبير. وتستخدم سلفونات الألكيل في معظم الأحيان في دراسة الآليات ولكنها تستخدم، في بعض الأحيان، في الاصطناع أيضاً.



إن إسترات السلفونيك الأعم استخداماً هي إسترات حمض *p*-تولوين سلفونيك: *p*-تولوين سلفونات. ويختزل اسم زمرة بارا تولوين سلفونيل، في أغلب الأحيان، إلى تولويل (Ts) وتصبح عندئذ بارا تولوين سلفونات باسم تولويلات (TsOR).

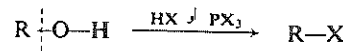


تحتوي زمرة التولويل والبروسيل على حلقة عطرية. وسوف نفهم كيميائياً هذه الحلقة فيما بعد؛ وما نحتاجه، الآن، هو فقط معرفة أنها غير ذات تفاعلية تجاه الكواشف المستخدمة هنا. وثمة زمرة من الزمر المبينة تكون زمراً أليفاتية بسيطة مشتقة من حمض ميثان السلفونيك (CH_3SO_2OH)، وحمض ثلاثي فلورو ميثان السلفونيك (CF_3SO_2OH). تصنع سلفونات الألكيل بسهولة من الكحولات، مثل هاليدات الألكيل. نذكر على سبيل المثال:

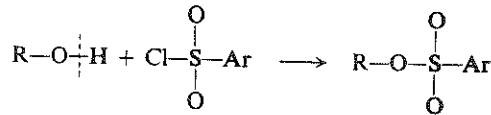


تمتاز سلفونات الألكيل بميزة حقيقية جداً على هاليدات الألكيل في التفاعلات التي تكون الكيمياء الفراغية فيها مهمة؛ ولا تكمن هذه الميزة كثيراً في تفاعلات سلفونات الألكيل بل تكمن في تحضيرها. وسواء استخدمنا هاليد الألكيل أو سلفونات الألكيل وسواء أحضعناها إلى استبدال أم حذف يكون الكحول نقطة دراستنا البدء، بشكل أكيد تقريباً. فالسلفونات ينبغي أن تحضر من الكحول؛ أما الهاليد فيكون متوافراً دائماً تقريباً. وفي مرحلة الكحول يجري أي تفريق أو فصل أي متماكبات لا متخالفة؛ يحول الكحول، عندئذ، إلى هاليد أو سلفونات ويجري التفاعل الذي ندرسه وتفحص المنتجات.

ينبغي أن يتضمن أي تحضير لهاليد من كحول كسر الرابطة كربون - أكسجين ومن ثم فإنه يكون مصحوباً بانقلاب كيميائي فراغي قوي الاحتمال وبإمكانية الرسمزة.



ومن جهة أخرى، لا يتضمن تحضير السلفونات كسر الرابطة كربون - أكسجين ومن ثم فإن هذا التحضير يحدث مع انخفاض كامل؛ فعندما نحري تفاعلاً مع هذه السلفونات فإننا نعرف بالضبط بماذا قد بدأنا.



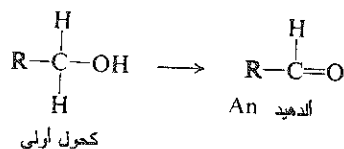
بعد تحويل الكحولات إلى السلفونات مثالياً كطريق لتغيير الزمرة -OH في كحول إلى زمرة مغادرة جيدة، فإننا لا نحدث اضطراباً في الكيمياء الفراغية لزمرة الألكيل. ونستطيع تغيير بنية زمرة السلفونات وبالتالي تغيير مقدرة مغادرتها ضمن مجال واسع جداً. وعلى الرغم من أن برتنة الكحولات تولد أيضاً زمرة مغادرة جيدة، فإنها تحدد خيارنا للكواشف وتجعله مقصوراً على تلك التي تنسجم مع الوسط الحمضي؛ لكننا نستطيع جعل السلفونات تتفاعل تقريباً مع أي نوكلوفيل أو أساس باستخدامها.

مسألة 9.6 إذا كنت تحضر تزيلات - ثانوي - البوتيل من كحول ذي $[\alpha] + 6.9^\circ$. وعند حلمة هذا الإستر تجد أنه يعطي كحولاً ثانوي البوتيل ذا $[\alpha] - 6.9^\circ$. ماذا تستطيع أن تقول (إذا كان ثمة ما يقال) حول الكيمياء الفراغية لخطوة الحلمة وذلك دون معرفة تشكيل الكحول الأولي أو نقاوته الضوئية؟

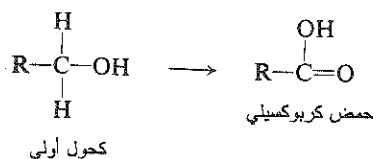
15.6 أكسدة الكحولات Oxidation of alcohols

تتضمن أكسدة الكحول فقدان واحد أو أكثر من الهيدروجينات (الهيدروجينات - α) الموجودة لدى الكربون الحامل للزمرة -OH. ويعتمد نوع المنتج المتشكل على عدد هذه الهيدروجينات - α التي يحتويها الكحول أي يعتمد على ما إذا كان الكحول أولياً أم ثانوياً أم ثالثياً.

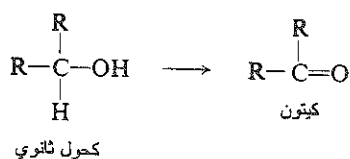
فالكحول الأولي يحتوي على هيدروجينين α - ويستطيع إما فقدان واحد منها ليشكل ألدهيداً.



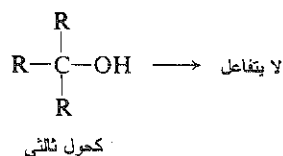
أو فقدان كليهما ليشكل حمضاً كربوكسلياً.



(وفي شروط معينة، كما سنرى لاحقاً، يستطيع الألدهيد نفسه أن يتأكسد إلى حمض كربوكسيلي.)
ويستطيع الكحول الثانوي أن يفقد هيدروجينه α - الوحيد ويشكل كيتوناً.



أما الكحول الثالثي فإنه لا يحتوي على هيدروجينات α - ومن ثم فإنه لا يتأكسد. (وعلى أي حال فيان عاملاً مؤكسداً حمضياً يستطيع نزع الماء من الكحول وتحويله إلى ألكن ثم يؤكسد هذا الألكن).

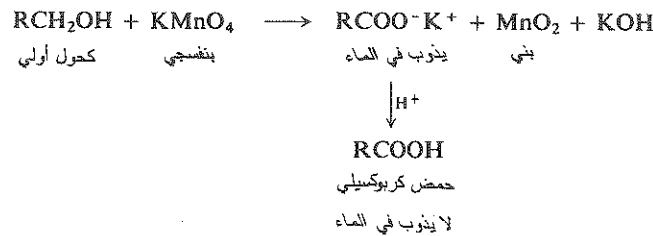


تعد منتجات الأكسدة هذه - الألدهيدات والكيتونات والحموض الكربوكسيلية - جديدة علينا ويكفي في هذه المرحلة أن نتعرف على بنيتها. وكما سنرى، فيما بعد، تكون هذه المركبات عظيمة الأهمية كما أن تحضيرها من أكسدة الكحولات يعد جزءاً جوهرياً من الاصطناع العضوي.

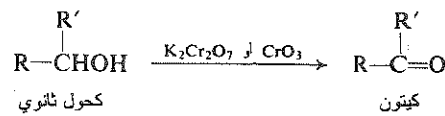
يزداد عدد العملاء المؤكسدة المتاحة للكيميائي العضوي بسرعة كبيرة جداً. ويركز، كما في جميع الطرائق الاصطناعية، على تطوير كواشف عالية الانتقائية، تفعل فعلها فقط في زمرة وظيفية واحدة في جزيء معقد وتترك الزمر الوظيفية الأخرى دون أن تمس. ومن بين الكواشف التي تستخدم لأكسدة الكحولات، نستطيع أن نأخذ بالحسبان فقط الكواشف الأكثر شيوعاً، أي تلك التي تحتوي على Mn(VII) أو Cr(VI) . فالمنغنيز السباعي التكافؤ يستخدم على شكل برمنغنات البوتاسيوم، KMnO_4 . كذلك يستخدم استخداماً واسعاً الكروم السداسي التكافؤ، حمض الكروميك

بشكل جوهري، وبصورة جاهزة للاستخدام: $K_2Cr_2O_7$ المائي والحمضي و CrO_3 في حمض الأستنيك الثلجي و CrO_3 في البيريدين والخب.

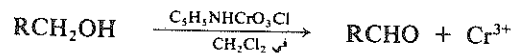
تنجز أكسدة الكحول الأولي إلى حمض كربوكسيلي، عادة، باستخدام برمنغنات البوتاسيوم. (يحصل على أفضل مردود إذا ما تركت البرمنغنات والكحول بعضها مع بعض في مذيب غير قطبي بوجود حفاز انتقالي الطور، الفقرة 7.7). وعندما ينجز التفاعل يرشح المحلول المائي لملح البوتاسيوم الذواب للحمض الكربوكسيلي ويفصل عن MnO_2 ، ويحرر الحمض الكربوكسيلي بإضافة حمض معدني أقوى.



تنجز أكسدة الكحولات إلى مرحلة الألدheid أو الكيتون، عادة، باستخدام $Cr(VI)$ بشكل من الأشكال التي شرحت سابقاً. وتجرى أكسدة الكحولات الثانوية إلى كيتونات مباشرة، على وجه العموم.



وبما أن الألدheids حساسية للأكسدة اللاحقة، فإن تحويل الكحولات الأولية إلى الدهيدات يمكن أن يكون عسيراً. ويعد كلورو كرومات البيريدينيوم ($C_5H_5NH^+CrO_3Cl^-$) الذي يتشكل من التفاعل بين حمض الكروميك وكلوريد البيريدينيوم (الفقرة 11.30) واحداً من أفضل وأكثر الكواشف ملائمة لهذا الغرض.



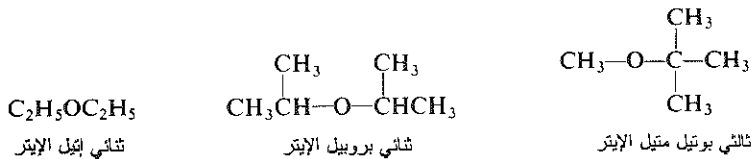
سنرى لاحقاً اثنين من الكواشف المستخدمة لأكسدة أنواع خاصة من الكحولات: (أ) الهييهواليت (الفقرة 21.18) و(ب) حمض فوق يوديك (الفقرة 22.18).

الإيترات ETHERS

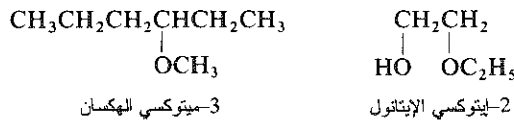
16.6 بنية الإيترات وتسميتها Structure and nomenclature of ethers

الإيترات مركبات لها الصيغة العامة $R-O-R$ أو $Ar-O-R$ أو $Ar-O-Ar$. Ar هي زمرة فينيل أو زمرة عطرية أخرى).

لتسمية الإيترات نسمي، عادة، الزمرتين المرتبطتين إلى الأكسجين ونلحق اسميهما بكلمة إيتر:



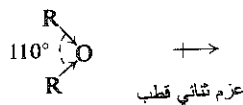
وإذا لم يكن اسم إحدى الزمرتين بسيطاً فإن المركب يمكن أن يسمى بصفته مشتق الكوكسي:



وإذا كانت الزمرتان متماثلتين يقال إن الإيثر متناظر (على سبيل المثال ثنائي إيثيل إيثر وثنائي إيزوبروبيل إيثر)؛ وإذا كانت الزمرتان مختلفتين فإن الإيثر يكون غير متناظر (على سبيل المثال ثلاثي بوتيل ميثيل إيثر).

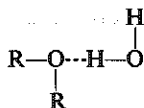
17.6 الخواص الفيزيائية للإيثرات Physical properties of ethers

بما أن الزاوية C-O-C لا تساوي 180°، فإن عزمي ثنائي القطب للرابطين C-O لا يفتيان بعضهما البعض؛ وبالتالي تملك الإيثرات عزم ثنائي قطب صغير (على سبيل المثال D 1.18 من أجل ثنائي إيثيل إيثر).



لا تؤثر هذه القطبية الضعيفة تأثيراً ملموساً في نقط غليان الإيثرات التي تكون ماثلة تقريباً لنفس نقط غليان الألكانات التي تمتلك وزناً جزيئياً مشابهاً وأخفض كثيراً من نقط غليان الكحولات المماكية. فإرن، على سبيل المثال، نقط غليان نظامي الهبتان (98°س) ومثيل نظامي بنتيل الإيثر (100°س) وكحول نظامي هكسيل (157°س). فالربط الهيدروجيني الذي يشد جزيئات الكحول بقوة بعضها إلى بعض لا يكون ممكناً من أجل الإيثرات طالما أنها تحتوي على هيدروجين مرتبط إلى كربون فقط (الفقرة 5.6).

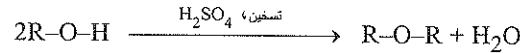
تظهر الإيثرات، من جهة أخرى، ذوبانية في الماء يمكن مقارنتها مع ذوبانية الكحولات، فكل من ثنائي إيثيل الإيثر وكحول نظامي البوتيل، على سبيل المثال، ذوابان في الماء بالمقدار نفسه تقريباً 8 غ في كل 100 غ ماء. ونرجع ذوبانية الكحولات الأخفض في الماء إلى الربط الهيدروجيني بين جزيئات الماء وجزيئات الكحول. وتحدث ذوبانية الإيثرات في الماء بالطريقة نفسها: بوساطة أشفاح الإلكترونات غير المشترك بها الموجودة لدى الأكسجين، حيث تستطيع الإيثرات تقبل الروابط الهيدروجينية المقدمة من الماء.



18.6 المصادر الصناعية للإيترات. نزع الماء من الكحولات

Industrial sources of ethers. Dehydration of alcohols

ثمة عدد من الإيترات المتناظرة التي تحتوي على زمر ألكيلية أخفض تحضر على نطاق واسع لاستخدامها بصورة رئيسة كمذيبات. ويعد ثنائي إيثيل الإيتير أعظمها أهمية وهو المذيب الشهير الذي نستخدمه في عمليات الاستخلاص وفي تحضير كواشف غرينيار؛ من بين الإيترات الأخرى المهمة نذكر ثنائي إيزوبروبيل الإيتير ونظامي بوتيل الإيتير. تحضر هذه الإيترات بتفاعلات الكحولات المقابلة مع حمض الكبريت. وبما أن جزيء ماء واحد يفقد لكل زوجين من جزيئات الكحول فإن التفاعل يعد نوعاً من نزع الماء.



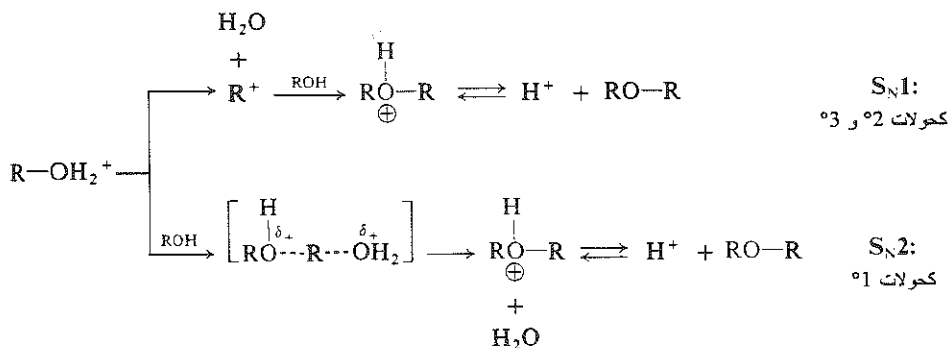
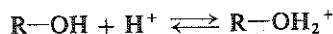
الجدول 3.6 : الإيترات

ن. غ	ن. س	الاسم	ن. غ	ن. س	الاسم
154	37-	الأنيسول	24-	140-	ثنائي متيل إيتير
		(متيل فثيل الإيتير)	34.6	116-	ثنائي إيثيل إيتير
172	33-	الفينيتول	91	122-	ثنائي نظامي البروبيل إيتير
		(إيثيل فثيل الإيتير)	69	60-	ثنائي إيزو البروبيل إيتير
259	27	ثنائي فثيل الإيتير	142	95-	ثنائي نظامي البوتيل إيتير
101	11	4،1-الديوكسان	35	-	ثنائي فينيل الإيتير
66	108-	رباعي الهيدروفوران	94	-	ثنائي أليل الإيتير

وكما سنرى قريباً (الفقرة 26.8) يخضع الكحول إلى نوع آخر من نزع الماء، يشتمل على حذف، ويعطي ألكينات. ويكون نزع الماء من الكحولات وتحولها إلى إيترات بدلاً من الألكينات محكوماً باختيار شروط التفاعل. فعلى سبيل المثال يحضر الإيتيلين بتسخين الكحول الإيتيلي مع حمض الكبريت المركز حتى الدرجة 180°س؛ أما ثنائي إيثيل الإيتير فإنه يحضر بتسخين مزيج الكحول الإيتيلي وحمض الكبريت المركز حتى الدرجة 140°س وفي هذه الحالة يضاف الكحول باستمرار لإبقائه موجوداً بكمية زائدة.

يقتصر نزع الماء، على وجه العموم، على تحضير الإيترات المتناظرة لأنه، كما يمكن أن نتوقع، تؤدي تركيبة من كحولين إلى مزيج من ثلاثة إيترات، عادة.

يعد تشكل الإيتير بنزع الماء مثلاً على الاستبدال النوكليوفيلي ويقوم الكحول، في هذه الحالة، بدورين: يعد جزيء الكحول المبرتن هو الركيزة، كما يعد جزيء كحول آخر نوكليوفيلاً. وقد يكون التفاعل S_N1 أو S_N2 ، ويعتمد ذلك على ما إذا كان الجزيء المبرتن يفقد الماء قبل هجوم جزيء الكحول الآخر أو بالتزامن مع الهجوم. ويحتمل أن تتبع

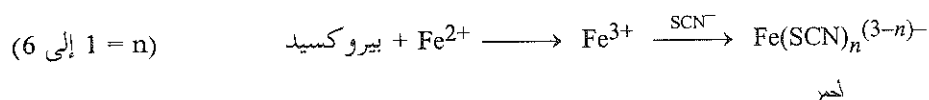


الكحولات $^{\circ}2$ و $^{\circ}3$ النمط S_N1 . ومن جهة ثانية، يعطي كحول نظامي بوتيل ثنائي نظامي بوتيل الإيتر من غير إعادة ترتيب ومن ثم، على الأرجح، من غير كاربوكاتيونات متوسطة؛ ويبدو جلياً أن الكحولات $^{\circ}1$ هي الأقل مقدرة على تشكيل كاربوكاتيونات ولكنها هي الأكثر عرضة لهجوم جانبي خلفي بعد سلوك المسار S_N2 .

مسألة 10.6 (أ) تعطي معالجة مزيج من الكحول الإيثيلي والكحول نظامي البروبيل بحمض الكبريت مزيجاً من ثلاثة إيترات. ما هي هذه الإيترات؟ (ب) من جهة أخرى، يعطي مزيج من الكحول ثلاثي البوتيل والكحول الإيثيلي مردوداً جيداً من إيتر وحيد، ما هو هذا الإيتر؟ كيف تعلق المردود الجيد؟

تتحول معظم الإيترات الأليفاتية، عند بقائها بملامسة الهواء، ببطء إلى بيروكسيدات غير مستقرة. وعلى الرغم من أنها تكون موجودة بتراكيز منخفضة فقط، فإن هذه البيروكسيدات تكون خطيرة جداً لأنها قد تسبب انفجارات عنيفة أثناء التقطير الذي يلي، عادة، الاستخلاص حتى بالإيتر.

يكتشف وجود البيروكسيدات من تشكل لون أحمر عند خض الإيتر مع محلول مائي من سلفات الأمونيوم والحديدي وتبوسيانات البوتاسيوم؛ تؤكسد البيروكسيدات أيون الحديدي إلى أيون الحديد، الذي يتفاعل مع أيون التبوسيانات ويعطي اللون الأحمر الدموي المميز للمعقد.



يمكن إزالة البيروكسيدات من الإيترات بعدد من الطرق، من بينها الغسل بمحاليل أيون الحديد (الذي يرجع البيروكسيدات) أو بالتقطير من حمض الكبريت المركز (الذي يؤكسد البيروكسيدات). وينبغي لاستخدام الإيترات في تحضير كواشف غرينيار أن يكون الإيتر (عادة ثنائي إيثيل) خالياً من أي أثر للماء والكحول. ويمكن تحضير هذا الإيتر الذي يدعى الإيتر المطلق بتقطير الإيتر العادي من حمض الكبريت المركز (الذي لا يزيح فقط الماء والكحول بل يزيح أيضاً البيروكسيدات). وحفظه بعد ذلك فوق الصوديوم المعدني. ويتوافر اليوم إيتر لا مائي تجاري يمتلك مثل هذه النوعية العالية ولا يحتاج الأمر إلا إلى المعالجة بالصوديوم فقط لجعل الإيتر جاهزاً لكواشف غرينيار.

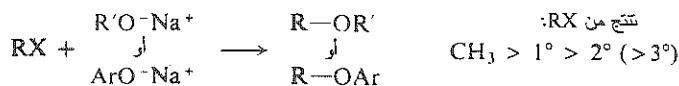
تصعب الإحاطة بالأضرار التي يسببها استخدام ثنائي إيثيل الإيتر، حتى لو كان خالياً من البيروكسيدات: فهو شديد التطاير وقابلية اشتعال أبخرته تجعل أخطار الانفجارات والحرائق ماثلة ما لم تتخذ احتياطات خاصة.

19.6 تحضير الإيترات Preparation of ethers

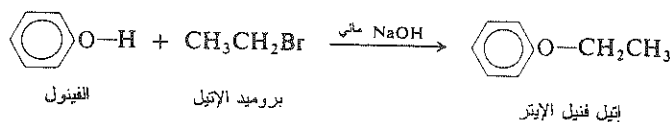
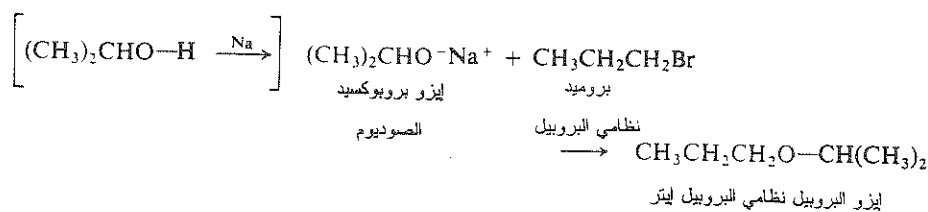
تستخدم الطرائق التالية، عموماً، للتحضير المخبري للإيترات. (يستخدم اصطناع ويليمسون لتحضير إيترات الألكيل والأريل صناعياً أيضاً).

تحضير الإيترات

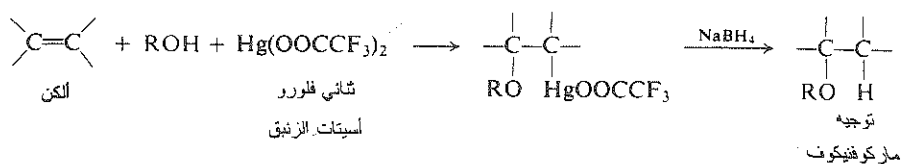
1. اصطناع ويليمسون. نوقش في الفقرتين 20.6 و 14.24.



مثالان:



2. ألكوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة. نوقش في الفقرة 17.9.

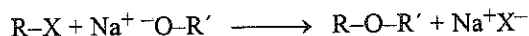


20.6 تحضير الإيترات. اصطناع ويليمسون

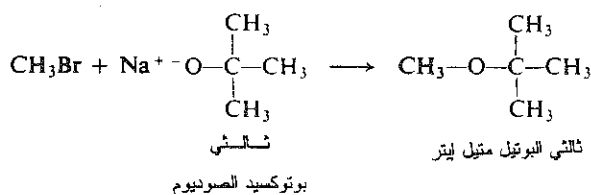
Perparation of ethers. Williamson synthesis

يعد اصطناع ويليمسون لتحضير الإيترات في المختبر مهماً بسبب كونه متعدد الاستعمالات: حيث يمكن أن يستخدم لصنع الإيترات المتناظرة وغير المتناظرة.

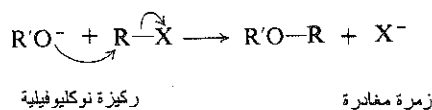
يترك هاليد ألكيل (أو هاليد ألكيل مستبدل) في اصطناع ويليمسون في المختبر يتفاعل مع ألكوكسيد الصوديوم.



على سبيل المثال:

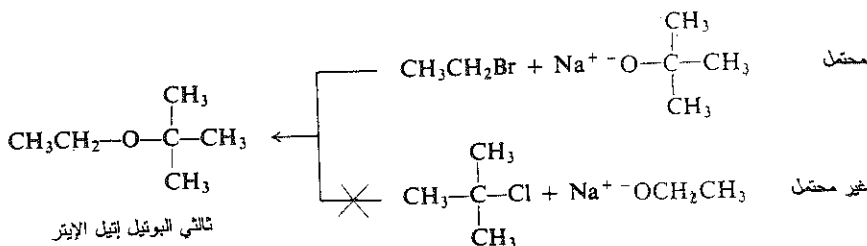


ويتضمن التفاعل استبدالات نوكلوفيلية حيث يحل أيون الألكوكسيد محل أيون الهاليد؛ وهو يشبه شبيهاً تاماً تشكل الكحولات بمعالجة هاليدات الألكيل بهيدروكسيد مائي.



بما أن الألكوكسيدات والهاليدات كلاهما يحضر من الكحولات، فإن طريقة ويليمسون تتضمن، في الجوهر، اصطناع إتر من كحولين.

وإذا رغبتنا في صنع ثنائي ألكيل إتر غير متناظر فإننا نملك خياراً بين اثنتين من تركيبات الكواشف؛ واحدة من هاتين التركيبتين تكون دائماً تقريباً أفضل من الأخرى. ففي تحضير ثالثي بوتيل إتر، على سبيل المثال، يمكن تصور التركيبتين التاليتين:



أي واحدة نختار؟ الألكوكسيدات ليست نوكلوفيلات فقط بل هي أسس قوية أيضاً؛ وكما سنجد في الفصل 8 فإنها تميل للتفاعل مع هاليدات الألكيل تفاعل حذف، وتعطي الكنات. وكلما حاولنا إجراء الاستبدال النوكلوفيلي فإننا ينبغي أن نكون حذرين من مغبة منافسة تفاعل الحذف. وسوف نناقش هذه المنافسة بالتفصيل في الفقرة 25.8؛ وينبغي أن نحفظ في ذاكرتنا، الآن، أن ميل هاليدات الألكيل للخضوع إلى حذف هي $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. وفي مثالنا الحالي، نستبعد استخدام الهاليد الثالثي الذي يتوقع أن يعطي معظمه - أو كله - منتج حذف؛ وينبغي أن نستخدم التركيبة الأخرى.

مسألة 11.6 عندما يحول 2-أوكتانول الفعال ضوئياً ذو التدوير النوعي -8.24° إلى ملح الصوديومي ثم يعالج الملح ببروميدي الإتييل فإنه يستحصل على إتر فعال ضوئياً، 2-إيتوكسي الأوكتان، ذي تدوير نوعي يساوي -15.6°. باستخدام التشكيل والتدوير الأعظمي لـ 2-أوكتانول والمعطي في الفقرة 13.5، ماذا يمكنك أن تقول، إذا كان ثمة ما يقال، بشأن (أ) التشكيل (-) 2-إيتوكسي الأوكتان؟ (ب) التدوير الأعظمي لـ 2-إيتوكسي الأوكتان؟

مسألة 12.6 (حل هذه المسألة بعد حل المسألة 11.6) عند معالجة (-) 2-برومو الأوكتان ذي التدوير النوعي -30.3° بأيون إيتوكسيد في الكحول الإتييلي، يستحصل على 2-إيتوكسي الأوكتان ذي تدوير نوعي +15.3°. باستخدام التشكيل والتدوير الأعظمي المعطي في الفقرة 13.5 أجب عن الأسئلة التالية:

(أ) هل يتضمن هذا التفاعل انحفاظاً كاملاً للتشكيل أم انقلاباً كاملاً أم انقلاباً مع رسمزة؟

(ب) بأي آلية يحتمل حدوث هذا التفاعل؟ (ج) على ضوء الكواشف المتضمنة في التفاعل، هل هذه الآلية هي التي تتوقع أن تكون الفاعلة؟ (د) ما هي الآلية التي تفترض وجودها في الاصطناع البديل (المسألة 11.6) لـ 2-إيتوكسي الأوكتان من ملح 2-أوكتانول وبروميدي الإتييل؟ (هـ) لماذا، إذاً، تمتلك منتجات الاصطناعين تدويرين متعاكسين؟

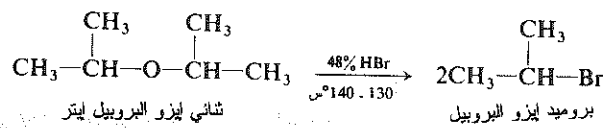
21.6 تفاعلات الإيترات. التشطر بالحموض Reactions of ethers. Cleavage by acids

تعد الإيترات مركبات غير فعالة نسبياً. فالرابطة الإيترية مستقرة تماماً تجاه الأسس والعوامل المؤكسدة والعوامل المرجعية. وبما أن الرابطة الإيترية هي المعنية، فإن الإيترات تخضع لنوع واحد فقط من التفاعلات، وهي التشطر بالحموض:

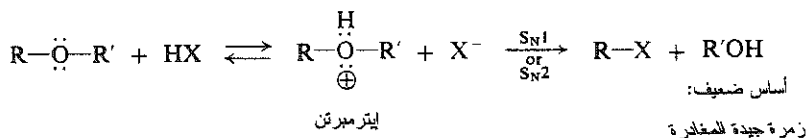


تفاعلية HX هي:

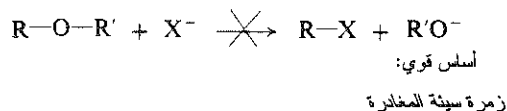
ويحدث التشطر فقط في شروط قاسية جداً: حموض مركزة (عادة HI أو HBr) ودرجات حرارة عالية. يعطي ثنائي ألكيل إتر، هاليد ألكيل وكحول؛ يمكن أن يتفاعل الكحول لاحقاً ويشكل جزيء آخر من هاليد ألكيل. نذكر على سبيل المثال:



يكون أكسجين الإتر أساسياً، مثل أكسجين الكحول. ويكون التفاعل الأولي بين الإتر والحمض، من غير شك، تفاعل تشكل الإتر المبرتن. ويتضمن التشطر بعدئذ هجوماً نوكليوфильياً يقوم به أيون هاليد على هذا الإتر المبرتن ويؤدي إلى إزاحة جزيء الكحول الضعيف الأساسية:

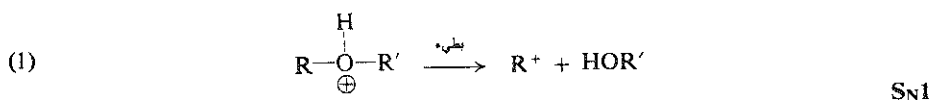


يحدث مثل هذا التفاعل بسهولة أكبر من إزاحة أيون الألكوكسيد القوي الأساسية من إيتر معتدل.

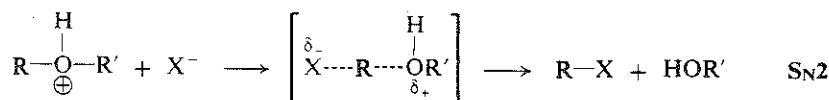


يمكن أن يحدث تفاعل الإيتر المبرتن مع أيون الهاليد، مثل التفاعل المقابل في حالة الكحول المبرتن، أما بآلية

:S_N1



أو بآلية S_N2:



ويعتمد ذلك على شروط التفاعل وبنية الإيتر. وكما نتوقع تميل الزمرة الألكيلية الأولية للخضوع إلى إزاحة S_N2، على حين أن الزمرة الألكيلية الثالثة تميل للخضوع إلى إزاحة S_N1.

مسألة 13.6 يعطي تشطر ثانوي - بوتيل متيل الإيتر الفعال ضوئياً بـ HBr اللامائي، بصورة رئيسة، بروميد المتيل والكحول ثانوي البوتيل؛ ويمتلك كحول ثانوي البوتيل التشكيل نفسه والنفوذة الضوئية نفسها التي تمتلكها مادة البدء. كيف نفسر هذه النتائج؟

22.6 تحليل الكحولات Analysis of alcohols

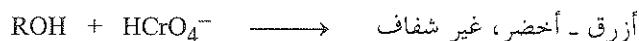
تذوب الكحولات في حمض الكبريت المركز والبارد. وتفيد هذه الخاصة في تمييز الكحول عن الألكانات وهاليدات الألكيل. (تتشارك الكحولات في هذه الخاصة، على أية حال، مع الألكانات والأمينات وعملياً مع جميع المركبات المحتوية على الأكسجين والمركبات السهلة التسلفن).

لا تتأكسد الكحولات بالبرمنغنات المعتدلة والممددة والباردة (علماً أن الكحولات الأولية والثانوية تتأكسد، طبعاً، بالبرمنغنات في شروط أكثر قساوة). وتحتوي الكحولات، في معظم الأحيان، على شوائب تتأكسد في هذه الشروط،

لذلك ينبغي تفسير اختبار البرمنغنات بشيء من الحذر.

لا تزيل الكحولات لون البروم في رباعي كلوريد الكربون. وتفيد هذه الخاصية في تمييزها عن الألكينات والألكينات.

تتميز الكحولات أيضاً عن الألكينات والألكينات - في الواقع، عن أي نوع آخر من المركبات تقريباً - بتأكسدها بواسطة بلاماء الكروميك CrO_3 في حمض الكبريت المائي: ففي غضون ثانيتين ينقلب اللون البرتقالي الصافي إلى لون أزرق - أخضر ثم يصبح المحلول غير شفاف.



برتقالي صاف 1° أو 2°

ولا تعطي الكحولات الثالثة هذا الاختبار، لكن الألدهيدات تفعل ذلك إلا أنها تتميز بسهولة بطرق أخرى (الفقرة 20.18).

تفاعل الكحولات مع الصوديوم المعدني وينطلق غاز الهيدروجين، ويستفاد من هذا التفاعل، في بعض الأحيان، في تمييز الكحولات: المركب الرطب من أي نوع كان يفعل الشيء نفسه ما لم يحذف ماء الرطوبة منه. يجري التأكد من وجود الزمرة $-OH$ في جزيء، في أغلب الأحيان، بتشكيل إستر عند المعالجة بكلوريد حمض أو أنهيدريد حمض (الفقرة 16.19). وتكون بعض الإسترات طيبة الرائحة؛ وبعضها يكون مواداً صلبة ذات نقط انصهار حادة ويمكن أن تستخدم هذه الخاصة في تعيين هوية الكحولات. (إذا عينت الصيغ الجزيئية للمادة الأولية وللمنتج فإنه يمكن حساب عدد الزمر $-OH$ الموجود في الجزيء).

يمكن معرفة هل الكحول أولي أم ثانوي أم ثالثي باختبار لوكاس الذي يقوم على الفرق في تفاعلية الأصناف الثلاثة من الكحولات تجاه هاليدات الهيدروجين (الفقرة 13.6). وتكون الكحولات (التي لا يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن ست ذرات) ذوابة في كاشف لوكاس، وهو مزيج من حمض هيدروكلوريك المركز وكلوريد الزنك. (لماذا يكون ذوبان الكحولات في هذا المزيج أكثر من ذوبانها في الماء؟). أما كلوريدات الألكيل المقابلة فإنها لا تذوب. ويستدل على تشكل كلوريد من كحول من العكارة التي تظهر عندما ينفصل الكلوريد عن المحلول؛ لذلك يعد الزمن اللازم لظهور العكارة مقياساً لتفاعلية الكحول.

يتفاعل الكحول الثالثي آناً مع كاشف لوكاس، ويتفاعل الكحول الثانوي في غضون خمس دقائق؛ أما الكحول الأولي فإنه لا يتفاعل تفاعلاً ملموساً في درجة حرارة الغرفة. كذلك يتفاعل كلوريد الأليل بالسرعة التي تتفاعل بها الكحولات الثالثة مع كاشف لوكاس؛ ويكون كلوريد الأليل، على أي حال، ذوابة في هذا الكاشف. (لماذا؟).

(يمكن تمييز أنواع خاصة معينة من الكحولات باختبار اليودوفورم (الفقرة 21.18) والأكسدة بحمض فوق اليوديك (الفقرة 22.18)؟)

23.6 تحليل الإيترات Analysis of ethers

يشبه السلوك الكيميائي للإيترات، بسبب التفاعلية المنخفضة لزمريتها الوظيفية، سلوك الهيدروكربونات المتعلقة بها. ويكون أكسجين الإيترات أساسياً، وعلى أي حال، يمكن تمييزها عن الهيدروكربونات من ذوبانيتها في حمض الكبريت المركز والبارد بسبب تشكل الأوكسونيوم.

مسألة 14.6 اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (إذا كان ثمة أي منها) يمكن بها التمييز بين إيتير و(أ) ألكان؛ (ب) هاليد ألكيل؛ (ج) وكحول أولي أو ثانوي؛ (د) كحول ثالثي. اشرح بدقة ماذا يجب أن تفعل وماذا يجب أن ترى.

يمكن تحديد هوية إيتير ومعرفة هل هو معروف سابقاً أم لا من المقارنة العادية للخواص الفيزيائية. ويمكن تأكيد هذا الأمر بالتشطر بحمض هيدروبيرويك المركز والساخن (الفقرة 21.6) وتعيين هوية أحد المنتجين أو كلاهما.

مسائل

1. (أ) تجاهل التخيلية واكتب بنى المماكبات الثمانية للكحول البنتيلي $C_5H_{11}OH$ ، (ب) سم كلاً منها وفق نظام ال-IUPAC. (ج) رمز كلاً منها على أنه أولي أو ثانوي أو ثالثي. (د) أي منها هو كحول الإيزوبنتيل؟ وأي منها هو كحول نظامي البنتيل؟ وأي منها هو كحول ثالثي البنتيل؟ (هـ) اكتب بنية كحول أولي وكحول ثانوي وكحول ثالثي لها الصيغة $C_6H_{13}OH$.

2. اكتب الصيغ البنوية لكل من:

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| (أ) ثنائي متيل إيتير | (د) ثالثي البوتيل إيزو البوتيل إيتير |
| (ب) ثنائي إيزو البروبيل إيتير | (هـ) 2-ميتوكسي البنتان |
| (ج) نظامي البوتيل متيل إيتير | (و) 1-ميتوكسي-2-البروبانول |

3. سم البنى التالية:

- | | |
|---------------------------------------|---|
| (أ) $(CH_3)_2CHCH_2-O-CH_2CH(CH_3)_2$ | (ج) $(CH_3)_3C-O-CH_2CH_3$ |
| (ب) $CH_3-O-CH(CH_3)_2$ | (د) $CH_3CH_2CH_2CH(OCH_3)CH_2CH_2CH_3$ |

4. رتب المركبات التالية حسب تناقص نقاط غليانها، وذلك من غير الرجوع إلى الجداول:

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| (أ) 3-الهكسانول | (د) كحول نظامي الأوكتيل |
| (ب) نظامي الهكسان | (هـ) كحول نظامي الهكسيل |
| (ج) 2-ميتيل-2-البنتانول | |

5. انظر إلى البنى الموجودة في بداية كل فصل واذكر أي طائفة من المركبات المناقشة في هذا الكتاب تستطيع: (أ) تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات أخرى من النوع نفسه؛ (ب) تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء.

6. أعط بنى وأسماء المنتجات الرئيسية المتوقعة من تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) الكحول الإيزوبروبيلي مع:

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| (أ) H_2SO_4 المركز والبارد | (و) المنتج من $Mg +$ |
| (ب) $KMnO_4$ الممدد والبارد | (ز) $P + I_2$ |
| (ج) H_2SO_4 ، CrO_3 | (ح) Na |
| (د) Br_2 / CCl_4 | (ط) H_2 ، Ni |
| (هـ) HBr المائي المركز | (ي) CH_3MgBr |

(ك) NaOH (مائي) (ل) كلوريد التوزيل، OH^-

7. اكتب معادلة متوازنة لكل مما يلي (وإذا لم يكن ثمة تفاعل، دل على ذلك بـ «لا يوجد تفاعل»):

- (أ) ثالثي بوتوكسيد البوتاسيوم + إيتوكسيد البوتاسيوم (هـ) إيتيل متيل إيتير + زيادة من HI (الساخن)
(ب) يوديد ثالثي البوتيل + إيتوكسيد البوتاسيوم (و) ثنائي متيل إيتير + Na
(ج) الكحول الإيتيلي + H_2SO_4 (140°س) (ز) ثنائي إيتيل إيتير + H_2SO_4 المركز والبارد
(د) ثنائي نظامي البوتيل إيتير + NaOH في حالة غليان (ح) ثنائي إيتيل إيتير + H_2SO_4 المركز والساخن

8. رتب الكحولات في كل من المجموعات التالية حسب تفاعليتها تجاه HBr الغازي:

(أ) كحولات البنتيل المتماكة الواردة في المسألة 1 (أ). (لاحظ أنه قد يكون ضرورياً جدولة هذه المماكبات في زمر لها التفاعلية نفسها تقريباً).

(ب) 2-البوتانول و 2-متيل-1-البروبانول و 2-متيل-2-البروبانول.

(ج) 3-البنتانول و 2-فلورو-3-البنتانول و 2،2-ثنائي فلورو-3-البنتانول و 1-فلورو-3-البنتانول.

9. علل حقيقة أن كلاً من 2-البنتانول أو 3-البنتانول يتفاعل مع HCl ويعطي كلاً من 2-كلورو البنتان و 3-كلورو البنتان.

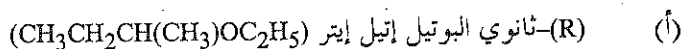
10. في بريطانيا العظمى وخلال السنوات الماضية أوقف الآلاف من راكبي الدراجات النارية (بتهديب) وطلبت الشرطة منهم أن ينفخوا في «محلل التنفس»: وهو أنبوب زجاجي يحتوي على سيليكات جل مشربة بكيماويات معينة وينتهي إلى كيس بلاستيكي. وإذا ما تبدل اللون الأصلي الأصفر في أكثر من نصف طول الأنبوب إلى اللون الأخضر يصبح راكب الدراجة غير سعيد ويحمر وجهه، في أغلب الأحيان. ما هي الكيماويات التي شربت للسيليكات جل ولماذا يتبدل لون الأنبوب إلى اللون الأخضر، ولماذا يحمر وجه راكب الدراجة؟

11. تعد التريفلات tiffate (ثلاثي فلورو ميثان سلفونات) زمرة مغادرة «حارقة»: وتكون التريفلات أكثر تفاعلية بمليار مرة من كلوريدات الألكيل أو بروميدات الألكيل تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. كيف تعلق هذا الأمر؟

12. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة تفيد في التمييز بين:

- (أ) كحول نظامي البوتيل و نظامي الأوكتان
(ب) كحول نظامي البوتيل وبروميد نظامي البنتيل
(ج) ثنائي نظامي البوتيل إيتير وكحول نظامي البنتيل
(د) 3-البنتانول و 1-البنتانول
(هـ) ثنائي إيتيل إيتير ويوديد المتيل
(و) كحول نظامي البوتيل وكحول ثالثي البنتيل
(ز) نظامي البوتيل ثالثي البوتيل إيتير و نظامي الأوكتان
(ح) 2-برومو الإيتانول وكحول نظامي البوتيل
اشرح بدقة ماذا يجب أن تفعل وماذا يجب أن ترى.

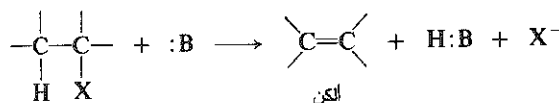
13. ابدأ من كحول (R)-ثنانوي البوتيل واستخدم أي كواشف غير فعالة ضوئياً لتبيين جميع خطوات اصطناع ما يلي:



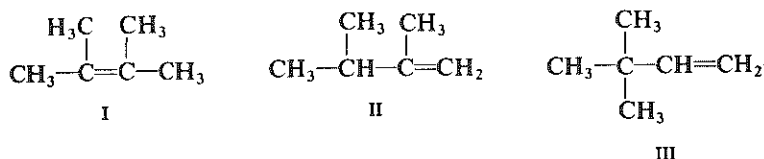
(ب) (S)-ثنانوي البوتيل إيثيل إثير

14. يحتفظ كحول ثنانوي البوتيل الفعال ضوئياً بفعاليته مدة غير محدودة عندما يلامس أساساً غير مائي، لكنه يتحول سريعاً إلى كحول ثنانوي البوتيل غير الفعال ضوئياً (راسيمي) بحمض الكبريت الممدد. كيف تعلق هذه الحقائق؟ اقترح آلية أو آليات من أجل الرسمزة بالحمض الممدد.

15. تكون الطريق الأكثر أهمية لصنع الألكينات (الفصل 8) هي الحذف-1،2 المنشط بأساس:



(أ) عندما يسخن 3-برومو-2،2-ثنائي ميثيل البوتان مع محلول ممدد من $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ في $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ أو مع $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ لوحده يتبع التفاعل حركية المرتبة الأولى؛ يحدث مع الاستبدال حذف أيضاً ويحصل على الألكينات I و II. ماذا يتبين لك من تشكل هذه الألكينات الخاصة؟ اقترح آلية محتملة للتفاعل الذي تشكل به.



(ب) وعندما يترك الهاليد نفسه يتفاعل مع محلول مركز من $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ في $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ يتبع التفاعل حركية المرتبة الثانية؛ يصاحب الحذف الاستبدال هذه المرة أيضاً ويعطي الألكن III بدلاً من I و II. اقترح آلية أو آليات محتملة من أجل الحذف الحادث في هذه الشروط.

(ج) كيف تعلق انزياح الآلية بين (أ) و (ب)؟

(د) ما هو منتج أو منتجات الاستبدال التي تتوقعها في كل حالة؟

16. يكون التهاؤ «اليساري» أكثر استقراراً من «المضاد» للعديد من الإيتانولات المستبدلة-2، $\text{GCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$:

$-\text{OH}=\text{G}$ أو $-\text{NH}_2$ أو $-\text{F}$ أو $-\text{Cl}$ أو $-\text{Br}$ أو $-\text{OCH}_3$ أو $-\text{NHCH}_3$ أو $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ أو $-\text{NO}_2$. كيف يعلل هذا الأمر؟

17. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل مما يلي ابتداءً من كحول نظامي البوتيل مستخدماً أي كواشف لاعضوية. اتبع التوجيهات العامة الواردة في المستطيل الوارد فيما بعد.

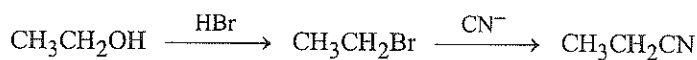
- | | |
|--|---|
| (أ) بروميد نظامي البوتيل | (و) نظامي البوتير ألدهيد $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ |
| (ب) يوديد نظامي البوتيل | (ز) حمض نظامي البوتيريك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| (ج) سلفات هيدروجين نظامي البوتيل | (ح) نظامي البوتان |
| (د) نظامي بوتوكسيد الصوديوم | (ط) نظامي البوتان-1-d، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D}$ |
| (هـ) بوتان نتريل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ | (ي) نظامي الأوكتان |

18. بدءاً من كحولات ذات أربع ذرات كربونية أو أقل وباستخدام أي مذيبات أو كواشف، أوجز الاصطناع الممكن لكل من المركبات التالية:

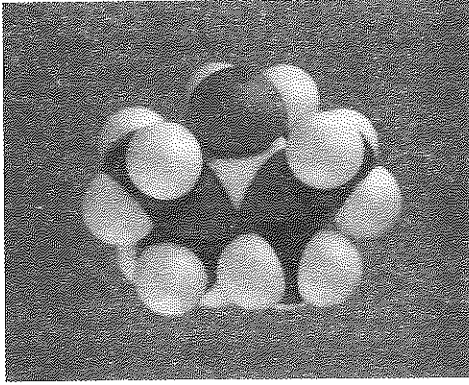
- | | |
|--|---|
| (أ) 2-كلورو البروبان | (ز) البوتان-2-d, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHDCH}_3$ |
| (ب) توزيعات الإثيل | (ح) 3-متيل الهكسان |
| (ج) ثلاثي بوتوكسيد البوتاسيوم | (ط) حمض إيزو البوتيريك $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ |
| (د) بروبان نتريل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ | (ي) الأسييت ألدهيد CH_3CHO |
| (هـ) إيزو البوتان | (ك) 2-البوتانون $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ |
| (و) إثيل نظامي البروبيل إثير | |

بشأن الاصطناع

ينبغي أن يكون كل اصطناع هو الذي يعطي منتجاً معقول النقاوة وبمردود جيد مقبول. ليس ضرورياً إكمال كل معادلة وموازنتها. اكتب، ببساطة، بنية المركبات العضوية واكتب فوق السهم الكواشف الضرورية وأي شروط لازمة. على سبيل المثال:



قد يطلب منك في هذه المرحلة أن تصنع مركباً معيناً يمكن شراؤه بسهولة أو يمكن صنعه بطريقة أفضل، على سبيل المثال اصطناع نظامي البوتان في المسألة 17. ولكن عندما تستطيع إيجاد طريق لصنع نظامي البوتان من الكحول نظامي البوتيل، فإنك، عندما يتطلب الأمر ذلك، سوف تعرف كيف تصنع ألكاناً معقداً من كحول معقد وفي الواقع كيف تستبدل H بـ OH تقريباً في أي مركب يكون تحت يدك. زد على ذلك أنك سوف تمتلك خبرة في وضع ما تعلمته بشأن أنواع المركبات المختلفة العديدة، بعضه مع بعض. تذكر: لا تحضر هاليدات الألكيل أبداً بالهلعنة المباشرة للألكانات. فمن وجهة نظر الاصطناع في المختبر تكون الألكانات طريقاً مسدوداً.



7

Role of the Solvent

دور المذيب

Secondary Bonding

الربط الثانوي

1.7 دور المذيب Role of the solvent

ذكرنا في بداية الفصل الخامس أن معظم الكيمياء العضوية هي لامتجانسة، وقلنا أن التفاعلات اللامتجانسة تجري نموذجياً في المحلول. إذا رغبتنا في فهم التفاعلات العضوية يجب علينا أن نتعلم شيئاً ما عن الدور الذي يلعبه أحد مكونات المنظومة التفاعلية، والذي نادراً ما يظهر في معادلاتنا، ولكنه دائم الحضور تقريباً. وهو المذيب. ليس الدور الذي يلعبه المذيب بسيطاً. لقد وفرت دراسة التفاعلات اللامتجانسة في غياب أي مذيب (في الطور الغازي مثلاً) معياراً يبين لنا كم هي عظيمة تأثيرات المذيب. يستطيع وجود المذيب أن يسرع أو يبطئ تفاعل ما بمعامل يصل إلى 2010، ويمكن أن يؤدي تغيير المذيب بآخر إلى تغير في سرعة التفاعل يصل إلى مليون مرة. يمكن أن تكون تأثيرات المذيبات أكثر قوة من التأثيرات التي يبديها أي عامل آخر، فهي أكثر قوة من التأثيرات القطبية أو الفراغية، وحتى أنها أكثر قوة من التأثيرات السمفورية التي سندرسها في الفصل 29. يمكن أن يكون المذيب - عند اختيار مذيب معين - العامل الأكثر أهمية في تعيين سرعة التفاعل وحتى أنه يبين هل يحدث هذا التفاعل أم لا، ويستطيع أن يعين أي مسار من بين المسارات المتعددة يمكن أن يجري وفقها التفاعل فعلاً.

من الواضح أن المذيب ليس ببساطة مكاناً - مثل الملعب الرياضي - تستطيع الجزيئات فيه أن تقفز من مكان لآخر وتتصادم عرضاً. يمكن للمذيب أن يتورط تورطاً عميقاً في أي تفاعل يشارك فيه. ومهم لنا أن نجد إلى أي مدى يكون متورطاً وبأية طريقة.

تعلمنا سابقاً وبصورة كافية (الفقرة 21.1) أن نتحقق أن الجزيئات المذابة والأيونات لا توجد في المحلول على هيئة دقائق عارية، بل إنها تكون مذوبة. تتعلق جزيئات المذيب حول الدقيقة المذابة على شكل عنقود، وتكون ممسوكة بها بروابط. يوفر تشكل هذه الروابط الطاقة اللازمة لكسر الروابط التي تمسك الدقائق المذابة ببعضها. وقد أظهرت حقيقة الانحلال الحاصل حلول روابط جديدة مكان القديمة.

يستند علم الكيمياء العضوية إلى فرضية بسيطة وهي أن السلوك الكيميائي يتعين بالبنية الجزيئية. ومع ذلك تكون جميع الأجسام المشاركة في التفاعل الكيميائي مذوبة، وهذه الأجسام هي المواد المتفاعلة والمنتجات ومواد الحالة الانتقالية. وسيلتنا الأساسي الآن للوصول إلى التفاعلية الكيميائية هو دراسة فروق الطاقة بين المتفاعلات والحالات الانتقالية، وهذا يعني أن نقدر الاستقرار النسبية لهذه الأنواع. نقوم في هذا العمل بتفحص البنى المتضمنة ذهنيًا، وباستخدام النماذج الجزيئية طبيعيًا، ويجب أن يتضمن هذا الفحص أي تجمعات من المذيب تساعد في تشكيل هذه البنى وتساعد في تعيين استقراراتها.

سنرى في هذا الفصل، مستخدمين أمثلة على دراستنا تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي التي درسناها للتو، كيف أن التفاعلية ومعها مسار التفاعل يتأثران بالمذيب. يضيف المذيب بعداً جديداً في دراستنا للكيمياء العضوية. وعلى الرغم من أن المذيب يعقد الأمور، إلا أنه يغني في الوقت نفسه الدراسة. وهو يقدم لنا الطريقة الأكثر عملية في التحكم بما يحدث في التفاعل الكيميائي. إن التأثير الذي يمارسه المذيب هو نوع ما من تأثير المحيط - تأثير البيئة - وهو بهذا المعنى يعد بداية الطريق التي تؤدي في النهاية إلى التفاعل العضوي، الذي هو فعل أنزيم مثلاً. يكون هذا الفعل الحيوي (بمعناه الحرفي) ممكناً فقط لأن الركيزة مذابة في الأنزيم، ممسوكة إليه بوساطة الأنواع نفسها من القوى التي يستخدمها المذيب.

لنبدأ دراستنا عن دور المذيب بالتعلم أكثر عن أنواع الروابط التي تنفصل وتشكل عند حدوث الذوبان.

2.7 الارتباط الثانوي Secondary bonding

تعرفنا في الفصل الأول بإيجاز، عند مناقشتنا للانصهار والغليان والذوبان، إلى القوى التي تمارس فعلها بين الجزيئات وبين الأيونات وبين الجزيئات والأيونات. ذكرنا سابقاً أن جميع هذه القوى هي قوى كهروستاتيكية أي جذب الموجب للسالب. وقوى التجاذب هذه أي «الروابط» هي التالية:

(أ) الروابط أيون - أيون: وهي التجاذب بين الشحنات المتعاكسة على الكاتيون والأيون.

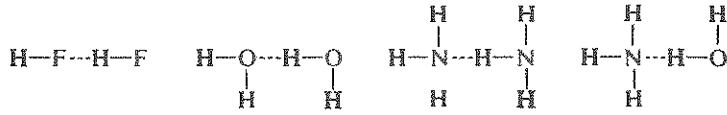


(ب) الروابط ثنائي قطب - ثنائي قطب: وهي التجاذب بين النهاية الموجبة لجزيء قطبي ما والنهاية السالبة

لجزيء قطبي آخر.

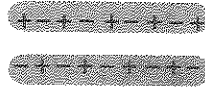


إن الرابطة ثنائي قطب - ثنائي قطب الأكثر قوة هي الرابطة الهيدروجينية، التي تقوم فيها ذرة الهيدروجين بدور جسر بين ذرتين كهروستاتيتين (F، O، N)، فهي ترتبط بإحدهما (أي مانحة الربط الهيدروجيني) برابطة تشاركية، بينما ترتبط بالأخرى (أي مستقبلية الربط الهيدروجيني) بتجاذب كهروستاتيكي. وفيما يلي أمثلة عن ذلك:

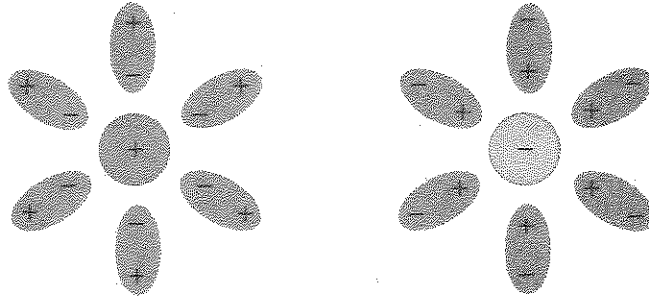


تعتمد قوة رابطة هيدروجينية ما على طبيعة مانح الرابطة الهيدروجينية. كلما كان المانح أكثر حموضة كلما كانت الرابطة الهيدروجينية أكثر قوة. تتوقف قوة الرابطة الهيدروجينية على مقدار إيجابية الهيدروجين (الفقرة 19.1). تتوقف الحموضة على مدى احتضان الأساس المترافق جيداً للشحج الإلكتروني الذي يتركه البروتون الراحل وراءه. تزداد هاتان الخاصتان بالعامل نفسه وهو السحب الإلكتروني في الزمرة المرتبطة بالهيدروجين. كلما كان المستقبل أكثر أساسية كلما كانت الرابطة الهيدروجينية أقوى. تتوقف قوة الرابطة الهيدروجينية على مقدار سلبية الذرة المستقبلة، أي على مقدار متاحة إلكتروناتها، ومتاحة الإلكترونات تجعل الجزيء أساسياً.

(ج) قوى فاندر فالس: يحرض التجاذب بين النهايات ذات الشحنات المتعاكسة اللحظية تشكل ثنائيات أقطاب في الجزيئات المجاورة. تمارس هذه القوى فعلها بين جميع الجزيئات حتى الجزيئات اللاقطبية.



(د) الروابط الأيونية - ثنائية القطب: وهي التجاذب بين الأيون الموجب والنهاية السالبة لجزيء المذيب القطبي. وبين الأيون السالب والنهاية الموجبة لجزيء المذيب القطبي (الشكل 1.7).



الشكل 1.7 : التآثر أيون - ثنائي قطب: الكاتيون والأيون المذوبان

فيما عدا الروابط الأيونية المكتملة في البنية البلورية الأيونية، فإن قوى التجاذب هذه تدعى غالباً الروابط الثانوية. وهي تمارس فعلها بين الجزيئات المختلفة والأيونات خلافاً للروابط التشاركية التي تعمل في الجزيء أو الأيون وتمسك الذرات ببعضها. تكون كل رابطة ثانوية ضعيفة نسبياً إذا أخذت منفردة. ولكن عندما تكون مجتمعة مع بعضها فإن فعلها يكون قوياً جداً. وسنرى أن تشكلها يمكن أن يوفر طاقة كافية لكسر رابطة تشاركية.

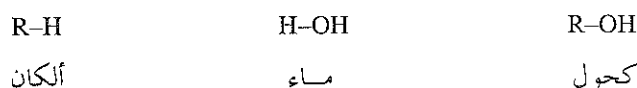
إذا كان الأمر مستغرباً فتذكر ما يلي: لجعل كلوريد الصوديوم يغلي علينا تسخينه حتى الدرجة 1413°س. أما عند درجة حرارة الغرفة فيمكننا أن نحله في لحظات معدودة بتحريكه تحريكاً بسيطاً في كأس فيه ماء. ومع ذلك فإن التغلب على القوى ما بين الأيونية في العمليتين كليهما هو نفسه تماماً.

سنتهم في هذا الفصل مبدئياً بالربط الثانوي، لأن فعل المذيب يتضمن هذا الرابط، حيث يقوم المذيب بحل الدقائق المذابة وينشط تفاعليتها، وحتى أنه يتفاعل معها بطريقة مباشرة. غير أن الربط الثانوي يكون متضمناً في تأثيرات أخرى

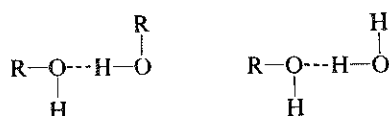
غير تأثيرات المذيب. وهذه هي القوى نفسها التي تمارس فعلها بين الجزيئات الطويلة الشبيهة بالخيوط مثل القطن والصوف والحرير والنايلون، معطية القوة المطلوبة عند تشكل الألياف. حتى أن أضعف هذه القوى وهي قوى فاندرالس التي تمارس فعلها بين السلاسل اللاقطبية للفوسفوليبيدات فإنها تعمل عمل الملاط في جدران الخلايا الحية. يوجد الربط الثانوي ليس بين جزيئات مختلفة فقط، بل أيضاً بين أجزاء مختلفة من الجزيء نفسه. وهي تلعب بهذه الطريقة دوراً أساسياً في تعيين أشكال الجزيئات الضخمة مثل البروتينات والحموض النووية، التي تعين أشكالها خواصها الحيوية. فحجم الفجوات في جزيء الهيموغلوبين مثلاً كبير بصورة تكفي لمسك زمر الهيم مع ذرات الحديد فيها الحاملة للأكسجين. أما الشكل اللولبي لجزيئات α -الكيراتين والكولاجين فهو الذي يجعل الصوف والحرير قوين، وأوتار العضلات والبشرة خشنة. إنه الارتباط الثانوي الذي يجعل اللولب المضاعف لـ DNA مضاعفاً، مما يسمح لجزيئاته التي تعد أساساً في الوراثة بالنسخ الذاتي. وهكذا فإن لدراستنا في هذا الفصل هدفين، وهما أن نفهم بصورة أفضل دور المذيب، ولنفهم في الوقت نفسه بصورة أفضل طبيعة الربط الثانوي.

3.7 الذوبان: المواد المذابة اللاأيونية Solubility: non-ionic solutes

تتوقف خواص ذوبان المواد المذابة اللاأيونية، كما رأينا سابقاً (الفقرة 21.1)، بصورة رئيسة على قطبيتها، وبخاصة على قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية. ويعبر عن ذلك بعبارة الشبيه يحل شبيهه اعتماداً على التجربة. لندرس أنواع المركبات التي صادفناها سابقاً مبتدئين بالهيدروكربونات وهاليدات الألكيل. وهذه مركبات لا قطبية أو ضعيفة القطبية، وتنحل في مذيبات ذات قطبية مشابهة. فهي تنحل مثلاً في الهيدروكربونات مثل الليغروين أو البنزين، وتنحل في هاليدات الألكيل مثل الكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون، وتنحل في ثنائي إيثيل إثير. القوى التي تمسك الجزيئات المذابة ببعضها وجزيئات المذيب ببعضها يحل محلها بسهولة قوى مماثلة تمسك الجزيئات المذابة إلى جزيئات المذيب. لا تنحل الهيدروكربونات وهاليدات الألكيل في الماء، الذي تكون جزيئاته عالية القطبية، ومرتبطة ببعضها بقوة برابطة هيدروجينية. دعنا نعود ثانية إلى الكحولات. رأينا أن الكحولات من الناحية البنوية مركبة من الألكان والماء، فهي تحتوي على زمرة الألكيل المشابهة للألكان وعلى زمرة الهيدروكسيل المشابهة للماء.



إن زمرة الهيدروكسيل قطبية تماماً، والأهم من ذلك أنها تحتوي على هيدروجين مرتبط إلى ذرة أكسجين عالية الكهرسلبية وعبر زمرة الهيدروكسيل تكون الكحولات قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية فيما بينها، الأمر الذي يميز الكحولات بنقاط غليان عالية بشكل غير عادي (الفقرتان 20.1 و 5.6).



كما أنها تكون قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات أخرى، مما يجعل الكحولات قادرة على الذوبان في المركبات الهيدروكسيلية الأخرى. رأينا سابقاً أن أول فرد من الكحولات وهو الميثانول (CH_3OH) يذوب ذوباناً كاملاً في الماء (الفقرة 21.1). تحل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء والميثانول بسهولة محل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الميثانول المختلفة، وبين جزيئات الماء المختلفة.

والآن وبسبب الوضع الخاص المتميز للماء بوصفه مذيباً، وبخاصة في المنظومات الحيوية، فإن مصطلحي محب للماء وكاره للماء يستعملان للدلالة على الذوبان في الماء أو عدمه. وغالباً ما تستعمل عبارة محب للشحوم بدلاً من عبارة كاره للماء، وهذا لا يؤكد بنفس الدرجة عدم الذوبان في الماء وعدم الذوبان في المذيبات اللاقطبية. وهكذا فإن الميثانول محب للماء، أما الألكانات والهاليدات الألكيل فإنها محبة للشحوم (أو كارهة للماء).

بما أنه من الأسهل التعامل مع مصطلح يعبر عن حالة إيجابية أكثر من المصطلح الذي يعبر عن حالة سلبية، فسوف نستخدم في هذا الكتاب، عموماً، مصطلح محب للشحوم، ويقصد بهذا المصطلح ببساطة الإشارة إلى حقيقة الذوبان في المذيبات اللاقطبية. ربما يكون الأمر، كما هو معروف عموماً، هو أن الذوبان يعزى بصورة رئيسة إلى الرفض الذي يبديه الماء أكثر من القبول الإيجابي الذي يبديه المذيب اللاقطبي.

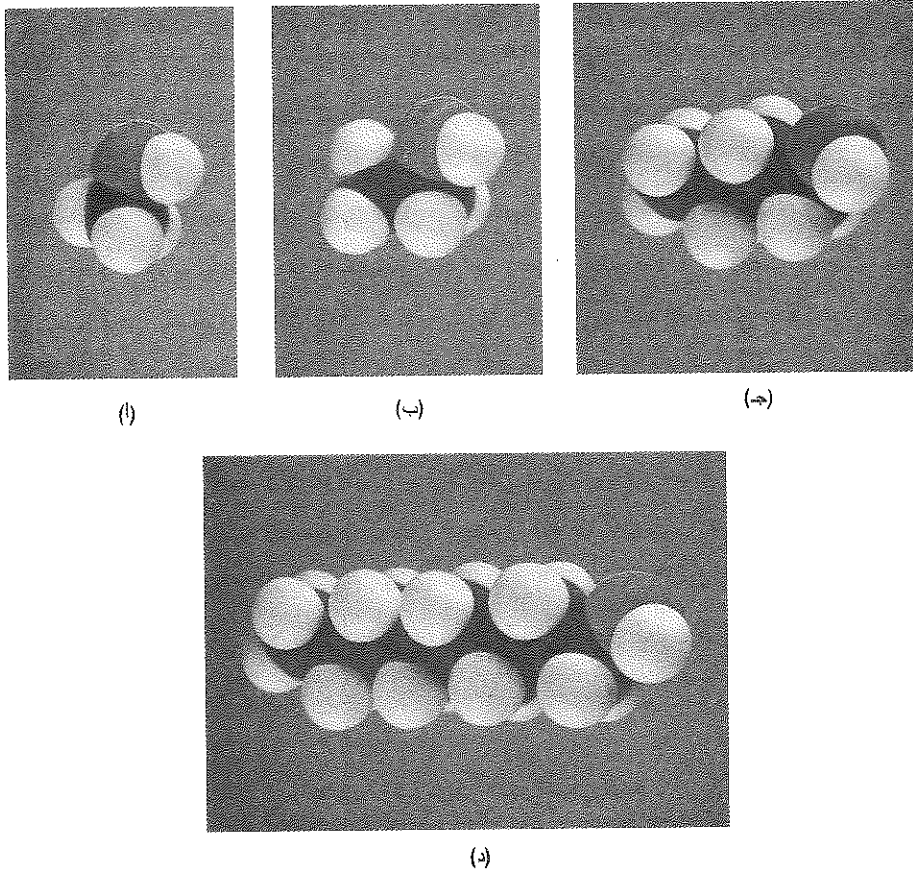
لندرس بعد ذلك سلسلة من الكحولات، وتأثير زمرة الألكيل على الذوبان. حيث تكون زمرة الهيدروكسيل محبة للماء، وتكون الزمرة الألكيلية محبة للشحوم. يعطي الجدول 1.7 ذوبان سلسلة من الكحولات في الماء. ففي الكحولات الدنيا تشكل زمرة الهيدروكسيل OH - قسماً كبيراً من الجزيء وهذه المركبات قابلة للذوبان في الماء. ولكننا نرى أنه مع ازدياد عدد ذرات الكربون يتناقص الذوبان بصورة حادة. تكون السلسلة الطويلة المحتوية على OH - عند أحد طرفيها في معظمها هيدروكربونية، ويبين ذوبانها ذلك. (انظر الشكل 2.7).

الجدول 1.7 : ذوبان الكحولات في الماء

الذوبان	الكحول
غ/100 غ من الماء	
∞	CH_3OH
∞	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
∞	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
7.9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2.3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
0.6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
0.2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
0.05	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

الآن إذا كان الجزيء كبيراً بشكل كاف، وليكن جزيء كحول مثلاً تحتوي سلسلته على 16 - 20 ذرة كربونية أو أكثر، فإن الأجزاء المحبة للماء والمحبة للشحوم تظهر خواصها الذوبانية الفردية. تنحل الأجزاء المحبة للماء في الماء، وتنحل الأجزاء المحبة للشحوم في مذيب لاقطبي. وفي حالة عدم وجود أي منها فإنها تتعقد، وفي الواقع فإنها تنحل في بعضها. يعطي مثل هذا السلوك من الذوبان المزدوج الصوابين والمنظفات قوتها في التنظيف (الفقرتان 4.33

و6.33)، ويتحكم في تراصف الجزيئات وانتظامها في الأغشية الخلوية (الفقرة 9.33)، يلتف الجزيء البروتيني الكروي، وليكن الأنزيم مثلاً، ليكشف أجزاءه المحبة للماء المحيط بها وليخفي أجزاءه المحبة للشحوم، وهو يكتسب خلال عمله هذا الشكل الخاص الذي تتطلبه خواصه الحيوية المميزة (الفقرة 11.36).



الشكل 2.7 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: الذوبان. (أ) الكحول الميثيلي، (ب) الكحول الإيثيلي، (ج) كحول نظامي البيوتيلي، و(د) كحول نظامي الأوكثيل. كلما ازداد حجم زمرة الألكيل أصبح الجزيء أكثر شبهاً بالألكان وتناقص ذوبانه في الماء.

4.7 الذوبانية: المواد المذابة الأيونية. المذيبات البروتونية واللاپروتونية. الأشفاق الأيونية

Solubility: ionic solutes. Protic and aprotic solvents. Ion pairs

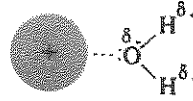
لنعد الآن إلى انحلال المركبات الأيونية.

إن القوى التي تمسك الشبكة الأيونية ببعضها قوية. ويتطلب التغلب عليها طاقة كبيرة. تتوافر هذه الطاقة من تشكل العديد من الروابط الأيونية - ثنائية القطب بين الأيونات والمذيب. يتجمع حول كل أيون عنقود من جزيئات المذيب حيث تتجه نهاياتها الموجبة نحو الأيون السالب، وتتجه نهاياتها السالبة نحو الأيون الموجب (الشكل 1.7).
لحل المركبات الأيونية يجب أن يكون المذيب عالي القطبية. إضافة إلى ذلك رأينا أنه يجب أن يملك ثابت عزل

كهربائي مرتفع، وهذا يعني أنه يجب أن يكون عازلاً جيداً ليخفف التجاذب بين الأيونات المتعاكسة الشحنة عندما تذوب.

يعود السبب في تفوق الماء بوصفه مذيباً للمواد الأيونية جزئياً إلى قطبيته وثابت العزل الكهربائي له. توجد سنوائل أخرى تملك عزوم ثنائي قطب كبيرة وثوابت عزل كهربائي مرتفعة، ومع ذلك فهي مذيبات رديئة جداً للمركبات الأيونية. والمطلوب هو قوة للتذوب، أي القدرة على تشكيل روابط قوية لحل الأيونات. ليست قوة التذوب ببساطة عبارة عن عزم ثنائي قطب مرتفع، ولكنها تتعلق بطبيعة الروابط (أيون - ثنائي قطب) المتشكلة. ولمعرفة ما يعني ذلك يجب أن ننظر بعمق أكثر في بنية المذيب. لنبدأ بدراسة الماء.

قلنا إن الكاتيونات تنجذب إلى القطب السالب للمذيب القطبي. من الواضح أن القطب السالب في الماء هو الأكسجين. يتميز الأكسجين بكهربية عالية، والأهم من ذلك أنه يملك أشفاقاً الكترونية غير المشترك بها.



فضلاً عن ذلك يكون الأكسجين مكشوفاً جيداً لأنه مرتبط بذرتي هيدروجين ضعيلتين. يستطيع عدد من ذرات الأكسجين في عدد من جزيئات الماء أن يتجمع حول الكاتيون دون تراحم.

قلنا إن الأنيونات تنجذب إلى القطب الموجب للجزء القطبي. من الواضح أن الأقطاب الموجبة في الماء تكون عند ذرات الهيدروجين. إن الروابط (أيون - ثنائي قطب) التي تمسك الأنيونات إلى الماء ما هي إلا روابط هيدروجينية.



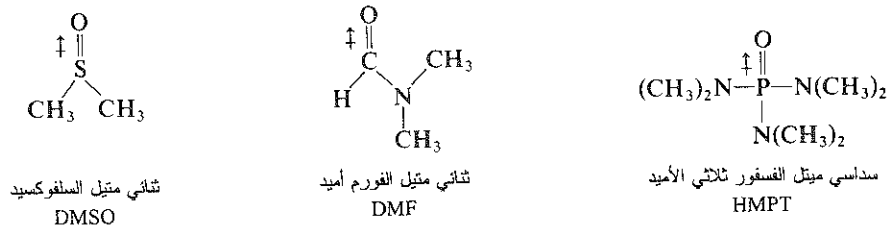
يسمح الربط الهيدروجيني بتذوب خاص وقوي للأنيونات. لا يكون ذلك فقط بسبب وجود شحنة موجبة قوية متمركزة على ذرة صغيرة جداً وهي ذرة الهيدروجين، بل لأن الهيدروجين يبرز من الجزيء ويكون مكشوفاً تماماً. يمكن للأنيون أن يمسك بعدد من الروابط الهيدروجينية الموجودة على عدد من جزيئات الماء دون تراحم. وهكذا يعزى الجزء الأكبر من قوة التذوب المميزة للماء إلى زمرة OH-. فهي تذوّب الكاتيونات بقوة عبر أشفاق الالكترونات غير المشترك بها للأكسجين. وهي تذوّب الأنيونات بقوة عبر الارتباط الهيدروجيني.

يشبه الميثانول الماء في امتلاكه الزمرة OH-. وليس مستغرباً أن يذوّب الميثانول المركبات الأيونية (غير أنه أدنى في فعله هذا من الماء، فهو أقل قطبية، وإن الزمرة CH₃- أكبر وتسبب تراحماً أكثر من التزاخم الذي تحدثه ذرة الهيدروجين الثانية للماء).

تدعى المذيبات المشابهة للماء والميثانول بالمذيبات البروتونية، وهي مذيبات تحتوي على هيدروجين يرتبط إلى الأكسجين أو النترجين، ولذلك فهو حمضي بصورة تكفي لتشكيل روابط هيدروجينية. المذيبات البروتونية الأخرى تذوب الأيونات بالطريقة نفسها التي يقوم بها الماء، أي أنها تذوّب الكاتيونات عبر الأشفاق الالكترونية غير المشترك بها، وتذوّب الأنيونات عبر الربط الهيدروجيني.

شهدت السنوات الأخيرة تطوراً وانتشاراً واسعاً في استخدام المذيبات اللابروتونية، وهي مذيبات ذات ثوابت عزل

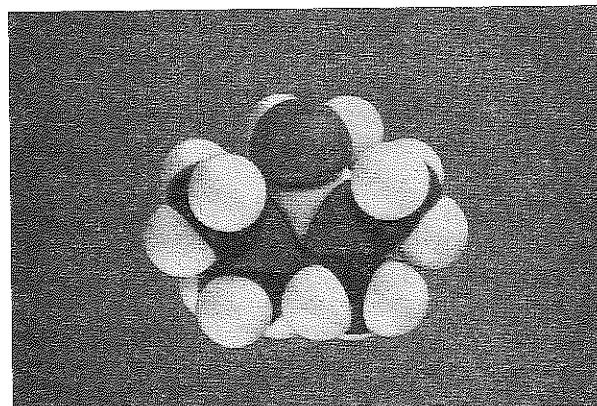
كهربائي متوسطة الارتفاع، ولا تحتوي على هيدروجينات حمضية. نذكر منها على سبيل المثال:



تذوّب هذه المذيبات المركبات الأيونية، ولكنها تختلف في طريقة عملها هذا عن المذيبات البروتونية اختلافاً جذرياً، فهي لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية مع الأنيونات.

هذه المذيبات اللابروتونية عالية القطبية، ولها عزوم ثنائيات أقطاب أكبر عدة مرات من عزم ثنائي قطب الماء. وكما تشير الصيغ فإن القطب السالب في كل من أمثلتنا يقع عند ذرة الأكسجين التي تبرز إلى خارج الحزبيء (انظر الشكل 3.7). تذوّب الكاتيونات بقوة وذلك عبر الأشعاع الالكترونية غير المشترك بها والموجودة عند الذرات المشحونة سلباً والمكشوفة تماماً.

يكون القطب الموجب من ناحية أخرى مدفوناً داخل الحزبيء، وعبر هذه الشحنة المنتشرة والمحموجة يمكن للحزبيء أن يذوّب الأنيونات بشكل ضعيف جداً. وهكذا تستطيع المذيبات اللابروتونية أن تذوّب المركبات الأيونية، بشكل رئيس، عبر تذويبها الكاتيونات.



الشكل 3.7 : مذيب لابروتوني قطبي: سداسي متيل فسفور ثلاثي الأميد (HMPT). يظهر الحزبيء بقطبه السالب على ذرة الأكسجين (في قمة الشكل) المتجه إلى الأعلى، بينما يكون القطب الموجب عند ذرة الفسفور (التي تحتها مباشرة) المتجهة إلى الأسفل. وكما نرى فإن الأكسجين يبرز خارج الحزبيء ويكون مكشوفاً وسهل المنال، وهو يستطيع عبر الأشعاع الالكترونية غير المشترك بها أن يربط إليه الكاتيونات بقوة. أما الفسفور فيكون مدفوناً داخل الحزبيء، وتكون شحنته الموجبة محجوبة عن الخارج بزمرة كبيرة الحجم، وهو يجذب انجذاباً ضعيفاً نحو الأنيونات.

الآن، وكما رأينا سابقاً في حالة الاستبدال النوكليوفيلي تكون غالبية المركبات العضوية مهمة بتفاعلات بين المركبات اللاأيونية (عموماً عضوية) وبين مركبات أيونية (لاعضوية وعضوية)، ومن الضروري اختيار المذيب الذي تذوب فيه الكواشف من النوعين كليهما. يذوّب الماء المركبات الأيونية جيداً، ولكنه مذيب رديء لمعظم المركبات العضوية. تعد المذيبات اللاقطبية مثل الإيتر والكلوروفورم والبنزين مذيبات جيدة للمركبات العضوية، ولكنها مذيبات

ردية جداً للأملاح اللاعضوية. تقدم الكحولات وبخاصة الدنيا منها مثل الميثانول والإيثانول طريقة وحيدة وهي الطريقة التقليدية للخروج من هذه المشكلة. تساعد الزمر الألكيلية المحبة للشحوم هذين الكحولين في إذابة الكواشف العضوية للأيونية، بينما تسمح الزمر الهيدروكسيلية فيهما بتذويب الكواشف الأيونية. وهكذا فإن الميثانول والإيثانول، يوفران كل على حدة أو عندما يكون ممزوجاً بالماء، وسطاً يساعد، على سبيل المثال، على حدوث الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي عموماً.

غير أن الماء والكحولات مذيبات بروتونية. وقد رأينا أن هذه المذيبات تستطيع أن تذوّب الأنيونات بقوة عبر الربط الهيدروجيني، وهذه الأنيونات تشكل عادة النصف المهم من الكاشف الأيوني وهكذا، وعلى الرغم من أن المذيبات البروتونية تذوّب الكاشف وتجعلها في تلامس مع الجزيء العضوي، فإنها تثبت في الوقت نفسه الأنيونات وتخفف من تفاعلها بشكل كبير، وهي تضعف أساسيتها وتضعف معها قوتها النوكليوفيلية (الفقرة 8.5).

هنا يأتي دور المذيبات اللابروتونية. فهي تذوّب المركبات العضوية عبر أجزائها المحبة للشحوم. وهي تذوّب أيضاً المركبات اللاعضوية، ولكنها تفعل ذلك، كما رأينا منذ قليل، عبر تذويبها للكاتيونات. وتترك الأنيونات غير معاقة نسبياً وعلى درجة عالية من التفاعلية، وهي أكثر أساسية وأكثر نوكليوفيلية.

وقد أمكن الحصول باستخدام هذه المذيبات اللابروتونية على تأثيرات مثيرة في تشكيلة واسعة من التفاعلات. التفاعلات التي تجري في مذيبات بروتونية ببطء عند درجات عالية من الحرارة معطية مراديد منخفضة، وجد أنها تجري في مذيبات لا بروتونية بسرعة عند درجة حرارة الغرفة معطية مراديد عالية. عند تغيير المذيب إلى مذيب لا بروتوني يمكن أن تزداد سرعة التفاعل بمليون مرة تقريباً.

ومثلما تختلف المذيبات في قدرتها على تذويب الأيونات، فإن الأيونات تختلف في ميلها إلى التذوّب. الشحنة المركزة على أيون صغير «قاس» يؤدي إلى ربط (أيون - ثنائي قطب) أقوى من الشحنة الموزعة على أيون أكبر «لين». وهكذا فإنه في مذيب معين يتذوّب F^- بقوة أكبر من تذوّب Cl^- ، و Li^+ يتذوّب بقوة أكبر من تذوّب Na^+ .

توجد طريقة بديلة لدراسة استقرار أيون ما بالمذيب. وطبقاً لقوانين الكهرباء الساكنة رأينا (الفقرة 20.5) أن استقرار المنظومة المشحونة يزداد عند تشتت الشحنة. لندرس مثلاً حالة أيون متذوّب (الشكل 1.7). تتجه النهايات الموجبة لجزيئات المذيب نحو الأيون وتعزل جزئياً شحنته، وأثناء عملها هذا فهي نفسها تتعدل جزئياً. ويترك هذا جزيئات المذيب مع شحنة سالبة صافية، وهذا يعني أن النهايات السالبة الخارجية لا تبقى متوازنة تماماً مع النهايات الموجبة الداخلية. تصبح الشحنة السالبة المتركزة أصلاً على الأنيون الآن موزعة على مجمل السطح الخارجي الواسع جداً لجزيئات المذيب المتجمعة. ويؤدي هذا إلى تشتيت كبير جداً للشحنة، وبالتالي إلى استقرار هائل للأنيون. وتثبت الكاتيونات بالطريقة نفسها، طبعاً، بتشتت الشحنة الموجبة على كامل جزيئات المذيب المتجمعة.

ومثل هذا التشتت أكثر أهمية في استقرار الأيونات الصغيرة مثل F^- و Li^+ ، أكثر مما هو في جزيئات أكبر مثل I^- أو Rb^+ . التي تكون الشحنة موزعة أصلاً على سطح واسع نسبياً.

يميل توزع الشحنة سواء عبر التذوّب أو داخل الأيون نفسه إلى تثبيت الكاتيونات والأنيونات العضوية مثلما يحدث بالنسبة للأنيونات اللاعضوية. يلعب هذا التصور دوراً رئيساً في فهمنا للجزء الكبير من الكيمياء العضوية التي تتضمن مثل هذه الحقائق المتوسطة، وكنا قد بدأنا نتحقق سابقاً من ذلك عند دراستنا للكربوكاتيونات في الفصل الخامس.

وقد ناقشنا حتى الآن في هذه الفقرة تأثير الأنيون مع المذيب. ولكن يوجد مكون آخر للمحلول يجب أخذه في

حسابنا. فلكل أيون أيون معاكس له، وهذا يعني أنه يجب أن يوجد بالضرورة أيون ذو شحنة معاكسة. يكون الأيون اللاعضوي في المحاليل المائية الممددة متذبذباً بقوة ومعزولاً بصورة جيدة عن شحنة أيونه المعاكس. أما في مذيب ذي قوة مذوية أضعف أو ذي ثابت عزل كهربائي أخفض، كما في الميثانول مثلاً، أو في أحد المذيبات اللابروتونية التي درسناها فإن الأيون يشعر بهذه الشحنة وينجذب إليها. يوجد قياس للربط الأيوني، ويدعى شفع الأيونات المختلفين في شحنتهما بالشفع الأيوني.

تعتمد قوة الربط الأيوني على طبيعة المذيب. يكون الربط الأيوني في المذيبات التي تذوب بصورة ضعيفة قوياً، حيث لا توجد جزيئات للمذيب بين شفع الأيونات، وهنا نقول أن الشفع الأيوني متلازم بشدة. يكون الربط الأيوني في المذيبات التي تذوب بقوة ضعيفاً، حيث يمكن لطبقة (أو طبقات) جزيئات المذيب أن تفصل شفع الأيونات وهنا نقول أن الشفع الأيوني غير متلازم بشدة.

تلعب الأشفاع الأيونية العضوية منها واللاعضوية دوراً مهماً للغاية في الكيمياء العضوية. يخضع الأيون في المحلول إلى قوى عديدة، ويكون التأثير المثبت للأيون المعاكس (تأثير المذيب مثلاً) هو التأثير الذي يجب أخذه في الحسبان دائماً.

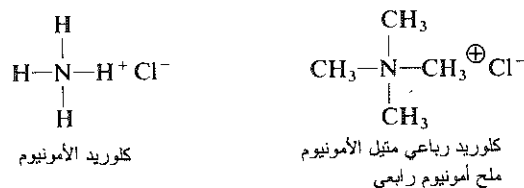
مسألة 1.7 صنف كلاً من المذيبات الآتية إلى بروتونية أو لابروتونية:

- (a) $\text{NH}_3(\text{l})$ أمونيا (b) $\text{SO}_2(\text{l})$ ثاني أكسيد الكبريت (c) CH_2Cl_2 كلوريد الميثيلين (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ إيثانول

- (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ثاني ميثيل إيتر (f) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ حمض الأسيتيك (g) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ أسيتون (h) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ فورم أميد

- (i) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_3$ N-ميثيل الفورم أميد (j) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ أسيتونتريل (k) $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$
 $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ رباعي هيدروفوران (l) $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$
 $\text{H}_2\text{C}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{CH}_2$ سولفولان

مسألة 2.7 كلوريد الأمونيوم غير ذواب في المذيبات العضوية غير القطبية مثله مثل معظم الأملاح اللاعضوية. غير أنه إذا أبدلت زمرة ميثيل بهيدروجينات NH_4^+ فإن الملح الناتج يبدي قابلية ذوبان ملحوظة في هذه المذيبات.



(أ) كيف تعلق هذا التناقض؟ (ب) كيف يمكنك زيادة القدرة على الذوبان؟

لندرس الآن كيف يمكننا تطبيق ما ناقشناه حتى الآن على التفاعلات الكيميائية.

5.7 التفاعل S_N1 : دور المذيب. الروابط (أيون - ثنائي قطب)

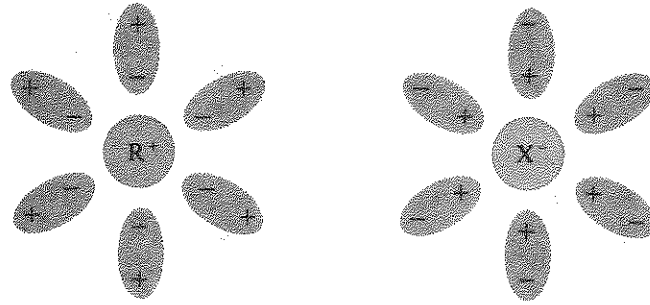
The S_N1 reaction: role of the solvent. Ion-dipole bonds

فسرنا عند مناقشة كل من التفاعلين S_N1 و S_N2 الفروق في التفاعلية بين الركائز المختلفة على أساس الفروق في كمية الطاقة اللازمة. فرأينا أن إحدى الركائز تتفاعل تفاعلاً أسرع من الأخرى وعزونا ذلك بصورة رئيسة إلى طاقة التنشيط E_{act} . في التفاعل S_N1 ، مثلاً، يكون الاختلاف في سرعة التفاعل بين الركائز الثالثية والثانوية متوافقاً مع الاختلاف في E_{act} بحدود 15 كيلو حريرة.

ولكننا لم نتناول في دراستنا مسألة أكثر أهمية وهي الحالة التي تتضمن كميات أكبر من الطاقة. كيف يمكننا تعليل حقيقة أن الاستبدال يحدث أم لا يحدث، حتى بالنسبة لمعظم الركائز الفعالة؟ تنكسر الرابطة بين الكربون والزمرة المغادرة، كما في الرابطة كربون - هالوجين في هاليد الألكيل مثلاً، بأي من الآليتين S_N1 أو S_N2 ، ويتطلب كسر الرابطة طاقة. من أين تأتي هذه الطاقة؟

يكون الجواب واضحاً في حالة التفاعل S_N2 ، إذ أن معظم الطاقة اللازمة لكسر الرابطة مع الزمرة المغادرة تتوافر من تشكيل الرابطة مع النوكليوفيل. عند الهجوم بواسطة OH^- ، مثلاً، تنكسر الرابطة كربون - هالوجين، بينما تتشكل في الوقت نفسه الرابطة كربون - أكسجين.

ولكن ماذا يمكننا أن نقول بالنسبة لتفاعل S_N1 ؟ تكون الخطوة المعينة لسرعة التفاعل هنا تحللاً لامتجانساً «بسيطاً» لتحطيم الرابطة دون أن تتشكل رابطة لموازنتها. تبين طاقات تفارق الرابطة في الطور الغازي أن التحلل اللامتجانس لهاليد الألكيل يتطلب مقداراً عالياً من الطاقة يصل إلى 149 كيلوحريرة/مول في حالة بروميد ثالثي البوتيل، وتصل حتى أكثر من ذلك في حالة ركائز أخرى. ومع ذلك يحدث التحلل اللامتجانس في التفاعل S_N1 بسهولة عند درجات معتدلة من الحرارة بطاقة تنشيط E_{act} تتراوح بين 20 و 30 كيلوحريرة/مول فقط، وهذا يترك فرقاً في الطاقة يصل إلى 130 كيلوحريرة أو أكثر يجب توفيرها. من أين تأتي هذه القيمة الكبيرة جداً للطاقة؟

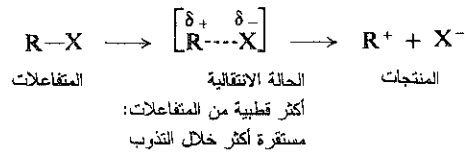


الشكل 4.7 : التآثرات (أيون - ثنائي قطب): كربوكاتيون وأنيون مذوبان.

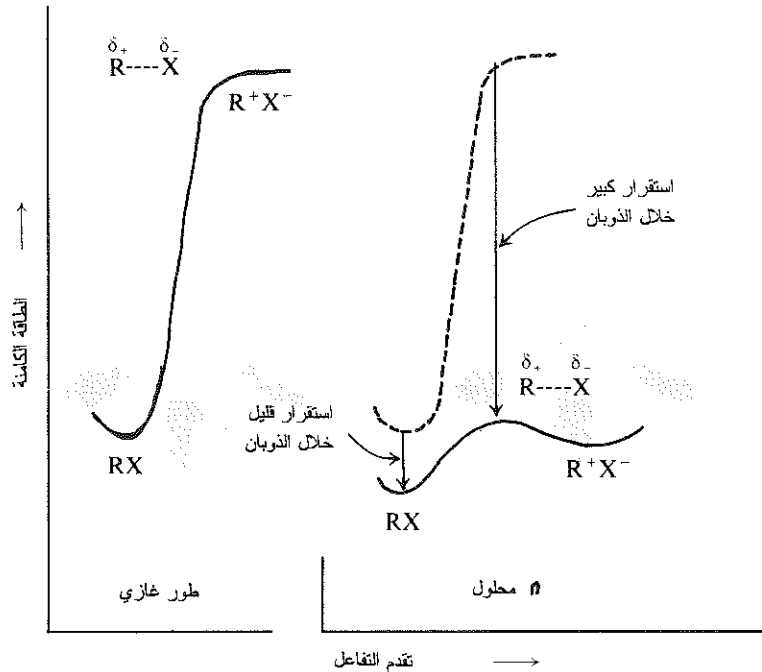
الجواب مرة أخرى هو من تشكل الرابطة. والأمر ليس تشكيل رابطة واحدة كما في التفاعل S_N2 ، ولكن تشكيل العديد من الروابط، وهي الروابط بين الأيونات الناتجة والمذيب. لا تتولد الأيونات على شكل دقائق عارية في الفراغ القريب من الطور الغازي، وبدلاً من ذلك فإنها تتولد على هيئة أيونات مذوبة، تتجمع حول كل أيون مجموعة من جزيئات المذيب متجهة بنهاياتها السالبة نحو الكربوكاتيون وبنهاياتها الموجبة نحو الأنيون (الشكل 4.7). تكون كل

رابطة من الروابط (أيون - ثنائي قطب) بمفردها ضعيفة نسبياً، ولكنها توفر عندما تكون مجتمعة كمية كبيرة من الطاقة. ولكن الأيونات هي منتجات التحلل اللامتجانس. وبما أننا نهتم هنا بسرعة التحلل اللامتجانس، فعلياً ألا ندرس المنتجات بل الحالة الانتقالية، ثم نقارن استقرارها مع استقرار مادة البدء المتفاعلة.

يملك المتفاعل عزم ثنائي قطب ويشكل روابط (ثنائي قطب - ثنائي قطب) مع جزيئات المذيب. (وفي الحقيقة يجب أن يُختار المذيب من أجل هذا الغرض، لأنه خلافاً لذلك لن تذوب المادة المتفاعلة). رأينا أن الحالة الانتقالية تملك رابطة كربون - هالوجين ممتطة تتطور عليها جيداً شحنة موجبة وأخرى سالبة.



تملك هذه الرابطة عزم ثنائي قطب أكبر مما هو في المادة المتفاعلة، وتشكل روابط (ثنائي قطب - ثنائي قطب) مع المذيب تكون أكثر قوة. وبذلك يثبت المذيب الحالة الانتقالية بشكل أفضل من تثبيته للمادة المتفاعلة، مخفضاً بذلك طاقة التنشيط E_{act} ، ومسرّعاً التفاعل (الشكل 5.7). ومثلما يثبت المذيب القطبي الأيونات المتشكلة في التحلل اللامتجانس، فإنه يثبت أيضاً الأيونات الابتدائية في الحالة الانتقالية التي تؤدي إلى تشكيلها. في التفاعل S_N1 لا ينفصل جزيء الركيزة ببساطة، بل أنه ينفصل بفعل جزيئات المذيب.



الشكل 5.7 : تأثير المذيب على سرعة التحلل اللامتجانس لهاليد الألكيل. تكون الحالة الانتقالية أكثر قطبية من المتفاعل، وتكون أكثر استقراراً بفعل الروابط (ثنائي قطب - ثنائي قطب).

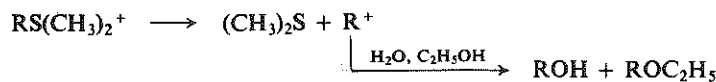
ما ناقشناه حتى الآن هو اختلاف التحلل اللامتجانس بغياب المذيب أو بحضوره. من الواضح أن تأثير المذيب يكون عظيماً، فهو يخفض طاقة التنشيط E_{act} بمقدار 130 كيلوجول أو أكثر، وبذلك يسمح للتفاعل بالحدوث. ندرس الآن الخطوة التالية في تحليلنا ولنتساءل أي نوع من المذيبات يسمح بفصم لامتجانس أفضل؟ وبكلمات أخرى أي نوع من المذيبات يملك القوة المؤينة الأكبر؟ لنناقش من أجل السهولة تذوّب المنتجات وهي الأيونات بافتراض معقول، وهو أن العوامل التي تثبتها هي نفسها أيضاً العوامل التي تثبت الأيونات الابتدائية في الخطوة الانتقالية. وعلى هذا الأساس تتوقف القوة المؤينة للمذيب على تذويبها الجيد للأيونات. وبدورها تتوقف على قدرة المذيب على تذويب الأيونات جزئياً على قطبيته. وعندما تكون الأمور الأخرى متساوية فإنه كلما كان المذيب أكثر قطبية كلما كانت الروابط (أيون - ثنائي قطب) أقوى. وهكذا فإن التفاعلات S_N1 التي تشارك فيها الركائز المعتدلة تحدث بسرعة أكبر في الماء مما هي في الإيثانول، فهي تجري مثلاً في محلول 20% إيثانول (80:20، إيثانول:ماء) بصورة أسرع مما هي في محلول 80% إيثانول.

ولكننا رأينا في الفقرة 4.7 إن الأمر يتضمن أكثر بكثير من قطبية بسيطة. تذوّب الكاتيونات بصورة رئيسة عبر أشفاح من الالكترولونات غير المشترك بها، أما الأيونات فهي تذوّب بصورة رئيسة عبر الربط الهيدروجيني. وهنا تكون الكاتيونات كربوكاتيونات بسبب شحنتها المشتتة، وهي تشكل روابط (أيون - ثنائي قطب) أضعف من أصغر الكاتيونات المعدنية. ولذلك يكون تذوّب الكاتيون عند تأين هذه الركائز العضوية ضعيفاً نسبياً مهماً كان المذيب. بينما يكون تذوّب الأنيون هو الأكثر أهمية. ولهذه الغاية فإننا نرغب بمذيبات قادرة على الربط الهيدروجيني أي مذيبات بروتونية. وهكذا فإن التفاعلات S_N1 تجري بسرعة أكبر في الماء والكحولات ومزائج من الماء والكحولات أكثر من سرعتها في المذيبات اللاقطبية مثل DMF و DMSO و HMPT.

يمكننا أن نذهب إلى أبعد من ذلك. تكون القوة المؤينة بين المذيبات البروتونية هي الأعلى في المذيبات التي تشكل الروابط الهيدروجينية الأقوى، أي المذيبات ذات الهيدروجينات الأكثر حموضة. نذكر على سبيل المثال مركب 2،2،2-ثلاثي فلورو الإيثانول (CF_3CH_2OH) الذي هو أكثر حموضة من الإيثانول، ويعود سبب ذلك إلى السحب الالكتروني القوي الذي تمارسه ذرات الفلور، ويشكل هذا المركب روابط هيدروجينية أقوى من الزمر المغادرة، وهو يعد مذيباً جيداً للتفاعلات S_N1 . وبالطريقة نفسها يعد حمض الفورميك ($HCOOH$) وحمض ثلاثي فلورو الأستيك (CF_3COOH) مذيبين مؤينين جيدين.

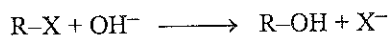
إن ما رأيناه في هذه الفقرة هو كيف يقوي المذيب التحلل اللامتجانس بجذب جزيء الركيزة وفصله. أما في الفقرة 9.7 فسندرى أن المذيب يستطيع أحياناً أن يفعل أكثر من الحذب، فهو يستطيع الدفع أيضاً.

مسألة 3.7 ما ناقشناه في هذه الفقرة هو التحلل اللامتجانس للركيزة المعتدلة. علل باستخدام الطريقة نفسها أن زيادة قطبية المذيب تؤدي إلى نقصان معتدل في سرعة التفاعل S_N1 الآتي:

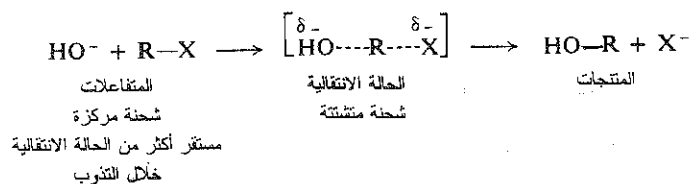


6.7 التفاعل S_N2 : دور المذيب. المذيبات البروتونية واللابروتونيةThe S_N2 reaction: role of the solvent. Protic and aprotic solvents

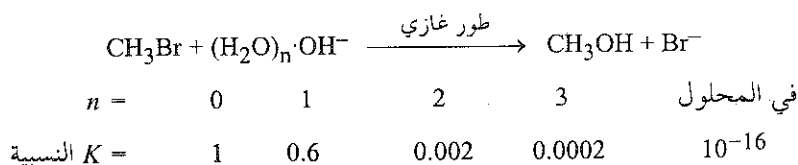
لنعد الآن إلى التفاعل S_N2 ، ونرى كيف يتأثر بالمذيب. لندرس المنظومة التي تعد حتى الآن الأكثر عمومية، وهي المنظومة التي تكون فيها الركيزة جزيئاً معتدلاً ويكون النوكليوفيل أنيوناً: مثلاً، التفاعل بين هاليد الألكيل و أيون الهيدروكسيد:

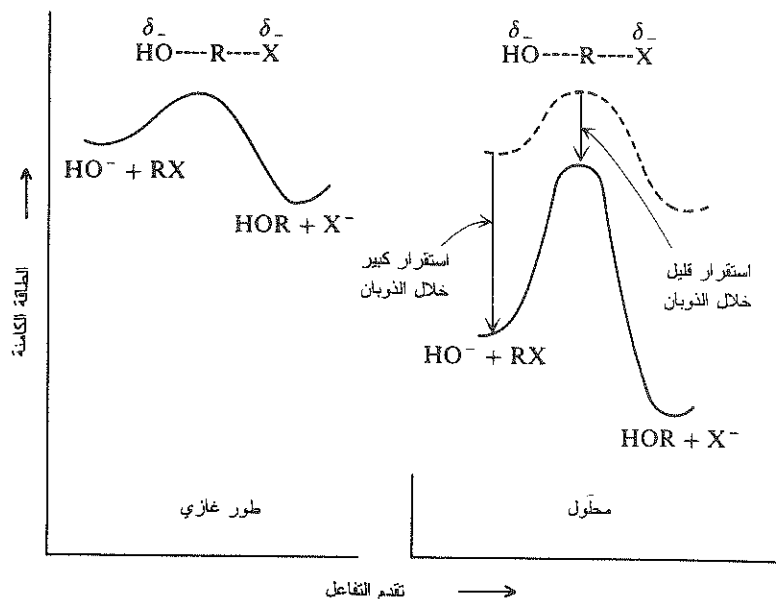


لنبدأ كما فعلنا مع ال S_N1 ، ونرى كيفية حدوث التفاعل على نحو عادي، في المحلول، ونقارنه مع التفاعل في الطور الغازي، أي بدون مذيب على الإطلاق. لقد وجد للمرة الثانية، أن المذيب يمارس تأثيراً قوياً، ولكن في الاتجاه المعاكس. حيث يسرع المذيب التفاعل S_N1 بشكل هائل، ولكنه يبطئ التفاعل S_N2 إلى حد كبير، بنحو 2010! الآن، كيف نستطيع أن نفسر هذا الانقلاب المفاجئ؟ وكما يحدث دائماً عند التعامل مع التأثير على سرعة التفاعل، يجب أن نقارن المتفاعلات مع الحالة الانتقالية، وهذه المرة، يجب أن نرى كيف يتأثر كل منها بالمذيب. وبالتحديد، توجد مادتان متفاعلتان للدراسة في الخطوة الحالية لسرعة التفاعل في تفاعل ال S_N2 : هنا، هاليد الألكيل و أيون الهيدروكسيد. كما رأينا، يملك هاليد الألكيل عزم ثنائي قطب ويشكل روابط ثنائي قطب - ثنائي قطب ضعيفة مع المذيب. يحمل أيون الهيدروكسيد شحنة سالبة كاملة، ويشكل روابط أيون - ثنائي قطب قوية جداً مع المذيب. وتحمل الحالة الانتقالية شحنة سالبة كاملة، أيضاً، لكن الشحنة هنا موزعة بين الهيدروكسيل المهاجم والهاليد المغادر.



ويكون ارتباط المذيب بهذه الشحنة المشتتة أضعف بكثير من ارتباطه بالشحنة المركزة التابعة لأيون الهيدروكسيد الصغير، لذلك يؤدي المذيب إلى استقرار المتفاعلات - وخصوصاً النوكليوفيل - أكثر مما يؤدي إلى استقرار الحالة الانتقالية، يرفع ال E_{act} ويبطئ التفاعل (الشكل 6.7). لذلك يكون هنا تذوب النوكليوفيل الأنيوني هو العامل المهيمن. فيجعله مستقراً - نسبة إلى الحالة الانتقالية - يقوم المذيب بتحميل النوكليوفيل. لقد قيس فعلياً تحميل النوكليوفيل بالمذيب، جزئي وجزئي. ودرس تفاعل بروميد المتيل في الطور الغازي مع أيونات هيدروكسيد مميهة إلى درجات مختلفة، وحصل على النتائج التالية:





الشكل 6.7 : تأثير المذيب في سرعة هجوم أيون الهيدروكسيد على هاليد الألكيل. يملك النوكليوفيل شحنة مركزة أكثر من الحالة الانتقالية، ويكون أكثر استقراراً بالروابط أيون - ثنائي قطب.

نرى ابتداءً من المنظومة الخالية من الماء إنه عند زيادة عدد جزيئات الماء نسبة إلى أيون الهيدروكسيد تنخفض سرعة التفاعل بشكل ثابت وأخيراً تهبط السرعة في المحلول إلى جزء صغير من قيمتها الأولية. ولكن تختلف قوة التدوب من أيون إلى أيون، وكذلك يختلف التحميل الذي يسببه. لندرس تفاعل بروميد المثيل مع أيونات هاليد مختلفة.



في الطور الغازي، يوضح ترتيب تفاعلية أيونات الهاليد $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ قوة الرابطة C-X المتشكلة، ولكن، ينعكس ترتيب التفاعلية في محلول الميثانول ويصبح $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. ويكون تفسير ذلك سهلاً. إذ تختلف قوة التدوب من أيون إلى آخر، وتختلف معه درجة التحميل. يكون الفلوريد هو الهاليد الأصغر، والأكثر تركيزاً للشحنة، وكما رأينا (الفقرة 4.7) فهو يشكل الروابط أيون - ثنائي قطب الأقوى - روابط هيدروجينية في الميثانول - وبالتالي يكون هو الهاليد الأكثر تحميلاً ويكون اليوديد أكبر هذه الهاليدات له شحنة مشتتة، فهو الأقل قوة على التدوب وبالتالي الأقل تحميلاً. لا نقارن في الميثانول بين أيون فلوريد عارٍ، ولكننا نقارن بين أيون فلوريد مذوب بقوة مع أيون يوديد ضعيف التدوب. يكون اليوديد الأسرع تفاعلاً ليس - كما يعتقد - بسبب تفاعليته الكامنة، ولكن بسبب كونه الأقل تدوباً. يعد المذيب الجزء المتمم لبنية الجزيء المذوب ويكون أيون الفلوريد في الميثانول كاشفاً مختلفاً عن أيون الفلوريد وهو في الحالة الغازية - وفي هذه المسألة - من أيون الفلوريد في الـ DMF. ونلاحظ ترتيبين مختلفين للتفاعلية في التفاعل مع بروميد المثيل لأننا نتعامل مع شكلين مختلفين للنوكليوفيل: غير مذوب ومذوب.

حتى الآن، كنا نناقش الفرق في التفاعل S_N2 عند غياب وعند وجود المذيب. الآن، ما هو تأثير الانتقال من مذيب معين إلى مذيب آخر؟

عموماً، عند المقارنة بين مذيبات متشابهة نجد أنه كلما ازدادت القطبية ازداد بطء التفاعل، ويكون الاستقرار الحاصل بالمذيب الأكثر قطبية أقوى على الأنيونات النوكليوفيلية من أجل الحالة الانتقالية. وتزداد الـ E_{act} (مرة أخرى يكون هذا الأمر معاكساً لما شاهدناه في التفاعلات S_N1).

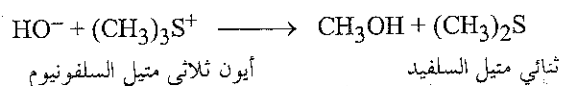
ولكن تأثيرات هذه القطبية وحدها لا تكون كبيرة جداً، وعلى عكس ذلك، تكون تأثيرات التغيير من مذيب بروتوني إلى مذيب لابروتوني مثيرة وغير مألوفة. تجري التفاعلات S_N2 في مذيبات مثل ثنائي ميثيل السلفوكسيد DMSO، وثنائي ميثيل الفورم أميد DMF، أو سداسي ميثيل فسفور ثلاثي الأميد HMPT أسرع بمليون مرة من الكحول أو مزيج الكحول والماء. ومرة أخرى، يكون تذوب الأنيون هو العامل الأهم: كلما كان تذوبه أكبر - نسبة إلى الحالة الانتقالية - كان التفاعل أبطأ. نحن نعلم أن التذوب الأقوى للأنيونات، يكون عن طريق الربط الهيدروجيني - في بعض الأحيان يكون ممكناً في المذيبات البروتونية ولكن ليس في المذيبات اللابروتونية - تذوب المذيبات اللابروتونية بشكل رئيس الكواشف الأيونية بواسطة ربطها للكاتيون؛ فهي تترك الأنيون حراً نسبياً وعالي التفاعلية. يجب ألا ننسى، ضمناً على الأقل، أننا نناقش التأثيرات في الأنيون نسبة إلى التأثيرات في الحالة الانتقالية. ويمكن تبرير تركيز اهتمامنا على الأنيون ببساطة بسبب أن التذوب هنا أكثر أهمية، وعادة - ولكن ليس دائماً - تكون الاختلافات في التذوب على نفس الدرجة من الأهمية.

مسألة 4.7 إن ما ناقشناه في هذه الفقرة هو النوع الأعم من التفاعلات S_N2 ، يهاجم فيه النوكليوفيل الأنيوني ركيبة معتدلة. باستخدام نفس الطريقة، اقترح تفسيراً ممكناً للحقائق التالية:

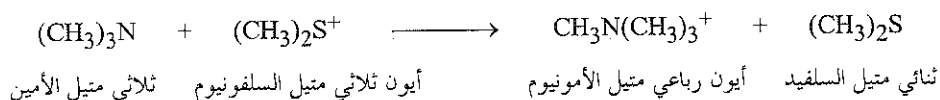
(أ) تسبب زيادة قطبية المذيب زيادة كبيرة في سرعة الهجوم S_N2 الذي تقوم به الأمونيا على هاليد الألكيل.



(ب) تسبب زيادة قطبية المذيب نقصاناً كبيراً في سرعة الهجوم S_N2 الذي يقوم به أيون الهيدروكسيد على أيون ثلاثي ميثيل السلفونيوم.



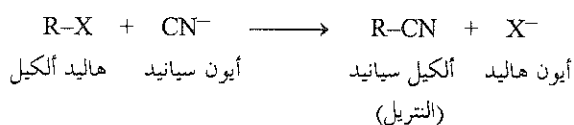
(ج) تسبب زيادة قطبية المذيب تناقصاً صغيراً في سرعة الهجوم S_N2 الذي يقوم به ثلاثي ميثيل الأمين على أيون ثلاثي ميثيل السلفونيوم:



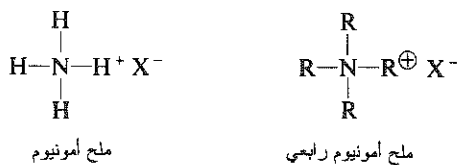
7.7 التفاعل SN2: التحفيز انتقالي الطور The SN2 reaction: phase-transfer catalysis

عند التحول من مذيب بروتوني إلى مذيب لابروتوني، نكون قد خطونا خطوة في اتجاه وسط التفاعل SN2 المثالي: في الطور الغازي، حيث يكون الأنيون غير معاق بشكل كامل وشديد التفاعلية. مع ذلك، وحتى المذيب اللابروتوني يستطيع أن يذوب الأنيونات، فهو قطبي، ويشكل روابط أيون-ثنائي قطب. ويمكن أن نتصور، من وجهة نظر تفاعلية النوكليوفيل فقط، أن المذيب المثالي يجب أن يكون منخفض القطبية جداً مثل هيدروكربون أو هاليد عضوي: مثلاً البنزين (C₆H₆) أو كلوريد الميثيلين (CH₂Cl₂). ولكن الغاية من المذيب هي جعل المتفاعلات تتلامس، فالركيزة العضوية تذوب في مثل هذا المذيب، ولكن الكاشف الأيوني لن يذوب. وتبدو هذه المسألة - مثل الكاشف - غير قابلة للحل. ولكن هل هي كذلك؟

خذ على سبيل المثال، التفاعل بين هاليد الألكيل وسيانيد الصوديوم. يكون السيانيد قوي الأساسية، فهو أيون نوكلوفيلي، ويحل محل الهاليد ليعطي الألكيل سيانيد أو النتريل (كما سنرى في الفقرة 8.19، تعد هذه الخطوة مهمة في اصطناع الحموض الكربوكسيلية). إن الطريقة التقليدية لإجراء هذا التفاعل هي استخدام مذيب - بروتوني أو لابروتوني - قادر على تذويب كلا الكاشفين.

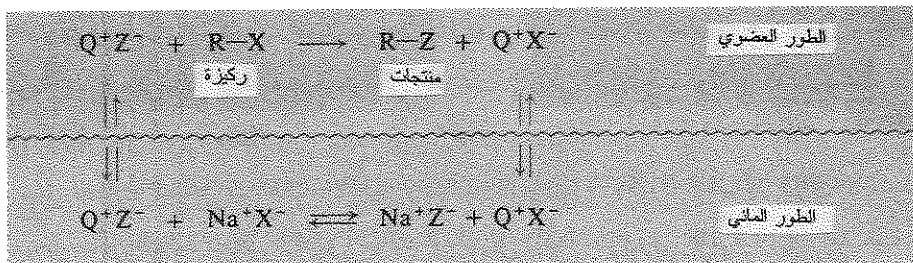


عوضاً عن ذلك، لنفرض أن لدينا محلولاً من هاليد ألكيل في مذيب عضوي لاقطبي ومحلولاً من سيانيد الصوديوم في الماء، وأننا مزجنا المحلولين معاً. لا تمتزج المذيبات المستخدمة وتشكل طبقتين - طورين. يمكننا تسخين هذا المزيج فترة طويلة، ولكن لن يحدث أي شيء. تبقى الركيزة في الطبقة العضوية ويبقى النوكليوفيل في الطبقة المائية، ولا يفاعل ما هو مطلوب فعلة، إذا كان المطلوب هو حدوث تفاعل لأن المواد المتفاعلة لا تستطيع أن تتصادم. إذا أضفنا، عندئذ، إلى هذا المزيج كمية صغيرة من ملح أمونيوم رابعي: مركب استبدلت بهيدروجينات أيون الأمونيوم فيه زمر ألكيلية -متيل أو من الأفضل زمر نظامي البوتيل. وللتبسيط، فإننا سوف نسمي هذا الكاتيون الرابعي (Q⁺). لكي نجعل الأمور واضحة، فإن الأنيون في هذا الملح سيكون هو البيسلفات HSO₄⁻.



والآن، يحدث أمر مدهش: فبوجود كمية محفزة من هذا الملح الرابعي، يتفاعل هاليد الألكيل والسيانيد - يبدو ظاهرياً أن كلاهما ما زال منفصلاً في طوره - بسرعة في شروط معتدلة ليعطي مردوداً عالياً من النتريل. يعد هذا الحدث مثلاً عما قدمه شارلز م. ستاركز Charles M. Starks (شركة زيت دولية) أحد رواد هذا المجال، وسمي التحفيز انتقالي الطور. والآن، كيف يتحقق ذلك بالضبط؟ لخص ستاركز الدورة الحفزية كما هو موضح في

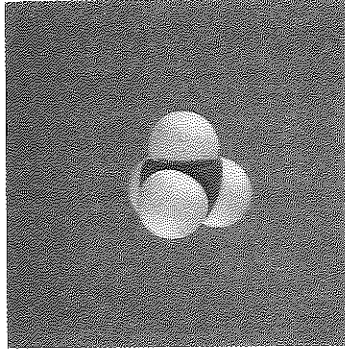
الشكل 7.7. يتوقف كل شيء على حقيقة أن زمر الألكيل في الأيون الرباعي تجعله محباً للشحم، وبالتالي قادراً على الدخول في الطور العضوي. لكنها لا تستطيع الذهاب وحدها، لتوازن شحنتها الموجبة فيجب أن تأخذ معها الأيون. أحياناً يكون هذا الأيون المعاكس الأصلي: البيسلفات؛ لا يملك هذا الأيون الضعيف عملياً أي قوة نوكلوفيلية، ولا يفعل شيئاً.



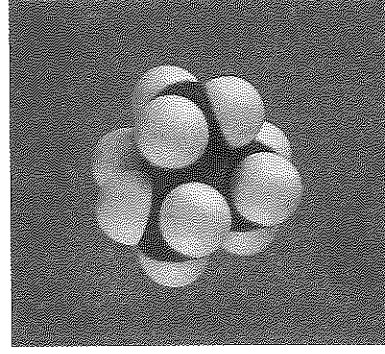
الشكل 7.7 : التحفيز انتقالي الطور. يملك أيون الأمونيوم الرباعي خاصيتي المحب للماء والمحب للشحم. يتردد جينة وذهاباً بين الطور المائي والطور العضوي، آخذاً معه أنيوناً: النوكلوفيل (Z) أو الزمرة المغادرة (X). يكون النوكلوفيل في الطور العضوي عملياً غير مذوب ويتفاعل بسرعة مع الركيزة (R-X).

لكن معظم الأيونات في الطور المائي هي أيونات السيانيد (أو أي نوع من النوكلوفيل المستخدم) وهي الأكثر احتمالاً أن تنتقل إلى الطور العضوي. لدينا الآن أيونات سيانيد في وسط غير محتمل أبداً: مذيب لاقطبي. وقد يكون تركيزها فيه صغيراً جداً، ولكنها تكون عملياً غير مذوبة وعالية التفاعلية. ويحدث الاستبدال بسرعة فينشكل النتريل ويتحرر أيون الهاليد. ينتقل أيون الهاليد إلى الطور المائي بواسطة الأيون الرباعي عند عودته من رحلته. وهكذا يستمر التفاعل حيث ينتقل الأيون الرباعي جينة وذهاباً بين الطورين آخذاً معه الأنيونات: تارة الأيون المعاكس الأصلي، وتارة أخرى أحد أيونات الهاليد المزاحة، وأحياناً النوكلوفيل، أيون السيانيد. وعندما يحصل ذلك أخيراً يحدث التفاعل، لذلك، يكون التحفيز نتيجة انتقال النوكلوفيل من طور إلى آخر.

هنالك عامل آخر يكون ذا صلة هنا. كما رأينا سابقاً (الفقرة 4.7) توجد الأملاح في معظم المذيبات إلى حد ما على شكل أزواج أيونية. يتحسس الأيون الشحنة المعاكسة لأيونه المعاكس وينجذب إليه. وكلما كان المذيب أقل قطبية - أي أخفض تدويماً - يكون الزوجان الأيونيان أقوى، تستبدل رابطة معينة بأخرى. يميل هذا التجاذب الكهربائي الساكن إلى استقرار الأنيون، أيضاً، وبفعله هذا يحمل الأنيون بوصفه نوكلوفيلياً وبوصفه أساساً. وهكذا، نعتقد أنه عند التحول إلى مذيب لاقطبي فإننا ببساطة فتستبدل نوعاً من التحميل بأخر، لكننا نجد هنا ميزة أخرى للأيون الرباعي بصفته حفازاً انتقالي الطور. تكون زمر الألكيل التي تجعله محباً للشحم زمراً كبيرة تحجب الأنيون من الشحنة الموجبة على التروجين (انظر الشكل 8.7). ويكون الأنيون منجذباً بقوة أضعف إلى هذه الشحنة المدفونة داخل الأيون الرباعي من الشحنة المركزة على الكاتيون المعدني. يكون الزوجان الأيونيان غير مرتبطين بإحكام ويصبح الأنيون نسبياً حراً وعالي التفاعلية.



(أ)



(ب)

الشكل 8.7 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: الذوبانية، النماذج: (أ) أيون الأمونيوم NH_4^+ (ب) أيون رباعي متيل الأمونيوم $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. الزمر الأربع المحبة للشحم في (ب) تجعل الأيون ذواباً في المذيبات العضوية. بنفس الوقت، فإنها تحجب الشحنة الموجبة عن النتروجين والشحنة السالبة عن الأيون المعاكس، وبالتالي تخفض التزاوج الأيوني حتى الحد الأدنى.

ترجع قوة التحفيز انتقالي الطور إلى أنها تخفض القوتين الرئيسيتين المحتملتين للأيون: التذوب والتزاوج الأيوني. وهنالك وجوه كثيرة للطريقة. فليس هناك حاجة لوجود طور مائي: يمكن للسايانيد أن ينتقل إلى الطور العضوي مباشرة من سيانيد الصوديوم الصعب. ولا حاجة لإضافة مذيب عضوي: فالركيزة نفسها، إذا كانت سائلة، يمكن أن تقوم بدور المذيب، ولا ضرورة لأن يكون عامل انتقالي الطور أيونياً، إذ يمكن أن يكون عوضاً عن ذلك جزيئاً معتدلاً؛ ومن أهم هذه المحفزات المعتدلة، كما سنجد، الإثيرات التاجية والتي بدراستها يمكن أن ندخل مجالاً ساحراً من العلاقات المفيدة جداً (الفقرة 19.13).

وفي أشكاله المختلفة بدأ التحفيز انتقالي الطور ثورة تقنية في طريقة إجراء التفاعلات الكيميائية، في المختبر وفي المصنع: ليس فقط الاستبدال النوكليوفيلي، ولكن تفاعلات الحذف والإضافة والأكسدة والإرجاع. لقد أعطت الكيميائي العضوي أداة جديدة قوية لمساعدته على الوصول إلى هدفه الرئيس: وهو التحكم في التفاعل العضوي.

مسألة 5.7 ما هي مميزات استخدام بيسلفات رابعي بمثابة حفاز عوضاً عن، ولنقل، هيدروكسيد رابعي؟

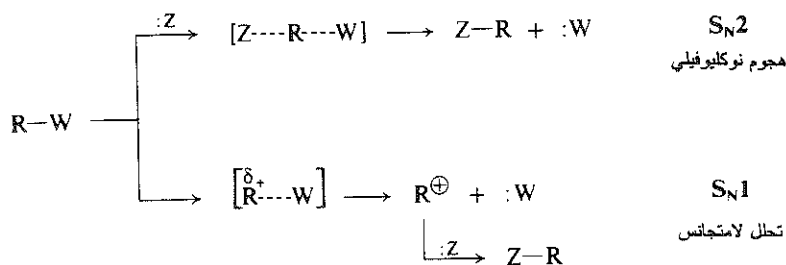
8.7 $\text{S}_{\text{N}}2$ مقابل $\text{S}_{\text{N}}1$: تأثير المذيب $\text{S}_{\text{N}}2$ vs. $\text{S}_{\text{N}}1$: effect of the solvent

رأينا أن الاستبدال النوكليوفيلي، يمكن أن يجري بأليتين مختلفتين $\text{S}_{\text{N}}2$ و $\text{S}_{\text{N}}1$ ، وفي هذا الفصل ناقشنا تأثير المذيب على كل آلية منهما، وبالفعل نرى في تأثيرات المذيب هذه دليلاً إضافياً آخر على وجود آليتين: فرق آخر بين هذين النوعين من التفاعل هو من حيث المقدار غاية في الغرابة. يوجد تفاعلان يختلفان، في الطور الغازي، في السرعة، بمقدار هائل إلى حد لا يصدق: الأول يجري بسرعة بطيئة جداً بحيث أنها لا تقبل القياس بينما يكون الآخر سريعاً

جداً. ومع ذلك فإن المذيب يسرع أحدهما ويبطئ الآخر إلى الحد الذي يجعلنا عند الأخذ بالحسبان لكيمياء المحاليل ننتبه إلى التنافس بين التفاعلين.

ناقشنا في الفقرة 23.5 هذا التنافس بين S_N1 و S_N2 . فمن أجل ركيزة معينة في شروط محددة، نسأل، ما هو المسار الذي سيسير فيه التفاعل؟ وماذا، إن كان هنالك شيء يمكن فعله لتوجيه التفاعل في اتجاه معين أو في اتجاه آخر؟

المسألة ببساطة هي كالتالي. تعتمد الآلية المتبعة على أي من التفاعلين ستقوم به الركيزة بشكل أسرع: هجوم من قبل النوكليوفيل أو تحلل لامتناس لتشكل الكربوكاتيون.



ولمعرفة ما هي العوامل التي تحدد هذه السرعة النسبية، فقد ناقشنا سابقاً الركيزة والنوكليوفيل. دعنا نعد الآن إلى مكون ثالث لمنظومة التفاعل هو المذيب.

للتنبؤ بتأثير المذيب في التفاعل وفق إحدى الآليتين، وكما نعلم، يجب أن نقارن المتفاعلات مع الحالة الانتقالية من أجل نوع المنظومة المتضمنة. لندرس النموذج الأعم من الاستبدال النوكليوفيلي: الهجوم الذي يقوم به أيون نوكليوفيلي على ركيزة معتدلة. لقد فحصنا تلك المنظومة بالتفصيل في الفقرات 5.7 - 7.7، ورأينا أن تأثيرات المذيب تكون مختلفة تماماً وبوضوح في الآليتين.

يُفضلُ التفاعل S_N1 بواسطة المذيبات عالية القوة التأيينية، وهذا يعني المذيبات البروتونية القطبية التي تساعد على دفع الزمرة المغادرة خارج الجزيء. والتفاعل S_N2 بواسطة المذيبات التي تجعل استقرار (وبالتالي تحمل) النوكليوفيل الأنيوني نحده الأدنى: المذيبات اللابروتونية أو المذيبات ذات القطبية المنخفضة، كما في التحفيز انتقالي الطور.

ليس من قبيل المصادفة أن توضح تأثير البنية على التفاعلية في الفقرتين 14.5 و 21.5. لقد اخترنا في حالة S_N2 تفاعلاً يحدث في مذيب لا بروتوني DMF، ومن أجل S_N1 تفاعلاً يجري في مذيب قطبي، ارتباط هيدروجيني قوي (نوكليوفيلي ضعيف) مثل CF_3COOH .

(إننا نرى فعلياً عند دراسة تأثير المذيب، جزئياً، عاملاً نوقش سابقاً: وهو طبيعة النوكليوفيل. فنحن نقدم في مذيب لابروتوني في شروط انتقالي الطور، نوكليوفيلاً قوياً، وهذا يفضل بالطبع حدوث التفاعل وفق S_N2).

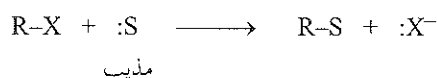
بين مكونات منظومة التفاعل هذه، قلنا سابقاً أن المذيب هو الذي يقدم الوسيلة الأهم للتحكم بالتفاعل. إننا مقيدون في اختيارنا للركيزة والنوكليوفيل برغبتنا في صنع منتج معين. ولكن عند اختيار الوسط الذي سيجري فيه التفاعل، نكون قد فتحنا على أنفسنا بسرعة مجالاً واسعاً من الإمكانيات: من المذيبات النوكليوفيلية الضعيفة شديدة التأين إلى المذيبات اللابروتونية أو انتقالية الطور.

ناقشنا في هذه الفقرة تأثير المذيب على التنافس بين التفاعلات التي تجري وفق الآليتين S_N1 و S_N2 . والآن لنستمر

في مناقشة التنافس ليس بين هاتين الآليتين المنفصلتين تماماً، ولكن بين العوامل التي تعين فعلياً ما يحدث: القوة النوكليوفيلية، والإعاقة الفراغية وتشتت الشحنة. وهنا، سنجد أن المذيبات تلعب دوراً مهماً جداً، (في الحقيقة الدور الرئيس).

9.7 الحلحلة. الدعم النوكليوفيلي للمذيب Solvolysis. Nucleophilic assistance by the solvent

قلنا سابقاً (الفقرة 8.5) إن الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي في أوجهه المختلفة كان لسنوات طويلة الأكثر دراسة - من أكثر الأمور جدلاً - في مجال الكيمياء العضوية. لقد كانت السمة الأكثر أهمية في الدراسة - والأكثر جدلاً - مركزة على الحالة الخاصة التي يكون فيها المذيب نوكليوفيلياً: الحلحلة.



ليس هنالك إضافة لنوكليوفيل قوي، ولذلك تقع الحلحلة من أجل ركائز كثيرة في الفئة التي تدعى $\text{S}_{\text{N}}1$. وهذا يعني أن التفاعل يجري وفق خطوتين أو أكثر مع تشكل مركب متوسط هو كاتيون عضوي. إن هذا المركب المتوسط هو لب المشكلة: طبيعته، كيف يتشكل وكيف يتفاعل. وعند دراستنا للحلحلة فإننا ندرس جميع التفاعلات $\text{S}_{\text{N}}1$ ، وبطرق عدة، وكل التفاعلات التي تتضمن كربوكاتيونات متوسطة.

من المحتمل أن يكون السؤال الأكبر الذي يتطلب الإجابة عليه هو: ما هو الدور الذي يلعبه المذيب تماماً؟ من جهة فقط يقوم ببساطة بالتجمع حول الكربوكاتيون والأنيون - والحالة الانتقالية تقود إلى تشكلهما - وهكذا يساعد في التحلل اللامتجانس عن طريق تشكل روابط أيون - ثنائي قطب؟ أو من جهة أخرى هل يقوم جزئياً بمذيب مفرد بدور النوكليوفيل فيساعد على دفع الزمرة المغادرة خارج الجزيء؟ (انظر الشكل 9.7) لا يمكن استخدام الحركة هنا لإعطاء جواب مباشر مع العلم أن المذيب لا يتغير خلال مسيرة التفاعل.

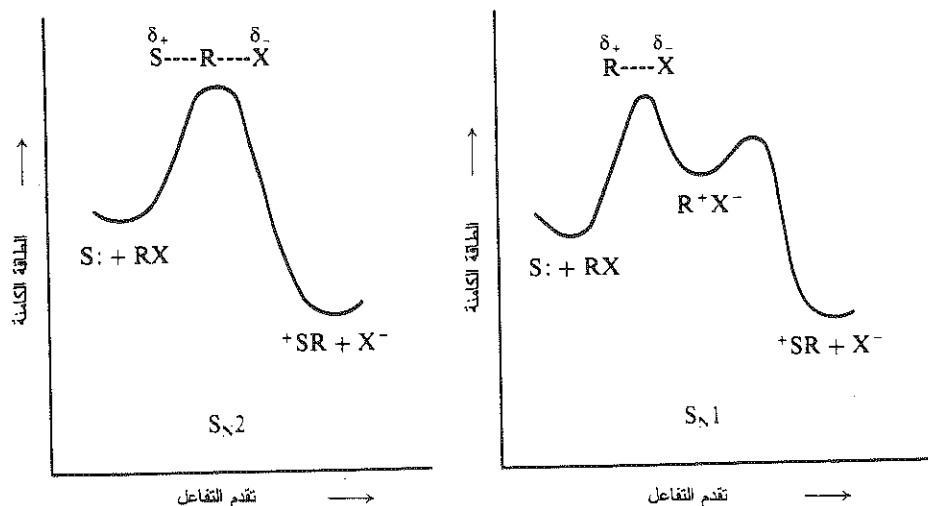
يبدو من الواضح أن المذيب يستطيع أن يقدم دعماً نوكليوفيلياً للمنظومة. وتعتمد قوة هذا الدعم على:

(أ) القوة النوكليوفيلية للمذيب.

(ب) مدى الحاجة إلى الدعم.

(ج) الحدث الذي يكون فيه الكربون متاحاً فراغياً للجزء الذي هو بحاجة إلى الدعم.

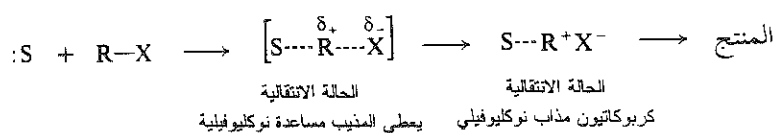
فمثلاً، يعد الماء والميتانول والإيتانول نوكليوفيلات قوية عند استخدامها مذيبات. أي أن حمض الأسيتيك (CH_3COOH) أضعف وحمض الفورميك (HCOOH) أكثر ضعفاً. وتكون المذيبات ثلاثي فلورو حمض الأسيتيك (CF_3COOH) والكحول ثلاثي فلورو الإثيل ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) والكحول سداسي فلورو الإيزوبروبيل ($\text{CF}_3\text{CHOHCF}_3$) ضعيفة جداً؛ تسحب ذرات الفلور ذات الكهروسلبية العالية الإلكترونات بقوة من الأكسجين، وبالتالي تخفض من أساسيتها ومن قوتها النوكليوفيلية.



الشكل 9.7 : تغيرات الطاقة الكامنة عند تقدم التفاعل: الحلقة وفق الآليتين S_N1 و S_N2 : يتضمن S_N2 خطوة واحدة، مع هجوم نوكلوفيلي على الركيزة من قبل المذيب ليعطي المنتج مباشرة. تتضمن الحلقة S_N1 خطوتين (أو أكثر) بدون هجوم نوكلوفيلي من المذيب على الركيزة، ويكون المركب المتوسط كربوكاتيوناً.

لقد وجد أن تفاعلية الركائز الثالثية تعتمد على القوة النوكلوفيلية للمذيب وبشكل رئيس على قوتها التأيينية (الفقرة 5.7). يكون تشكل الكاتيون الثالثي سهلاً نسبياً يحتاج إلى دعم نوكلوفيلي قليل، وعلى كل حال، يعيق الازدحام مثل هذا الدعم. وتعتمد تفاعلية الركائز الثانوية على كل من القوة النوكلوفيلية والقوة التأيينية للمذيب، ويكون تشكل الكاتيونات الثانوية أكثر صعوبة ويحتاج إلى دعم نوكلوفيلي. ومن المحتمل أن يكون التفاعل من النوع S_N2 بشكل مباشر في معظم الركائز الأولية. خطوة وحيدة ويقوم المذيب بدور النوكلوفيل.

لنركز الآن على ركائز الألكيل الثانوية. ماذا نعني بعبارة الدعم النوكلوفيلي على وجه التحديد؟ قبل كل شيء يختلف هذا الدعم عن نوع الهجوم S_N2 ، بما يلي: إنه يؤدي إلى تشكل كاتيون متوسط وليس المنتج. وكذلك يختلف عن التذوب solvation العام بأنه يتضمن جزيئاً واحداً من المذيب، وليس مجموعة من الجزيئات المتعقدة. تهاجم جزيء المذيب الركيزة من الطرف الخلفي وتقوم بدور نوكلوفيل، وتساعد على دفع الزمرة المغادرة لتخرج من الطرف الأمامي. ويتشكل عندئذ الكربوكاتيون - أو على الأغلب شيء ما له الكثير من صفات الكربوكاتيون - ويلتصق جزيء من المذيب إلى طرفه الخلفي والزمرة المغادرة إلى طرفه الأمامي.



وقد يكون كل منهما مرتبطاً إلى الكربون عن طريق تراكب انتفاخ لأحد المدارات p للكربون - المدار p الفارغ في الكربوكاتيون التقليدي. وتكون الهندسة مشابهة للحالة الانتقالية في التفاعل S_N2 ولكنها مركب متوسط وتتوافق مع الطاقة الدنيا في منحنى تقدم التفاعل. إذا كانت الزمرة المغادرة أنيوناً، وكان المذيب ذا قطبية معتدلة، فإن الارتباط بين الكاتيون والأنيون يكون في معظمه ربطاً كهروستاتياً، ويكون الكلام عن زوجين أنيونيين (على الرغم من أن جزيء

مذيب واحد يلعب دوراً خاصاً هنا، وبالطبع تتعقد جزئيات المذيب الأخرى حول الأيونات وتؤدي دورها المعتاد). يتفاعل الآن هذا المركب المتوسط الكاتيوني مع هذا الكربوكاتيون النوكليوفيلي المذوب. يفتح أمامه مجالاً واسعاً من التفاعلات التي يمكن أن تقوم بها الكربوكاتيونات. ففي التفاعل الذي نهتم به هنا، تتحد مع جزيء المذيب - مع تشكل رابطة كاملة - لتعطي المنتج. وإذا كانت الزمرة المغادرة في وقت حدوث التفاعل مع المذيب يحدث من الجهة الخلفية. ومن ناحية أخرى، إذا استمر الكاتيون فترة طويلة تكفي لاستبدال جزيء مذيب آخر بالزمرة المغادرة، فإنه يتشكل مركب متوسط متناظر، ويكون من المحتمل أن يحدث هذا التفاعل من الأمام ومن الخلف. لذلك، يمكن أن يحدث التذوب مع انقلاب كامل أو مع انقلاب مضاف إليه مقادير مختلفة من الرزمة.

كشف العمل الممتاز الذي قام به ساويل ونستين Saul Winstein (جامعة كاليفورنيا - لوس أنجلوس) عن السلوك المفصل للكروماتيون الأيونيين اللذين يعدان مركبات متوسطة في بعض حالات الحلحلة: الزوجان الأيونيان الوثيقا الارتباط (ذوا ألفة شديدة)، حيث يكون الكاتيون التابع لهما حراً بشكل يكفي ليدور حول نفسه ويفقد التشكيل، ومع ذلك يكون مرتبطاً بإحكام بحيث تكون إعادة الاتحاد مع المركب المرتبط برابطة مشتركة مفضلاً للزوجين الأيونيين القليلي الارتباط (المفصولة بالمذيب) ويكون الكاتيون التابع لهما عرضة لهجوم النوكليوفيلات الخارجية. إن الدور الذي يلعبه الزوجان الأيونيان في الاستبدال النوكليوفيلي كان موضوع بحث كبير جداً، وربما كان أكثر عرضة للمناقشة من دور المذيب؛ ولكن هذا مجال كبير من كيمياء معقدة، لا نستطيع أن نتصدى له في هذا الكتاب.

ثمة اقتراح يقول أن هنالك طيفاً مستمراً من الآليات للحلحلة تمتد من التفاعل S_N1 التقليدي من جهة إلى تفاعل الخطوة الواحدة S_N2 من الجهة الأخرى. ويتضح من منحنيات تقدم التفاعل أن النهاية الدنيا لطاقة الكربوكاتيون تصبح أقل عمقاً عندما نبتعد عن الجهة S_N1 ، وتختفي النهاية عند الطرف S_N2 حيث نحصل على نهاية عظمى وحيدة.

وفيما بين نهايتي الطيف، تقع الآليات المتضمنة درجات متفاوتة من الدعم النوكليوفيلي للمذيب. وأطلق بول سكلير Paul Schleyer، الذي صورته للدعم النوكليوفيلي مماثلة لما وصفناه سابقاً، على هذه الآليات اسم «الآليات S_N2 المتوسطة»، أي التفاعلات S_N2 المتضمنة تشكل مركب متوسط، تملك مثل هذه الآلية صفات كل من الآليات التقليدية، والتفاعل S_N2 الوحيد الخطوة و S_N1 . ويؤكد مصطلح سكلير على المفهوم S_N2 ، أي الهجوم النوكليوفيلي، تصبح جزءاً من القوة المحركة للتفاعل.

على كل حال، في هذا الكتاب، سنعالج الآلية على أنها تعديل للآلية S_N1 . هنالك مركب متوسط كاتيوني متشكل من مركب قادر على فعل كل ما يمكن أن يفعله الكربوكاتيون - كما أن تشتت الشحنة الموجبة الناشئة تقدم مقداراً كبيراً من القوة المحركة للتفاعل، سوف ندل على مثل هذا التفاعل على أنه يتبع الآلية S_N1 مع دعم نوكليوفيلي من المذيب، وسوف ندعو المركب المتوسط الكربوكاتيون النوكليوفيلي المذوب. وفي بعض الأحيان الكربوكاتيون المعاق.

إن المصطلح الدقيق الذي نستخدمه ليس مهماً ما دمنا نفهم بعضنا بعضاً. أما المهم فهو أن نرى عمل نفس العوامل الأساسية التي عرفها من قبل هيوز وأنكولد Hughes and Ingold منذ خمسين سنة مضت: هجوم نوكليوفيلي يخضع للأعاقة الفراغية، وتشتت للشحنة بالتبادلات والمذيب، والحديد هو فهمنا المتزايد لمقدار أهمية كل من هذين العاملين.

يجب أن نحفظ بإحساسنا التأمل هنا، إذ أننا ناقش الحالة الخاصة، الحلحلة، ومعظم ما قلناه يتعلّق فقط بركائز الألكيل الثانوية. إن الفروق في الاستقرار بين الأنواع المختلفة من الكربوكاتيونات كبير إلى حد يجعل التفاعلات قابلة

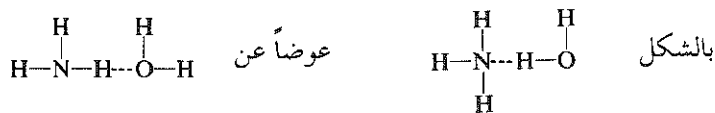
للتصنيف في ثلاث مجموعات منفصلة: (أ) التفاعل S_N2 ذو الخطوة الوحيدة من أجل الركائز الأولية، (ب) التفاعل S_N1 مع مركب متوسط يقرب فكرتنا بشأن الكربوكاتيون البسيط (المذوب) من أجل الركائز الثالثية، (ج) تفاعل ذو خطوتين من أجل الركائز الثانوية يشبه التفاعل S_N1 من حيث وجود مركب كاتيوني متوسط ولكنه يتشكل بدعم نوكلوفيلي مع بقاء الإعاققة من النوكلوفيل (المذيب) والزمرة المغادرة. إن الدعم النوكلوفيلي عامل مهم في شرح التفاعليات النسبية في الركائز الثانوية وتفاعليتها في مذيبات مختلفة، ولكن عندما يكون الدعم النوكلوفيلي غير قوي فإن عامل تشتت الشحنة هو الذي يدفع الركائز التالية للتفاعل - بدون أي دعم نوكلوفيلي - بسرعة أكبر من الركائز الثانوية.

10.7 الوسط: رسالة The medium: a message

إن ما قلناه في هذا الفصل حول التحكم في الوسط الذي يحدث فيه الاستبدال النوكلوفيلي هو البداية فقط. سنرى أن أنواعاً مختلفة من التفاعلات يمكن أن تحدث بين كواشف مرتبطة في الكرة التساندية مع المعادن الانتقالية (الفقرات 5.29 - 8.29) أو تقيم كضيوف داخل فجوات كبيرة، مكيفة موجودة في الجزيئات المضيفة (الفقرتان 19.13 و 10.35) يمكن استخدام التحكم بوسط التفاعل لإحداث تفاعلات جديدة أو لتسريع تفاعلات قديمة للحصول على درجة أفضل من التفاعلية - في الكيمياء الفراغية وفي التوجيه والتفاعلية النسبية - لم تكن ممكنة من قبل. ومع ذلك فإن هذه أيضاً ليست سوى البداية فقط.

مسائل

- قيست الحرارة المتحررة في الطور الغازي من التأثير المتبادل بين أيون وجزيئات الماء، جزيء تلو الآخر: الجزيء الأول، فالجزيء الثاني، فالجزيء الثالث..... وهكذا. كيف تفسر الكميات النسبية (مقاسة بالكيلوحريرة/مول) في كل من الأمثلة التالية؟
(أ) من أجل الجزيء الأول من الماء: H^+ ؛ 34؛ Li^+ ؛ 24؛ Na^+ ؛ 18؛ K^+ ؛ 16؛ Rb^+ .
(ب) من أجل أيون Li^+ ستة جزيئات متعاقبة من الماء 34، 26، 21، 16، 14، 12.
- توصف الكربوكاتيونات الجسيمة في بعض الأحيان بأنها «تذوب ذاتياً»، كيف تبرر استخدام هذا المصطلح؟ ما هو التشابه الجوهرى الذي سترجع إليه؟
- اقترح سبباً لتمثيل الارتباط الهيدروجيني في محلول مائي من الأمونيا



- بالعودة إلى الجدول الذي وضعته في المسألة 8 (من مسائل نهاية الفصل 5) وإضافة المدخلات التالية:
(أ) تأثير زيادة محتوى المذيب من الماء في السرعة.
(ب) تأثير زيادة محتوى المذيب من الكحول في السرعة.

(ج) استبدال HMPT بمذيب كحول - ماء.

5. كيف تفسر حقيقة أنه في المذيب DMSO يكون ترتيب تفاعلية أيونات الهاليد مع بروميد الميثيل $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ معاكساً للملاحظ في محلول الميثانول؟

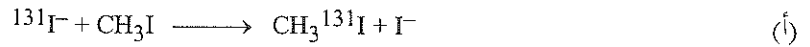
6. يدرج الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية لخمسة مركبات لها نفس الوزن الجزيئي تقريباً. كيف تفسر: (أ) نقاط الغليان النسبية لهذه المركبات، (ب) قدرتها النسبية على الذوبان في الماء؟

الجدول 2.7 : البنية والخواص الفيزيائية

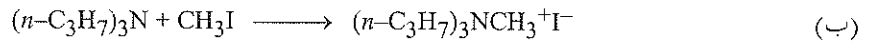
الذوبان	ن. غ	عزم ثنائي القطب	البنية	الاسم
H ₂ O غ/100 غ	س°	D		
غير ذواب	36	0	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	نظامي البنجان
8	35	1.18	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	ثنائي إيثيل الإيثر
غير ذواب	47	2.10	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	كلوريد نظامي البروبيل
7	76	2.72	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	نظامي البوتير ألدهيد
8	118	1.63	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	الكحول نظامي البوتيل

7. تكون الإيثرات ذات قطبية ضعيفة فقط. كيف تفسر، عندئذ، حقيقة أنها من المذيبات المختارة لكواشف غرينيار، $R-Mg^+X^-$ ؟ اكتب كل البنى ذات الصلة بالموضوع.

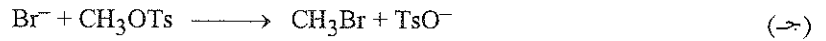
8. اقترح من أجل كل تفاعلات المرتبة الثانية التالية التفسير المناسب (أو التفاسير) لتأثيرات المذيب المعطى.



السرعة النسبية: في الماء 1، في الميثانول 16، في الإيتانول 44.



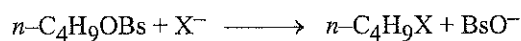
السرعة النسبية: في نظامي الهكسان 1، في الكلوروفورم 13000.



السرعة النسبية: في الميثانول 1، في HMPT ، 5.10.

9. يظهر في الشكل 21.13 إيثر تاجي، جزيئاً على شكل كعكة، تمسك أيون البوتاسيوم في الفجوة. (آ) ما هي القوى التي تمسك الأيون في هذا الموضع؟ (ب) على الرغم من كون الإيثر التاجي جزيئاً معتدلاً، فإنه يقوم بدور عامل انتقالي الطور فعال جداً. اشرح بالتفصيل كيف يفعل ذلك.

10. يحدث التفاعل التالي في مذيب ضعيف التأيين، الأسيتون $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$. (Bs هو بروسيل، p-برومو بنزين السلفونيل).

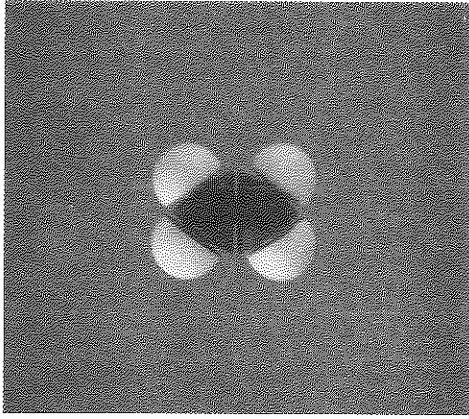


يعتمد ترتيب تفاعلية أيونات الهاليد على الملح المستخدم في استحصالها: إذا استخدم Li^+X^- ، يكون $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ ؛ وإذا استخدم $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{X}^-$ يكون $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. كيف تفسر هذا التباين في السلوك؟

11. كل طالب كيمياء يعرف أن حمض الكبريت المركز هو سائل ثخين ولزج. هل يمكنك اقتراح تفسير لذلك؟ (تلميح: وكذلك يكون الغليسرول $(\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH})$).

12. يعطي مزيج من نظامي البوتيل كلوريد والكحول نظامي الأوكثيل الكحول مردوداً يبلغ 95% من بوتيل الإيتر بوتيل نظامي الأوكثيل إيتر عندما تتلامس هذه المتفاعلات في محلول مائي مركز من NaOH يحتوي على قليل من ملح الكيل أمونيوم رابعي.

فسر بالتفصيل تشكل الإيتر. ما هي المميزات التي تتفوق بها هذه الطريقة على الطريقة المشروحة في الفقرة 20.6؟



Alkenes I.

Structure and preparation

Elimination

الألكينات I.

البنية والتحضير

الحذف

1.8 الهيدروكربونات غير المشبعة Unsaturated hydrocarbons

عند مناقشتنا للألكانات أشرنا باختصار إلى طائفة أخرى من الهيدروكربونات هي الألكينات alkenes التي تحتوي على هيدروجين أقل، كربون إلى كربون، من الألكانات والتي يمكنها أن تتحول إلى ألكانات بإضافة الهيدروجين. علاوة على ذلك، وصفت الألكينات بأنها مركبات يمكن الحصول عليها من الألكانات بفقد الهيدروجين أثناء عملية التكسير.

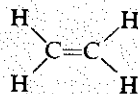
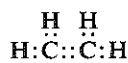
بما أن الألكينات تحتوي بوضوح على عدد أقل من المقدار الأعظمي للهيدروجين. لذلك، تدعى باسم الهيدروكربونات غير المشبعة. ويمكن إشباع هذه المركبات بكواشف أخرى غير الهيدروجين الأمر الذي يتسبب في الخواص الكيميائية المميزة للألكينات.

2.8 بنية الإيثيلين. الرابطة المزدوجة كربون - كربون

Structure of ethylene. The carbon – carbon double bond

بعد الإيثيلين C_2H_4 أبسط عضو في طائفة الألكينات ونظراً لإمكانية تحويل الإيثيلين إلى الإيثان يمكننا أن نتوقع وبشكل معقول بعض التشابه في البنية بين هذين المركبين. بداية نربط ذرات الكربون برابطة تشاركية ثم بعد ذلك نربط ذرتين من الهيدروجين لكل ذرة كربون. نجد في هذه المرحلة أن كل ذرة كربون تمتلك ستة إلكترونات في طبقته التكافؤية عوضاً عن ثمانية، ولذلك يحتاج الجزيء الكلي إلى شفع من الإلكترونات حتى يصبح معتدلاً.

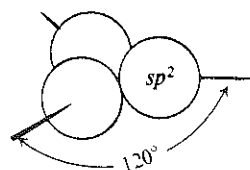
يمكننا حل كلا المسألتين بفرض أن ذرات الكربون يمكنها المشاركة بشفعين من الالكترونات. وللدلالة على هذه المشاركة بشفعين من الالكترونات نقول بأن ذرات الكربون ترتبط برابطة مزدوجة. تعدد الرابطة المزدوجة كربون - كربون هي الصفة التي تتميز بها بنية الألكينات.



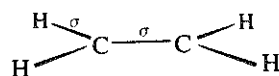
الإيثيلين

يعطي ميكانيك الكم معلومات أكثر تفصيلاً عن بنية الإيثيلين وعن الرابطة المزدوجة كربون - كربون. ويستعمل الكربون لتشكيل روابط مع ثلاث ذرات كربون ثلاثة مدارات هجينة متكافئة. تشكل المدارات sp^2 من مزج مدار واحد من نوع s ومدارين من نوع p ، وكما رأينا في الفقرة 10.1 تتوضع المدارات sp^2 في مستوٍ واحد هو مستوي نواة الكربون وتتجه هذه المدارات نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع تكون الزاوية بين كل مدارين مساوية 120° . يسمح هذا الترتيب المثالي (الشكل 1.8) للمدارات الهجينة أن تبتعد عن بعضها إلى أقصى حد ممكن بنفس الطريقة التي تؤدي فيها التدافع بين المدارات إلى تشكيل روابط رباعية الوجوه.

الشكل 1.8 : المدارات الذرية: المدارات sp^2 الهجينة. وجهت المحاور باتجاه رؤوس مثلث متساوي الأضلاع.

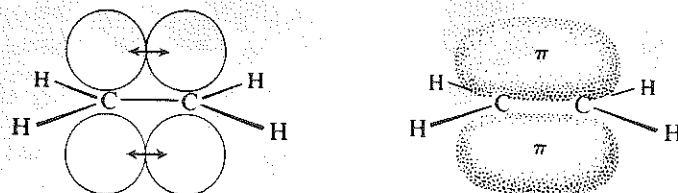


إذا رتبنا ذرتي الكربون مع ذرات الهيدروجين الأربع في جزيء الإيثيلين بحيث نسمح بالتراكب الأعظمي بين المدارات فإننا نحصل على البنية التي في الشكل 2.8. تقع كل ذرة كربون في مركز مثلث تتمركز عند زواياه ذرتي هيدروجين وذرة الكربون الأخرى. وتكون زاوية كل رابطة مساوية 120° . على الرغم من أن هذه الروابط تتوزع بشكل مختلف حول نوى الكربون فإن كلاً منها بمفردها تشبه الروابط الموجودة في جزيء الإيثان وهي متناظرة أسطوانياً حول الخط الواصل بين الذرتين وتعطي جميعها نفس التسمية الرابطة σ (رابط سيغما).

الشكل 2.8 : جزيء الإيثيلين: تظهر الروابط σ فقط.

لم تكتمل بنية الجزيء بعد، على كل حال. عند تشكيل المدارات sp^2 تستعمل كل ذرة كربون مدارين فقط من مداراتها الثلاثة من نوع p . يتألف المدار p الباقي من فصين متشابهين يوجد أحدهما فوق المستوي الذي يحوي المدارات sp^2 الثلاثة أما الآخر فيوجد تحت ذلك المستوي (الشكل 3.8) ويحتل كل مدار الكترون وحيد. إذا تراكب المدار p من ذرة الكربون الأولى مع المدار p لذرة الكربون الثانية تتزواج الالكترونات معاً وتشكل رابطة إضافية.

ولتمييز هذه الرابطة عن الروابط σ المتشكلة بصورة مختلفة ولأنها تشكلت بسبب التراكب بين المدارات p فإنها تدعى بالرابطة π (الرابطة بي) وتتألف من جزأين، سحابة الكترونية أولى تمتد فوق المستوى الذي يحوي ذرات الكربون بينما تمتد السحابة الأخرى تحت ذلك المستوى.

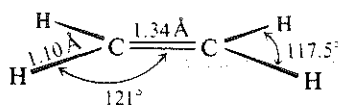


الشكل 3.8 : جزء الإيتيلين: الرابطة المزدوجة كربون - كربون يعطي تراكب المدارات p الرابطة π ؛ توجد السحابة π فوق المستوى وأسفله.

وبسبب التراكب الأقل تكون الرابطة π أضعف من الرابطة كربون - كربون من نوع σ ، وكما يظهر لنا من الشكل 3.8 فإن هذا التراكب لا يحصل إلا عندما تقع الذرات الست في مستوٍ واحد. وبذلك تكون بنية جزيء الإيتيلين مستوية.

تتألف الرابطة المزدوجة كربون - كربون من رابطة قوية من نوع σ ورابطة ضعيفة من نوع π وتكون طاقة الرابطة الكلية مساوية 146 كيلو حريرة وهي أكبر من طاقة الرابطة كربون - كربون الأحادية في الإيتان (88 كيلو حريرة). فنظراً لارتباط ذرات الكربون بشكل أقوى، يكون طول الرابطة C-C في الإيتيلين أقل من طول الرابطة C-C في الإيتان. وبذلك يمكننا القول ان الرابطة المزدوجة كربون - كربون أقصر من الرابطة الأحادية كربون - كربون.

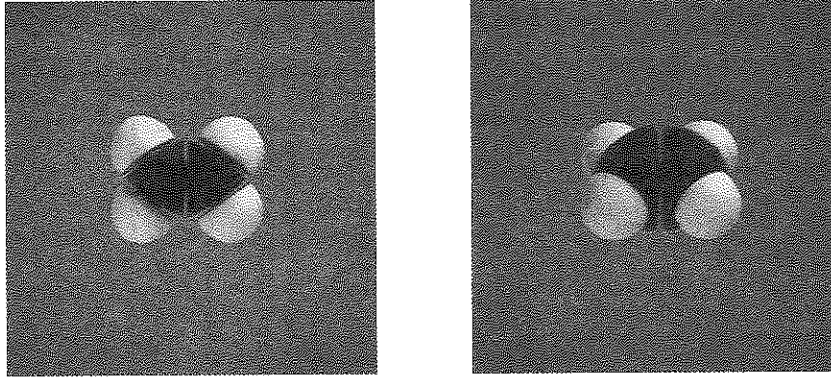
تقدر طاقة الرابطة σ في الإيتيلين بنحو 95 كيلو حريرة وهي أقوى من طاقة الرابطة σ في الإيتان لأنها تشكلت من تراكب المدارات sp^2 (الفقرة 4.8) وعلى هذا الأساس، فإننا نتوقع أن تكون طاقة الرابطة π في الإيتيلين نحو 51 كيلو حريرة.



الشكل 4.8 : جزيء الإيتيلين الهيئة والمقاس

أثبتت بالدليل المباشر بنية الإيتيلين وفق ميكانيك الكم. حيث تُظهر دراسات انعراج الالكترونات والدراسات الطيفية أن الإيتيلين (الشكل 4.8) جزيء مستوٍ وبزاويا روابط قريبة جداً من الـ 120° وطول رابطة C-C فيه تساوي 1.34 Å مقارنة مع 1.53 Å طول الرابطة C-C في الإيتان (انظر الشكل 5.8).

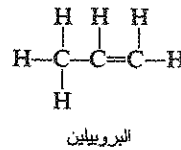
تلك بالإضافة إلى القياسات المباشرة فإننا سرعان ما سنرى أن هناك مفهومين لكيمياء الألكينات يتوافقان مع الصورة الميكانيكية الكمية للرابطة المزدوجة ويمكن فهمهما بسهولة بدلالة هذه الصورة وهما (أ) مفهوم التدوير المعاق المرافق لظاهرة التماكب الهندسي (الفقرة 6.8) و (ب) نوع التفاعلية المميزة للرابطة المزدوجة كربون - كربون (الفقرة 2.9).



الشكل 5.8 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي نموذج جزيء الإيثيلين: منظران

3.8 البروبيلين Propylene

يعد البروبيلين C_3H_6 الفرد التالي في طائفة الألكينات ونظراً للتشابه الكبير مع الإيثيلين فإنه من الطبيعي الافتراض بأن هذا المركب يحوي رابطة كربون - كربون مزدوجة وإذا ما بدأنا بكاربونين مرتبطين برابطة مزدوجة ثم قمنا بربط الذرات الأخرى حسب القاعدة رابطة واحدة لكل هيدروجين وأربع روابط لكل ذرة كربون نصل إلى البنية.



4.8 التهجين وحجم المدار Hybridization and orbital size

تكون الرابطة المزدوجة كربون - كربون في الألكينات أقصر من الرابطة الأحادية كربون - كربون في الألكانات لأن الأربع إلكترونات ترتبط بقوة أكبر من الإلكترونين. ولكن يضاف إلى ذلك، أن بعض الروابط في الألكينات أقصر من مثيلاتها في الألكانات: فمثلاً، طول الرابطة C-H في الإيثيلين يساوي 1.10 Å مقارنة مع القيمة 1.112 Å في الإيثان ولتفسير ذلك وتفسير الاختلافات الأخرى في طول الرابطة يجب علينا أن نأخذ بالحسبان تهجين الكربون.

إن الروابط كربون - هيدروجين في الإيثيلين أحادية كما في الإيثان ولكنها تتشكل من تراكب المدارات sp^2 عوضاً عن المدارات sp^3 كما في الإيثان. يملك المدار sp^2 صفة أقل من المدار p وصفة أكثر من المدار s بالمقارنة مع المدار sp^3 . يقع المدار p على مسافة أبعد من النواة بينما يقع المدار s قريباً منها وعند ازدياد خاصية المدار s في تهجين ما يتناقص الحجم الفعال للمدار ويتبع ذلك تناقص في طول الرابطة مع ذرة ثانية. لذلك تكون الرابطة كربون - هيدروجين $s-sp^2$ أقصر من الرابطة كربون هيدروجين $s-sp^3$.

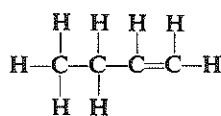
يعد البنزين من عدة نواحٍ جزيئاً مختلفاً عن الإيتيلين (الفقرة 8.14)، على الرغم من أنه يحوي الروابط كربون - هيدروجين $s-sp^2$ وأن طول الرابطة C-H 1.10 Å مماثلة تماماً لجزيء الإيتيلين. يحوي الأسيتيلين كربوناً (الفقرة 2.12) ذا تهجين sp ومن وجهة النظر هذه فإن مداراته تتصف بخاصية المدار s بشكل أكبر وبالتالي تكون الروابط أقصر مما في الإيتيلين وهذا التوقع صحيح حيث تبلغ طول الرابطة $s-sp$ 1.079 Å فقط.

إن مناقشة التهجين وحجم المدار يقودنا إلى توقع أن الرابطة sp^3-sp^2 أقصر من الرابطة sp^3-sp^3 ويوافق ذلك طول الرابطة الأحادية كربون - كربون في البروبيلين 1.501 Å بالمقارنة مع 1.534 Å في الإيتان، وحتى الرابطة الأحادية كربون - كربون $sp-sp^3$ في متيل الأسيتيلين تكون أقصر وتساوي 1.459 Å. تكون الفروق في أطوال الروابط الأحادية كربون - كربون أكبر مما هي في أطوال الرابطة الأحادية كربون - هيدروجين وهناك عامل آخر يجب أخذه بالحسبان كما ستبين (الفقرة 20.11) بالإضافة إلى نوع تهجين ذرة الكربون.

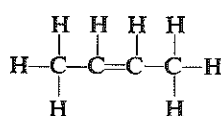
ساعدتنا دراسة التهجين وحجم المدار على فهم الخواص الأخرى للجزيئات بالإضافة إلى طول الرابطة: مثلاً، الخواص الحمضية النسبية لبعض الهيدروكربونات (الفقرة 11.12)، والخواص الأساسية النسبية لبعض الأمينات (الفقرة 11.30). ومن الممكن أن نتوقع أن الروابط الأقصر هي الروابط الأخرى حيث يظهر الجدول 2.1 أن طاقة تفارق الرابطة C-H في الإيتيلين (108 كيلو حريرة) هي أكبر مما في الإيتان (98 كيلو حريرة) وطاقة تفارق الرابطة الأحادية C-C في البروبيلين (92 كيلو حريرة) تكون أكبر من التي في الإيتان (88 كيلو حريرة). في الواقع سوف نناقش في الفقرة 19.11 العوامل التي تؤثر في استقرار الجزيئات حيث يلاحظ أن تغيرات التهجين تعد من أهم العوامل الجوهرية التي يمكن أن نتوقعها بشكل عام.

5.8 البوتيلينات The butylenes

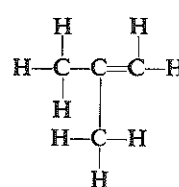
عند الانتقال إلى البوتيلين C_4H_8 سنرى أن هنالك عدداً من الاحتمالات لترتيب الجزيء. قبل كل شيء يمكن أن نحصل على هيكل سلسلة - مستقيمة كما في نظامي البوتان أو على بنية سلسلة متفرعة كما في إيزو البوتان، بعد ذلك إذا قيّدنا أنفسنا بهيكل السلسلة - المستقيمة فإن هناك احتمالين للترتيب مختلفين في موضع الرابطة المزدوجة في السلسلة، وعملياً نحصل على ثلاثة بنى كما هو مشار إليه أدناه وتعطى التسميات 1-بوتن، 2-بوتن، إيزو البوتن.



1-بوتن



2-بوتن



إيزو البوتيلين

ولكن هل تتفق الحقيقة مع توقع وجود ثلاثة مماكبات للبوتيلين؟ تبين التجارب وجود أربعة ألكينات صيغتها C_4H_8 عوضاً عن ثلاثة وتملك الخواص الفيزيائية التي يبينها الجدول 1.8.

الجدول 1.8 : الخواص الفيزيائية للبوتيلينات

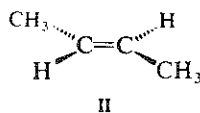
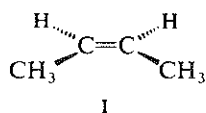
قربة الانكسار (عند -12.7°س)	الكثافة النسبية (عند 20°س)	ن. ا. س°	ن. غ. س°	الاسم
1.3727	0.640	141-	7-	إيزو البوتيلين
1.3711	0.641	195- >	6-	1- البوتن
1.3778	0.649	106-	1+	مفروق-2-البوتن
1.3868	0.667	139-	4+	مفروق-2-البوتن

يتشكل الإيزوبوتان عند هدرجة المماكب ذي نقطة الغليان -7°س مما يدل بوضوح على أن البوتيلين المستخدم يحوي سلسلة متفرعة وبالتالي لدينا بنية توافق الصيغة المقترحة للإيزوبوتيلين. أما عند هدرجة المماكب الثلاثة الأخرى ينتج مركب واحد هو نظامي البوتان ويشير ذلك بوضوح إلى أنه ينتج عن هيكل سلسلة مستقيمة. واعتماداً على الطريقة التي سندرسها لاحقاً (الفقرة 26.9) من الممكن أن نكسر الألكن إلى أجزاء منفصلة عند الرابطة المزدوجة حيث تتشكل جسيمات تتبع موضع الرابطة المزدوجة في الألكن. عندما نحري هذه العملية على المماكب ذي نقطة الغليان -6°س تتشكل نواتج تدل بوضوح على أن الرابطة المزدوجة تقع عند طرف السلسلة وهذا يتناسب مع البوتيلين الذي أسميناه 1-البوتن. وعندما نحري نفس العملية على المماكين الباقيين فإن المنتجات النهائية تكون متماثلة وتظهر هذه المنتجات أن الرابطة المزدوجة تقع في منتصف السلسلة.

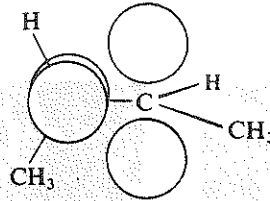
عند الحكم على منتجات الهدرجة ومنتجات التشطر يمكننا أن نستنتج أن البوتيلينات التي تملك نقاط غليان +1°س و +4°س لها نفس البنية وتدعى 2-البوتن. ومع ذلك، فإن الاختلافات في نقطة الغليان ونقطة الانصهار والخواص الفيزيائية الأخرى تظهر بوضوح أنهما ليسا نفس المركب وإنما هما مماكبان. ولكن ما هي الطريقة التي تمكننا من معرفة أن لهما بنية مختلفة؟

حتى نفهم نوع التماكب الذي يعطي مركبين من 2-البوتن، يجب علينا أن نتفحص وعن قرب بنية الألكينات وطبيعة الرابطة المزدوجة كربون - كربون. يعد الإيتيلين ذا بنية مستوية. وتعزى البنية المستوية إلى الترتيب الهندسي للمدارات الرابطة وخصوصاً التراكب بين المدارات لتشكيل المدار π . ولنفس السبب يجب أن يكون أي جزء ألكني ذي بنية مسطحة، حيث يرتبط الكربونان برابطة مزدوجة مع أربع ذرات مرتبطة عليها وتقع في نفس المستوي.

الآن، إذا تفحصنا بنية 2-البوتن بدقة وباستعمال النماذج الجزيئية نجد طريقتين مختلفتين تماماً I و II لترتيب ذرات الكربون (إلى جانب العدد اللامتناهي من الاحتمالات التي تنشأ نتيجة الدوران الحر حول الرابطة الأحادية). في البنية الأولى تقع زمرة المتيل في نفس الجهة للجزيء I وفي البنية الأخرى تقع زمرة المتيل في جهتين متعاكستين من الجزيء II.



والسؤال الذي ينشأ هو: هل من الممكن فصل المماكين 2-البوتن اعتماداً على الاختلاف في البنية أم أنهما يتحولان إلى بعضهما بسهولة، مثل، التهايات في نظامي البوتان (الفقرة 5.3)؟ يتضمن التحول من I إلى II دوراناً حول الرابطة المزدوجة كربون - كربون وان احتمال فصل المربين يعتمد على الطاقة اللازمة لمثل هذا الدوران. رأينا سابقاً أن تشكيل الرابطة π يستوجب تراكباً بين المدارات p والتي تقع أعلى وأسفل المستوي الذي يحوي الرابطة σ . ولانتقال من أحد هذين المماكين إلى الآخر يتطلب من الجزيء أن يفتل وهذا يقود إلى فقدان التراكب بين المدارات p الأمر الذي يعني كسر الرابطة π (انظر الشكل 6.8).



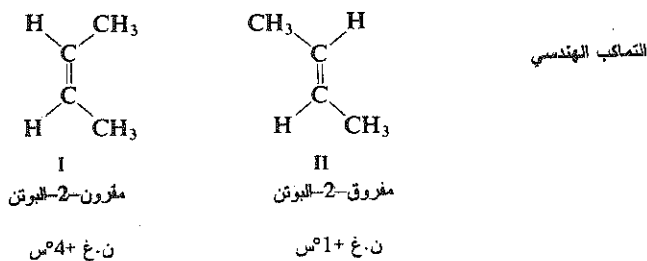
الشكل 6.8 : الدوران المعاق حول الرابطة المزدوجة كربون - كربون. سيمنع الدوران من تراكب المدارات p وسيكسر الرابطة π .

يتطلب كسر الرابطة π طاقة مقدارها 70 كيلو حريرة. وعند درجة حرارة الغرفة هنالك نسبة ضئيلة من التصادمات يمكن أن تقود إلى هذه الطاقة الضرورية. لهذا السبب تكون سرعة التحول صغيرة جداً بسبب حاجز الطاقة الذي يبلغ 70 كيلو حريرة. لذلك، تكون هنالك إعاقة دورانية حول الرابطة المزدوجة كربون - كربون. ونتيجة لهذه الإعاقة الدورانية يمكن فصل مماكين 2-البوتن. وهما بالطبع البوتيلين (ن. غ +1 $^{\circ}$ س) والبوتيلين (ن. غ +4 $^{\circ}$ س).

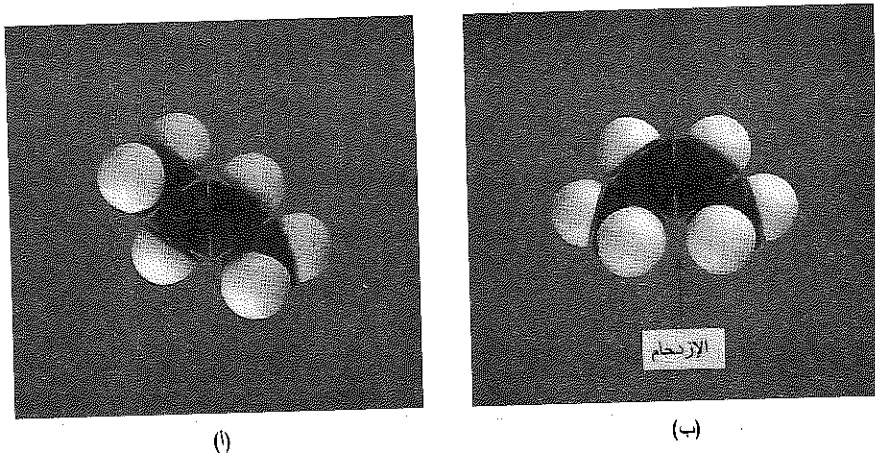
6.8 التماكب الهندسي Geometric isomerism

تختلف مماكين 2-البوتن بعضها عن بعض فقط بطريقة ترتيب الذرات واتجاهها في الفراغ (ولكنها تتشابه من ناحية ارتباط الذرات إلى الذرات الأخرى)، وتنسب هذه المركبات إلى صنف عام يسمى بالمماكين الفراغية stereoisomers (الفقرة 1.4). الذي ينشأ من إمكانية وجود بنية فراغية غير متطابقة مع خيالها في المرآة. فهي إذا ليست متخايلات enantiomers. تدعى المماكين الفراغية التي لا يكون أحدها خيال الآخر في المرآة اللامتخايلات diastereomers.

تدعى اللامتخايلات الخاصة التي تدين بوجودها للدوران المعاق حول الرابطة المزدوجة المماكين الهندسية geometric isomers. وتكون مماكين 2-البوتن لا متخايلات وهي بالتالي مماكين هندسية. لتذكر أن ترتيب الذرات الذي يميز مماكباً هندسياً معيناً يدعى التشكيل configuration. التشكيلان لـ 2-البوتنات المماكة هما البنيتان I و II. يفرق بين هذين التشكيلين في الاسم بإضافة البادئة مقرون (cis- من اللاتينية: في هذه الجهة) أو مفروق (trans- من اللاتينية: عبر) حيث تشير التسمية إلى أن زمرتي المثيل تقعان في نفس الجهة من الجزيء أو في جهتين متعاكستين من الجزيء وهي الطريقة التي سننتمدها لاحقاً في (الفقرة 9.8) حيث يرمز للمماكب (ن. غ +4 $^{\circ}$ س) بالتشكيل مقرون والمماكب (ن. غ +1 $^{\circ}$ س) بالتشكيل مفروق.

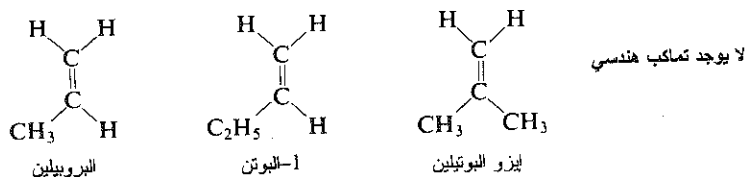


يظهر الشكل 7.8 نماذج للمماكبات 2-البوتن. نرى في المماكب المفروق أن زمرتي المتبيل منفصلتان عن بعض بشكل واضح بينما في المماكب المقرون تكون متقاربة بشكل كافٍ مما يسبب ازدحاماً في الفراغ. وبناءً على ذلك، يمكننا توقع أن المماكب المقرون أقل استقراراً من المماكب-المفروق وهو ما سنراه لاحقاً (البند 4.9).

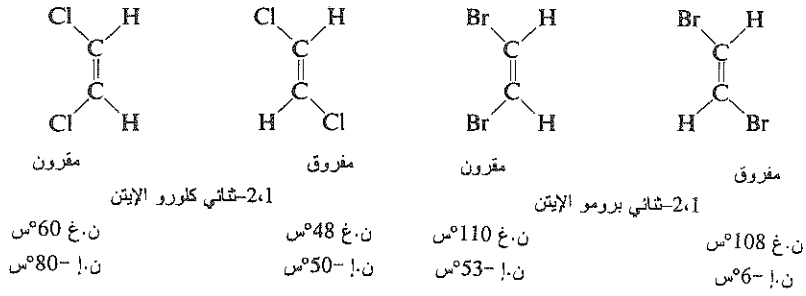


الشكل 7.8 : نماذج التماكب الهندسي لـ 2-البوتن (أ) مفروق (ب) مقرون. لاحظ الازدحام بين زمرتي المتبيل في المماكب المقرون.

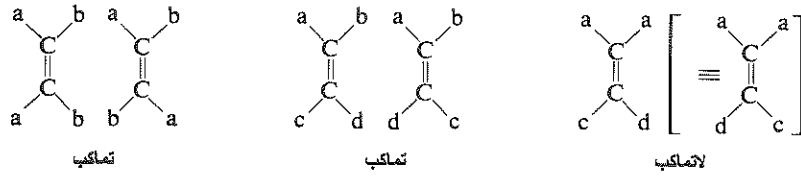
عادة تكون هنالك إعاقة دورانية حول أي رابطة مزدوجة كربون - كربون تؤدي إلى التماكب الفراغي فقط عندما يكون هنالك علاقة معينة بين الزمر المرتبطة بذرات كربون الرابطة المزدوجة. يمكننا الحصول على هذه المماكبات بوضع الاحتمالات المختلفة للبنى (ويكون من الأفضل استنتاجها باستخدام النماذج الحزمية). ثم نبحت بعد ذلك إذا كانت هذه البنى مماكبات حقاً أم أنها مركبات متماثلة وعلى هذا الأساس نجد أن البروبيلين و1-البوتن، والإيزوبوتيلين ليست مماكبات وتتوافق هذه النتيجة مع الحقائق أن كثيراً من الألكينات الأعلى يمكنها بالطبع أن تبدي تماكباً فراغياً.



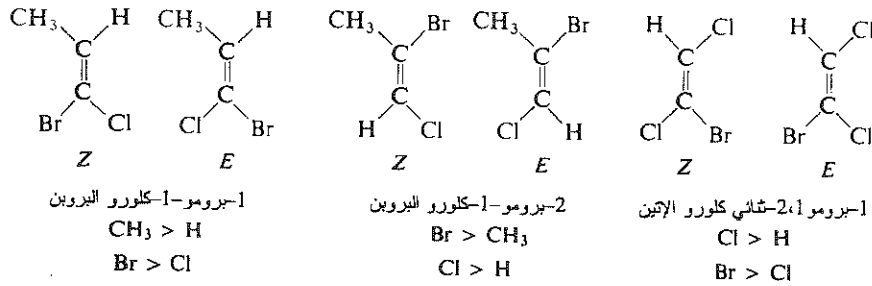
وإذا درسنا مركبات أخرى غير الهيدروكربونات نجد أن 1،1-ثنائي كلورو الإيتن و1،1-ثنائي برومو الإيتن يجب أن لا يُبدي خواصاً تماكبية بينما يجب أن يبدي 1،2-ثنائي كلورو الإيتن و1،2-ثنائي برومو الإيتن خواص تماكبية، وتكون هذه التوقعات صحيحة في كل الحالات المتماثلة. لقد فصلت المماكبات التالية اعتماداً على خواصها الفيزيائية.



وعند فحصنا للبنى السابقة نستنتج أن التماكب الهندسي لا يحدث في حالة ارتباط إحدى ذرتي الكربون بمجموعتين متماثلتين. وفيما يلي بعض التجمعات المحتملة.



إن ظاهرة التماكب الهندسي عامة ويمكن أن نصادفها في أي نوع من المركبات التي تحوي روابط كربون - كربون مزدوجة (أو أي رابطة مزدوجة من نوع آخر).
 يمكننا أن نستخدم البادئة مقرون- أو مفروق- بشكل جيد لتمييز الإيثيلينات ثنائية الاستبدال وبعض الإيثيلينات ثلاثية الاستبدال ولكن كيف يمكننا تحديد التشكيلات المماثلة لما يلي:



ولكن أي المجموعات هي النقاط المرجعية! بالنظر تباعاً إلى كل ذرة من ذرات الكربون المرتبطة بروابط مزدوجة نقوم بترتيب ذرتيهما أو مجموعتيهما وفق تعاقب كاهان - انغولد - بريلوغ (الفقرة 16.4). نأخذ بعد ذلك المجموعة ذات الأفضلية الأكبر عند ذرة الكربون الأولى والمجموعة ذات الأفضلية الأكبر عند ذرة الكربون الثانية ثم هل المجموعتان في نفس الجهة من الجزيء أو في جهتين متعاكستين. من الواضح أننا نستخدم هذه الطريقة لتساعدنا في توصيف الجزئيات، نستعمل الحرف Z ليدل على الوقوع في نفس الجهة من الجزيء، ويستخدم الحرف E ليدل على الوقوع في جهتين متعاكستين من الجزيء (من اللغة الألمانية zusammen تعني معاً و entgegen تعني متعاكس) والحرف المناسب جزءاً من اسم الألكن مثل (Z)-1-برومو-1-كلورو البروبين.

وهكذا يكون زوجان من المماكبات الهندسية، لا متخايلين. أين يتلاءمان مع خطوة التصنيف الآخر، تلك الخطوة

القائمة على كيفية تحول المماكبات الفراغية إلى بعضهما (الفقرة 20.4)؟

هنالك كما رأينا:

(أ) مماكبات تشكيلية: تتحول بينياً بالانقلاب (انقلاب من الداخل إلى الخارج). عند مركز كيرالي.

(ب) مماكبات تهايوية: تتحول بينياً بالدوران حول الروابط الأحادية.

وتصنف الآن:

(ج) المماكبات الهندسية: تتحول عملياً بالدوران حول الرابطة المزدوجة.

إن العملية المطلوبة (التدوير - هي نفسها التي تلزم في التحول الداخلي للمماكبات الهندسية والتهايوية. ولكن من وجهة النظر العملية جداً للقدرة التماكبية isolability، فإن المماكبات الهندسية تكون أكثر قرابة للمماكبات التشكيلية: يتطلب التحول الداخلي كسر الرابطة π في حالة المماكبات الهندسية، وبالتالي تكون دائماً عملية صعبة. تتحول المماكبات التهايوية بواسطة عملية سهلة عادة بالدوران حول الرابطة الأحادية.

نضع القاعدة الأساسية التالية للمناقشات والمسائل الواردة في هذا الكتاب: ما لم يُقَلَّ عكس الأمر بصورة واضحة فإن المصطلحات مماكبات فراغية ومتخايلات ولامتخايلات سوف تشير فقط إلى المماكبات التشكيلية والمماكبات الهندسية وسوف نستثنى المماكبات التهايوية. وسوف نقول عن الأخيرة إنها مماكبات تهايوية أو تهايو أو متخايلات تهايوية أو لامتخايلات تهايوية.

تبين من كل ما سبق بالنسبة للخواص الكيميائية والفيزيائية أن المماكبات الهندسية فيما بينها ذات العلاقة التي تصادف في اللامتخايلات المدروسة في (الفقرة 17.4) فهي تحتوي على نفس الزمر الوظيفية وبالتالي تظهر خواصاً كيميائية متشابهة ولكن خواصها الكيميائية لا تكون متماثلة، على كل حال، لأن بناها ليست متماثلة وكذلك ليست بعضها خيلاً في المرآة فهي تتفاعل مع نفس الكواشف، ولكن بسرعات مختلفة. يمكن للمماكبات الهندسية تحت شروط محددة - وخاصة في المنظومات البيولوجية - أن تختلف في سلوكها الكيميائي (الفصل 10).

وكما تظهر الأمثلة المذكورة سابقاً فإن المماكبات الهندسية تمتلك خواصاً فيزيائية مختلفة: فهي تختلف في نقاط الانصهار ونقاط الغليان وقرائن الانكسار والذوبان والكتافات... إلخ. وعلى أساس هذه الاختلافات في الخواص الفيزيائية فإنه يمكن تمييزها عن بعضها كما يمكن تعيين مقادراها؛ وعلى أساس هذه الاختلافات في الخواص الفيزيائية يمكننا على الأقل من حيث المبدأ فصلها، (الفقرة 17.4).

عندما سندرس الخواص الفيزيائية للألكانات (الفقرة 9.8) فإننا سوف نناقش إحدى الطرق التي تمكننا من القول أن مادة معينة هل هي مماكب مقرون أو مفروق. وهي إحدى الطرق التي يمكن أن تحدد بها التشكيل.

7.8 الألكانات الأعلى Higher alkenes

نلاحظ أن البوتيلينات تحتوي على ذرة كربون وذرتي هيدرجين أكثر من البروبيلين والذي بدوره يحوي ذرة كربون وذرتي هيدروجين أكثر من الإيتيلين. لذلك، تشكل الألكانات سلاسل متماثلة أخرى وبإضافة نفس الزمر CH_2 كما في الألكانات. تكون الصيغة العامة لهذه الطائفة C_nH_{2n} .

وعند الصعود في سلسلة الألكانات يزداد عدد البنى التماكبية لكل فرد في لطائفة بأسرع بما في حالة سلسلة الألكانات. وبالإضافة إلى التغير في الهياكل الكربونية هنالك تغير في موضع الرابطة المزدوجة في هيكل كربوني معين إضافة إلى احتمال حدوث التماكب الهندسي.

مسألة 1.8 ارسم مهملًا التخاييل بني (أ) مماكبات البنتيلينات الستة (C₅H₁₀) و(ب) مماكبات كلورو البرويلينات الأربعة (C₃H₅Cl) و(ج) مماكبات كلورو البوتيلينات الإحدى عشرة (C₄H₇Cl). حدد أيهما Z أو E لكل مماكب هندسي.

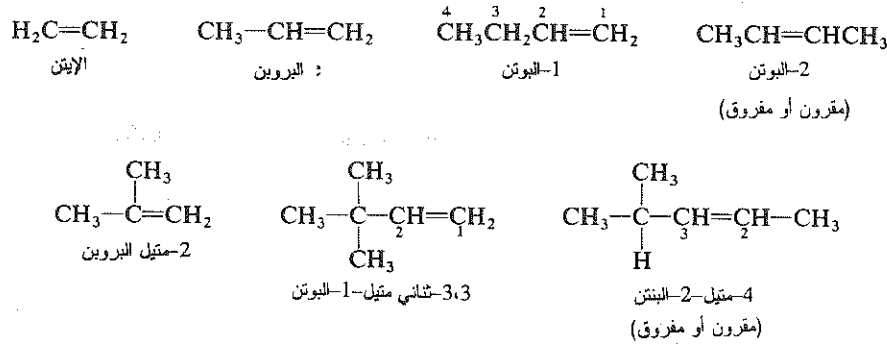
8.8 أسماء الألكينات Names of alkenes

نادرًا ما نستخدم الأسماء الشائعة فيما عدا الألكينات الثلاثة البسيطة، الإيتيلين والبرويلين والإيزوبوتيلين ولكن يطلق أحياناً على مختلف الألكينات التي لها رقم كربوني معين، مجموعة مثل البنتيلينات (الأميلينات)، والهكسيلينات، والهيبتيلينات وهكذا...

يصادف المرء في بعض الأحيان تسمية الألكينات بصفتها مشتقات الإيتيلين، مثلاً: رباعي متيل الإيتيلين للمركب (CH₃)₂C=C(CH₃)₂ ولكن تسمى معظم الألكينات وفق نمط تسمية الـ IUPAC.

وقواعد تسمية الـ IUPAC هي كما يلي:

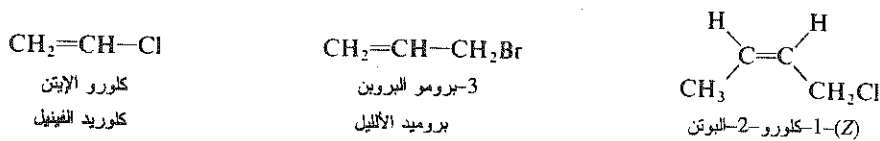
1. نختار السلسلة المستمرة الأطول التي تحتوي على الرابطة المزدوجة كربون - كربون لتكون البنية الوالدة، ثم نعتبر أن المركب قد اشتق من هذه البنية باستبدال مختلف الزمر الألكيلية بالهيدروجين. تدعى البنية الوالدة بأسماء مثل إيتن، بروين، بوتن، بنتن، هكذا معتمدين على عدد ذرات الكربون، يشتق كل اسم بتغيير النهاية -ane إلى النهاية -ene.



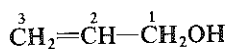
2. نستخدم رقماً للدلالة على موضع الرابطة المزدوجة في السلسلة الوالدة وعلى الرغم من أن الرابطة المزدوجة تشتمل على ذرتي كربون إلا أنه يدل على موقعها برقم الكربون الأول في الرابطة المزدوجة المصادفة عند الترقيم (ابتداءً من نهاية السلسلة الأقرب إلى الرابطة المزدوجة مثل 1-البوتن، 2-البوتن).

3. ندل بأرقام إلى مواضع الزمر الألكيلية المرتبطة بالسلسلة الوالدة.

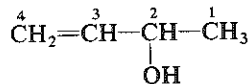
وعندما نرغب في تحديد المماكب الهندسي نستخدم البادئة مقرون أو مفروق أو (Z) أو (E) وتدعى الألكينات المحتوية على هالوجين عادة اسم هالو ألكن وهي ألكينات تحتوي على هالوجين في طرف السلسلة.



هنالك مجموعتان غير مشبعتين تحري مصادفتهمما باستمرار وتعطي تسميات خاصة مثل الفينيل $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ، والأليل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$.
عندما يحتوي كحول على رابطة مزدوجة يسمى الكحول alkenol ونستخدم الأرقام لتدل على موضع الرابطة المزدوجة وزمرة الهيدروكسيل.



2-البوين-1-ول
كحول الأليل



3-البوين-2-ول

لاحظ أن -ol لها الأفضلية على -ene وتظهر النهاية -ول في نهاية الاسم، وتعطي الرقم الأصغر حيثما كان ذلك ممكناً (لاحظ أيضاً تسمية الفيرومونات pheromones في الفقرة 5.10).

مسألة 2.8 اكتب صيغ البنى التالية:

(ج) مقرون-2-متيل-3-الهيبتن

(أ) 2، 3-ثنائي متيل-2-البوتن

(د) (E)-2-كلورو-2-البوتن

(ب) 3-برومو-2-متيل البروبن

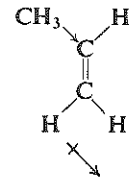
مسألة 3.8 بالرجوع إلى جوابك في المسألة 1.8 اكتب تسمية الـ IUPAC للتالي: (أ) مماكبات البنتيلينات، (ب) مماكبات كلورو البروبن.

9.8 الخواص الفيزيائية physical properties

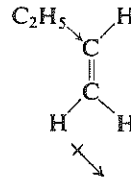
تمتلك طائفة الألكينات خواصاً فيزيائية مماثلة في جوهرها لخواص الألكانات فهي لا تذوب في الماء ولكنها تذوب تماماً في المذيبات اللاقطبية مثل البنزين والإيتر والكلوروفورم أو في المشتقات النفطية. وتكون أقل كثافة من الماء. ونرى في الجدول 2.8 وكما في حالة الألكانات ارتفاع نقطة الغليان بازدياد رقم الكربون وترتفع نقطة الغليان من 20 - 30 درجة عند كل زيادة لذرة كربون ما عدا في المركبات المتجانسة الصغيرة جداً.

وكما هو معروف سابقاً، يخفض التفرع نقطة الغليان، وتظهر مقارنة الجدول 2.8 بالجدول 3.3 أن نقطة غليان ألكن معين تتقارب جداً مع الألكان المماثل في الهيكل الكربوني.

وكما في الألكانات تكون معظم الألكينات ذات قطبية ضعيفة. ونتيجة للارتباط غير المتين للإلكترونات π في الرابطة المزدوجة فإنه يمكن سحب هذه الإلكترونات ودفعها بسهولة، وبالتالي تكون عزوم ثنائي القطب في الألكينات أكبر مما هي عليه في الألكانات ولكنها تبقى مع ذلك صغيرة، قارن عزوم ثنائي القطب المعطاة للبروبيلين و1-البوتن، مثلاً مع العزم الذي قيمته 1.38 D في كلوريد المتيل. إن الرابطة التي تصل مجموعة الألكيل بالرابطة المزدوجة تمتلك قطبية صغيرة، ويعتقد أنها في الاتجاه الموضح أدناه حيث تدفع مجموعة الألكيل الإلكترونات نحو الرابطة المزدوجة ولما كانت هذه القطبية لا تفنى بقطبية موافقة في الاتجاه المعاكس فإنها تعطي الحزىء عزماً إجمالياً لثنائي القطب.

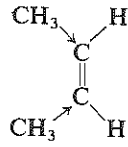


البروين
D 0.35 = μ

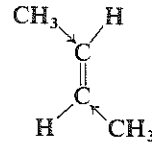


البوتن-1
D 0.37 = μ

توجد في مقرون-2-البوتن مجموعتا متيل في نفس الجهة من الجزيء وهيدروجينان في الجهة الأخرى وبالتالي يملك هذا المركب عزم ثنائي القطب صغيراً. ومن ناحية أخرى يوجد في مفروق-2-البوتن مجموعة متيل واحدة وهيدروجين واحد في كل جهة من الجزيء. وبالتالي تكون عزوم الروابط معدومة.



مقرون-2-البوتن
من المتوقع أن يكون صغيراً
ن.غ+4°
ن.إ-139°

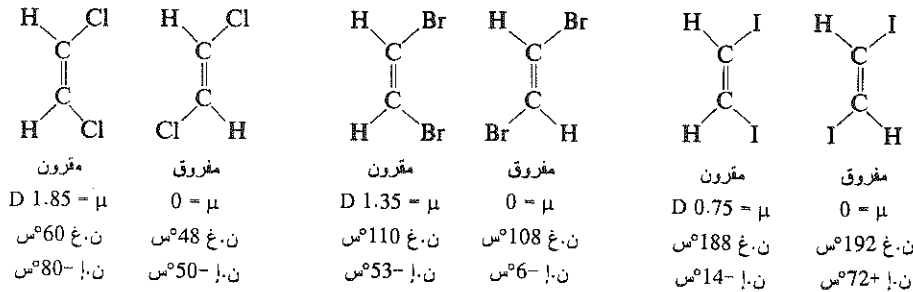


مفروق-2-البوتن
من المتوقع $\mu = 0$
ن.غ+1°
ن.إ-10°

على الرغم من أن عزوم ثنائي القطب لا تقاس مباشرة إلا أن هنالك اختلافاً صغيراً في القطبية ينعكس في ارتفاع نقطة غليان المماكب المقرون.

توجد علاقة مشابهة في كثير من أزواج المماكبات الهندسية. بسبب القطبية الأعلى للمماكب المقرون تكون عموماً نقطة غليانه هي الأعلى ونظراً لتناظره الأقل يكون ميله لتشكيل شبكة بلورية أضعف وبالتالي يملك نقطة انصهار أخفض.

ونتيجة لاختلاف القطبية تكون الفروق في نقاط الغليان ونقاط الانصهار أكبر في الألكانات التي تحتوي على عناصر تكون كهرسلبيتها مختلفة بشكل كبير عن الكربون. مثلاً:



إن العلاقة المتبادلة بين التشكيل ونقطة الغليان أو نقطة الانصهار هي علاقة تقريبية لأن هنالك الكثير من الاستثناءات (مثلاً نقطة غليان ثنائي يودو الإيثيلين). من ناحية أخرى تساعد قياسات عزم ثنائي القطب عادة وبشكل إيجابي في معرفة هل مماكب معين مقروناً أو مفروقاً.

مسألة 4.8 (أ) أشر إلى اتجاه قيمة إجمالي عزم ثنائي القطب لكل من ثنائيات هالوالإيتين (ب) هل يملك مقرون-3،2-ثنائي كلورو-2-البوتن عزم ثنائي قطب أكبر أم أصغر من مقرون-1،2-ثنائي كلورو الإيتين؟ (ج) أشر إلى اتجاه قيمة إجمالي عزم ثنائي القطب في مقرون 2،1-ثنائي برومو-2،1-ثنائي كلور الإيتين وهل عزم ثنائي القطب هذا أكبر أم أصغر من مقرون-2،1-ثنائي كلورو الإيتين؟ ولماذا؟

الجدول 2.8 : الألكينات

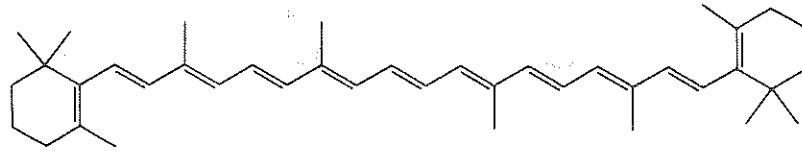
الاسم	الصيغة	ن.إ. س°	ن.غ. س°	الكثافة النسبية (عند 20°س)
الإيتلين	CH ₂ =CH ₂	169-	102-	
البروبيلين	CH ₂ =CHCH ₃	185-	48-	
1-البوتن	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃		6.5-	
1-البنتن	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ CH ₃		30	0.643
1-الهكسن	CH ₂ =CH(CH ₂) ₃ CH ₃	138-	63.5	0.675
1-الهيبتن	CH ₂ =CH(CH ₂) ₄ CH ₃	119-	93	0.698
1-الأوكتن	CH ₂ =CH(CH ₂) ₅ CH ₃	104-	122.5	0.716
1-النون	CH ₂ =CH(CH ₂) ₆ CH ₃		146	0.731
1-الديكسن	CH ₂ =CH(CH ₂) ₇ CH ₃	87-	171	0.743
مقرون-2-البوتن	<i>cis</i> -CH ₃ CH=CHCH ₃	139-	4	
مفروق-2-البوتن	<i>trans</i> -CH ₃ CH=CHCH ₃	106-	1	
الإيزوبوتيلين	CH ₂ =CH(CH ₃) ₂	141-	7-	
مقرون-2-البنتن	<i>cis</i> -CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₃	151-	37	0.655
مفروق-2-البنتن	<i>trans</i> -CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₃		36	0.647
3-متيل-1-البوتن	CH ₂ =CHCH(CH ₃) ₂	135-	25	0.648
2-متيل-2-البوتن	CH ₃ CH=C(CH ₃) ₂	123-	39	0.660
2،3-ثنائي متيل-2-البوتن	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	74 -	73	0.705

10.8 الكيمياء العضوية في الإبصار The organic chemistry of vision

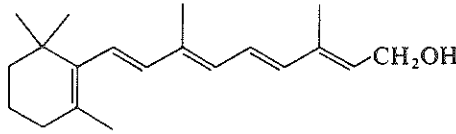
يتعدى فعل الشكل الحريثي تأثيره في نقطة الانصهار أو نقطة غليان مركب ما: فهو يلعب دوراً جوهرياً في تحديد الفعل البيولوجي. ولبيان كيفية حدوث ذلك ولمعرفة الطريقة الأكثر احتمالاً لحدوثه دعنا ننظر باختصار إلى كيمياء الإبصار أو بالأحرى تحديداً إلى وجه واحد لهذه الكيمياء. إن الإبصار هو في نهاية الأمر التحسس بالضوء: يخترق الضوء العين ويستقبل المخ إشارة تنبئ بأن شيئاً ما هناك. إن إدراك ما هنالك - حجم الهدف وشكله وسطوعه والمسافة التي يبعد بها عن المشاهد - هو مسألة تتعلق بفيزياء العين وبيولوجيا المخ. وكل ذلك يعتمد على حادثة أولية هي أن الضوء فعل شيئاً ما في العين، شيئاً ما يجعل كامل العملية تحدث وبدونه لا تكون هنالك رؤية، وتبين أن هذا الشيء مجرد تحول كيميائي صرف. إن أحد الأمور النادرة في البيولوجيا حدوث تفاعل عضوي دون الحاجة إلى حفز بواسطة أنزيم. إنه تفاعل مباشر وغير معقد، ومرتب بحيث اعتمد الأساس للرؤية في أشكال الحياة الحيوانية.

تحتوي الخلايا العصبية في شبكية العين في الثدييات على بروتين مترافق يدعى الرودوبسين rhodopsin. ويؤلف 11-مقرون-الريتينا retinal جزءاً من هذا البروتين (its prosthetic group): وهو ألدهيد غير مشبع مشتق من فيتامين A

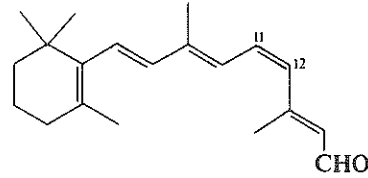
الذي بدوره يشتق من β -كاروتين وهو الصباغ الذي يجعل لون الجزر أصفرًا. لا يرتبط الريتينال بروابط تشاركية إلى البروتين فحسب، بل ويتثبت أيضاً في جيوب محبة للشحم *lipophilic*.



β -الكاروتين

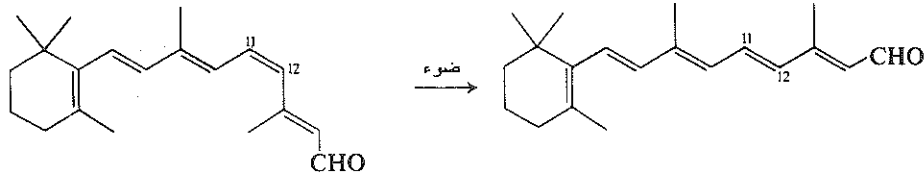


فيتامين A₁ (الريتانول)



11-مقرون-الريتينال

عندما يصطدم الضوء بالرودوبسين فإنه يفعل شيئاً واحداً، ثم لا يقوم بعد ذلك بأي دور إضافي: فهو يحول 11-مقرون-الريتينال إلى 11-مفروق-الريتينال. وإن هذا التحول، أي التغير من مماكب هندسي إلى آخر، هو بداية عملية الرؤية، إنه الصلة بين ورود الضوء وسلسلة التفاعلات الكيميائية التي تولد النبضات العصبية التي تمكننا من الرؤية.



11-مقرون-الريتينال

11-مفروق-الريتينال

يجلب الضوء الطاقة إلى الرودوبسين. في الواقع تقوم هذه الطاقة بفتح الرابطة المزدوجة كربون-كربون وتسمح بالتدوير الضروري للمماكب -مقرون-مفروق. يغير هذا التماكب من شكل الريتينال حيث يزول الانحناء ويصبح الجزيء مستقيماً. (لمشاهدة الفرق بين شكل المماكبين المقرون والمفروق، انظر إلى الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة للدهون في الشكل 1.33) يصحب تغير شكل الريتينال تغيراً في شكل مركب الرودوبسين الأمر الذي يستوجب من الجزء البروتيني أن يتغير من هيئته بحيث يستوعب هذا التعديل الوافد. من المعتقد أنه يؤثر على نفوذية بعض الأغشية مما يسمح بمرور أيون Ca^{2+} مطلقاً نبضات عصبية عند المخ. إن العملية برمتها فعالة ومدهشة حقاً ويمكن لعين الإنسان أن تكشف امتصاص فوتونات قليلة قد لا يتجاوز عددها خمسة فوتونات من الضوء بواسطة خمس خلايا عصبية.

تحصل بعد ذلك عملية أكثر أهمية: إذ تحدث سلسلة من التفاعلات المحفزة أنزيمياً وتقدم الطاقة اللازمة لتحويل مفروق-الريتينال ثانية إلى المماكب المقرون الأقل استقراراً بحيث تبدأ العملية من جديد. إضافة إلى ما شرحناه من امتصاص الضوء من قبل الخلايا العصبية في مختلف أنواع الحيوانات الثديية فإن حيوانات من أنواع مختلفة من الرخويات والمفصليات لها نظام فعال مختلف. وبغض النظر عن الفرق في التركيب فإن عملية الرؤية تبدأ دائماً بنفس التفاعلات العصبية البسيطة التي تحول 11-مقرون-الريتينال إلى مماكبه الفراغي.

11.8 المصدر الصناعي Industrial source

يوفر النفط والغاز الطبيعي الألكانات ويعد ذلك المصدر الرئيسي الأول للمركبات الكيميائية العضوية التي عليها بنيت المصانع الضخمة والكيميائيات التي نستعملها في المختبر. تعد الألكانات نفسها غير ملائمة لتحويلها مباشرة إلى عدد كبير من المركبات الأخرى، فهي نسبياً غير فعالة، والتفاعلات التي تخضع لها تتفاعل مع الجزئي لإنتاج مزائج معقدة.

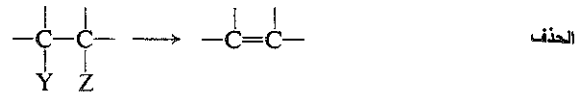
يحصل من الألكانات بعملية التكسير على بعض المواد المختلفة ذات التفاعلية الأكبر (الفقرة 32.3) مثل: الهيدروكربونات العطرية، كالبنتزين، التولوين والزيلينات (الفصل 16)، وعلى الألكانات الأصغر مثل الإيثيلين والبروبيلين والبيوتيلينات. تصنع من هذه المركبات القليلة إضافة إلى الميثان معظم الكيميائيات العطرية والأليفاتية. فمثلاً، الإيثيلين مركب عضوي يستهلك بكميات كبيرة في المصانع الكيميائية، وترتيبه الخامس بين كل المركبات المعروفة حيث يلي حمض الكبريت، وماءات الكالسيوم والأمونيا والأكسجين.

نجد بالمقارنة مع الألكانات أن الألكانات ذات تفاعلية عالية بفضل زمرتها الوظيفية، الرابطة المزدوجة كربون - كربون. (في الحقيقة، لا تحوي الألكانات زمراً وظيفية، وإن حوت ستكون مجرد H- التي تظهر في كل مكان من الجزئي). لا تقوم الألكانات بتفاعلات مختلفة فحسب بل وتحدث هذه التفاعلات عند جزء محدد من الجزئي: عند الرابطة المزدوجة أو مواضع معينة لها علاقة بالرابطة المزدوجة. تكون الشروط التي تخضع لها تفاعلات الألكانات على المستوى الصناعي مرتبطة بأسباب اقتصادية وهي تختلف كثيراً عن التفاعلات التي تجري في المختبر. ولكن في النهاية تكون التفاعلات فعلياً هي نفسها التي سندرسها في الفصل 9.

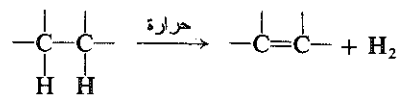
إلى أن تحل الكتلة الحيوية القابلة للتحدد في يوم ما محل الكتلة المستحاثية غير القابلة للتجديد في كونها المصدر الأولي للكيميائيات العضوية ستستمر الألكانات بلا شك في لعب الدور المركزي. فمثلاً، يتشكل الإيثيلين بسهولة من نزع الماء من الإيثانول والذي ينتج من تخمر الكربوهيدرات.

12.8 التحضير Preparation

نحصل على الألكانات الحاوية حتى أربع ذرات كربون في حالتها النقية من الصناعات النفطية. وتحضر الألكانات النقية الأكثر تعقيداً بطرق مماثلة لما هو وارد أدناه. لإدخال رابطة مزدوجة كربون - كربون في جزئيء يحتوي فقط على روابط أحادية من الضروري أن يتضمن التفاعل حذف لذرات أو زمر من ذرتي كربون متجاورتين.

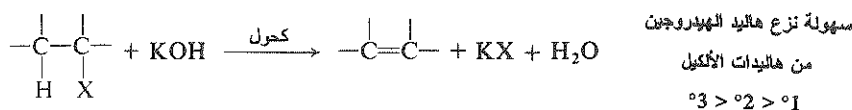


فمثلاً، في عملية التكسير التي نوقشت سابقاً تكون الذرات المحذوفة هما ذرتا هيدروجين.

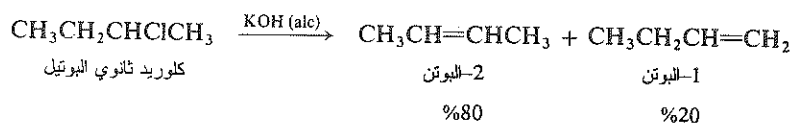
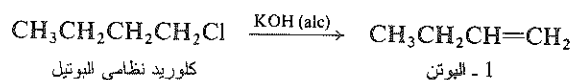


لا تستخدم تفاعلات الحذف. المشروحة أدناه للحصول على الألكانات البسيطة فقط ولكنها أيضاً - وهو الأكثر أهمية - تقدم أفضل الطرق العامة لإدخال الرابطة المزدوجة كربون - كربون في كل أنواع الجزئيات.

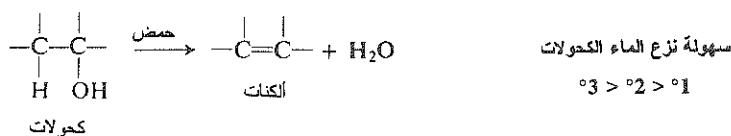
1. نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل. نوقش في الفقرتين 13.8 و 25.8.



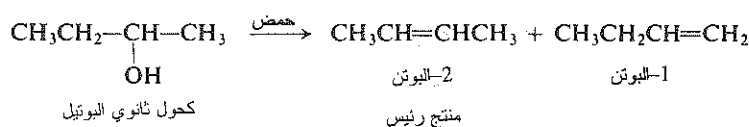
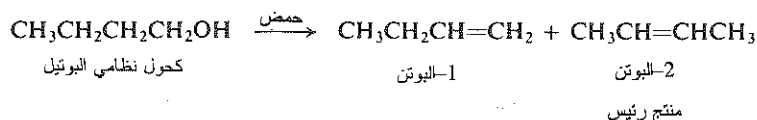
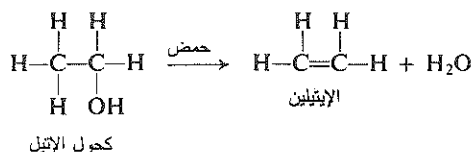
أمثلة:



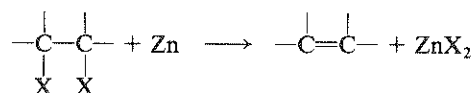
2. نزع الماء من الكحولات. نوقشت في الفقرة 26.8.



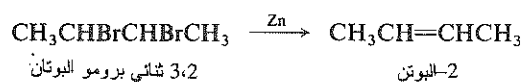
أمثلة:



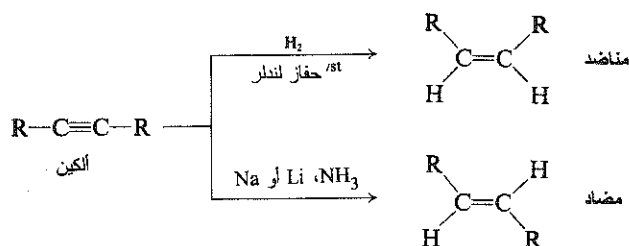
3. نزع الهالوجين من ثنائي هاليدات متجاورة. نوقش في الفقرة 12.8.



مثال:

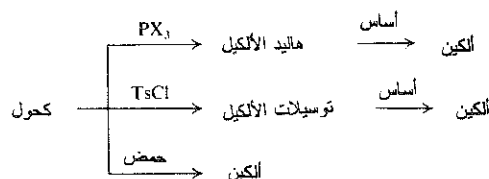


4. إرجاع الألكينات. نوقش في الفقرة 8.12.



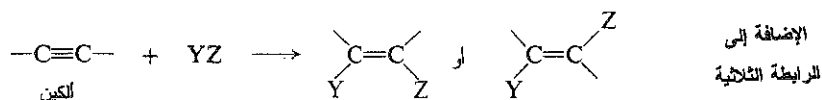
إن أهم طرائق التحضير هذه والتي هي أكثرها تطبيقاً هي طرائق نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل المعزز بأساس، ونزع الماء من الكحولات المحفز بحمض. تعاني تفاعلات نزع هاليد الهيدروجين ونزع الماء من الكحولات من سيئة، وهي إمكانية نزع الهيدروجين عندما تسمح البنية بذلك، من كربون موجود في أحد طرفي ذرة الكربون المرتبطة مع $-X$ أو $-OH$ ، يؤدي هذا الأمر عادةً إلى إعطاء المماكات.

ليس غريباً أن تخضع سلفونات الألكيل لحذف معزز بأساس مشابه بشكل وثيق لتفاعلات نزع هاليد الهيدروجين، وينطبق معظم ما يجب علينا قوله بشأن نزع هاليدات الهيدروجين تماماً على هذا التفاعل أيضاً. وكما رأينا (الفقرتين 6.5 و 14.6) تحضر هاليدات الألكيل وسلفوناتها غالباً من الكحولات الموافقة، تتضمن كل هذه الطرائق في النهاية التحضير من الكحولات. على كل حال، يقود الحذف المعزز بأساس إلى بعض الصعوبات ولكنه غالباً ما يكون الطريقة المفضلة رغم وجود خطوة إضافية في سلسلة التفاعل.



يكون نزع الهالوجين من ثنائي هاليد متجاور vicinal (من اللاتينية vicinalis متجاور) محدوداً بشدة بسبب أن مركبات ثنائية الهاليد نفسها تحضر من الألكينات. ولكن، وفي بعض الأحيان، يكون من المفيد تحويل الألكين إلى ثنائي هاليد فيما تجري بعض العمليات على أجزاء أخرى من الجزيء، بعد ذلك يحدد الألكين بالمعالجة مع الزنك وتستخدم هذه الطريقة لحماية الرابطة المزدوجة.

تنشأ الرابطة المزدوجة كربون - كربون من الرابطة الأحادية كربون - كربون بالحذف، كما أنها تنشأ من الرابطة الثلاثية كربون - كربون بالإضافة.



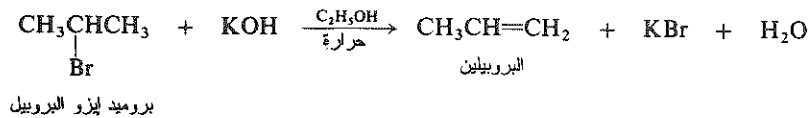
يمكن التحكم بتفاعل الإضافة للحصول على الألكين المقرون أو المفروق، وكما أشرنا (في الألكينات، الفصل 12) فإن مركبات الرابطة الثلاثية تشكل مركبات متوسطة مهمة في اصطناع الألكينات المقرونة أو المفروقة النقية من وجهة نظر الكيمياء الفراغية.

تعد الكحولات والألكينات مركبات متوسطة مفتاحية في الاصطناع الوارد أعلاه. ويحضر هذان النوعان من المركبات كما سنرى من مواد أبسط وأصغر. وعند دمج كيمياء الألكينات مع كيمياء الكحولات والألكينات سوف نكون قادرين على اصطناع الألكينات تقع ضمن مجال واسع الحجم والشكل.

13.8 نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل: الحذف-1،2

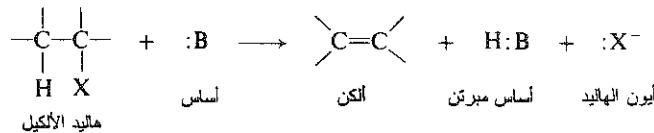
Dehydrohalogenation of alkyl halides: 1,2-elimination

عندما يعالج بروميد إيزو البروبيل بمحلول كحولي ساخن لأساس قوي مثل هيدروكسيد البوتاسيوم نحصل على البروبيلين وبروميد البوتاسيوم والماء.



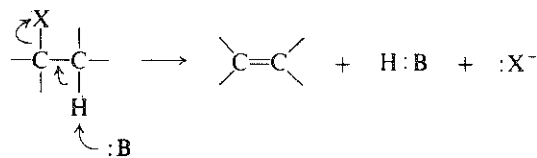
بعد هذا التفاعل مثلاً على نزع هاليد الهيدروجين. وهو حذف-1،2 لعناصر هاليد الهيدروجين. يتضمن نزع هاليد الهيدروجين فقدان - حذف - ذرة الهالوجين وذرة هيدروجين من ذرة كربون مجاورة للذرة التي تفقد الهالوجين، إن الكاشف اللازم هو أساس، وظيفته سحب الهيدروجين على شكل بروتون.

نزع هاليد الهيدروجين: حذف-1،2 - HX

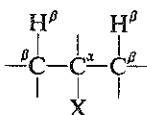


الأساس B: يمكن أن يكون معتدلاً أو مشحوناً سلبياً، مثلاً H₂O أو OH⁻ والحمض الموافق H:B يمكن أن يكون مشحوناً إيجابياً أو معتدلاً مثلاً H₃O⁺ أو H₂O.

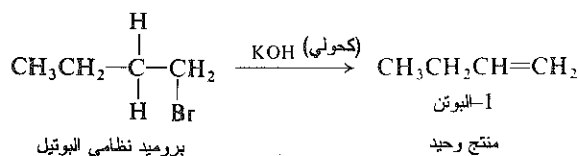
والآن كيف يولد تفاعل الحذف رابطة مزدوجة؟ بغض النظر عن الآلية الفعلية: حيث تظهر منتجات التفاعل وما يحدث هو التالي: يغادر الهالوجين الجزئي، على شكل أيون هاليد وبالتالي يأخذ معه شفعه الالكتروني. يجرى الهيدروجين بالأساس على شكل بروتون تاركاً خلفه شفع الالكترونات، وهذا الشفع من الالكترونات هو المتوافر لتشكيل الرابطة الثانية - الرابطة π - بين ذرتي الكربون.



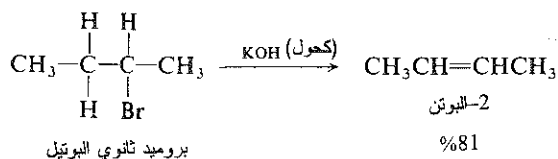
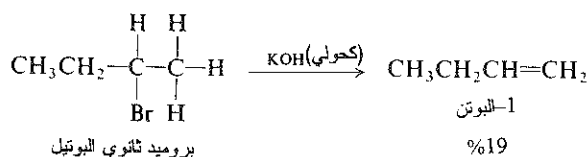
نسمي التفاعل الحذف-1،2: لأن تشكل الرابطة المزدوجة يجب أن يتأتى من انفصال الهيدروجين المرتبط بذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون المرتبطة مع الهالوجين. وتدعى ذرة الكربون التي تثبت عليها الهالوجين عموماً بذرة الكربون α- (الكربون - ألفا).



وتدعى كل ذرة كربون مرتبطة بالكربون α -الكربون β - (كربون بيتا) وتدعى ذرات الهيدروجين المرتبطة بها بالهيدروجين β - ويتعين تفاعل الحذف عندئذ فقدان هيدروجين β - في بعض الأحيان، ينتج عن تفاعل نزع هاليد الهيدروجين ألكناً وحيداً، وفي حالات أخرى ينتج مزيجاً. ولتوقع أي المنتجات يمكن أن تتشكل في تفاعل، يجب علينا فقط فحص بنية الركيزة. يمكننا توقع شكل الألكن الموافق لفقدان أي ذرة من ذرات الهيدروجين β - ولكن ليس أي ألكينات أخرى. مثلاً، يستطيع أن يفقد بروميد نظامي البوتيل الهيدروجين من C-2 فقط ويتشكل الناتج 1-البوتن فقط.



من ناحية أخرى يفقد بروميد ثانوي البوتيل الهيدروجين من C-1.



ومن C-3

وبالتالي يتشكل كل من 1-البوتن و 2-البوتن. وعندما يتشكل ألكنان يكون 2-البوتن هو المنتج الرئيس: تتوافق هذه النتيجة مع النمط العام لنزع هاليد الهيدروجين الذي سوف نناقشه لاحقاً (الفقرة 20.8).

مسألة 5.8 أعطي بنية الألكينات المتوقعة من نزع هاليد الهيدروجين باستخدام أساس قوي:

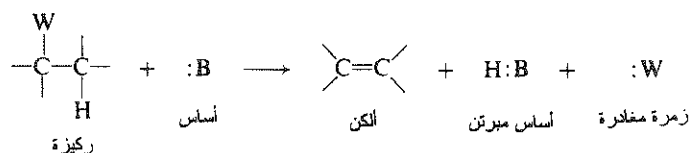
- | | |
|----------------------------|-------------------------------------|
| (أ) 1-كلورو البنتان | (هـ) 3-كلورو-2-متيل البوتان |
| (ب) 2-كلورو البنتان | (و) 2-كلورو-3،2-ثنائي متيل البوتان |
| (ج) 3-كلورو البنتان | (ز) 1-كلورو-2،2-ثنائي متيل البروبان |
| (د) 2-كلورو-2-متيل البوتان | |

مسألة 6.8 ما هو هاليد الألكيل (إن وجد) الذي ينتج كل من الألكينات النقية التالية بنزع هاليد الهيدروجين باستخدام أساس قوي؟

- | | | |
|---------------------|---------------------|----------------------|
| (أ) إيزو البوتيلين. | (ج) 2-البنتن | (هـ) 2-متيل-2-البوتن |
| (ب) 1-البنتن | (د) 2-متيل-1-البوتن | (و) 3-متيل-1-البوتن |

(يفترض أن ما ناقشناه حتى الآن عدم حصول إعادة ترتيب، وهذا الافتراض مقبول في تفاعلات نزع هاليد الهيدروجين المحاصلة في الشروط الاعتيادية: في محاليل كحولية مركزة لأساس قوي. يجب علينا أن نتعلم ونذكر حالات إعادة الترتيب الممكنة، وتوقع منتجات الحذف في هذه الحالات أيضاً).

عند دراسة نزع هاليد الهيدروجين يجب علينا أن نتعلم الكثير بشأن كافة أنواع التفاعلات التي تتبع هذه العملية وأيها يعد نموذجاً للحذف -1،2.



وتتصف تفاعلات الحذف هذه بما يلي:

(أ) تحتوي الركيزة زمرة مغادرة، وهي ذرة أو زمرة تغادر الجزء آخذة معها شفعها الإلكتروني.

(ب) تحتوي الركيزة في موضع β بالنسبة للزمرة المغادرة على مجموعة أو ذرة هي في معظم الأحيان هيدروجين

يمكن تحريده بأساس تاركاً خلفه شفعه الإلكتروني.

(ج) يحدث التفاعل بفعل الأساس.

يجب أن يكون الأساس نموذجياً أنيوناً قوي الأساسية مثل الهيدروكسيد أو الألكوكسيد مشتق من كحول (الفقرة

12.6)، أو إيتوكسيد $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^-$ أو ثالثي البوتوكسيد $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ الخ.

ولكن المذيب نفسه والذي هو مادة معتدلة مثل الكحول أو الماء يمكن أن يقوم في بعض الأحيان بدور الأساس

على الرغم من أنه ضعيف إلى حد بعيد.

من المفيد عملياً أن يرمز للمذيبات أو الكواشف باختصار تسميات الزمر الألكيلية البسيطة فيها: ميثيل Me ، إثيل Et، نظامي برويل

n -Pr، إيزو برويل i -Pr، ثالثي بوتيل t -Bu وبذلك يصبح الميثانول MeOH وميتوكسيد الصوديوم NaOMe وأيون الميتوكسيد

$\cdot\text{MeO}^-$

في تفاعلات الحذف تكون الزمرة المغادرة الجيدة أنيوناً أو جزئياً ذا خواص أساسية ضعيفة كما في تفاعلات

الاستبدال النوكليوفيلي ولنفس السبب تماماً. وتحرر الأسس الضعيفة البروتون بسهولة، مثلما تحرر الزمرة المغادرة

الجيدة الكربون في تفاعلات الاستبدال (الفقرة 8.5) تكون الزمرة المغادرة في نزع هاليد الهيدروجين أيون الهاليد ذي

الأساسية الضعيفة، وأنه ليس مصادفة أن تكون هاليدات الألكيل ركائز مهمة في كلا تفاعلي الاستبدال النوكليوفيلي

والحذف، ولا كذلك مصادفة، أن تختار بدائل هاليدات الألكيل لتستخدم في كلا النوعين من التفاعلات. هنالك ركائز

أخرى - يمكنها أن تحرر أنيونات أساسية ضعيفة ومن بين هذه الركائز الرئيسة الأخرى السلفونات التي صادفناها في

الفقرة 14.6.

(إن التشابه في ركائز تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي والحذف يقترن مع حقيقة أن كلاً من النوكليوفيلات

والأسس هي كواشف غنية بالالكترونات وبالتالي فإن الكاشف نفسه، وفي معظم الأحيان، يقود إلى مشاكل كامنة،

هنالك دائماً تنافس بين هذين التفاعلين (الفقرة 25.8).

الآن، ما هي الآلية أو الآليات التي يخضع لها تفاعل نزع هاليد الهيدروجين؟ عند فحص بنى المواد المتفاعلة

ومنتجات التفاعل - يمكننا أن نصل إلى بعض الاستنتاجات إلى ما يحدث أثناء التفاعل: هنالك روابط تتحطم وروابط أخرى تتشكل، ولكن ما هو الفاصل الزمني بين تحطم هذه الروابط وتشكل تلك؟ وكما هو معروف دائماً، فإن هذا السؤال يحجب الإجابة عليه عندما يكون لدينا آلية.

مسألة 7.8 أوضح اصطناع الإيزوبوتيلين بثلاث طرق مختلفة، مبتدئاً بالكحول في كل حالة.

14.8 حركية نزع هاليد الهيدروجين: الآلية المثنوية

Kinetics of dehydrohalogenation. Duality of mechanism

تطورت نظرية تفاعلات الحذف وفق مسار مشابه إلى حد كبير إلى مسار تطور نظرية تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي (الفقرة 11.5). اقترحت في منتصف الثلاثينات نظرية ذات مفهوم عريض لتفسير التفاعل وكان هيوز وإنغولد Hughes and Ingold هما من اقترحا ذلك. وقد اقترحا هنا أيضاً آليتين مختلفتين بعضهما عن بعض في الجزئية Molecularity. وإن معظم المناقشات ستكون مبنية أساساً على عمل هذين العالمين منذ افتراضاتهما الأولى لذلك وعلى عمل الآخرين. لقد أدى العمل اللاحق إلى تهذيب النظرية وأمدنا بالرؤية الحق لما يحدث بالفعل، ولكن هذا العمل قد يتطابق إلى حد بعيد مع النمط الذي جرى وصفه.

دعنا الآن، نبدأ دراستنا من نفس النقطة التي بدأ بها هيوز وإنغولد أي بحركية الحذف. يحصل نزع هاليد الهيدروجين، عادة، بوجود محاليل مركزة من أساس قوي متبعة حركية من المرتبة - الثانية، أي تعتمد سرعة تشكل الألكن على تركيز مادتين هما هاليد الألكيل والأساس ويلاحظ تفاعل - المرتبة الثانية هذا في كل أنواع هاليدات الألكيل.

$$\text{السرعة} = k [\text{RX}] [\text{B}]$$

إذا انتقلنا الآن، في سلسلة الركائز من 1° إلى 2° إلى 3° وإذا خفضنا قوة أو تركيز الأساس فإن سلوكاً ثانياً من نوع آخر يبدأ بالظهور هو حركية من المرتبة - الأولى. وتعتمد هنا سرعة تفاعل الحذف على تركيز هاليد الألكيل فقط ولا تعتمد على تركيز الأساس.

$$\text{السرعة} = k [\text{RX}]$$

عموماً، تصادف تفاعلات المرتبة - الأولى في الركائز الثانوية أو الثالثية وفي محاليل يكون فيها الأساس إما ضعيفاً أو ذو تركيز منخفض.

لتفسير هذين النوعين من السلوك الحركي اقترح هيوز وإنغولد أن حدوث تفاعلات الحذف مثل تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي وفق آليتين مختلفتين. لأسباب ستبين فيما بعد سميت هاتان الآليتان E1, E2.

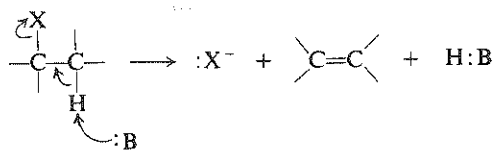
15.8 الآلية E2 The E2 mechanism

اقترح هيوز وإنغولد الآلية E2 للتفاعلات التي تتبع حركية المرتبة - الثانية. ويتضمن التفاعل خطوة واحدة: يقوم الأساس بسحب البروتون بعيداً عن ذرة الكربون وبنفس الوقت يغادر أيون الهاليد وتشكل الرابطة المزدوجة. يأخذ الهالوجين معه شفعه الإلكتروني، بينما يترك الهيدروجين وراءه شفعه الإلكتروني بغية تشكيل الرابطة المزدوجة. وتكون

هذه هي التغيرات الالكترونية التي قلنا أنها يجب أن تحدث أثناء نزع هاليد الهيدروجين. إن ما يميز هذه الآلية بصورة خاصة هو حدوثها في وقت واحد، وفي خطوة واحدة، عبر حالة انتقالية وحيدة.

E2

حذف ثنائي الجزئي



في هذه الحالة الانتقالية تنكسر الرابطتان: C-H و C-X. فمن أين تأتي الطاقة اللازمة لكسر الرابطة؟ وكما هي العادة؟ أن تأتي من تشكل رابطة جديدة: أي من الرابطة بين البروتون والأساس، وتشكل الرابطة π (أضعف من رابطة σ ، تقدم الرابطة π نحو 70 كيلو حريرة/مول).

لندرس ما يحدث عندما يقوم الأساس بسحب البروتون بعيداً عن الجزئي. يقوم الكربون β بالارتباط مع الشفع الالكتروني الذي خلفه وراءه البروتون المفصول لبدأ بتشكيل رابطة ثانية مع الكربون α ، وهي الرابطة π . عندما يبدأ تشكل الرابطة π ، فإن الرابطة كربون - هالوجين تبدأ بالكسر ويساعد تشكل الرابطة π في توفير الطاقة اللازمة من أجل كسر الرابطة كربون - هالوجين ليدفع بالهالوجين بعيداً عن ذرة الكربون α وهو نوع من الهجوم النووي فيلبي الذي لا يشبه التفاعل S_N2 (وسوف نعود إلى هذه النقطة في الفقرة 4.10).

قلنا، أن هذه الآلية قد اقترحت لحذف من المرتبة - الثانية. وتتفق حركية المرتبة - الثانية تماماً مع ما يجب أن نلاحظه في تفاعل بين جزئي هاليد الألكيل وجزئي الأساس، تتناسب سرعتها مع تركيز كلا من المادتين المتفاعلتين.

$$\text{السرعة} = k [\text{RX}] [\text{:B}]$$

تفاعل E2

حركية من المرتبة - الثانية

سميت هذه الآلية E2 أي حذف ثنائي الجزئي لأن في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل تخضع الجزئتان إلى تغيرات تشاركية.

16.8 الدليل على الآلية E2. الحركية وغياب إعادة الترتيب

Evidence for the E2 mechanism, Kinetics and absence of rearrangements

ما هو الدليل على الآلية E2؟ أن تفاعلات الحذف:

(أ) تتبع حركية المرتبة - الثانية.

وأيضاً:

(ب) لا تترافق بإعادة ترتيب.

(ج) تظهر تأثيراً نظائرياً هيدروجينياً كبيراً.

(د) لا تترافق مع تبادل الهيدروجين.

(هـ) تظهر قدرماً كبيراً من تأثير العناصر.

إن الحقائق (أ) و (ب) وهما تماماً كما تتوقع الآلية E2: تتضمن الخطوة المعينة لسرعة التفاعل (الخطوة الوحيدة) تفاعلاً بين جزيء هاليد الألكيل مع جزيء الأساس وتكون النتيجة حركية من المرتبة الثانية. لا توفر مثل هذه الخطوة الوحيدة. بالتأكيد أي فرصة لحدوث إعادة الترتيب.

17.8 الدليل على الآلية E2. تأثيرات النظير

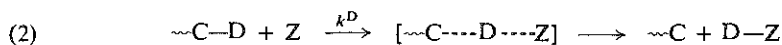
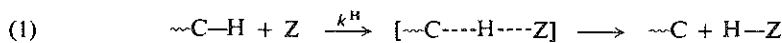
Evidence of the E2 mechanism. Isotope effects

نأتي الآن إلى الدليل الثالث المبرهن على الآلية E2. تظهر تفاعلات الحذف من المرتبة - الثانية (ج) تأثيراً نظائرياً هيدروجينياً كبيراً. ولفهم ما يعني ذلك، يجب علينا أن نعرف أولاً ما هو تأثير النظير وما هي أهميته بشكل عام. تملك النظائر المختلفة لنفس العنصر بالتعريف نفس التشكيل الإلكتروني وبالتالي تملك خواصاً كيميائية متشابهة. يعد هذا التشابه الأساس الذي تقوم عليه تقنية القائف النظيري isotopic tracer (الفقرة 29.3). ويستطيع نظير معين أن يقوم تماماً بما يقوم به النظير الآخر ولكن يمكن بوساطة قدرته الإشعاعية أو كتلته غير العادية أن يجري تقيفه في تسلسل كيميائي.

ومع ذلك، فإن النظائر المختلفة تملك بالتعريف كتلاً مختلفة. ولذلك تكون خواصها الكيميائية غير متماثلة: حيث تحدث نفس التفاعلات الكيميائية عادة، ولكن بسرعات مختلفة إلى حد ما (أو لتفاعلات عكوسة، مع مواضع مختلفة للتوازن). وإن الاختلاف في السرعة (أو في موضع التوازن) الناجم عن اختلاف النظير الموجود في منظومة التفاعل يدعى بتأثير النظير.

تقود الدراسات النظرية والتي لا مجال للدخول فيها والمدعمة بالتجارب العملية الإيضاحية الكثيرة، إلى الاستنتاج التالي: إذا كان ارتباط ذرة معينة في الحالة الانتقالية أضعف من ارتباطها في المادة المتفاعلة في تفاعل معين فإن التفاعل الذي يتضمن ارتباط نظير أثقل من الذرة السابقة سيجري ببطء أكبر، تملك نظائر الهيدروجين أكبر الاختلافات المتناسبة مع الكتلة: يكون الديتريوم (D) أثقل بمرتين من البروتيوم (H) ويكون التريتيوم (T) أثقل بثلاث مرات لذلك، وبالنتيجة يكون تأثير النظير في الهيدروجين هو الأكبر والأسهل قياساً وبسبب الأهمية الخاصة للهيدروجين في الكيمياء العضوية فهو الأكثر دراسة. (وإذا كان لديك أي شك في أهمية الهيدروجين انظر إلى بنية أي مركب تقريباً في هذا الكتاب).

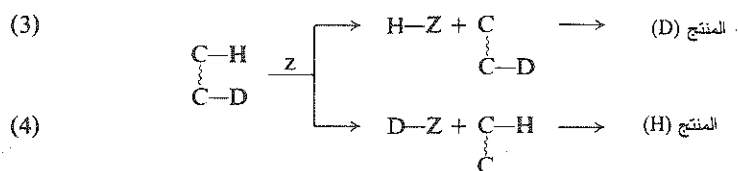
سنتهم في هذا الكتاب بالتأثيرات الأولية لنظائر الهيدروجين والتي تتضمن: تكسر الرابطة مع البروتيوم (H) بسرعة أكبر من الرابطة مع الديتريوم (D)، وفي التفاعلات الكثيرة التي من هذا النوع.



ينزع الهيدروجين على شكل ذرة أو أيون موجب أو أيون سالب ويصل تأثير نظير الديتريوم ($k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$) إلى ما قيمته 5 إلى 8 (في درجة حرارة الغرفة) الأمر الذي يمكننا من القول أن التفاعل في حالة الهيدروجين أسرع بمعدل 5 إلى 8 مرات من الديتريوم (تأثير نظير التريتيوم $k^{\text{H}}/k^{\text{T}}$ أكبر بمرتين من تأثير نظير الديتريوم).

يمكن قياس هذه الفروقات في السرعة بطرائق مختلفة، إذ يمكن في بعض الحالات قياس سرعتي تفاعلين منفردين (1) و (2) مباشرة ومقارنة ثابتي السرعة k^H و k^D ولكن غالباً يكون، من الأفضل استعمال طريقتنا المعروفة في التنافس (الفقرة 22.3) في أي من الطريقتين.

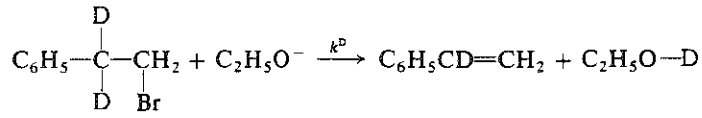
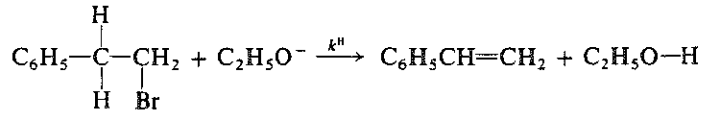
في تفاعلات التنافس بين الحزيمات لمزيج موسوم وغير موسوم تتنافس المتفاعلات على كمية محددة من الكاشف، يجري التفاعلات (1) و (2) في نفس المزيج ثم نقيس الكمية النسبية للمنتجات H-Z و D-Z (في بعض الأحيان، تستخدم مركبات أكبر من الكاشف Z، ثم نقيس الكمية النسبية للمادتين المتفاعلتين العادية والموسومة غير المستهلكة حيث تسود المادة الأولية الأقل تفاعلية والتي تكون أكثر بطئاً، وتحسب السرعات النسبية للتفاعل دون أي صعوبة). في تفاعلات - التنافس - الحزيمية الداخلية تستخدم مادة متفاعلة وحيدة تحتوي على عدة مراكز متكافئة بعضها موسوم وبعضها الآخر غير موسوم.



حيث تبين قياس الكمية النسبية لـ H-Z و D-Z أو قياس الكمية النسبية للمنتج الحاوي على (D) المتشكل من التفاعل (3) والمنتج الحاوي على (H) المتشكل من التفاعل (4).

مسألة 8.8 (أ) عندما نعالج كمية زائدة من التولوين من التولوين α - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$ ضوئياً مع 0.1 مول من الكلور في الدرجة 80°C للحصول على ناتج أحادي الكلورة نحصل على 0.0212 مول من DCI و 0.0868 مول من HCl. ما هي قيمة تأثير النظير k^H/k^D (طبعاً لكل ذرة هيدروجين)؟ (ب) ما هي الكميات النسبية لـ DCI و H-Cl التي يمكن توقعها من $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHD}_2$ ؟

إن وجود أو غياب تأثير النظير في تفاعل معين يمكن أن يكون ذا أهمية كبيرة للكيميائي العضوي. وكمثال أولي على كيفية استعمال هذا المفهوم دعنا نعود إلى موضوعنا الأصلي وهو الدليل الذي يدعم الآلية E2. دعنا ندرس مستبدل هاليد الألكيل بروميد 2-فنييل الإثيل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. تشتق زمرة الفينيل من مركب البنزين العطري C_6H_5 (يمكن تمثيل الفينيل أحياناً بـ Ph-) نحتاج فقط في الوقت الحاضر إلى معرفة أن الزمرة C_6H_5 - نفسها حاملة تجاه الكواشف التي تحدث الحذف ويمكن عدها مجرد مستبدل آخر. حضر المركب بروميد 2-فنييل الإثيل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Br}$ الموسوم الذي يحوي الديتريوم في كلا الموضعين β وهما الموضعان اللذان يجب أن يفقد منهما الهيدروجين أثناء الحذف. عُيّن ثابت السرعة (k^D) لنزع بروميد الهيدروجين باستخدام ايتوكسيد الصوديوم، ثم قورن هذا الثابت مع ثابت السرعة (k^H) الخاص بتفاعل بروميد 2-فنييل الإثيل غير الموسوم وفي نفس الشروط. لقد وجد أن $k^H/k^D = 7$ وهذا يعني أن المركب الذي يحوي البروتيوم يتفاعل أسرع بسبع مرات من المركب الذي يحوي الديتريوم. سوف نرى أن تأثير نظير من هذا الحجم هو ما نتوقه فعلاً عند كسر الرابطة كربون - هيدروجين.



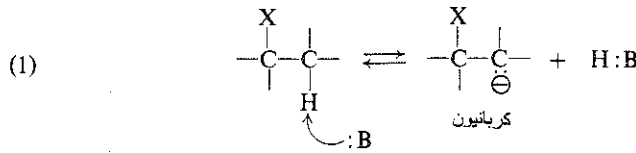
$$k^H/k^D = 7$$

الآن، ما أهمية وجود تأثير النظير هنا؟ فهو لا يستعمل لبيان كسر الرابطة β -كربون - هيدروجين فنحن نعلم ذلك سلفاً من منتجات التفاعل، ولكن المهم هو أن ذلك التأثير يبين كسر الرابطة β -كربون - هيدروجين في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. إن هذه الحقيقة تتفق تماماً مع الآلية التي تبين أن الرابطة β -كربون - هيدروجين تنكسر فقط في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

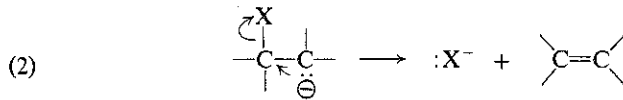
18.8 الدلائل على الآلية E2. غياب تبادل الهيدروجين

Evidence for the E2 mechanism. Absence of hydrogen exchange

تتفق الحقائق (أ) و (ب) و (ج) مع الآلية E2. ولكن هنالك احتمال معقول يجب علينا دراسته هو آلية الكربانيون carbanion mechanism. تتضمن مثل هذه الآلية خطوتين، في الخطوة (1) تفقد الركيزة بروتوناً ويأخذ الأساس مشكلاً جسيماً ذا شحنة سالبة هو الكربانيون. وفي الخطوة (2) يفقد الكربانيون أيون الهاليد معطياً الألكن.

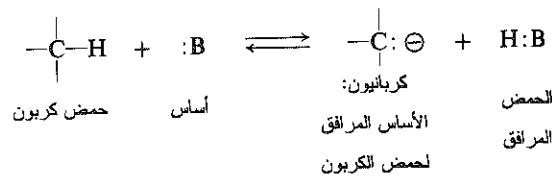


حذف الكربانيون
نادر الحدوث



تمثل الخطوة (1) تفاعل حمض - أساس وفق مفهوم لوري - برونستد، حيث تقوم الركيزة بدور الحمض، لأن البروتون الحمضي مرتبط إلى الكربون وتدعى الركيزة حمض كربون، وكما في معظم حموض الكربون يكون هذا الحمض ذا حموضة ضعيفة جداً.

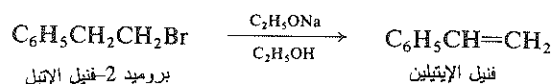
تكون منتجات الخطوة (1) هي الحمض المرافق للأساس، مثلاً الماء الناتج عن أيون الهيدروكسيد، والأساس المرافق لحمض الكربون، هو الكربانيون. والكربانيون هو الأساس المرافق لحمض الكربون.



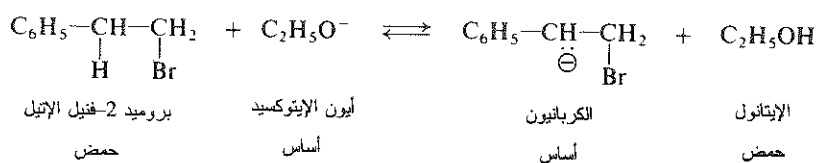
(ويُدعى غالباً الحذف عبر شاردة الكربانيون باسم الحذف E1cB أي الحذف الأحادي للأساس المرافق).

تشبه آلية الكربانيون الآلية E2 في اتفاقها مع العوامل (أ)، (ب)، (ج). وفي محاولة للتفريق بين هاتين الإمكانيتين، أجريت تجارب باستخدام الديتيريوم بصفته واسمة، ولكن هذه المرة ليس لاختبار تأثير النظير، ولكن ببساطة لاستخدامه كقائف بقصد اختبار حدوث التبادل الهيدروجيني، دعنا نرى كيف ننجز هذا العمل.

لندرس نزع هاليد الهيدروجين من بروميد 2-فنييل الإثيل $C_6H_5CH_2CH_2Br$ (اختيرت هذه الركيزة لأسباب سنراها في الفقرة 17.16. يجب أن تفضل زمرة الفينيل C_6H_5- بشدة تشكل الكربانيون).

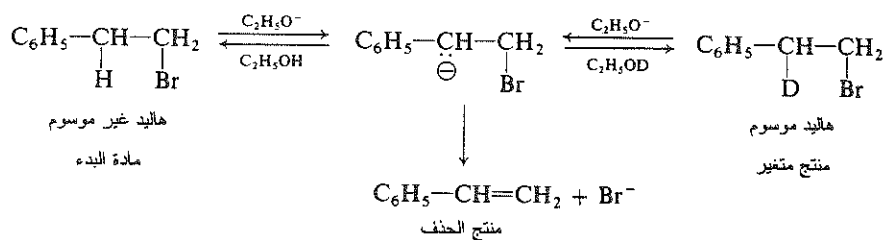


يحدث نزع هاليد الهيدروجين بواسطة الأساس القوي إيتوكسيد الصوديوم C_2H_5ONa في محلول الإيتانول. يتضمن تشكل الكربانيونات، تحويل الأساس، أيون الإيتوكسيد، إلى حمضه المرافق، الإيتانول، والذي هو المذيب.



الآن، في التجربة الفعلية كانت الركيزة بروميد 2-فنييل الإثيل العادي (غير الموسوم) وكان المذيب الإيتانول C_2H_5OD موسوماً. لندرس ما يحدث إذا ما تشكل الكربانيون وبصورة عكوسة. سيحاول معظم الكربانيون كسب الهيدروجينات مرات عدة لتحديد مادة البدء قبل أن يفقد الهاليد بشكل نهائي منتجاً الألكن.

يحصل الكربانيون على هذا الهيدروجين من المذيب، الحمض المرافق للأساس، وهو الحمض الوحيد الموجود والذي له حموضة مناسبة. تكون كل جزيئات المذيب تقريباً من النوع C_2H_5OD وليس من النوع C_2H_5OH . حيث يقوم الكربانيون في هذا التفاعل العكوس ويكسب الديترون وليس البروتون.



سمح للتفاعل السابق بالحدوث حتى استهلاك نصف كمية الركيزة التي تتحول إلى الألكن وبعد ذلك، أوقف التفاعل واستعيدت الكمية غير المستهلكة من بروميد 2-فنييل الإثيل. وقد أظهرت نتائج تحليل طيف الكتلة عدم احتواء المادة على عنصر الديتيريوم وأظهرت تجارب مشابهة على منظومات أخرى نتائج مشابهة. إن تفاعلات الحذف من المرتبة الثانية (د) لا تتوافق بتبادل الهيدروجين.

وهكذا تنفي الحقيقة (د) الآلية التي يتشكل الكربانيون فيها بشكل عكوس. ولكنها تتوافق مع الآلية E2 التي تتيح الفرصة لحدوث تبادل الهيدروجين.

19.8 الدليل على الآلية E2. تأثير العنصر

Evidence for the E2 mechanism. The element effect

تظهر تفاعلات الحذف من المرتبة - الثانية (هـ) مقدارا كبيرا من تأثير العنصر. دعونا نعود مرة ثانية إلى حطوتي آلية الكربانيون. إن غياب تبادل الهيدروجين المناقش في الفقرة السابقة لا ينفي مثل تلك الآلية تماماً. فهو يبين ببساطة أنه إذا تشكلت الكربانيونات فإنها تتشكل بشكل غير عكوس. وتفقد أيونات الهاليد بشكل أسرع من كسب البروتونات. وهذا يعني أن k_2 أكبر بكثير من k_{-1} . الآن، إذا كان هذا صحيحاً فإن الخطوة (1) ستكون الخطوة المعينة لسرعة التفاعل، وسرعة الخطوة (2) لن يكون لها أي تأثير في سرعة التفاعل الكلية - تماماً كما في التفاعلات S_N1 و $E1$. واعتماداً على الشروط المطبقة فإن الخطوة (2) يمكن أن تجري بشكل أسرع أو أبطأ وكل هذا الأمر بالتأكيد ليس مهماً، وتكون الخطوة (1) هي عنق الزجاجة وسرعتها هي التي تبين سرعة حدوث الحذف.

الآن، إذا كان هذا صحيحاً كيف يمكننا أن نحزم هل السرعة التي يفقد فيها أيون الهاليد ستؤثر على سرعة تفاعل الحذف أم لا؟ يمكننا دراسة ذلك عند النظر في تأثير النظير كما فعلنا عند دراسة تشطر الرابطة كربون - هيدروجين (الفرقة 17.8) ولكن المهمة هنا ستكون أكثر صعوبة. نحن لا نتعامل هنا مع فقدان الهيدروجين الذي تختلف كتل نظائره بضعفين أو ثلاثة أضعاف. ولكن نتعامل مع فقدان عناصر أثقل مثل الكلور الذي تختلف نظائره ببضع نسب مئوية فقط ويتوافق ذلك مع الاختلافات البسيطة في السهولة المصادفة في كسر الروابط.

أشار جوزف بوننت Joseph Bunnett (من جامعة كاليفورنيا - سانت كروز) أن الدليل على هذه النقطة كان موجوداً منذ سنين عديدة ويمكن تسميته بتأثير العنصر.

تظهر طاقات تفارق الروابط اللامتجانسة (الجدول 3.1) أن قوة الروابط كربون - هالوجين تتبع التسلسل التالي:



تكسر الرابطة كربون - هالوجين في كلا التفاعلين S_N1 و S_N2 في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل، وكما هو متوقع فإن التفاعلية في الاستبدال النوكليوفيلي تتبع التسلسل التالي:



تعكس سرعة التفاعل سهولة كسر الرابطة كربون - هالوجين وتكون الفروقات في السرعة هنا كبيرة إلى حد بعيد: فمثلاً، تتفاعل بروميدات الألكيل أسرع من كلوريدات الألكيل الموافقة بمقدار 25 إلى 50 مرة، وفي الحقيقة، تكون تأثيرات العنصر هذه أكبر بكثير من تأثير النظير الملاحظ في كسر الروابط مع البروتيوم والديتريوم - كما يجب أن يكون بالفعل - وذلك بسبب الفروقات. في قوة الرابطة.

الآن في تفاعلات الحذف تفاعلية هاليد الألكيل تتبع نفس تسلسل تفاعلات الاستبدال.

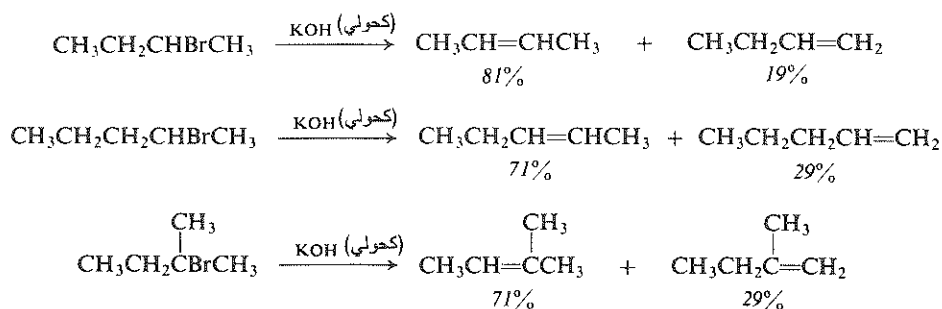


وتكون تأثيرات العنصر من نفس المقدار: تتفاعل بروميدات الألكيل بشكل أسرع بـ 40 - 60 مرة من الكلوريدات الموافقة - ولتغطية كامل مجال التفاعلية - فإن يوديدات الألكيل تتفاعل بسرعة أكبر بـ 25000 مرة من تفاعل

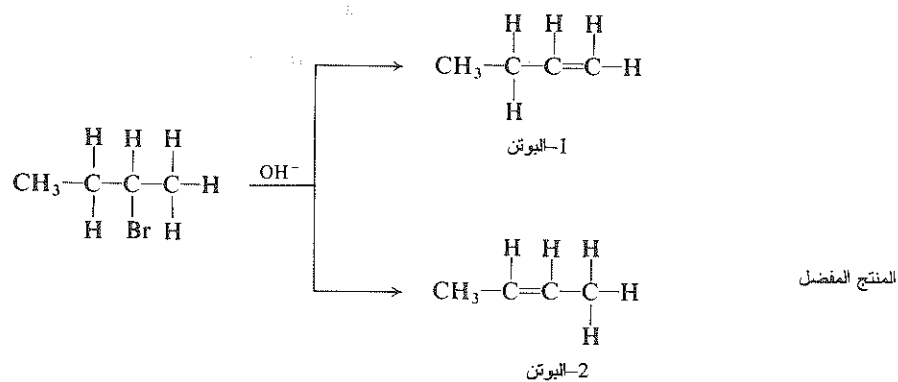
الكلوريدات. من الواضح أن سرعة كسر الرابطة كربون - هالوجين يؤثر في سرعة تفاعل الحذف الإجمالية. لذلك، فالآلية E2 فقط هي التي تفسر كافة الحقائق وتقبل عموماً على أنها المسار الفعلي الذي تبعته تفاعلات الحذف -1،2.

20.8 التفاعل E2: التوجيه والتفاعلية orientation and reactivity

حتى الآن، كنا نهتم في الدليل على أن نزع هاليد الهيدروجين والذي هو من المرتبة - الثانية يجري وفق الآلية E2. دعنا الآن ننظر إلى بعض الخصائص الأخرى المميزة لهذا التفاعل. لقد رأينا أن تفاعل نزع هاليد الهيدروجين (الفقرة 13.8) ينتج غالباً مزيجاً من الألكينات المماكية. ففي هذه الحالة ما هو المماكب السائد، إن وجد؟ تظهر دراسة العديد من التفاعلات أن مماكباً واحداً يكون عادة السائد، ومن الممكن التنبؤ بأي المماكبات هو السائد - وهذا يعني التنبؤ بتوجيه الحذف - اعتماداً على البنية الجزيئية.



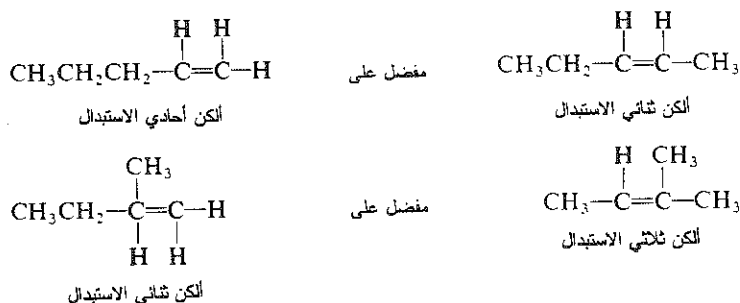
لنأخذ على سبيل المثال، بروميد ثانوي البوتيل. إن هجوم الأساس مع أي من الهيدروجينات β - الثلاثة عند (C-1) يقود إلى تشكل 1-البوتن، وإن الهجوم على أي من الهيدروجينين β وعند (C-3) إلى تشكل 2-البوتن. ونرى أن 2-البوتن هو المنتج المفضل على الرغم من أن عامل الاحتمالية الذي يساوي 2:3 والذي يعمل ضد تشكله.



إذا ركزنا اهتمامنا، ليس على الهيدروجين المفقود وإنما على الألكن المتشكل. نرى ما يلي:
إن المنتج المفضل 2-البوتن هو ألكن ثنائي الاستبدال في حين أن 1-البوتن هو ألكن أحادي الاستبدال، أي في 2-البوتن هنالك زمرة ألكيل (زمرة من CH_3) مرتبطتان إلى كربوني الرابطة المزدوجة. وفي 1-البوتن هنالك زمرة ألكيلية واحدة فقط (C_2H_5).



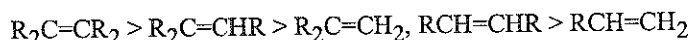
في الأمثلة الأخرى، نرى أن الألكينات ثنائية الاستبدال مفضلة على الألكينات أحادية الاستبدال والألكينات ثلاثية الاستبدال تكون مفضلة على الألكينات ثنائية الاستبدال.



وهي تشكل جزءاً من نمط كان أول من لاحظته هو الكيميائي الروسي الكسندر زائتسيف Alexander Saytzeff (جامعة كازان) الذي وضع في العام 1875 «قاعدة» تلتخص فيما يلي:
عند نزع هاليد هيدروجين فإن المنتج المفضل هو الألكن الذي يحوي عدداً أكبر من الزمر الألكيلية المرتبطة إلى ذرات كربون الرابطة المزدوجة.

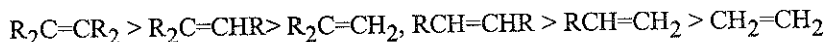
يكون تفاعل نزع هاليد الهيدروجين غير عكوس، لذلك، وللمرة الثانية فإن التوجيه يتحدد بنسبة سرع التفاعلات المتنافسة. ونحصل على كثير من 2-البوتن أكبر من 1-البوتن من تفاعل بروميد ثانوي البوتيل لأن 2-البوتن يتشكل أسرع من 1-البوتن. ويكون الألكن الذي يحوي عدداً أكبر من الزمر الألكيلية المنتج المفضل لأنه يتشكل أسرع من الألكينات البديلة وتعطينا قاعدة زائتسيف، عندئذ، تسلسلاً يظهر السرعات النسبية لتشكل الألكينات.

سهولة تشكل الألكينات



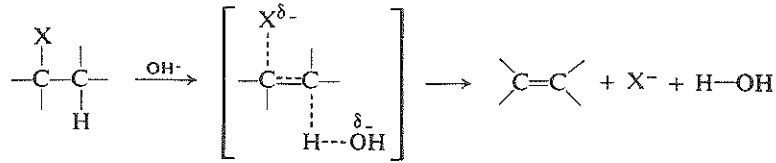
وسنجد في الفقرة 4.9 دليلاً على استقرار الألكينات يتبع نفس التسلسل تماماً.

استقرار الألكينات



وعلى هذا الأساس يمكننا إعادة صياغة «قاعدة زائتسيف» لتصبح كما يلي: عند نزع هاليد الهيدروجين، يتشكل الألكن الأكثر استقراراً بسرعة أكبر ويدعى تشكل المماكب المسيطر والأكثر استقراراً «بتوجيه زائتسيف». وبهذا الشكل تكون القاعدة أكثر فائدة عموماً، لأنها تطبق في الحالات التي يكون فيها استقرار الألكن متعلقاً بسمات بنوية أخرى غير المتبادلات الألكيلية (الفقرة 18.11 و19.16) علاوة على ذلك فإن هذه الصيغة تقود مباشرة إلى العامل المطبق فعلياً.

لندرس الحالة الانتقالية للتفاعل E2. تنكسر جزئياً روابط الهيدروجين والزرمة المغادرة، وتشكل جزئياً الرابطة المزدوجة. وهكذا تكتسب الحالة الانتقالية مقداراً كبيراً من خاصية الألكن.



الحالة الانتقالية:

تتشكل جزئياً رابطة مزدوجة

فالعوامل التي تجعل الألكن مستقراً - الزمر الألكيلية في هذه الحالة - تجعل الألكن الابتدائي في الحالة الانتقالية مستقراً أيضاً، وبالتالي تنخفض E_{act} ويتشكل الألكن بشكل أسرع. وكما في حالة تشكل الحذور الحرة والكربانيون فإن صفات المنتج في الحالة الانتقالية يعد عاملاً رئيساً في تعيين الاستقرار وبالتالي سرعة التفاعل. ولكن صفة الألكن في الحالة الانتقالية ليست العامل الوحيد الفعلي في الحذف وبالتالي فإن التوجيه ليس دائماً من زيتسيف. ويكون ذلك صحيحاً وبشكل خاص في استخدام ركائز غير هاليد الألكيل أو سلفونات الألكيل وستتعرف في الفقرة 6.23 نوعاً آخر من التوجيه هو توجيه «هوفمان» والعوامل التي تكمن وراءه أيضاً. وسنرى أن التوجيه في الحذف هو النتيجة النهائية لعدة عوامل غالباً ما يعاكس بعضها الآخر وبالتالي يكون توجيه زيتسيف هو الملاحظ عموماً، في الحذف من هاليدات أو سلفونات الألكيل وهو يعكس ببساطة حالة انتقالية يكون فيها عامل استقرار الألكن هو المسيطر.

لا يعين استقرار الألكن فقط توجيه نزع هاليد الهيدروجين بل هو أيضاً عاملاً مهماً في تعيين تفاعلية هاليد الألكيل تجاه الحذف وما هو موضع أدناه، مثلاً، في التفاعل مع إيتوكسيد الصوديوم في الإيتانول وعند الدرجة 55°س نرى أنه حتى بعد الأخذ بالحسبان عدد معين من الهيدروجينات β أن السرعة النسبية لكل هيدروجين تزداد عندما يصبح الألكن أكثر استبدالاً.

الركيزة	المنتج	السرعة النسبية	السرعة النسبية لكل H
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.0	1.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3.3	5.0
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	9.4	4.7
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	120	40

وعند الانتقال على امتداد سلسلة هاليدات الألكيل من 1° إلى 3° فإن البنية تصبح بالتعريف أكثر تفرعاً عند ذرة الكربون التي تحمل الهالوجين. تنشأ عن هذه الزيادة في التفرع تبيحتان فهي توفر عدداً أكبر من هيدروجينات β للهجوم بوساطة أساس وبالتالي يزداد تفضيل عامل الاحتمال بالنسبة للحذف ويقود ذلك إلى الكنات أكثر تفرعاً وأكثر استقراراً ومن ثم إلى حالة انتقالية أكثر استقراراً وإلى خفض E_{act} . نتيجة اتحاد هذه العوامل تكون تفاعلية هاليدات الألكيل في نزع هاليد الهيدروجين وفق E2 حسب الترتيب.

$$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$$

تفاعلية RX تجاه E2

وعلى كل حال، يمكننا أن ننظر إلى الموضوع بعمق أكبر من ذلك عند تحليل بنى الركائز. يمكن لركيزة أن تكون من نفس صنف ركيزة أخرى وأن تنتج ألكناً أكثر تفرعاً، وتوقع عموماً أن تكون أكثر تفاعلية ويكون ذلك صحيحاً على الرغم من أن عدد ذرات الهيدروجين β أقل، حيث يتعكس عاملان اثنان: إذ يميل عامل استقرار الألكن إلى التفوق على عامل الاحتمالية.

مسألة 9.8 تنبأ بالمنتج الرئيس في كل تفاعلات نزع هاليد الهيدروجين الواردة في المسألة 5.8.

مسألة 10.8 تنبأ بترتيب التفاعلية تجاه نزع هاليد الهيدروجين E2 من المركبات التالية: بروميد الإيثيل، بروميد نظامي البروبيل، بروميد إيزو البوتيل، بروميد نيو البنتيل: اشرح إجابتك بالتفصيل.

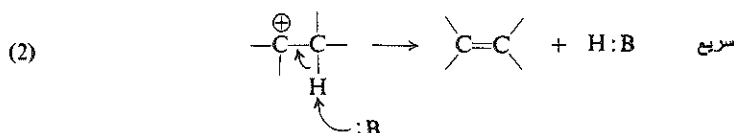
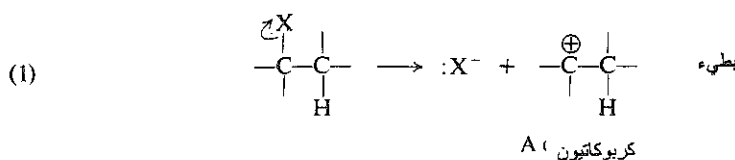
سوف ندرس في الفصل 10 وجهاً آخر للتفاعل E2: هو الكيمياء الفراغية (الفقرة 4.10).

21.8 الآلية E1 The E1 mechanism

اقترح هيوز وإنغولد Hughes and Ingold من أجل التفاعلات التي تجري وفق حركية من المرتبة - الأولى، الآلية E1. في هذه الآلية تكون التغيرات الالكترونية - كسر الرابطة وتشكل الرابطة - نفسها كما في الآلية E2، ولكن هنا لا تحدث معاً وإنما الواحدة تلو الأخرى. حيثما تتضمن E2 خطوة واحدة تتضمن E1 خطوتين، في الخطوة (1) تخضع الركيزة إلى تحليل لامتناس وبطيء لتشكيل أيون الهاليد وكربوكاتيون. وفي الخطوة (2) يفقد الكربوكاتيون بروتوناً بسرعة ويعطيه للأساس لتشكيل الألكن.

E1

حذف أحادي الجزيء



نلاحظ أن الخطوة (1) مشابهة تماماً الخطوة الأولى في S_N1. وفي الخطوة الثانية من S_N1 يتحد الكربوكاتيون مع نوكلوفيل معطياً ناتج الاستبدال، أما في الخطوة (2) من E1 يتفاعل الكربوكاتيون مع الأساس معطياً ناتج الحذف. هنا، وكما هو الحال دائماً، يكون لتفاعلات الكربوكاتيون نفس النهاية العامة: يقدم شغفاً من الالكترونات لإكمال الثمانية الالكترونية للكربون المعوز إلكترونياً. تكون هذه الالكترونات في S_N1 شغفاً من الالكترونات غير مشترك بهما على النوكلوفيل. ويكونان في E1 شغفاً من الالكترونات المشترك بهما بالأصل مع البروتون وقد أصبح هذا الشفع متاحاً - من خلال تشكل الرابطة π - نتيجة هجرة البروتون.

واعتماداً على الخطوة (2) يمكننا أن نضيف تفاعلاً آخر إلى قائمتنا في الفقرة 22.5 حيث يمكن للكربوكاتيون:

(أ) الاتحاد مع نوكلوفيل.

(ب) إعادة الترتيب إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً.

(ج) حذف بروتون وتشكيل الألكن.

وهذه القائمة ستستمر في النمو (الفقرة 15.9).

يتبع التفاعل E1 حركية من المرتبة - الأولى كما في التفاعل S_N1 ولنفس السبب تماماً تتعين سرعة التفاعل الكلي بالخطوة الأولى البطيئة فقط. باستثناء جزيئات المذيب الكثيرة الضرورية فإن الخطوة المحددة للسرعة تتضمن فقط الركيزة، وتعتمد سرعتها فقط على تركيز الركيزة. ولا تتعلق سرعة التفاعل E1 بتركيز الأساس لأن التفاعل الذي نقيس سرعته لا تتضمن الأساس. ونجد مرة ثانية أن سرعة تشكل الكربوكاتيون هي التي تحدد مدى سرعة التفاعل.

تفاعل E1

السرعة = $k [RX]$

حركية المرتبة - الأولى

التفاعل الجاري. وفور تشكل الكربانيون يتفاعل بسرعة معطياً المنتج. وفي هذه الحالة الألكن. وسميت هذه الآلية E1 أي حذف أحادي الجزيء لأن جزيئاً واحداً فقط من الركيزة في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل يخضع إلى تغير تشاركي.

22.8 الدليل على الآلية E1 Evidence for the E1 mechanism

ما هو الدليل على الآلية E1؟ إن تفاعلات الحذف التي تتبع:

(أ) حركية من المرتبة - الأولى.

هي أيضاً

(ب) لا تترافق مع التأثير النظائري الهيدروجيني الأولي.

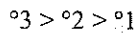
(ج) تظهر نفس تأثير البنية على التفاعلية كما في التفاعلات S_N1.

(د) تترافق بإعادة ترتيب عندما تسمح البنية بذلك.

لنتفحص كل دليل على حدة.

إن التفاعلات من المرتبة - الأولى هذه (ب) لا تترافق مع التأثير النظائري الهيدروجيني الأولي. لقد رأينا (في الفقرة 17.8) أن تأثير النظير هذا يكون متوقفاً في الحذف فقط عندما تنكسر الرابطة β-كربون - هيدروجين في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. إن هذا التأثير متوقع في E2 الذي يحصل في خطوة واحدة حيث نلاحظ تأثيراً أولياً كبيراً لنظير الهيدروجين ونلاحظه في الواقع في حذف المرتبة - الثانية ولكنه غير متوقع في E1 حيث يفقد البروتون في الخطوة الثانية السريعة. وفي الحقيقة لا يلاحظ أي تأثير أولي لنظير الهيدروجين في حذف المرتبة - الأولى.

بعد ذلك، يظهر حذف المرتبة الأولى (ج) نفس تأثير البنية على التفاعلية كما في التفاعلات S_N1. ولفهم هذا الدليل نحتاج فقط لأن نتذكر أن E1 يتضمن بالضبط نفس الخطوة الأولى الموجودة في S_N1. ونظراً لكون هذه الخطوة الأولى هي المحددة للسرعة فإن تفاعلية هاليدات الألكيل تتبع في E1 نفس الترتيب الذي في S_N1 وقد أظهرت التجربة الترتيب التالي:

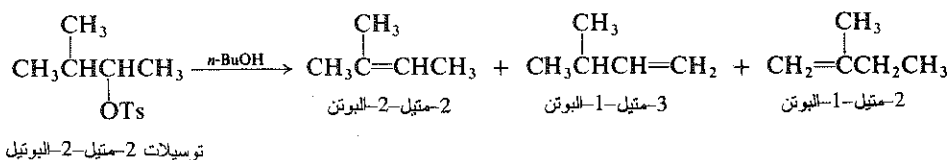


التفاعلية في E1

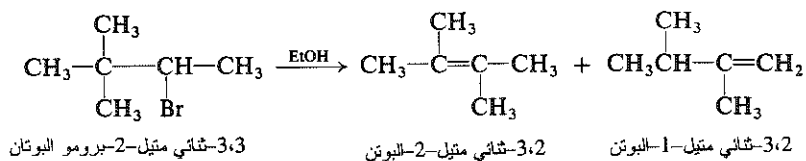
وكما في S_N1 فإن التفاعلية في E1 تتعين بسرعة تشكل الكربوكاتيون، وهذا ما رأيناه في (الفقرة 21.5) حيث يعتمد ذلك على استقرار الكربوكاتيون.

وعندما تسمح البنية فإن حذف المرتبة - الأولى (د) يترافق بإعادة ترتيب. نعود ثانية إلى حقيقة أن الخطوة الأولى

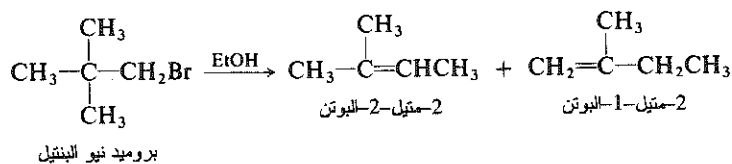
هي نفسها التي في S_N1 . وبما أن الخطوة الأولى تعطي الكربوكاتيونات فهذا يستدعي أن تكون $E1$ قابلة لإعادة ترتيب من نفس النوع الذي يميز S_N1 (الفقرة 22.5) وقد أثبتت التجربة ذلك أيضاً. وتظهر الرابطة المزدوجة في مواضع بعيدة عن ذرة الكربون التي تمسك الزمرة المغادرة.



وفي بعض الأحيان يتغير الهيكل الكربوني:

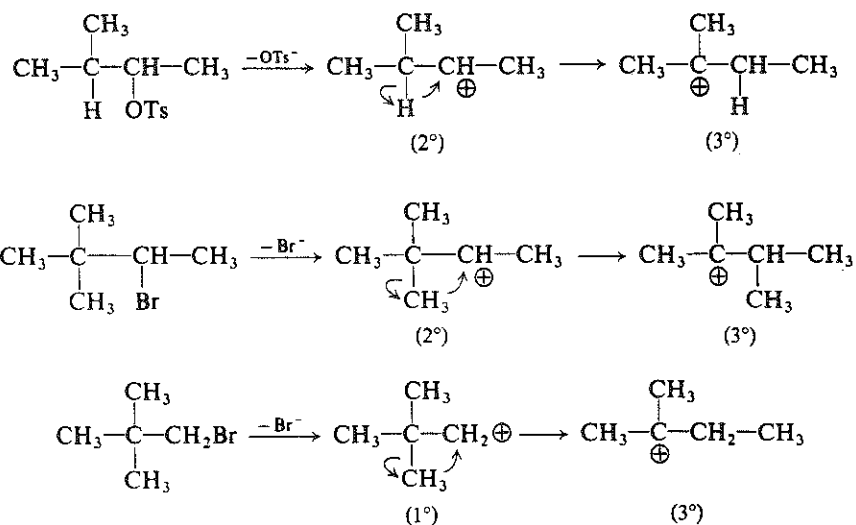


ونحصل على الألكينات حتى من ركائز لا تحتوي على هيدروجين β -



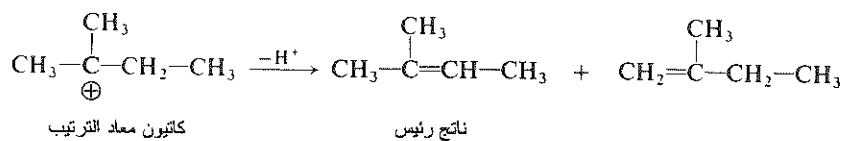
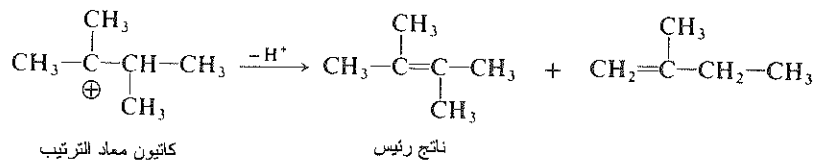
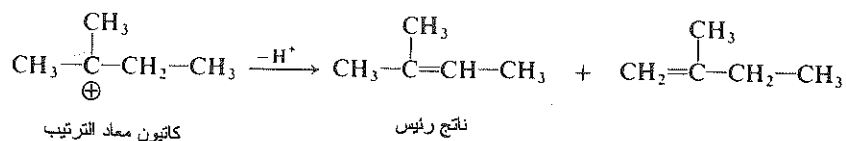
من الواضح، في كل حالة، أنه إذا تشكل الألكن بالفعل من الكربوكاتيون فإنه ليس نفس الكربوكاتيون في البدء من الركيزة وبالطبع إنه ليس كذلك.

في كل مثال من هذه الأمثلة، فإن الكربوكاتيون المتشكل في البدء يمكنه إعادة الترتيب بانزياح 1-2 لتشكيل كربوكاتيون أكثر استقراراً، وكما شاهدناه في تفاعلات S_N1 (الفقرة 22.5) عندما يكون ذلك ممكناً فإنه يحدث.



والكربوكاتيون الحديد هو الذي يفقد البروتون - بطريقة مباشرة وتامة من الموضع β - معطياً الألكينات غير

المتوقعة.

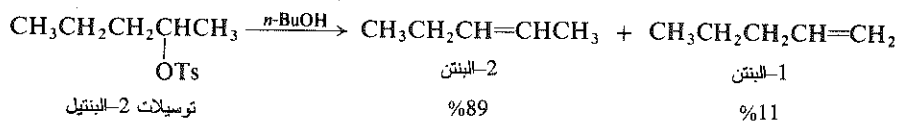


وباستطاعتنا أن نرى أن نموذج إعادة الترتيب تحدث في أنواع كثيرة من التفاعلات، وقد لمح ميرفن Meerwein بهذه النماذج (الفقرة 16.5) في العام 1922 وهو الذي قاده إلى تصور الكربوكاتيون بمثابة مادة متوسطة فعالة.

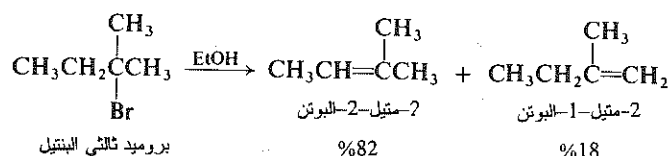
مسألة 11.8 عندما نسخن الكحولات مع كميات حفزية من الحموض القوية مثل H_2SO_4 أو HClO_4 فإنها تتحول إلى ألكينات. إن ترتيب تفاعلية الكحولات هو ثالثي البوتيل < إيزو البروبيل < الإثيل. يعطي الكحول 3،3-ثنائي متيل-2-البوتانول المركب 3،2-ثنائي متيل-2-البوتن مع كمية أصغر من 3،2-ثنائي متيل-1-البوتن. بافترض أن هذه الملاحظات تمثل سلوكاً عادياً (وهي كذلك)، اكتب كل الخطوات في آلية محتملة لنزع الماء من الكحولات.

23.8 تفاعل E1: التوجيه orientation

يظهر الحذف E1 توجيهاً قوياً وفق قاعدة زايتسف، أي يمكن القول أنه عندما يمكن تشكيل أكثر من ألكن واحد فإن المنتج المفضل هو الأكثر تفرعاً - الأكثر استقراراً. لذلك، فإن الألكينات ثنائية الاستبدال تكون مفضلة على الأحادية الاستبدال.



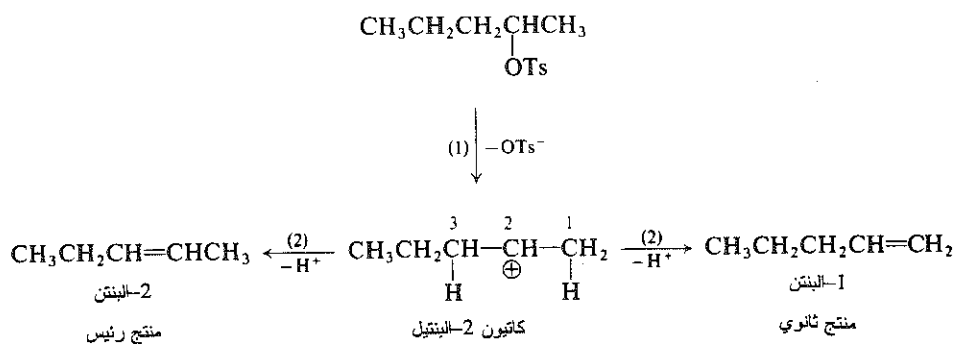
وثلاثية الاستبدال مفضلة على ثنائية الاستبدال.



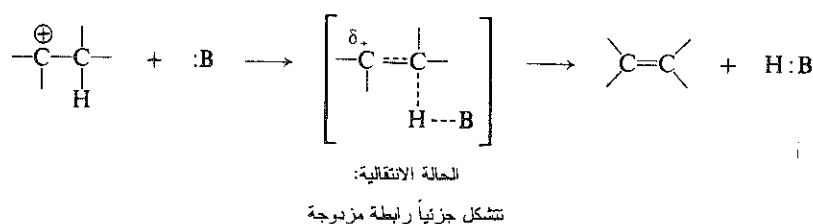
كيف تفسر هذا النوع من التوجيه؟ ففي التفاعلات الأخرى التي صادفناها حتى الآن كان التوجيه يتمشى مع

التفاعلية سوية. وكان كلاهما يعين من السرعات النسبية للتفاعل وفي نفس الخطوة: مثلاً، نزع هيدروجين من قبل ذرة كلور أو تشكل رابطة مزدوجة المتوافق مع فقدان بروتون والزرمة المغادرة معاً.

ولكن هنا، في E1، نجد اختلافاً. فما يزال التوجيه والتفاعلية يعينان من السرعة النسبية للتفاعل ولكن في خطوات مختلفة. وتعين السرعة التي تتفاعل الركيزة فيها بسرعة الخطوة (1). ولكن نوع الألكن الناتج يتحدد بوضوح بنوع البروتون β -المفقود بسرعة أكبر من الكربوكاتيون في الخطوة (2) فمثلاً، يمكن للكاتيون 2-البنثيل على سبيل المثال، إما أن يفقد بروتوناً من C-3 لتكوين 2-البنتن، أو بروتوناً من C-1 لتكوين 1-البنتن أي أن هنالك تنافساً، ويحصل على كمية أكبر من 2-البنتن لأن 2-البنتن يتشكل أسرع.



دعنا نتفحص الحالة الانتقالية، فنجد أنه بالنسبة للخطوة المحددة. لهذا الناتج تنكسر الرابطة كربون - هيدروجين جزئياً وتشكل رابطة مزدوجة.



وتكون الحالة الانتقالية قد اكتسبت خاصية الألكن. وكما في E2 فإن العوامل التي تجعل الألكن مستقرًا تجعل الألكن البدئي مستقرًا في الحالة الانتقالية. تنخفض E_{act} ويتشكل الألكن بشكل أسرع. عندما تحصل إعادة الترتيب في E1 يبقى من المتوقع تحقيق قاعدة توجيه زايتسف. ولكن يجب أن تأخذ بالحسبان فقدان البروتونات β -من الكاتيونات المعادة الترتيب بالإضافة إلى فقدانها من الكاتيونات المتشكلة بدئياً.

مسألة 12.8 عندما يسخن توسيلات 2-متيل-3-البنثيل في كحول نظامي البوتيل بدون إضافة أساس، تتشكل الألكينات التالية وفق النسب المشار إليها: 2-متيل-2-البنتن (80%)، 4-متيل-2-البنتن (11%)، 2-متيل-1-البنتن (9%) كيف تفسر (أ) تشكل كل من هذه المنتجات (ب) الأجزاء النسبية المبينة (ج) حقيقة أن تشكل 4-متيل-2-البنتن يكون كله من المماكب المفروق.

24.8 الحذف: E2 مقابل E1 Elimination: E2 us E1

كيف يمكننا أن نحدد الآلية الحاصلة E2 أو E1 في جملة من الشروط المحددة؟ أولاً لننظر إلى تأثير طبيعية مجموعة الألكيل في الركيزة. عند الانتقال وفق التسلسل 1°، 2°، 3° فإن التفاعلية تزداد في كلا الآليتين على الرغم من أن الأسباب مختلفة. تزداد تفاعلية E2 بشكل رئيسي بسبب ازدياد استقرار الألكينات الأكثر تفرعاً المتشكلة. وتزداد تفاعلية E1 بسبب الاستقرار العالي للكربوكاتيونات المتشكلة في الخطوة المحددة للسرعة. لذلك نتوقع أن يكون من الصعب على الركائز الأولية أن تشكل كربوكاتيونات، ويمكننا توقع عدم حصول انزياح غير عادي في الآلية ببساطة بسبب تغير في الزمرة الألكيلية.

ولكن إذا انتقلنا إلى الدور الذي يلعبه كاشف آخر هو الأساس، فإننا نجد اختلافاً كبيراً بين الآليتين: حيث في E2 يأخذ الأساس دوراً في الخطوة المحددة للسرعة، بينما لا يفعل ذلك في E1 (صادفنا، سابقاً في (الفقرة 23.5) تنافساً مشابهاً بين الآلية S_N2 ثنائية - الجزئية و S_N1 أحادية - الجزئية وما سيرد لم يعد مفاجئاً).

تعتمد السرعة في E2 على تركيز الأساس بينما في E1 ليست كذلك. تعتمد سرعة E2 على طبيعة الأساس، حيث يجذب الأساس القوي البروتون بعيداً عن الركيزة بشكل أسرع. بينما سرعة E1 لا علاقة لها بطبيعة الأساس، فعلى الأساس أن ينتظر سواء كان قوياً أو ضعيفاً، حتى يتشكل الكربوكاتيون.

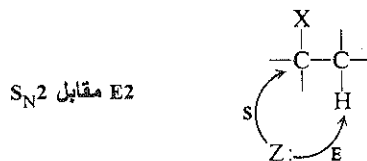
فمن أجل ركيزة معينة تكون الآلية E2 مفضلة على الآلية E1 كلما كان تركيز الأساس مرتفعاً أو كلما كان الأساس قوياً. وتكون عادة الآلية E2 هي المسار المتبع في الحذف في شروط نموذجية لنزع هاليد الهيدروجين أي بمحلول مركز من أساس قوي. وعموماً، تصادف الآلية E1 فقط في الركائز الثانوية أو الثالثية وفي المحاليل التي يكون فيها تركيز الأساس منخفضاً أو أن الأساس نفسه ضعيفاً ونموذجياً عندما يكون الأساس هو المذيب.

مسألة 13.8 يتطلب نزع هاليد الهيدروجين من بروميد الإيزوبروبيل تسخيناً مرتداً عدة ساعات وفي محلول كحولي من KOH، بينما نحتاج فقط إلى أقل من دقيقة وفي درجة حرارة الغرفة عند استخدام $t\text{-BuO}^-K^+$ في DMSO، اقترح تفسيراً مناسباً لذلك.

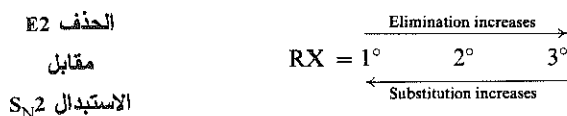
25.8 الحذف مقابل الاستبدال Elimination vs. Substitution

قلنا أن هاليدات الألكيل وسلفونات الألكيل هي من أكثر الركائز المستخدمة عموماً في تفاعل الحذف-2،1 المعززة بالأساس. وهي بالطبع نفس المركبات التي تستخدم ركائزاً في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي، ولسبب هام جداً يتطلب في كلا التفاعلين ركائز ذات زمرة مغادرة جيدة. بالإضافة إلى ذلك، فإن الكواشف التي يجب أن تعطي كلا النوعين من التفاعلات الأسس والنوكليوفيلات متماثلة وتكون بالفعل في معظم الأحيان نفس الكاشف. وإن الكاشفين كليهما غني بالالكترونات فالأسس هي نوكليوفيلات والنوكليوفيلات هي أساسية وبالتالي يجب أن يكون هناك دوماً - من حيث المبدأ على الأقل تنافس بين الاستبدال والحذف.

لندرس أولاً التفاعلات ثنائية - الجزئية S_N2 و E2، وينتج كلا التفاعلين من هجوم الكاشف Z: على الركيزة وبمثابة نوكليوفيل يهاجم الكربون محدثاً الاستبدال وعندما يسلك كأساس يهاجم الهيدروجين محدثاً الحذف.



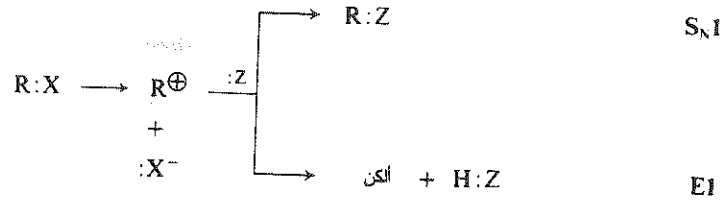
وكما رأينا فيما يخص الركائز فإن ترتيب التفاعلية بالنسبة لـ E2 هو $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$. ونذكر بالنسبة لـ S_N2 (الفقرة 14.5) أن ترتيب التفاعلية هو عكس ما سبق. وعندما يتقدم المرء وفق السلاسل 1° ، 2° ، 3° ، فإن التفاعلية تزداد بالنسبة لـ E2 وتتناقص بالنسبة لـ S_N2.



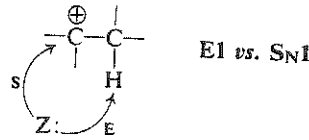
إن الركائز الأولية تقوم بالحذف بصورة أبطأ وبالاستبدال بصورة أسرع؛ أما الركائز الثالثية فتقوم بالحذف بصورة أسرع وبالاستبدال بصورة أبطأ. وعندما يكون تفاعلا الاستبدال والحذف متنافسين فإن نسبة الحذف تزداد بتغير بنية الركيزة من أولية إلى ثانوية إلى ثالثية. يعطي العديد من الركائز الثالثية بصورة تامة تقريباً ألكينات في مثل هذه الشروط. لقد رأينا مسبقاً (الفقرة 20.6) كيف يحدد هذا التنافس اختيارنا للكواشف المستعملة في اصطناع ويليامسون ثالثي بوتيل إيتيل الإيتير.

مسألة 14.8 فسر حقيقة أنه في تفاعل ثنائي الجزيء مع إيتوكسيد الصوديوم الشديد الأساسية C₂H₅ONa فإن هذه النسب من منتجات الاستبدال والحذف يحصل عليها من بروميدات الألكيل التالية، جميعها أولية: إيتيل 99% استبدال، 1% حذف؛ نظامي البروبيل 91% استبدال، 9% حذف؛ إيزو البوتيل 40% استبدال، 60% حذف.

وهكذا يبدو أن طبيعة زمرة الألكيل قد تكون العامل الرئيس الذي يؤثر في التنافس بين S_N2 و E2. ولكن هنالك عوامل أخرى، لأن العديد من النوكليوفيلات مثل أيون الهيدروكسيد هي أسس قوية جداً، لذلك فإن الحذف ينافس بشدة الاستبدال. كما أن هناك بعض الكواشف التي هي نوكليوفيلات جيدة، ولكنها أسس ضعيفة نسبياً، وفي مثل هذه الحالات يصبح الاستبدال مفضلاً. يميل المذيب الأقل قطبية إلى تفضيل الحذف وكذلك نصادف الأمر ذاته في درجة الحرارة العالية. وهكذا فإن KOH الكحولي الحار هو الكاشف التقليدي من أجل نزع هاليد الهيدروجين، وتميل درجات الحرارة الأنخفض ووجود الماء القطبي في المذيب إلى زيادة نسب منتج الاستبدال أي الكحول. نعد الآن إلى التنافس بين التفاعلات الأحادية - الجزيء S_N1 و E1. إن كليهما كما رأينا، يملك نفس الخطوة الأولى التي هي تحلل لامتنجانس لتكوين الكربوكاتيون. وفي الخطوة الثانية يتفرع المسار: حيث يقود أحد الفرعين إلى الاستبدال والآخر إلى الحذف.



في الخطوة الثانية هذه، هنالك هجوم من الكاشف الأساسي النوكليوفيلي Z:، والذي يكون عادة المذيب. هذه المرة، لا يكون الهجوم على الركيزة نفسها بل على الكربوكاتيون. حيث يقود الهجوم على الكربون إلى الاستبدال ويقود الهجوم على الهيدروجين إلى الحذف.



تتبع نسبة المنتجات النهائية الحاصلة - مقدار منتجات الاستبدال ومقدار الألكينات - من السرعات النسبية لهذه الخطوات الثانية البديلة. إن سرعة فقدان الكربوكاتيون للبروتون كما استنتجنا سابقاً (الفقرة 23.8) يعتمد على استقرار الألكين المتشكل وعلى مقدار تفرع الألكينات البسيطة. ولذلك تتبع سرعة الحذف من الكربوكاتيونات التسلسل $^{\circ}1 > ^{\circ}2 > ^{\circ}3$. ونتوقع أن تتبع سرعة تفاعل الاستبدال - الاتحاد مع النوكليوفيل - تسلسلاً معاكساً $^{\circ}3 > ^{\circ}2 > ^{\circ}1$ ويكون الكربوكاتيون الأقل استقراراً هو الأقصر حياةً في الحقيقة. رأينا في الفقرة 9.7 أن التحليل اللامتجانس حتى للركائز الثانوية، يتضمن بصورة عامة مساعدة نوكليوفيلية من المذيب. قام الكاتيون المتشكل بتعليق جزئي المذيب إلى ظهره، وهكذا يكون الاستبدال النوكليوفيلي قد بدأ إلى حد ما. تتفق هذه الحقائق مع تحليلنا، ففي التفاعلات أحادية - الجزئية تعطي الركائز الثالثية نسبة أعلى من الحذف. فمثلاً في محلول مائي - كحولي وعند الدرجة $^{\circ}80$ يعطي بروميد ثالثي البوتيل 19% من الألكين بينما يعطي بروميد إيزو البروبيل 5% فقط.

ما نواجهه الآن، هو التالي: عندما نرغب في الحصول على منتج تفاعل استبدال يجب علينا تجنب مشكلة الحذف. ولكننا لا يمكننا أن نفعل ذلك دائماً. ونواجه عند وجود بعض النوكليوفيلات حقيقة إمكانية الحصول على مراديد مقبولة فقط مع الركائز الأولية، ومن المحتمل الركائز الثانوية، وتعطي الركائز الثالثية فعلياً منتجات حذف في النهاية. ولكن عندما نرغب في الحصول على الألكين يجب أن نحاول إجراء تفاعل حذف. لتنفيذ ذلك، نحاول إعادة دفع التفاعل نحو حذف ثنائي - الجزئية مستخدمين مذيباً منخفض القطبية وتراكيز عالية من أساس قوي.

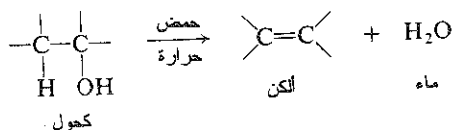
مسألة 15.8 فسر بتفصيل الفروق في النسبة المئوية للألكينات الناتجة في كل مجموعة من المركبات التالية عند معالجتها مع محلول الإيتانول المائي عند الدرجة $^{\circ}80$ س: (أ) بروميد إيزو السبروبيل، 5%؛ بروميد ثانوي البوتيل، 9%؛ (ب) 2-برومو البنتن، 7%؛ 3-برومو البنتن، 15%؛ (ج) بروميد ثالثي البوتيل، 19%؛ بروميد ثالثي البنتيل، 36%.

مسألة 16.8 إن تفاعل كلوريد ثالثي البوتيل في الماء لإعطاء الكحول ثالثي البوتيل (بشكل سريع) لا يتأثر بشكل محسوس بفلوريد الصوديوم المنحل في DMSO، ولكن، يحدث فلوريد الصوديوم تشكلاً سريعاً للإيزوبوتيلين. كيف تفسر هذا الاختلاف؟

26.8 نزع الماء من الكحولات Dehydration of alcohols

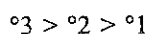
حتى الآن، كنا نعالج تفاعل الحذف من النوع-1،2 الذي يعزز بوجود الأساس. لنعد الآن إلى الحذف-1،2 الذي يحفز بواسطة الحمض: نزع الماء من الكحولات. على الرغم من التغير الكلي في شروط التفاعل سوف نجد أن نزع الماء لا يختلف جوهرياً عن الحذف الذي ناقشناه سابقاً. يتحول الكحول إلى ألكين بنزع الماء: حذف جزئي من الماء.

نزع الماء: حذف-1،2 \rightarrow H₂O



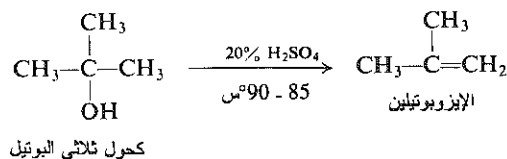
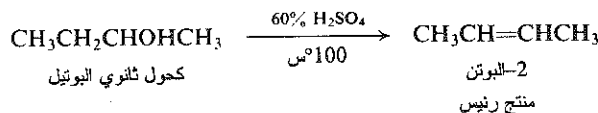
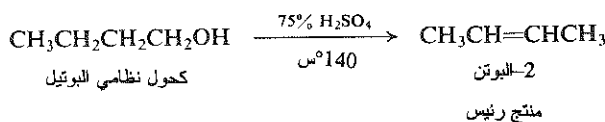
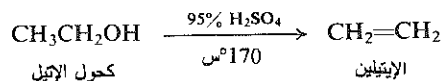
يتطلب نزع الماء وجود حمض وتطبيق حرارة. ويمكن أن يحصل، عادة، وفق طريقتين (أ) بتسخين الكحول مع حمض الكبريت أو حمض الفسفور أو (ب) بإمرار أبخرة الكحول فوق حفاز، عادة، الألومينا (Al₂O₃) وعند درجات حرارة عالية (تقوم الألومينا بدور الحمض: إما على شكل حمض لويس أو من الزمرة -OH الموجودة على سطحها بمثابة حمض لوري-برونستد).

وتختلف مختلف صفوف الكحولات عن بعضها بسهولة نزع الماء ويكون ترتيب التفاعلية كما يلي:

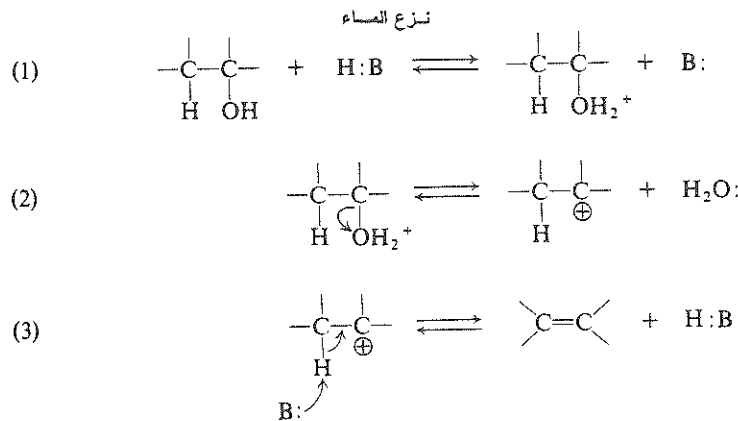


سهولة نزع الماء من الكحولات

وتظهر الأمثلة التالية الاختلافات الناتجة عن تأثير التفاعلية في شروط تجربة نزع الماء (تظهر بعض الكحولات الثالثة قدرة كبير على نزع الماء حيث لا يمكن تقطيرها إلا بعد اتخاذ الاحتياطات لحماية المنظومة من أبخرة الحمض والموجودة في جو المختبر عادة.



عند نزع الماء من الكحولات الثانوية والثالثية فإن الآلية التالية تكون مقبولة عادة، تكون الخطوة (1) سريعة وهي تفاعل حمض - أساس بين الكحول والحمض الحفاز الذي يعطي الكحول المبرتن والأساس المرافق للحمض. وفي الخطوة (2) يخضع الكحول المبرتن إلى تحلل لامتنحانيس ليشكل الكربوكاتيون والماء. في الخطوة (3) تفقد الكربوكاتيون بروتوناً ويعطيه للأساس لينتج الألكن.



تعرف في الخطوات (2) و (3) في الآلية نوعاً من الحذف E1 حيث يكون الكحول المبرتن الركيزة. وتكون الخطوة (1) ببساطة سريعة وعكوسة وتعد مقدمة لإنتاج الركيزة الفعالية.

دعنا ننظر إلى العوامل التي تؤثر في نزع الماء ولنرى كيف تفسرها هذه الآلية:

إن نزع الماء عملية محفزة بالحمض. يلزم الحمض لتحويل الكحول إلى الكحول المبرتن، الذي يخضع بعدئذ إلى تحلل لامتنحانيس ليفقد جزيء الماء، يحتاج التحلل اللامتنحانيس بحضور الحمض إلى فقدان أيون الهيدروكسيد عالي الأساسية كما رأينا (في الفقرة 13.6) فإن هذه العملية صعبة جداً ونادراً ما تحدث. يحول الحمض الزمرة المغادرة الضعيفة -OH إلى زمرة مغادرة جيدة جداً OH_2^+ .

تكلمنا عن نزع هاليد الهيدروجين وقلنا أنها عملية معززة بالأساس، ويستهلك الأساس أثناء التفاعل وبالتالي يجب أن يوجد بكميات جزيئية. وتكلم عن نزع الماء ونقول أنه محفز حمضياً، والحمض لا يستهلك وفي حالة الكحولات الأكثر تفاعلية نحتاج فقط إلى وجود آثار من الحمض. هذه الحقيقة متوافقة مع الآلية: إن الحمض المستخدم في الخطوة (1) يتولد في الخطوة (3). لنأخذ، مثلاً، نزع الماء في حمض الكبريت المائي. يكون الحمض H:B هو أيون الهيدرونوم H_3O^+ ، ويكون الأساس المرافق B: هو الماء. في الخطوة (1) يفقد H_3O^+ بروتوناً ليشكل الماء. وفي الخطوة (3) يسلك الماء سلوك الأساس حيث يأخذ البروتون من الكربوكاتيون ونتيجة ذلك يتحول إلى H_3O^+ . نلاحظ هنا تشابهاً جوهرياً بين نزع الماء ونزع هاليد الهيدروجين عندما يتبرتن الكحول - وهذا يتطلب وسطاً حمضياً - فإن الأساس يلعب دوراً مألوفاً في عملية الحذف بنزع بروتون.

مسألة 17.8 عند نزع الماء من الكحول ثالثي البوتيل بإضافة نقطة من حمض الكبريت المركز إلى الكحول الجاف. ما هو الأساس الرئيس B: لأليتنا؟ ما هو الحمض H:B؟ اكتب المعادلات التي تبين ما يحدث فعلاً.

نزع الماء عكوس، يكون هذا الحذف عكوساً وهو لا يشبه الحذف-1، 2 المعزز بالأساس. وكما سنرى لاحقاً، يستخدم الحفز الحمضي أيضاً عند إماهة الألكانات لإعطاء الكحولات. وبالتوافق مع هذه الحقيقة، فإن كل خطوة من الآلية تظهر عكوسية واضحة. وفي شروط نزع الماء، فإن الألكن، الذي هو متطابق جداً يطرد عادة، من مزيج التفاعل وينزاح التوازن في الخطوة (3) نحو اليمين. ونتيجة لذلك يجبر تسلسل التفاعل الكلي على الانزياح باتجاه الحذف. الآن وحسب مبدأ العكوسية المجهرية principle of microscopic reversibility فإن التفاعل وعكسه يتبع نفس المسار تماماً ولكن في اتجاهين متعاكسين. وعلى هذا الأساس فإن نزع الماء من الكحولات يتضمن نفس الخطوات ولكنها معاكسة للخطوات التي تتبعها إماهة الألكانات. لذلك، فإن أي دليل يُجمع على آلية الإماهة - وهنالك مقدار كبير من هذه الأدلة الفترات (9.9 - 11.9) - يسهم في زيادة فهمنا لآلية نزع الماء.

مسألة 18.8 في ضوء ما تعلمناه حتى الآن، اكتب الآلية المفصلة لإماهة الألكانات. أي تفاعل إضافة الماء إلى الألكانات المنحفر بالحمض لإعطاء الكحولات.

وكما رأينا، فإن تسلسل تفاعلية الكحولات تجاه نزع الماء كما يلي:

سهولة نزع الماء من الكحولات $^{\circ}1 > ^{\circ}2 > ^{\circ}3$

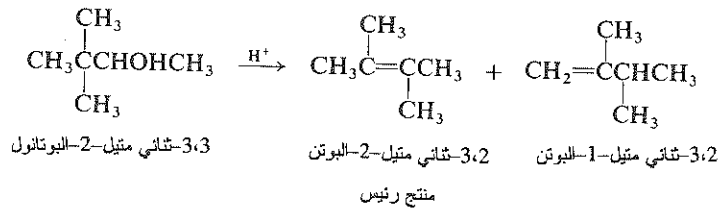
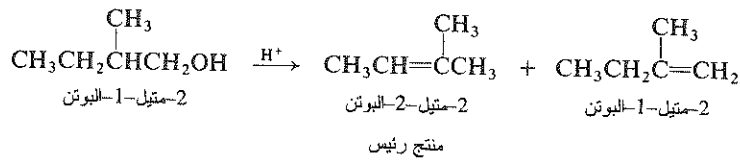
هناك دليل (بعضها من دراسة الإماهة) على أن سرعة تفاعل نزع الماء يعتمد على كل من الخطوة (2) تشكل الكربوكاتيون والخطوة (3) فقدان البروتون منه. تخضع الكحولات الثالثية إلى نزع ماء بسرعة أكبر من بين الكحولات، لأنها تشكل كربوكاتيونات أكثر استقراراً وعندئذٍ، وفور تشكلها فإن هذه الكاتيونات تنتج ألكانات أكثر استقراراً.

وبصريح العبارة فإن نزع الماء ليس تفاعل E1 للكحول المبرتن. في الحذف E1 الفعلي تعتمد سرعة التفاعل فقط على خطوة التحلل اللامتجانس، حيث يتحول كل كربوكاتيون متشكل بسرعة إلى منتج، الذي يكون فقدان البروتون أسرع بكثير من إعادة توليد الركيزة. وهنا ليست كذلك. حيث تشكل الكربوكاتيونات عكوسياً من الكحول المبرتن، وفي كثير من الأحيان يفقد أحد الكربوكاتيونات البروتون منتجاً ألكناً.

مسألة 19.8 يسخن كحول ثالثي البوتيل مع حمض الكبريت بوجود ماء غني بالنظير ^{18}O . تسحب على فترات عينات من المزيج المتفاعل وتحلل لتعيين الناتج من الإيزوبوتيلين والكحول الموسوم $t\text{-Bu}^{18}\text{OH}$. أظهرت الحركية أن تشكل الكحول الموسوم (أي التبادل النظيري) أسرع بمقدار من 20 - 30 مرة من تشكل الألكن. كيف تفسر هذه النتائج وما هي أهميتها.

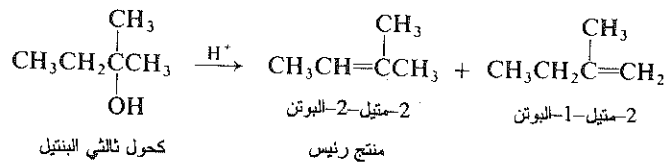
عندما تسمح بنية الزمر الألكيلية بحصول إعادة ترتيب. فإن ذلك يتبع النموذج الملاحظ في E1 عند نزع هاليد الهيدروجين (الفقرة 22.8) مثلاً.

في كل حالة يمكننا تفسير الحصول على المنتجات بناءً على الحقائق المألوفة: يعيد الكربوكاتيون المتشكل في البدء ترتيبه إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً، والألكانات الناتجة هي تلك التي تفقد بروتونها من هذه الكربوكاتيونات المعاد ترتيبها بالإضافة إلى الألكانات المتشكلة من الكربوكاتيون الأصلي.



مسألة 20.8 كما فعلنا في الفقرة 22.8، اشرح بالتفصيل كيفية تشكل كل الألكينات في الأمثلة السابقة.

توجيه زايتسف القوي. عند إمكانية تشكل أكثر من ألكين واحد فإن المنتج المفضل هو الأكثر استقراراً فمثلاً:

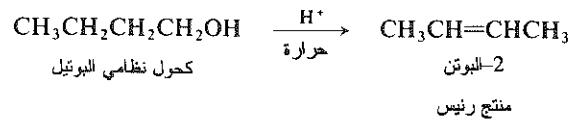


(إضافة إلى ذلك، أنظر إلى الأمثلة على إعادة الترتيب الواردة سابقاً) وهذا طبعاً ما نتوقعه عند فقدان بروتون من

الكربوكاتيون كما ناقشنا في الفقرة 23.8.

يبرز هنا عاملاً آخر. نظراً لأن تفاعل نزع الماء عكوساً، إن تكوين المنتج لا يعكس بالضرورة أي من الألكينات هي الأسرع تشكلاً ولكن - يعتمد ذلك تقريباً على كيفية وصول التفاعل إلى حالة التوازن - أي الألكينات هي الأكثر استقراراً. على كل حال، وكما رأينا سابقاً فإن الألكينات الأكثر استقراراً هي الأسرع تشكلاً، وعلى هذا المبدأ يكون التوجيه متوافقاً مع الآلية والتنبؤات المتعلقة بالتوجيه تكون مفيدة جداً.

قلنا أن الكحولات الثانوية والثالثية تتفاعل وفق آلية الكربوكاتيون تلك. وتبرز الكحولات الأولية مشكلة خاصة. كما رأينا في (الفقرة 21.5) يكون من الصعب جداً تشكيل الكربوكاتيون الأولي. ومع ذلك فإن نزع الماء من الكحولات الأولية يعطى بصورة نموذجية بإعادة ترتيب مميزة لتفاعلات الكربوكاتيون فمثلاً:



هنالك، عدة تفسيرات ممكنة. من الممكن أن يتولد كاتيون أولي معاق بشدة ولكنه قادر على إعادة الترتيب، وذلك في الحمض المركز المستخدم في نزع الماء من الكحولات الأولية. وربما يكون نزع الماء في مثل هذه الركائز هو تفاعل E2 للكحول المبرتن. لا ينتج الألكين المعاد ترتيبه، والحالة هذه، من إعادة ترتيب كاتيون أولي، إنما من عكوسية نزع الماء. (انظر المسألة 8.9).

نرى مرة أخرى الدور الحيوي الذي تلعبه برتنة الزمرة OH- في نزع الماء: تحويل الزمرة الضعيفة جداً إلى زمرة مغادرة جيدة جداً. ففي تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين (الفقرة 13.6) فإن هذا التعديل يجعل تفاعل الاستبدال النوكليوفيلي ممكناً، وبالتالي يصبح الحذف ممكناً.

يتفاعل الكحول المبرتن في نزع الماء وفي معظم الحالات عبر مسار الكربوكاتيونات كما في E1، ومن ناحية ثانية، فإن معظم هاليدات الألكيل تحدث وفق E2 ونواجه نفس حالة الاستبدال النوكليوفيلي (الفقرة 13.6) وجوهرياً يعطى التفسير نفسه هنا أيضاً. ولحدوث تفاعل نزع الماء فإن على الكحول أن يبرتن، لذلك يتطلب ذلك استعمال وسط حمضي. وفي تفاعل الحذف E2 نحتاج إلى استخدام وسط قلوي قوي للهجوم على الركيزة دون انتظار هذه الركيزة لتتفارق إلى كربوكاتيونات. ولكن بالطبع يكون وجود أساس قوي ووسط حمضي غير منسجمين: لأن أي أساس أكثر قلوية من الكحول نفسه سوف يصبح مبرتناً على حساب الكحول. وعندئذ يجبر الكحول أن يأخذ هذا الدور عند غياب الأساس القوي، ويحدث نزع الماء، عادة، بوساطة تشكل الكربوكاتيون. ولما كانت الكحولات هي الأسلاف المألوفة لهاليدات الألكيل والسلفونات، لذلك تكون كل تفاعلات الحذف في هذا الفصل توضح الأمر ذاته: تحويل الزمرة OH- إلى زمرة مغادرة أفضل. ويحقق ذلك التحويل إلى هاليدات ألكيل أو إلى سلفونات، وكذلك تفعل البرتنة. وتكون أبسط، ولكنها تتطلب ثمناً، فنحن مقيدون في اختيارنا للكاشف المفتاحي، الأساس.

مسائل

1. أعط الصيغ البنوية لـ:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| (أ) 3، 6-ثنائي متيل-1-أوكتان | (هـ) 3-(Z)-كلورو-4-متيل-3-الهكسن |
| (ب) 3-كلورو البروبين | (و) 1-(E)-ديتريو-2-كلورو البروبين |
| (ج) 2، 4، 4-ثلاثي متيل-2-البتن | (ز) 3-(R)-برومو-1-البوتن |
| (د) مفروق-3، 4-ثنائي متيل-3-الهكسن | (ح) 4-مفروق-4-متيل-2-الهكسن |

2. ارسم الصيغ البنوية وأعطي تسمية IUPA لـ:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| (أ) إيزو البوتيلين | (د) $trans-(CH_3)_2CHCH=CHCH(CH_3)_2$ |
| (ب) $cis-CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$ | (هـ) $(CH_3)_2CHCH_2CH=C(CH_3)_2$ |
| (ج) $(CH_3)CCH=CH_2$ | (و) $(CH_3CH_2)_2C=CH_2$ |

3. بين أي المركبات التالية تبدي تماكباً (مقرون-مفروق) هندسياً، ارسم البنى التماكبية وحدد أيها Z وأيها E.

- | | |
|-----------------------------|---|
| (أ) 1-البوتن | (ز) 2-البتن |
| (ب) 2-البوتن | (ح) 1-كلورو البروبين |
| (ج) 1، 1-ثنائي كلورو الإيتن | (ط) 1-كلورو-2-متيل-2-البوتن |
| (د) 1، 2-ثنائي كلورو الإيتن | (ي) 4-ايتل-3-متيل-3-الهكسن |
| (هـ) 2-متيل-2-البوتن | (ك) 4، 2-هكسادين $(CH_3CH=CHCH=CHCH_3)$ |
| (و) 1-البتن | |

4. في أي من التالي سوف يختلف 3-الهكسن عن مفروق-3-الهكسن.

- | | |
|---------------------------|---|
| (أ) نقطة الغليان | (ز) سرعة الهدرجة |
| (ب) نقطة الانصهار | (ح) منتج الهدرجة |
| (ج) امتزازه على الألومينا | (ط) الذوبان في الكحول الإيثيلي |
| (د) طيف IR (تحت الأحمر) | (ي) الكثافة |
| (هـ) عزم ثنائي القطب | (ك) زمن الاحتباس في الكروماتوغرافيا الغازية |
| (و) قرينة الانكسار | (ل) أي واحدة من النقاط أعلاه تبرهن |
- وبشكل واضح تشكيل كل مماكب؟

5. اكتب المعادلات المتوازنة في تحضير البروبيلين من:

- (أ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (كحول نظامي البروبيل) (د) توسيلات نظامي البروبيل (استخدم Ts من أجل توسيل)

- (ب) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ (كحول إيزو البروبيل) (هـ) 1،2-ثنائي برومو البروبان
(ج) كلوريد إيزوبروبيل (و) الألكين، $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

6. أعطي بنية المنتجات المتوقعة من نزع هاليد الهيدروجين لـ:

- | | |
|----------------------------|------------------------------------|
| (أ) 1-برومو الهكسان | (هـ) 3-برومو-2-متيل البنتان |
| (ب) 2-برومو الهكسان | (و) 4-برومو-2-متيل البنتان |
| (ج) 1-برومو-2-متيل البنتان | (ز) 1-برومو-4-متيل البنتان |
| (د) 2-برومو-2-متيل البنتان | (ح) 3-برومو-2،3-ثنائي متيل البنتان |

7. في أي من الحالات في المسألة 6 يمكن أن يتشكل أكثر من منتج وحيد، توقع المنتج الرئيس.

8. أي كحول في كل زوجين تتوقع أن يكون أكثر سهولة في نزع الماء؟

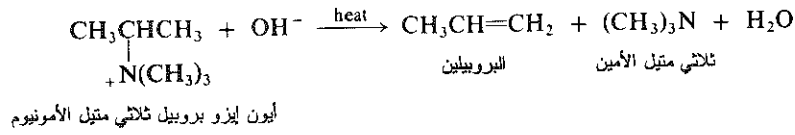
- (أ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ أو $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
(ب) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ أو $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_3$
(ج) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ أو $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تسلسل تفاعليتها تجاه نزع هاليد الهيدروجين كأساس قوي.

- (أ) 2-برومو-2-متيل البوتان، 1-برومو البنتان، 2-برومو البنتان، 3-برومو البنتان.
(ب) 1-برومو-3-متيل البوتان، 2-برومو-2-متيل البوتان، 3-برومو-2-متيل البوتان.
(ج) 1-برومو البوتان، 1-برومو-2،2-ثنائي متيل البروبان، 1-برومو-2-متيل البوتان، 1-برومو-3-متيل البوتان.

10. عند تسخين كحول نيو البنتيل، $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ مع حمض يتحول ببطء إلى مزيج 15:85 من ألكنين صيغتهما C_5H_{10} . ما هي هذه الألكينات، وكيف تتشكل؟ وأيها تعتقد المنتج الرئيس، ولماذا؟

11. عند المعالجة بأساس قوي، تخضع أيونات الأمونيوم الرباعية، R_4N^+ ، إلى حذف فمثلاً:

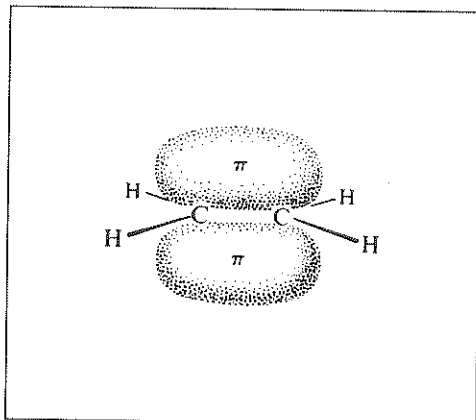


لا تخضع إلى الحذف أيونات الأمونيوم الموافقة RNH_3^+ ، على الرغم من أن أساسية NH_3 لا تختلف كثيراً عن $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ كيف تفسر هذا الاختلاف في السلوك؟

12. عندما نعالج 3،3-ثنائي متيل-1-بوتن مع كلوريد الهيدروجين نحصل على مزيج من 3-كلور-2،2-ثنائي متيل بوتان و2-كلور-3،2-ثنائي متيل بوتان. ماذا يوحي لك تشكل المنتج الثاني؟ اقترح آلية مناسبة لهذا التفاعل الذي يعد مثلاً للإضافة الالكتروفيلية، من أهم أصناف التفاعلات التي تخضع لها الألكينات. تأكد من أجابتك من الفقرتين 9.9 - 10.9.

13. أوضح كل الخطوات في اصطناع مخبري ممكن لكل من المركبات التالية من الكحولات التي تحوي أربع ذرات كربون أو أقل. (استعرض التعليمات العامة الواردة في نهاية مسائل الفصل 6).

- (أ) إيزو البوتيلين (ج) ثلاثي البوتيل نظامي البروبيل إيتير
(ب) 1-بوتن (د) ثانوي البوتيل إيزوالبوتيل إيتير



Alkenes II. Reactions of the

Carbon-Carbon Double Bond

Electrophilic and

Free-Radical Addition

الألكينات II. تفاعلات الرابطة

المزدوجة كربون - كربون

الإضافة الالكتروفيلية

وإضافة الجذر الحر

1.9 تفاعلات الألكينات Reactions of alkenes

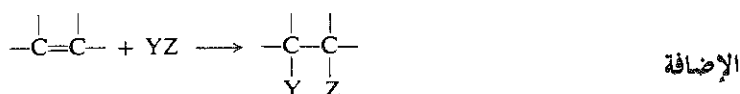
ذكرنا أن الصفة المميزة لبنية الألكين هي الرابطة المزدوجة كربون - كربون. فهي إذا الزمرة الوظيفية في الألكينات، وبما أنها زمرة وظيفية فهي تحدد التفاعلات المميزة التي تقوم بها الألكينات. تكون هذه التفاعلات على نوعين: (أ) أولاً، تلك التي تحدث عند الرابطة المزدوجة نفسها، وبهذا الفعل، تنكسر الرابطة المزدوجة. وسوف ندرس هذه التفاعلات في الفصل الحالي.

(ب) ثانياً، هنالك تفاعلات لا تحدث على الرابطة المزدوجة، ولكن عند بعض المواقع التي لها علاقة خاصة بالرابطة المزدوجة. ظاهرياً لا تستخدم الرابطة المزدوجة، تبقى سليمة في المنتج، مع ذلك فهي تلعب - بشكل خفي - دوراً في التفاعل: فهي تحدد مدى سرعة التفاعل الحاصل، وآليته، وإمكانية حدوثه أو عدمها. وسوف ندرس هذا النوع من التفاعلات في الفصل 11.

2.9 التفاعلات عند الرابطة المزدوجة كربون - كربون. الإضافة

Reactions at the carbon-carbon double bond. Addition

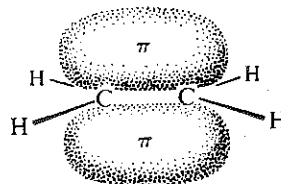
ما هو نوع التفاعلات التي نتوقعها من الرابطة المزدوجة كربون - كربون؟ تتألف الرابطة المزدوجة من رابطة σ قوية ورابطة π ضعيفة، لذلك، يمكننا توقع أن التفاعل سيتضمن كسر هذه الرابطة الضعيفة. هذا التوقع صحيح: تكون التفاعلات المعتادة للرابطة المزدوجة من النوع الذي تكسر فيه الرابطة π وتشكل رابطتين σ قويتان مكانها.



الإضافة

يدعى التفاعل الذي يتحد فيه جزيئان ليعطيا منتجاً وحيد الجزيء تفاعل الإضافة. يضاف الكاشف ببساطة إلى الركيزة، بخلاف تفاعل الاستبدال الذي يستبدل فيه جزء من الكاشف بجزء من الركيزة. من الضروري أن تكون تفاعلات الإضافة محدودة في مركبات تحتوي على ذرات تشترك بأكثر من شفع من الإلكترونات، وهذا يعني، مركبات تحتوي على ذرات متعددة الارتباط. وبشكل مبدئي، فإن الإضافة عكس الحذف؛ حيث يولد الحذف رابطة متعددة، في حين أن الإضافة تحطمها.

ما هو نوع الكاشف الذي نتوقع أن يضاف إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون؟ في بنيتنا للرابطة هنالك سحابة من الإلكترونات π أعلى وأسفل مستوي الذرات (انظر الشكل 1.9). تكون الإلكترونات π أقل استخداماً من الإلكترونات σ في ربط نوى الكربون معاً، وبالنتيجة تكون هي نفسها أقل ارتباطاً. تكون الإلكترونات π المرتبطة بشكل رخو متوافرة خصيصاً لكاشف يبحث عن الإلكترونات.



الشكل 1.9 : الرابطة المزدوجة كربون - كربون:
تكون الرابطة π مصدراً للإلكترونات.

بعدئذ ليس من المستغرب أن تصلح الرابطة المزدوجة كربون - كربون في كثير من التفاعلات للقيام بدور مصدر الإلكترونات: وهذا يعني أنها تقوم بمهمة الأساس. والمركبات التي تتفاعل معها هي تلك التي تتصف بنقص في الإلكترونات، أي أنها حموض. تدعى هذه الكواشف الحمضية التي تبحث عن شفع من الإلكترونات كواشف الكتروليفية (من اليونانية: محب للإلكترون). ويكون التفاعل النموذجي للألكن هو الإضافة الكتروليفية، أو بكلمة أخرى إضافة الكواشف الحمضية.

وتبحث كواشف من نوع آخر هي الجذور الحرة عن الكترولونات أيضاً، وبالأحرى تبحث عن الكترولون. وهكذا نجد أن الألكينات تخضع أيضاً إلى إضافة الجذر الحر.

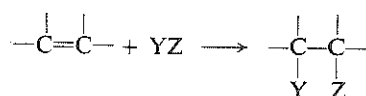
تحتوي معظم الألكينات ليس فقط على الرابطة المزدوجة كربون - كربون ولكن أيضاً على زمر ألكيلية الأساس في بنية الألكان. على كل حال، بالإضافة إلى تفاعلات الإضافة التي تميز الرابطة المزدوجة كربون - كربون، فإن الألكينات يمكن أن تخضع إلى تفاعلات استبدال الجذر الحر المميزة للألكانات. سنلخص أدناه معظم أهم تفاعلات الإضافة والاستبدال هذه، وسوف نناقش ذلك بالتفصيل في الفقرات اللاحقة في هذا الفصل والفصول القادمة.

هناك كواشف يمكن أن تضاف إما على شكل حموض أو جذور حرة، وتكون النتائج مختلفة وملفتة للنظر، توجد كواشف قادرة على الإضافة إلى الرابطة المزدوجة، وكذلك تسبب الاستبدال. سوف نرى كيف يمكن باختبارنا للشروط أن نقود هذه الكواشف إلى مسار تفاعل معين - إضافة أو استبدال نوكلوفيلي أو جذر حر - نرغب في اتباعه.

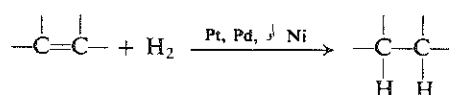
تعدل زمر الألكيل المرتبطة إلى ذرات كربون الرابطة المزدوجة من تفاعلات الرابطة المزدوجة، كما أن الرابطة المزدوجة تعدل من تفاعلات الزمر الألكيلية. وسوف نرى هذه التعديلات، وإذا كان ممكناً سنرى كيف تفسر. سوف نتابع في الفصول 10 و 29 الكيمياء الفراغية لتفاعلات الإضافة هذه، ولسبب علمي هو معرفة احتمال ما نحصل عليه في اصطناع ما، ولمعرفة كيفية حدوث هذه التفاعلات.

تفاعلات الألكينات

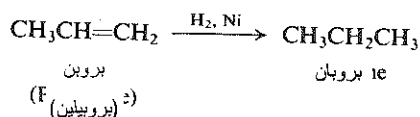
تفاعلات الإضافة



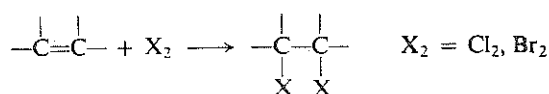
1. إضافة الهيدروجين. الهدرجة الحفزية. نوقشت في الفقرات 3.9 و 5.29 - 7.29.



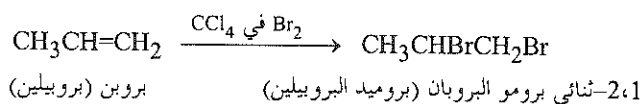
مثال:



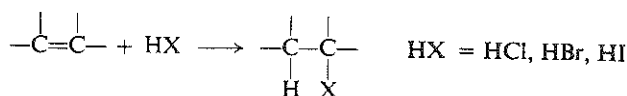
2. إضافة الهالوجينات. نوقشت في الفقرات 12.9 - 13.9 و 2.10 - 3.10.



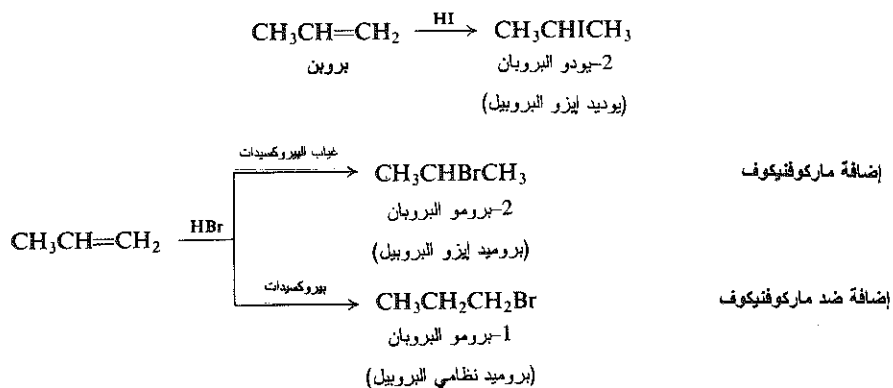
مثال:



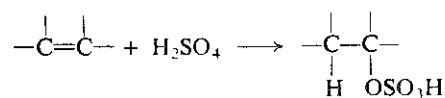
3. إضافة هاليدات الهيدروجين. نوقشت في الفقرات 5.9 - 6.9 و 21.9 - 22.9.



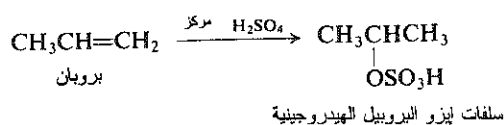
أمثلة:



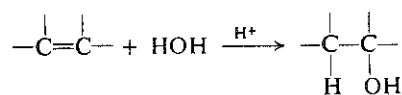
4. إضافة حمض الكبريت. نوقشت في الفقرة 7.9.



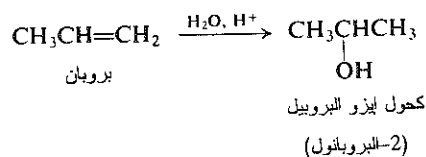
مثال:



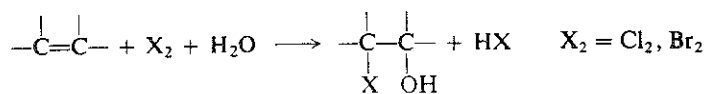
5. إضافة الماء. الإماهة. نوقشت في الفقرة 8.9.



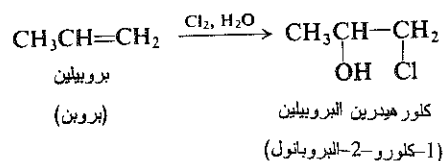
مثال:



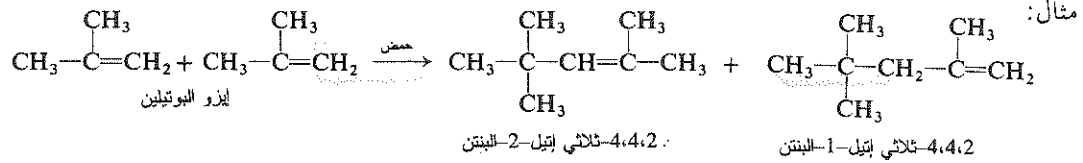
6. تشكل هالوهيدرين. نوقش في الفقرة 14.9.



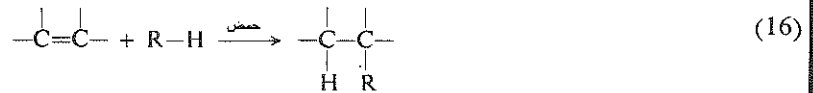
مثال:



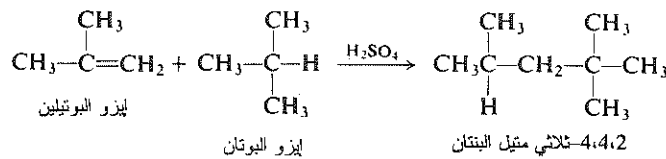
7. الديمرة. نوقشت في الفقرة 15.9.



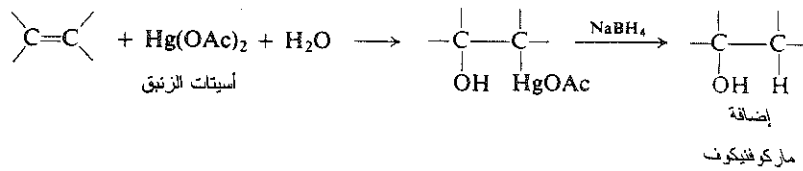
8. الألكلة. نوقشت في الفقرة 16.9.



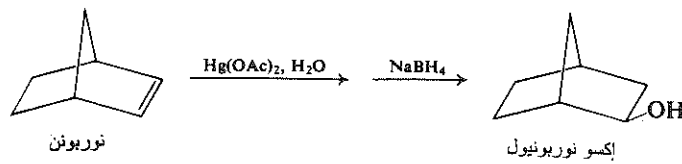
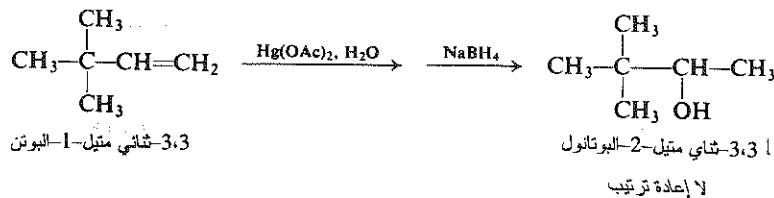
مثال:



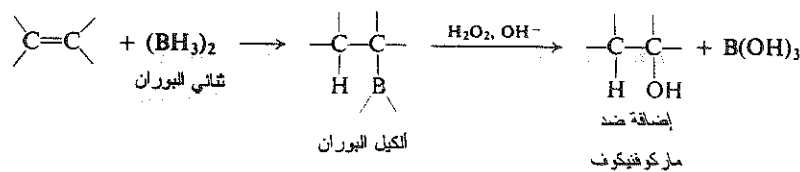
9. أوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة. نوقشت في الفقرة 17.9.



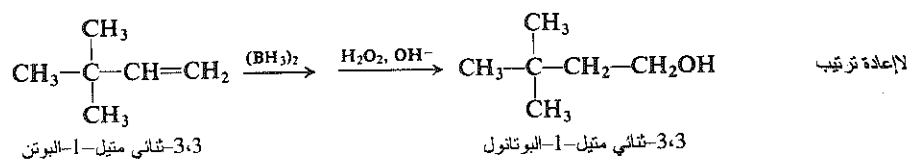
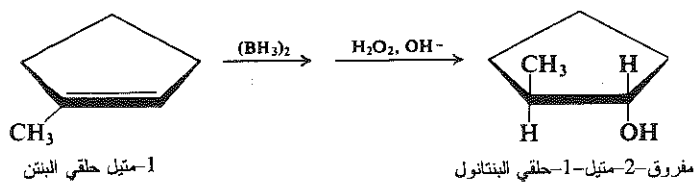
أمثلة:



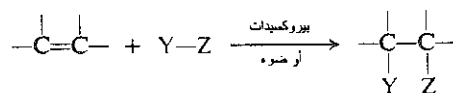
10. البورة الهيدروجينية - الأكسدة. نوقشت في الفقرات 18.9 - 20.9.



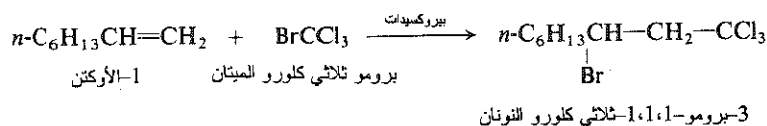
أمثلة:



11. إضافة الجذور الحرة. نوقشت في الفقرتين 22.9 - 23.9.



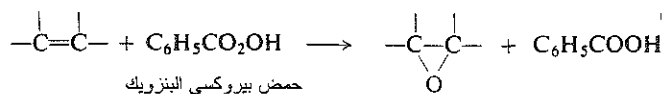
مثال:



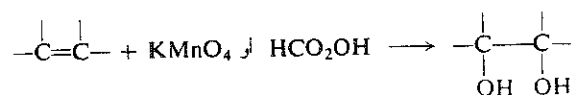
12. البلمرة. نوقشت في الفقرات 24.9، 24.11، 3.31 - 6.31.

13. إضافة الكاربينات. نوقشت في الفقرتين 16.13 - 17.13.

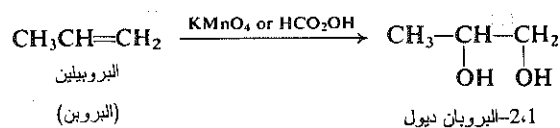
14. الإيبوأكسدة. نوقشت في الفقرة 20.13.



15. الهدر كسلة. تشكل الغليكول. نوقشت في الفقرتين 25.9 و 22.13.

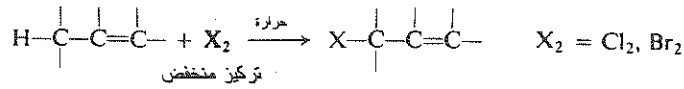


مثال:

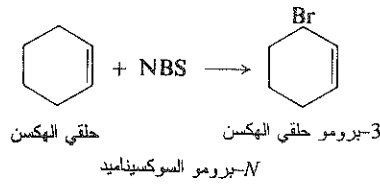
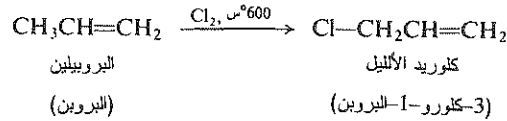


تفاعلات الاستبدال

16. الهلجنة. الاستبدال الأليلي. نوقشت في الفقرات 1.11 - 4.11.

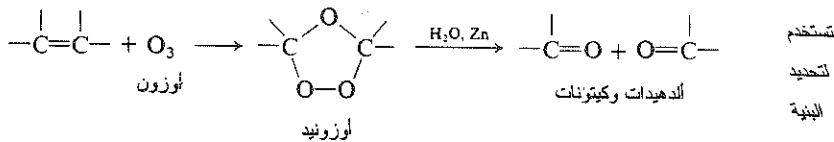


أمثلة:

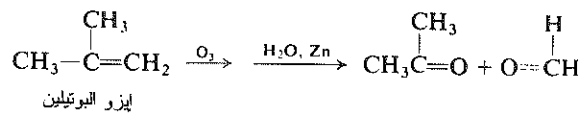
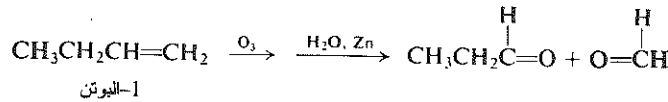


تفاعلات التشطر

17. التحلل الأوزوني. نوقش في الفقرة 26.9.



أمثلة:



3.9 الهدرجة. حرارة الهدرجة Hydrogenation. Heat of hydrogenation

لقد رأينا سابقاً أن الهدرجة هي من أهم الطرائق المفيدة في تحضير الألكانات (الفقرة 15.3). وهي ليست مقتصره على اصطناع الألكانات، ولكنها طريقة عامة لتحويل الرابطة المزدوجة كربون - كربون إلى رابطة كربون - كربون أحادية في أي نوع من المركبات التي صادفناها. يمكننا باستخدام نفس الأجهزة، ونفس الحفاز، وتقريباً نفس الشروط، تحويل الألكن إلى ألكان، والكحول غير المشبع إلى كحول مشبع، أو الإستر غير المشبع إلى إستر مشبع. وبتغيير الحفاز والشروط، يمكننا إجراء هدرجة انتقائية على رابطة متعددة معينة دون الأخرى في نفس الجزيء، على

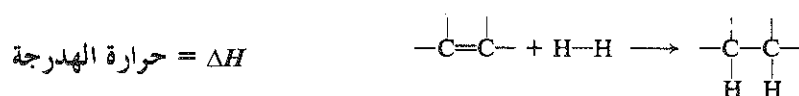
رابطة مزدوجة كربون - كربون، ولكن ليس على الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين، أو على رابطة ثلاثية ولكن ليس على رابطة مزدوجة؛ أو حتى على رابطة مزدوجة كربون - كربون واحدة ولكن ليس على الأخرى، كما سنرى. ويمكننا تحويل مركب غير مشبع غير فعال ضوئياً إلى منتج فعال ضوئياً!

تكون الهدرجة عموماً على نوعين (أ) لامتنجاسة (طوران) و(ب) متجانسة (طور واحد). يقوم الحفاز في كلا الحالتين بإضافة جزئي هيدروجين H_2 إلى الرابطة المزدوجة.

تعد الهدرجة اللامتجانسة **heterogeneous hydrogenation** الطريقة التقليدية الأوسع استخداماً. يكون الحفاز معدناً مجزئاً إلى أجزاء دقيقة وعادة من البلاتين أو البلاديوم أو النيكل. يخض محلول من الألكن في ضغط منخفض من غاز الهيدروجين وبوجود كمية صغيرة من الحفاز، يحدث التفاعل بسرعة وبلطف، وعندما ينتهي، يرشح المنتج المشبع ببساطة لفصله عن الحفاز غير الذواب.

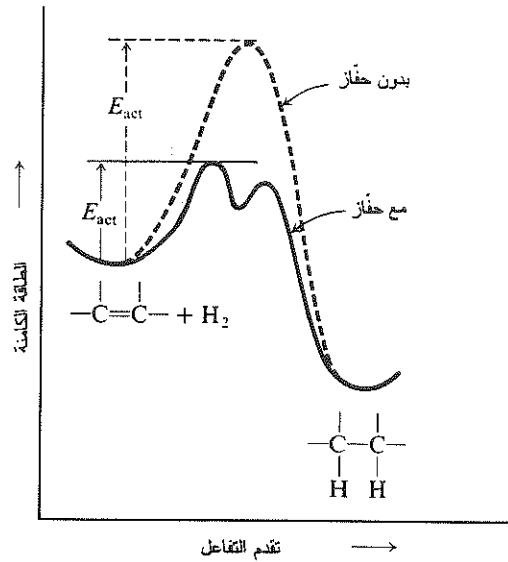
تقدم الهدرجة المتجانسة **homogeneous hydrogenation** الأحداث كثيراً مرونة ليست ممكنة في الحفازات القديمة. تجري الهدرجة عن طريق تطوير الحفازات بانتقائية لم يسبق لها مثيل. تكون الحفازات في هذه الحالة معقدات عضوية للمعادن الانتقالية مثل الروديوم والإيريديوم: على سبيل المثال حفاز ولكنسن (الفقرة 5.29)، وهذه الحفازات ذوابة في المذيبات العضوية، وتحدث الهدرجة في طور واحد هو المحلول. والصعوبة التي تصادف في هذه الطريقة تكمن بفصل الحفاز عن المنتج بعد انتهاء التفاعل. على كل حال، يجري العمل على تطوير هذه الطريقة لحل هذه المشكلة: يرتبط الحفاز - كيميائياً - مع بوليمر صلب ذواب (جزئي ضخم) وبالتالي يسهل الترشيح في نهاية التفاعل. وهكذا تصبح الهدرجة المتجانسة غير متجانسة، مع بقاء على ما يبدو نفس طراز التأثير. سوف نناقش في الفصل 29 هذه الحفازات مع بعض التفصيل: بنيتها، كيف تعمل، وخصوصاً كيف تسمح بالتحكم في الكيمياء الفراغية لتفاعل الهدرجة وتفاعلات أخرى كثيرة.

بما أن التفاعل كمي عموماً، وبما أنه يمكن تقدير حجم الهيدروجين المستهلك بسهولة، لذلك فمن المؤلف أن يستخدم تفاعل الهدرجة وسيلة تحليلية. على سبيل المثال، يمكن أن يكشف لنا عن عدد الروابط المزدوجة في مركب ما.



يكون تفاعل الهدرجة ناشراً للحرارة. تتشكل رابطتا σ (C-H) وتكونان معاً أقوى من الرابطة σ (H-H) والرابطة π المنكسرة. تدعى كمية الحرارة المنطلقة عندما يهدرج مول واحد من مركب غير مشبع حرارة الهدرجة، وهي ببساطة ΔH التفاعل، ولكن الإشارة السالبة غير متضمنة. تكون حرارة الهدرجة في كل ألكن قريبة من القيمة 30 كيلو حريرة لكل رابطة مزدوجة في المركب (انظر الجدول 1.9).

حتى وعلى الرغم من أن تفاعل الهدرجة ناشر للحرارة، فهو يحدث بسرعة مهملة عند غياب الحفاز، حتى في درجات حرارة مرتفعة. ولذلك، يجب أن يمتلك التفاعل غير المحفز طاقة تنشيط كبيرة جداً. ويكون فعل الحفاز في تخفيض طاقة التنشيط (E_{act}) لكي يمكن للتفاعل أن يتقدم بسرعة في درجة حرارة الغرفة. وكما هو معروف لا يؤثر الحفاز في تغير الطاقة الكلية للتفاعل، وببساطة يخفض من قمة الطاقة بين المتفاعلات والمنتجات (انظر الشكل 2.9).



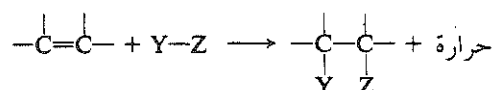
الشكل 2.9 : تغير الطاقة الكامنة خلال تقدم التفاعل: تأثير الحفاز.

الجدول 1.9 : درجات هدرجة الألكينات

الأكن	حرارة الهدرجة كيلو حريرة/مول
الإيتيلين	32.8
البروبيلين	30.1
1-البوتن	30.3
1-البنتن	30.1
1-الهبتن	30.1
3-متيل-1-البوتن	30.3
3،3-ثنائي متيل-1-البوتن	30.3
4،4-ثنائي متيل-1-البنتن	29.5
مقرون-2-البوتن	28.6
مفروق-2-البوتن	27.6
إيزو البوتيلين	28.4
مقرون-2-البنتن	28.6
مفروق-2-البنتن	27.6
2-متيل-1-البوتن	28.5
2،3-ثنائي متيل-1-البوتن	28.0
2-متيل-2-البوتن	26.9
2،3-ثنائي متيل-2-البوتن	26.6

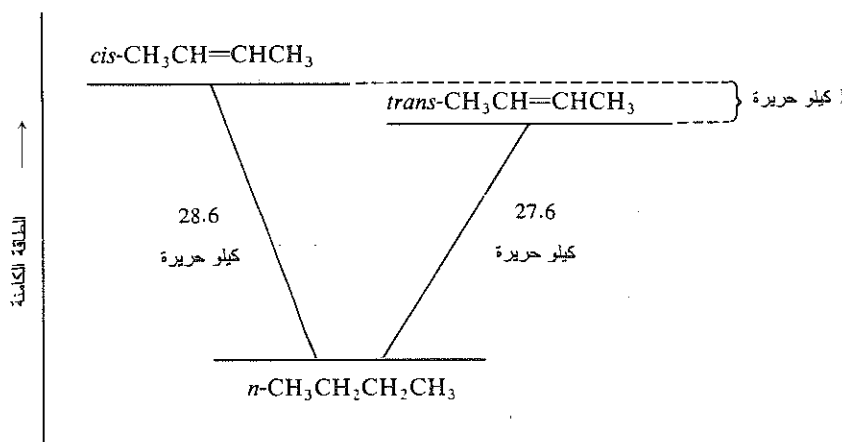
يخفض الحفاز الـ E_{act} ويسمح للتفاعل بالحدوث وفق طريقة مختلفة، يعني، وفق آلية مختلفة. في هذه الحالة، تمتص المتفاعلات على سطح هائل لأجزاء المعدن الصلب الدقيقة، أو ترتبط مبدئياً إلى أيونات المعدن المذابة. ويختلف التفاعل تحت هذه الشروط كثيراً عن التفاعل الذي يمكن أن يحدث وفق طريقة أخرى. ويعتقد، على سبيل

المثال، أن سطح الحفاز الصلب يكسر الرابطة π في الألكن قبل التفاعل مع الهيدروجين. ويكسر أيون المعقد المعدني في الهدرجة المتجانسة الرابطة هيدروجين - هيدروجين وينقل الهيدروجينات إلى الرابطة المزدوجة واحداً تلو الآخر. وكما نرى فإن تخفيض قمة الطاقة، تنقص طاقة تنشيط التفاعل المعاكس أيضاً، وبالتالي تزيد من سرعة نزع الهيدروجين. لذلك، يمكن أن نتوقع أن الحفازات الصلبة البلاتين، البلاديوم والنيكل في شروط مناسبة تصلح أيضاً كحفازات لنزع الهيدروجين. وبالتأكيد فإن الأمر هو كذلك. ونحن ندرك بالطبع أنه على الرغم من أن الحفاز يسرع التفاعل ولكنه لا يزيح موضع التوازن، ويعود ذلك بالطبع إلى زيادة سرعة كل من التفاعلين المباشر والعكسي. تكون إضافة الكواشف الأخرى إلى الرابطة المزدوجة، عموماً، مثل الهدرجة، ناشرة للحرارة. وتكون الطاقة المصروفة عند كسر الروابط $Y-Z$ و π على الأغلب دائماً أقل من المتحررة من تشكل الروابط $C-Y$ و $C-Z$.



4.9 حرارة الهدرجة واستقرار الألكينات Heat of hydrogenation and stability of alkenes

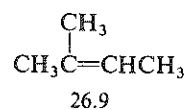
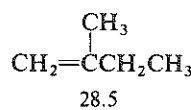
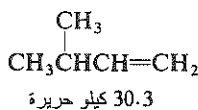
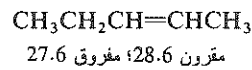
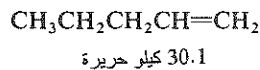
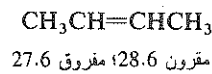
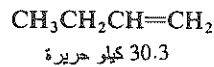
تعطينا حرارة الهدرجة غالباً معلومات قيمة عن الاستقرار النسبي للمركبات غير المشبعة. فمثلاً، من مماكبي 2-البوتن، يملك المماكب المقرون حرارة هدرجة قدرها 28.6 كيلو حريرة، والمماكب المفروق 27.6 كيلو حريرة. يستهلك كلا التفاعلين جزيئاً واحداً من الهيدروجين ويعطي نفس المنتج، نظامي البوتن. لذلك يطلق المماكب المفروق طاقة أقل بمقدار كيلو حريرة واحد من المركب المقرون. وهذا يعني أنه يحتوي على طاقة أقل بمقدار 1 كيلو حريرة. وبعبير آخر فإن المماكب المفروق أكثر استقراراً بمقدار 1 كيلو حريرة من المماكب المقرون (انظر الشكل 3.9).



الشكل 3.9 : حرارة الهدرجة والاستقرار: مقرون- ومفروق-2-البوتن

وبطريقة مشابهة يجب أن يكون مفروق-2-البنتن (حرارة الهدرجة = 27.6 كيلو حريرة) أكثر استقراراً بمقدار 1 كيلو حريرة من مقرون-2-البنتن (حرارة الهدرجة = 28.6 كيلو حريرة).

وفي الإيتيلينات ثنائية الألكيل البسيطة، يكون المماكب المفروق عادة هو الأكثر استقراراً. يتمركز المتبادلان الكبيران بشكل متباعد أكبر من المماكب المقرون، أقل اكتظاظاً، أو أقل إجهاداً لقوى فاندرالس (الفقرة 6.8). تظهر حرارة الهدرجة أن استقرار الألكن يعتمد أيضاً على موضع الرابطة المزدوجة. وتعد الأمثلة التالية نموذجية:



تعطي كل مجموعة من الألكينات المتماكية نفس الألكان. ولذلك تكون الفروق في حرارة الهدرجة منتجة عن الفروق في الاستقرار. وفي كل حالة كلما كان عدد زمر الألكيل المتوتبة إلى ذرات كربون الرابطة المزدوجة أكبر كان الألكن أكثر استقراراً.

استقرار الألكينات



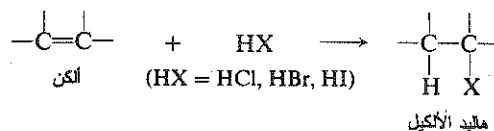
لقد رأينا للتو الدور الهام الذي يلعبه استقرار الألكينات على توجيه وتفاعلية تفاعلات الحذف.

مسألة 1.9 (أ) اكتب المعادلة المتوازنة لاحتراق 1-البوتن (ب) كيف تقارن هذه المعادلة مع المعادلة الموافقة لاحتراق مقرون-2-البوتن؟ ولمفروق-2-البوتن؟ (ج) قيس حرارة الاحتراق التالية للبوتينات الثلاثة: 648.1، 647.1، 649.8 كيلو حريرة. أي حرارة احتراق تعتقد أنها تنطبق على كل بوتن؟ (د) بين أي القيم التالية توافق حرارة احتراق 1-البنتن ومقرون ومفروق-2-البنتن: 804.3، 806.9، 805.3 كيلو حريرة.

5.9 إضافة هاليدات الهيدروجين. قاعدة ماركوفنيكوف. التفاعلات الانتقائية الجهة

Addition of hydrogen halides. Markovnikov's rule. Regioselective reactions

يتحول الألكن باستخدام كلوريد الهيدروجين أو بروميد الهيدروجين، أو يوديد الهيدروجين إلى هاليد الألكيل الموافق.

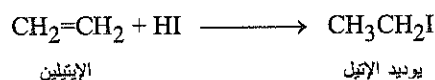


يجري التفاعل في معظم الأحيان بامرار غاز هاليد الهيدروجين الحاف مباشرة إلى الألكن. تستخدم في بعض الأحيان مذيبات متوسطة القطبية، مثل حمض الأسيتيك، الذي يذيب كلاً من هاليد الألكيل القطبي والألكن اللاقطبي.

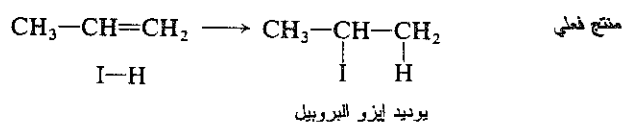
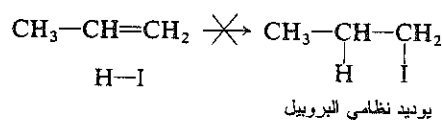
لا تستخدم بصورة عامة المحاليل المائية لهاليدات الهيدروجين، ويعود ذلك جزئياً إلى تجنب إضافة الماء إلى الألكن (الفقرة 8.9).

مسألة 2.9 (أ) ما هو الحمض الذي يوجد في محلول مائي من HBr ؟ في HBr الجاف؟ (ب) أي الحمضين هو الحمض الأقوى؟ (ج) أي منهما هو الأفضل لنقل أيون هيدروجين إلى الألكن؟

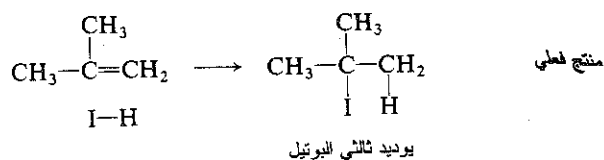
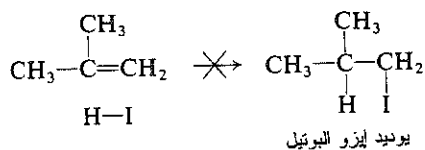
في هذه الطريقة، يتحول الإيثيلين إلى هاليد الإيثيل الذي يرتبط الهيدروجين فيه إلى أحد كربوني الرابطة المزدوجة والهاليد إلى ذرة الكربون الأخرى.



يستطيع البروبيلين أن يعطي أيّاً من المنتجين، هاليد نظامي البروبيل أو هاليد إيزو البروبيل، اعتماداً على توجيهه بالإضافة، وهذا يعني أن الأمر يعتمد على ذرات الكربون التي ترتبط معها ذرات الهيدروجين وذرات الهالوجين. وفي الواقع لا يتشكل سوى هاليد إيزو البروبيل.



وبنفس الطريقة، يستطيع الإيزوبوتيلين إعطاء أي من المنتجين، هاليد إيزو البوتيل أو هاليد ثالثي البوتيل. وتوجهه بالإضافة هنا بحيث يتشكل هاليد ثالثي البوتيل فقط.



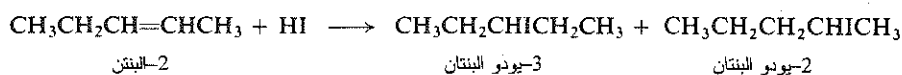
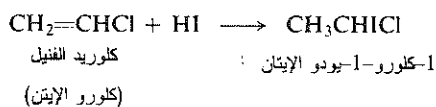
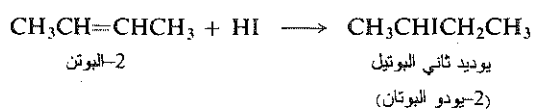
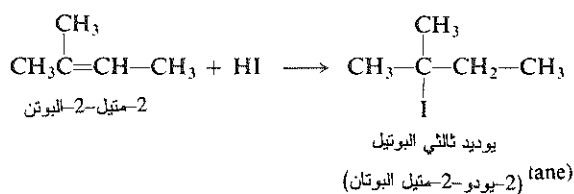
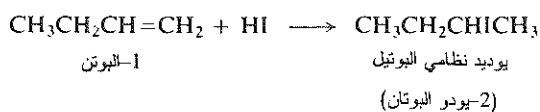
لذلك، عند إضافة كاشف YZ إلى الألكن، فإن التوجيه يعتمد على أي من كربوني الرابطة المزدوجة يقبل Y وأيهما يقبل Z .

عند فحص عدد كبير من الإضافات لاحظ الكيميائي الروسي فلاديمير ماركوفنيكوف (جامعة كازان)، أنه عند تشكل منتجين متماكين يكون أحدهما مسيطراً عادة. وقد أشار في العام 1869 إلى أن توجيهه بالإضافة يتبع طرازاً يمكن

تلخيصه بالتالي: عند إضافة حمض إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون في ألكن، فإن هيدروجين الحمض يربط نفسه إلى الكربون الذي يحوي أصلاً عدداً أكبر من الهيدروجينات. ويعرف هذا التعبير باسم قاعدة ماركوفنيكوف، أي سيعطى كل شخص مما عنده أو «الناس كما لديهم يعطون».

لذلك، عند الإضافة إلى البروبيلين نرى أن الهيدروجين يذهب إلى الكربون الذي يحمل ذرتي هيدروجين مفضلاً عليه الكربون الذي يحمل ذرة واحدة. وفي الإضافة إلى الإيزوبوتيلين يذهب الهيدروجين إلى الكربون الذي يحمل الهيدروجين مفضلاً عليه الكربون الذي لا هيدروجين لديه.

وباستخدام قاعدة ماركوفنيكوف، يمكننا بشكل صحيح توقع المنتج الفعلي لكثير من التفاعلات. فمثلاً:



في 2-البنتن تملك كل ذرة من ذرات كربون الرابطة المزدوجة هيدروجيناً واحداً. لذلك واعتماداً على القاعدة سنتوقع عدم سيطرة أي منتج. ونجد هنا من جديد أن التوقع صحيح عملياً، فنحصل فعلياً على مماكبين بكميات متساوية تقريباً.

لقد تضمنت الأمثلة إضافة يوديد الهيدروجين ويحصل على نتائج متشابهة تماماً عند إضافة كلوريد الهيدروجين وبروميد الهيدروجين، فيما عدا الشروط الخاصة المبينة في الفقرة التالية. تدعى التفاعلات التي تعطي من وجهة نظر التوجيه بشكل كامل أو شبه كامل غالباً واحداً من عدة مماكبات محتملة أنها انتقائية الجهة (من اللاتينية regio وتلفظ: reejió).

مسألة 3.9 كان زيتسف في الواقع من أعطى القاعدة في توجيه الحذف (الفقرة 20.8) بقوله إنه لا يتشكل أي زمر ألكيل على الألكن، وعبر ماركوفنيكوف عن ذلك بدلالة عدد الهيدروجينات الموجودة على ذرات كربون الركيزة. اقترح تعبيراً كلامياً لقاعدة زيتسف الأصلية.

6.9 إضافة بروميد الهيدروجين. تأثير البيروكسيد

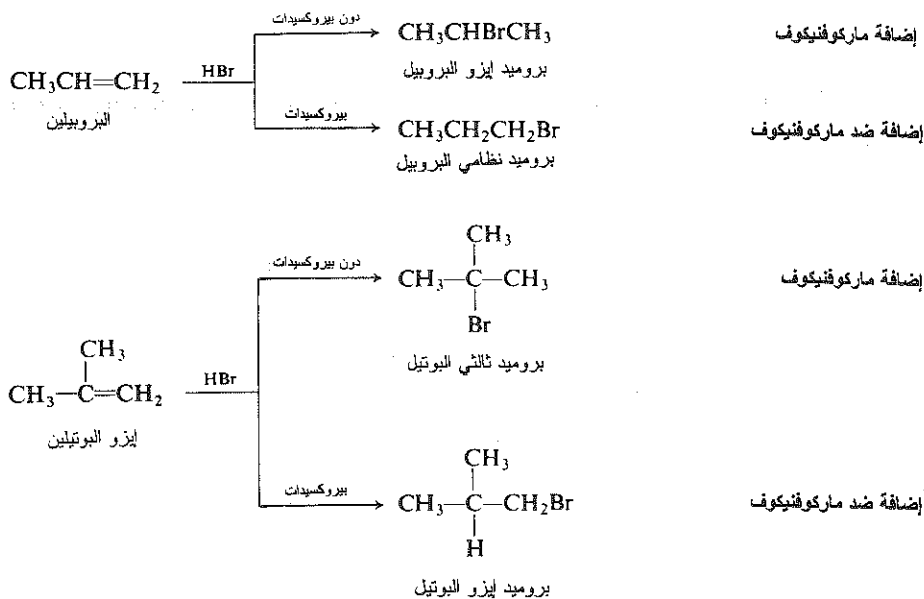
Addition of hydrogen bromide. Peroxide effect

تتبع إضافة كلوريد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين إلى الألكينات قاعدة ماركونيكوف. وفيما يتعلق بروميد الهيدروجين فإن الوضع كان مشوشاً إلى حد بعيد حتى العام 1933. لقد أفاد بعض الباحثين بأن إضافة بروميد الهيدروجين إلى ألكين معين يعطي منتجاً يتوافق مع قاعدة ماركونيكوف. وأفاد آخرون أمراً مناقضاً لقاعدة ماركونيكوف. وقال آخرون بأنه يتشكل مزيج من منتجين. وأشارت تقارير أخرى مختلفة إلى اعتماد المنتج على وجود أو غياب الماء أو الضوء أو بعض الهاليدات المعدنية. وقال آخرون إن المنتج يعتمد على المذيب المستخدم وعلى طبيعة سطح وعاء التفاعل.

قام م. س. كراشيك و ف. ر. مايو في العام 1933 بوضع حد لهذا التشوش الكيميائي باكتشافهما أن اتجاه إضافة بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون يعتمد فقط على وجود أو غياب البيروكسيدات.

تحتوي البيروكسيدات العضوية على الوصلة -O-O- وتصادف عادة فقط بكميات صغيرة جداً، بمثابة شوائب تتشكل ببطء بفعل الأكسجين في كثير من المركبات العضوية. تُصنع بعض البيروكسيدات عن عمد وتستخدم كواشف. على سبيل المثال بيروكسيد ثالثي البوتيل أو بيروكسيد البنزويل $(C_6H_5COO)_2$.

لقد وجد كراشيك ومايو أن المرء إذا أبعد بحذر البيروكسيدات عن جملة التفاعل، أو إذا أضاف مثبطات معينة مثل الهيدروكينون أو ثنائي فنييل الأمين، فإن إضافة HBr إلى الألكينات تتبع قاعدة ماركونيكوف. ومن ناحية أخرى، إذا لم تبعد البيروكسيدات، أو إذا وضع المرء البيروكسيدات عن عمد في جملة التفاعل، فإن إضافة HBr إلى الألكينات تحصل بالاتجاه المعاكس تماماً لقاعدة ماركونيكوف.

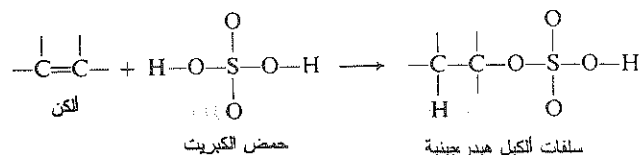


يعرف قلب اتجاه التفاعل الذي يسببه وجود البيروكسيدات باسم تأثير البيروكسيد. ومن بين التفاعلات التي ندرسها، تظهر تفاعلات إضافة بروميد الهيدروجين فقط تأثيراً للبيروكسيد. إن وجود أو غياب البيروكسيدات ليس له تأثير على اتجاه إضافة كلوريد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين أو حمض الكبريت أو الماء، إلخ... كما سنرى

(الفقرتان 11.9 و 22.9) ويمكن تفسير كل من قاعدة ماركوفنيكوف وتأثير البيروكسيد بسهولة بطرق متوافقة تماماً مع الكيمياء التي تعلمناها حتى الآن.

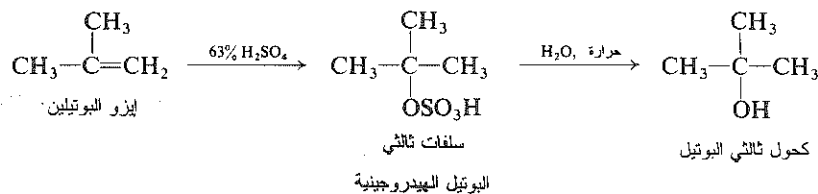
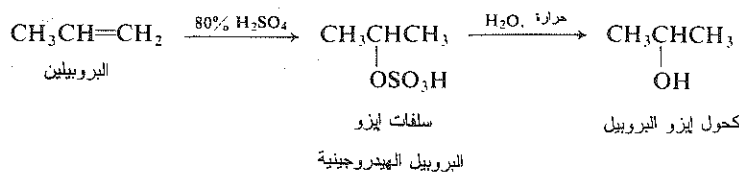
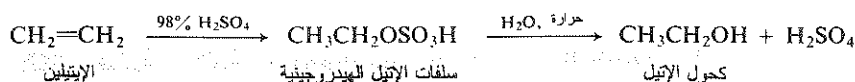
7.9 إضافة حمض الكبريت Addition of sulfuric acid

تتفاعل الألكينات مع حمض الكبريت المركز البارد لتشكل مركبات صيغتها العامة ROSO_3H وتعرف باسم سلفات ألكيل هيدروجينية. تتشكل هذه المنتجات بإضافة الهيدروجين إلى كربون واحد من الرابطة المزدوجة وأيون البيسلفات إلى الآخر.



تكون هذه المركبات، مثل سلفونات الألكيل (الفقرة 14.6) إسترات لحمض الكبريت تماماً مثلما تكون سلفونات الألكيل إسترات لحمض السلفونيك.

يجري التفاعل ببساطة بخلط المتفاعلات: يفرق الألكن الغازي في الحمض، ويحرك أو يخض الألكن السائل مع الحمض. بما أن سلفات الألكيل الهيدروجينية ذوابة في حمض الكبريت نحصل على سائل صافٍ. إن سلفات ألكيل هيدروجينية هي مواد صلبة ميوعة ومن الصعب فصلها. وكما تظهر الأمثلة الواردة أدناه، فإن مقدار تركيز حمض الكبريت المطلوب للتفاعل يعتمد على نوعية الألكن المستخدم، وسوف نناقش ذلك لاحقاً.



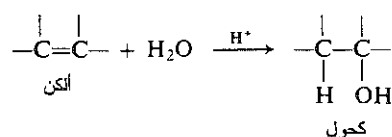
يتمدد محلول حمض الكبريت الحاوي على سلفات ألكيل هيدروجينية بالماء ويسخن، حيث نحصل على كحول يحمل نفس زمرة الألكيل الموجودة في سلفات الألكيل الهيدروجينية الأساسي. يتشطر الإستر بالماء ليشكل الكحول وحمض الكبريت، ويقال إنه تحلّمه. يعطي تسلسل هذه التفاعلات طريقاً للوصول إلى الكحولات، ولهذا الغاية تجري عموماً إضافة حمض الكبريت إلى الألكينات. وهي طريقة ممتازة لاصطناع الكحولات بكميات ضخمة، نظراً إلى إمكانية الحصول على الألكينات بسهولة بتكسير النفط. وكما تظهر الأمثلة، تتبع إضافة حمض الكبريت قاعدة ماركوفنيكوف. وبالتالي، لا يمكن الحصول على بعض الكحولات بهذه الطريقة. فمثلاً، يمكن صنع الكحول

إيزو البروبيل، ولكن ليس الكحول نظامي البروبيل، كذلك يمكن صنع الكحول ثالثي البوتيل، ولكن ليس الكحول إيزو البوتيل. يستفاد من حقيقة ان الألكينات تذوب في حمض الكبريت المركز والبارد لتشكل سلفات ألكيل هيدروجينية في تنقية أنواع أخرى من المركبات. فمثلاً، الألكانات أو هاليدات الألكيل التي لا تذوب في حمض الكبريت، يمكن أن تحرر من شوائب الألكينات بغسلها بحمض الكبريت. يفرق الألكان الغازي ضمن عدة زجاجات تحوي حمض الكبريت ويحض الألكان السائل بحمض الكبريت في قمع فصل.

مسألة 4.9 (أ) إلى أي صنف من التفاعلات تنتمي حلقة سلفات الألكيل الهيدروجينية. فسر ذلك. (ب) اقترح آلية أو آليات لحلقة سلفات الإثيل الهيدروجينية. (ج) لحلقة سلفات ثالثي البوتيل الهيدروجينية.

8.9 إضافة الماء. الإماهة Hydration. Addition of water.

يضاف الماء إلى الألكينات الأكثر تفاعلية بوجود الحموض لتعطي الكحولات. وبما أن هذه الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف أيضاً، لذلك تكون الكحولات مشابهة للتي حصلنا عليها بالاصطناع وفق خطوتين والمشروحة آنفاً.

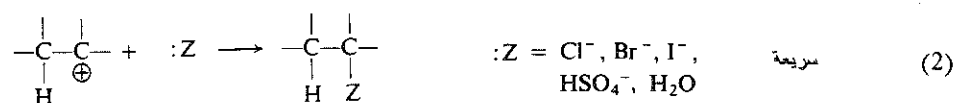
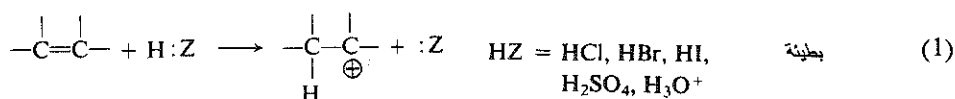


إن الإماهة المباشرة للألكينات أو عبر سلفات ألكيل هيدروجينية هي المصدر الصناعي العملي لهذه الكحولات، والتي يكون تشكيلها متوافقاً مع قاعدة ماركونيكوف.

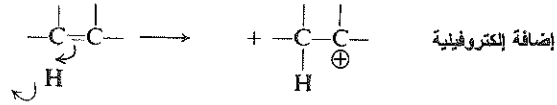
9.9 الإضافة الالكتروفيلية: الآلية Electrophilic addition: mechanism

قبل أن نشرع في دراسة التفاعلات الأخرى للألكينات، لنفحص آلية التفاعلات التي ناقشناها حتى الآن. وبعد أن نفعل ذلك، سوف نعود إلى دراستنا المنهجية لتفاعلات الألكين، مستعدين لفهمها بشكل أفضل بدلالة التفاعلات الواردة في البداية.

تتضمن إضافة الكاشف الحمضي HZ خطوتين:



إن الخطوة (1) هي نقل أيون الهيدروجين من Z إلى الألكين لتشكيل الكربوكاتيون: نقل البروتون من أساس إلى آخر.

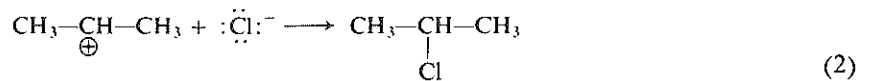
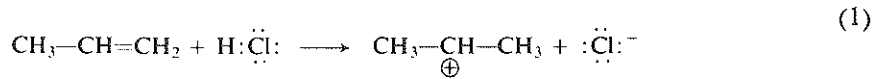


أما الخطوة (2) فهي اتحاد الكربوكاتيون مع الأساس Z:

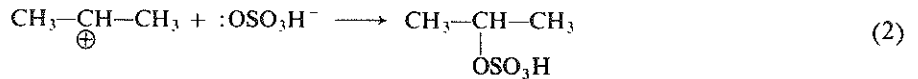
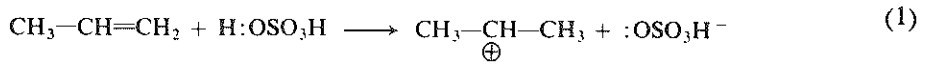
يمكن أن يكون الكاشف H:Z معتدلاً أو مشحوناً إيجابياً: مثلاً HCl أو H_3O^+ . عندئذ، سوف يكون الأساس Z: مشحوناً سلباً أو معتدلاً، مثلاً: Cl^- أو H_2O .

لنر ما يحدث في الخطوة (1) مركزين اهتمامنا على HZ وعلى كربوني الرابطة المزدوجة للألكن. ينتقل الهيدروجين بصفته بروتوناً بدون الإلكترونات التي يتركها خلفه على الأساس Z:، ولتشكيل رابطة مع الهيدروجين، يستخدم الكربون الالكترونات π التي تشارك فيها سابقاً مع الكربون الآخر. فيصبح الكربون الآخر ذا ستة إلكترونات فقط، وبالتالي يصبح كربوناً معوزاً للالكترونات في الكربوكاتيون.

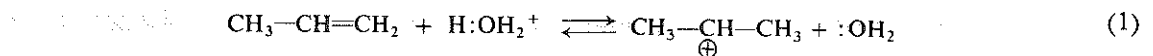
تكون الخطوة (1) بطيئة، وصعبة، وتحكم سرعتها بشكل كبير وكامل في سرعة الإضافة الألكلية. تتضمن الخطوة هجوم كاشف حمضي يبحث عن الكترونات - أي الكاشف الالكترفيلي - وبالتالي يكون التفاعل مثلاً على الإضافة الالكتروفيلية. ليس من الضروري أن يكون الالكتروفيل اللازم لنقل البروتون حمض لوري - برونستد كما هو موضح هنا، ولكن، كما سنرى، يمكن أن يكون تقريباً أي نوع من أنواع الحزيمات المعوزة إلكترونياً (حمض لويس). ويمكن توضيح الآلية العامة بأمثلة معينة: إضافة كلوريد الهيدروجين:

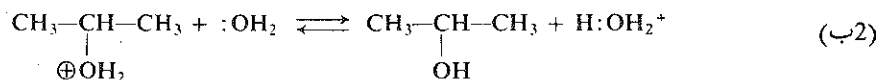
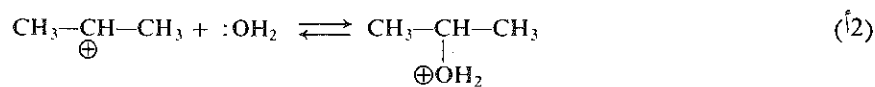


وبإضافة حمض الكبريت:



وإضافة الماء:





نلاحظ أن الكربوكاتيون يتحد مع الماء لا ليشكل الكحول، ولكن ليشكل الكحول الميرتن؛ وفي تفاعل لاحق، فإن هذا الكحول الميرتن يحزر أيون هيدروجين ويعطيه إلى أساس آخر ليشكل الكحول. وكما رأينا، فإن هذه التفاعلات المتتالية، تكون تماماً عكس ما يحدث عند نزع الماء من الكحولات (الفقرة 26.8). ففي نزع الماء ينزاح التوازن لمصلحة الألكن، وفي الأغلب يستخلص الألكن من مزيج التفاعل بالتقطير. أما في الإماهة فينزاح التوازن لمصلحة الكحول ويعود ذلك جزئياً إلى التراكيز العالية من الماء.

الآن، ما هو الدليل على هذه الآلية؟ يتضمن الدليل التالي:

(أ) تعتمد سرعة التفاعل على تركيز كل من الألكن والكاشف HZ.

(ب) يتطلب التفاعل كاشفاً حمضياً.

(ج) يترافق التفاعل، و عندما تسمح البنية، بإعادات ترتيب.

بالإضافة إلى ذلك، فإن الآلية متوافقة مع:

(د) توجيه الإضافة.

(هـ) التفاعليات النسبية للألكنات.

لنفحص هذا الدليل:

أولاً، (أ) تعتمد سرعة التفاعل على تركيز كل من الألكن والكاشف HZ. هذه الحقيقة، طبعاً، متوافقة مع آلية تبدأ بالتفاعل بين هذين الكاشفين.

ثانياً، (ب) يتطلب التفاعل كاشفاً حمضياً. ووفقاً للآلية تكون الخطوة الأولى في كل هذه التفاعلات هي خطوة نقل البروتون إلى الألكن. يتوافق ذلك مع حقيقة أن كل الكواشف عدا الماء تعد حموضاً قوية في مفهوم لوري-برونستد، وهذا يعني أنه بإمكانها نقل البروتونات بسهولة. يتطلب الاستثناء الوحيد وهو الماء إضافة حمض قوي إلى التفاعل ليحدث. يعد الألكن أساساً ضعيفاً يقبل البروتونات فقط إلى درجة معينة من الحموض القوية.

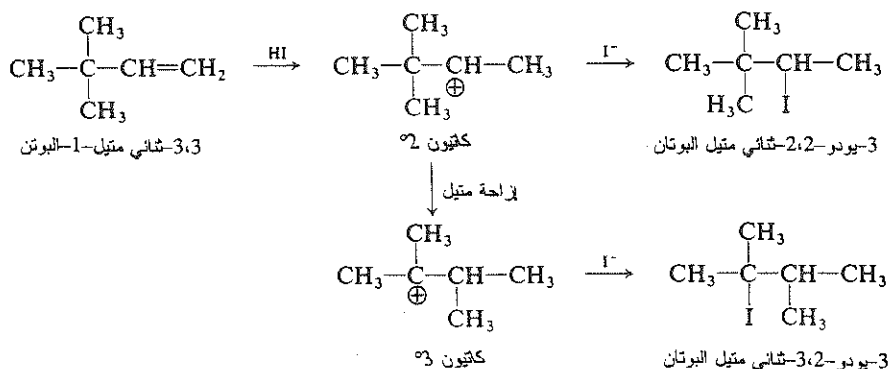
مسألة 5.9 وجد أن إضافة D₂O إلى 2-ميتيل-2-بوتن (بوجود D⁺) (كما توقع)، يعطي الكحول (CH₃)₂C(OD)CHDCH₃. يصل التفاعل إلى منتصفه، يوقف ويفصل الألكن غير المستهلك. يظهر التحليل بمطياف الكتلة أن المنتج يكاد لا يحتوي على الديتريوم. ماذا يبين ذلك تحديداً بشأن الآلية؟

10.9 الإضافة الالكتروفيلية: إعادات الترتيب Electrophilic addition: rearrangements

عندما تسمح البنية، ثالثاً، (ج) يترافق التفاعل بإعادات ترتيب. يحتوي المنتج أحياناً على زمرة Z مرتبطة إلى ذرة

من ذرات الكربون غير المشكلة للرابطة المزدوجة في الركيزة. وقد يكون للمنتج أحياناً هيكل كربوني يختلف عن هيكل الركيزة.

ويبين أن هذه المنتجات غير المتوقعة يمكن تفسيرها بسهولة بواسطة إعادة ترتيب الكربوكاتيونات التي يفترض أنها مركبات متوسطة. تتبع إعادة الترتيب هذه تماماً نفس الطراز الذي نتوقه من دراستنا للكربوكاتيونات في الاستبدال S_N1 (الفقرة 22.5) وفي الحذف E1 (الفقرتان 22.8 و 26.8). فمثلاً، لا تعطي إضافة يوديد الهيدروجين إلى 3،3-ثنائي ميثيل-1-بوتن، فقط المركب المتوقع 3-يودو-2،2-ثنائي ميثيل البوتان، ولكن تعطي أيضاً 2-يودو-3،3-ثنائي ميثيل البوتان:



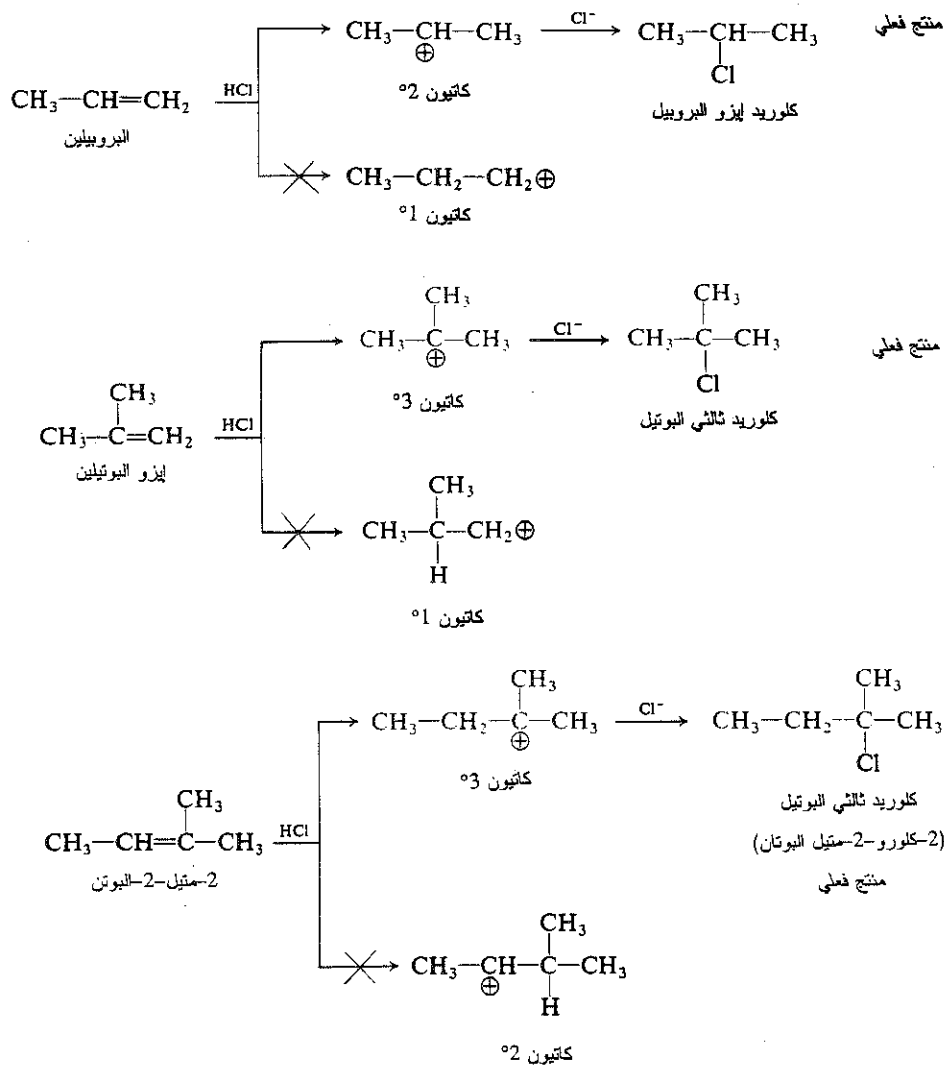
وبما أن الانزياح-1،2 لزمرة الميثيل يمكن أن يحول الكاتيون الثانوي المشكّل في البداية إلى كاتيون ثالثي أكثر استقراراً، مثل إعادة الترتيب هذه تحدث فعلاً، ويشتق معظم المنتج من هذا الأيون الجديد. يكون التغيير في هيكل الكربون المرافق للمثال الأخير من الإضافة مشابهاً تماماً للذي يترافق في التفاعلين مع 3،3-ثنائي ميثيل-2-بوتانول، في تفاعل الحذف وتفاعل نزع الماء وتفاعل الاستبدال والتحويل إلى كلوريد. ويعد ذلك مثلاً مثيراً وواضحاً على نوع الدليل الذي أدى إلى فكرة أن هذه التفاعلات التي من الواضح أنها غير ذات صلة ببعضها تنشأ من نفس المركب المتوسط، أي أن الكربوكاتيون ومن يبين الدلائل التي تدعم الآلية التي قدمناها للإضافة الالكتروفيلية، فإن إعادة الترتيب تعد أقوى دليل مفرد، لأنه يقود مباشرة إلى صميم الآلية أي تشكل الكربوكاتيون.

مسألة 6.9 تعطي إضافة HCl إلى 3-ميثيل-1-بوتن مزيجاً من مركبي كلوريد ألكيل. ما هما المركبان على الأرجح؟ وكيف يتشكل كل منهما؟ اكتب المعادلات بالتفصيل.

11.9 الإضافة الالكتروفيلية: التوجيه والتفاعلية

Electrophilic addition: orientation and reactivity

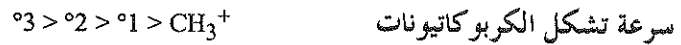
تكون الآلية متوافقة مع (د) توجيه إضافة الكواشف الحمضية و (هـ) تأثير البنية في التفاعليات النسبية للألكانات. نوجز أدناه إضافة كلوريد الهيدروجين إلى ثلاثة ألكانات نموذجية مع خطوتي الآلية المعطاة. بالانسجام مع قاعدة ماركونيكوف، يعطي البروبيلين كلوريد إيزو البروبيل، ويعطي إيزو البوتيلين كلوريد ثالثي البوتيل، ويعطي 2-ميثيل-2-بوتن كلوريد ثالثي البنتيل.



ووفقاً للآلية، يضاف الهيدروجين المأخوذ من الكاشف إلى إحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة أو إلى الأخرى ليعطي أحد الكربوكاتيونين المحتملين أو الكربوكاتيون الآخر. فمثلاً، إذا ذهب الهيدروجين إلى C-2 في البروبيلين، يتشكل الكاتيون نظامي البروبيل، وإذا ذهب إلى C-1، يتشكل الكاتيون إيزو البروبيل. وحال تشكلهما يتفاعل الكربوكاتيون بسرعة ليعطي المنتج. يعتمد نوع الهاليد الذي نحصل عليه عندئذ على الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى. إن حقيقة أن البروبيلين يعطي كلوريد إيزو البروبيل عوضاً عن كلوريد نظامي البروبيل تظهر أن كاتيون إيزو البروبيل يتشكل بدلاً من (أي أسرع) الكاتيون نظامي البروبيل. لذلك، يتحدد التوجيه في الإضافة الكهروفيلية بالسرعتين النسبيتين للتفاعلين المتنافسين. تشكل الكربوكاتيون الأول أو الآخر.

في كل الأمثلة، المعطاة أعلاه، يظهر المنتج الحاصل أنه في الخطوة الابتدائية يتشكل كاتيون ثانوي بأسرع من الكاتيون الأولي، أو الثالثي بأسرع من الأولي، أو الثالثي بأسرع من الثانوي. يظهر فحص التوجيه في حالات كثيرة هذا

الأمر قاعدةً عامةً، أي في الإضافة الالكتروفيلية تتبع سرعة تشكل الكربوكاتيونات التسلسل التالي:

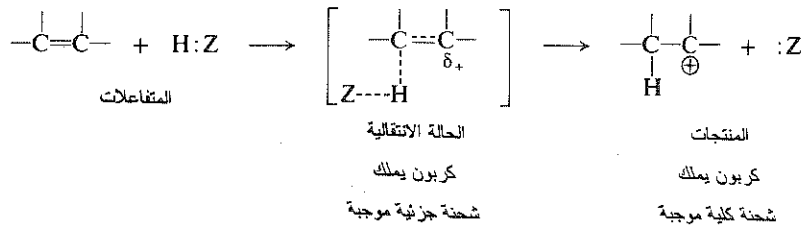


عند ترتيب الكربوكاتيونات حسب سرعة تشكلها من الألكانات، غير أننا نجد ثانياً، (بالمقارنة مع الفقرة 21.5) رتبناها حسب تسلسل الاستقرار (الفقرة 19.5):



يمكننا إعادة صياغة قاعدة ماركونيكوف كالتالي: يتضمن تفاعل الإضافة الالكتروفيلية إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون تشكل مركبات متوسطة من الكربوكاتيونات الأكثر استقراراً. كما في قاعدة زايتسيف (الفقرة 20.8) فإن إعادة الصياغة هذه تعطي قاعدة تكمن أهميتها ليس في تطبيقاتها الأكثر استخداماً، وإنما في إيصالنا إلى العامل الفاعل في الواقع.

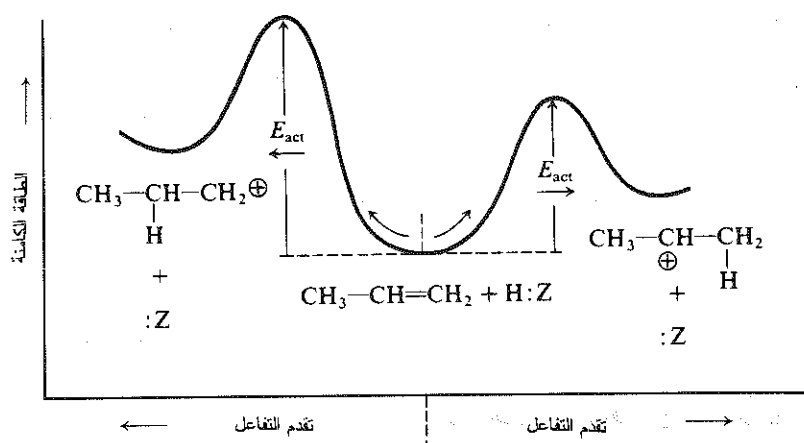
كيف يمكننا تفسير حقيقة أن سرعة تشكل الكربوكاتيون في الإضافة الالكتروفيلية، تعتمد على استقراره؟ مرة أخرى يجب أن نقارن بنية المتفاعلات مع بنية الحالة الانتقالية. ففي المتفاعلات، يرتبط الهيدروجين إلى Z، ويرتبط كربونا الرابطة المزدوجة إلى بعضهما ليس فقط بالرابطة σ ولكن أيضاً بالرابطة π . بينما في المنتجات، يرتبط الهيدروجين إلى أحد الكربونين، وتكون الرابطة π مكسورة، ويبقى الكربون الآخر فقط بستة إلكترونات، وبالتالي بشحنة موجبة. في الحالة الانتقالية تكسر الرابطة بين الهيدروجين و Z: جزئياً، وتشكل الرابطة بين الهيدروجين والكربون، وتكون الرابطة π مكسورة جزئياً ويكتسب الكربون جزئياً شحنة موجبة سوف يحملها في الكربوكاتيون.



تميل الزمر المانحة للالكترونات إلى تثبت الشحنة الموجبة الجزئية المتشكلة على الكربون، وبهذه الطريقة تستقر الحالة الانتقالية. يخفض استقرار الحالة الانتقالية من E_{act} ويسمح بتفاعل أسرع (انظر الشكل 4.9). وتمتلك الزمر العضوية سمات الكربوكاتيون الذي يتشكل حسب مدى الكسر الذي تعاني منه الرابطة π . وكما في السابق، فإن نفس العامل، وهو عامل تحرر الالكترونات، الذي يجعل الكربوكاتيون مستقراً يؤدي أيضاً إلى استقرار الكربوكاتيون الابتدائي في الحالة الانتقالية.

ونجد ثانياً أن الكربوكاتيون الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً.

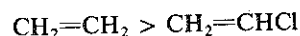
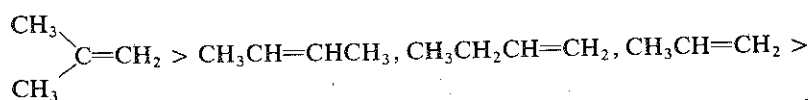
لذلك، تعتمد سرعة إضافة أيون الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة على استقرار الكربوكاتيون المتشكل. وكما نتوقع، فإن هذا العامل لا يحدد فقط توجيه الإضافة إلى ألكن معين، ولكن أيضاً التفاعليات النسبية لألكانات مختلفة.



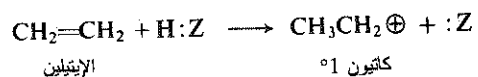
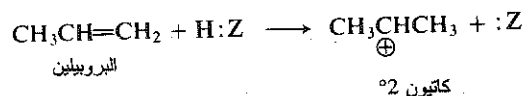
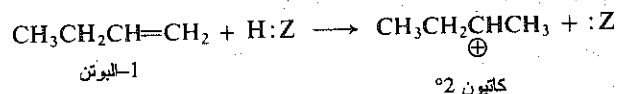
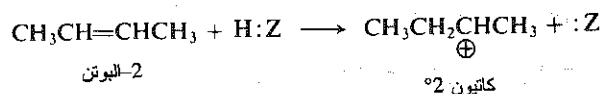
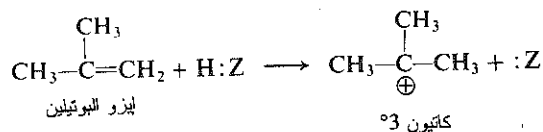
الشكل 4.9 : البنية الجزيئية وتوجيه التفاعل. يتساوى استقرار الحالة الانتقالية مع استقرار الكربوكاتيون. الكربوكاتيون الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً.

تظهر الألكينات عادة الترتيب التالي للتفاعلية تجاه إضافة الحموض:

تفاعلية الألكينات تجاه الحموض



يتفاعل إيزو البوتيلين الذي يشكل كاتيوناً ثالثياً بشكل أسرع من 2-البوتن الذي يشكل كاتيوناً ثانوياً. ويتفاعل 1-البوتن، 2-البوتن والبروبيلين والذين يشكلون كاتيونات ثانوية بشكل أسرع من الإيتيلين الذي يشكل كاتيوناً أولياً.

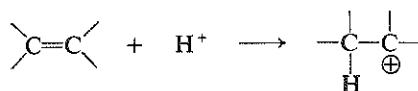


تميل الهالوجينات، بوصفها متبادلات، إلى جذب الإلكترونات. كما يؤدي تحرير زمرة الألكيل للإلكترونات إلى تشتيت الشحنة الموجبة واستقرار الكربوكاتيون. كذلك، فإن سحب الإلكترونات من قبل الهالوجينات يؤدي إلى زيادة شدة الشحنة الموجبة والى عدم استقرار الكربوكاتيون. ونلاحظ أن هذا السحب الإلكتروني يبطئ من تشكل الكربوكاتيونات في التحلل اللامتجانس (الفقرة 13.6). وبنفس الطريقة يبطئ من تشكل الكربوكاتيونات في الإضافة الالكتروفيلية. فمثلاً، يكون كلوريد الفينيل $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ أقل تفاعلية من الإيثيلين.

عندما قلنا إن الكربوكاتيون هو صميم آلية الإضافة الالكتروفيلية، لم نقصد فقط بأنه مركب متوسط، ولكن قصدنا أنه كما في تفاعلات الكربوكاتيونات الأخرى التي درسناها، تكون سرعة تشكل الكربوكاتيون هي التي تعين مسار التفاعل.

نستطيع أن نبدأ برؤية قوة السلاح الذي نمتلك لمواجهة المشكلة التي تنشأ عندما يتعلق الأمر بعدد متنوع من التفاعلات التي تشمل على الكربوكاتيونات. نحن نعلم، أنه كلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً كان تشكله أسرع، ويعتمد استقراره على تشتت الشحنة، ويتعين تشتت الشحنة هذا بالتأثير الإلكتروني للزمر المرتبطة. لقد وجدنا سابقاً أن نفس الأمر جعلنا قادرين على التعامل مع مسائل مختلفة، مثل (أ) التفاعليات النسبية للركائز في الاستبدال $\text{S}_{\text{N}}1$ ، (ب) السهولة النسبية في نزع الماء من الكحولات، (ج) التفاعليات النسبية للألكانات عند إضافة الحموض، (د) توجيه إضافة الحموض إلى الألكانات، و (هـ) طراز إعادة الترتيب التي يمكن أن تحدث في جميع هذه التفاعلات.

مسألة 7.9 إن ما نريده في الواقع كمعايير لاستقرار الكربوكاتيونات هو المركبات التي تتولد من الألكانات، حصراً، وليس من هاليدات الألكيل التي قام على أساسها النقاش الوارد في الفقرة 19.5. وعند إضافة البروتونات إلى الألكانات في الطور الغازي،



يحصل على قيم ΔH التالية: الإيثيلين -160.6 كيلو حريرة، البروبيلين -180.4 كيلو حريرة، إيزو البوتيلين -193.5 كيلو حريرة.

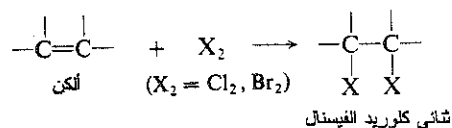
(أ) باستخدام مخطط مماثل للشكل 9.5، استنتج ترتيب استقرار الكاتيونات، الإيثيل، إيزو البروبيل، وثالثي البوتيل نسبة إلى الألكان الذي يتشكل من كل منها (تحذير: انتبه جيداً إلى إشارة ΔH).

(ب) على هذا الأساس، ما هو الفرق في الاستقرار بين كاتيونات الإيثيل وإيزو البروبيل؟ وبين الإيثيل وثالثي البوتيل؟
(ج) كيف تقارن كلاً من هذه الفروق مع الفروقات المبنية على بروميدات الألكيل كمعايير؟ وعلى كلوريدات الألكيل؟ وعلى يوديدات الألكيل؟

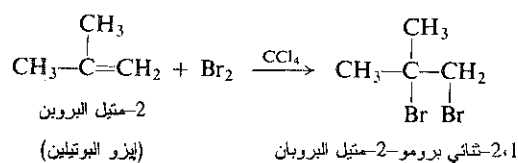
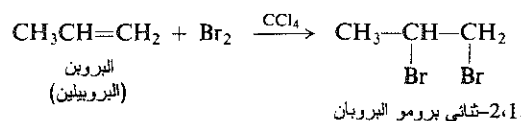
مسألة 8.9 لقد رأينا أن نزع الماء من الكحولات (الفقرة 26.8) عكوس، يعاكس، طبعاً، تفاعل إماهة الألكانات. على أساس ما تعلمته للتو، بين كيف أن نزع الماء من 1-البوتانول يمكن أن يعطي 2-البوتن بدون أن تتضمن إعادة ترتيب - أو حتى تشكل - كاتيون نظامي البوتيل.

12.9 إضافة الهالوجينات Addition of halogens

تتحول الألكينات بسهولة بوجود الكلور أو البروم إلى مركبات مشبعة تحتوي على ذرتي هالوجين مرتبطتين إلى كربونين متجاورين، ويفشل اليود عادة في القيام بهذا التفاعل.



يحدث التفاعل ببساطة بمزج المادتين المتفاعلتين سوياً، وعادة في مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون. يحدث تفاعل بالإضافة بسرعة في درجة حرارة الغرفة أو في حرارة أخفض، ولا يتطلب التعريض للأشعة فوق البنفسجية، في الحقيقة، نتجنب عن عمد درجات الحرارة العالية والتعريض غير الضروري للضوء، وكذلك وجود فائض من الهالوجين، نظراً لأن تفاعل الاستبدال الجانبي يصبح مهماً في هذه الشروط. يعد هذا التفاعل إلى حد بعيد أفضل الطرائق في اصطناع مركبات ثنائية الهاليد المتجاورة. فمثلاً:

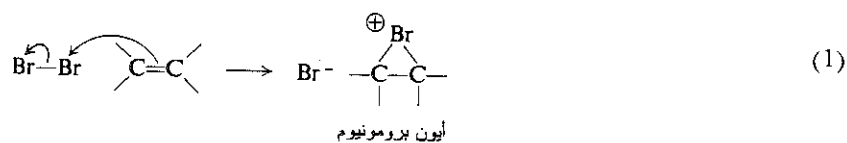


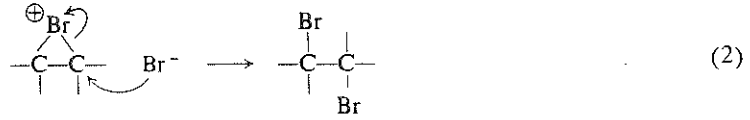
تكون إضافة البروم مفيدة جداً لكشف الرابطة المزدوجة كربون - كربون. ويكون لون محلول البروم في رباعي كلوريد الكربون أحمر، في حين تكون ثنائية الهاليد، مثل الألكينات، عديمة اللون. إن الإزالة السريعة للون محلول البروم صفة تميز المركبات المحتوية على رابطة مزدوجة. كربون - كربون (على كل حال، انظر الفقرة 27.9).

13.9 آلية إضافة الهالوجينات Mechanism of addition of halogens

إن إضافة الهالوجينات إلى الألكينات، مثل إضافة الحموض البروتونية، ويعتقد أنها من نوع الإضافة الالكتروفيلية، وتتضمن خطوتين. ونجد مرة ثانية أن الخطوة الأولى تتضمن تشكل الكاتيون. ولكن هذا الكاتيون، وفي معظم الأحيان، لا يكون كربوكاتيوناً حقيقياً، ولكن شيئاً جديداً هو أيون الهالونيوم. لئلا ما هو أيون الهالونيوم، وما هو الدليل على تشكله.

لنستخدم إضافة البروم مثلاً. في الخطوة (1) تنتقل ذرة بروم من جزيء البروم إلى الألكين، ليس إلى كربون واحد من الرابطة المزدوجة، ولكن إلى كليهما، حاصلين على أيون البرومونيوم الحلقي.





لا تمثل الخطوة (1) بالتأكيد الإضافة الالكتروفيلية. ينقل البروم بصفة بروم موجب، وهذا يعني بدون شفع الالكترونات الذي يتركه على أيون البروم الجديد المتشكل. في الخطوة (2) يتفاعل أيون البروم هذا، أو الأكثر احتمالاً، أيون آخر يشبهه تماماً، مع أيون البرومونيوم ليعطي المنتج، ثنائي البروم.

إن ما يفترض هنا ليس المعقد- π (الفقرة 10.14) الذي يرتبط فيه جزيء البروم (الحمضي) إلى السحابة π (الأساس) في الألكن. يكون البروم هنا مرتبطاً برابطي σ - واحدة إلى كل كربون - مشكلاً حلقة. على كل حال، يمكن أن يشكل جزيء البروم Br_2 معقد- π مع الألكن، ويكون تشكل هذا المعقد عكوساً وبمثابة سلف لأيون البرومونيوم.

إن انتقال بروتون حمض قوي إلى ألكن، وعلى الرغم من أنه أمر جديد بالنسبة لنا، يتوافق مع النظام المؤلف لتفاعلات حمض - أساس المعروفة. ولكن كيف يجب فهم انتقال البروم الموجب من جزيء البروم؟ أولاً، إن التفاعل هو تفاعل حمض - أساس على الرغم من أنه ليس كذلك في مفهوم لوري - برونستد. وكما أن الألكينات هي أسس كذلك تكون الهالوجينات حموضاً، من نوع لويس.

يمكننا أن نفهم هذا التفاعل بشكل أفضل إذا غيرنا وجهة نظرنا. فمن وجهة نظر جزيء الهالوجين، يكون التفاعل مع الألكن استبدالاً نوكلوفيلياً، حيث يسلك الألكن سلوك النوكليوفيل، يربط نفسه إلى إحدى ذرتي البروم ويدفع بالأخرى خارجاً على شكل أيون بروميد. ويكون أيون البروميد هو الزمرة المغادرة، وكما رأينا سابقاً، يعد أيون البروميد زمرة مغادرة جيدة جداً.

ما هي الحقائق التي تقوم على أساسها هذه الآلية؟ هناك:

(أ) تأثير بنية الألكن على التفاعلية.

(ب) تأثير النوكليوفيلات المضافة على المنتجات الحاصلة.

(ج) حقيقة أن الهالوجينات تضاف مع انتقائية فراغية كاملة وفي اتجاه مضاد.

(د) الرصد المباشر لأيون الهالونيوم في شروط الحمض.

(هـ) الدور الذي تلعبه أيونات الهالونيوم في تأثيرات الزمرة المجاورة.

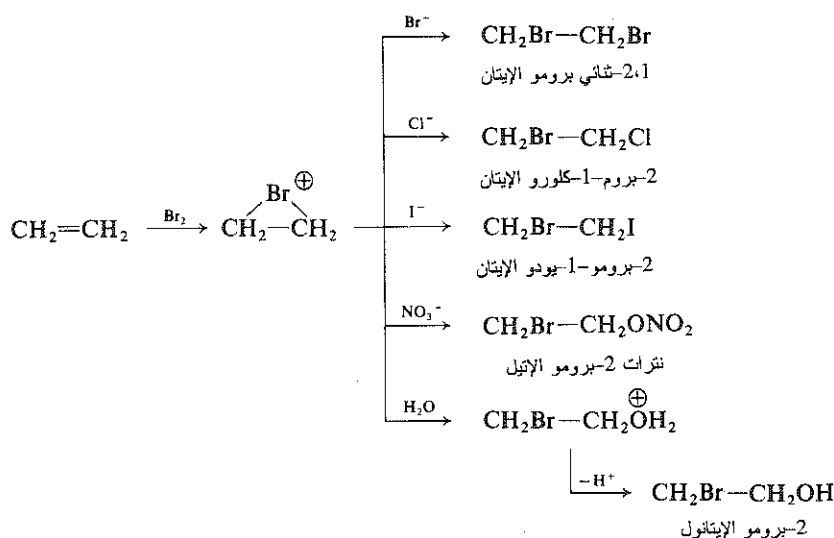
سوف نتفحص كل هذه الأجزاء: (أ) و (ب) الآن، و (ج) و (د) في الفقرتين 2.10 و 3.10، و (هـ) في الفقرات

2.29 - 4.29.

أولاً، (أ) تأثير بنية الألكن على التفاعلية. تظهر الألكينات تفاعلية تجاه الهالوجينات بنفس ترتيب التفاعلية تجاه الحموض المدروسة سابقاً. تنشط المتبادلات المحررة للالكترونات الألكن في حين أن المتبادلات التي تسحب الالكترونات لا تنشطه. تدعم هذه الحقيقة فكرة إن الإضافة هي بالفعل الكروفيلية، وأن الألكن يتصرف كمصدر للالكترونات ويتصرف الهالوجين كحمض.

ثانياً، (ب) تأثير النوكليوفيلات المضافة على المنتجات الحاصلة. إذا كان أيون الهالونيوم مركباً متوسطاً وقادراً

على التفاعل مع أيون الهاليد، عندئذ نتوقع أن يتفاعل مع معظم الأيونات السالبة أو الجزيئات الأساسية التي نرغب بتوافرها. فمثلاً، يجب أن يكون أيون البرومونيوم المتشكل من التفاعل بين الإيتيلين والبروم، قادراً على التفاعل ليس فقط مع أيون البروميد، ولكن أيضاً - إذا كان موجوداً - مع أيون الفلوريد أو أيون اليوديد أو أيون النترات، أو مع الماء. تتوافق هذه الحقائق تماماً مع توقعاتنا. فعندما يفرق الإيتيلين في محلول مائي من البروم وكلوريد الصوديوم، لا يتشكل فقط المركب ثنائي البروم ولكن أيضاً المركبان بروموكلورو وبرومو الكحول.

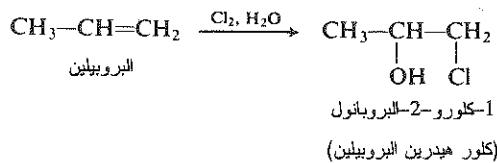
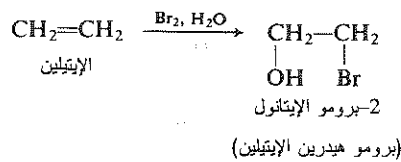


يكون محلول كلوريد الصوديوم وحده حاملاً بشكل كامل تجاه الإيتيلين؛ ولا يمكن لأيون الكلوريد أو الماء من التفاعل إلا بعد تشكل أيون الهالونيوم بفعل البروم، وبطريقة مشابهة يمكن أن يحول البروم ومحلول مائي من يوديد الصوديوم أو نترات الصوديوم يقلب الإيتيلين إلى مركب برومو يودو أو برومو نترات، بالإضافة إلى المركب ثنائي برومو وبرومو الكحول. يعطي البروم في الماء بدون إضافة أي أيون ثنائي برومو وبرومو الكحول. الآن، يظهر هذا العمل الرائع حتماً أن الإيتيلين يتفاعل مع البروم ليشكل شيئاً ما يمكن التفاعل مع النوكليوفيلات الأخرى، ولكن هذا الشيء ليس بالضرورة أيون برومونيوم. وبناء على هذا الدليل وحده فإن الكاتيون المتوسط يمكن أن يكون كربوكاتيوناً مفتوحاً وبسيطاً $\text{BrCH}_2\text{CH}_2^+$ ، وكما سنرى في الفقرتين 2.10 و 3.10 فإن الانتقائية الفراغية للتفاعل هي التي تقود إلى مفهوم المركب المتوسط أيون البرومونيوم، وقد دعم هذا المفهوم بملاحظة وجود مثل هذه الأيونات.

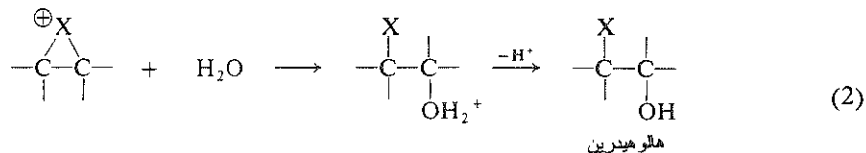
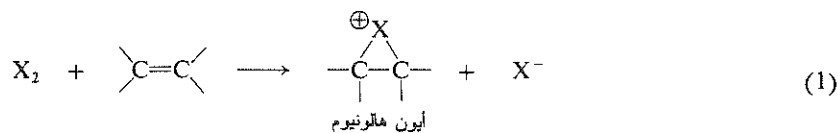
14.9 تشكل الهالوهيدرين: إضافة عناصر حموض تحت الهالوجين

Halohydrin formation: addition of the elements of hypohalous acids

كما رأينا الفقرة (13.9) تعطي إضافة الكلور أو البروم بوجود الماء مركبات تحتوي على الهالوجين والهيدروكسيل عند ذرات كربون متجاورة، لذلك، تكون هذه المركبات كلورو الكحولات أو برومو الكحولات. وتدعى عموماً الهالوهيدرينات، كلوروهيدرينات أو بروموهيدرينات. يمكن في شروط مناسبة صنع المنتجات الرئيسية، فمثلاً:



هنالك دليل من النوع الذي لا نرغب في البحث فيه هنا، وهو أن هذه المركبات لا تتشكل من الإضافة المسبقة للحمض تحت الهالوجيني HOX، ولكن يتفاعل الألكن على التتابع، مع الهالوجين والماء، كما هو موضح في الفقرة 13.9.



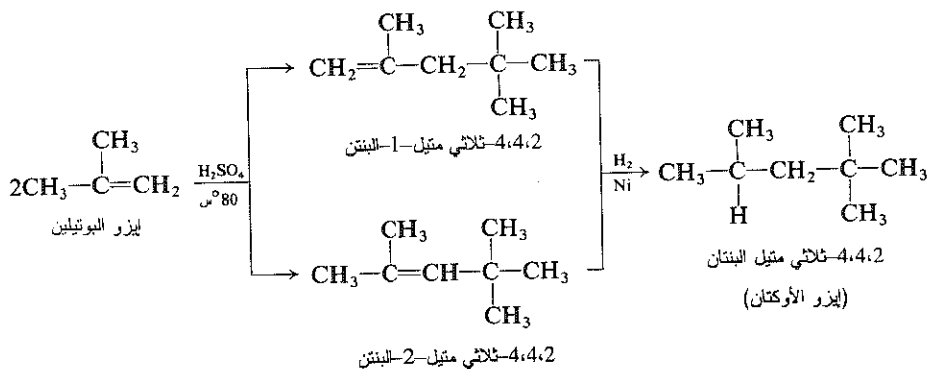
يضاف الهالوجين (الخطوة 1) ليشكل أيون الهالونيوم، ويتفاعل بعد ذلك جزئياً، ليس مع أيون البروميد، ولكن مع الماء (الخطوة 2) ليعطي الكحول المبرتن. ومهما تكن الآلية، فإن النتيجة هي إضافة عناصر تحت الحمض (-OH و -X)، يدل على التفاعل غالباً بهذه الطريقة.

يعطي البروبيلين، كما رأينا الكلوروهيدرين بحيث يكون الكلور مرتبطاً إلى الكربون الطرفي. ويكون هذا السلوك نموذجياً في الألكانات غير المتناظرة، ويتبع لتوجيه قاعدة ماركوفنيكوف، ويرحل الهالوجين الموجب إلى نفس الكربون الذي يرحل إليه هيدروجين كاشف بروتوني.

الآن، يمكن فهم هذا التوجيه كاملاً إذا كان المركب المتوسط كربوكاتيوناً مفتوحاً. تعطي الإضافة الابتدائية للهالوجين كربوكاتيوناً أكثر استقراراً ثانوياً، في حالة البروبيلين. ولكن تشير الكيمياء الفراغية إلى أن المركب المتوسط ليس كربوكاتيوناً مفتوحاً، إنما هو أيون هالونيوم حلقي. وسوف نرى في الفقرة 24.13 كيف ينشأ هذا التوجيه.

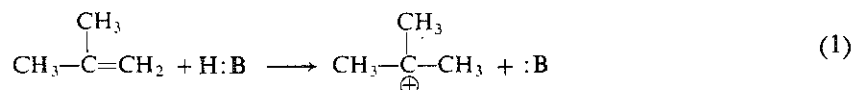
15.9 إضافة الألكانات. الديمرة Addition of alkenes. Dimerization

يتحول الإيزوبوتيلين في شروط مناسبة بوجود حمض الكبريت أو حمض الفسفور إلى مزيج من ألكنين صيغتهما الجزيئية C_8H_{16} . وعند درجة أي من الألكنين ينتج نفس الألكان 2،2،4-ثلاثي ميثيل البنتان (الفقرة 30.3). هذا يعني أن الألكنين متماكباً ويختلفان فقط في موضع الرابطة المزدوجة. (مسألة: هل يمكن أن يكونا عوضاً عن ذلك مماكبين هندسيين؟) وعندما درسنا بالطرائق التي نوقشت في نهاية هذا الفصل (الفقرة 26.9) وجد أن هذين الألكنين لهما البنى المبينة:

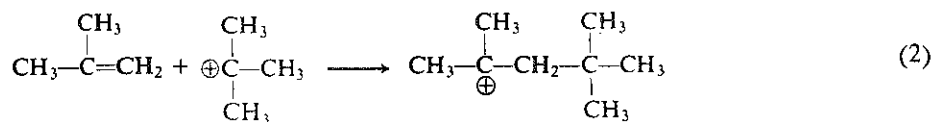


بما أن الألكينات المنتجة تحوي تماماً ضعف عدد ذرات الكربون والهيدروجين الموجودة في إيزو البوتيلين الأصلي، لذلك تعرف باسم ديمرات (الجزءان) (mer = جزء، di = مثنى) إيزو البوتيلين. ويدعى التفاعل بالديمرية. وتقوم الألكينات الأخرى بتفاعل ديمرية مشابهة.

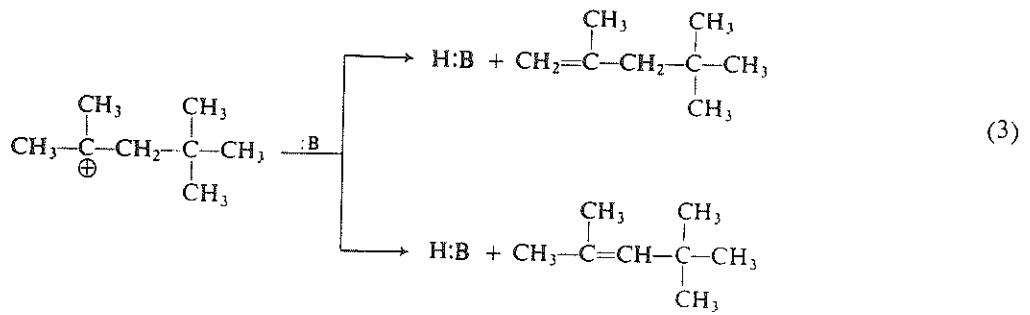
لنر هل بإمكاننا استنباط آلية مقبولة لهذه الديمرية. هنالك عدد كبير جداً من الأوكينات المتماكية، فإذا قادتنا آليتنا إلى اثنين فقط من المماكيات المتشكلة، فهذا بنفسه يقدم دعماً كبيراً للآلية. وبما أن التفاعل يحفز بالحمض، دعنا نكتب كخطوة (1) إضافة أيون الهيدروجين إلى إيزو البوتيلين لتكوين الكربوكاتيون، وطبعاً، سيكون الكاتيون الثاني، هو الأيون المفضل.



يقوم الكربوكاتيون بالتفاعلات التي توفر الإلكترونات التي تلزم لإكمال الثمانية في ذرة الكربون المشحونة إيجاباً. تعد الرابطة المزدوجة كربون - كربون مصدراً ممتازاً للإلكترونات، ويمكن أن تساعد الكربوكاتيون الذي يبحث عن الإلكترونات. لنكتب، بعدئذ، كخطوة (2) إضافة كاتيون البوتيل الثالثي إلى إيزو البوتيلين، ومن جديد يكون توجيهه الإضافة بحيث يحصل على الكاتيون الثالثي الأكثر استقراراً.



تؤدي الخطوة (2) إلى اتحاد جزئيين من إيزو البوتيلين الأمر الذي هو بالطبع ضروري لتفسير المنتجات. ماذا يحتمل أن يفعل هذا الكربوكاتيون الجديد؟ قد نتوقع إمكانية أن يضاف إلى جزيء، ولكن ألكن آخر مؤدياً إلى جزيء أكبر. هذا ما يحدث فعلاً في شروط معينة، على كل حال، وفي الشروط الحالية، نعلم أن التفاعل يتوقف عند المركبات التي تحوي ثمانية ذرات كربون، وتكون هذه المركبات ألكينات. من الواضح، أن الكربوكاتيون يقوم بتفاعل مألوف لدينا، وهو فقدان أيون الهيدروجين (الخطوة 3). ونظراً لإمكانية فقدان الهيدروجين من كربون موجود عند أحد طرفي الكربون المشحون إيجاباً، فإنه يمكن تشكيل منتجين:



لقد وجدنا أن المنتجات المتوقعة اعتماداً على آليتنا هي تماماً نفسها التي حصلنا عليها فعلاً. إن حقيقة أن باستطاعتنا جعل هذا التوقع قائماً على أساس الخواص الجوهرية للكربوكاتيونات كما نفهمها تعدّ طبعاً دعماً قوياً لنظرية الكربوكاتيونات كلها.

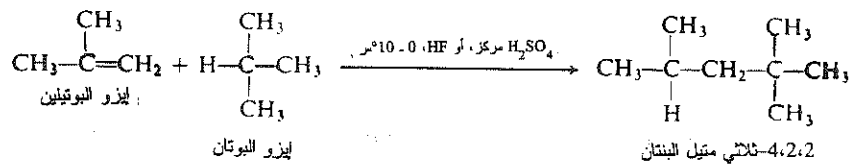
مما رأيناه هنا، يمكننا إضافة تفاعل آخر إلى قائمتنا الواردة في الفقرة 21.8. إذ يمكن للكربوكاتيون:

(د) أن يضاف إلى الألكن ليشكل كربوكاتيوناً أكبر.

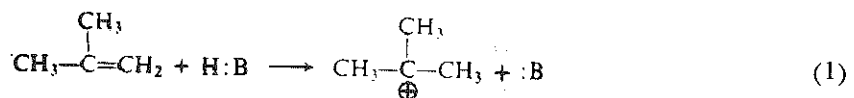
لقد درسنا الديمةرة، ليس فقط لأهميتها الكبيرة في الاصطناع - يصنع إيزو الأوكتان بطريقة جديدة ورخيصة - ولكن لنبين أيضاً ما تكشف عنه بشأن الكربوكاتيونات والألكانات. يعد ارتباط الكربوكاتيونات (أو الأنواع الشبيهة بالكربوكاتيونات) إلى منظومة الالكترونات π - نوعاً من التفاعلات الجوهرية التي يمكن أن تصادف في كل من الكيمياء العضوية العادية (الفقرة 8.16) - وفي شكل معدل - في علم نشوء الحياة، أي في تسلسل التفاعلات التي يتشكل وفقها مركب ما في المنظومات الحية، النبات أو الحيوان (الفقرة 11.33، المسألة 8.33).

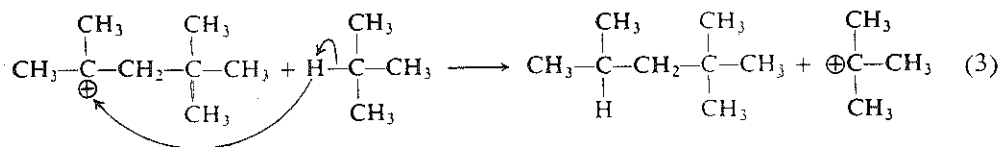
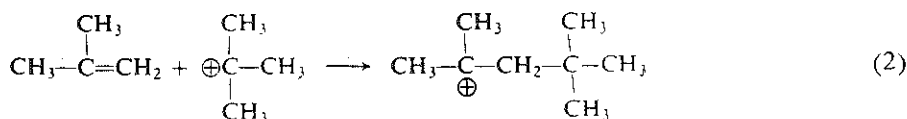
16.9 إضافة الألكانات. الألكلة. Addition of alkanes. Alkylation

دعنا نلحظ الآن إلى الطريقة الصناعية التي تستخدم اليوم لصنع كميات كبيرة من 2،2،4-ثلاثي ميثيل البنتان (إيزو الأوكتان) الذي يستهلك بوصفه غازوليناً عالي الاختبار (الفقرة 30.3) وبالقيام بذلك سوف نعرف أكثر عن الخواص الجوهرية للكربوكاتيونات وشيئاً ما مفاجئاً عن الألكانات. عند السماح لإيزو البوتيلين وإيزو البوتان بالتفاعل بوجود حفاز حمضي، يتشكل 2،2،4-ثلاثي ميثيل البنتان. هذا التفاعل، في الحقيقة، إضافة ألكان إلى ألكن.



تعتمد الآلية العامة المقبولة في هذه الألكلة على دراسة تفاعلات كثيرة ذات صلة، وتتضمن في الخطوة (3) تفاعلاً للكربوكاتيونات لم نصادفه أبداً.





ثم (2)، (2)، (3)، (2)، (3)، ... إلخ.

تكون الخطوتان الأولتان متماثلتين مع خطوتي تفاعل الديمرة. أما في الخطوة (3) فيجرد الكربوكاتيون ذرة هيدروجين مع شفعها من الالكترونات (في الأصل هيدريد) من جزيء الألكان. يعطي تحرير أيون الهيدريد هذا ألكاناً ثماني ذرات الكربون، وكربوكاتيوناً جديداً يسمح باستمرار السلسلة. وكما نتوقع فإن التحرير يحدث بطريقة ينتج منها كاتيون ثالثي-البوتيل عوضاً عن كاتيون إيزو-البوتيل الأقل استقراراً (°1).

وهذه ليست أول مرة نواجه فيها انتقال أيون هيدريد إلى كربون معوز للالكترونات، لقد رأينا الأمر نفسه في الانزياحات 1-2، المرافقة لإعادات ترتيب الكربوكاتيونات (الفقرة 22.5). لقد كان الانتقال عندئذ داخلية جزيئياً (ضمن الجزيء)، أما هنا فالانتقال بين جزيئي (بين الجزيئات). يظهر لنا هذا التفاعل القوة الحمضية التي يملكها الكربوكاتيون. وبنفس الوقت يوضح شيئاً ما كنا قد لمحنا إليه سابقاً (الفقرة 18.3) وهو أن حمولية الألكانات أمر مبالغ فيه جداً. فعند وجود كاشف ذي حموضة قوية إلى حد كافٍ يتفاعل الألكن بسهولة وبطريقة تغايرية أيضاً.

لنقدم الآن قائمة حديثة بتفاعلات الكربوكاتيون. يمكن للكربوكاتيون أن:

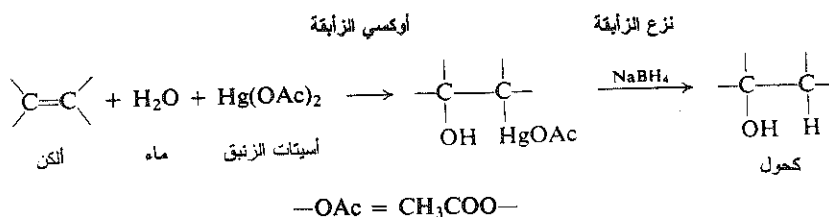
- يتفاعل مع أيون سالب أو أي جزيء أساسي آخر.
- يعيد ترتيبه إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً.
- يحذف بروتوناً ليشكل الألكن.
- يضاف إلى الألكن ليشكل كربوكاتيوناً أكبر.
- يجرد أيون هيدريد من الألكان.

وبالتالي، يمكن أن يقوم الكربوكاتيون المتشكل من (ب) أو (د) بأي من التفاعلات المذكورة.

وكما رأينا تكون لكل تفاعلات الكربوكاتيون نهاية مشتركة هي تقديم شفع من الالكترونات لإتمام الثمانية للكربون المشحون إيجاباً.

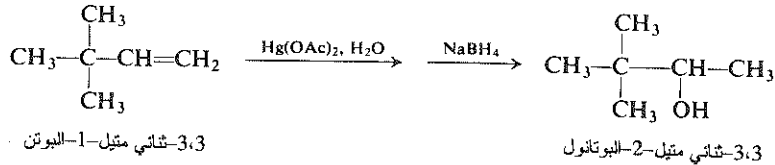
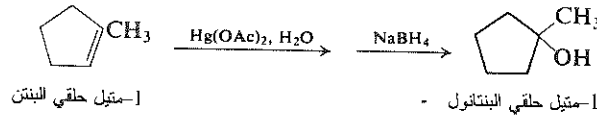
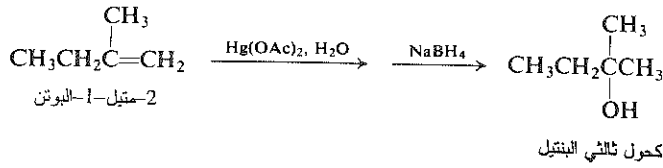
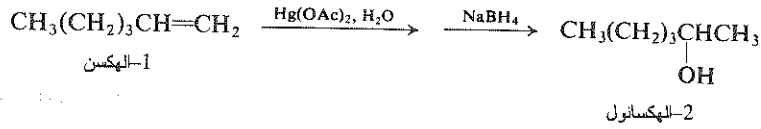
17.9 أوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة Oxymercuration-demercuration

تفاعل الألكانات مع أسيتات الزئبق بوجود الماء لتعطي مركبات الهيدروكسي الزئبقية والتي تعطي بالإرجاع الكحولات.

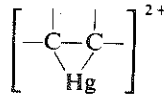


تتضمن المرحلة الأولى من أوكسي الزأبقة إضافة -OH و -HgOAc إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون. بعدئذ في نزع الزأبقة تستبدل H بـ -HgOAc. يكافئ تسلسل التفاعل تفاعل إماهة الألكينات، ولكنه أكثر استخداماً من الإماهة المباشرة.

تكون مرحلتا عملية أوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة سريعتين وملائمتين، وتحدثان في شروط معتدلة، وتعطيان منتجاً ممتازاً - أحياناً أكثر من 90% -. يضاف الألكن في درجة حرارة الغرفة إلى محلول مائي من أسيتات الزئبق ممدد بالمذيب رباعي هيدروفران. يتم التفاعل عادة خلال دقائق، ولا تفصل المركبات العضوية الزئبقية، ولكن ترجع ببساطة وهي على حالها بواسطة بور هيدريد الصوديوم NaBH_4 (ويستعاد الزئبق بشكل كرة من معدن الزئبق). تكون أوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة ذات انتقائية جهوية عالية، وتعطي الكحولات الموافقة لإضافة ماركونيكوف للماء إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون. فمثلاً:



تتضمن أوكسي الزأبقة إضافة الكتروليفية إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون، حيث يقوم أيون الزئبق بفعل الالكتروليفيل. إن غياب إعادة الترتيب دليل على عدم قيام الكربوكاتيون المفتوح بدور مركب متوسط. وعوضاً عن ذلك، اقترح تشكل أيون زئبقونيوم حلقي، يشبه أيوني البرومونيوم والكلورونيوم المصادفين في إضافة الهالوجينات.



وفي العام 1971 قدم أولاه Olah دليلاً طيفياً لتحضير محاليل مستقرة من أيونات الزئبقونيوم كشف منذ ذلك الحين وجودها في الطور الغازي.

يهاجم أيون الزئبقونيوم من قبل المذيب النوكليوفيلي - الماء في هذه الحالة - حاصلين بذلك على منتج الإضافة.

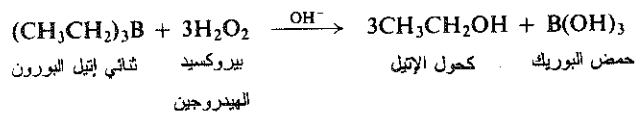
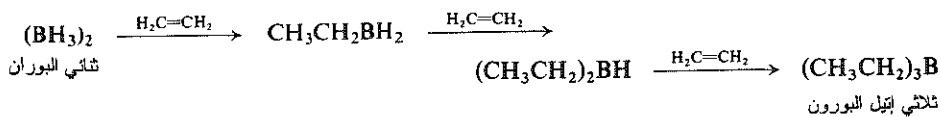
وكما في تشكل الهالوهيدرين، فإن توجيه ماركوفنيكوف هو تماماً كما نتوقع في حال كان المركب المتوسط كربوكاتيوناً مفتوحاً، وكانت إضافة أيون الزئبق تحدث بطريقة مناسبة لتشكيل كربوكاتيون أكثر استقراراً. سوف نعود إلى هذه النقطة في الفقرة 24.13.

يمكن أن تحدث إعادة ترتيب ولكنها ليست شائعة. يبين التفاعل 3،3-ثنائي ميثيل-1-البوتن الموضح أعلاه غياب إعادة الترتيب التي تتصف بها الكربوكاتيونات عندما تكون مركبات متوسطة. تجري الرابطة في مذيبات مختلفة لتعطي منتجات أخرى غير الكحولات، ويرجع استخدام الرابطة في المذيبات عموماً كوسيلة اصطناع عامة بشكل كبير إلى براون.

مسألة 9.9 توقع منتج تفاعل البروبيلين مع أسيتات الزئبق في محلول الميثانول، متبوعاً بالإرجاع بـ NaBH_4 ، (ب) يعد هذا مثلاً على طريقة مهمة في اصطناع صف كامل من المركبات. ما هي هذه المركبات؟ (ج) ما هي محاسن هذه الطريقة التي تتميز بها عن الطريقة البديلة التي تعلمتها سابقاً؟

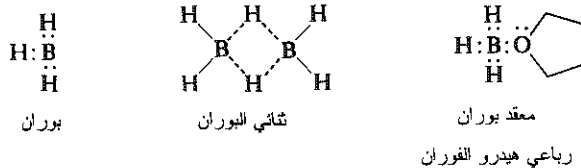
18.9 البوررة الهيدروجينية - الأكسدة Hydroboration-oxidation

تعاني الألكينات مع الكاشف، ثنائي البوران $(\text{BH}_3)_2$ ، تفاعل بوررة هيدروجينية لتعطي بورانات الألكيل R_3B ، والتي تعطي بأكسديتها الكحولات. فمثلاً:

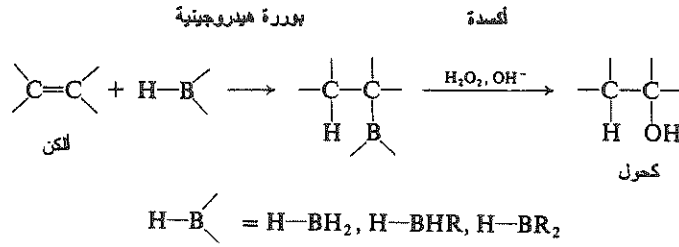


إن طريقة التفاعل بسيطة مريحة، والمردود عالٍ جداً وكما سنرى فإنه من الصعب الحصول على هذه المنتجات من الألكينات بأي طريق أخرى.

يعد ثنائي البوران ديمر المركب الافتراضي لـ BH_3 (البوران) في التفاعلات التي تهمننا، ويفعل إلى حد بعيد فعل BH_3 . وبالتأكيد، يوجد الكاشف في رباعي هيدرو الفوران (وهو أحد المذيبات المستخدمة في البوررة الهيدروجينية) بهيئة مونومر وعلى شكل معقد حمض - أساس مع المذيب.



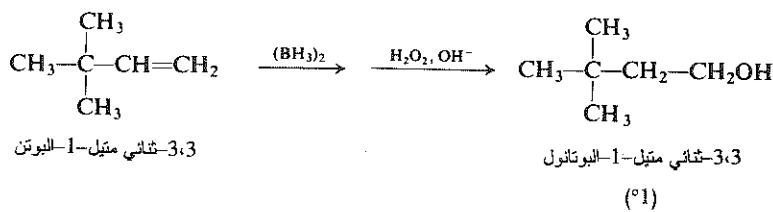
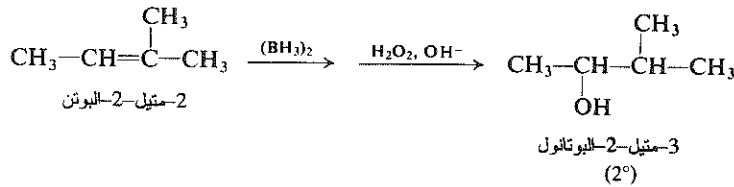
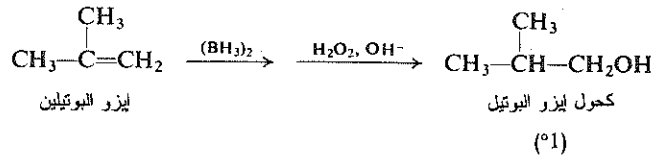
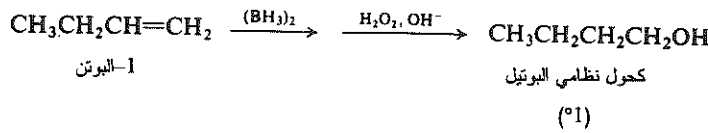
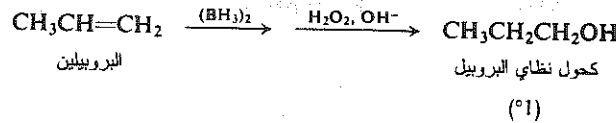
تتضمن البوررة الهيدروجينية إضافة BH_3 (أو في مراحل لاحقة BH_2R و BHR_2) إلى الرابطة المزدوجة، بحيث يصبح الهيدروجين مرتبطاً إلى كربون واحد من الرابطة المزدوجة، والبور إلى الآخر. وبعدها، قد يخضع بوران الألكيل إلى عملية أكسدة ويستبدل فيها بالبور زمرة OH - وفق آلية سوف نصادفها في الفقرة (5.24).



وهكذا تسمح البوررة الهيدروجينية - الأكسدة التي قد تحدث وفق مرحلتين، في الواقع، بإضافة العناصر H-OH إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون. وتجري التفاعلات في إيتير مثل رباعي هيدروفوران أو «ثنائي كليم» (ثنائي إيتيلين غليكول مثيل إيتير $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$). إن ثنائي البوران متوافر تجارياً في محلول من رباعي هيدرو الفوران. لا تفصل بورونات الألكيل بل تعالج ببساطة في مكانها مع بيروكسيد الهيدروجين في وسط قلوي.

19.9 توجيه البوررة الهيدروجينية Orientation of hydroboration

تحول البوررة الهيدروجينية - الأكسدة الألكينات إلى كحولات. وتكون الإضافة عالية الانتقائية الجهوية، ولكن المنتج المفصل يكون هنا معاكساً تماماً للمتشكل بالأوكسي زأبقة - نزع الزأبقة أو بالإماهة المباشرة المحفزة بالحمض. فمثلاً:



تعطي عملية البوررة الهيدروجينية - الأكسدة منتجات موافقة إلى عكس ماركونيكوف في إضافة الماء إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون.

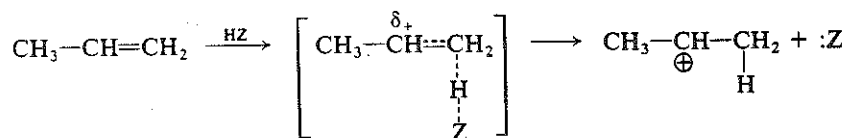
يوضح التفاعل 3،3-ثنائي متيل-1-بوتن ميزة خاصة للطريقة. لا تحدث إعادة ترتيب في البوررة الهيدروجينية - ومن الواضح أن ذلك يعود إلى أن الكربوكاتيون ليس مركباً متوسطاً - وبالتالي يمكن أن تستخدم هذه الطريقة بدون التعقيدات التي غالباً ما ترافق تفاعلات الإضافة الأخرى. وعن طريق مجموعة الميزات - التوجيه والحرية من إعادات الترتيب، وكما سنرى (المسألة 11 من مسائل نهاية الفصل 13) الكيمياء الفراغية - تكتسب البوررة الهيدروجينية - الأكسدة أهميتها الكبيرة في الاصطناع الكيميائي، فهي تعطي مجموعة من الكحوليات لا يمكن الحصول عليها من الألكينات بطرائق أخرى، هذه الكحوليات (الفقرة 17.18) توفر مساراً ملائماً يؤدي إلى الحصول على أفراد العديد من الطوائف الكيميائية الموافقة.

يمكن أن تلقي نظرة خاطفة سريعة على إحدى التطبيقات الكثيرة للبوررة الهيدروجينية في الاصطناع العضوي والذي اكتشفه براون (جامعة برودو)، عموماً وعلى الرغم من أن السيد البروفيسور براون كان يعد كيميائياً عضوياً لامعاً، إلا أنه كان قد تلقى تدريبه في الأصل ليكون كيميائياً لعضوياً في مختبر شليسنغر (في جامعة شيكاغو). لقد صنع في مخبره - عند بحثه عن مركبات اليورانيوم الطائرة خلال الحرب العالمية الثانية - هيدريد الليثيوم والألمنيوم وبورو هيدريد الصوديوم لأول مرة (الفقرة 9.18) وكان براون أول من لاحظ خواصها الإرجاعية، ومن هنا نشأ أول اهتمامه في البورهدرات والذي قاده إلى الذروة لنيل جائزة نوبل في العام 1979.

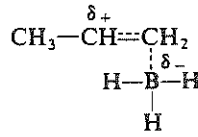
20.9 آلية البوررة الهيدروجينية Mechanism of hydroboration

تكمن أكثر المنافع للبوررة الهيدروجينية - الأكسدة في التوجيه «غير الاعتيادي» للإماهة. تأخذ OH- الموقع المحتمل من قبل البور في المركب المتوسط بوران الألكيل، ومن ثم يعكس المنتج النهائي توجيه خطوة البوررة الهيدروجينية. ولكن هل هذا التوجيه «غير اعتيادي» بالفعل؟

يبدو التوجيه غير اعتيادي لأن الهيدروجين يضاف إلى الرابطة المزدوجة في النهاية المعاكسة للإضافة النوكليوفيلية العادية. ولكن الفكرة الجوهرية في الإضافة النوكليوفيلية هي أن الجزء النوكليوفيلي من الكاشف - الجزء الحمضي - يقوم بارتباطه باستخدام الإلكترونات π ، بطريقة يكون فيها الكربون الذي هو جزء من الإلكترونات π هو الأكثر قدرة على مقاومة ذلك التحريد. فمثلاً، في إضافة HZ إلى البروبيلين، يربط البروتون نفسه إلى C-1، وتنشأ وفق تلك الطريقة شحنة موجبة على C-2 يمكنها أن تتشتت بزمرة المتيل، ويتشكل كربوكاتيون ثانوي عوضاً عن الأولي.



الآن، ما هو مركز الحموضة في BH_3 ؟ من الواضح أن البور يحوي ستة إلكترونات فقط. وليس من المستغرب إطلاقاً أن يشد البور الإلكترونات π في الرابطة المزدوجة ويبدأ بربط نفسه إلى الكربون. وبفعله هذا يربط نفسه بطريقة يمكن بها أن تنشأ شحنة موجبة على الكربون الأكثر قدرة على توطينها، وبالتالي:



ولكن وعلى خلاف الإضافة الالكتروفيلية العادية، فإن التفاعل لا يسير باتجاه إعطاء كربوكاتيون. وعند الاقتراب من الحالة الانتقالية، فإن الكربون الذي يفقد الالكترونات يصبح ذا حموضة متزايدة، ويكون البور الفقير بالالكترونات حمضاً وكذلك يكون أيضاً الكربون الفقير بالالكترونات. وعلى مسافة ليست بعيدة هناك هيدروجين يرتبط إلى البور بشفع من الالكترونات. يبدأ الكربون بأخذ ذلك الهيدروجين مع شفع من الالكترونات. ويربح البور الالكترونات π يصبح أكثر استعداداً لتحرير ذلك الهيدروجين. يضاف كل من البور والهيدروجين إلى كربون الرابطة المزدوجة في نفس الحالة الانتقالية.



وبالنظر إلى الطبيعة الأساسية للألكنات والطبيعة الحمضية لـ BH_3 ، فإن القوة المحركة الرئيسة للتفاعل تكون تقريباً ومن دون ريب هي ارتباط البور إلى الكربون. ففي الحالة الانتقالية يسير ارتباط البور إلى C-1 إلى مدى أكبر من ارتباط الهيدروجين إلى C-2. وهكذا فإن فقدان الالكترونات π من قبل C-2 إلى الرابطة C(1)-B يزيد من ربحه للالكترونات من الهيدروجين، وبالتالي فإن C-2، أي الكربون الذي يمكن أن يوطن الشحنة بصورة أفضل يصبح موجباً.

لقد افترض استناداً إلى الأسس النظرية (الفصل 28) أن الخطوة التي وصفناها سابقاً يجب أن تلي الخطوة الابتدائية التي يربط فيها البور نفسه إلى كل من ذرتي الكربون، أو ربما إلى الالكترونات π .

وهكذا فإن توجيه الإضافة في البورة الهيدروجينية يتحكم به بنفس الطريقة الواردة في الإضافة الالكتروفيلية ذات الخطوات. يصبح الهيدروجين مرتبطاً إلى النهايتين المتعاكستين من الرابطة المزدوجة في التفاعلين لأنه يضاف بدون الكترونات في إحدى الحالتين (بروتون، حمض) أو بالالكترونات في الحالة الأخرى (أيون الهيدريد، الأساس).

بسبب معالجة لوري - برونستد للحموض والأسس، فإننا نميل إلى التفكير على الأغلب في الصفة البروتونية للهيدروجين. في الواقع، إنها صفة الهيدريدية والتي تكون أكثر واقعية بكثير. فمثلاً يملك هيدريد الليثيوم شبكة بلورية أيونية مؤلفة من Li^+ و H^- . وبخلاف ذلك لم يصادف أي بروتون أعزل غير مذاب من قبل الكيميائيين العضويين.

إننا على دراية مسبقة بالانتقال السهل للهيدريد من كربون إلى كربون آخر ضمن الجزيء الواحد (ينزاح الهيدريد في إعادة الترتيب) وبين الجزيئات (التحريكات بواسطة الكربوكاتيون، الفقرة 16.9). سنصادف فيما بعد مجموعة من الكواشف المرجعة الملقطة للنظر والمتعددة الأغراض (الهيدريدات، مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH_4 ، وبور هيدريد الصوديوم NaBH_4) تقوم بفعالها عن طريق نقل أيون الهيدريد إلى الجزيئات العضوية.

يتأثر توجيه البورة الهيدروجينية ليس فقط بعامل القطبية الذي شرحناه آنفاً، ولكن أيضاً بعامل فراغي، يرتبط جزء

البور من الكاشف (ليس فقط BH_2^- ، ولكن أيضاً BHR^- و BR_2^- الأكبر) بسهولة أكبر إلى الكربون الأقل ازدحاماً في الرابطة المزدوجة. ونظراً لأن ذلك يقود إلى نفس التوجيه الذي يقود إليه العامل القطبي لوحده، فإنه ليس من السهل أن نقرر أي عامل هو المسيطر. ولكن يمكننا أن نتوقع ما يلي: كلما كبر حجم المتبادلات على الألكانات أصبح العامل القطبي أكثر أهمية.

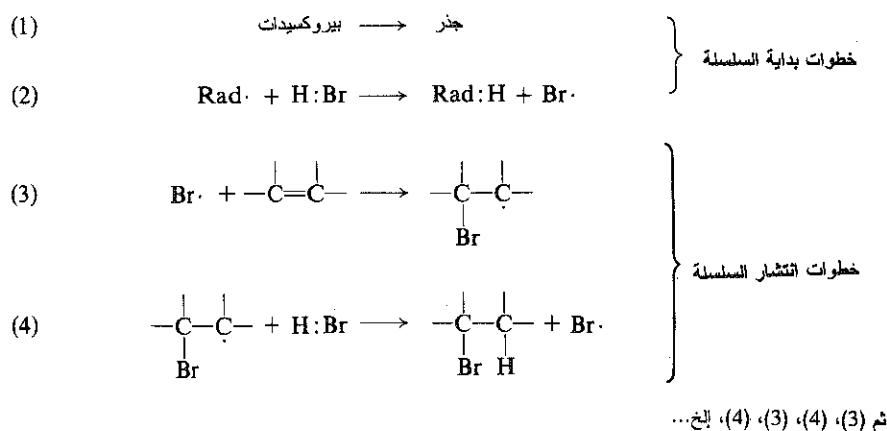
21.9 إضافة الجذر الحر. آلية الإضافة HBr المبادرة بالبيريوكسيد

Free-radical addition. Mechanism of the peroxide-initiated addition of HBr

عند غياب البيروكسيدات، يضاف بروميد الهيدروجين إلى الألكانات بما يتوافق مع قاعدة ماركوفنيكوف، وعند وجود البيروكسيد فإن اتجاه الإضافة يكون معاكساً تماماً (انظر الفقرة 6.9).

لتفسير تأثير البيروكسيد هذا، اقترح كراشيك ومايو أن الإضافة تحدث وفق آليتين مختلفتين تماماً، إضافة ماركوفنيكوف بالآلية الالكتروفيلية التي ناقشناها سابقاً، وإضافة عكس ماركوفنيكوف بالآلية الجذر الحر. تبدأ البيروكسيدات تفاعل الجذر الحر وفي غيابها (أو عند إضافة المثبطات، الفقرة 14.2) فإن الإضافة تتبع المسار الالكتروفيلي المعتاد.

يكون لب الآلية هو أن الهيدروجين والبروم يضافان إلى الرابطة المزدوجة بشكل متساوٍ وليس بشكل متغاير، ويكون المركب المتوسط جذراً حراً وليس كربوكاتيوناً. وهذا التفاعل مثل تفاعل هلجنة الألكانات، تفاعل متسلسل يتضمن هذه المرة إضافة عوضاً عن الاستبدال.



يعطي تفكك البيروكسيد (الخطوة 1) جذوراً حرة وفق تفاعل مألوف لدينا. لذلك فالجذر الحر المتشكل ليستولي على هيدروجين بروميد الهيدروجين (الخطوة 2) ليشكل ذرة بروم. يربط هذا البروم نفسه (في الخطوة 3) إلى أحد كربوني الرابطة المزدوجة، ويستخدم بفعله هذا الكترونه المفرد، وليس أحد الالكترونات π . ويبقى الكربون الآخر بالكترون مفرد وبذلك يتحول الألكن إلى جذر حر.



يشبه هذا الجذر الحر، الجذر الحر المتولد في البدء من البيروكسيد حيث يجرّد هيدروجيناً من بروميد الهيدروجين (الخطوة 4). تتم الإضافة الآن، وتولد ذرة بروم جديدة لكي تحقق استمرار السلسلة. وكما في هلجنة الألكانات يحدث في كثير من الأحيان اتحاد جسيم فعال مع آخر أو يستولي عليه جدار وعاء التفاعل، فتتوقف عندئذ السلسلة عن النمو.

إن هذه الآلية تدعمها الحقائق جيداً. تشير بقوة حقيقة أن جزيئات قليلة جداً من البيروكسيد يمكن أن تغير توجيه إضافة العديد من جزيئات بروميد الهيدروجين إلى أن التفاعل يجب أن يكون متسلسلاً. وكذلك تدل على هذا حقيقة أن جزيئات قليلة جداً من المثبطات يمكنها أن توقف هذا التغير في التوجيه. وليس من المستغرب أن نجد أن نفس هذه المركبات هي مثبطات فعالة لكثير من التفاعلات المتسلسلة الأخرى. وعلى الرغم من أن الطراز الحقيقي لفعالها غير مفهوم، ولكن يبدو من الواضح أنها تكسر السلسلة ربما عن نتيجة تكوينها جذوراً غير فعالة.

يجب ألا نخلط بين تأثير البيروكسيدات التي تشكل بفعل الأكسجين مع تأثيرات الأكسجين نفسه. فالبيروكسيدات تبادر تفاعلات الجذر الحر، في حين أن الأكسجين يبط تفاعلات الجذر الحر (الفقرة 14.2).

تتضمن الآلية إضافة ذرة بروم إلى الرابطة المزدوجة، ولذلك تكون مدعومة بحقيقة أن إضافة ضد ماركوفنيكوف لا يسببها فقط وجود البيروكسيدات ولكن أيضاً التشعيع بضوء ذي طول موجة يستطيع تفكيك بروميد الهيدروجين إلى ذرات هيدروجين وبروم.

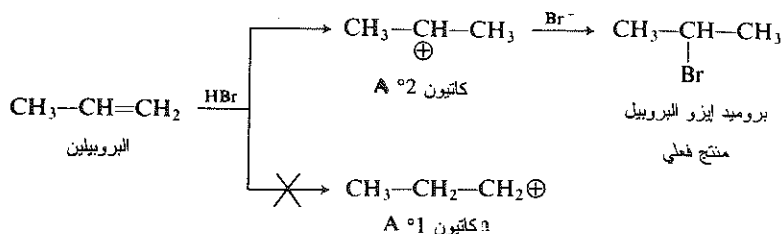
درست الإضافة المحفزة بالضوء إلى عدة ألكانات بمطيفية الطنين السبني الإلكتروني (ESR)، والتي لا يمكنها كشف وجود الجذور الحرة في تراكيز منخفضة وحسب، ولكنها تمدنا أيضاً بمعلومات تتعلق بالبنية (الفقرة 23.17). أظهرت دراسة الجذور الحرة أنها موجودة بتراكيز وفيرة متوافقة بذلك مع الآلية.

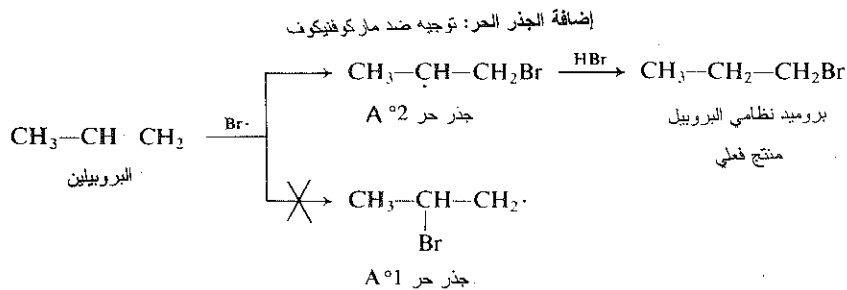
22.9 توجيه إضافة الجذر الحر Orientation of free-radical addition

الآن، كيف نستطيع أن نثبت حقيقة أن إضافة الجذر الحر لبروميد الهيدروجين تحدث بنفس توجيه الإضافة الالكتروفيلية؟ دعنا نقارن بين هذين النوعين من الإضافة إلى البروبيلين.

تعطي الإضافة الالكتروفيلية بروميد إيزو البروبيل، لأن كاتيون إيزو البروبيل يتشكل أسرع من الكاتيون نظامي البروبيل. هذا ما بيناه سابقاً، يكون كاتيون إيزو البروبيل الكاتيون الأكثر استقراراً. كما أن نفس العوامل التي تجعله مستقراً تجعل الحالة الانتقالية التي تقود إلى تشكيله مستقرة (الفقرة 11.9).

الإضافة الالكتروفيلية: توجيه ماركوفنيكوف





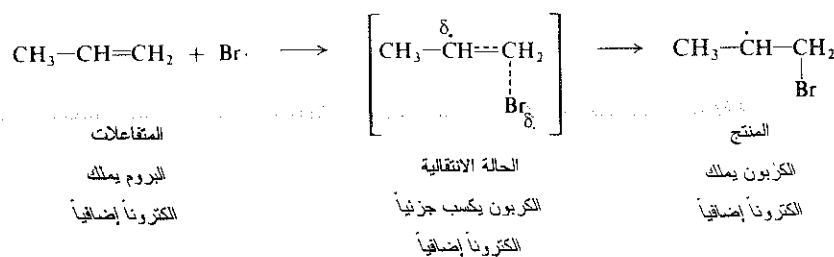
تعطي إضافة الجذر الحر مركب بروميد نظامي البروبيل لأن الجذر الثانوي يتشكل أسرع من الأولي. الآن، لماذا يحدث ذلك؟ تدل دراسة إضافة عدد من الجذور الحرة المختلفة إلى عدد من الألكينات المختلفة على أن ذلك يتضمن ثلاثة عوامل:

(أ) استقرار الجذر الحر المتشكل.

(ب) العوامل القطبية.

(ج) العوامل الفراغية

دعنا ننظر إلى كل عامل منها، مستخدمين إضافة الجذر الحر لـ HBr مثالاً. وكما تفعل دائماً عند مناقشة السرعة النسبية، يجب علينا أن ندرس الحالة الانتقالية للتفاعل، ونرى كيف يمكن أن يتأثر استقرارها بكل عامل من هذه العوامل. دعنا نبدأ باستقرار الجذر الحر المتشكل. إن هذا العامل مألوف لنا سابقاً (الفقرة 26.3). تتشكل في الحالة الانتقالية رابطة بين البروم وأحد الكربونين بصورة جزئية. وتتكسر الرابطة π جزئياً ويكتسب الكربون الآخر جزئياً الإلكترون المفرد الذي سوف يحمله في الجذر الحر المتوسط.

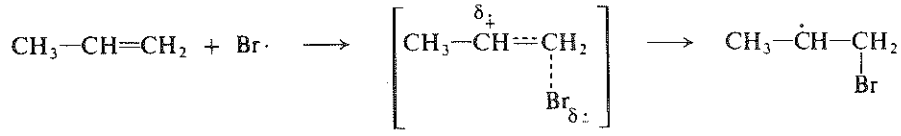


تمتلك الزمرة العضوية، وإلى درجة ما، خاصية الجذر الحر الذي تنتهي إليه. وتكون العوامل التي تجعل الجذر الحر مستقراً نفسها التي تجعل الجذر الحر الابتدائي في الحالة الانتقالية مستقراً. وبالتالي، في مثالنا، يكون تشكل الجذر الحر الثانوي أسرع من تشكل الأولي لأنه أكثر استقراراً. عندئذ، يكون في هذا أحد التفسيرات التي توضح بشكل جلي أن سرعة التفاعل تعتمد على خاصيات الجذر الحر في الحالة الانتقالية.

بينت ملاحظات كثيرة جداً في مجالات أخرى من كيمياء الجذور الحرة بشكل جلي أن تفاعلات الجذور الحرة يمكن أن تتأثر - وفي بعض الأحيان تكون محكومة - بالعوامل القطبية. وعلى الرغم من أن الجذور الحرة تكون معتدلة، إلا أن لديها ميلاً معيناً لربح أو فقدان الإلكترونات، وبالتالي تشترك في الخاصية مع الكواشف الألكتروفيلية أو النوكليوفيلية. وقد تكون تفاعلات الحالات الانتقالية قطبية، حيث يكتسب جزء الجذر الحر شحنة سالبة

أو موجبة جزئية على حساب الركيبة.

الآن وبسبب كهرسليتها، نتوقع أن تكون ذرة البروم الكتروفيلية. وفي الحالة الانتقالية، يتمسك البروم بأكثر من نصيبه من الالكترونات على حساب الألكن. وبالتالي تكون الحالة الانتقالية قطبية، ولا يكون لجزء الركيبة خاصية الجذر الحر فقط، بل أيضاً خاصية الكربوكاتيون.



الحالة الانتقالية

البروم يملك شحنة سالبة؟

الكربون يملك شحنة موجبة

يعتمد استقرار الحالة الانتقالية، وأيضاً سرعة التفاعل، على قدرة الركيبة ليس فقط على احتواء الالكترون المفرد، ولكن أيضاً على احتواء الشحنة الموجبة الجزئية.

وهكذا فإن العامل القطبي سوف يفضل التوجيه الذي يضع شحنة على الكربون الأقدر على احتوائها، في مثالنا، تكون إضافة Br إلى C-1 مفضلة، بسبب ظهور الشحنة الموجبة على C-2 بدلاً من C-1، ولأن خاصية الكربوكاتيون الثانوي أكثر استقراراً من الأولي.

وأخيراً، هنالك العامل الفراغي، تكون إضافة الجذر الحر إلى الكربون الطرفي C-1 أقل إعاقة من الإضافة إلى C-2، وتكون الحالة الانتقالية أقل ازدحاماً (قارن الفقرة 14.5) وبالتالي أكثر استقراراً.

في التفاعل الخاص الذي ندرسه هنا، أي إضافة الجذر الحر لبروميد الهيدروجين، من المتوقع أن تفضل العوامل الثلاثة تشكل نفس المركبات المتوسطة، وبالتالي تسبب نفس التوجيه، ويكون السؤال: ما هي الأهمية النسبية لكل عامل؟ وأيها، إن وجد، يكون العامل المسيطر؟

إن هذا سؤال تصعب الإجابة عنه. لا يوجد سوى القليل من الشك بشأن وجود كل من هذه العوامل. وبشأن سيطرة عامل منها في جملة معينة. من الواضح أن إضافة الجذر الحر إلى الديينات المترافقة (المسألة 18.11) والستيرين (الفقرة 21.16) يسيطر عليها استقرار الجذر المتشكل. ومن المحتمل جداً أن يكون توجيه الإضافة لجذور ضخمة مثل CBr_3 محكوماً بالعوامل الفراغية. وإن إضافة جذور الكتروفيلية قوية مثل CF_3 محكومة بالتأثيرات القطبية الواضحة، وخصوصاً إذا كان الألكن يحتوي أيضاً على متبادلات ذات سحب الكتروني قوي ومتبادلات ذات ميول لمنح الالكترونات.

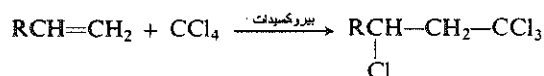
ولكن كل مثال من هذه الأمثلة هو حالة متطرفة: تشكل جذر مستقر جداً، الكاشف هو جذر ضخم جداً أو جذر عالي الالكتروفيلية. ماذا نخبّرنا ذلك عن إضافة ذرة البروم - فقط لالكتروفيل معتدل وغير ضخم جداً - إلى ألكن بسيط، مع تشكل جذر ثانوي معتدل الاستقرار؟ لا نخبّرنا إلا ربما بأن كل العوامل الثلاثة يمكن أن تكون فعالة معاً.

يتعين التوجيه في كل من الإضافة الالكتروفيلية والجذر الحر لبروميد الهيدروجين بالتشكل المفضل الأكثر استبدالاً سواء كانت كربوكاتيوناً أو جذراً حراً. وينعكس التوجيه ببساطة لأن الهيدروجين يضاف أولاً في التفاعل الالكتروفيلي ولأن البروم يضاف أولاً في تفاعل الجذر الحر.

23.9 إضافات الجذر الحر الأخرى Other free-radical additions

في السنوات التي تلت اكتشاف تأثير البيروكسيدات، وجدت عشرات الكواشف غير HBr (معظمها من قبل كراشيك) التي تضاف إلى الألكينات بوجود البيروكسيدات أو الضوء. وتكون مشابهة تماماً لآليات الجذر الحر المقبولة عموماً في مثل تلك التفاعلات أيضاً.

فمثلاً، من أجل إضافة رباعي كلوريد الكربون إلى الألكينات:



اقترحت الآلية التالية:

- (1) جذر \rightarrow بيروكسيد
- (2) جذر + $\text{Cl}:\text{CCl}_3 \rightarrow \text{Cl}:\text{جذر} + \cdot\text{CCl}_3$
- (3) $\cdot\text{CCl}_3 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{R}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$
- (4) $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3 + \text{Cl}:\text{CCl}_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{RCH}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} + \cdot\text{CCl}_3$

ثم (3)، (4)، (3)، (4)، ... الخ

في الفقرة التالية نصادف مثلاً آخر لإضافة الجذر الحر: البلمرة التي لعبت دوراً أساسياً في خلق عصر البلاستيك الحالي.

مسألة 10.9 بوجود آثار من البيروكسيد أو تحت تأثير ضوء الأشعة فوق البنفسجية يتفاعل 1-الأوكتن مع:

(أ) CHCl_3 ليشكل 1،1،1-ثلاثي كلورو النونان.

(ب) CHBr_3 ليشكل 1،1،1-ثلاثي برومو النونان

(ج) CBrCl_3 ليشكل 1،1،1-ثلاثي كلورو-3-برومو النونان

(د) $\text{H}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$ (حمض ثيو غليكوليك) ليعطي $n-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$

(هـ) الألدهيدات $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ ، ليعطي الكيتونات $n-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$.

بين كل الخطوات لآلية محتملة لهذه التفاعلات.

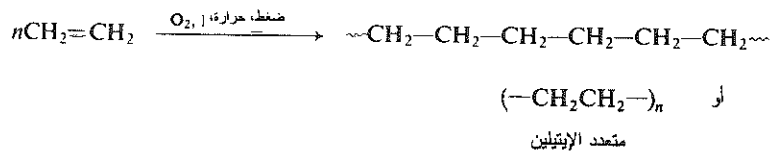
مسألة 11.9 عند إضافة CCl_4 إلى الألكينات، $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ، نحصل ليس فقط على $\text{RCHClCH}_2\text{CCl}_3$ ولكن أيضاً على $\text{RCHClCH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CCl}_3$ مستخدماً فقط أنواع التفاعلات التي صادفتها سابقاً، اقترح آلية لتشكيل

المنتج الثاني.

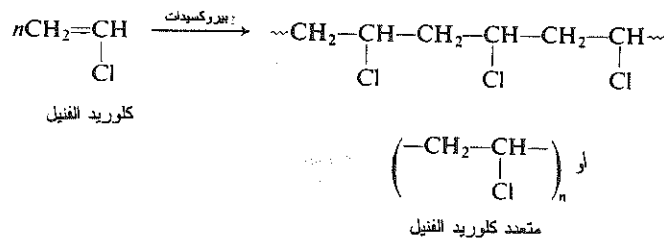
مسألة 12.9 في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة، يمكن أن تحفظ محلولاً من الكلور في رباعي كلوريد الإيتيلين مدة طويلة دون حدوث تفاعل، لكن، عند تعريض المحلول لضوء الأشعة فوق البنفسجية يستهلك الكلور بسرعة، مع تشكيل سداسي كلورو الإيتان، حيث تتشكل جزيئات عديدة من المنتج لكل فوتون من الضوء الممتص، يبطئ هذا التفاعل بشكل واضح عندما نقرقر الأكسجين في المحلول.
(أ) كيف تفسر عدم حدوث التفاعل في الظلام؟ (ب) أوضح كل خطوات الآلية المحتملة للتفاعل الكيميائي الضوئي. بين كيف تفسر هذه الآلية الحقائق، بما فيها تأثير الأكسجين.

24.9 بلمرة الجذر الحر للألكينات Free-radical polymerization of alkenes

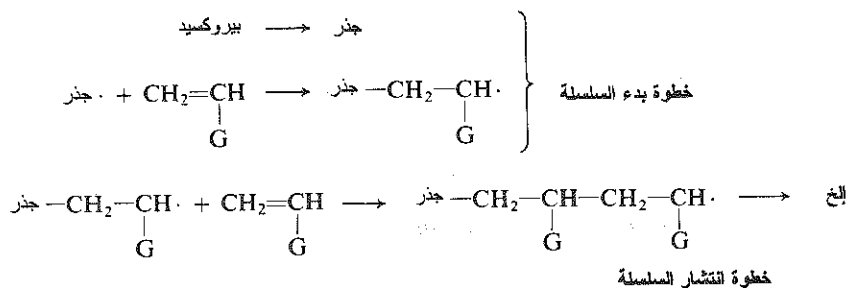
عندما يسخن الإيتيلين تحت ضغط مع الأكسجين، نحصل على مركب مرتفع الوزن الجزيئي (نحو 20000)، وهو ألكن ذو سلسلة طويلة جداً. يتألف هذا المركب من وحدات كثيرة من الإيتيلين، ولذلك يدعى متعدد الإيتيلين. وهو مألوف لنا كمادة بلاستيكية تستعمل في التغليف.



يعد تشكيل متعدد الإيتيلين مثلاً بسيطاً على عملية تدعى البلمرة، أي ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة معاً لتشكيل جزيئات كبيرة جداً. ويدعى المركب الذي يجمع هذه الجزيئات الكبيرة جداً البوليمر (من اليونانية بولي = كثير، ميروس = أجزاء). وتدعى المركبات البسيطة التي تصنع منها البوليمرات مونومرات (مونو = واحد).
تعطي بلمرة متبادلات الإيتيلين مركبات تحتوي بنيتها على سلسلة طويلة من متعدد الإيتيلين، ترتبط فيها المتبادلات عند مسافات منتظمة تقريباً. فمثلاً يعطي كلوريد الفينيل متعدد (كلوريد الفينيل) المستخدم في صنع أسطوانات الفونوغراف (الحاكي)، وفي الأنابيب البلاستيكية، والمعاطف المطرية عندما يلدن مع إسترات ذات نقاط غليان مرتفعة، وستائر الحمام، وفي طلي المعادن وأقمشة المفروشات.



يمكن أن ترتبط زمر أخرى كثيرة (مثل $-COOCH_3$ ، $-CH_3$ ، $-C_6H_5$) إلى كربوني الرابطة المزدوجة. وتبلمر متبادلات الإيتيلين بسهولة أكبر أو أقل، وتعطي بلاستيكاً مختلف الاستعمالات، وتختلف خواصها الفيزيائية على نحو واسع، ولكن عملية البلمرة وبنية البوليمر تبقى جوهرياً نفسها كما في الإيتيلين أو في كلوريد الفينيل. تتطلب البلمرة وجود كمية قليلة من مبادر، ومن بين هذه المبادرات الشائعة البيروكسيدات، التي يكون فعلها عن طريق تفككها لتشكيل جذر حر. يضاف هذا الجذر إلى جزيء الألكن، ويفعله ذلك، يحرق جذراً حرّاً آخر. يضاف هذا الجذر إلى جزيء ألكن آخر محرراً جذراً أكبر، يضاف بدوره إلى جزيء ألكن آخر، وهكذا. وفي آخر الأمر تتوقف السلسلة عن النمو بواسطة خطوات، مثل اتحاد جذرين، الأمر الذي يؤدي إلى استهلاك الجذور دون توليدها.



يعد هذا النوع من البلمرة، الذي يستهلك في كل خطوة جسيم فعال وينتج فيه جسيم آخر مشابه مثلاً على البلمرة بتفاعل متسلسل. سنصادف في الفصل 31 بلمرة بتفاعل متسلسل لا تحدث بطريقة الجذور الحرة، ولكن بطريقة الأيونات العضوية، أو ضمن الكرة التساندية لمعقدات المعادن الانتقالية. وسوف نصادف أيضاً البلمرة بتفاعل خطوي وتتضمن سلسلة من التفاعلات يكون كل منها مستقلاً جوهرياً عن الآخر.

مسألة 13.9 أعط بنية المونومر الأكثر احتمالاً لتشكيل كل من البوليمرات التالية:

(أ) الأورلون orlon (نوع من النايلون يستخدم في الخيوط والأقمشة) $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\sim$;

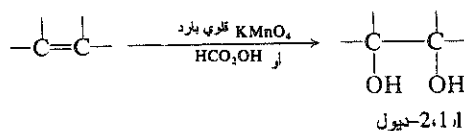
(ب) الساران saran (صفائح التغليف، أغطية المقاعد) $\sim\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\sim$;

(ج) التفلون teflon (مادة مقاومة كيميائياً) $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\sim$.

مسألة 14.9 هل يمكنك اقتراح سبب لماذا يجب أن تحدث البلمرة بطريقة (رأس إلى ذيل head to tail) التي تعطي بوليمراً ذا زمرة متناوبة بانتظام؟

25.9 الهيدروكسلة. تشكل الديولات -2،1 Hydroxylation. Formation of 1,2-diols

تحول بعض الكواشف المؤكسدة الألكينات إلى ديولات -2،1 أي كحولات ثنائية الهيدروكسي تحتوي على زمرتي -OH عند كربونين متجاورين (تعرف أيضاً بالجليكولات). يعادل التفاعل إضافة زمرتي هيدروكسيل إلى الرابطة المزدوجة.

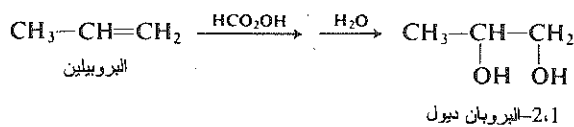
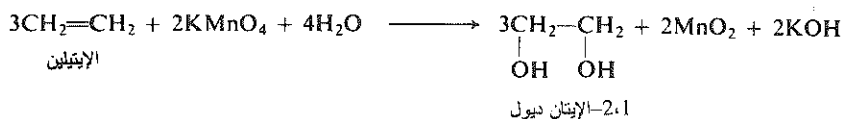


نستخدم عموماً وفي معظم الأحيان من بين الكواشف المؤكسدة المتعددة التي تحدث الهدر كسلة (أ) محلولاً قلوياً بارداً من برمنغنات البوتاسيوم، (ب) فوق الحموض مثل فوق حمض الفورميك (HCO₂OH).

ونظراً لكون البرمنغنات أحد أهم الكواشف المؤكسدة في الكيمياء العضوية، فإنه من المفروض أن نطلع الآن على بعض صفاتها العامة المميزة. البرمنغنات كاشف مؤكسد قوي، ونختار عند العمل بها الشروط بحذر - الحموضة، القلوية، درجة الحرارة، كمية الكاشف المستخدمة - لتجنب عملية فوق الأكسدة التي تتعدى مرحلة تفاعل الأكسدة الذي نرغب فيه. والمشكلة الرئيسة التي تصادف هي الذوبانية، إذ على المرء في معظم الأحيان أن يجعل البرمنغنات الذوابة في الماء على تماس مع الركيزة غير الذوابة في الماء، زد على ذلك أن كثيراً من المذيبات المستخدمة عموماً لجمع الكواشف القطبية وغير القطبية بعضها مع بعض - الكحولات مثلاً - هي نفسها تتأكسد بالبرمنغنات. وقد حلت هذه المشكلة جزئياً في الوقت الحاضر باستخدام حفازات انتقال الطور (الفقرة 7.7). يمكن لأيونات الأمونيوم الرباعية أن تنقل أيونات البرمنغنات من الطبقة المائية إلى الطبقة اللامائية (لنقل البنزين وثنائي كلورو الإيثان) حيث تكمن الركيزة، ويمكن للإثيرات التاجية (الفقرة 19.13) أن تشكل معقداً مع أيونات البوتاسيوم وبالتالي تجعل البرمنغنات الصعبة ذوابة في البنزين، ويكون المنتج هو «البنزين الأرجواني» الكاشف المؤكسد الممتاز.

تحصل الهدر كسلة بالبرمنغنات بتحريك الألكن في درجة حرارة الغرفة ومحلول البرمنغنات المائي معاً. والمحلول يمكن أن يكون معتدلاً - فينتج التفاعل OH⁻، ومن الأفضل أن يكون خفيف القلوية. ونحصل في بعض الأحيان على مردود أعلى باستخدام محاليل «البنزين الأرجواني». أهم ما يجب أخذه بالحسبان هو أن تكون الشروط اللازمة غير شديدة. وتجنب الحرارة وإضافة الحمض، لأن مثل هذه الشروط الأكثر عنفاً تعزز الأكسدة اللاحقة للديولات المترافقة بتشطر الرابطة المزدوجة كربون - كربون (الفقرة 26.9).

تحدث الهدر كسلة بفوق حمض الفورميك بترك الألكن على تماس مع مزيج من بيروكسيد الهيدروجين وحمض الفورميك HCOOH عدة ساعات. نسخن المنتج بعدئذ مع الماء لحلمهة المركبات المتوسطة.
فمثلاً:



تعد هدر كسلة الألكينات من الطرائق الأكثر أهمية في اصطناع الديولات -1،2 وتتميز بصورة خاصة بالمقدرة على التحكم الكيميائي الفراغي، عن طريق اختيار الكاشف المناسب (المسألة 1.10).
تكون الأكسدة بالبرمنغنات الأساس الذي يستند إليه اختبار تحليلي مفيد جداً يعرف باختبار باير Baeyer (الفقرة 27.9).

26.9 التشطر: تعيين البنية بالتدرك. التحلل الأوزوني

Cleavage: determination of structure by degradation. Ozonolysis

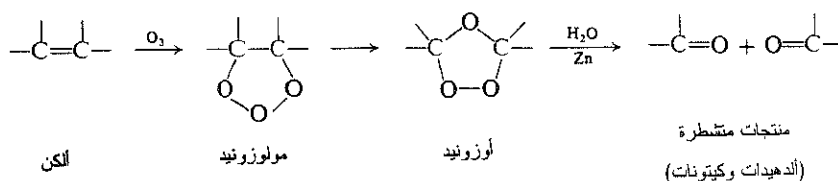
ناقشنا حتى الآن تفاعلات إضافة الألكينات. وسندرس في الفصل 11 تفاعلات استبدالها. ولكن هناك نوع ثالث من تفاعلات الألكين هو التشطر وهو تفاعل يحصل فيه كسر كامل للرابطة المزدوجة ويتحول جزيء الألكين إلى جزيئين أصغر منه.

إن الأوزون هو الكاشف التقليدي المستخدم لتشطر الرابطة المزدوجة كربون - كربون. يجري التحلل الأوزوني (التشطر بالأوزون) وفق مرحلتين: الأولى: إضافة الأوزون إلى الرابطة المزدوجة ليتشكل الأوزونيد، وفي الثانية حلمهة الأوزونيد ليعطي منتجات التشطر.

يمرر غاز الأوزون في محلول الألكين في قليل من مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون، يؤدي تبخر المذيب إلى الحصول على الأوزونيد على شكل زيت لزج. لا ينقى هذا المركب غير المستقر والمتفجر، ولكن يعالج مباشرة بالماء بوجود كاشف مرجع عادة.

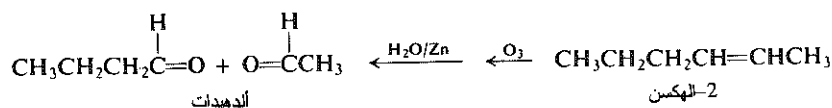
وفي منتجات التشطر يصادف الأكسجين المرتبط برابطة مزدوجة متصلاً مع كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة المزدوجة الأصلية.

التحلل الأوزوني



تكون هذه المركبات التي تحتوي على الزمرة C=O ألدهيدات أو كيتونات، وقد صادفناها سابقاً كمنتجات أكسدة للكحولات (الفقرة 15.6). يكون دور الكاشف المرجع الذي هو عادة غبار الزنك، هو منع تشكل بيروكسيد الهيدروجين، الذي يمكن أن يتفاعل عند وجوده مع الألدهيدات والكيتونات (تحول الألدهيدات RCHO غالباً إلى الحموض RCOOH لسهولة فصلها).

ويمكننا معرفة عدد وترتيب ذرات الكربون في هذه الألدهيدات والكيتونات بأن نعمل بشكل تراجعي لمعرفة بنية الألكين الأصلي. فمثلاً من أجل المماكات الثلاثة للهكسينات:

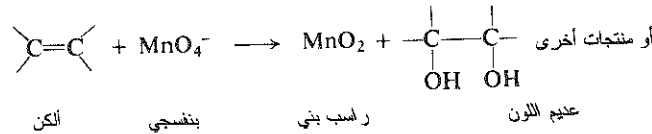
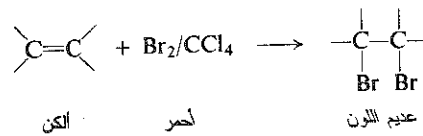


الهدرجة؟ لتتصور أننا في المختبر، ونعمل على الغازات والسوائل والمواد الصلبة، وفي دوارق وأنايب اختبار وزجاجات.

يمكننا أن نمرر غاز بروميد الهيدروجين من خزان ضمن سائل غير معروف في أنبوب اختبار. ولكن ماذا سنرى؟ كيف يمكننا أن نعرف هل حدث تفاعل أم لا؟ عند قرقرة غاز عديم اللون ضمن سائل عديم اللون، هنالك احتمال تشكل سائل آخر مختلف عديم اللون أيضاً، كما أن هنالك احتمال ألا يتشكل شيء!

ويمكننا محاولة هدرجة المركب غير المعروف. وهنا، يمكننا القول إن بإمكاننا أن نتبين حدوث تفاعل أم لا. يظهر لنا انخفاض ضغط الهيدروجين حدوث تفاعل إضافة. هذا صحيح، ويمكن أن تكون الهدرجة مفيدة كأداة تحليلية، ولكن يجب تحضير حفاز ويجب أن نستخدم أجهزة معقدة جداً. ويمكن أن تستغرق العملية ساعات عديدة. وفي أي وقت نستطيع فيه، نختار اختبار تفاعل مميز يحدث بشكل مناسب وسريع ويعطي تغيراً سهل الكشف. نختار اختباراً يحتاج دقائق قليلة وأنايب اختبار قليلة، اختباراً يظهر لوناً معيناً، أو يزول لوناً، أو يشكل مواداً مترسبة قابلة للذوبان.

تبين الخبرة أنه يجب توصيف الألكن بالصفة التي يحتويها، وهي إزالة لون كل من محلول البروم في رباعي كلوريد الكربون (الفقرة 12.9) ومحلول ممدد بارد ومعتدل من البرمنغنات (اختبار باير، الفقرة 25.9). يحدث كل من الاختبارين بسهولة، في الأول يزول اللون الأحمر، وفي الثاني يزول اللون البنفسجي ويتشكل عوضاً عن ذلك ثنائي أكسيد المنغنيز البني:



بافتراض أننا اخترنا أفضل الاختبارات لتمييز الألكانات، دعنا ننتقل إلى سؤال آخر. نضيف محلول البروم في رباعي كلوريد الكربون إلى مركب عضوي غير معروف، ولنقل أن اللون الأحمر قد زال. ماذا يبين لنا ذلك؟ يدلنا فقط على أن المركب غير المعروف قد تفاعل مع البروم. وأنه قد يكون ألكناً. ولكن لا يكفي فقط أن نعرف أن نوعاً معيناً من المركبات قد تفاعل مع كاشف معطى، إذ يجب أن نعرف أيضاً ما هي أنواع المركبات الأخرى التي يمكن أن تتفاعل أيضاً مع ذلك الكاشف. في حالتنا الراهنة، يمكن أن يكون المركب غير المعروف ألكناً أيضاً (من الممكن أيضاً أن يكون أي عدد من المركبات التي تخضع إلى استبدال سريع بالبروم، على كل حال، وفي هذه الحالة سينطلق بروميد الهيدروجين، ويمكن الكشف عنه بواسطة السحابة المتشكلة، عند النفخ فوق أنبوب الاختبار).

وبنفس الطريقة فإن إزالة لون البرمنغنات لا يثبت أن المركب هو ألكن، ولكن ما يبينه فقط هو احتواء المركب على بعض الزمر الوظيفية التي يمكن أن تتأكسد بالبرمنغنات. يمكن أن يكون المركب ألكناً، ويمكن أن يكون عوضاً

عن ذلك ألكيناً أو ألدهيداً أو أي عدد من المركبات التي يمكن أن تتأكسد بسهولة حتى أنه من الممكن أن يكون المركب ملوثاً بشائبة قابلة للتأكسد. فمثلاً، لا تتأكسد الكحولات في هذه الشروط ولكنها تحوي بعض الأحيان شوائب قابلة للتأكسد. يمكن أن ننفي هذا الأمر، عادة، بالتأكد من إزالة لون أكثر من نقطة أو نقطتين من الكاشف. ونجد غالباً أن اختباراً يتناول صفة واحدة نادراً ما يثبت أن المركب غير المعروف هو مركب معين ما. من الممكن أن يحد هذا الأمر من عدد الاحتمالات، وبالتالي، فإن اتخاذ القرار النهائي يمكن أن يجري على أساس اختبارات إضافية. أو بشكل معاكس، إذا استبعدت بعض الاحتمالات مسبقاً، فإن اختباراً وحيداً يمكن أن يسمح بالقيام بالاختبار النهائي. لذلك يكون اختبار البروم أو البرمنغنات كافياً لتفريق الألكن عن الألكان أو عن هاليد الألكيل أو عن الكحول. إن الاختبارات الأكثر استخداماً في تمييز الألكينات هي التالية: (أ) الإزالة السريعة للون البروم في رباعي كلوريد الكربون دون انطلاق HBr، ويستخدم هذا الاختبار أيضاً مع الألكينات. (ب) إزالة لون المحلول المائي البارد والمعتدل للبرمنغنات (اختبار باير)، يستخدم نفس الاختبار أيضاً مع الألكينات والألدهيدات. وكذلك نستفيد أيضاً من ذوبان الألكينات في حمض الكبريت المركز البارد، وهو اختبار تقوم به مركبات كثيرة أخرى، بما فيها تلك المركبات التي تحوي الأكسجين (تشكل أملاح ذوابة من الأوكسونيوم) والمركبات التي يكون من السهل سلفنتها (الفقرتان 12.16 و 11.24). لا تذوب الألكانات وهاليدات الألكيل في حمض الكبريت المركز البارد (بذوب حلقي البروبان بسهولة في حمض الكبريت المركز ولكنه لا يتأكسد بالبرمنغنات).

ومن بين المركبات التي تعاملنا معها حتى الآن، تذوب الكحولات والإسترات أيضاً في حمض الكبريت، ولكنها يمكن أن تفرق عن الألكينات نظراً لأن الكحولات والإسترات تعطي اختباراً سلبياً مع البروم في رباعي كلوريد الكربون واختباراً سلبياً مع كاشف باير - إذا حرصنا على ألا نخذع بالشوائب -. تتأكسد الكحولات الأولية والثانوية بأنهيدريد الكروميك، CrO₃، في حمض الكبريت المائي، ويتحول اللون البرتقالي الصافي خلال ثانيتين إلى أزرق مخضر غير شفاف.



لا تعطي الكحولات التالية والإتيرات نفس الاختبار، ولاحتى الألكينات. ولكن الألدهيدات تفعل ذلك، ولكن يمكن تفريقها بطرق أخرى (الفقرة 20.18).

مسألة 16.9 اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (إن وجدت) يمكنها التفريق بين: (أ) الألكن والألكان، (ب) الألكن وهاليد الألكيل، (ج) الألكن وكحول ثانوي، (د) الألكن والإيتر، (هـ) الألكن والألكان وهاليد الألكيل والإيتر والكحول الثانوي. بين تماماً ماذا سوف تفعل أو ترى.

مسألة 17.9 بافترض أن الاختبار مقصور على الألكان والألكن وهاليد الألكيل والكحول الثانوي والكحول الثالثي، ميز المركبات A، B، C، D، E على أساس المعلومات التالية:

المركب	عنصري كيميائي	H ₂ SO ₄	Br ₂ /CCl ₄	KMnO ₄	CrO ₃	تحليل
A	—	غير ذواب	-	-	-	
B	—	ذواب	-	-	+	
C	Cl	غير ذواب	-	-	-	
D	—	ذواب	+	+	-	
E	—	ذواب	-	-	-	

ما إن تدل خواص مركب مجهول على أنه ألكن حتى نستطيع القول إنه ألكن اعتماداً على خواصه الفيزيائية، ويتضمن ذلك طيف تحت الأحمر والوزن الجزيئي. يتحقق إثبات بنية مركب جديد بشكل أفضل بالتدرك: تشطر بالأوزون أو بالبريودات / البرمنغنات متبوعاً بتمييز الشظايا المتشكلة (الفقرة 26.9). (سيناقش التحليل الطيفي للألكينات في الفصل 17، وخصوصاً في الفقرتين 5.17 و 20.17).

مسألة 18.9 اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (إن وجدت) يمكنها التفريق بين:

(أ) 2-برومو الإيتانول و 1،2-ثنائي برومو الإيتان.

(ب) 4-كلورو-1-بوتن و كلوريد نظامي البوتيل.

(ج) 1-الهكسن و 2-الهكسانول.

(د) 1-كلورو-2-مethyl-2-البروبانول و 1،2-ثنائي كلورو-2-methyl البروبان.

بين تماماً ماذا سوف تفعل وترى.

مسائل

1. أعط بنى وأسماء المنتجات (إن وجدت) المتوقعة من تفاعل إيزو البوتيلين مع:

(أ) H ₂ ، Ni	(ح) HI (بيروكسيدات)	(س) KMnO ₄ قلوي بارد
(ب) Cl ₂	(ط) H ₂ SO ₄	(ع) KMnO ₄ ساخن
(ج) Br ₂	(ي) H ₂ O، H ⁺	(ف) HCO ₂ OH
(د) I ₂	(ك) Br ₂ ، H ₂ O	(ص) H ₂ O، Zn ثم O ₃
(هـ) HBr	(ل) NaCl + Br ₂ (مائي)	(ق) NaBH ₄ ، H ₂ O، Hg(OAc) ₂
(و) HBr (بيروكسيدات)	(م) H ₂ SO ₄ (→ C ₈ H ₁₆)	(ر) OH ⁻ ، H ₂ O ₂ ، (BH ₃) ₂
(ز) HI	(ن) إيزوبوتان + HF	

2. أي ألكن في كل زوجين تتوقع أن يكون أكثر تفاعلية تجاه إضافة H_2SO_4 ؟

- (أ) الإيتيلين أو البروبيلين (هـ) كلوريد الفينيل أو 1،2-ثنائي كلورو الإتن
 (ب) الإيتيلين أو بروميد الفينيل (و) 1-البتن أو 2-متيل-1-البوتن
 (ج) البروبيلين أو 2-البوتن (ز) الإيتيلين أو $CH_2=CHCOOH$
 (د) 2-البوتن أو إيزو البوتيلين (ح) البروبيلين أو 3،3،3-ثلاثي فلورو البروبين

3. أعط بنية وأسماء المنتجات المتوقعة من إضافة HI إلى:

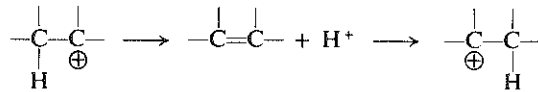
- (أ) 2-البوتن (هـ) 3-متيل-1-البوتن (منتجان)
 (ب) 2-البتن (و) بروميد الفينيل
 (ج) 2-متيل-1-البوتن (ز) 3،2-ثنائي متيل-1-البوتن
 (د) 2-متيل-2-البوتن (ح) 4،2،2-ثلاثي متيل-2-البتن

4. ادرس إمكانية اصطناع ثماني مماكبات لكحولات البنتيل في المسألة 1 (أ) (من مسائل نهاية الفصل 6) في أوكسي الرابطة - نزع الرابطة والبوررة الهيدروجينية - الأكسدة. بين لكل كحول الألكن أو الألكينات (إن وجدت) التي يمكن أن يصنع منها بشكلها النقي، وطريقة الاصطناع المستخدمة في كل حالة.

5. فسر حقيقة أن إضافة $CBrCl_3$ بوجود البيروكسيدات تحدث بشكل أسرع إلى 2-إيتيل-1-الهكسن منها عند الإضافة إلى 1-الأوكتن.

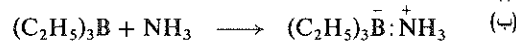
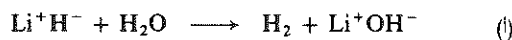
6. (أ) في محلول الكحول المتيلي (CH_3OH) يضاف البروم إلى الإيتيلين ليعطي ليس فقط بروميد الإيتيلين بل أيضاً $Br-CH_2CH_2-OCH_3$. كيف تفسر ذلك؟ اكتب معادلات كل الخطوات. (ب) توقع المنتجات المتشكلة في نفس الشروط عند الإضافة إلى البروبيلين.

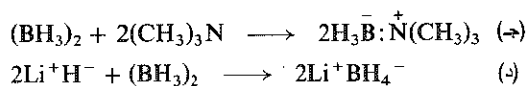
7. كطريقة بديلة للخطوة الواحدة في انزياح الهيدريد-1،2 المشروحة في الفقرة 22.5 يمكن أن نفترض في ضوء التفاعلات التي درسناها في هذا الفصل أن الكربوكاتيونات تعيد ترتيبها وفق آلية مؤلفة من خطوتين، متضمنة مركبات متوسطة تشكل الألكن:



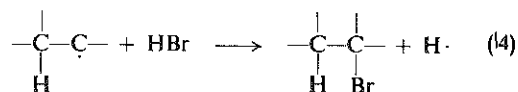
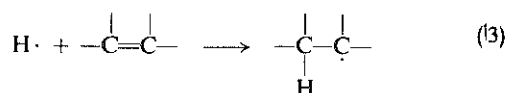
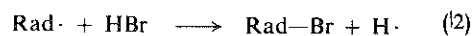
عندما (بتفاعل لم ندرسه بعد) يتولد كاتيون إيزو البوتيل في D_2O المحتوي على D_3O^+ نحصل على الكحول ثنائي البوتيل غير حاوٍ على ديتريوم مرتبط إلى الكربون. كيف تسمح هذه التجربة باستبعاد آلية الخطوتين؟

8. عين الحموض والأسس (لويس أو لوري - برونستد) في كل من التفاعلات التالية:





9. قدمت في الفقرة 21.9 آلية الجذور الحرة كآلية مناسبة لإضافة بروميد الهيدروجين. وبالتوافق التام مع الدليل المعطى آنذاك فإن هنالك الآلية البديلة التالية:



ثم (13)، (14)، (13)، (14)، إلخ...

(أ) في الخطوتين (2) و (4) يجرّد جذر الألكيل بروماً عوضاً عن الهيدروجين من بروميد الهيدروجين. هل هذه الآلية، بالاستناد إلى طاقات التفارق المتجانس للرابطة (الجدول 2.1) أكثر احتمالاً من (2) - (4) في الفقرة 21.9؟ فسر ذلك.
(ب) تظهر دراسة الطيف السبني الإلكتروني ESR (الفقرة 21.9) أن الجذر الحر المتوسط المنتج من ألكن معين هو نفسه سواء أضيف إلى الرابطة المزدوجة HBr أو DBr (بروميد الديتريوم). اشرح كيف أن هذا الدليل يسمح بالقيام بالاختيار بين الآلية (2) - (4) والآلية (2) - (4).

10. (أ) اكتب كل الخطوات المتضمنة في إضافة HBr بالجذر الحر إلى البروبيلين.

(ب) اكتب كل الخطوات التي من الممكن تضمينها في إضافة HCl بالجذر الحر إلى البروبيلين.

(ج) سجل ΔH لكل تفاعل في (أ) و (ب). افترض أن طاقات التفارق المتجانس للرابطة هي كما يلي: الرابطة π : 51 كيلو حريرة، $\text{R}-\text{Br}$: 69 كيلو حريرة، $\text{R}-\text{Cl}$: 82 كيلو حريرة، $\text{R}-\text{H}$: 95 كيلو حريرة، اقترح سبباً محتملاً لكون تأثير البيروكسيد ملاحظاً في HBr ولكن ليس في HCl.

11. عندما يسمح لإيزو البوتيلين والكلور بالتفاعل في الظلام في الدرجة 10°C بغياب البيروكسيدات فإن المنتج الرئيس ليس منتج إضافة إنما هو مركب كلوريد الميتالليل (3-كلورو-2-متيل-1-بروبين)، ولا تحدث قرقرة الأكسجين في مزيج التفاعل أي تغير.

أجري هذا التفاعل باستعمال إيزو البوتيلين الموسوم ($14\text{C}-1$ متيل-2-بروبين، $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$) وجمع ما حصل عليه من كلوريد الميتالليل، ونقي، وأخضع للتحليل الأوزوني. حصل عندئذ على الفورم ألدهيد $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ وكلورو الأسيتون ($\text{ClCH}_2\text{COCH}_3$)، وكانت الفعالية الإشعاعية بكاملها (97% أو أكثر) موجودة في كلورو الأسيتون.

(أ) أعط البنية بما في ذلك موضع النظير الموسوم في كلوريد الميتالليل الناتج. (ب) بين بالدليل، هل التفاعل أيوني أم بالجذر الحر. (ج) باستخدام الخطوات التي تعرفها سابقاً فقط، لخص الآلية التي تفسر تشكل المنتج. (د) هل يمكنك

اقتراح سبب واحد ليكون إيزو البوتيلين أكثر ميلاً من 1- أو 2-البوتن للقيام خصوصاً بهذا التفاعل؟ (هـ) في شروط مشابهة وبوجود الأكسجين يعطي 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن بشكل غالب منتج الإضافة ولكن يعطي أيضاً كمية قليلة من 4-كلورو-2،3-ثنائي متيل-1-البوتن. في ضوء إجابتك على (ج) كيف تفسر هذا المنتج الثانوي؟

12. عندما يعالج بروميد الأليل مع البروم والماء يعطي بشكل رئيس (80%) الكحول الأولي، $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$ ، على عكس ما يحصل في البروبيلين، الذي يعطي الكحول الثانوي $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Br}$. في ضوء المناقشة الواردة في الفقرة 14.9. هل يمكنك أن تقترح تفسيراً لهذا الاختلاف في التوجيه؟

13. عندما يؤكسد الإيتيلين بإيزو البوتان بوجود حمض، لا نحصل على نيو الهكسان $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ، ولكن نحصل بشكل رئيس على 3،2-ثنائي متيل البوتان. فسر بالتفصيل أسباب تشكل هذا المنتج.

14. ينحل نظامي بوتيل ثالثي بوتيل الإيتر في H_2SO_4 المركز البارد مثل المركبات الأخرى المحتوية على الأكسجين، عند تركه مدة من الزمن تشكل طبقة الحمض غير الذوابة مادة هيدروكربونية عالية الغليان، تفصل ببطء عن المحلول. ماذا يمكن أن تكون هذه المادة، وكيف تشكل؟

15. (أ) تعطي إماهة إما 2-متيل-1-البوتن أو 2-متيل-2-البوتن نفس الكحول. أي كحول تتوقع أن يكون؟ أوضح بالتفاعلات كل الخطوات، علل إجابتك.

(ب) سمح لكل هذه الألكينات بالتفاعل بشكل منفرد مع HNO_3 المائي. وعند بلوغ الإماهة منتصفها، أوقف التفاعل وجمع الألكن غير المستهلك. وفي كل حالة، كان يحصل فقط على الألكن الأصلي، دون وجود أي مماكب من مماكباته.

كيف تفسر هذه النتائج؟ ما هو مغزى ذلك جوهرياً بالنسبة إلى آلية الإضافة الألكتروفيلية؟

16. أعط بنية الألكن الذي يعطي عند التحلل الأوزوني:

(أ) HCHO و $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

(ب) CH_3CHO و $\text{CH}_3\text{-CH-CHO}$
|
 CH_3

(ج) فقط $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$

(د) $\text{OHC-CH}_2\text{CHO}$ و HCHO و CH_3CHO

(هـ) فقط $\text{OHC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$ (فكر بعمق)

(و) ماذا يعطي كل من هذه الألكينات عند التشطر بواسطة $\text{NaIO}_4/\text{KMnO}_4$

17. صف اختباراً كيميائياً بسيطاً للتفريق بين:

(أ) إيزو البوتان وإيزو البوتيلين

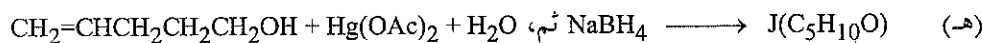
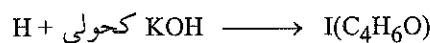
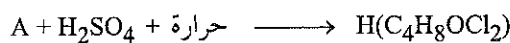
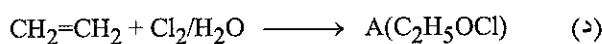
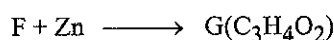
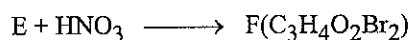
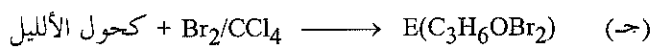
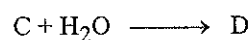
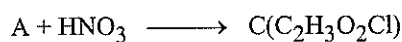
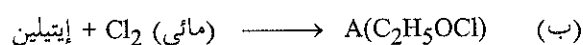
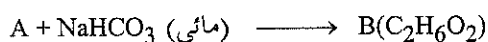
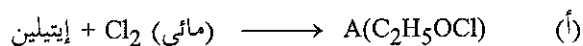
(ب) 2-الهكسن وبروميد ثالثي البوتيل

(ج) 2-كلورو البنتان و نظامي الهبتان

(د) كحول ثالثي البنتيل و 2،2-ثنائي متيل الهكسان

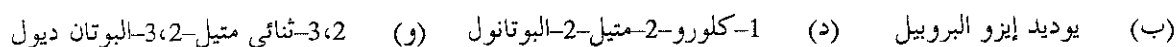
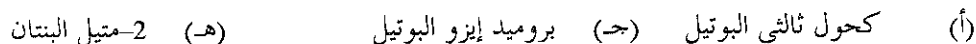
- (هـ) ثنائي إيزو بروبييل الإيتر وثنائي أليل الإيتر
 (و) كحول نظامي البروبييل وكحول الأليل (CH₂=CHCH₂OH)
 (ز) كحول ثانوي البوتيل و نظامي الهبتان
 (ح) 1-الأوكتن و كحول نظامي البنتيل
 (ط) بروميد الأليل و 1-الهكسن
 (ي) ثنائي فينيل الإيتر وثنائي إيتيل الإيتر
 (ك) الكحول ثالثي البوتيل و كلوريد ثالثي البوتيل و 2-الهكسن
 (ل) 2-كلورو الإيتانول و 1،2-ثنائي كلورو الإيتان و 1،2-الإيتان ديول
 (م) كحول نظامي البنتيل و نظامي البنتان و 1-البنتن و بروميد نظامي البنتيل
 تكلم بدقة عما يجب القيام به وما تراه (بعد التحليل العنصري الكمي اختباراً كيميائياً بسيطاً، ولكن ليس التدرج).

18. حدد بنى المركبات من A حتى J:



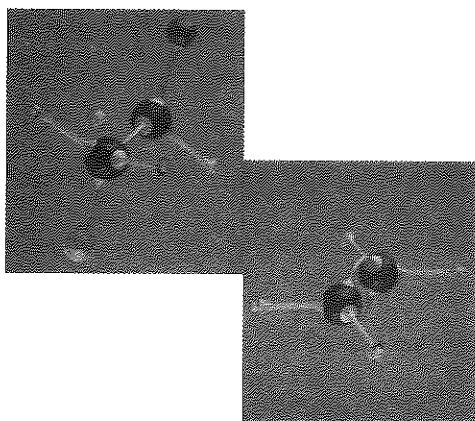
19. يضاف مول واحد من الهيدروجين إلى الهيدروكربون K بوجود حفاز البلاين ليشكل نظامي الهكسان. وعندما يؤكسد K بقوة بواسطة KMnO₄ يفصل حمض كربوكسيلي وحيد، يحتوي على ثلاث ذرات كربون. أعط بنية K وارسمها، وأوضح السبب بما في ذلك معادلات كل التفاعلات المتضمنة.

20. أعط بنية الألكن الذي ستبدأ به، والكواشف وأي شروط خاصة ضرورية لتحويل ذلك الألكن إلى كل من المنتجات التالية:



21. مبتدئاً بالكحولات المؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل، أوضح كل الخطوات المحتملة لاصطناع كل مما يلي:

- (أ) 1،2-ثنائي كلورو البروبان
(ب) 1،2-ثنائي كلورو البوتان
(ج) 1،2-البروبان ديول
(د) 1-برومو-2-مethyl-2-البروبانول
- (هـ) إيزو البوتان
(و) إيثيل إيزوبروبيل الإيتر
(ز) إيثيل إيزوبروبيل الإيتر بطريقة ثانية
(تلميح: انظر المسألة 9.9)



Stereochemistry II

Stereoselective and stereospecific

Reactions

الكيمياء الفراغية II

التفاعلات الانتقائية الفراغية

والنوعية الفراغية

1.10 الكيمياء العضوية ثلاثية الأبعاد Organic chemistry in three dimensions

وسَّعت الكيمياء الفراغية، كما قلنا سابقاً، انتشار الكيمياء العضوية؛ وكلما نمت الكيمياء العضوية، نمت كذلك الكيمياء الفراغية. وقد ظهر، مع هذا النمو، شيء آخر وهو ازدياد إدراك مدى أهمية الكيمياء الفراغية، حقاً بالنسبة للكيمياء العضوية.

تعتمد الكيمياء العضوية على العلاقة بين البنية الجزيئية والخواص. تتضمن دراستنا الأساسية للتفاعلية الكيميائية، كما رأينا الأخذ في الحسابان الفروق الطاقية بين المتفاعلات والحالات الانتقالية؛ أي أننا نتفحص بنية هذه الجزيئات، ثم نقدر استقرارها النسبي.

والآن، ليست الجزيئات ذات صيغ ثنائية البعد موجودة في أرضية منبسطة خيالية. إنها أجسام ثلاثية الأبعاد، تدور حول ذاتها، تتصادم وتتفاعل في فراغ ثلاثي الأبعاد. فلا نستطيع فهم الجزيئات أو تفاعلاتها إلا إذا فهمناها في ثلاثة أبعاد. وتكون الكيمياء الفراغية هي فرع الكيمياء الذي يتعامل مع البنية الجزيئية في ثلاثة أبعاد.

تستطيع الكيمياء الفراغية، كما رأينا سابقاً، إعطاءنا صورة ثلاثية الأبعاد لتفاعل اتجاه الهجوم، وشكل الحالة الانتقالية. تعد الرابطة المزدوجة كربون - كربون عالية التفاعلية، من جانب بسبب استواء أوجهها وتكون بذلك عرضة للهجوم. تتحدد التفاعلية في تفاعل sp^2 ، بشكل واسع، بفعل الازدحام حول الكربون الخماسي التكافؤ، في الحالة الانتقالية. وتستطيع الكيمياء الفراغية، غالباً، إعطاء معلومات أخرى، بشكل غير مباشر، وبصورة حسنة عن توقيت كسر رابطة مع تكون رابطة وعن طبيعة المركب المتوسط أيضاً.

يتم تفاعل S_N2 ، كما رأينا، مع انقلاب تام للتشكيل، وهذا لا يظهر، فقط، أن الهجوم يتم من الجهة الخلفية، بل يعطي دليلاً قوياً على أن التفاعل ذو خطوة وحيدة، مع توافق في كسر رابطة وتشكيل أخرى.

وتحدث، من جهة أخرى، الكلورة الجذرية للألكان فعال ضوئياً مع رسمزة كلية، مشيرة إلى أن الرابطة كربون-هيدروجين على المركز الكيرالي، تنكسر قبل تكون الرابطة كربون-كلور. نصادف بين هذين الحدين في السلوك الكيميائي الفراغي، نوعاً ثالثاً هو الرسمزة الجزئية، في تفاعل S_N1 ، التي تعطي، ثانية، معلومات أساسية حول آلية التفاعل.

لكن الكيمياء الفراغية لا تقف عند هذا الحد، كما سنرى في هذا الفصل. وبهذا الفهم للآلية تأتي القدرة على التحكم في الكيمياء الفراغية للتفاعل، ويتضمن ذلك اختيار الكاشف المناسب واختيار الشروط والحفاز، بحيث نحصل على منتجنا بالشكل الكيميائي الفراغي الذي نريد. وسوف نجد، مع تحرك الكيمياء العضوية لملء الهوة بينها وبين الكيمياء الحيوية، أن هنالك حاجة متنامية لهذا التحكم.

ناقشنا في الفصل الرابع، بأسلوب عام، اشتراك مماكبات فراغية في تفاعلات كيميائية وهي تفاعلات تتكون فيها المتماكبات الفراغية، وتفاعلات تستهلك فيها المتماكبات الفراغية. وقد اتخذ بعض مما تعلمناه شكل قواعد صعبة وسريعة وهي أنه إذا لم تنكسر رابطة مع المركز الكيرالي فإنه يجب أن ينحفظ التشكيل حول ذلك المركز؛ كما أن المتفاعلات العديمة الفعالية الضوئية تستطيع أن تعطي فقط منتجات عديمة الفعالية الضوئية. ومن جهة أخرى فقد كان كثير مما فعلنا ببساطة هو وضع حدود لما يمكن أو لا يمكن أن يحدث في بعض الحالات العامة.

(أ) عندما يتكون مركز كيرالي أو رابطة مزدوجة في جزيء ما، يجب أن ندرس إمكانية الحصول على التشكيلين كليهما حول المركز الكيرالي أو الرابطة المزدوجة. لكن لا يتكون في الواقع التشكيلان، دائماً؛ وتكون بعض التفاعلات انتقائية بين المنتجات الفراغية الممكنة وتعطي، فعلاً، عدداً أقل من العدد الأعظمي المحتمل.

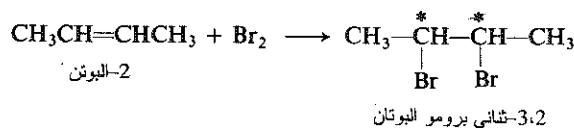
(ب) قلنا أن المتماكبات الفراغية تتفاعل، عموماً، بصورة متشابهة، وحتى في بعض الحالات بصورة متطابقة إلا أن هذا ليس صحيحاً دوماً. فهناك تفاعلات يمارس فيها كل مماكب فراغي سلوكه النوعي الخاص، الذي يمكن أن يكون مختلفاً بشكل مثير، عن ذلك الذي لنظيره.

في هذا الفصل، سنتفحص، بعد ذلك، مفاهيم الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية. سوف نتطرق مما يمكن أن يحدث أو لا يمكن أن يحدث، في تفاعل ما، إلى ما هو حادث في الواقع. ومع عملنا هذا، سوف ندرس الكيمياء الفراغية لصنفين أساسيين من التفاعلات التي عالجتنا في فصول سابقة وهما تفاعلا الإضافة والحذف.

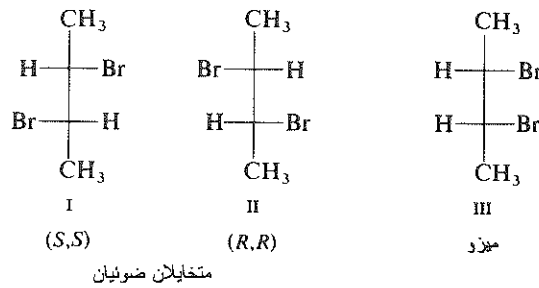
2.10 الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجينات في الألكينات. الإضافة المناضدة والمضادة.

Stereochemistry of addition of halogens to alkenes. *syn*- and *anti*- Addition

لنبدأ بالكيمياء الفراغية للإضافة، مستخدمين مثلاً على ذلك تفاعلاً مألوفاً هو إضافة الهالوجينات إلى الألكينات. سندرس في الفقرات التي تليها. ما تجربنا إياه هذه الوقائع حول الآلية. تؤدي إضافة البروم إلى 2-البوتن، إلى 3،2-ثنائي برومو البوتان.

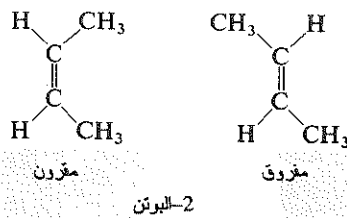


يتولد مركزان كيراليان في التفاعل، ويمكن للمنتج أن يكون على شكل شفع من المتخايلات الضوئية (I و II) ومركب ميزو (III) وهذا واضح على ضوء ما جاء في الفقرة 18.4.

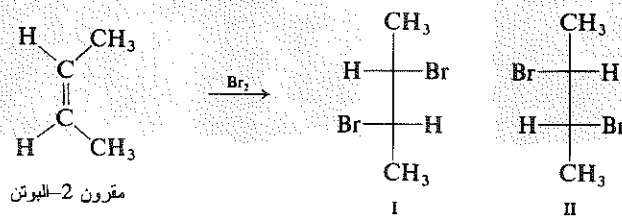


3،2-ثنائي برومو البيوتان

تكون المتفاعلات أيضاً، على شكل متماكبات فراغية وهي شفع من المتماكبات الهندسية هما مقرون ومفروق.



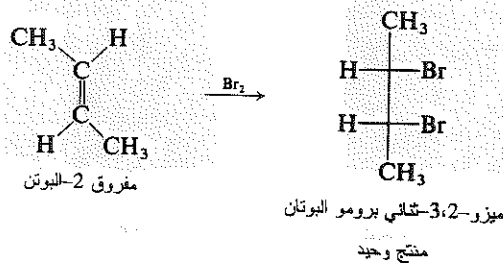
إذا بدأنا من مقرون-2-البوتن فأى المنتجات المتماكة فراغياً يمكن أن نحصل عليها؟ هل نحصل على مزيج منها جميعاً؟ كلا. يؤدي الألكن المقرون- إلى 3،2-ثنائي برومو البوتان الراسيمين فقط أي مزيج من I و II؛ ولا نحصل على شيء من المركب ميزو.



3،2-ثنائي برومو البيوتان الراسيمي

منتج وحيد

التفاعل الذي يعطي مماكبات فراغياً واحداً (أو شفعاً من المتخايلات) بشكل مسيطر، من بين عدد من المماكبات الفراغية، يسمى تفاعلاً «انتقائياً فراغياً». لنفرض أننا بدأنا، الآن، بمفروق-2-البوتن. هل يؤدي هذا، كذلك، إلى ثنائي البروميد الراسيمي؟ كلا. يؤدي الألكن المفروق، إلى ميزو-3،2 ثنائي برومو البيوتان.



يتعلق المنتج الذي نحصل عليه تماماً، بالمماكب الفراغي الذي نبدأ به. يسمى التفاعل الذي تتفاعل فيه جزيئات مختلفة من حيث الكيمياء الفراغية بأشكال مختلفة، تفاعلاً «نوعياً فراغياً».

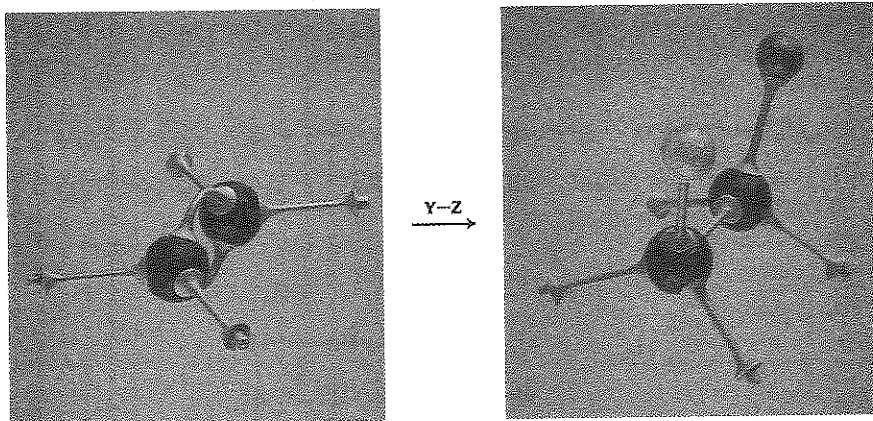
وتكون إضافة البروم إلى الألكينات انتقائية فراغية ونوعية فراغية.

نقول أن الإضافة انتقائية فراغية كلياً، لأننا نحصل، من أجل ألكن معين، على مماكب فراغي واحد، فقط (أو شفع من المتخايلات). ونقول أنها نوعية فراغية، لأن الألكينات المتماكية فراغياً تتفاعل بشكل مختلف فهي تعطي منتجات مختلفة من حيث كيميائها الفراغية.

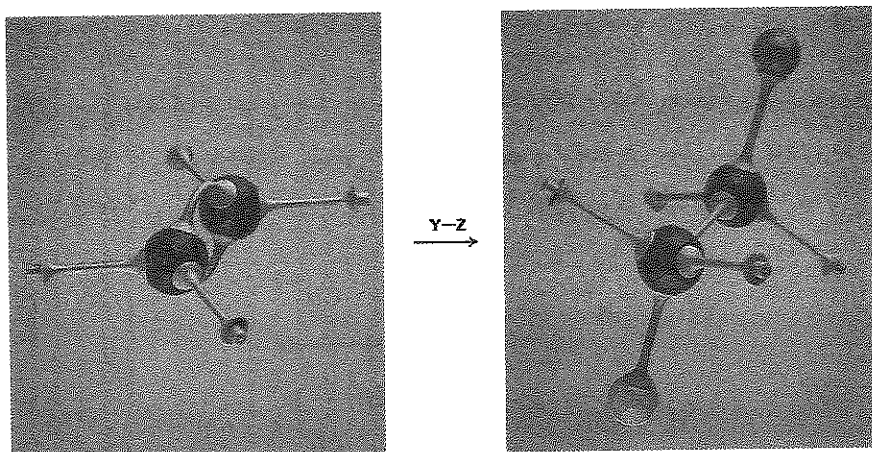
يستخدم التعبير «انتقائي فراغي»، كما سنرى في الفقرة 5.10، بمعنى واسع، لتشير إلى أي نوع من التمييز المبني على قواعد كيميائية فراغية بين جزيئات متفاعلات مختلفة.

تستخدم العبارتين «إضافة مناضدة» و«إضافة مضادة» لوصف الأنماط الممكنة للكيمياء الفراغية في تفاعلات الإضافة ليست هذه العبارات أسماء الآليات النوعية، ولكنها تشير، ببساطة، إلى الحقائق الكيميائية الفراغية: أي عندما ترتبط الزمر المضافة بالجهة نفسها، تكون الإضافة «مناضدة» أما إذا ارتبطت بجهتين متعاكستين بالنسبة للرابطة المزدوجة، تكون الإضافة «مضادة» (شكل 1.10).

إضافة «مناضدة»

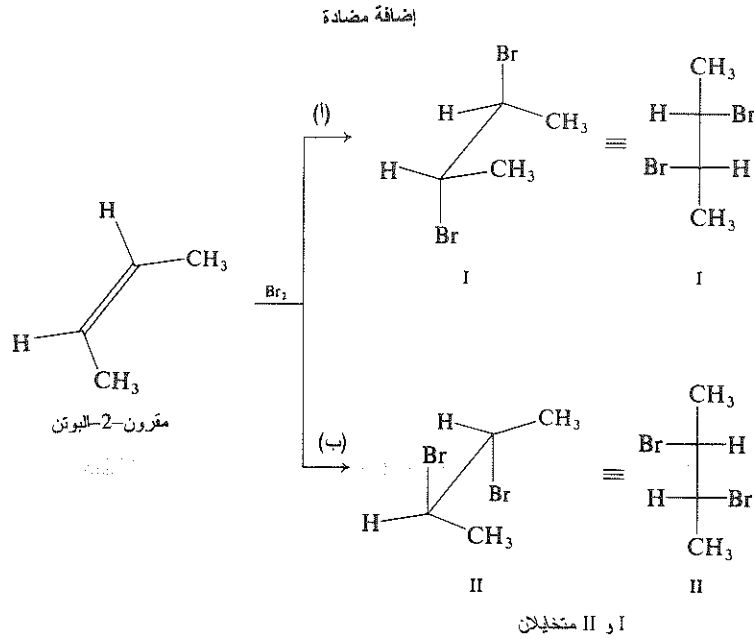


إضافة «مضادة»



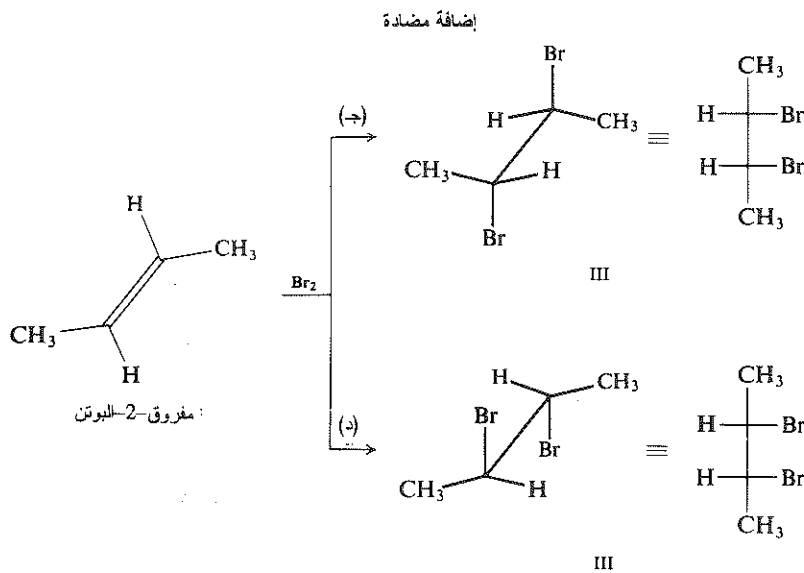
الشكل 1.10 : الإضافة المناضدة والمضادة

تتضمن إضافة البروم إلى 2-البوتن الإضافية المضادة. لنرى إن كان الأمر كذلك. إذا بدأنا بمقرون-2-البوتن فإنه يمكننا ربط ذرتي البروم بجهتين متعاكستين للرابطة المزدوجة وفق أسلوبين مختلفتين. يعطي الارتباط كما في (أ) المتخايل I؛ ويعطي الربط كما في (ب) المتخايل II. وبما أن (أ) و (ب) متساويان، احتمالياً، بغض النظر عن الآلية، فإننا نحصل على مزيج راسيمي.



2،3-ثنائي برومو البوتان الراسيمي

لنبدأ بمفروق-2-البوتن، نستطيع، ثانية، ربط ذرتي البروم إلى جهتين متعاكستين من الرابطة المزدوجة بأسلوبين مختلفين: كما في (ج) و (د) ومهما يكن الأسلوب الذي نختاره، فإننا نحصل على III، الذي نميزه على أنه ميزو ثنائي البروميد.



ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان

إن الإضافة المضادة هي القاعدة العامة لتفاعل البروم أو الكلور مع الألكينات البسيطة. سوف نصادف أمثلة أخرى لتفاعلات إضافة ذات انتقائية فراغية، بعضها مضادة وبعضها مناضدة.

مسألة 1.10 بمعالجة مقرون-2-البوتن بالبرمنغنات نحصل على 2،3-البوتان ديول ذي نقطة الانصهار 34°س ويعطى مفروق-2-البوتن في الشروط نفسها 2،3-البوتان ديول ذا نقطة الانصهار 19°س، المنتجان كلاهما غير فعال ضوئياً. عالج كما هو وارد في الفقرة (27.4) تحوّل الديول ذا نقطة الانصهار 19°س (وليس ذا نقطة الانصهار 34°س)، إلى جزئين فعالين ضوئياً وبكميتين متساويتين ولكن بتدوير متعكس.

(أ) ما هو تشكيل الديول ذي نقطة الانصهار 19°س؟ والديول ذي نقطة الانصهار 34°س؟

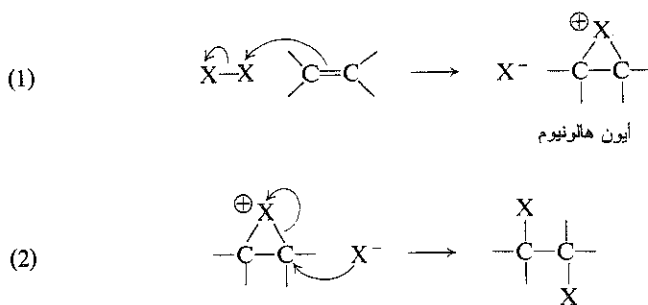
(ب) افترض أن هذه النتائج نموذجية (إنها كذلك)، ما هي الكيمياء الفراغية للهدركسلة بالبرمنغنات؟

(ج) تعطي معالجة الألكينات بفوق الحموض النتائج المعاكسة: الديول ذا نقطة الانصهار 19°س من مقرون-2-البوتن، والديول ذا نقطة الانصهار 34°س من مفروق-2-البوتن. ما هي الكيمياء الفراغية للهدركسلة بفوق الحموض؟

دعونا الآن نر ما يمكن أن نخبرنا به الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجينات، حول آلية هذا التفاعل.

3.10 آلية إضافة الهالوجينات إلى الألكينات Mechanism of addition of halogens to alkenes

قلنا سابقاً (الفقرة 13.9) أن إضافة الهالوجينات إلى الألكينات يعتقد أنها تتم على خطوتين. في الخطوة (1) ينتقل هالوجين، دون شفعه الإلكتروني، من جزيء الهالوجين إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون؛ فيتكون بذلك أيون هاليد وكاتيون عضوي. في الخطوة (2) يتفاعل الكاتيون مع أيون الهاليد مؤدياً إلى منتج الإضافة.



أوردنا في الفقرة (13.9) خمس حقائق تقدم دعماً لهذه الآلية، لكننا ناقشنا اثنتين منهما فقط.

(أ) تأثير بنية الألكن على التفاعلية.

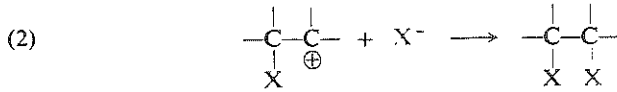
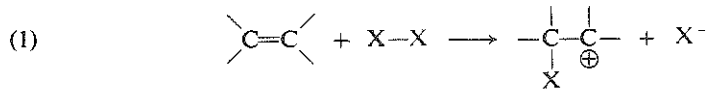
(ب) تأثير النوكليوفيل المضاف على المنتجات المتشكلة.

والآن، فإن طبيعة الكاتيون المتوسط هي التي تستحوذ اهتمامنا الرئيسي هنا. وكما أوضحنا فإن هذا الكاتيون هو أيون الهالونيوم وهو أيون حلقي حيث يرتبط الهالوجين فيه بالكربونين كليهما حاملاً الشحنة الموجبة. واستناداً إلى الحقيقتين (أ) و(ب) لوحدهما، يمكن أن يكون الكاتيون كربوكاتيوناً بسيطاً مفتوحاً وليس حلقياً.

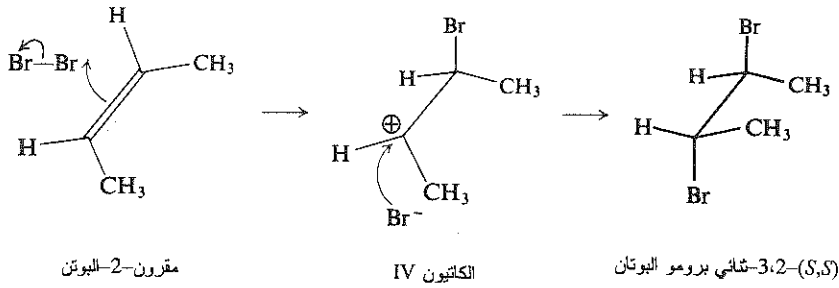
تعلمنا في الفقرة الأخيرة حقيقة أخرى:

(ج) تنضم الهالوجينات مع انتقائية فراغية كاملة وفق الأسلوب المضاد.

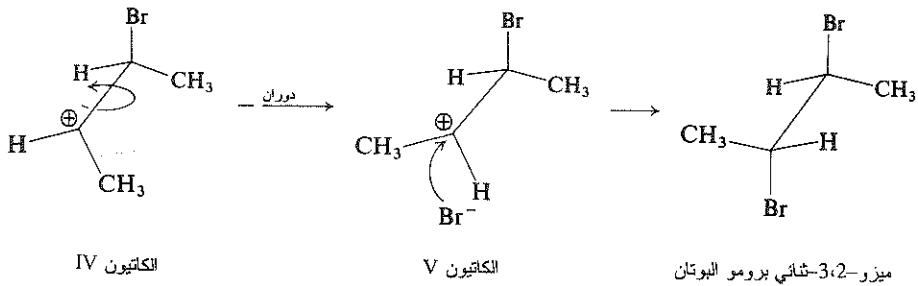
ما الذي يمكن أن نخبرنا به الكيمياء الفراغية هذه حول طبيعة المركب المتوسط؟
 لنفترض أن التفاعل يجري أولاً عبر كربوكاتيون مفتوح.



هل تتوافق الكيمياء الفراغية الملحوظة مع آلية تتضمن تشكلاً مثل هذا المتوسط؟ لنستخدم ضم البروم إلى مقرون-2-البوتن مثلاً على ذلك. لنقل أن البروم المشحون إيجابياً قد انتقل إلى الوجه العلوي للألكن، مكوناً الكربوكاتيون (IV). بعدئذٍ، يهاجم أيون البروميد السالب، الوجه السفلي للكربون المشحون إيجابياً، مكتملة الإضافة المضادة؛ إن الهجوم من هذه الجهة مفضل، لأنه يسمح لذرتي البروم أن تكونا أبعد ما يمكن عن بعضهما بعضاً في الحالة الانتقالية. (نحصل على المنتج الراسيمي: S,S-ثنائي البروميد كما هو مبين؛ R,R-ثنائي البروميد عبر ربط البروم الموجب بالنهاية القريبة لجزيء الألكن).

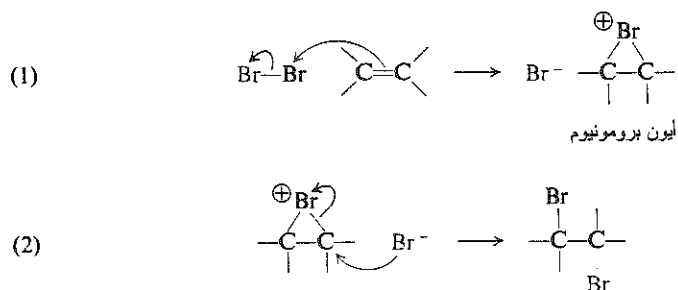


لكن هذه الصورة للتفاعل ليست مرضية لسببين. الأول يجب علينا لتوضيح الانتقائية الفراغية الكاملة للإضافة افتراض أن الهجوم من الوجه السفلي للكاتيون ليس فقط مفضلاً، بل إنه الخط الوحيد للهجوم وهذا مقنع ولكن ليس محتملاً، وبخاصة من وجهة نظر حدوث تفاعلات أخرى للكربوكاتيونات (الفقرة 18.5). بعد ذلك، حتى إذا قبلنا هذا الهجوم السفلي الخالص، فإننا نكون في مواجهة مشكلة ثانية. يحوّل الدوران حول الرابطة كربون-كربون، الكاتيون (IV) إلى الكاتيون (V)، في الكاتيون (V) لا يؤدي الهجوم من الجهة السفلية إلى ثنائي البروميد الراسيمي، بل إلى ميزو ثنائي البروميد - إنها بالفعل إضافة مناضدة وتعاكس الواقع.

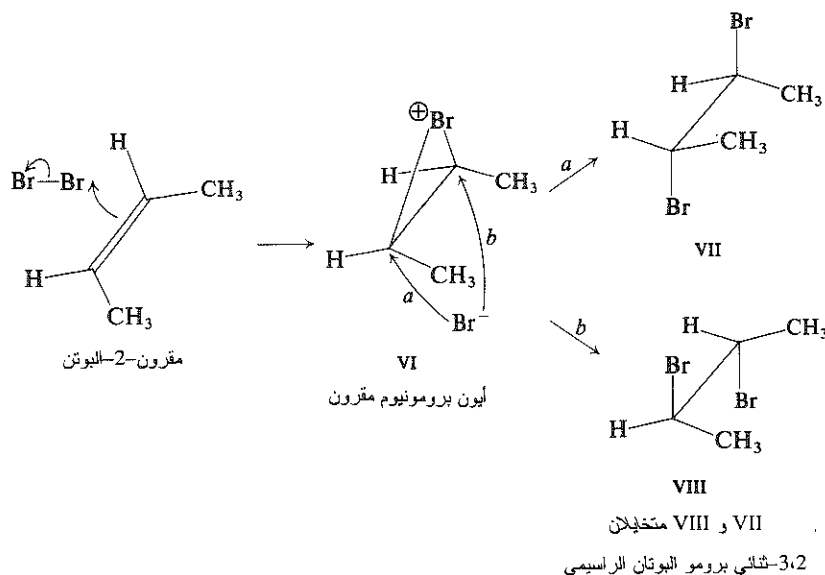


لاستيعاب حقائق الكيمياء الفراغية، إذن، علينا وضع فرضيتين حول إضافة الهالوجين: بعد تكون الكربوكاتيون، يهاجمه أيون البروميد. (أ) قبل حدوث الدوران حول الرابطة البسيطة، (ب) من الجهة البعيدة، بشكل استثنائي، عن الهالوجين الموجود في الكاتيون. ليست أي من هاتين الفرضيتين محتملة؛ فهما معاً تجعلان فكرة الكربوكاتيون المفتوح المتوسط صعبة القبول.

ولتعليل الكيمياء الفراغية الملحوظة بشكل أفضل، قام، عام 1937، ي. روبرتس وج. ي. كامبل، من جامعة كولومبيا باقتراح آلية أيون البرومونيوم التي ذكرناها آنفاً.



والآن، كيف تستطيع آلية أيون البرومونيوم، تفسير الإضافة المضادة؟ ندرس أولاً، باستخدام النماذج، إضافة البروم إلى مقرون-2-البوتن (الشكل 2.10).



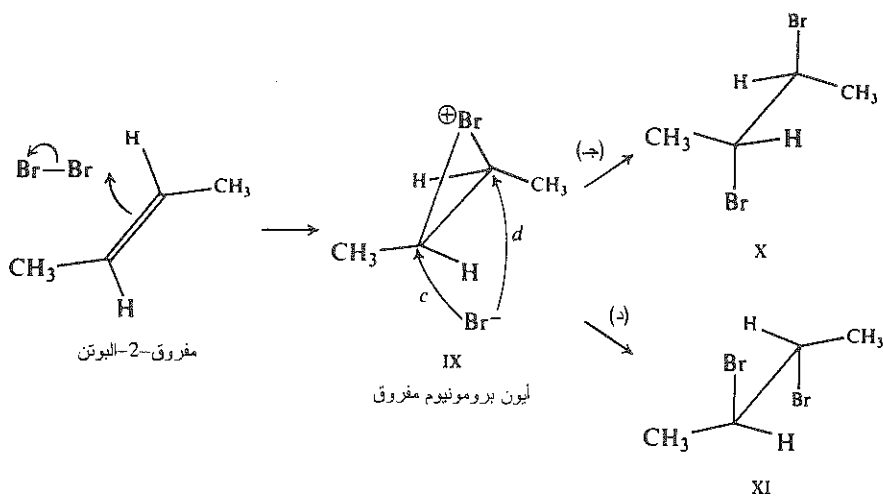
الشكل 2.10 : ضم البروم إلى مقرون-2-البوتن عبر أيون برومونيوم حلقي. هجوم من الجهة المعاكسة: (أ) و (ب) متساويان احتمالياً، ويعطيان متخيلين بكميات متساوية

يرتبط البروم الموجب، في الخطوة الأولى بأي من وجهي الألكن العلوي أو السفلي. دعنا نر ما يمكن أن نحصل عليه إذا ارتبط البروم بالوجه العلوي. عندما يحدث هذا، تحاول ذرتا الكربون في الرابطة المزدوجة أن تكونا هرميتين، وتتحرك الهيدروجينات وزمر المتيل نحو الأسفل. وتبقى زمرة المتيل متوضعتان بشكل متقابل بالنسبة لبعضهما بعضاً، كما كانتا في الألكن. وبهذه الطريقة يتشكل أيون البرومونيوم VI.

يهاجم الآن أيون البروميدي أيون البرومونيوم (VI). وتتكون رابطة جديدة كربون - بروم، وتنكسر رابطة قديمة كربون - بروم. هذا تفاعل مألوف وهو تبادل نوكلوفيلي يكون أيون البروميدي فيه هو النوكلوفيل، ويكون البروم الموجب هو الزمرة المغادرة. وكما يمكن أن نتوقع يجري هجوم أيون البروميدي من الجهة الخلفية؛ أي على الوجه السفلي للكابتون (VI)؛ بحيث تكون الرابطة المتشكلة عند ذرة الكربون واقعة في الجانب المعاكس للجانب الذي تقع فيه الرابطة المتحطمة. يحدث، إذن، انقلاب في التشكيل حول الكربون الذي يخضع للهجوم.

يمكن أن يجري الهجوم مع (VI) وفق المسار (أ) مؤدياً إلى البنية (VII) أو وفق (ب) مؤدياً إلى البنية (VIII). نحن نعرف أن (VII) و (VIII) متخيلان وبما أن الهجوم وفق (أ) أو (ب) يحتمل أن يكون متكافئاً فإن المتخيلين يتكونان بكميتين متساويتين، وعليه، ينتج مزيج راسمي. ونحصل على النتائج ذاتها فيما لو ارتبط البروم الموجب، من البداية بالوجه السفلي لمقرون-2-بوتن (بين باستخدام النماذج، أن الأمر هو كذلك).

بعد هذا لنجر العملية نفسها على مفروق-2-بوتن (الشكل 3.10) يتكون أيون البرومونيوم (IX) هذه المرة أيضاً. ويؤدي الهجوم عليه وفق (ج) إلى (X)؛ بينما يؤدي الهجوم عليه وفق (د) إلى (XI). إذا أدركنا، ببساطة، (X) أو (XI) حول الرابطة كربون - كربون، فإننا نميز، مباشرة، تناظر المركب. إنه ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان؛ إذن (X) و (XI) متطابقان. نحصل على النتائج ذاتها فيما لو ارتبط البروم الموجب بدايةً، بالوجه السفلي لمفروق-2-بوتن (بين باستخدام النماذج، أن الأمر هو كذلك).



X و XI هما المركب نفسه

ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان

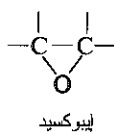
الشكل 3.10 : إضافة البروم إلى مفروق-2-بوتن عبر أيون برومونيوم. يعطي الهجوم من الجهة المعاكسة وفق (ج) و (د) المنتج نفسه.

مسألة 2.10 (أ) ما هي العلاقة بين أيونات البرومونيوم المتكونة من ارتباط البروم الموجب إلى الوجه العلوي والوجه السفلي لمفروق-2-بوتن؟ ما هي نسبة تكونهما؟ (ب) أجب على السؤال ذاته من أجل مقرون-2-بوتن. (ج) من أجل مفروق-2-بوتن (د) من أجل مقرون-2-بوتن.

مسألة 3.10 (أ) تبأ عن منتجات إضافة البروم إلى مفروق-2-البنتن هل من المحتمل أن يكون أيون البروم، وفق المسارين، متساوياً؟ علل حقيقة أن المنتجات الحاصلة فعلاً غير فعالة ضوئياً. (ب) افعل الشيء ذاته من أجل مقرون-2-البنتن.

يقدم مفهوم أيون الهالونيوم حلاً لكلا المسألتين المتعلقتين بالكربوكاتيون المفتوح، إذ يمنع الجسر الهالوجيني الدوران حول الرابطة كربون-كربون، ويعيق في الوقت نفسه هجوم أيون البروميد بحيث يجعله يحدث كلياً من الجهة المعاكسة في المركب المتوسط. وهكذا، لا تعطى الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجين، دعماً قوياً لآلية ذات خطوتين، فقط بل وتبين، بشكل لا تستطيع بنية أخرى فعله، إن هاتين الخطوتين هما أكيدتان تماماً.

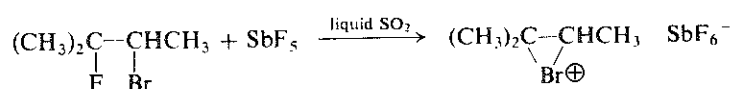
إن مثل هذه المركبات المتوسطة الحلقية يمكن أن تؤدي إلى إضافة مضادة موضحة في تفاعل الهدر كسلة بواسطة فوق الحموض (المسألة 1.10)، حيث أمكن عزل ودراسة مركبات متوسطة مضاهية وعلى جانب كبير من الأهمية تسمى بالإيوكسيدات (الفصل 13).



كانت، إذن، أيونات الهالونيوم الحلقية، قد اقترحت أولاً ببساطة، بوضعها التفسير الأكثر منطقية للكيمياء الفراغية الملاحظة ومنذ ذلك الحين، اكتشفت دلائل مباشرة أخرى.

(د) الملاحظة المباشرة لأيونات الهالونيوم في شروط الحموضة القوية (superacid).

حضّر أولاه Olah، عام 1967 (الفقرة 16.5) كاتيونات، يشير طيف الطنين النووي المغناطيسي NMR لها، أنها في الحقيقة أيونات هالونيوم. نذكر منها على سبيل المثال:



يمكن أن تبدو فكرة أيون البرومونيوم أو الكلورونيوم، غريبة بالنسبة لنا، بعكس أيونات الأوكسونيوم والأمونيوم المألوفة. يمكن أن نقول، أن ميل الهالوجين للمشاركة بشفع الكتروني ثم اكتساب شحنة موجبة ضعيفاً بسبب الكهرسلبية العالية للهالوجينات. غير أن الدلائل والشواهد هنا، وكما سنرى، في حالات أخرى - تبين أن هذا الميل ملموس. ركّزنا اهتمامنا في حالة إضافة الهالوجين بهذه المسألة: أيهما أكثر استقراراً، الكربوكاتيون المفتوح الذي يملك فيه الكربون، فقط، سداسية إلكترونية، أم أيون الهالونيوم الذي تملك فيه (بالطبع، ما عدا الهيدروجين) كل ذرة ثمانية إلكترونية كاملة؟ ليست المسألة بنوع الذرة التي توطن الشحنة الموجبة بشكل أفضل هي الهالوجين أم الكربون بل المسألة هي في إكمال، أو عدم إكمال، الثمانيات الإلكترونية.

نجد في تكون أيون الهالونيوم، مثلاً آخر، من تلك الأمثلة التي تؤكد سلوك الكربوكاتيون وهو الحاجة إلى شفع الكتروني لإكمال ثمانية الكربون المشحون إيجابياً.

هنالك استثناءات لقاعدة الإضافة المضادة للهالوجينات، لكنها استثناءات مفهومة تماماً. إذا احتوى الألكن مبادلات تستطيع تثبيت الكربوكاتيون المقترح - كما في كاتيون البنزيل، مثلاً (الفقرة 17.16) عندئذٍ تحدث الإضافة بانتقائية فراغية، قليلة أو معدومة. إذ يحصل

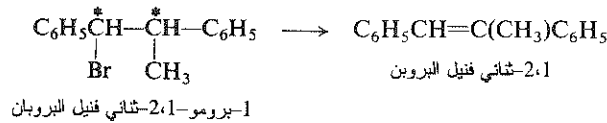
الكربون على الإلكترونات التي يحتاجها، ولكن بأسلوب مختلف.
سوف نتفحص في الفقرتين (2.29 - 4.29) جزءاً آخر من الدليل على وجود أيونات الهالونيوم:
(هـ) الدور الذي تلعبه أيونات الهالونيوم في تأثير الزمر المجاورة.

4.10 الكيمياء الفراغية لتفاعل E2. الحذف المناضد *syn*- والمضاد *anti*-

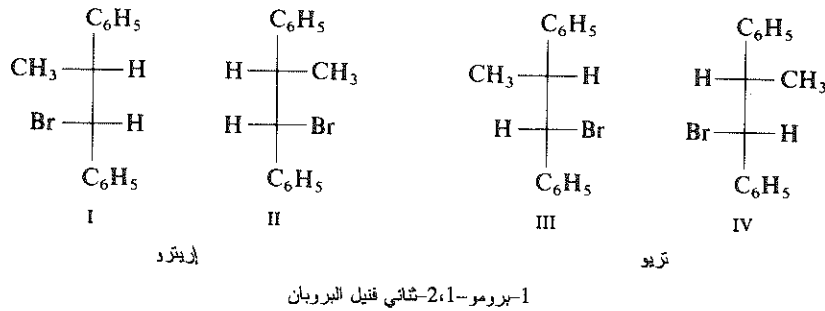
Stereochemistry of the E2 reaction. *syn*- and *anti*- Elimination

لندرس، بعد هذا الكيمياء الفراغية للحذف، مستخدمين مثلاً على ذلك تفاعلاً آخر مألوفاً وهو نزع هالوجين الهيدروجين في شروط E2.

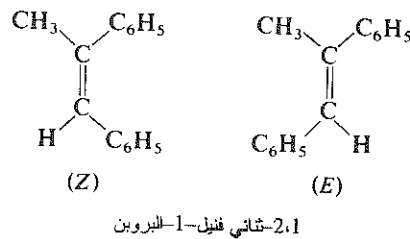
ندرس نزع هالوجين الهيدروجين من هاليد الألكيل، 1-برومو-2،1-ثنائي فنييل البروبان. (وكما رأينا في الفقرة 18.8 تكون زمرة الفينيل C_6H_5 ، وهي زمرة هيدروكربونية عطرية خاملة في شروط التفاعل).



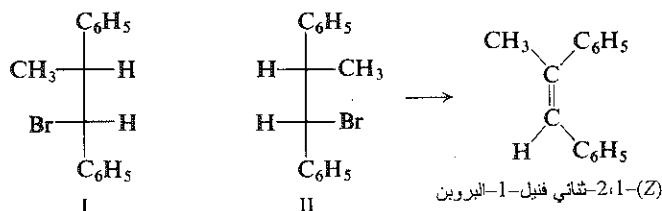
يحتوي المركب مركزين كيراليين، ونستطيع، بسهولة، إيضاح إمكانية وجوده على شكل شفعين من المتخيلات (I) و (II)، ويسميان بالإريثرو erythro و III و IV ويسميان بالثريو threo يكون كل شفع من هذه التشكيلات متماكباً لا متخياً مع الشفع الآخر.



يوجد المنتج أيضاً، على شكل مماكبين فراغيين: شفع من المماكبات الهندسية (Z) و (E).



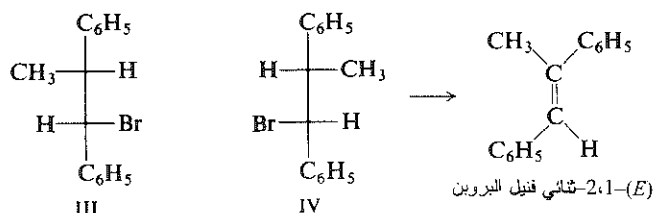
إذا بدأنا الآن بالهاليد «إريثرو»، (I) و (II)، فإننا نحصل، فقط، على الألكن (Z).



إريترو

1-برومو-2،1-ثنائي فينيل البروبان

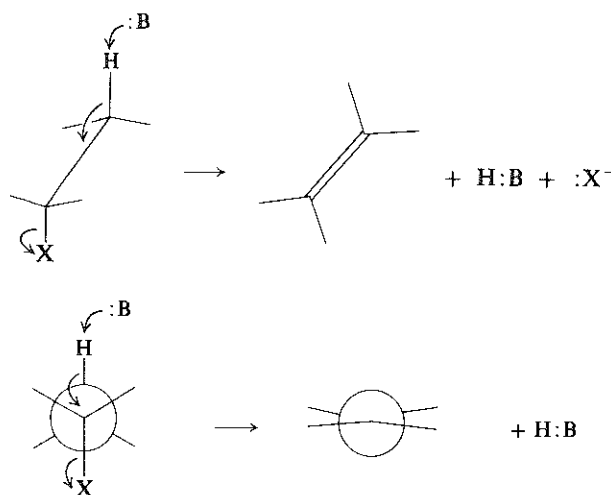
وإذا بدأنا الآن بالهاليد «تريو»، (III) و (IV)، فإننا نحصل، فقط، على الألكن (E).



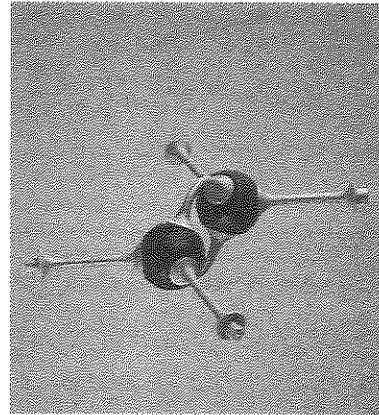
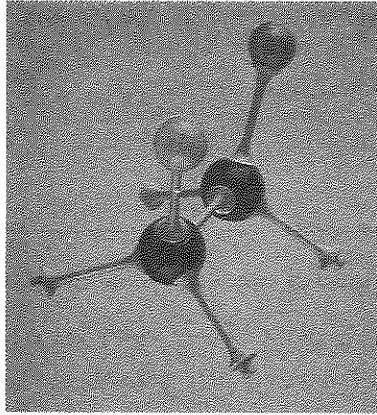
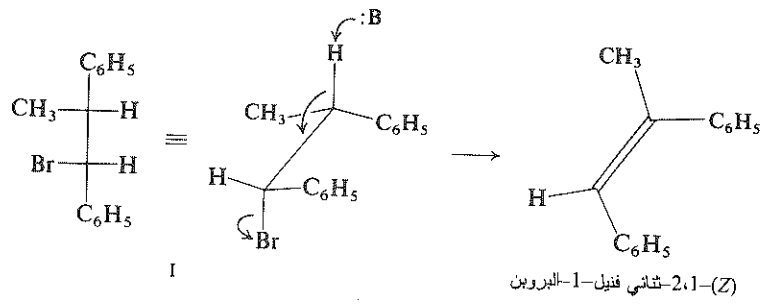
تريو

1-برومو-2،1-ثنائي فينيل البروبان

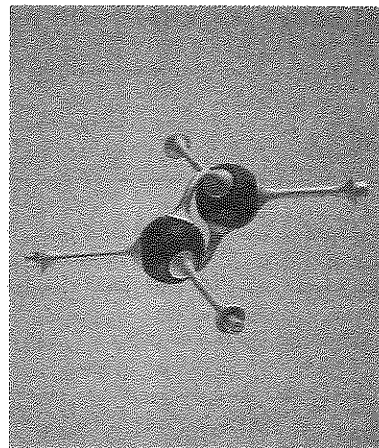
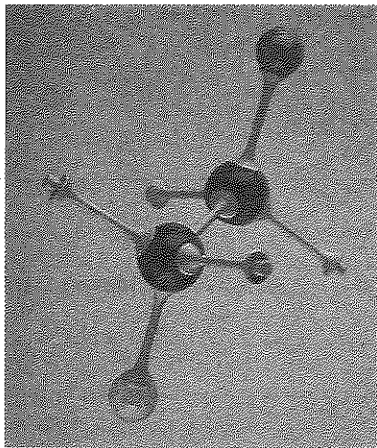
أظهرت دراسات أخرى أن هذه النتائج نموذجية، فقد أظهرت أن الحذف (E2) انتقائي فراغي ونوعي فراغي. ولوصف أنواع الانتقائية الفراغية التي يمكن أن تلاحظ في تفاعلات الحذف، نستخدم مفهومي الحذف المناضد والحذف المضاد. ليست هذه التعابير أسماءً لآليات نوعية. إنها تشير، ببساطة، إلى حقائق كيميائية فراغية، أي أنه إذا كانت الزمر المحذوفة من الجهة نفسها فالحذف مناضد وإذا كانتا من جهتين متعاكستين، فالحذف مضاد وذلك بالنسبة للرابطة المزدوجة المتنامية (الشكل 4.10). وكما بين هذا المثال وغيره من الأمثلة العديدة الأخرى، فإن الحذف E2 يتضمن بصورة نموذجية حذفاً مضاداً: فالهيدروجين في الحالة الانتقالية، وكذلك الزمرة المغادرة، يوجدان في علاقة مضادة (انظر الفقرة 5.3) بشكل معاكس لليساري أو المخسوف.



وهكذا، يعطي المماكب اللامتخايل (I) أو (متخايله II) الألكن (Z).

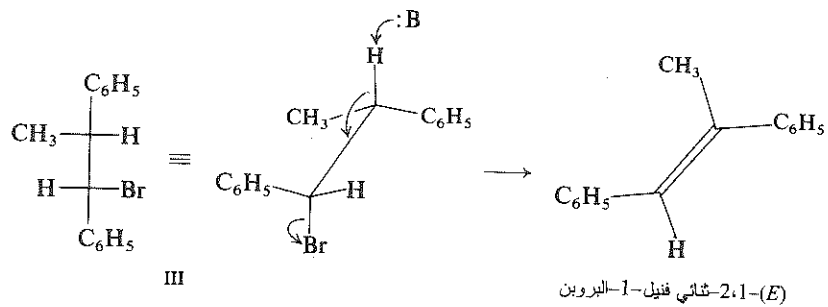


حذف «مضاد»



الشكل 4.10 : الحذف «المناضد» والحذف «المضاد»

ويعطي المماكب اللامتخايل (III) أو (متخايله IV) الألكن (E).

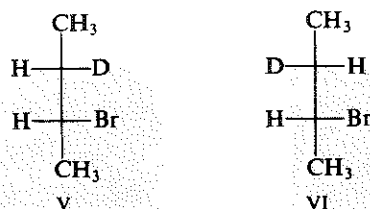


شبهنا سابقاً (في الفقرة 15.8) (E2) بـ (S_N2) حيث يطرد هالوجين خارج الجزيء بنوع من الهجوم النوكليوفيلي حيث يكون النوكليوفيل الكربون β- الذي يستخدم الشفع الإلكتروني المتبقي بعد رحيل البروتون، ويقوم بتكوين الرابطة π مع الكربون α-. وعلى هذا الأساس، يشير تفضيل الحذف المضاد إلى أن هجوم النوكليوفيل هذا، ويحدث، بشكل مفضل، على وجه الكربون α- الأكثر بعداً عن الهالوجين الراحل وهذا الهجوم يشبه الهجوم المألوف من الجهة الخلفية في الاستبدال النوكليوفيلي.

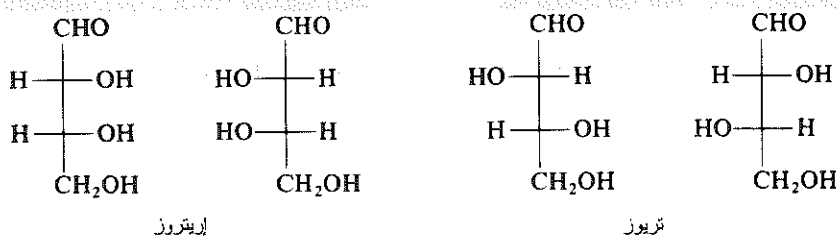
يمكن أن يكون تفضيل الحذف المضاد قوياً جداً، كما سنرى في دراستنا للمركبات الحلقية (الفقرة 15.13). إلا أنه، وكما سنرى أيضاً، يمكن لتفاعلات E2 في ظروف معينة أن تحدث وفق الحذف المناضد. ومهما يكن من أمر، فإن الجزيئات تفعل عادة ما هو أسهل بالنسبة لها.

تتوافق الكيمياء الفراغية الملاحظة لتفاعلات الحذف هذه، بشكل كلي، مع الآلية (E2). تشير درجة الانتقائية الفراغية العالية إلى تفضيل قوي لعلاقة فراغية خاصة بين الزمرتين الراجلتين - إنه أمر مفهوم تماماً إنهما ترحلان بشكل متوافق.

مسألة 4.10 عندما نعالج بايتوكسيد البوتاسيوم C₂H₅OK في الإيثانول C₂H₅OH، المماكب اللامتخايل (V) (ومتخايله)، فإنهما يعطيان مقرون-2-البوتن دون خسارة ديتيريوم؛ ويعطي المماكب اللامتخايل (VI) (ومتخايله)، مفروق-2-البوتن، دون خسارة ديتيريوم. كيف يمكن تفسير هذه النتائج؟ ما هي الكيمياء الفراغية للحذف هنا؟



يستخدم الكيميائيون «إريترو» و«تريو»، بشكل شائع، للتمييز بين بعض المماكبات اللامتخايلة الحاوية كربونين كيراليين إنها مشتقة من أسماء الألدوزات (aldoses) اللامتخايلة الإيرتروز والتريوز (الكربوهيدرات I، الفصل 34). إذا رسمنا الصيغ المتصالبة لهذه الألدوزات بحيث تكون الزمر الأكبر، في الأعلى وفي الأسفل، وتكون الهيدروجينات والهيدروكسيلات متوضعة في كلا الجانبين، نرى من الإيرتروز، أن المبادلات المتشابهة (لنقل الهيدروجينين) تتوضع في الجهة نفسها من الصيغة، وفي التريوز تكون متوضعة في جهتين متعاكستين.



وبالأسلوب نفسه تكون الهيدروجينات في المركب 1-برومو-1،2-ثنائي فنيال البروبان متوضعة على الجانب نفسه وتكون زمر الفينيل الكبيرة المحم في الأعلى والأسفل وذلك في المماكبات «إريترو»، وفي جهتين متعاكستين في المماكبات «تريو». (لمساعدتك تذكر أن: في «إيريترو» تكون القضبان الأفقية في ذات الجهة؛ وفي «تريو» تكون في جهتين متعاكستين).

5.10 التفاعلات النوعية الفراغية Stereospecific reactions

عرفنا التفاعل النوعي الفراغي على أنه تفاعل تتفاعل فيه جزيئات مختلفة بكمياء نوعية مختلفة. لنلق نظرة أقرب إلى ما يعنيه هذا التعريف.

نعني «بجزيئات مختلفة كيميائياً فراغياً»، مماكبات فراغية وهي المتخايلات واللامتخايلات ونعني «بكونها تتفاعل بشكل مختلف» إنها تبدي أي اختلاف بالسلوك الكيميائي مهما يكن. تستطيع المماكبات الفراغية، في تفاعل نوعي فراغي، أن:

(أ) تؤدي إلى مماكبات فراغية مختلفة بوصفها منتجات.

(ب) تتفاعل بسرور مختلفة، وفي بعض الحالات يكون الأمر جدياً بحيث يتفاعل أحد المماكبات الفراغية مباشرة بينما لا يتفاعل الآخر بتاتاً.

(ج) تتفاعل وفق مسارات مختلفة معطية منتجات من أنواع مختلفة.

تسمى النوعية الفراغية تجاه المتخايلات بالنوعية التخاليلية enantiospecificity. وتستطيع المتخايلات، في تفاعلات مع كواشف غير كيرالية، إظهار الفرق فقط: (أ) فهي تستطيع إعطاء مماكبات فراغية مختلفة بوصفها منتجات، كما في التفاعل S_N2 ، ولكن مع كل الاعتبارات الأخرى، عليها أن تتفاعل بشكل مطابق أي بسرور متطابقة لإنتاج مركبات متطابقة، ما عدا ما يتعلق بكيميائيتها الفراغية.

وبالمقابل، يمكن أن تظهر المتخايلات، في تفاعلات مع كواشف فعالة ضوئياً - أو في وسط كيرالي من أي نوع كان - جميع اختلافات السلوك التي صنفناها. صادفنا نوعية تخاليلية في تحليل خلاط راسمية باستخدام كواشف فعالة ضوئياً (الفقرة 27.4). لقد أعطت، هناك، منتجات مختلفة من حيث كيميائيتها، الفراغية (ليست متخايلات كما في تفاعل S_N2 ، بل مماكبات لامتخاليلية).

تفرق الأنظمة الحيوية، كما رأينا (الفقرة 11.4)، بين المتخايلات بشكل حاد. تستجيب العضوية الحية لمتخايل واحد فقط من المتخايلين أو لنقل، أنها تستجيب بشكل مختلف بالنسبة للإثنين، وحيث يُستقلب واحد فقط، أو يعمل كهرمون أو مخدر، أو يعطي الطعم الحلو، وهكذا. تتعلق، الآن، الفعالية الحيوية، في التحاليل الأخيرة، بتفاعلات كيميائية في العضوية الحية، وهي في هذه الحالة، تفاعلات تجري مع واحد من المتخايلين أو مع الآخر. يكون التفريق نتيجةً لنوعية تخاليلية كاملة في هذه التفاعلات. تكون مثل هذه النوعية التخاليلية القاعدة لتفاعلات لا حصر لها، تحدث في وسط كيرالي توفره أنزيمات (خماثر) فعالة ضوئياً، في العضوية الحية.

عللنا سابقاً هذا التناقض في السلوك تجاه كواشف غير فعالة وفعالة ضوئياً. استناداً إلى الواقع، يبدو أن المتخايلات، سواء قارنا المتفاعلات أم قارنا الحالات الانتقالية تكون متساوية الطاقة وتكون المماكبات اللامتخاليلية غير متساوية الطاقة (الفقرة 11.4).

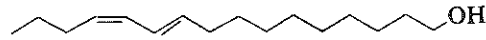
تسمى النوعية الفراغية تجاه اللامتخايلات بالنوعية اللامتخاليلية diastereospecificity. تختلف اللامتخايلات بجميع السبل التي ذكرناها أعلاه، سواء كان الكاشف فعال ضوئياً أم عديم الفعالية الضوئية. واقعياً، يكون الاختلاف في سرعة التفاعل هو القاعدة من أجل اللامتخايلات (الفقرة 17.4)؛ تتفاعل اللامتخايلات دائماً، بشكل نوعي فراغي، على الرغم من أن ذلك يكون فقط إلى درجة ما.

رأينا أنفاً (الفقرة 17.4) لماذا يجب أن يكون الأمر كذلك. بما أن اللامتخايلات ليست متطابقة ولا متخايلة في مرآة فإنها تكون ذات طاقة مختلفة. في تفاعلات يقوم بها اللامتخايلان تكون مجموعتنا المتفاعلات والحالات الانتقالية لا تخايلية، وعليه، لن تكون - إلا بصدف محضة - متساوية في الطاقة. وستكون قيم E_{act} مختلفة وكذلك ستكون سرع التفاعلات.

تفحصنا، للتو، أمثلة على النوعية اللامتخايلية، بالتفصيل فوجدنا اختلافات في السلوك بين متماكبات هندسية؛ واختلافات في السلوك بين لامتخايلات تشكيلية، أي مركبات تحوي أكثر من مركز كيرالي واحد. وسوف نصادف العديد من الأمثلة الأخرى.

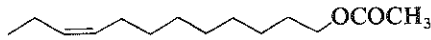
تكون التفاعلات في الأنظمة الحيوية عالية النوعية الفراغية ليس فقط تجاه المتخايلات، بل كذلك تجاه اللامتخايلات أيضاً بما في ذلك المتماكبات الهندسية. هذه حقيقة خاصة بفعل «الفيرومونات pheromones»، والتي هي عبارة عن مركبات تنتجها العضوية بهدف الوصل مع عضويات أخرى من نفس النوع لالتقاط أعضاء من الجنس المعاكس؛ لنشر الخوف؛ لتحديد رائحة الطعام؛ أو ببساطة لحمل رسالة، «لنشملهم جميعاً معاً».

(تستطيع أن تمتد هذه الاتصالات لمسافات محسوسة فيتلقى ذكر الفراش مثلاً إشارة الأنثى من مسافة ميل!). يوجد، على سبيل المثال، أربعة مماكبات هندسية لمركب 10،12-الهكساديكادين-1-أول واحد منها، فقط وهو المماكب (Z12,E10) يكون التجاذب الجنسي الذي تصنعه أنثى فراشة الحرير - وهو جاذب للذكر أكثر بملايين المرات من أي من المماكبات الأخرى، ويُجذبُ ذكر فراش العليق بوساطة أسيتات (Z)-9-الدودكن-1-يل، ويجتذب ذكر فراشة الصنوبر الأوروبي بوساطة المماكب (E) للمركب نفسه ويلقى هذا التجاذب كلياً، بوجود، 3% فقط من المماكب (Z). يؤدي تحريك الرابطة المزدوجة عبر موقع واحد، يعطي أسيتات (Z)-8-الدودكن-1-يل الذي هو الجاذب الجنسي لفراشة الثمار الشرقية ولكن بوجود 7% فقط من المماكب (E)؛ ويكون المماكب (Z) النقي، غير فعال البتة. (إن الحاجة إلى مزيج معين بدقة من المماكبات الفراغية، كثيرة الشبوع).



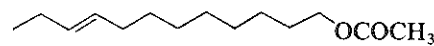
(Z12,E10)-12،10-الهكساديكادين-1-ول

جاذب جنسي لذكر فراشة الحرير



أسيتات (Z)-9-الدودكن-1-يل

جاذب جنسي لفراشة العنبر



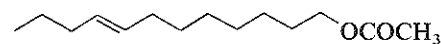
أسيتات (E)-9-الدودكن-1-يل

جاذب جنسي لفراشة الصنوبر الأوروبية



أسيتات (Z)-8-الدودكن-1-يل

(%93)



أسيتات (E)-8-الدودكن-1-يل

(%7)

جاذب جنسي لفراشة الفواكه الشرقية

6.10 الانتقائية الفراغية مقابل النوعية الفراغية

Stereoselectivity vs. stereospecificity

يكون العديد من التفاعلات، مثل إضافة البروم، انتقائي فراغي ونوعي فراغي. إلا أن هذا ليس صحيحاً دائماً. إذ تكون بعض التفاعلات انتقائية الفراغية ولا تكون نوعية الفراغية حيث يكون مماكب فراغي واحد معين، هو المنتج المسيطر بغض النظر عن الكيمياء الفراغية للمتفاعل، أو بغض النظر عن أي متفاعل حتى لو كان موجوداً على شكل مماكبات فراغية.

تكون بعض التفاعلات نوعية فراغية ولا تكون انتقائية فراغية. يمكن أن تتفاعل مماكبات فراغية بسرعات مختلفة جداً ولكنها تؤدي إلى ذات المماكبات الفراغية منتجاً للتفاعل - أو تؤدي إلى منتجات يختلف بأسلوب تكونها أكثر مما تختلف في كيميائيتها الفراغية. يتفاعل، أحياناً، أحد المماكبات الفراغية مباشرة، ولا يتفاعل الآخر البتة، كما في التفاعلات الحيوية التي أشرنا إليها.

تتعلق خاصية الانتقائية الفراغية بالمنتجات لا غير، وبكيميائيتها الفراغية. ينتقي التفاعل واحداً أو اثنين من المنتجات المتماكبة فراغياً، العديدة والمحتملة، ليكونها.

تتركز خاصية النوعية الفراغية على المتفاعلات وكيميائيتها الفراغية وهي تعنى بالمنتجات أيضاً، ولكن بمقدار ما تقدم برهاناً على الاختلاف في السلوك بين المتفاعلات. كل من المتفاعلات المتماكبة فراغياً يتصرف بأسلوبه النوعي الخاص.

لقد قدمت النوعية الفراغية للتفاعلات الحيوية، زخماً قوياً لتطوير طرائق اصطناع عالية الانتقائية الفراغية. فمثلاً، في تركيب المخدر، أو الهرمون، يرغب الكيميائيون في استخدام تفاعلات ذات انتقائية فراغية تنتج المماكب الفراغية الصحيح فقط لأن ذلك المماكب الفراغي، فقط، يبدي فعالية نوعية فراغية في المنظومة الحيوية.

درست على سبيل المثال الجاذبات الجنسية الحشرية، بشكل واسع في السنوات الأخيرة - المؤكد وجودها مباشرة في بعض الحالات - بهدف اصطناعات لتستخدم كطعم للإغواء وللإيقاع بالمناشدة الأتوية لذكور الأنواع قبل أن تستطيع الإلقاح، أو لتضليلها وتشويش عملية بحثها عن الأنتى. ولتفعيل هذه المركبات الصناعية يجب تقليد التركيب الكيميائي الفراغي للفيرومونات الطبيعية وتتطلب النوعية الفراغية لفعالها انتقائية فراغية متساوية في تركيبها (تحضيرها) بحيث تتوافق الانتقائية التخيلية مع النوعية التخيلية والانتقائية اللاتخيلية تتوافق مع النوعية اللاتخيلية. وهكذا، يشمل قسم واسع من البحث في ميدان الفيرومونات - ومركبات أخرى فعالة حيويًا - تطوير طرائق جديدة ذات انتقائية فراغية عالية لإدخال رابطة مزدوجة كربون - كربون أو عناصر بنيوية أخرى إلى داخل الجزيء منها كواشف جديدة وحفازات جديدة وأوساط تفاعلية جديدة. سوف تدرس لاحقاً بعض هذه الطرائق.

7.10 نظرة إلى الأمام A look ahead

درسنا في هذا الفصل الكيمياء الفراغية لنوعين أساسيين من التفاعلات: الإضافة والحذف. والأكثر أهمية هو أننا أضفنا إلى معلوماتنا مفهومين من المفاهيم الأساسية في الكيمياء الفراغية وهما: الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية.

كنا رأينا أمثلة إضافية على كيفية مساعدة الكيمياء الفراغية في فهم آليات التفاعل. وقد بدأنا بتعلم كيفية استخدام هذا الفهم للتحكم بالكيمياء الفراغية لتفاعل ما، ولماذا نريد ممارسة هذا التحكم.

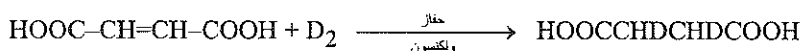
لكننا بدأنا دراستنا للكيمياء في فراغ ثلاثي الأبعاد بصعوبة. سوف نكتشف في الفصول التالية، كيف نستطيع توجيه تفاعل ما لإعطائنا، ليس فقط اللامتخايل الذي نريد، بل وحتى المتخايل الذي نرغب – بشكل مباشر ودون تفريق معقد.

وسوف نجد أن الذي قلناه بخصوص الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية، لا يطبق فقط، على جزئيات مختلفة بالكيمياء الفراغية، بل على الكيمياء الفراغية لأجزاء مختلفة في الجزيء ذاته أيضاً. يمكن أن تكون أجزاء من الجزيء، متكافئة كيميائياً فراغياً أو لا تكون كذلك، ويجب علينا أن نكون قادرين على التفريق بينها إذا كنا راغبين في فهم مواضيع مختلفة اختلافاً واسعاً مثل طيف NMR والأكسدة الحيوية والإرجاع الحيوي.

سنجد، في الفصل التاسع والعشرين، عندما نناقش موضوع «السيمفوريا Symphoria»، أن الكيمياء ثلاثية البعد تتقدم بعيداً عما يُظن بها مجرد كيمياء فراغية. وسنجد، من بين جميع العوامل المعينة لمسار تفاعل عضوي، أن الأكثر قوة من بينها هو التوضع النسبي للذرات المختلفة بحيث تكون قريبة من بعضها بعضاً وفي الوضع الصحيح تماماً، كي تتفاعل.

مسائل

1. تعطي الهدرجة المتجانسة بالديتيريوم لحمض عضوي غير مشبع، هو حمض البوتن ديوتيك حمض البوتان ديوتيك، المشبع، والحاوي ذرتي ديتيريوم.



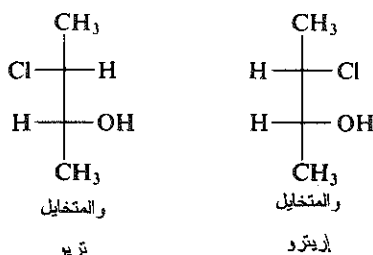
حمض البوتن ديوتيك

حمض (2-3،2)-البوتان ديوتيك

يؤدي حمض البوتن ديوتيك المقرون-إلى المنتج ميزو فقط؛ ويؤدي حمض البوتن ديوتيك المفروق، إلى منتج راسيمي فقط. افترض أن هذه النتائج نوعية (وهي كذلك)، ما هي الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة؟

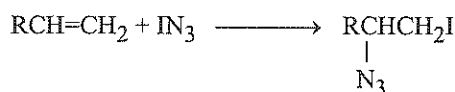
2. رأينا في المسألة (1.10) أن الهدركسلة بيرمنغات البوتاسيوم «مناضدة»، وأن الهدركسلة بالحموض البيروكسيدية «مضادة». احفظ بذهنك أن الإيبوكسيدات مركبات متوسطة في التفاعل الأخير (الفقرة 3.10) وأن تفاعلات الإيبوكسيدات، حقيقة، محفزة حمضياً، اقتراح آلية مفصلة للهدركسلة بالحموض البيروكسيدية. بين، تماماً، كيف تعلق هذه الآلية الكيمياء الفراغية الملاحظة وكيف تعلق التحفيز بواسطة الحموض.

3. لا تؤدي إضافة الكلور إلى 2-البوتن، فقط، إلى 2،3-ثنائي كلورو البوتان، بل إلى الكلور هيدرين أي 3-كلورو-2-البوتانول أيضاً. يعطي مقرون-2-البوتن، فقط، الكلور هيدرين «تريو» (الراسيمي)، ويعطي مفروق-2-البوتن، فقط، الكلور هيدرين «إريترو» (الراسيمي).



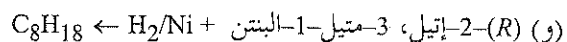
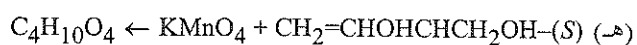
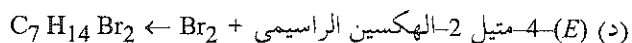
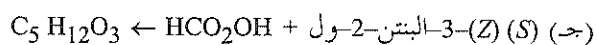
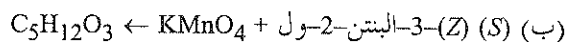
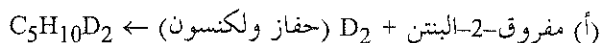
3-كلورو-2-البوتانول

- (أ) افترض أن هذه النتائج نموذجية (وهي كذلك)، ما هي الكيمياء الفراغية لتشكيل الهالوهيدرين؟
 (ب) بين متبعاً نموذج الشكل 2.10 والشكل 3.10 جميع مراحل تكون الكلور هيدرين من مقرون-2-البوتن.
 (ج) افعل الشيء ذاته بدءاً من مقروق-2-البوتن.
 (د) حدد من أجل كل من تفاعلات (ب) و (ج)، الخطوة التي تؤدي فعلاً إلى المنتج الراسمي.
4. ما هي الكيمياء الفراغية التي يمكنك توقعها للحذف E1؟ اشرح إجابتك بالتفصيل (راجع: الفقرة 4.10).
5. (أ) وجد الفريد هاسنر A. Hassner (من جامعة كولورادو) أن أزيد اليود IN_3 يضاف إلى الألكينات الطرفية بالتوجيه المبين أدناه، ومع انتقائية فراغية مضادة إلى 2-البوتن اقترح آلية لهذا التفاعل.



(ب) ينضم BrN_3 ، في مذيبات قطبية مثل نetro الميثان، بنفس التوجيه والانتقائية الفراغية مثله مثل IN_3 . ومع ذلك، يبقى التوجيه محفوظاً في مذيبات لاقطبية مثل، نظامي البنتن، وتكون الإضافة عديمة الانتقائية الفراغية. أما في مذيبات متوسطة القطبية مثل كلوريد الميثيلين، فإننا نحصل على مزيج من المنتجات ويشجع الضوء أو فوق الأكاسيد، تكون المركب $RCHBrCH_2N_3$ ؛ ويشجع الأكسجين تكون $RCH(N_3)CH_2Br$. اشرح بالتفصيل هذه الملاحظات.

6. أجري كل من التفاعلات التالية، وفصلت المنتجات بالتقطير أو بالبلورة أو بالكروماتوغرافيا. بين، من أجل كل تفاعل، كم هو عدد الأجزاء التي يمكن جمعها. ارسم الصيغة الكيميائية الفراغية لكل من المركبات التي تكون كل جزء. بين ما إذا كان كل جزء بمجرد جمعه فعلاً ضوئياً أم عديم الفعالية الضوئية.



7. حصلنا على 2-البوتن بتفاعل (E2) لكلوريد ثانوي البوتيل المكون، بأغلبية، من المماكب المقروق، بنسبة المقروق/المقرون 1:6.

(أ) هل تستطيع اقتراح سبب أو أسباب لهذه الانتقائية الفراغية المعتدلة؟ (قارن كالمعتاد من أجل تفاعلات غير عكوسة، بنى المتفاعلات مع الحالات الانتقالية، للمسارات المتنافسة).

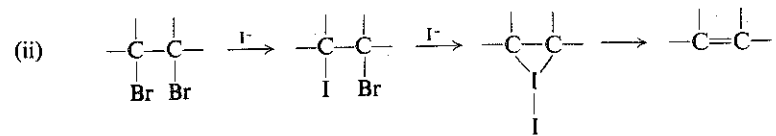
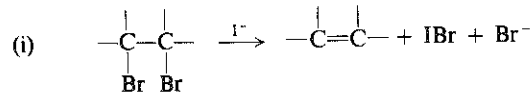
(ب) يعطي التفاعل الموافق لبروميد ثانوي البوتيل، أيضاً من الناتج المقروق أكثر مما يعطي من الناتج مقرون-2-البوتن، إلا أن نسبة المقروق/المقرون هي 1:3 فقط.

كيف تعلق هذه النسبة المنخفضة؟ كن دقيقاً. (راجع الفقرتين 24.2 و 19.8).

8. للحصول على كل من المنتجات التالية بالإضافة إلى بنية المركب غير المشبع الذي تبدأ به والكاشف ثم أي شروط خاصة تريد استخدامها.

- (أ) إريترو-2،3-ثنائي كلورو البنتان.
 (ب) ميزو-4،3-الهكسان ديول.
 (ج) ميزو-4،3-الهكسان ديول (من ألكن مختلف).
 (د) تريو-3-برومو-2-البوتانول.
 (هـ) (D₂-3،2) البوتان الراسيمي (CH₃CHDCHDCH₃).

9. (أ) كان قد اقترح أن تحول ثنائيات الهاليد المتجاورة إلى إلكنات بفعل أيون اليود يمكن أن يتم إما بآلية ذات خطوة واحدة (i) أو بآلية ذات خطوات ثلاثة (ii).



أوضح التفاصيل، وبخاصة الكيمياء الفراغية المتوقعة، لكل خطوة من كل آلية.
 (ب) كوّن الملاحظات الكيميائية الفراغية التالية:

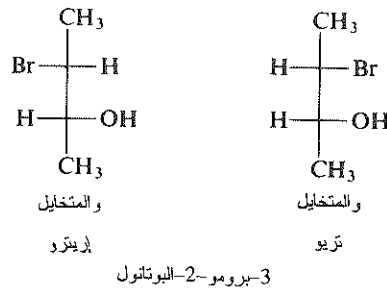
- ميزو-1،2-ثنائي برومو-2،1-ثنائي ديتريو الإيتان + I⁻ ← فقط مقرون-CHD=CHD.
 ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان + I⁻ ← مفروق-2-البوتن فقط.
 2،3-ثنائي برومو البوتان الراسيمي + I⁻ ← مقرون-2-البوتن فقط.

واستناداً للكيمياء الفراغية الملاحظة، أي آلية يحتمل أن يتبعها كل هاليد؟ اشرح بالتفصيل. كيف تعلق الاختلاف في السلوك بين الهاليدات؟

10. يفقد 2،1-ثنائي برومو-2،1-ثنائي فنييل الإيتان الراسيمي HBr، بالمعالجة بأساس عضوي هو البيريدين (الفقرة 11.30)، مؤدياً إلى مفروق-1-برومو-2،1-ثنائي فنييل الإتن. (أ) اقترح آلية لتفاعل كل مماكب فراغي. (ب) كيف تعلق الاختلاف في سلوكهما؟ (الفنييل زمرة كبيرة الحجم).

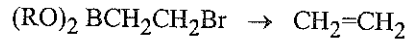
11. عاليج « أولاه Olah » مركبات لها الصيغة (CH₃)₂ CX CF (CH₃)₂ مع SbF₅. لاحظ تكون أيونات الهالونيوم عندما تكون X هي: I، Br، Cl، لكنه لاحظ تكون كربوكاتيون مفتوح عندما F = X. كيف تعلق الاختلاف في سلوك المركب ثنائي الفلورو؟ (انظر الفقرة 15.1).

12. (أ) عند معالجة تريو-3-برومو-2-البوتانول مع HBr، نحصل على مركب 2،3-ثنائي برومو البوتان الراسيمي، ويتحول إريترو-3-برومو-2-البوتانول إلى ميزو-3،2-ثنائي برومو البوتان في الشروط ذاتها. كيف تظهر الكيمياء الفراغية للتفاعل؟ هل تحدث مع انقلاب أو انحفاظ للتشكيل؟



(ب) عندما يعالج تريو-3-برومو-2-البوتانول الفعال ضوئياً بيروميد الهيدروجين HBr، نحصل على 2،3-ثنائي برومو البوتان الراسيمي. ما هي الفراغية الكيميائية للتفاعل؟ هل يمكنك التفكير في آلية تعلق بها هذه الكيمياء الفراغية؟ (جـ) هذه الملاحظات التي نشرها وينشتاين winstein وهوارد Howard (من معهد كاليفورنيا التكنولوجي)، كانت هي الأولى بين العديد من الملاحظات التي تصف «تأثيرات الزمر المجاورة». هل يساعدك هذا التعبير في إيجاد إجابة لـ (ب)؟

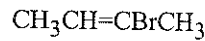
13. تتحول إسترات البورات من النوع المبين أدناه، عند معالجتها بكواشف متنوعة (الماء مثلاً) إلى ألكينات:



خُضر الإستران (I) المقرون والمفروق، وعُين تشكيليهما بواسطة NMR. عولج كل إستر بالبروم، ثم عولج ثنائي البروم الناتج بالماء فأعطى المقرون I-المفروق II فقط منتجاً نهائياً بينما أعطى المفروق I-المقرون II فقط.

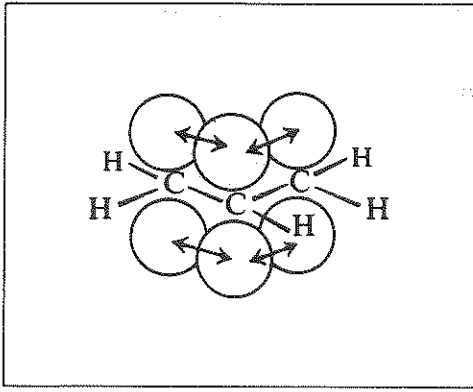


I (مقرون أو مفروق)



II (مقرون أو مفروق)

باستخدامك ما تعلمته حول إضافة البروم إلى الألكينات، ماذا تستخلص من أفكار حول الكيمياء الفراغية لتفاعل الحذف هذا؟ بين الآلية الأكثر احتمالاً لهذا الحذف، بما في ذلك الدور الذي يلعبه الماء.



Conjugation and Resonance

الترافق والطنين

Dienes

الديينات

1.11 الرابطة المزدوجة كربون - كربون بوصفها متبادلاً

The carbon-carbon double bond as a substituent

بدأنا في الفصل التاسع دراسة كيمياء الرابطة المزدوجة كربون - كربون، ورأينا أن الرابطة المزدوجة هي الموضع الذي تحدث فيه التفاعلات في جزيء الألكن: وهي تفاعلات الضم الالكتروفيلية أو الجذرية الحرة. ولكن هذا ليس كل شيء، فإلى جانب كون الرابطة المزدوجة الموضع الذي يحدث عنده الضم فإنها تؤثر بدورها بقوة في تفاعلات معينة، تحدث عند مواضع أخرى في الجزيء. وعلى الرغم من أن الرابطة المزدوجة لا تعاني نفسها تغيرات دائمة فإنها تلعب دوراً أساسياً في تعيين مسار التفاعل. وهذا هو الجزء من كيمياء الألكينات الذي سندرسه في هذا الفصل، أي سندرس الرابطة المزدوجة كربون - كربون بوصفها متبادل وليس بوصفها مجموعة وظيفية.

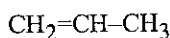
والآن عند هذه النقطة من دراستنا سنناقش عدة أصناف من المركبات مثل: الألكانات وهاليدات الألكيل (والمركبات المتعلقة بها) والكحولات والإيترات والألكينات. وقد رأينا بعض الخواص الكيميائية المرتبطة بالمجموعة الوظيفية لكل صنف منها: C-H في الألكانات، و X- و OH- في هاليدات الألكيل والكحولات، والرابطة المزدوجة كربون - كربون في الألكينات. وقد قادتنا هذه الدراسة إلى دراسة عدة من النماذج الرئيسة للتفاعلات العضوية: تفاعلات الاستبدال الجذري الحر والاستبدال النوكليوفيلي والحذف والإضافة. وقد ناقشنا التأثيرات التي تؤثر بها المتبادلات (المجموعات الألكيلية) في هذه التفاعلات، ومنها تأثيراتها القطبية والفراغية وتأثيراتها في استقرار الجذور الحرة والألكينات والتي هي حتى الآن غير معينة. ودرسنا أيضاً التأثير التحريضي للهالوجينات.

وسنعود في هذا الفصل لدراسة هذه الأصناف من المركبات وتلك النماذج من التفاعلات، كما سندرس التأثيرات التي تنشأ عن متبادل من نمط مختلف وهو الرابطة المزدوجة كربون - كربون. سنجد أن الرابطة المزدوجة تبدي تأثيراً مختلفاً عن الزمرة الألكيلية. وسنرى في النتيجة، أن تأثيراتها هي عموماً أكثر قوة. ومعظم هذه التأثيرات تأتي من الخاصة البنوية التي يطلق عليها اسم الترافق: ويعني الترافق أن المدار π يتخذ موقعاً يمكنه التراكب مع المدارات الأخرى في الجزيء. وبغية إنجاز مناقشتنا عن الترافق سنستخدم النظرية البنوية التي يطلق عليها اسم الطنين.

2.11 الهلجنة الجذرية الحرة للألكينات: الاستبدال مقابل الإضافة

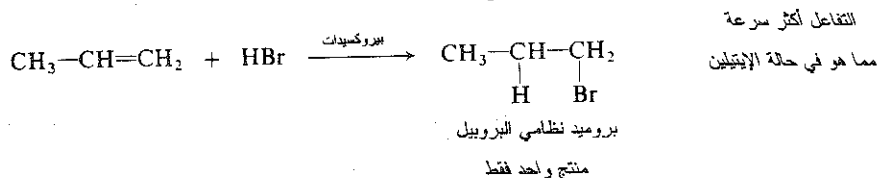
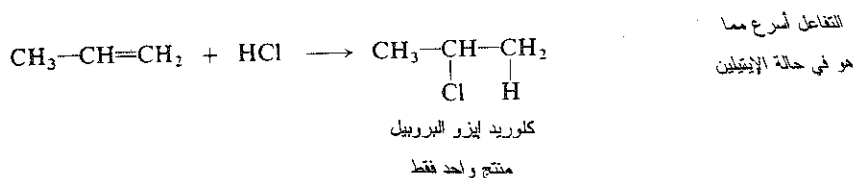
Free-radical halogenation of alkenes: substitution vs. addition

إذا نظرنا إلى بنية ألكن بسيط مثل البروبيلين، نجد أنه يحتوي على رابطة مزدوجة كربون - كربون تحدث عند تفاعلات الإضافة نفسها المميزة للإيثيلين. فالبروبيلين مثلاً يخضع عند معالجته بكلوريد الهيدروجين إلى تفاعل إضافة إلكتروفيلية:



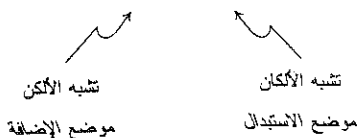
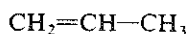
البروبيلين

أما مع بروميد الهيدروجين بوجود البيروكسيد فإن التفاعل يكون إضافة جذرية حرة:



غير أن البروبيلين يحتوي على مجموعة متيل، وهذا يعدل في التفاعلات التي تحدث عند الرابطة المزدوجة. يؤدي وجود زمرة المتيل إلى حدوث الإضافة الإلكترونية بصورة أسرع مما يحدث في الإيثيلين نفسه، ويعطي منتجاً وحيداً هو كلوريد إيزو البروبيل. وبسبب وجود زمرة المتيل فإن الإضافة الجذرية الحرة تحدث بصورة أسرع مما هي في الإيثيلين نفسه أيضاً وتعطي منتجاً وحيداً هو بروميد نظامي البروبيل. وهكذا فإن زمرة المتيل تؤثر في تفاعلية الرابطة المزدوجة كربون - كربون وتعيين اتجاه الهجوم.

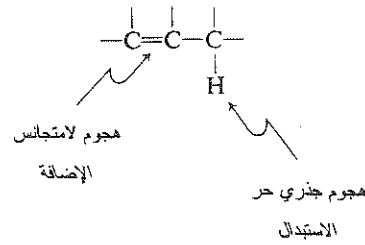
والآن لنغير وجهة نظرنا ولندرس مجموعة المتيل بوصفها موضعاً لحدوث التفاعل وليس بوصفها متبادلاً. فما هي التفاعلات التي يمكن توقع حدوثها هنا؟ تمتاز مجموعة المتيل ببنية مشابهة للألكان، وهكذا يمكننا أن نتوقع خضوعها لتفاعلات مشابهة لتفاعلات الألكانات. فمع الهالوجين مثلاً يحدث تفاعل الاستبدال الجذري الحر.



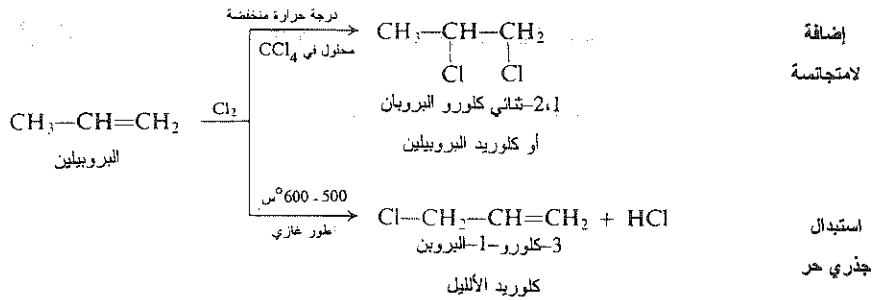
لندرس فيما يلي تفاعل البروبيلين مع الهالوجينات. يحوي جزئي البروبيلين موضعين يمكن أن يحدث عليهما هجوم الهالوجين وهما الرابطة المزدوجة ومجموعة المتيل. هل يمكننا توجيه الهجوم إلى واحد منهما فقط؟ الجواب نعم، إذ يمكن القيام بذلك باختيار شروط التفاعل المناسبة.

نعرف أن الألكينات تخضع لتفاعل الاستبدال مع الهالوجينات عند درجات عالية من الحرارة أو باستخدام تأثير الأشعة فوق البنفسجية، ويجري ذلك عموماً في الطور الغازي، وهذه الشروط تؤدي إلى تكوين الجذور الحرة. ونعرف أيضاً أن الهالوجينات تتفاعل تفاعل إضافة إلى الألكينات عند درجات حرارة منخفضة وفي غياب الضوء، ويجري هذا

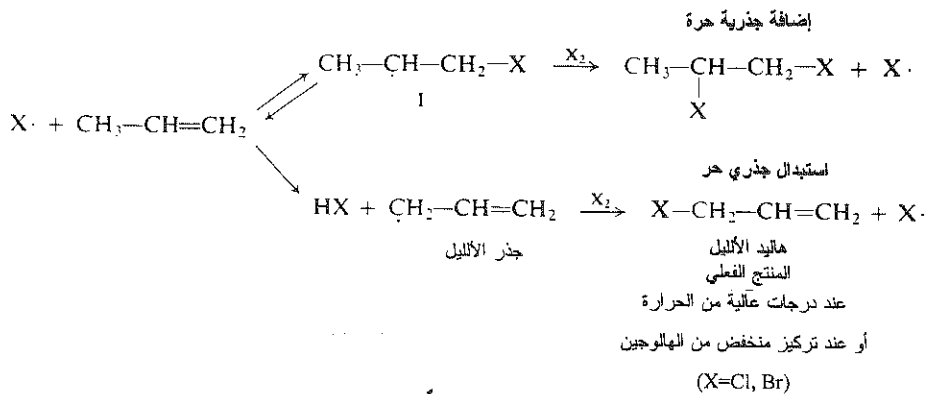
التفاعل عموماً في الطور السائل، وهذه الشروط تجعل التحلل اللامتجانس heterolytic للرابطة مفضلاً، أو على الأقل لا تساعد في تكوين الجذور radicals.



إذا رغبتنا في توجيه هجوم الهالوجين إلى الجزء الألكيلي من جزيء الألكن، فإن علينا اختيار الشروط التي تجعل التفاعل الجذري الحر مفضلاً، في حين يستبعد حدوث التحلل اللامتجانس. وجد كيميائيو شركة شل/قسم التطوير Shell Development Company أن مزيجاً غازياً من البروبيلين والكلور يعطي عند درجة حرارة 500 – 600°س منتج استبدال هو 3-كلورو-1-البروبين ويدعى كلوريد الأليل (أليل = $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$). وكذلك وجد أن البروم يسلك ذات السلوك.



يمكننا أن نستغرب في ضوء ما ورد في الفقرة 21.9 لماذا لم تضاف ذرة الهالوجين إلى الرابطة المزدوجة بدلاً من حدوث حذف ذرة من الهيدروجين. اقترح ه. سي. براون (انظر الفقرة 19.9) أن انضمام ذرة الهالوجين عند درجات عالية من الحرارة مستبعد قبل حدوث الخطوة الثانية من الإضافة الجذرية الحرة.

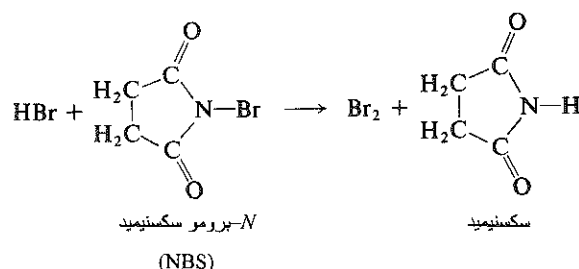


ويمكن في ضوء تفسير براون جعل تفاعل الاستبدال مفضلاً على الإضافة الجذرية الحرة باستخدام تركيز منخفض من الهالوجين بدلاً من إجراء التفاعل في درجات عالية من الحرارة. تعطي إضافة ذرة الهالوجين الجذر I الذي يتفكك معطياً من جديد المادة الأولية وذلك عندما يجري التفاعل في درجة عالية من الحرارة أو عندما لا يصادف فوراً مع جزيء الهالوجين اللازم لاستمرار تفاعل الإضافة حتى نهايته. من ناحية أخرى فإن جذر الأليل المتكون يكون جاهزاً

لاستقبال جزيء الهالوجين مهما كانت درجة الحرارة، أو مهما كان تركيز الهالوجين منخفضاً.

مسألة 1.11 (أ) ماذا يتوجب على جذر الأليل أن يعمل ليعود مرة أخرى إلى تكوين مادة البدء.
(ب) احسب استناداً إلى طاقات التفكك طاقة التنشيط E_{act} الدنيا لهذا التفاعل.

يستخدم المركب *N*-برومو السكسينيميد (NBS) كاشفاً نوعياً لبرومة الألكينات عند الموضع الأليلي. يقوم الـ NBS على توفير تركيز منخفض ثابت من البروم. إذ حالما يتكون جزيء من HBr بسبب عملية الهلجنة، يقوم جزيء الـ NBS بتحويله إلى جزيء من الـ Br₂.

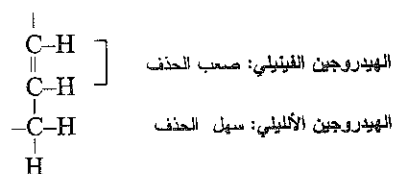


3.11 الاستبدال الجذري الحر في الألكينات: التوجيه والتفاعلية

Free-radical substitution in alkenes: orientation and reactivity

تتفاعل الزمر الألكيلية المرتبطة بالألكينات مع الهالوجينات بالاستبدال بذات الطريقة التي تتفاعل وفقها الألكانات فيما عدا أن الزمر الألكيلية المعنية في الألكينات تكون مرتبطة بالرابطة المزدوجة. وحيث أن الزمر الألكيلية تؤثر في تفاعلية الرابطة المزدوجة فإن هذه الرابطة تفعل بدورها الزمر الألكيلية. لندرس الآن هذا التأثير وكيفية نشوئه تُظهر هلجنة العديد من الألكينات أن: (أ) الهيدروجينات المرتبطة بالرابطة المزدوجة لا تبدي تفاعلية ملحوظة تجاه الاستبدال. (ب) الهيدروجينات المرتبطة إلى ذرات الكربون المجاورة لذرات الكربون غير المشبعة تكون فعالة، بشكل خاص، تجاه الاستبدال.

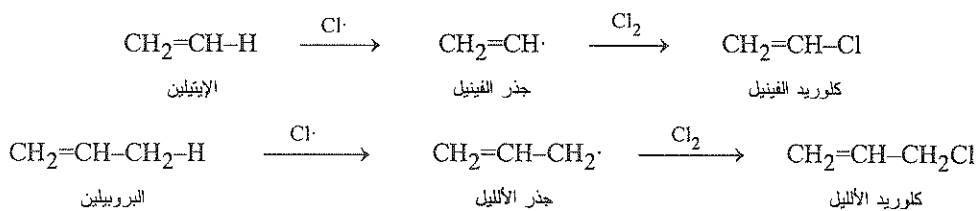
وقد بينت الاختبارات التي تضمنت هجوم جذور حرة أخرى غير ذرات الهالوجين أن هذه التفاعلات تتبع القاعدة العامة الآتية: تكون الهيدروجينات المرتبطة مباشرة إلى الرابطة المزدوجة والمسماة بالهيدروجينات الفينيلية vinylic أكثر مقاومة للحذف من الهيدروجينات الأولية العادية. أما الهيدروجينات المرتبطة إلى الكربون المجاور للرابطة المزدوجة والمسماة بالهيدروجينات الأليلية allylic فهي أسهل حذفاً من الهيدروجينات الثالثية.



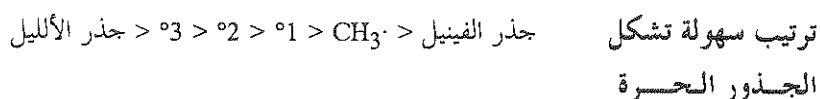
يمكننا الآن توسيع ترتيب التفاعلية الوارد في الفقرة 23.3 على النحو الآتي:

ترتيب سهولة حذف الهيدروجينات الفينيلية > CH₄ > 1° > 2° > 3° > الهيدروجينات الأليلية
 ذرات الهيدروجين

يجري التبادل في الألكانات بالآلية نفسها التي يجري وفقها في الألكانات، ونذكر مثلاً على ذلك:

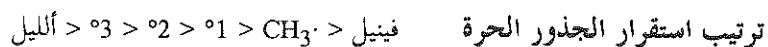


يبدو واضحاً أن جذر الفينيل يتكون ببطء شديد بينما يتكون جذر الأليل بسرعة كبيرة جداً. ويمكننا توسيع ترتيب الجذور حسب استقرارها والوارد في الفقرة 25.3 كما يلي:

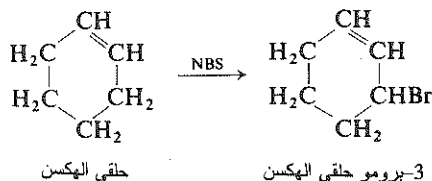


والسؤال المطروح هو: هل أن ما ذكر يتوافق مع القاعدة التي تقول بأنه كلما كان الجذر أكثر استقراراً كان أسرع تشكلاً؟ أو بكلمات أخرى هل أن جذر الفينيل بطيء التكون غير مستقر نسبياً وأن جذر الأليل سريع التكون مستقر نسبياً؟

تظهر طاقات تفكك الروابط المبيّنة في الجدول 2.1 أنه يلزم طاقة مقدارها 108 كيلو حريرة لتكوين جذور الفينيل من جزئي الإيثيلين، في حين يلزم 98 كيلو حريرة لتكوين جذر الإيثيل من الإيثان. أما إذا نسبنا إلى الهيدروكربون الذي يتكون منه كل من الجذرين، نجد أن جذر الفينيل يحتوي على طاقة أكبر وبالتالي فإنه أقل استقراراً من جذر الميثيل. من جهة أخرى فإن طاقات تفكك الروابط تبين أنه يلزم 88 كيلو حريرة لتكوين جذر الأليل من البروبيلين، في حين يلزم 92 كيلو حريرة لتكوين جذر ثالثي - البوتيل tert-butyl. ونسبة إلى الهيدروكربون الذي يتكون منه كل من الجذرين، فإن جذور الأليل تحتوي على طاقة أقل وبالتالي فإنها أكثر استقراراً من جذور ثالثي البوتيل. ويمكننا الآن توسيع ترتيب الجذور الوارد في الفقرة 24.3 معتمدين على النسبة إلى الهيدروكربون الذي يتكون منها كل من الجذرين فيكون ترتيب استقرار الجذور الحرة عندئذ على النحو التالي:



تؤثر الرابطة المزدوجة في استقرار بعض الجذور الحرة، فهي تبدي تأثيراً مشابهاً في الجذور الممهدة للحالة الانتقالية transition state، وبالتالي فهي تؤثر في سرعة تشكلها. وبفعل تأثيرات الرابطة المزدوجة في سرعة التفاعل فإن الرابطة المزدوجة تساعد في تعيين التوجيه في تفاعلات الاستبدال الجذري الحر في الألكن، وكذلك في تعيين التفاعليات النسبية المختلفة للألكانات. وهكذا فإن الألكن الحلقي مثل حلقي الهكسين يتروم غالباً في المواضع الأليلية.



وهو يتفاعل بصورة أسرع من تفاعل الهيدروكربون المشبع - حلقي الهكسان على الرغم من معامل الاحتمال 4:12 الذي يجعل الهجوم على المركب المشبع مفضلاً (لماذا 4:12).

وكما نعلم فإن الجذور الحرة لا تتشكل فقط من حذف ذرات الهيدروجين بل أيضاً نتيجة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة وهنا أيضاً نجد أن الرابطة المزدوجة تستطيع بفعل تأثيرها في استقرار الجذر الأولي أن تساعد على تعيين التوجيه والتفاعلية.

رأينا سابقاً (الفقرة 4.8) تفسيراً مقبولاً للاستقرار المنخفض للجذور الفينيلية. فارتباط الهيدروجين الفينيلي إلى الكربون ينتج عن التراكم مع مدار هجيني sp^2 للكربون أكثر مما هو ناتج عن التراكم مع مدار هجيني sp^3 للكربون المشبع، ولذلك فإن الرابطة كربون - هيدروجين تكون أقصر وأقوى ويتطلب كسرها طاقة أكبر. أما إذا ما نسبنا إلى الهيدروكربون الذي يتكون منه الجذر نجد أن الجذر الفينيلي غير مستقر نسبياً.

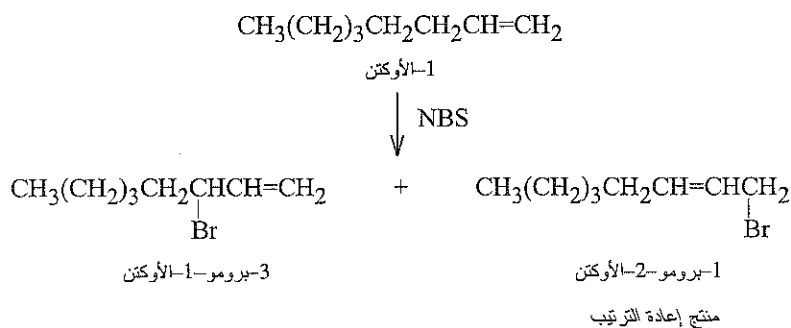
يفسر الاستقرار العالي للجذور الأليلية بسهولة، كما سنرى، اعتماداً على النظرية البنوية وبالتحديد، اعتماداً على المفهوم الطينين. ولكن قبل أن نعود إلى الطينين لندرس بعض خصائص الجذور الأليلية الأخرى التي تعد غير عادية شأنها في ذلك شأن استقراريتها.

4.11 الاستبدال الجذري الحر في الألكينات: إعادة الترتيب الأليلية

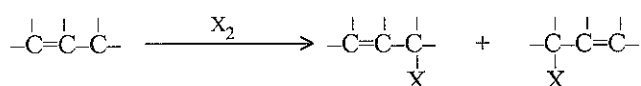
Free-radical substitution in alkenes: allylic rearrangement

بما أننا سنستخدم جذر الأليل كمقدمة لدراسة كل من الترافق ونظرية الطينين فسندرس بداية بنيتيه بشيء من التفصيل. فإلى جانب حقيقة أن (أ) جذر الأليل مستقر استقراً متميزاً. توجد حقائق أخرى يجب أخذها في الحسبان للوصول إلى بنية مقنعة. نورد فيما يلي هذه الحقائق.

(ب) يمكن أن يؤدي الاستبدال الجذري - الحر عند المواضع الأليلية إلى إعادة الترتيب الأليلية. عند معالجة 1-الأوكتن مثلاً بـ N-برومو السكسينميد لا يتكون المركب المتوقع 3-برومو-1-الأوكتن، بل يتكون أيضاً وبكميات أكبر 1-برومو-2-الأوكتن (يتكون المماكب Z و E). ويحصل حذف للهيدروجين الأليلي عند C-3.



غير أننا نرى أن البروم يظهر في المنتج عند C-1، وتسمح مثل هذه البنية بحدوث إعادة الترتيب الأليلية وفق الآلية التالية المدروسة جيداً:



تبين هذه الآلية أن الجذر الأليلي يتفاعل معطياً منتجين مختلفين، يرتبط الهالوجين في أحدهما إلى الكربون الذي فقد الهيدروجين، بينما يرتبط الهالوجين في الآخر إلى ذرة الكربون الواقعة عند الطرف الآخر من الحملة ثلاثية الكربون

- الجملة الأليلية - والتي يمكن تمثيلها كما يلي: $C=C-C$. يبين تفحص البنى التي تتضمنها الآلية أن إعادة الترتيب لا تتضمن هجرة أي من الذرات أو الزمر. إن ما يحصل هو ظهور الرابطة المزدوجة في موضع مختلف عن الموضع الذي كانت تشغله في المادة المتفاعلة.

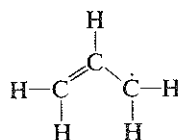
مسألة 2.11 تبين الكلورة الحرة بوساطة تحت كلوريت ثالثي - البوتيل $t\text{-BuOCl}$ ، (المسألة 20 من مسائل نهاية الفصل 3) أن الاستبدال الأليلي يكون مفضلاً على الإضافة. وسواء بُدئ بـ 1-البوتن أو بـ 2-البوتن (المقرون أو المفروق) فإن الكلورة تعطي المزيج نفسه من كلورو الألكانات (بصرف النظر عن التماكب الفراغي). ما هي كلورو الألكانات التي يحتمل تكونها، وكيف تتكون؟

5.11 تناظر جذر الأليل Symmetry of the allyl radical

(ج) الجذر الأليلي جزئي متناظر.

رأينا أن الرابطة الثنائية كربون - كربون تختلف تماماً عن الرابطة الأحادية كربون - كربون، حيث أنها أقصر وأقوى. والدوران حولها معاق، وترتبط ذرات الكربون المرتبطة بالرابطة المزدوجة بذرات أخرى وهي ذرات الهيدروجين بروابط أقصر وأقوى.

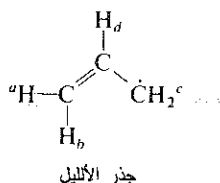
لو كان لجذر الأليل في الحقيقة البنية التقليدية التي وضعت له؛



فإنه سيكون غير متناظر حول ذرة الكربون المركزية، وسيختلف طرفا الجزئيء أحدهما عن الآخر. وسيحتوي الجزئيء على نوعين من الروابط كربون - كربون: رابطة أحادية طويلة ورابطة مزدوجة قصيرة.

يعكس طيف ESR (طيف طنين اللف الذاتي الإلكتروني، الفقرة 23.17) بنية الجذر الحر بما يظهره عن الهيدروجينات في الجزئيء، ومن بين الأشياء التي يظهرها عن الهيدروجينات عدد أنواعها في الجذر الحر. يعطي الطيف إشارة خاصة بكل هيدروجين أو بكل مجموعة من الهيدروجينات المتكافئة أي الهيدروجينات الموجودة في المحيط نفسه.

دعنا نتفحص البنية التقليدية لجذر الأليل. نرى أن الهيدروجينين الفينيليين (H_a و H_b) عند الكربون الطرفي غير متكافئين (وهما في الحقيقة دياستيريوتوبيان (diastereotopic) حيث يكون أحدهما في وضع مقرون بالنسبة لـ CH_2 - والآخر في وضع مفروق. أما الهيدروجينان H_c للزمرة CH_2 - فهما متكافئان، بسبب الدوران السريع حول الرابطة الأحادية كربون - كربون؛

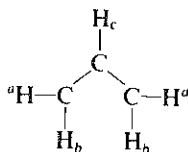


البنية التقليدية: يتوقع ظهور أربع إشارات في طيف الـ ESR

مما يجعلهما في محيط واحد. وأخيراً يوجد الهيدروجين الفينيلي H_d عند الكربون المركزي الذي يختلف عن جميع

الهيدروجينات الأخرى. وهكذا يمكننا توقع ظهور أربع إشارات في طيف ESR موافقة لأربعة أنواع مختلفة من الهيدروجينات.

غير أن طيف ESR يظهر في الحقيقة ثلاثة أنواع من الهيدروجينات، فكل هيدروجين فينيلي عند أحد طرفي الجزيء له مشابه تماماً عند طرف الجزيء الآخر.



جذر الأليل

البنية الحقيقية: تعطي 3 إشارات في طيف ESR

إن الهيدروجينين H_a متكافئان وكذلك الهيدروجينان H_b . ويكون طرفا الجزيء أيضاً متكافئين. وإن كلا الرابطتين كربون - كربون من النوع نفسه تماماً. وهكذا فإن جذر الأليل متناظر تماماً حول ذرة الكربون المركزية. واضح أن البنية التقليدية لجذر الأليل ليست مرضية. والمطلوب الآن بنية تفسر الاستقرار غير العادي لهذا الجذر، وتفسر حدوث إعادة الترتيب الأليلية، وتفسر كذلك التناظر الذي أظهره طيف ال ESR. ولمعرفة بنية هذا الجذر علينا أن نعود إلى نظرية الطنين.

6.11 نظرية الطنين The theory of resonance

سيكون مفيداً استعراض المبادئ العامة لنظرية الطنين، ومن ثم مناقشة هذه المبادئ متخذين مثلاً على ذلك بنية جذر الأليل.

(أ) عندما يكون ممكناً تمثيل بنية الجزيء بينيتين أو أكثر تختلف عن بعضها بتوزيع الإلكترونات فيها مع بقاء ترتيب النوى الذرية في الجزيء فإنه يقال أن هناك طنيناً. وتكون البنية الحقيقية للجزيء هجيناً hybrid من هذه البنى الطنينية، ولا يمكن تمثيلها بأي واحدة منها. وتسهم كل من هذه البنى في بنية هذا الهجين.

(ب) عندما يكون لهذه البنى المساهمة الاستقرار نفسه (أي تملك الطاقة نفسها) يكون للطنين عندئذ دور مهم. يعتمد إسهام كل من البنى الطنينية في بنية الهجين على الاستقرار النسبي للبنى المساهمة: فكلما كانت البنى أكثر استقراراً كلما كان إسهامها في بنية الهجين أكبر.

(ج) يعد الهجين الطنيني أكثر استقراراً من أي من البنى المساهمة. تدعى الزيادة في الاستقرار طاقة الطنين. وكلما كانت البنى المساهمة متقاربة في استقرارها كانت طاقة الطنين أكبر.

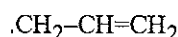
يمكن للطنين أن يحدث فقط بين البنى المحتوية على العدد نفسه من الإلكترونات المفردة. فعلى أن نهتم بهذا التحديد للطنين فقط عند التعامل مع الجذور الثنائية وهي الجزيئات المحتوية على إلكترونين غير متزاوجين. ولا يحصل الطنين بين البنية ثنائية الجذر وبين البنية التي تكون جميع إلكتروناتها متزاوجة.

7.11 الجذر الأليلي بوصفه هجيناً طنينياً The allyl radical as a resonance hybrid

يعد جذر الأليل في ضوء نظرية الطنين هجيناً طنينياً للبنيتين I و II:



I



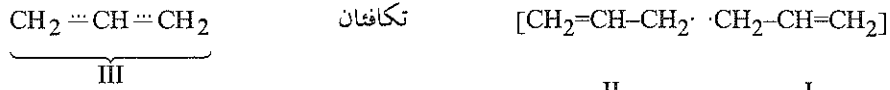
II

ويعني هذا ببساطة أن جذر الأليل لا يتوافق مع I أو II بل مع بنية وسيطة بينهما. وبما أن I و II متكافئان تماماً وبالتالي تملكان الاستقرار نفسه فإن علاقة الهجين الطيني بالنيتين I و II متكافئة، وهذا يعني أن إسهام كل من النيتين I و II في بنية الهجين الطيني متكافئة.

وهذا لا يعني أن جذر الأليل يتألف من جزئيات نصفها يوافق I ونصفها الآخر يوافق II. ولا يعني أيضاً بأن الحزء المنفرد يتحول بين النيتين I و II. فجميع الجزئيات هي نفسها وكل منها يملك بنية متوسطة بين I و II. وهناك تشابه مفيد مع الهجائن الحية اقترحه البروفيسور ج. و. ويلاند من جامعة شيكاغو. فعندما نقول عن البغل أنه هجين من الفرس والحمار، فإننا لا نعني أن بعض البغال أفراس وبعضها الآخر حمير، ولا يعني ذلك أيضاً أن بغلاً ما يعدّ فرساً بعض الوقت وحماراً في أوقات أخرى. نحن نعني ببساطة أن البغل حيوان ينتسب إلى الفرس والحمار، ويمكن أن يعرف بصورة ملائمة استناداً إلى هذه الحيوانات المألوفة.

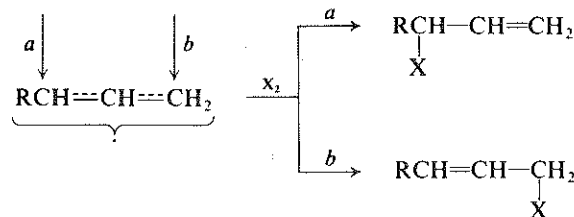
هناك تشبيه أكثر دقة استعمله البروفيسور جون. د. روبرتس من معهد كاليفورنيا التقاني. لقد وصف هذا الرحالة الأوروبي المختص بالعصور الوسطى بعد عودته من رحلته إلى الهند الكركدن على أنه هجين من التنين والحصان المقرن. وهو وصف مقبول لحيوان حقيقي استناداً إلى وصف حيوانين تخيليين غير حقيقيين.

يجب أن يكون مفهوماً أن قيامنا برسم نيتين من أجل تمثيل جذر الأليل لا يدل على أن أياً من هاتين النيتين (أو الجزئيات) لها وجود حقيقي، فالصورتان ضروريتان بسبب تطور طرائقنا البدائية إلى حد ما في تمثيل الجزئيات. ونحن نرسم صورتين لأن أياً من هاتين الصورتين وحدها غير كافية. فليس مستغرباً أن جزئيات معينة لا يمكن تمثيلها ببنية واحدة من البنى التي استعملناها. وعلى العكس من ذلك فإن الحقيقة المثيرة هي أن التمثيل (نقطة خط ---) الذي يستعمله الكيميائيون العضويون قد انتشر انتشاراً واسعاً. تخبرنا نظرية الطنين أن جذر الأليل لا يحتوي على رابطة أحادية كربون - كربون واحدة كما في I و II، بل يحتوي على رابطتين متماثلتين، كل منهما تعد وسطاً بين الرابطة الأحادية والرابطة الثنائية. وهذا النوع الجديد من الروابط وهي الرابطة الهجينة وُصفت على أنها رابطة ونصف، ويقال أن هذه الرابطة تملك نصف خاصية الرابطة الأحادية ونصف خاصية الرابطة المزدوجة.

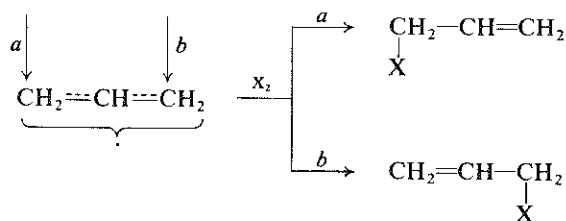


إن الإلكترون المفرد ليس متوضعاً على أي من ذرتي الكربون، وهو غير متوضع إطلاقاً بل موزع بصورة متساوية على كل من ذرتي الكربون الطرفيتين. ويمكن تمثيل الحزء الهجين التناظر بالصيغة III.

البنية التي جرى التوصل إليها هي بنية على درجة عالية من التناظر أظهرها طيف ال-ESR المأخوذ لجذر الأليل. تعد إعادة الترتيب الأليلية نتيجة طبيعية للطابع الهجيني لجذر الأليل. وتكون ذرات الكربون الطرفية في المنظومة الأليلية ثلاثية الكربون متكافئة تماماً في جذر الأليل نفسه، وشديدة التشابه في جذر الأليل المستبدل غير المتناظر. وعندما يتفاعل الهالوجين مع جذر كهذا فإنه يمكنه أن يرتبط إلى أي من ذرات الكربون الطرفية.



وحيثما تسمح البنية كما في 1-الأوكتن مثلاً فإن الارتباط إلى أي من الطرفين يظهر تكوّن منتجين مختلفين. ففي حالة جذر الأليل غير المستبدل نفسه يتكون المنتج نفسه بصرف النظر عن الطرف الذي يرتبط إليه الهالوجين، وهكذا لا يلاحظ حدوث إعادة ترتيب.



ولكن يمكن أن يكون هناك شك ضئيل في أن كلا ذرتي الكربون تكونان هدفاً للهجوم.

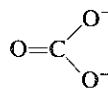
مسألة 3.11 يمكن في الواقع تتبع إعادة الترتيب التي هي الارتباط إلى أي من نهائي جذر الأليل في تفاعل كلورة البروبيلين. اشرح كيف يحدث ذلك.

مسألة 4.11 تمثل زمرة النترو $-\text{NO}_2$ عادة كما يلي:



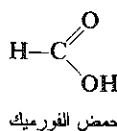
تبين القياسات الفعلية أن الرابطين نتروجين - أكسجين في مركب النترو تملك طول نفسه. ففي النترو الميتان مثلاً، CH_3NO_2 ، يبلغ طول كل من الرابطين نتروجين - أكسجين 1.21 Å، في حين يبلغ طول الرابطة الأحادية نتروجين - أكسجين 1.36 Å، ويبلغ طول الرابطة المزدوجة نتروجين - أكسجين 1.18 Å. ما هو أفضل تمثيل لزمرة الـ $-\text{NO}_2$ ؟

مسألة 5.11 يمكن تمثيل أيون الكربونات CO_3^{2-} على النحو التالي:



أظهرت القياسات الفعلية أن جميع الروابط كربون - أكسجين في CaCO_3 تملك طول نفسه وهو 1.31 Å، في حين يبلغ الطول العادي للرابطة الأحادية كربون - أكسجين 1.36 Å، ويبلغ طول الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين 1.23 Å. ما هو أفضل تمثيل للأيون CO_3^{2-} ؟

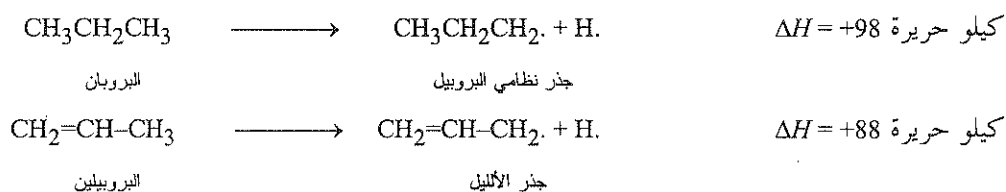
مسألة 6.11 كيف تفسر الحقائق التالية: يحتوي حمض الفورميك HCOOH على رابطتي كربون - أكسجين طول أحدهما 1.36 Å وطول الأخرى 1.23 Å، بينما تحتوي فورمات الصوديوم $\text{HCOO}^- \text{Na}^+$ على رابطتي كربون - أكسجين متساويتين طول كل منهما 1.27 Å. راجع الفقرة 13.19 للتأكد من إجابتك.



8.11 استقرار جذر الأليل Stability of the allyl radical

قدمت نظرية الطين النتيجة المهمة التالية: يعد الهجين الطيني لجذر الأليل أكثر استقراراً من أي من البنى المساهمة في بنيته لأنه يحتوي على طاقة أقل من أي منهما. يدعى هذا الاستقرار الإضافي الذي يملكه الجزيء طاقة الطين. ولما كانت هذه البنى المساهمة متكافئة تماماً وبالتالي تمتاز بالاستقرار نفسه، فيمكننا توقع استقرار كبير لهذا الجذر بفعل الطين.

ما هو مقدار طاقة الطين لجذر الأليل؟ لمعرفة القيمة الصحيحة لهذه الطاقة علينا مقارنة جذر الأليل الهجيني الحقيقي مع أي من بنيتي الجذر I أو II اللتين لا وجود لهما، وهو ما لا يمكن تحقيقه تجريبياً. غير أنه يمكننا تقدير طاقة الطين بمقارنة تفاعلين: أحدهما تفارق (تفكيك) البروبان مكوناً جذر نظامي البروبيل، والآخر تفارق البروبيلين مكوناً جذر الأليل.

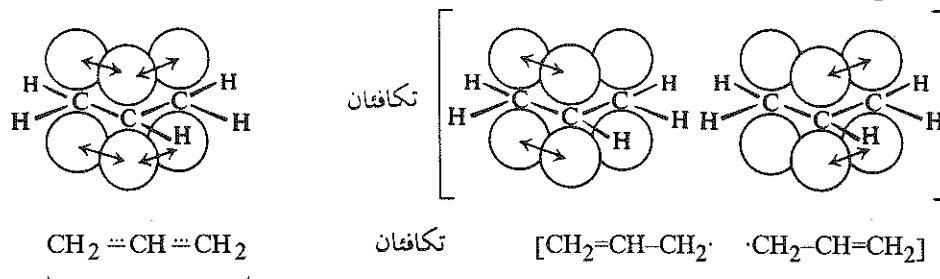


يمكن تمثيل البروبان وجذر نظامي البروبيل والبروبيلين تمثيلاً مقبولاً ببنية وحيدة، أما جذر الأليل فيعد هجيناً طينياً. نرى أن الفرق الطاقي بين البروبيلين وجذر الأليل يساوي 10 كيلو حرارة/مول (98 - 88) وهو أقل من الفرق الطاقي بين البروبان وجذر نظامي البروبيل: تعزى طاقة التفارق المنخفضة، بصورة كلية، إلى الاستقرار الطيني لجذر الأليل، وتقدر طاقة الطين بـ 10 كيلو حرارة/مول.

9.11 الصورة المدارية لجذر الأليل Orbital picture of the allyl radical

لكي نحصل على صورة أكثر وضوحاً لماهية الهجين الطيني، ولكي نفهم، بخاصة، كيف يحدث الاستقرار الطيني، دعنا نتفحص المدارات الرابطة في جذر الأليل.

بما أن كل ذرة كربون ترتبط إلى ثلاث ذرات أخرى، فإن جذر الأليل يستعمل مداراته sp^2 (وهو يشبه في ذلك الإيتيلين، انظر الفقرة 2.8). يعطي تراكب هذه المدارات بعضها مع بعض ومع المدارات s لذرات الهيدروجين الخمسة الهيكل الجزيئي الوارد في الشكل (1.11) الذي له زوايا رابطة تساوي كل منها 120° . إضافة إلى ذلك يبقى عند كل ذرة كربون، كما هو معروف، مدار p يتألف من فصين متكافئين (انتفاخين) يقع أحدهما فوق مستوى الروابط σ والآخر تحته ويشغل هذا المدار الكترون وحيد.



الشكل 1.11 : جذر الأليل. المدار p للكربون الوسط يتراكب مع المدارات p في كلا الجانبين ليسمح بعدم توضع الإلكترونات.

وبصورة مشابهة لما هو في الإيتيلين فإن المدار p لإحدى ذرات الكربون يمكنه التراكب مع المدار p لذرة الكربون المجاورة، مما يسمح للإلكترونات بالتزاوج مكونة الرابطة. وبهذه الطريقة يمكن الحصول على البنى المساهمة إما I أو II التي تحتوي على الإلكترون الفردي الذي يشغل المدار p في ذرة الكربون الباقية. غير أن التراكب ليس مقصوداً على زوجي المدارات p كما في الإيتيلين، بل يتعداه حيث يقوم المدار p لذرة الكربون الوسطى بالتراكب بصورة متساوية مع المدارات p لكل من ذرتي الكربون اللتين يرتبط بهما. وتكون النتيجة سحابتين إلكترونيتين π مستمرتين، تقع إحداهما فوق مستوى الذرات، في حين تقع الأخرى تحتها.

وبما أنه لا يمكن لأكثر من إلكترونين شغل المدار نفسه (مبدأ الاستبعاد الباولي) فإن السحابتين π هذه تكون مكونة من مدارين (الفقرة 5.28). يحتوي أحدهما على إلكترونين π وهو يغطي ذرات الكربون الثلاث. أما الآخر فيحتوي على الإلكترون π الثالث المفرد، وهو موزع بالتساوي بين الكربونات الطرفية.

يحدث تراكب المدارات p ، في كلا الاتجاهين، وتكون المشاركة الناتجة من كل إلكترون متوافقة مع تصورنا السابق لجذر الأليل من حيث كونه هجيناً طنينياً لبنيتين. وتعد طريقتا التمثيل وهما رسم عدة بنى طنينية ورسم سحابة الكترونية مجرد محاولات بدائية تستخدم فيها الصور لشرح فكرة دور الزوجين الإلكترونيين المعنيين في ربط أكثر من نواتين ببعضهما. وهذا يشير إلى قدرة الإلكترونات π على المشاركة في عدة روابط، وهو ما يطلق عليه عدم توضع الإلكترونات delocalization of electrons، وهذا يؤدي إلى تكون روابط أقوى وجزئي أكثر استقراراً. ولهذا السبب يستعمل غالباً اصطلاح طاقة عدم التوضع بدلاً من طاقة الطنين.

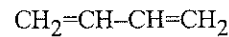
تعزى قوة الرابطة التشاركية إلى أن الإلكترون ينجذب بفعل نواتين بقوة أكبر من قوة جذب نواة واحدة. رأينا سابقاً (الفقرة 22.2) أن جذر الميثيل لا يكون مستويًا تماماً؛ أي أن تهجين الكربون يمكن أن يكون متوسطاً بين sp^2 و sp^3 . أما بالنسبة إلى جذر الأليل والعديد من الجذور الحرة الأخرى فإن البنية المستوية ضرورية لأنها تسمح بحدوث تراكب المدارات p الذي يؤدي إلى استقرار الجذر.

استناداً إلى البنى ذات الروابط التكافؤية التقليدية التي استعملناها يصبح صعباً أن نتصور بنية وحيدة تتوسط البنيتين I و II. من ناحية أخرى تعطينا المقارنة المدارية صورة أكثر وضوحاً لجذر الأليل، فوفقاً لهذه المقارنة تتوسط الكثافة الإلكترونية التي تربط الكربون المركزي إلى كل من ذرتي الكربون الكثافة الناتجة عن الرابطة الأحادية والرابطة المزدوجة.

بقي الكيميائيون عدة أجيال يستعملون كلمة «مترافق» لوصف جزيئات تحتوي على روابط أحادية ومزدوجة (أو ثلاثية) متناوبة، ومثالاً على ذلك نذكر 1،3-البوتادين، أو نذكر، بخاصة، البنزين.



البنزين



1،3-البوتادين

وقد أعطيت تسمية خاصة لمركبات تمتاز بهذا الملمح البنيوي، حيث لوحظ أنها تملك خواصاً معينة مميزة. ومع ظهور نظرية الطنين في الثلاثينات من هذا القرن، عُزيت الخواص المميزة لهذه الجزيئات المترافقة إلى التفاعل المتبادل بين المدارات π لرابطين مزدوجتين أو أكثر. والتراكب هنا يشبه كثيراً التراكب الحاصل في الرابطة المزدوجة الموجودة في جذر الأليل والذي يحتوي على المدار p المتضمن إلكترونات فردياً. أصبح معنى كلمة «مترافق» أكثر

شمولية، فأصبح يتضمن أيضاً التجاور juxtaposition بين الرابطة المزدوجة وأي مدار π أو p ، وهذا التجاور يسمح بحدوث التراكب. ومع مفهوم فرط الترافق hyperconjugation أمكن توسيع مفهوم الترافق ليشمل تأثيراً متبادلاً مشابهاً يحدث بين الروابط من مختلف الأنواع، حيث تشارك أيضاً في الترافق الروابط σ شأنها في ذلك شأن الروابط π أو p . وهكذا يعد جذر الأليل جزئياً مترافقاً. ونحن نفرس خواصه المتميزة كما نعمل في الجزئيات المترافقة استناداً إلى نظرية الطنين. يمكننا أن نتوقع أن تلعب الرابطة المزدوجة كربون - كربون دوراً خاصاً بوصفها متبادلاً يقوم، مهما كان موضعه في الجزئي، بخلق منظومة مترافقة، ووفقاً لتفسيرنا يجب أن توجد هذه المنظومة على هيئة هجين طيني.

مسألة 7.11 يلاحظ في التفاعل الموصوف في المسألة 2.11 أن 1-كلورو-2-بوتن الناتج من مقرون-2-بوتن هو بخاصة المركب المماكب المقرون، وأن 1-كلورو-2-بوتن الناتج من مفروق-2-بوتن هو بخاصة المركب المماكب المفروق. ماذا يبين ذلك بالنسبة للجذور الأليلية المتوسطة؟ كيف تعلق هذا على أساس بنيتها؟ (انظر الفقرة 5.8).

10.11 استعمال نظرية الطنين Using the resonance theory

تكمن الفائدة الكبرى والقيمة العظيمة لنظرية الطنين في كونها تحتفظ بالنموذج البسيط للتمثيل البنيوي الذي استعملناه حتى الآن في هذا الكتاب. وهذا ما يؤكد التفسير المعقول لاستقرار البنية. فلو أمكن رسم صيغة معقولة فقط للجزئي، فهذا يعني أنه يمكن لبنية واحدة أن تصف الجزئي بصورة ملائمة.

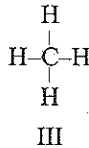
إن معيار المعقولة ليس غامضاً كما يبدو. فحقيقة أن بنية خاصة تبدو معقولة يعني بأننا صادفنا سابقاً مركباً يمكن تفسير خواصه ببنية من ذلك النمط. لذلك يجب أن تمثل البنية ترتيباً من الذرات والالكترونات مستقراً نوعاً ما. فمثلاً تبدو في حالة جذر الأليل كل من البنى المساهمة معقولة لأننا صادفنا مركبات مثل الألكينات والجذور الحرة التي لها سمات هذه البنية.

توجد معايير أخرى يمكن استخدامها لتقييم الاستقرار النسبية للبنى المساهمة. وأحد هذه المعايير ذات علاقة بما يلي.

(أ) الكهر سلبية وموضع الشحنة: فمثلاً الطريقة المناسبة للدلالة على قطبية (الخاصية الأيونية) الرابطة هيدروجين - كلور هي تمثيل HCl هجيناً طينياً للبنيتين I و II:



من جهة أخرى، يمكن تمثيل الميثان بصورة ملائمة ببنية واحدة III.



على الرغم من إمكانية رسم بنى أيونية إضافية IV و V فإن بنى كهذه ليست مستقرة بسبب توضع شحنة سالبة على ذرة الكربون ذات الكهر سلبية المنخفضة.



نتوقع أن تكون مساهمتا IV و V في بنية الهجين مهملتين وبالتالي يمكن تجاهلهما. سنستعمل في الفصول اللاحقة معايير معينة أخرى لتساعدنا في تقييم استقراريات البنى المساهمة الممكنة: (ب) عدد الروابط (الفقرة 19.11).

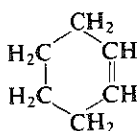
(ج) تبعثر (أو توزع) الشحنة (الفقرة 16.15).

(د) الثمانية التامة المقابلة للثمانية غير التامة (الفقرة 18.15).

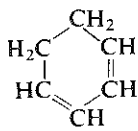
(هـ) فصل الشحنة (الفقرة 12.19).

أخيراً سنجد حالات معينة تبين فيها أطوال الروابط وعزوم ثنائيات القطب والتفاعلية بأن الوصف الدقيق للجزيء المعطى يتطلب إسهماً من بنى من النوع الذي يبدو غير معقول لنا (الفقرة 11.11)، وهذا، ببساطة، يذكرنا بمعرفتنا القليلة عن بنية الجزيئات، وعلينا أن نتهياً لتغيير أفكارنا عما هو معقول ليتوافق ذلك مع الحقائق التجريبية. وفي الفقرة التالية سنصادف بنى مساهمة تبدو حقاً غريبة جداً.

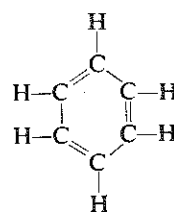
مسألة 8.11 البنزين C_6H_6 جزيء مستوٍ تبلغ زواياه الرباطية 120° وتبلغ أطوال الروابط كربون - كربون فيه 1.39 \AA . تساوي حرارة هدرجه (أي إضافة ثلاثة جزيئات من الهيدروجين إليه) 49.8 كيلو حريرة/مول، بينما تساوي حرارة هدرجة حلقي الهكسن (ضم مول واحد من الهيدروجين) 28.6 كيلو حريرة/مول، وتساوي 55.4 كيلو حريرة/مول في حالة 1،3-حلقي الهكسادين (ضم مولين من الهيدروجين). (أ) هل يمكن تمثيل البنزين تمثيلاً ملائماً باستعمال صيغة كيكوليه الواردة أدناه؟ (ب) اقترح بنية أفضل للبنزين مستعملاً عبارات الروابط التكافؤية والمدارية. (تأكد من إجابتك بمراجعة الفقرتين 7.14 و 8.14).



حلقي الهكسن



1،3-حلقي الهكسادين



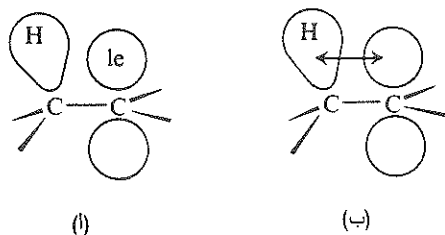
البنزين
(صيغة كيكوليه)

11.11 الاستقرار الطيني للجذور الألكيلية: فرط الترافق

Resonance stabilization of alkyl radicals: Hyperconjugation

لنعم نظرية الطنين على هذه الحالة التي على الرغم من أنها لا تتضمن روابط مزدوجة فهي تتضمن نوعاً من الترافق.

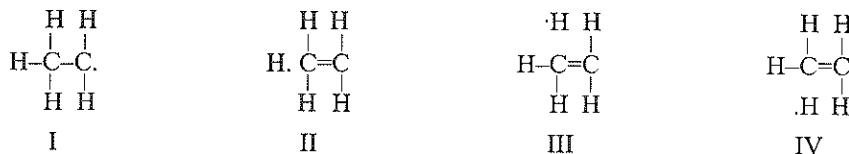
دُرِسَ الاستقرار النسبي للجدور الألكيلية الثالثة والثانوية والأولية استناداً إلى الأسس نفسها التي دُرِسَ وفقها استقرار جذر الأليل: فعدم التوضع في هذه المرة يحدث نتيجة التراكب بين المدار p المشغول بالكترون فردي والمدار σ في زمرة الألكيل (الشكل 2.11).



الشكل 2.11 : فرط الترافق في جذر الألكيل الحر. (أ) مدارات σ و p منفصلة. (ب) مدارات متراكبة

تستطيع الإلكترونات الفردية عبر هذا التراكب المساعدة، إلى درجة ما، في ربط ثلاث نوى، اثنتان كربونيتان وواحدة هيدروجينية بعضها إلى بعض. يدعى هذا النوع من عدم التوضع الذي يتضمن المدارات الرابطة σ فرط الترافق hyperconjugation.

يمكننا في ضوء نظرية الطنين القول أن جذر الإثيل، مثلاً، يعد هجيناً ليس فقط من أجل البنية العادية I، بل أيضاً من أجل البنى الثلاث II و III و IV التي ترتبط فيها ذرتا الكربون برابطة مزدوجة، بينما يبقى الإلكترون الفردي مرتبطاً إلى ذرة الهيدروجين.



إذا نظرنا إلى هذه البنى الطنينية (التي هي دون رابطة) كل على حدة فإنها تبدو غريبة، أما إذا أخذت مجتمعة فهذا يعني أن الرابطة كربون - هيدروجين أقل إلى حد ما من الرابطة الأحادية، وأن الرابطة كربون - كربون لها بعض خاصية الرابطة المزدوجة، أما الإلكترون الفردي فيكون مرتبطاً جزئياً إلى ذرات الهيدروجين. إن الإسهام المقدم من هذه البنى غير المستقرة ليس ذا شأن إذا قورن بالإسهام المقدم من البنى المتكافئة في حالة جذر الأليل. وإن الاستقرار الناتج ليس تقريباً كبيراً. يعتقد أن استقرار جذر الإثيل يزيد نحو 6 كيلو حريرة عما هو في حالة جذر المثيل وهو يمثل الفرق (104 - 98، الفقرة 24.3) حيث يكون الطنين غير ممكن.

إذا عممنا هذه الفكرة لتشمل جذر إيزو البروبيل، فإننا نجد ست بنى فرط - ترافق بدلاً من ثلاث. (ارسمها). وكلما زاد عدد البنى المساهمة كلما زاد عدم توضع الإلكترون المفرد، وهذا يعني استقراراً أكبر للجذر. ونجد طبقاً لهذا التوقع أن طاقة تفارق الرابطة إيزو البروبيل - هيدروجين هي 95 كيلو حريرة فقط، وهذا يدل على طاقة طنين مقدارها 9 كيلو حريرة/مول (104 - 95).

أما جذر ثالثي البوتيل فيجب أن يكون له تسع بنى فرط ترافق (ارسمها). وفي هذه الحالة تبلغ طاقة تفارق الرابطة 92 كيلو حريرة، هذا يدل على طاقة طنين مقدارها 12 كيلو حريرة (104 - 92). وخلصنا ما ذكر هو أن الاستقرار النسبي للجدور الحرة التي درسناها تتعين بعدم توضع الإلكترونات. يتحقق عدم

التوضع بتراكب المدار p المشغول بالكترين فردي إما مع السحابة الإلكترونية π في الرابطة المزدوجة في جذر الأليل، أو مع الروابط σ في جذور الأليل.

اقترح ر. س. موليكان من جامعة شيكاغو فكرة عن فرط الترافق أول مرة عام 1939. وقد أثار في حينها جدلاً كبيراً (الفقرة 20.11). وأجريت بحوث مهمة على هذه الفكرة وما زالت هيئة البحوث مستمرة بغية تقويم أهمية التأثيرات الفرط – ترافقية. (تسلم موليكان جائزة نوبل على هذا العمل).

مسألة 9.11 افترض أن الاستقرارات النسبية لكاتيونات الأليل لا تتعين بالتأثيرات التحريضية فحسب، بل بالاستقرار الطيني أيضاً. كيف تعلق ترتيب استقرار الكاتيونات على النحو التالي؟
المتيل > الإثيل > إيرو البروبيل > ثالثي البوتيل

12.11 كاتيون الأليل بوصفه هجيناً طينياً The allyl cation as a resonance hybrid

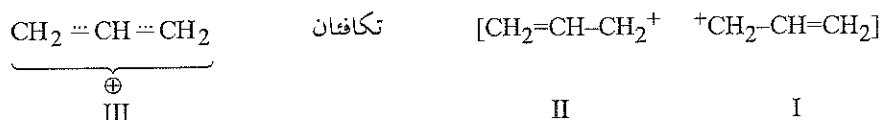
دعنا نعود إلى الكيمياء اللامتجانسة لنرى كيف تتأثر بوجود رابطة مزدوجة في الحزىء الركيذة. بما أن الكربوكاتيونات تعد مواد متوسطة مهمة في كثير من التفاعلات اللامتجانسة فسنبداً بتفحص كاتيون الأليل.



كاتيون الأليل

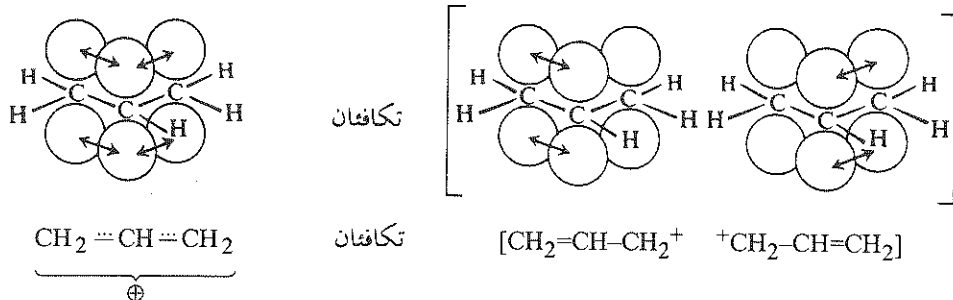
بنية تقليدية

قبل النظر في الحقائق دعنا نرى أي تنبؤات يمكننا اقتراحها بالنسبة لهذا الكربوكاتيون مستعملين نظرية الطين الجديدة. نبدأ عادة بتفحص بنية الحزىء. يمكننا رسم كاتيون الأليل وفق البنية I، كما يمكننا رسمها أيضاً وفق البنية II. نرى أن هاتين البنيتين I و II تحققان شروط الطين، أي اختلاف البنى من حيث ترتيب الإلكترونات فيها.



وطبقاً لنظرية الطين لا تمثل البنية I ولا البنية II الكاتيون تمثيلاً ملائماً، فهو هجين طيني للبنيتين I و II وله بنية يمكن تمثيلها بالصيغة III. وبما أن البنيتين I و II متكافئتان تماماً لذلك يكون لهما نفس الاستقرار، وتسهمان بصورة متكافئة في بنية الهجين. وبصورة مشابهة لجذر الأليل، فإن كاتيون الأليل لا يحتوي على رابطة أحادية كربون – كربون أو رابطة مزدوجة كربون – كربون، بل يحتوي على رابطتين متشابهتين، تعد كل منهما وسطاً بين الرابطة الأحادية والرابطة المزدوجة والشحنة الموجبة لا تتوضع على أي من ذرتي الكربون الطرفيتين، بل تكون ممتدة عليهما معاً.

وبصورة مشابهة لما رأيناه بالنسبة لجذر الأليل، يمكننا الحصول على صورة واضحة لهذا الحزىء (كاتيون الأليل) بتفحص المدارات الرابطة فيه. يوجد في كل من البنى المساهمة مدار p عند ذرة الكربون المعوزة الكترونياً، ينتج عن التراكب بين هذا المدار p الفارغ والسحابة π في الرابطة المزدوجة عدم توضع الإلكترونات π . يساعد كل من هذين الإلكترونين على ربط نوى ذرات الكربون الثلاث ببعضها البعض. (الشكل 3.11).



الشكل 3.11 : كاتيون الأليل. المدار p للكربون المتوسط تراكب مع المدارات p من كلا الجانبين، مما يسمح بعدم توضع الإلكترونات.

والآن، وبناءً على البنية التي توصلنا إليها، ما هي تنبؤاتنا بشأن خواص كاتيون الأليل؟ بما أن I و II متكافئتان تماماً فإننا نتوقع أن يكون الطين مهماً وأن يؤدي إلى زيادة في استقرار الجزيء. ينشأ هذا التنبؤ من الحقائق الواردة في الجدول (3.1). تبلغ طاقة التفارق اللامتجانس للرابطة في كلوريد الأليل 173 كيلو حريرة، وهي أقل بـ 12 كيلو حريرة مما هي عليه في حالة كلوريد نظامي البروبيل، بينما لها القيمة نفسها في كلوريد إيزو البروبيل (170 كيلو حريرة). وعلى الرغم من كون I و II شكليتين وتعدان كاتيوناً أولياً، فإن كاتيون الأليل يشبه في استقراره الكاتيون الثانوي. يمكننا الآن توسيع ترتيب الكاتيونات من حيث استقرارها والوارد في الفقرة (19.5) على النحو التالي:



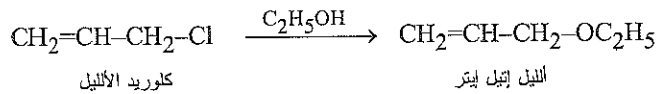
يمكننا توقع أن يكون كاتيون الأليل متناظراً بالنسبة للكربون المركزي. الحقائق تبين مرة أخرى أن الأمر كذلك. حُضِرَ كاتيون الأليل والكاتيونات الأليلية المستبدلة المتناظرة في شروط حمضية قوية ودرست طيفياً. ودرس جيداً طيف تحت الأحمر لهذا الكاتيون، ولم يُظهِر الطيف وجود عصابتي امتصاص خاصيتين بالاهتزاز الامتطاطي للروابط كربون-كربون، بل أظهر عصابة واحدة فقط. وقد ظهرت هذه العصابة عند تردد يقع في وسط الترددات المميزة للرابطين C=C و C-C متكافئتين. أما شدة هذه العصابة فهي الأقوى من بين جميع شدات العصاب التي لوحظت في طيف تحت الأحمر المأخوذة للمركبات العضوية، وهي تشير إلى منظومة تحمل شحنة موجبة على ذرتي الكربون الطرفيتين.

13.11 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الأليلية: S_N1 ، التفاعلية، إعادة الترتيب الأليلية

Nucleophilic substitution in allylic substrates:

S_N1 , reactivity, allylic rearrangement

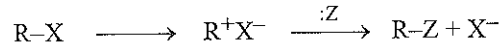
إن تنبؤاتنا، حتى الآن، بشأن خواص كاتيون الأليل صحيحة. دعنا نرى ما يمكن توقعه من التفاعلات التي تشارك فيها كاتيونات الأليل بصفتها مركبات متوسطة، والتفاعل الذي سندرسه هو الاستبدال النوكليوفيلي من النمط S_N1 . لندرس، مثلاً، حلحلة كلوريد الأليل:



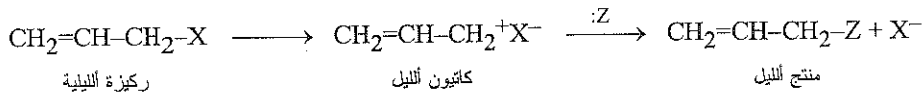
أو تفاعل الكحول الأليلي وهاليد الهيدروجين:



دعنا نفترض ولو للحظة أن هذه التفاعلات تجري وفق الآلية S_N1. ووفقاً لهذه الآلية فإن الخطوة المعيّنة لسرعة التفاعل هي التحلل اللامتجانس الذي يعطي كربوكاتيوناً، وطبيعة هذا الكربوكاتيون هي التي تتحكم بدرجة كبيرة في مسار التفاعل.



بما أن الركائز substrates في هذه الحالات هي ركائز أليلية فإن الكاتيون المتوسط سيكون كاتيون أليل.



ماذا يمكن أن نتنبأ به عن تفاعلات S_N1 في ضوء ما عرفناه حتى الآن عن كاتيون الأليل؟

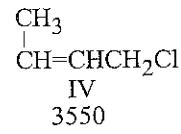
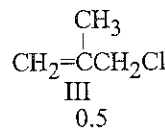
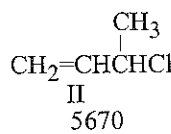
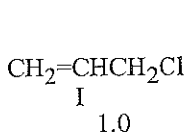
يعني تشكل الكربوكاتيون في S_N1 السرعة الكلية للتفاعل. وجدنا حتى الآن أن سرعة تشكل الكربوكاتيونات سواء في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي أو الحذف أو الإضافة تتوافق مع استقرارها. يشبه كاتيون أليل الذي درسناه في الفقرة السابقة في استقراره الكاتيون الثانوي. لذلك نحن نتوقع أن تفاعل الركائز الأليلية وفق الآلية S_N1 بسرعة تشبه السرعة التي تتفاعل بها الركائز الثانوية.

إن حلحلة الركائز الأليلية (مثل كلوريد الأليل أو تزيلات الأليل) والتي تتبع الآلية S_N1 تجري تقريباً بسرعة مشابهة لسرعة التفاعلات الموافقة المتضمنة الركائز الثانوية (وهي غالباً ما تكون أسرع). تتفاعل الركائز الثانوية، التي رأيناها وفق S_N1 بصورة أسرع كثيراً من الركائز الأولية. يتكون في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي كاتيون الأليل مثله في ذلك مثل الكاتيون الثانوي بصورة أسرع بليون مرة مما يصادف في حالة مثيلهما analog المشبع وهو كاتيون نظامي البروبيل. ويمكننا الآن توسيع ترتيب الكربوكاتيونات من حيث سرعة تكونها الوارد في الفقرة 21.5 على النحو التالي:



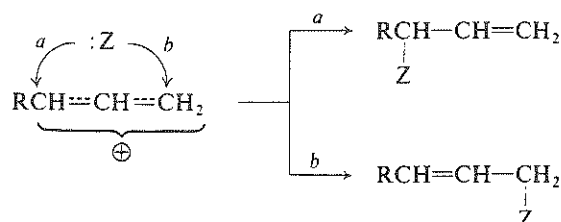
تتعلق التفاعلية التي ناقشناها لتونا بالركائز المحتوية على زمرة الأليل البسيطة نفسها -CH₂=CH-CH₂. ويؤدي وجود المتبادلات الألكيلية عند أي من طرفي المنظومة الأليلية إلى زيادة التفاعلية.

مسألة 10.11 أجريت حلحلة عدد من الكلوريدات الأليلية في حمض الفورميك HCOOH المحتوي على كميات قليلة من الماء. فلوحظت السرعة النسبية الآتية:

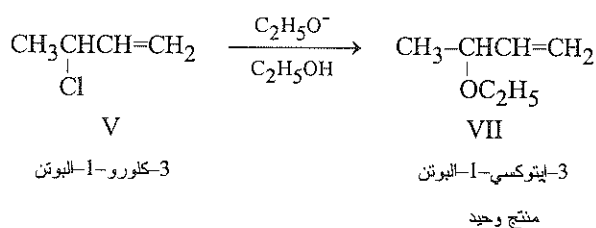
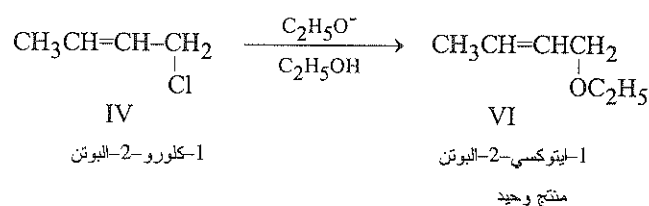


ارسم البنى الملائمة؛ وعلل لماذا تنبؤ زمرة المتييل في III الحلحلة قليلاً، بينما تنشط زمرة المتييل الموجودة في IV (وهي الأبعد عن مركز التفاعل) الحلحلة بقوة، شأنها في ذلك تقريباً شأن زمرة المتييل في II.

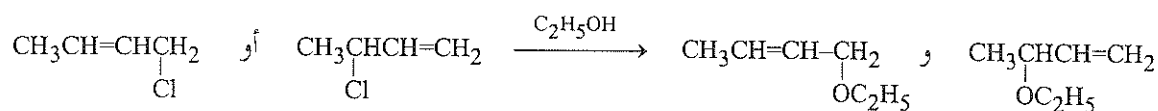
لنقم بتنبؤ آخر: يمكننا أن نتوقع أن تفاعلات الركائز الأليلية وفق S_N1 يمكن أن تظهر إعادة الترتيب الأليلية. يحصل في الخطوة الثانية من S_N1 ارتباط النوكليوفيل مع الكربوكاتيون عند أي من ذرتي الكربون الطرفيتين في المنظومة الأليلية، وهكذا يعطي التفاعل، إذا سمحت البنية، منتجات مختلفين.



ما هي الحقائق؟ لننظر في تحول كلوريدات الأليلية المتماكية IV و V إلى الإيترات الإيتالية VI و VII. يتفاعل في محاليل مركزة من إيتوكسيد الصوديوم في الإيتانول كل من الكلوريدات بحركية من المرتبة الثانية. يعطي IV منتجاً وحيداً هو VI، بينما يعطي V منتجاً وحيداً هو VII. أما إذا أجري التفاعل باستعمال تركيز عال من نوكليوفيل قوي فإنه يسير وفق الآلية S_N2 ، حيث يرتبط النوكليوفيل المهاجم إلى نفس الكربون الذي يفقد أيون الكلوريد.



إذا سخنت الهاليدات نفسها في الإيتانول في غياب الأسس، يتغير مسار التفاعل بشكل مشير. وبغض النظر عن أي من الركيزتين ستخضع للتفاعل نجد دوماً أن الإيترين كلاهما يوجدان في منتجات التفاعل. ينزاح التفاعل في شروط الحلحلة نحو الآلية S_N1 ، وتحدث إعادة الترتيب الأليلية كما تنبأنا.



مسألة 11.11 يعطي 1،3-البوتاديين عند معالجته ب HCl مزيجاً من 1-كلورو-1-البوتن و 1-كلورو-2-البوتن. كيف تعلق تكوّن هذين المنتجين؟

14.11 استقرار الكربوكاتيونات: التأثير الطيني

Stabilization of carbocations: the resonance effect

تكلّمنا في مقدمتنا عن الاستقرار النسبي للكربوكاتيونات (الفقرة 18.5) ونوهنا بالأهمية العظيمة لهذه الخاصية في فهم كيميائيتها. ولما كان هناك توافق مهم بين استقرار الكربوكاتيونات واستقرار الحالات الانتقالية التي تؤدي إلى تكوّنها، فإن الحالات الانتقالية لهذه التفاعلات تنتمي إلى أنواع مختلفة.

يتوقف استقرار الكربوكاتيون الذي مرّ ذكره (الفقرة 20.5) على توزيع الشحنة. وهذا بدوره يتوقف على كيفية حصول الكربون المعوز إلكترونياً على الالكترونات من مواضع أخرى في الجزيء. يمكن أن يحدث ذلك عن طريق واحد، وهو التأثير التحريضي للمبادل، حيث يحصل المنح الالكتروني على طول الهيكل الجزيئي أو عبر الفراغ ويتخامد تدريجياً مع ازدياد المسافة بين المبادل ومركز التفاعل. (أما السحب الالكتروني فهو يكون طبعاً في الاتجاه المعاكس ويزيد الشحنة ويؤدي إلى عدم استقرار الكربوكاتيون).

وقد مرّ معنا أنه يمكن حدوث توزيع الشحنة عن طريق آخر وهو التأثير الطيني (أو التأثير الترافقي)، الذي يعزى إلى التراكب بين مدارات معينة. والتأثير الطيني، خلافاً للتأثير التحريضي، لا تتخامد قوته مع ازدياد المسافة بين الذرات المتأثرة ببعضها، وهو ما أطلقنا عليه مفهوم الترافق conjugation.

ذكرنا سابقاً (الفقرة 17.5) أنه توجد سمتان لبنية الكربوكاتيون تعيّنان استقراره وهما وجود المدار p حتى ولو كان شكلياً فارغاً واستوائية الكربون المعوز إلكترونياً. وسنوضح الآن كيف يحدث ذلك. يكون المدار p الفارغ في الكربوكاتيون المترافق جاهزاً للتراكب، وهو ما يوفر الكترونات إلى الكربون المعوز إلكترونياً أضف إلى ذلك أن الاستوائية تجعل هذا التراكب ممكناً هندسياً.

سنرى أن الكربون المعوز إلكترونياً يمكن أن يترافق مع ذرات أو زمرة أخرى غير الرابطة المزدوجة كربون - كربون البسيطة ويستطيع المدار الفارغ p أن يتراكب مع مدارات غير المدارات π وفي جميع الحالات يؤدي عدم توضع الالكترونات الناتج وتوزيع الشحنة إلى استقرار الكربوكاتيون.

نجد في بعض التفاعلات أن الشحنة السالبة وليست الموجبة هي التي تتوزع. وتكون المركبات الأكثر استقراراً، وبالتالي الأسهل تشكلاً، والمركبات الأنيونية الأكثر أهمية التي سنصادفها مترافقة، وهي مدينة باستقرارها وأهميتها الكبيرة إلى توزيع (تبعثر) شحنتها بفعل الطنين.

يكون عدم توضع الالكترونات بفعل الطنين هو العامل القطبي الأكثر قوة الذي يؤثر في استقرار الجزيئات المشحونة، موجبة كانت أم سالبة، وهو يلعب دوراً أساسياً في تعيين التوجيه والتفاعلية في تشكيلة واسعة من التفاعلات العضوية، وهو يؤثر حتى في مسار التفاعل نفسه.

مسألة 12.11 يخضع كلوريد ميتوكسي المتيل $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ للحلحلة وفق $\text{S}_{\text{N}}1$ كما يبدو بسرعة أكبر بـ 10^{14} مرة مما هي عليه في حالة كلوريد المتيل، وحتى أكبر مما هي في حالة كلوريدات الألكيل البسيطة مهما كان الصنف الذي ينتمي إليه. علل بالتفصيل هذه السرعة الكبيرة جداً التي تعزى إلى زمرة CH_3O .

15.11 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الأليلية: $\text{S}_{\text{N}}2$

Nucleophilic substitution in allylic substrates: $\text{S}_{\text{N}}2$

لنعد إلى سلوك الركائز الأليلية في الاستبدال النوكليوفيلي. رأينا في التفاعلات الحارية وفق $\text{S}_{\text{N}}1$ أنها تشبه في تفاعليتها الركائز الثانوية المشبعة. وقد أرجعنا ذلك إلى توزع الشحنة الموجبة في الحالة الانتقالية في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل rate-determining step.

أما في الاستبدال النوكليوفيلي وفق $\text{S}_{\text{N}}2$ فقد وجد أن الركائز الأليلية تشبه تقريباً في تفاعليتها تفاعلية الركائز الأولية المشبعة، وهذا مقبول أيضاً، إذ أن العامل الرئيس المؤثر في تفاعلية $\text{S}_{\text{N}}2$ هو الإعاقفة الفراغية، وأن الزمرة الأليلية تماثل في حجمها الزمرة الأولية غير المتفرعة.

تجمع زمرة الأليل أفضل ما في الزمرتين الثانوية والأولية من ميزات، فهي تشبه الزمرة الثانوية في قدرتها على توزيع الشحنة، كما أنها ليست من الضخامة بحيث تعيق الهجوم النوكليوفيلي.

مسألة 13.11 نرى من المسألة 10.11 أن تفاعلية 3-كلورو-1-بوتن تجاه الحلحلة أكبر بـ 5600 مرة من تفاعلية كلوريد الأليلي. وعلى العكس فقد وجد أنه في تفاعل من المرتبة الثانية مع إيتوكسيد الصوديوم في الإيثانول أن تفاعليته تعادل فقط 1/20 من تفاعلية كلوريد الأليل. كيف تفسر هذا التحول المثير في التفاعليات النسبية؟

16.11 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الفينيلية. الكاتيونات الفينيلية

Nucleophilic substitution in vinylic substrates. Vinylic cations

لنكمل تفحصنا لتأثير الرابطة المزدوجة في الاستبدال النوكليوفيلي، ولننظر إلى الركائز التي تكون فيها الزمر المغادرة مرتبطة إلى ذرات الكربون ذات الروابط المزدوجة، وهذه الركائز هي الركائز الفينيلية.



رأينا سابقاً (الفقرة 24.5) أنه يمكن الكشف عن هاليد الألكيل بصورة ملائمة بترسيب هاليد الفضة غير الذواب، وذلك بتسخينه مع محلول كحولي لنترات الفضة. وهذا التفاعل مثال على الاستبدال النوكليوفيلي وهو الحلحلة بوساطة أيون الفضة الذي يزيح أيون الهاليد. يحدث هذا التفاعل مع البروميدات الثابتة والأليلية والبنزلية، بينما يحتاج إلى خمس دقائق أو نحو ذلك مع البروميدات الأولية والثانوية.

أما الهاليدات الفينيلية (أو الهاليدات الأريلية، الفقرة 5.26) فلا تعطي هاليد الفضة في هذه الشروط. يمكن تسخين بروميد الفينيل مع محلول كحولي من AgNO_3 عدة أيام دون ظهور راسب من AgBr . تعد الهاليدات الفينيلية تجاه

الاستبدال النوكليوفيلي، عموماً، أقل تفاعلية إلى درجة كبيرة من أقرانها المشبعة. لا تستعمل الهاليدات الفينيلية في تفاعلات الاصطناع القائمة على أساس تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي والمستعملة في حالة هاليدات الألكيل.

كيف نعلل هذه التفاعلية المنخفضة للهاليدات الفينيلية؟ يقوم الأساس في فهم هذه المركبات على حقيقة أنها تحتوي على رابطة كربون - هالوجين قوية بشكل غير اعتيادي. يبين الجدول (3.1) أن طاقة تفارق الرابطة اللامتجانسة في كلوريد الفينيل هي 2.7 كيلو حريرة، في حين تبلغ 191 كيلو حريرة في كلوريد الإثيل و 227 كيلو حريرة في كلوريد المثيل. وتبدي الفلوريدات والبروميديات واليوديدات فروقاً مشابهة. يحتاج كسر الرابطة كربون - هالوجين في هاليد الفينيل إلى طاقة تزيد بمقدار يتراوح بين 16 - 18 كيلو حريرة عما هي عليه في حالة هاليد الإثيل الموافق. وإذا ما استثنينا الرابطة في هاليدات المثيل تعد الرابطة في هاليدات الفينيل أقوى من الروابط التي صادفناها حتى الآن.

سنناقش أسباب القوة غير العادية لهذه الرابطة فيما بعد (الفقرة 5.26). تعد الرابطة فينيل - هالوجين رابطة قوية جداً وسواء حدث الاستبدال النوكليوفيلي وفق S_N2 أو S_N1 فإن الخطوة المعينة لسرعة التفاعل تتضمن كسر الرابطة كربون - هالوجين. إن الرابطة في هاليدات الفينيل أفسى على الكسر، وبالتالي فإن التفاعل سيكون أبطأ.

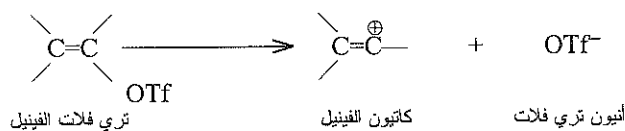
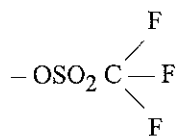
ليس مستغرباً أن يشكل توليد الكاتيونات الفينيلية بالتحلل اللامتجانس تحدياً للكيميائي العضوي. منذ الدراسة التي أجريت عام 1970 أصبح ممكناً الحصول على الكاتيونات الفينيلية على هيئة مواد متوسطة لها خواص مثيرة. وقد شارك العديد من الباحثين من عدة أقطار في هذا البحث، من بينهم مايكل هاناك (جامعة توبنجن)، وزفي رابابورت (جامعة القدس)، وجورجيو مودينا (جامعة بادوا)، وبيتر ستانغ (جامعة أوتاه).

تشكل الكاتيونات الفينيلية بسرعة عند الحلحلة وفق S_N1 وعند توفر الشرطين الآتيين:

(أ) الزمرة المغادرة جيدة للغاية.

(ب) الزمرة الفينيلية تحوي متبادلات مانحة للإلكترونات.

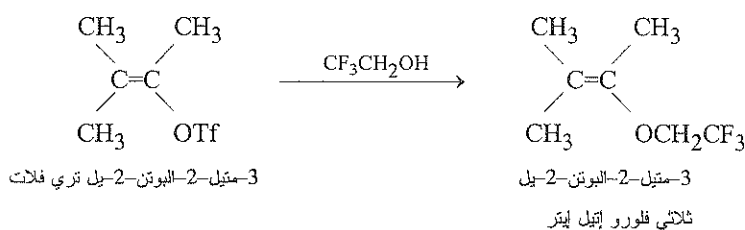
إن أكثر الزمر شيوعاً لهذا الغرض هي الزمرة المغادرة المتميزة سلفونات ثلاثي فلورو الميثان والمعروفة باسم تري فلات.



تري فيل ثلاثي فلورو ميثان السلفونيل

تساعد ذرات الفلور القوية الجذب للإلكترونات بفعل توزيعها للشحنة السالبة في تثبيت أنيون تري فلات $CF_3SO_2O^-$ جاعلة من الحمض الوالد CF_3SO_2OH واحداً من أقوى حموض لوري - برونستد المعروفة. وهذا الحمض أقوى كثيراً من الحموض المألوفة مثل H_2SO_4 و $HClO_4$. وطبقاً لذلك يعد أنيون تري فلات أساساً ضعيفاً للغاية. وبالتالي واحداً من أكثر الزمر المغادرة جودة في الكيمياء العضوية. وجد أن تفاعلية تري فلات الألكيلات المشبعة تجاه الحلحلة أكثر من التوزيلات الموافقة بـ 10000 إلى 100000 مرة وبمليار مرة من الكلوريدات والبروميدات.

إن المتبادلات المانحة للإلكترونات في الأقطار moiety الفينيلية هي الزمر الأريلية (الفقرة 18.16)، أما الزمر الألكيلية فهي كافية لتسمح للتفاعل بالسير وفق S_N1 . نذكر مثلاً على ذلك:

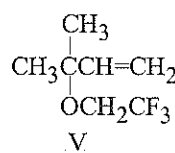
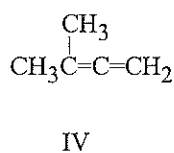
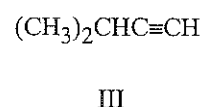
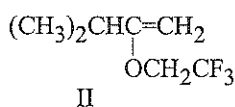
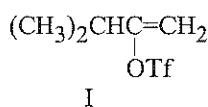


لن نستطيع هنا صرف مزيد من الوقت لمناقشة خواص الكاتيونات الفينيلية، عدا عن القول أنها تشبه الكاتيونات الألكيلية المشبعة في كيميائيتها المتنوعة. ويمكن صنعها من أنواع متنوعة من الركائز وفق تفاعلات متنوعة. ويمكنها أن تقود إلى تفاعلات الحذف والاستبدال، ويمكنها أيضاً الخضوع لإعادة الترتيب وسنصادفها مرة أخرى في الفقرة (9.12).

ربما يكون الدرس الأكثر أهمية الذي نستطيع تعلمه من كل هذا ليس كيمياء الكاتيونات الفينيلية من حيث إثارتها للاهتمام فحسب، بل مسألة حُلَّت بطريقة منطقية استناداً إلى مبادئ مباشرة straightforward تعلمناها: أهمية التفاعلات اللامتجانسة heterolytic لس (أ) الزمر المغادرة الجيدة (ضعيفة الأساسية)، (ب) تحرر الإلكترونات في الكاتيون المتشكل للعملية اللامتجانسة.

مسألة 14.11 لا تعطي معالجة التري فلات I بـ CF_3CH_2OH المركب II فقط بل III و IV و V أيضاً.

(أ) كيف تعلق تشكل III و IV؟ (ب) كيف تعلق تشكل V؟

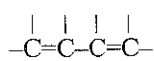


17.11 الديينات: البنية والخواص Dienes: structure and properties

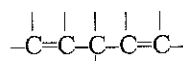
ناقشنا حتى الآن في هذا الفصل تأثير الرابطة المزدوجة بوصفها متبادلاً يؤثر في تفاعلات معينة تحدث في مواضع أخرى في الجزيء كتفاعلات الاستبدال الجذري الحر والاستبدال النوكليوفيلي. لندرس الآن تأثيرها في كيمياء الألكن. ندرس أولاً تأثير الرابطة المزدوجة في كيمياء رابطة مزدوجة أخرى في الجزيء نفسه، حيث نبدأ بدراسة شكلها ثم التفاعلات التي تخضع لها.

من أجل تحقيق ذلك سندرس بصورة رئيسة الديينات، وهي الألكينات المحتوية على رابطتين مزدوجتين كربون - كربون. وسنطبق ما ندرسه بصورة متكافئة على المركبات المحتوية على أكثر من رابطتين مزدوجتين. تملك الرابطة المزدوجة في الديين الخواص الأساسية نفسها التي تميز الرابطة المزدوجة التي درسناها فيما سبق. ولكن في دينات معينة يطرأ تعديل على هذه الخواص بسبب وجود الرابطة المزدوجة الثانية، وسنركز اهتمامنا على هذه التعديلات.

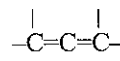
تقسم الديينات إلى ثلاثة أصناف تبعاً لترتيب الروابط المزدوجة فيها:



روابط مزدوجة مترافقة

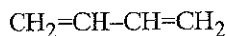


روابط مزدوجة معزولة



ديين متراكم

تدعى الروابط المزدوجة المتناوبة مع الروابط الأحادية «الروابط المترافقة conjugated» وتدعى الروابط المزدوجة التي تكون منفصلة عن بعضها البعض بأكثر من رابطة أحادية واحدة «الروابط المعزولة isolated». أما الروابط المزدوجة التي تتشارك بذرة الكربون نفسها فتدعى «الروابط المتراكمة cumulated» وتدعى المركبات بالألينات.

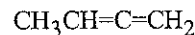


3،1-البوتادين

ديين مترافق



4،1-البننادين



2،1-البوتادين

أللين

تتوقف الخواص الكيميائية للديينات على ترتيب الروابط المزدوجة فيها. تبدي الروابط المزدوجة المعزولة تأثيراً ضئيلاً بعضها على بعض، ولذلك تتفاعل كل منها كما لو كانت الرابطة المزدوجة الوحيدة في الجزيء. وفيما عدا استهلاك الديينات غير المترافقة كميات كبيرة من الكواشف فإن خواصها الكيميائية تتشابه مع الخواص الكيميائية للألكينات البسيطة. أما الألينات فقد تزايد اهتمام الكيميائيين العضويين بها، ومع ذلك فلن نخصص لدراستها إلا وقتاً قليلاً.

سنركز اهتمامنا على الديينات المترافقة وهي تختلف عن الألكينات البسيطة في النقاط الأربع التالية: (أ) تعدد أكثر استقراراً، (ب) هي المنتجات المفضلة في تفاعلات الحذف، (ج) تخضع لتفاعلات الإضافة -1،4 الالكتروفيلية والجذور الحرة، (د) هي أكثر تفاعلية تجاه الإضافة الجذرية الحرة.

18.11 استقرار الديينات المترافقة Stability of conjugated dienes

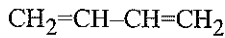
إذا نظرنا بإمعان إلى الجدول (1.9) لوجدنا أن حرارة هدرجة الألكينات ذات البنى المتشابهة ثابتة تقريباً.

الجدول 1.11 : حرارات هدرجة الديينات.

الهدرجة ΔH	الديين
60.8	4،1-البنتادين
60.5	5،1-الهكسادين
57.1	3،1-البوتادين
54.1	3،1-البنتادين
53.4	2-متيل-3،1-البوتادين (الإيزوبرين)
53.9	3،2-ثنائي متيل-3،1-البوتادين
71.3	2،1-البروبادين (أللين)

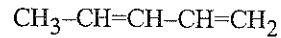
وتكون القيم في الألكينات أحادية الاستبدال ($RCH=CH_2$) قريبة جداً من 30 كيلو حريرة/مول، وتكون في الألكينات ثنائية الاستبدال ($R_2C=CH_2$ أو $R-CH=CH-R$) 28 كيلو حريرة/مول، أما في الألكينات ثلاثية الاستبدال ($R_2C=CHR$) فتبلغ حرارة الهدرجة 27 كيلو حريرة/مول تقريباً. يمكننا أن نتوقع أن تساوي حرارة هدرجة المركبات الحاوية على أكثر من رابطة مزدوجة مجموع حرارات هدرجة الروابط المزدوجة الداخلة في بنية هذه المركبات. وجد أن هذه العلاقة الجمعية additive صحيحة في الديينات غير المترافقة، ونجد من الجدول (1.11) أن حرارة هدرجة 4،1-البنتادين و 5،1-الهكسادين مثلاً قريبة جداً من القيمة 2×30 كيلو حريرة أو 60 كيلو حريرة/مول. تكون القيم المقاسة من أجل الديينات المترافقة منخفضة قليلاً عما هو متوقع. يمكننا أن نتوقع أن تكون قيمة حرارة الهدرجة في 3،1-البوتادين $30 \times 2 = 60$ كيلو حريرة، أما القيمة الحقيقية فهي 57 كيلو حريرة، وهي أقل بـ 3 كيلو حريرة عما هو متوقع. وبالطريقة نفسها تكون القيم في الـ 3،1-البنتادين و 3،2-ثنائي متيل-3،1-البوتادين أقل مما هو متوقع بـ 2 - 4 كيلو حريرة.

حرارات الهدرجة



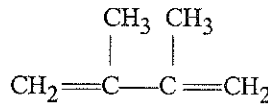
المتوقعة: $30 + 30 = 60$ كيلو حريرة

المحصوبة: 57



المتوقعة: $30 + 28 = 58$ كيلو حريرة

المحصوبة: 54



المتوقعة: $28 + 28 = 56$ كيلو حريرة

المحصوبة: 54

ماذا تبيننا حرارات الهدرجة هذه عن الديينات المترافقة؟ لنقارن استناداً إلى التقريب الوارد في الفقرة (4.9) بين 3،1-بنتادين (حرارة هدرجه 54 كيلو حريرة) وبين 4،1-البنتادين (حرارة هدرجه 61 كيلو حريرة). يستهلك كل منهما جزيئين من الهيدروجين معطياً المنتج نفسه وهو نظامي البنتان. إذا أطلق 3،1-البنتادين طاقة أقل من

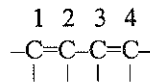
4،1-البنتادين فإن هذا يعني أنه يحتوي على طاقة أقل. ويمكن القول أن 1،3-البنتادين المترافق أكثر استقراراً من 1،4-البنتادين غير المترافق.

سنرى في الفصلين القادمين العوامل التي يمكن الاستناد إليها في تعليل الاستقرار النسبي للديينات المترافقة، والألكينات البسيطة أيضاً.

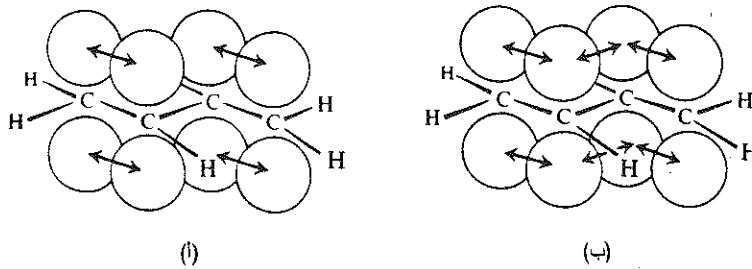
مسألة 15.11 (أ) تنبأ عن حرارة هدرجة الألين $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. (ب) القيمة الفعلية هي 71 كيلو حريرة. ماذا يمكنك أن تقول عن الديينات المترافقة؟

19.11 الطنين في الديينات المترافقة Resonance in conjugated dienes

لنركز اهتمامنا على ذرات الكربون الأربع في أي منظومة ديينية مترافقة. نكتب عادة الروابط C(1)-C(2) و C(3)-C(4) على هيئة روابط مزدوجة والرابطة C(2)-C(3) على هيئة رابطة أحادية.

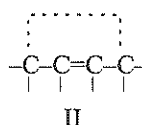
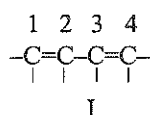


يتوافق هذا مع الصورة المدارية (أنظر الشكل 4.11أ) التي تتشكل فيها الروابط π نتيجة تراكب المدارات p لذرات الكربون 1 و 2 و 3 و 4 وكذلك تراكب المدارات p لذرات الكربون 3 و 4 و 1 و 2. رأينا في جذر الأليل وكاثيونه أن الطنين ينتج من تراكب المدار p لذرة الكربون مع المدارات p من كلا الجانبين. يمكننا أن نتوقع، بالطريقة نفسها، أن يحدث مقدار معين من التراكب بين المدارات p ومدارات ذرتي الكربون 2 و 3، وهذا واضح في الشكل (4.11أ). يجعل عدم التوضع الناتج للإلكترونات π الجزئي أكثر استقراراً؛ إذ يجذب كل زوجين من الإلكترونات - وكذلك ينحذب - بفعل أربع نوى كربون وليس بفعل اثنتين فقط.



الشكل 4.11 : ديين مترافق (أ) تراكب المدارات p مكونة رابطتين مزدوجتين (ب) تراكب المدارات p مكونة منظومة مترافقة: عدم توضع الإلكترونات π .

إذا استعملنا لغة البنى ذات الروابط التكافؤية التقليدية فإننا نرى أن الديين المترافق يعد هجيناً طنينياً للبنيتين I و II. يمثل الخط المنقط في II رابطة شكلية formal، وهذا يعني ببساطة أن الكربوناً ما عند C-1 وآخر عند C-4 يملكان لفين ذاتيين متعاكسين، ويطلق عليهما اسم الكترنين متزاجين.



وحسب المدى الذي تسهم الصيغة II في البنية، فإنها تضيف بعضاً من خاصية الرابطة المزدوجة على الرابطة C(2)-C(3)، وتضيف بعضاً من خاصية الرابطة الأحادية على الروابط C(1)-C(2) و C(3)-C(4). وهذا الأمر يجعل الجزئ أكثر استقراراً، والأهم من ذلك أنه يجعل الجزئ أكثر استقراراً مما نتوقعه وفق I (وهي البنية المساهمة الأكثر استقراراً).

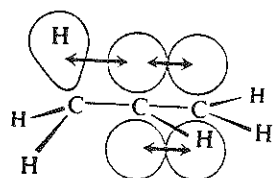
يطلق تكون الروابط طاقة مؤدياً إلى استقرار المنظومة. وفي الحالة التي تكون فيها كل الأمور متكافئة، فإنه كلما ازداد عدد الروابط في المنظومة كانت البنية أكثر استقراراً.

يعد عدد الروابط واحداً من المعايير (الفقرة 10.11) التي يمكن استعمالها في تقييم الاستقرار النسبي، وبالتالي الأهمية النسبية للبنية المساهمة. يمكننا أن نتوقع على هذا الأساس أن البنية II المحتوية على 10 روابط (تُهمل الرابطة الشكلية) أقل استقراراً من البنية I المحتوية على 11 رابطة. يجب أن تكون طاقة الطينين في مثل هذا الهجين الناتج من بنى طينية غير متكافئة، أقل مما هي في الهجين الناتج من بنى طينية متكافئة. يجب أن تكون بنية الدين المترافق أكثر شهاً بـ I من II، حيث أن البنية I أكثر استقراراً تقدم إسهاماً أكبر في بنية الهجين.

وتوافقاً مع خاصية الجزئ للرابطة المزدوجة فإن طول الرابطة C(2)-C(3) في 1,3-البوتادين يبلغ 1.48 Å، مقارنة مع طول الرابطة الأحادية الصرفة 1.53 Å. أما طاقة الطينين في الدين المترافق فتبلغ فقط 2 - 4 كيلو حريرة/مول، بينما تبلغ 10 كيلو حريرة/مول في جذر الأليل. (يمكن مراجعة الفقرة 20.11 للحصول على تفسير بديل).

20.11 الطينين في الألكينات. فرط الترافق Resonance in alkenes. Hyperconjugation

أظهرت حرارات الهدرجة (الفقرة 4.9) أن الألكينات مستقرة ليس بفعل الترافق فقط بل بوجود الزمر الألكيلية أيضاً، فكما كان عدد الزمر الألكيلية المرتبطة إلى ذرات الكربون المرتبطة بروابط مزدوجة أكبر، كان الألكين أكثر استقراراً. لنأخذ أبسط مثال على ذلك حرارة هدرجة البروبيلين التي هي أقل من حرارة الإيتيلين بـ 2.7 كيلو حريرة، الأمر الذي يشير (نسبة إلى الألكان الموافق) إلى أن البروبيلين أكثر استقراراً من الإيتيلين بمقدار 2.7 كيلو حريرة. يعزى الاستقرار بفعل الزمر الألكيلية إلى نفس العامل الأساسي الذي يؤدي إلى الاستقرار بفعل الرابطة المزدوجة، وهو عدم توازن الإلكترونات، وفي هذه المرة عبر التراكب بين المدار π والمدار σ في الزمرة الألكيلية (الشكل 5.11).



الشكل 5.11 : فرط الترافق في الألكين:
التراكب بين المدارات σ و π .

تستطيع الإلكترونات الفردية عبر هذا التراكب أن تساعد إلى حد ما على ربط أربع نوى. يدعى عدم التوازن من هذا النوع والذي تشارك فيه مدارات الرابطة σ فرط الترافق (الفقرة 11.11).

يمكن تمثيل فرط الترافق استناداً إلى مفهوم الطينين بإسهام صيغ من النموذج II (الخط المنقط في II يمثل، كما

رأينا سابقاً، رابطة شكلية تشير إلى أن الالكترونين في الذرتين متزاجان).



إن صيفاً مثل II تعد غريبة، إذ لا توجد رابطة حقيقية تربط بين الهيدروجين والكربون. إن هذه طريقة تقريبية وتشير إلى أن الرابطة كربون - هيدروجين أقل من الرابطة الأحادية، وأن الرابطة C(2)-C(3) لها بعض خواص الرابطة المزدوجة، وأن الرابطة C(1)-C(2) لها بعض خواص الرابطة الأحادية. وتوافقاً مع الطابع الجزئي للرابطة المزدوجة، فإن طول الرابطة الأحادية في البروبيلين يبلغ 1.50 Å، في حين يبلغ طول الرابطة الأحادية الصرفة 1.53 Å.

كلما كان عدد الزمر الألكيلية المتصلة بذرات الكربون المرتبطة بالرابطة المزدوجة أكبر، كان عدد البنى المساهمة مثل II أكبر، وكان عدم توضع الالكترونات أكبر، وبالتالي كان الألكن أكثر استقراراً. يدعى فرط الترافق من النوع الموصوف أعلاه فرط الترافق قرباني sacrificial hyperconjugation حيث توجد رابطة أقل من الرابطة الحقيقية في بنى مثل II في حين لا توجد مثل هذه الرابطة في I. وعلى العكس فإن النوع الذي صادفناه عند دراستنا للجذور الحرة والكربوكاتيونات لا يتضمن رابطة قربانية sacrifice bond ويدعى فرط الترافق التكافؤي isovalent hyperconjugation.

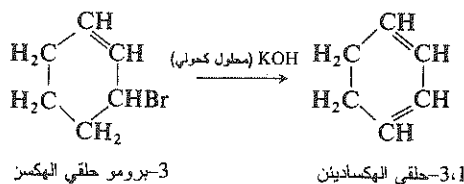
دار جدل حول فرط الترافق وكان من أبرز المشاركين في هذا الجدل م. ج. س. ديوار من جامعة فلوريدا الذي اعتقد أنه لا ضرورة للاستناد إلى ظاهرة فرط الترافق في مثل هذه الجزئيات، وأن التغيرات في طول الرابطة C-C مثلها مثل التغيرات في طول الرابطة C-H تعزى ببساطة إلى التغيرات في تهجين الكربون. وكلما كانت الروابط أقصر كانت أقوى وبالتالي تكون الجزئيات أكثر استقراراً.

وبطريقة مشابهة، فإن الاستقرار غير العادي للديينات المترافقة لا يعزى إلى عدم توضع الالكترونات π فحسب، بل إلى حقيقة أن التهجين sp^2-sp^2 يجعل الرابطة C(2)-C(3) أقصر (1.48 Å) وأقوى. هناك القليل من الشك في أن كلا العاملين: عدم توضع الالكترونات π والتغير في الروابط σ يؤثران. والسؤال هو: ما التأثير النسبي لكل منهما؟ يمكن أن يكون الجواب أن لكليهما تأثيراً مهماً.

21.11 سهولة تكون الديينات المترافقة. توجيه الحذف

Ease of formation of conjugated dienes. Orientation of elimination

يتضح الاستقرار الكبير للديينات المترافقة من سهولة تكونها الكبيرة. ويحصل عندما يكون ذلك ممكناً على منتجات دينية مفضلة نتيجة تفاعلات الحذف. ومثالاً على ذلك:



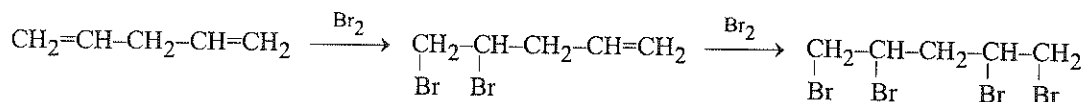
الدين الأكثر أهمية 1،3-البوتاديين (المستعمل في صناعة بدائل المطاط، انظر الفقرة 24.11) الذي يستحضر صناعياً بكميات كبيرة بواسطة تكسير الهيدروكربونات.

مسألة 16.11 تنبأ بالمنتج الرئيس الذي سيحصل عليه عند نزع هالوجينات الهيدروجين من 4-برومو-1-الهكسن.

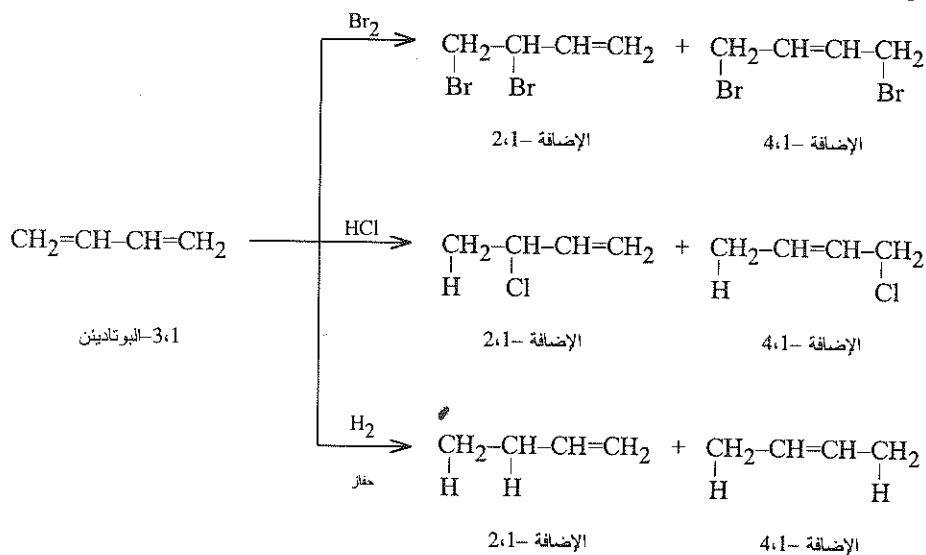
22.11 الإضافة الإلكتروليفية إلى الديينات المترافقة. الإضافة -1،4

Electrophilic addition to conjugated dienes. 1,4-Addition

عند معالجة 1،4-البنتادين بالبروم تحت الشروط التي تجعل تكون ثنائي الهاليد مفضلاً (ما هي هذه الشروط؟) فإنه يتكون المنتج المتوقع وهو 1،4-ثنائي برومو-1-البنتن. تؤدي إضافة زيادة من البروم إلى تكون 1،2،4،5-رباعي برومو البنتان. إن هذا السلوك للديينات الحاوية على روابط مزدوجة معزولة هو سلوك نموذجي، حيث تتفاعل الروابط المزدوجة بصورة مستقلة كما لو كانت موجودة في جزيئات مختلفة.



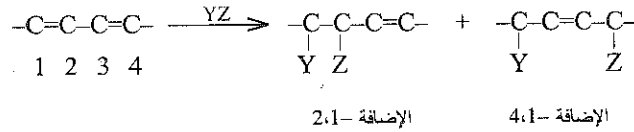
إذا عولج 1،3-البوتاديين بالبروم في شروط مماثلة، فلا يتكون المركب 3،4-ثنائي برومو-1-البوتن المتوقع فقط، بل يتكون أيضاً 1،4-ثنائي برومو-2-البوتن. تعطي المعالجة بـ HCl ليس فقط 3-كلورو-1-البوتن وإنما أيضاً 1-كلورو-2-البوتن. لا تعطي الهدرجة 1-البوتن فقط بل البوتن-2 أيضاً.



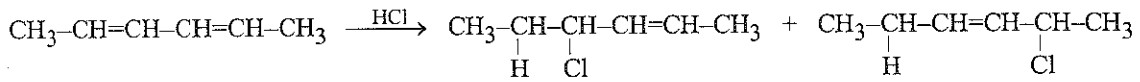
تظهر دراسة عدد من الديينات المترافقة وعدد من الكواشف أن مثل هذا السلوك نموذجي: ففي تفاعلات الإضافة

بالرجوع إلى تسمية الكربون المتجاورة

إلى الديينات المترافقة يمكن أن يرتبط الكاشف نفسه ليس فقط بالزوجين الإلكترونيين للكربونات المتجاورة (الإضافة 2،1) بل يرتبط أيضاً بنهايتي المنظومة المترافقة (الإضافة 4،1) وغالباً ما يكون منتج الإضافة 4،1 هو المنتج الرئيس.



كيف يمكننا تعليل تكون المنتجات التي حصل عليها، وبخاصة، حدوث الإضافة 4،1؟ رأينا سابقاً (الفقرتان 9.9 و 11.9) أن الإضافة الالكتروفيلية عملية ثنائية الخطوة، وأن الخطوة الأولى تجري عبر مسار يؤدي إلى تكوّن الكربوكاتيون الأكثر استقراراً. لنطبق هذا المبدأ، مثلاً، على إضافة HCl إلى 4،2-الهكسادين التي تعطي 4-كلورو-2-الهكسن و 2-كلورو-3-الهكسن:



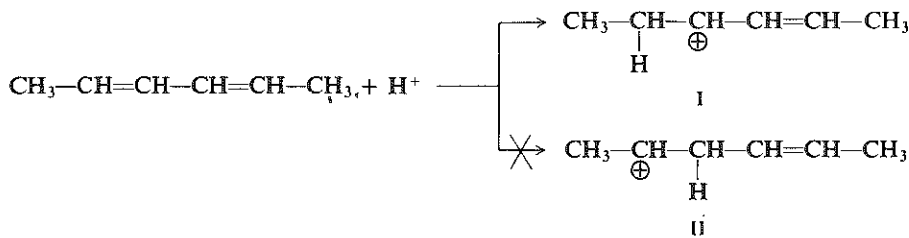
4-الهكسادين

4-كلورو-2-الهكسن

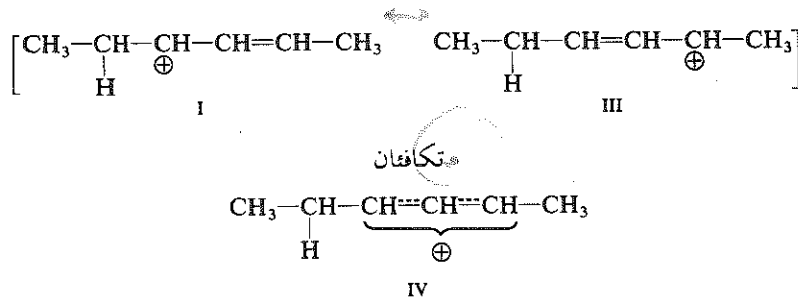
2-كلورو-3-الهكسن

تبين هذه المنتجات أولاً أن الهيدروجين ينضم إلى C-2 معطياً الكربوكاتيون I أكثر من احتمال انضمامه إلى C-3

ليعطي الكربوكاتيون II.

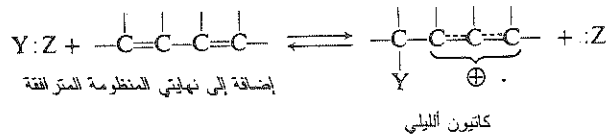


وبما أن كلا من I و II كربوكاتيون ثانوي، فكيف يمكننا تعليل هذه المفاضلة بينهما؟ الجواب على ذلك نجده، طبعاً، في البنية I التي هي ببساطة كاتيون غير ثانوي، ولكنه كاتيون أليلي، حيث أن الكربون الحامل للشحنة الموجبة يرتبط إلى الكربون المرتبط بدوره إلى الرابطة المزدوجة، ولذلك فهو يعد هجيناً طينياً:

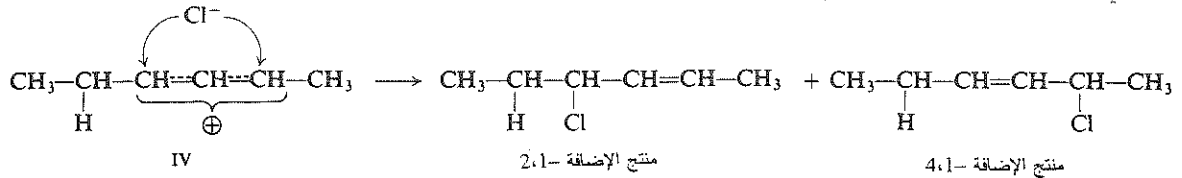


بما أن الكاتيون I يعد ثانوياً وأليلياً في الوقت نفسه فهو أكثر استقراراً من II، ولذلك فهو المركب المتوسط للكاتيون المفضل.

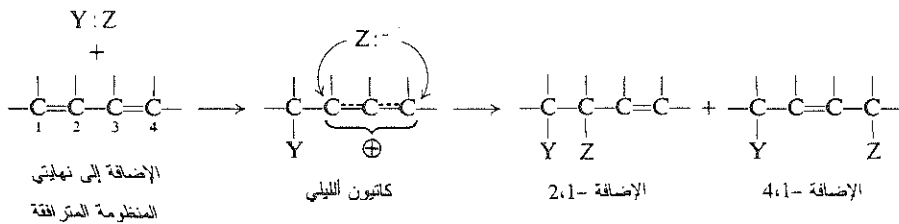
تتوافق المنتجات الناتجة عن الإضافة إلى الديين المترافق دائماً مع تكوّن الكربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً وهو الكاتيون الأليلي. ويتطلب هذا أن تكون الخطوة الأولى إضافة إلى إحدى نهايتي المنظومة المترافقة.



في الخطوة الثانية يتحد الكاتيون IV مع أيون الكلوريد معطياً المنتج. ويستطيع أيون الكلوريد الانضمام إلى أي من نهايتي المنظومة الأليلية معطياً منتج الإضافة -2،1 أو -4،1.



وبصورة مشابهة لإعادة الترتيب الأليلية (الفقرة 13.11)، نرى أن حدوث الإضافة -4،1 ما هي إلا نتيجة للطبيعة الهجينة للكاتيون الأليلي المتوسط.



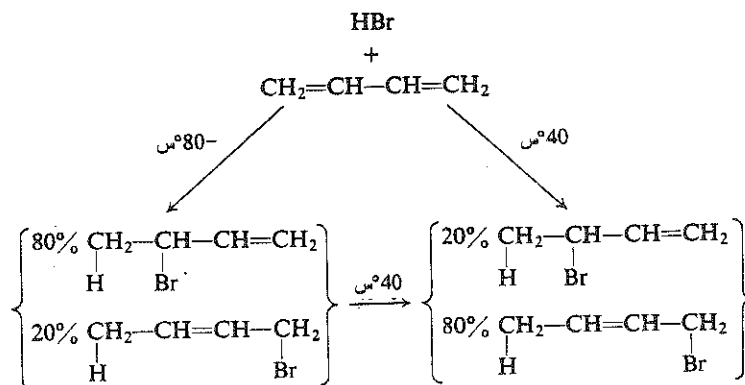
تتحكم الطبيعة الهجينة للكاتيون الأليلي في خطوتي الإضافة الالكتروفيلية إلى الديينات المترافقة: الخطوة الأولى وهي استقرار الكاتيون، أما الخطوة الثانية فهي السماح بالارتباط إلى أي من ذرتي الكربون.

مسألة 17.11 علل لماذا يتفاعل 2-متيل-3،1-البوتاديين (أ) مع HCl معطياً 3-كلورو-3-متيل-1-بوتين و 1-كلورو-3-متيل-2-بوتين فقط، (ب) مع البروم معطياً 3-ثنائي برومو-3-متيل-1-بوتين و 4-ثنائي برومو-2-متيل-2-بوتين فقط.

23.11 الإضافة -2،1 مقابل الإضافة -4،1. السرعة مقابل التوازن

1,2- vs. 1,4- Addition. Rate vs. equilibrium

عندما نتأمل الكميات النسبية لمنتجات الإضافة -2،1 و -4،1 يبرز مبدأ هام. تعطي إضافة HBr إلى 3،1-البوتاديين كلاً من منتجي الإضافة -2،1 و -4،1، وتتأثر كميتهما النسبيتان بصورة محسوسة بدرجة الحرارة التي يجري فيها التفاعل.



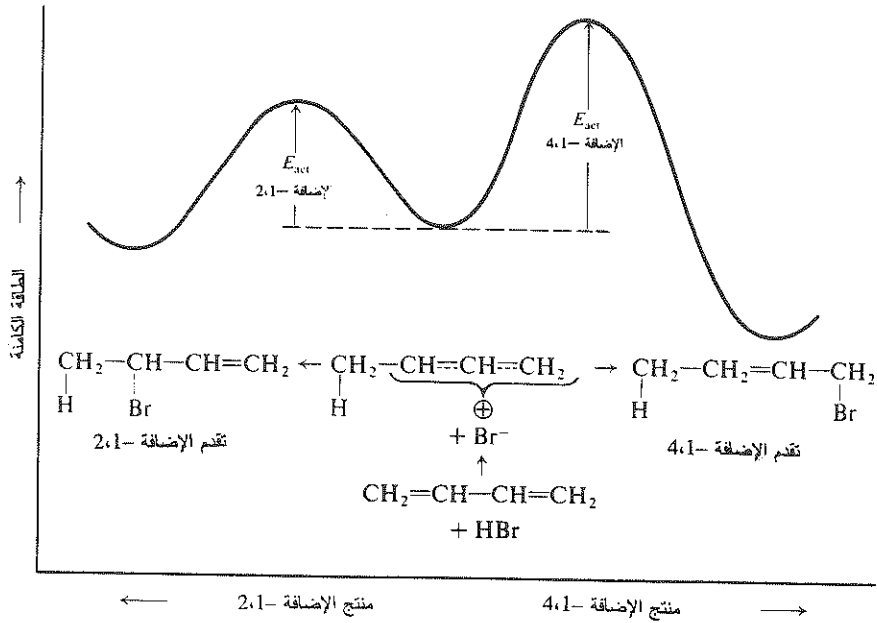
يعطي التفاعل في درجة حرارة منخفضة (-80°C) مزيجاً مؤلفاً من منتج الإضافة $4,1-$ بنسبة 20% والمنتج $2,1-$ بنسبة 80% . أما التفاعل في درجة أعلى من الحرارة (40°C) فيعطي مزيجاً تركيبه مختلف تماماً، يحوي 80% من المنتج $4,1-$ و 20% من المنتج $2,1-$. وإذا أجرى التفاعل في درجات متوسطة من الحرارة كان الناتج مزيج ذات تراكيب متوسطة. وعلى الرغم من أن كل مماكب مستقر تماماً في الدرجات المنخفضة من الحرارة، فإن التسخين الطويل للمركب $4,1-$ أو المركب $2,1-$ يعطي المزيج نفسه. كيف يمكن تفسير هذه المشاهدات؟ في الحقيقة تحول أي من المركبين عند التسخين إلى المزيج نفسه يشير إلى أن المزيج هو نتيجة توازن بين المركبين. وتشير سيطرة المركب $4,1-$ في المزيج المتوازن إلى أنه الأكثر استقراراً.

تشير النسبة المئوية الأكبر للمركب $2,1-$ بالمقارنة مع المركب $4,1-$ والناتجين في درجة الحرارة -80°C إلى أن المنتج $2,1-$ يتكون بسرعة أكبر من المنتج $4,1-$ ، ولما كان كل مركب يبقى دون تغيير في الدرجة -80°C ، لذلك فإن النسبة التي يعزلان فيها هي النسبة التي يتكونان بها منذ البداية. وبمجرد ارتفاع درجة حرارة التفاعل فإن النسبة التي تتكون بها المنتجات في البداية يمكن أن تبقى نفسها، ولكن مع حدوث تحول أسرع لهذه المنتجات المتكونة في البداية إلى المزيج المتوازن.

يمكن تعيين نسب المنتجات المعزولة فعلاً من تفاعل الإضافة في درجة منخفضة من الحرارة بسرعات تفاعل الإضافة، بينما تُعين في حالة تفاعل الإضافة في درجة عالية من الحرارة بالتوازن بين المماكبين.

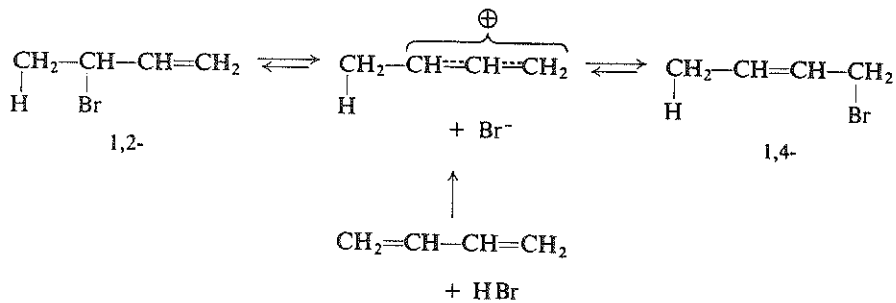
لتفحص مسألة تفاعلات الإضافة $2,1-$ و $4,1-$ بتعمق أكثر وذلك برسم منحني الطاقة الكامنة للتفاعلات المدروسة (الشكل 6.11). يتفاعل الكربوكاتيون المتكون في البداية معطياً المنتج $2,1-$ بصورة أسرع من المنتج $4,1-$ ، وبناء على ذلك فإن طاقة التنشيط التي تؤدي إلى تكون المنتج $2,1-$ يجب أن تكون أقل من الطاقة التي تؤدي إلى تكون المنتج $4,1-$.

يمكننا تمثيل ذلك بالقمة الأخفض التي يتحول وفقها الكاتيون إلى المنتج $2,1-$. تملك كثير من التصادمات طاقة كافية تضمن لها الصعود إلى القمة الطاقية الأخفض أكثر مما تضمن لها الصعود إلى القمة الأعلى، الأمر الذي يجعل تكون المركب $2,1-$ أسرع من تكون المركب $4,1-$. غير أن المركب $4,1-$ أكثر استقراراً من المركب $2,1-$ ، ولذلك يجب أن نجعل واديه valley الطاقي في مستوٍ أدنى من الوادي الطاقي للمنتج $2,1-$.



الشكل 6.11 : تغيرات الطاقة الكامنة بدلالة تقدم (سير) التفاعل: الإضافة 2،1- مقابل الإضافة 4،1-

نعلم أن هاليدات الأليل تخضع سريعاً للتحلل اللامتجانس، أي التأين (الفقرة 13.11). أما الآن فإن تأين أي من مشتقي البروم يعطي الكربوكاتيون نفسه: إن الطريق الأكثر احتمالاً (والأبسط) الذي تصل المنتجات 2،1- و 4،1- فيه إلى التوازن يجري عبر هذا الكاتيون.



يتضمن تأين البروميديات صعودها القمم الطاقية عائدة إلى الكربوكاتيون. إلا أن هناك قمة أعلى تفصل الكاتيون عن المنتج 4،1- أكثر مما تفصله عن المنتج 2،1-، وبناء على ذلك فإن المنتج 4،1- سيتأين بصورة أبطأ من المنتج 2،1- ويتولد التوازن عندما تكون سرعات التفاعلات المتعاكسة متكافئة. ويتكون المنتج 2،1- بسرعة، ويتأين بسرعة. يتكون المنتج 4،1- ببطء ولكنه يتأين حتى ببطء أكبر. ولكنه ما إن يتشكل حتى يسعى إلى الاستقرار. أما في درجات الحرارة العالية علواً كافياً للوصول إلى التوازن، وكذلك إلى حدوث تأين سريع، فإن المنتج 4،1- الأكثر استقراراً هو الذي يكون مسيطراً.

لم نحاول أن نعلل تكون المنتج 2،1- الذي يحدث بسرعة أكبر من سرعة تكون المنتج 4،1-، أو أن هذا الأخير

أكثر استقراراً من المنتج -1،2. على الرغم من أننا لاحظنا أن هناك توافقاً مع تعميمنا بأن الألكينات ثنائية الاستبدال أكثر استقراراً من الألكينات أحادية الاستبدال. وقد قبلنا هذه الحقائق وحاولنا ببساطة أن نبين ماذا تعني في ضوء الاعتبارات الطاقية. وقد لوحظت علاقات مشابهة من أجل ديينات وكواشف أخرى.

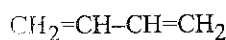
توضح هذه الحقائق نقطتين مهمتين. أولاًهما يجب أن نكون حذرين عند تفسير تركيب (توليفة) المنتج بعبارات سرعات التفاعل، ويجب أن نكون متأكدين أنه لا يمكن لأحد المنتجات التحول إلى الآخر بعد تكوينه. ثانيهما أن المنتج الأكثر استقراراً لا يتشكل إطلاقاً بصورة أسرع. وعلى أساس هذه البينة فقد استنتجنا بصورة عامة أن الكربوكاتيون أو الحذر الحر الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً. وقد أظهرت الحالات الانتقالية المدروسة في التفاعلات المختلفة معقولة ما ذكرناه. غير أنه لا يجوز لنا تعميم هذا المبدأ على تفاعلات أخرى ما لم تؤكد البينة ذلك.

مسألة 18.11 عند معالجة 3،1-البوتاديين بـ BrCCl_3 بوجود فوق الأكسيد يتكون كلا المركبين $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ و $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CHBrCH}=\text{CH}_2$. علل بصورة مفصلة تكون هذين المركبين.

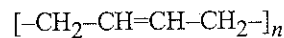
24.11 البلمرة الجذرية الحرة للديينات. المطاط وبدائل المطاط

Free-radical polymerization of dienes. Rubber and rubber substitutes

تخضع الديينات المترافقة مثلها في ذلك مثل الإيتيلينات المستبدلة إلى البلمرة الجذرية الحرة.

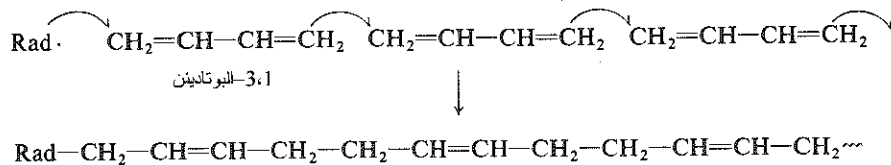


3،1-البوتاديين



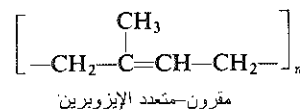
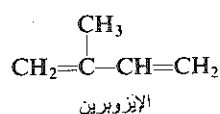
متعدد البوتاديين

فيمكن الحصول، مثلاً، من 3،1-البوتاديين على بوليمر له بنية تبين سيطرة تفاعل الإضافة -1،4:

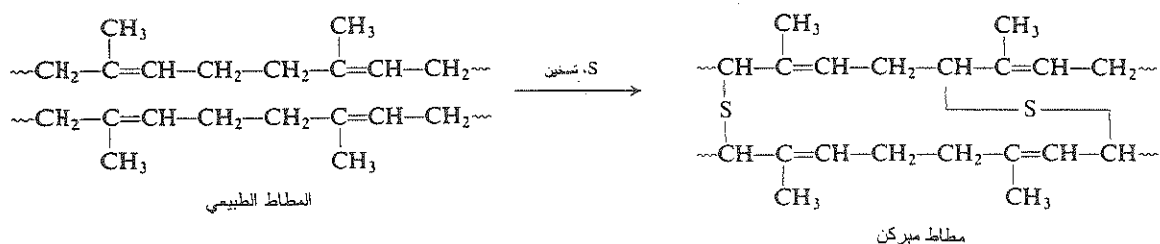


يختلف هذا البوليمر عن بوليمرات الألكينات البسيطة اختلافاً مهماً واحداً: وهو أن كل وحدة تبقى محتوية على رابطة مزدوجة واحدة.

يمتاز المطاط الطبيعي ببنية تشبه كثيراً متعدد الديينات. يمكننا أن نعد المطاط الطبيعي بوليمراً ناتجاً عن بلمرة الديينات المترافقة 2-مethyl-3،1-البوتاديين أو ما يسمى بالإيزوبرين.



وتعد الروابط المزدوجة في جزيئات المطاط مهمة جداً، حيث أنها تسمح بسبب احتوائها على هيدروجينات ألبلية فعالة بتركبتها vulcanization أي تشكيل جسور كبريتية بين السلاسل المختلفة. وهذه الروابط المتشابكة تجعل المطاط أقوى وتفضي على الملمس الدبق للمطاط غير المعالج.

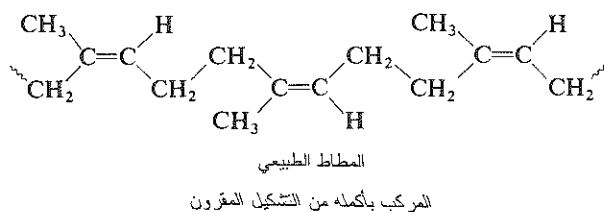


كانت بلمرة الديينات لتكوين بدائل المطاط طليعة الصناعة اللدائنية الهائلة المعاصرة. ويعد متعدد الكلوروبرين (النيوبرين والدوبرين) بديل المطاط الأول والأكثر نجاحاً في الولايات المتحدة.



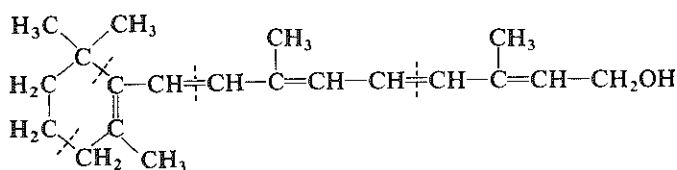
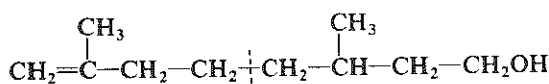
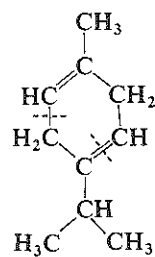
عينت خواص بدائل المطاط - مثل البوليمرات الأخرى - جزئياً بدراسة تأثير المتبادلات. فخواص متعدد الكلوروبرين أدنى في بعض منها من خواص المطاط الطبيعي، ولكنها متفوقة في بعضها الآخر مثل مقاومتها للزيوت والغازولين وبعض المذيبات العضوية.

يمكن تحضير بوليمرات الإيزوبرين صناعياً أيضاً. وهي تحتوي على السلسلة غير المشبعة نفسها والمتبادلات نفسها (مجموعة الميثيل CH_3) الموجودة في المطاط الطبيعي. لكن متعدد الإيزوبرين المحضر بالعملية الجذرية الحرة التي درسناها سابقاً يختلف في بعض خواصه اختلافاً كبيراً عن المطاط الطبيعي. فهو يختلف في كيميائيته الفراغية، فتشكيل المطاط الطبيعي يكون مقرونأ عند كل رابطة مزدوجة تقريباً، بينما يكون تشكيل المواد المصنعة مزيجاً من التشكيلين المقرون والمفروق. ولم يكن مستطاعاً حتى العام 1955 تحضير مطاط صناعي، لأنه لم يتوافر لاصطناعه حفاز من نوع جديد كما لم تكن هناك آلية جديدة للبلمرة (الفقرة 6.31). حيث أن توفر هذه المتطلبات يجعل من الممكن تحقيق بلمرة الإيزوبرين بلمرة انتقائية فراغية للحصول على مادة مطابقة تماماً للمطاط الطبيعي ذي التشكيل المقرون وهو مقرون-1،4 متعدد الإيزوبرين.



25.11 الإيزوبرين والقاعدة الإيزوبرينية Isoprene and the isoprene rule

الوحدة الإيزوبرينية هي إحدى الكتل blocks البنائية المفضلة في الطبيعة. وهي لا توجد في المطاط فحسب، بل في تشكيلة واسعة من المركبات المعزولة من مصادر نباتية وحيوانية. نذكر على سبيل المثال التربينات (الموجودة في الزيوت العطرية في كثير من النباتات) تحوي جميعها تقريباً هيكلاً كربونياً يتألف من وحدات إيزوبرينية مرتبطة بعضها إلى بعض بطريقة منتظمة هي: رأس إلى ذيل. إن الاعتراف بحقيقة ما يسمى بالقاعدة الإيزوبرينية isoprene rule مساعدة كبيرة لنا في دراسة بنى التربينات.

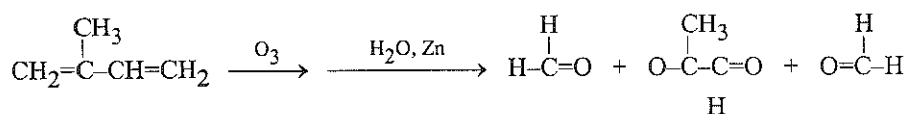
الفيتامين A₁سيترولول: ترينين
(موجود في زيت الجرانوم)γ-ترينين: ترينين
(موجود في زيت الكزبرة)

سنصادف العديد من التربينات في المسائل الواردة فيما بعد بدءاً من الميرسين في المسألة 19 (من مسائل نهاية هذا الفصل) وسنرى في الفقرة (11.33) أن هناك مركبات مختلفة عن المطاط مثل الكولسترول مبنية من وحدات إيزوبرينية خطوة خطوة.

26.11 تحليل الديينات Analysis of dienes

تستجيب الديينات للاختبارات الكيفية بالطريقة نفسها التي تستجيب فيها الألكينات، فهي تزيل لون البروم المذاب في رباعي كلوريد الكربون دون انطلاق بروميد الهيدروجين، وتزيل أيضاً لونه محلول البرمنغنات المخفف المعتدل البارد. وهي لا تتأكسد بفعل بلاماء حمض الكروميك. غير أن الديينات أكثر عدم إشباع من الألكينات. ويمكن تقصي هذه الخاصية بتعيين صيغها الجزيئية (C_nH_{2n-2}) وبالهدرجة الكمية (حيث يُستهلك جزيئان من الهيدروجين في هدرجة كل جزيء من الهيدروكربون).

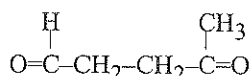
إن أفضل طريقة للتأكد من البنية هي اتباع طرائق التدرج degradative methods نفسها التي استعملت في دراسة الألكينات. فالتحلل الأوزوني للديينات يعطي ألدهيدات وكيثونات بما فيها تلك الحاوية على زميتين C=O في كل جزيء. ومثال ذلك:



مسألة 19.11 قارن بين منتجات التحلل الأوزوني للمماكبات الآتية: (أ) 1،3-البنتادين، (ب) 1،4-بنتادين، (ج) الإيزوبرين (2-متيل-1،3-البوتادين).

مسألة 20.11 تنبأ بمنتجات التحلل الأوزوني لمتعدد البوتادين $(C_4H_6)_n$: (أ) إذا كانت البلمرة تتضمن الإضافة-2،1، (ب) إذا كانت البلمرة تتضمن الإضافة-1،4.

مسألة 21.11. يعطي التحلل الأوزوني للمطاط الطبيعي بصورة رئيسة المركب



بمردود 90%. ماذا ينبئنا ذلك عن بنية المطاط؟

مسائل

1. ارسم بنية 6-متيل-2-الهيثن. أشر إلى كل مجموعة من ذرات الهيدروجين لتبين تفاعليتها النسبية لذرات الكلور مبيئاً (1) الأكثر تفاعلية، (2) التالية في التفاعلية... إلخ.

2. (أ) ارسم بنى جميع الديينات المتماكبة ذات الصيغة C_6H_{10} . احذف الديينات المتراكمة. (ب) سمّ كلاً منها. (ج) بين أي المماكبات مترافقة. (د) بين أي منها يبدي تماكباً هندسياً، وارسم البنَى المتماكبة. (هـ) ارسم بنى منتجات التحلل الأوزوني المتوقعة من كل منها. (و) أي المماكبات (عدا الأزواج المتماكبة المقرونة - المفروقة) لا يمكن تمييزها على أساس السؤال (هـ)؟

3. اكتب بنى المنتجات العضوية المتوقعة وتسمياتها المنتجة من تفاعل 1،3-البوتادين (في حال حدوثه) مع:

(أ) 1 مول H_2/Ni	(هـ) 1 مول من HCl
(ب) 2 مول H_2/Ni	(و) 2 مول من HCl
(ج) 1 مول من Br_2	(ز) O_3 ثم H_2O
(د) 2 مول من Br_2	(ح) $KMnO_4$ حار/ $NaIO_4$

4. أجب عن المسألة (3) من أجل 1،4-البنتادين بدلاً من 1،3-البنتادين.

5. أعطِ بنى وتسميات منتجات نزع هالوجينات الهيدروجين بفعل أساس قوي من كل من الهاليدات الآتية. وعند توقع تشكل أكثر من منتج أشر إلى المنتج الذي سيكون مسيطراً.

- (أ) 1-كلورو البوتان؛ 2-كلورو البوتان.
 (ب) 1-كلورو البوتان؛ 4-كلورو-1-البوتن.
 (ج) 2-برومو-2-متيل البوتان؛ 2-برومو-3-متيل البوتان.

- (د) 1-برومو-2-متيل البوتان؛ 1-برومو-3-متيل البوتان.
 (هـ) 1-كلورو-2،3-ثنائي متيل البوتان؛ 2-كلورو-2،3-ثنائي متيل البوتان.
 (و) 4-كلورو-1-البوتن؛ 5-كلورو-1-البنتن.
 6. أي هاليد ألكيل من كل مجموعة في المسألة (5) يمكن أن تتوقع أن يخضع لتفاعل نزع هالوجين الهيدروجين بصورة أسرع؟

7. اكتب بنى المنتج الرئيس أو المنتجات المتوقعة من إضافة جزيء واحد من HCl إلى كل من المركبات الآتية:

(أ) 1،3-البوتاديين؛ 1-البوتن

(ب) 1،3-البوتاديين؛ 1،4-البنتاديين

(ج) 1،3-البوتاديين، 2-متيل-1،3-البوتاديين

(د) 1،3-البوتاديين، 1،3-البنتاديين

8. أجب عن المسألة (7) في حالة إضافة BrCCl_3 بوجود بيروكسيد بدلاً من إضافة HCl.

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه الاستبدال $\text{S}_{\text{N}}1$. (إذا توقعت أن يكون لاثنين من هذه المركبات التفاعلية نفسها، أشر إلى ذلك).

(أ) 1-كلوروبرين، 3-كلوروبرين، كلوريد البروبيل النظامي.

(ب) 2-برومو البوتان، 3-برومو-1-البوتن، 2-برومو-1-البوتن.

(ج) 4-برومو-2-البنتن، 4-برومو-2-متيل-2-البنتن، 4-برومو-3-متيل-2-البنتن.

(د) توزيلات 2-البوتن-1-يل، توزيلات 2-البنتن-4-يل، توزيلات 4-متيل-2-البنتن-4-يل.

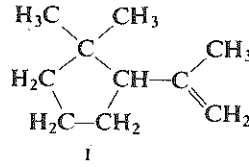
(هـ) توزيلات ثانوي البوتيل، تري فلات ثانوي البوتيل، كلوريد ثانوي البوتيل، بروميد ثانوي البوتيل.

10. (أ) ركب نموذجاً (مودياً) للأللين $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ وهو ديين متراكم. ما هي العلاقة الفراغية SPATIAL بين شفع الهيدروجينات عند إحدى نهايتي الجزيء وشفع الهيدروجينات عند النهاية الأخرى؟ (ب) أمكن الحصول على الألكينات المستبدلة من النموذج $\text{RCH}=\text{C}=\text{CHR}$ في هيئة فعالة ضوئياً. هل هذا متوافق مع شكل الجزيء في (أ)؟ أين المراكز الكيرالية في الألكين المستبدل؟ (ج) فسر التشكيل الإلكتروني للأللين. (تلميح: بين ما هو عدد الذرات المرتبطة إلى الكربون الوسطي؟ والمرتبطة إلى كل من ذرات الكربون الطرفية؟). هل هذا يقود إلى الشكل نفسه للجزيء الذي فسرناه في (أ) و (ب).

11. عندما يتفاعل 3-البوتن-2-ول ($\text{CH}_3\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) مع محلول مائي لـ HBr فإنه لا يعطي 3-برومو-1-البوتن ($\text{CH}_3\text{CHBrCH}=\text{CH}_2$) فقط بل يعطي أيضاً 1-برومو-2-البوتن ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$). (أ) كيف تعلق هذه النتائج؟ (ب) تنبأ بمنتج التفاعل بين HBr و 2-البوتن-1-ول ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$).

12. تعطي معالجة $\text{EtONa/EtOH} \rightarrow \text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}_2$ بصورة رئيسة $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}(\text{OEt})$. وتعطي معالجة مماثلة للمركب $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}_2$ المركب $\text{EtOCF}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}_2$. إن سرعتي التفاعلين متشابهة تقريباً. وقد اقترح أن التفاعلين كليهما يجريان وفق الآلية نفسها. بين جميع الخطوات التي تتضمنها آلية تتوافق مع طبيعة هذه المواد

المتفاعلة، وعلل التشابه في السرعة على الرغم من اختلاف المنتج النهائي.
13. يتحول 7،2-ثنائي متيل-6،2-الأوكنتادين إلى المركب I عند معالجته بحمض الفوسفوريك.



1،1-ثنائي متيل-2-إيزوبروبيل حلقي البنتان

اقترح آلية لهذا التفاعل مستعملاً خطوات التفاعل المألوفة سابقاً بالنسبة إليك.

14. اشرح باختبارات كيميائية بسيطة كيف تميز بين:

(أ) 3،1-البننادين والبنتان النظامي.

(ب) بروميد الأليل و 3،2-ثنائي متيل-3،1-البوتادين.

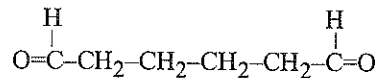
(ج) 1-كلورو-2-البوتن و 2-كلورو-2-البوتن.

اشرح ملاحظاتك بدقة.

15. عند إذابة 4،1-الهكسادين-3-ول في H_2SO_4 ، فإنه يتحول تحولاً تاماً إلى 5،3-الهكسادين-2-ول. كيف تعلق ذلك؟

16. تعطى إضافة مول واحد من البروم إلى 5،3،1-الهكساترين المركبين 6،5-ثنائي برومو-3،1-الهكسادين و 6،1-ثنائي برومو-4،2-الهكسادين فقط. (أ) هل يتوافق تكون هذه المنتجات مع تكون الكربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً؟ (ب) ما هو المنتج أو المنتجات التي يمكن أن تتوافق أيضاً. (ج) ما هو العامل الذي يتحكم فعلاً في هذه المنتجات، السرعة أم موضع التوازن؟

17. تستهلك الهدرجة الحفزية للهيدروكربون C_6H_{10} مولاً واحداً من H_2 أما التحلل الأوزوني لهذا الهيدروكربون فيعطي:



ما هي بنية الهيدروكربون؟ (تأكد من الإجابة بمراجعة الفقرة 25.13).

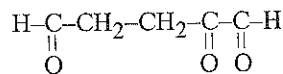
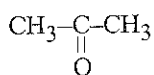
18. الوزن الجزيئي للهيدروكربون ما 80 - 85. استهلك عينة منه وزنها 10.02 ملغ 8.40 مل من غاز H_2 مقاسة في

الدرجة 0°س والضغط 760 مم. يعطي التحلل الأوزوني المركبين:



ما هو هذا الهيدروكربون؟

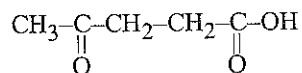
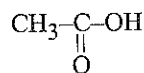
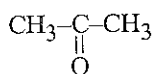
19. الميريسين ذو الصيغة $C_{10}H_{16}$ ترين يعزل من زيت شجر الغار. وهو يستهلك ثلاثة مولات من الهيدروجين ليشكل $C_{10}H_{22}$. ويعطي الميريسين بالتحلل الأوزوني:



(أ) ما هي البنى التي تتوافق مع هذه الحقائق؟

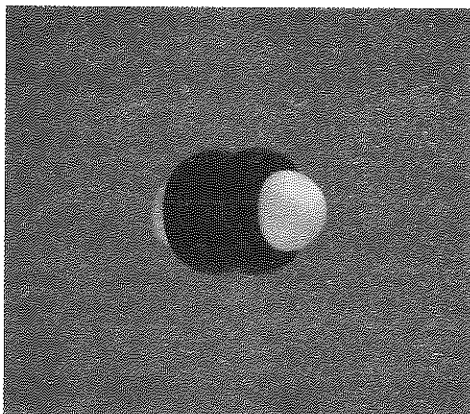
(ب) استناداً إلى القاعدة الإيزوبرينية (الفقرة 25.11)، ما هي البنية المحتملة للميريسين؟

20. يتشكل ثنائي هيدرو الميريسين، $C_{10}H_{18}$ ، من الميريسين (المسألة 19)، وهو يستهلك مولين من الهيدروجين معطياً $C_{10}H_{22}$. يتشطر ثنائي هيدرو الميريسين عند معالجته بـ KMnO_4 معطياً:



(أ) اكتب البنية الأكثر احتمالاً لثنائي هيدرو الميريسين مستنداً إلى القاعدة الإيزوبرينية.

(ب) هل من المدهش أن يتشكل المركب الذي يملك هذه الصيغة بإرجاع الميريسين؟



Alkynes

الألكينات

1.12 مقدمة Introduction

ناقشنا حتى الآن نوعين من الروابط كربون - كربون: الرابطة الأحادية والرابطة المزدوجة. الرابطة الأحادية كربون - كربون ذات تفاعلية منخفضة. ووظيفتها الرئيسة القيام بدور الأساس الاسمتي الذي يربط معظم المركبات العضوية بعضها ببعض. أما الرابطة المزدوجة كربون - كربون فهي غير مشبعة، ولذلك فهي تمتاز بتفاعلية عالية مع تشكيلة واسعة من الكواشف، وهي تمارس بوصفها متبادل تأثيرات محسوسة في بقية الجزيء. ندرس الآن الرابطة الثلاثية كربون - كربون، وهي الزمرة الوظيفية في صنف المركبات المسماة بالألكينات. وهي تشبه الألكينات في عدم إشباعها وتفاعليتها العالية تجاه الكواشف التي تتفاعل معها الروابط المزدوجة، وتجاه كواشف أخرى. وهي تبدي تأثيرات مهمة في بقية الجزيء.

2.12 بنية الأسيتيلين. الرابطة الثلاثية كربون - كربون

Structure of acetylene. The carbon - carbon triple bond

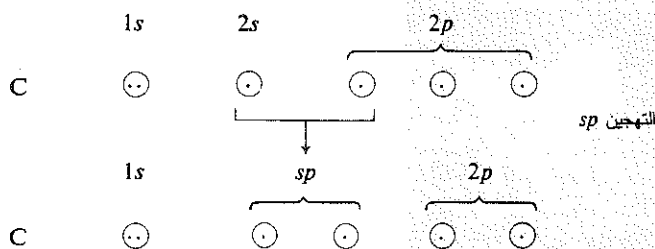
أبسط فرد في طائفة الألكينات هو الأسيتيلين C_2H_2 . إذا استعملنا الطرائق التي طبقناها في دراسة بنية الإيتيلين (الفقرة 2.8) أمكننا الوصول إلى بنية تتشارك فيها ذرتا الكربون بثلاثة أشفاق من الالكترونات، أي أنهما ترتبطان برابطة ثلاثية. الرابطة الثلاثية كربون - كربون هي السمة المميزة لبنية الألكين.



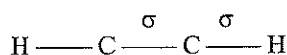
الأسيتيلين

مرة أخرى يخبرنا ميكانيك الكم الكثير عن الأسيتيلين وعن الرابطة الثلاثية كربون - كربون. يستعمل الكربون من أجل تشكيل روابط مع ذرتين أخريين مدارين هجينين متكافئين من نمط التهجين sp الذي ينتج عن امتزاج مدار واحد s ومدار واحد p (الفقرة 9.1). تقع هذه المدارات sp على خط مستقيم يمر عبر نواة الكربون، ولذلك تكون الزاوية بين

المدارين $1s$. يسمح هذا الترتيب الخطي (الشكل 5.1) بجعل المدارات الهجينة أبعد ما يمكن بعضها عن بعض. وكما أن التداخل بين المدارات يعطي أربع روابط رباعية أو ثلاث روابط مثلثية فهو كذلك يعطي رابطتين خطيتين.

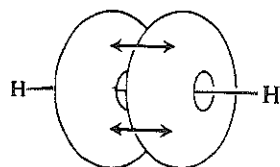


إذا رتبنا ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين في الأسيتيلين لنسمح بتراكب أعظمي للمدارات فإننا نحصل على البنية الظاهرة في الشكل 1.12.



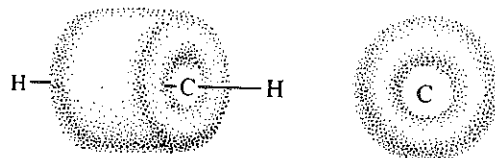
الشكل 1.12 : جزيء الأسيتيلين وتبدو في الشكل الروابط σ فقط.

الأسيتيلين جزيء خطي، تقع فيه الذرات الأربع على خط مستقيم وحيد. تكون كلتا الرابطتين كربون - هيدروجين وكربون - كربون متناظرتين اسطوانياً حول الخط الواصل بين النوى، ولذلك فهي من نوع الروابط σ . غير أن الجزيء ليس مكتملاً. فعند تشكيل المدارات sp المشروحة سابقاً، استعملت كل ذرة كربون واحداً فقط من مداراتها الثلاثة p بينما بقي مداران p بلا استعمال؛ يتألف كل مدار منهما من انتفاخين متكافئين، ومحور كل منهما يتعامد مع كل من المدار الآخر p والخط الذي يقع عليه المداران sp ، ويكون كل مدار p مشغولاً بالكثرون مفرد. غير أن محصلة المدارين p المتعامدين ليست أربعة انتفاخات كروية متعامدة، بل سحابة وحيدة لها شكل الكعكة (الشكل 2.12).



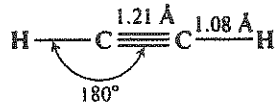
الشكل 2.12 : جزيء الأسيتيلين: مداران p لدى ذرة كربون واحدة (سحابة لها الشكل الكعكة) يمكنهما التراكب مع مدارين p لدى ذرة الكربون الأخرى.

يسمح تراكب المدارات p لدى إحدى ذرتي الكربون مع المدارات p لدى ذرة الكربون الأخرى بتزواج الالكترونات. يتشكل نتيجة لهذا التراكب مداران π يشكلان معاً غلافاً اسطوانياً وحيداً يحيط بالخط الواصل بين النواتين (الشكل 3.12).



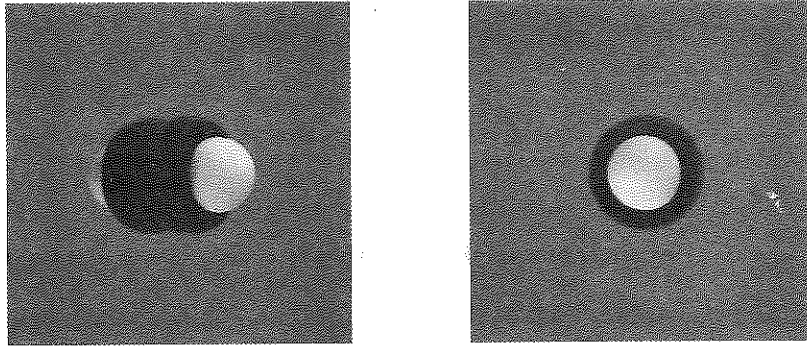
الشكل 3.12 : جزيء الأسيتيلين: الرابطة الثلاثية كربون - كربون تشكل السحابة π غلافاً اسطوانياً.

وهكذا فإن الرابطة الثلاثية كربون - كربون تتكون من رابطة σ قوية ورابطتين π أضعف، وتبلغ قدرتها 198 كيلوحريرة. وهي أقوى من الرابطة الأحادية المزدوجة كربون - كربون في الإيتيلين (163 كيلوحريرة) أو الرابطة في الإيتان (88 كيلوحريرة)، ولذلك فهي أقصر من كل منهما.



الشكل 4.12 : جزيء الأسيتيلين: الهيئة والحجم

مرة أخرى فإن البنية الكمومية مثبتة بالبرهان المباشر. وقد أظهر الانعراج الإلكتروني وانعراج أشعة X والقياسات الطيفية أن الأسيتيلين (الشكل 4.12) جزيء خطي. يبلغ طول الرابطة C—C فيه 1.12 Å مقارنة مع طولها في الإيتيلين (1.34 Å) وطولها في الإيتان (1.53 Å). يبين الشكل 5.12 نموذجاً مجسماً لجزيء الأسيتيلين.

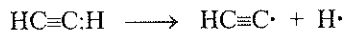


الشكل 5.12 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي. نموذج لجزيء الأسيتيلين: منظران.

لقد تأكدت بنية الرابطة الثلاثية، مثلها في ذلك مثل الرابطة المزدوجة (ولكن هذه المرة بطريقة سلبية) بطريقة تستند إلى عدد التماكب. يمكننا أن نرى من النماذج أن خطية الارتباط لن تسمح بحدوث التماكب الهندسي، ولم يعثر على مثل هذه التماكبات أيضاً.

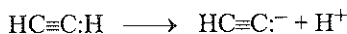
يبلغ طول الرابطة C—H في الأسيتيلين 1.08 Å وهي أقصر حتى من طولها في الإيتيلين (1.103 Å)، وذلك بسبب زيادة نسبة الخاصية s فيها. وتكون المدارات sp أقصر من المدارات sp^2 ، وكذلك فإن الكربون ذا التهجين - sp يشكل روابط أقصر من التي يشكلها الكربون ذو التهجين - sp^2 . لم تعرف بعد طاقة تفارق الرابطة C—H في الأسيتيلين، ولكن يمكن أن نتوقع أن تكون أكبر مما هي في الإيتيلين. من الغريب حقاً أن يكون نفس التهجين SP الذي من المؤكد تقريباً أنه المسؤول عن الرابطة C—H لتشكيل جذور حرة (التحلل المتجانس) أكثر صعوبة هو الذي يجعل التشطر لتشكيل أيونات (التحلل اللامتجانس) أكثر سهولة كما سنرى في الفقرة (11.12).

التحلل المتجانس:



الكربون واحد عند كل شظية.

التحلل اللامتجانس:



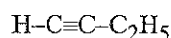
إحدى الشظيتين تحتفظ بكلا الإلكترونين.

مسألة 1.12 قارن التشكيلين الإلكترونيين لكل من CO_2 الذي يعد جزيئاً خطياً (تأكد من إجابتك بمراجعة المسألة 1.6)، و H_2O الذي يملك زاوية رابطة تساوي 105° .

3.12 الألكينات الأعلى. التسمية Higher alkynes. Nomenclature

تشكل الألكينات، مثلها في ذلك مثل الألكانات والألكانات سلسلة متماثلة يزيد كل فرد فيها عن الذي يسبقه بـ CH_2 .

تسمى الألكينات وفقاً لنمطين من التسمية. تعد الألكينات وفق أحد النمطين مشتقة من الأسيتيلين بإبدال أحد الهيدروجين أو كليهما بزمرة الكيلية.



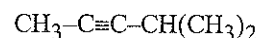
إيثيل الأسيتيلين

1-البوتين



ثنائي ميثيل الأسيتيلين

2-البوتين



إيزوبروبيل ميثيل الأسيتيلين

4-مethyl-2-البنتين

أما في الألكينات الأكثر تعقيداً فتستعمل تسمياتها وفق الـ IUPAC. وتطبق عليها القواعد نفسها التي استعملت في الألكانات، ما عدا إبدال النهاية من ene- بالنهاية ين yne-. نختار بمثابة بنية أساسية أطول سلسلة مستمرة تحتوي على الرابطة الثلاثية أما مواضع المتبادلات والرابطة الثلاثية فيشار إليها بأرقام ارتباطها بالسلسلة. ويشار إلى موضع الرابطة الثلاثية بأصغر الرقمين اللذين يعينان هذه الرابطة، ويجري الترقيم عادة بدءاً من طرف السلسلة الأقرب إلى الرابطة الثلاثية.

4.12 الخواص الفيزيائية للألكينات Physical properties of alkynes

بما أن الألكينات مركبات منخفضة القطبية، فإن خواصها الفيزيائية تشبه مثيلاتها من الألكانات والألكينات؛ فهي غير ذوابة في الماء ولكنها جيدة الذوبان في المذيبات العضوية منخفضة القطبية مثل الليغروين والإثير والبستزين ورباعي كلوريد الكربون.

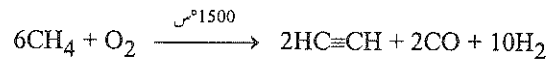
الجدول 1.12 : الألكينات

الكثافة النسبية في 20°س	نقطة الغليان °س	نقطة الانصهار °س	الصيغة	التسمية
	75-	82-	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	الأسيتيلين
	23-	101.5-	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$	البروبين
	9	122-	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	1-البوتين
0.695	40	98-	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	1-البنتين
0.719	72	124-	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	1-الهكسين
0.733	100	80-	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	1-الهبتين
0.747	126	70-	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	1-الأوكتين
0.763	151	65-	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	1-النونين
0.770	182	36-	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	1-الديسين
0.694	27	24-	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	2-البوتين
0.714	55	101-	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	2-البنتين
0.665	29		$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$	3-مethyl-1-البوتين
0.730	84	92-	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	2-الهكسين
0.725	81	51-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	3-الهكسين
0.669	38	81-	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	3,3-ثنائي ميثيل-1-البوتين
0.748	131		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	4-الأوكتين
0.769	175		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	5-الديسين

وهي أقل كثافة من الماء. تبدي درجات غليانها (المجدول 1.12) الزيادة العادية لدى ازدياد عدد ذرات الكربون، وتبدي كذلك التأثيرات العادية للتفرع السلسلي، ودرجات غليانها قريبة جداً في قيمها من مثيلاتها في الألكانات والألكينات المحتوية على الهياكل الكربونية نفسها.

5.12 المصدر الطبيعي للأستيلين Industrial source of acetylene

الألكين ذو الأهمية الصناعية الرئيسة هو الفرد الأبسط في هذه الطائفة وهو الأستيلين. ويمكن تحضيره بالأكسدة الجزئية للميثان في درجة حرارة عالية ومراقبة بدقة.



كان للأستيلين سابقاً سوق ضخمة ولكنها تضاءلت بسبب ارتفاع ثمنه، فأصبح العديد من الكيماويات التي كانت تصنع انطلاقاً من الأستيلين تصنع انطلاقاً من الإيثيلين. غير أن الأستيلين ما زال مصدراً لعدد من المركبات المستعملة في تحضير البوليمرات.

6.12 تحضير الألكينات Preparation of alkynes

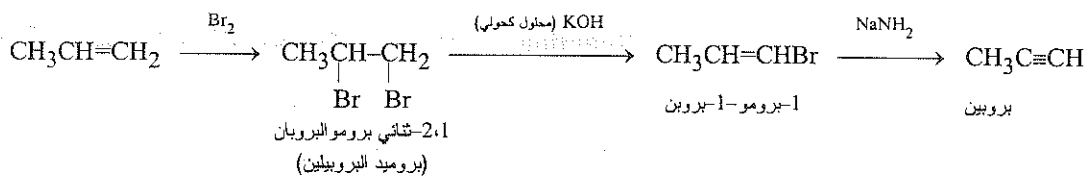
يمكن تحضير الألكينات بالقيام بإحدى عمليتين: الأولى توليد رابطة ثلاثية كربون - كربون، والثانية زيادة حجم الجزيء الحاوي سلفاً رابطة ثلاثية.

تحضير الألكينات

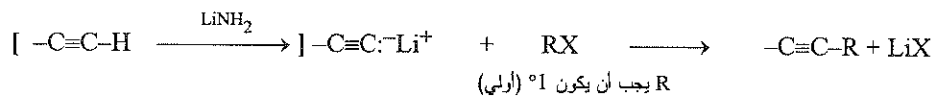
1. نزع هالوجينات الهيدروجين من ثنائي هاليدات الألكيل: نوقش هذا التفاعل في الفقرة 6.12.



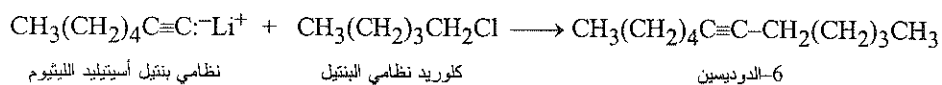
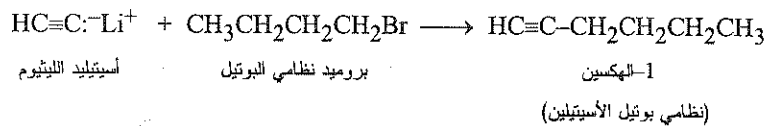
مثال:



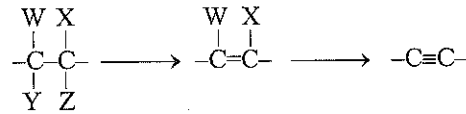
2. تفاعل الأستيليدات المعدنية مع هاليدات الألكيل الأولى: نوقش هذا التفاعل في الفقرة 12.12.



مثال:

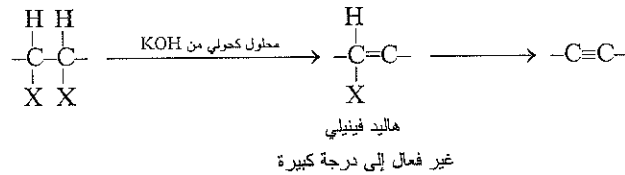


تشكل الرابطة الثلاثية بنفس الطريقة التي تشكل فيها الرابطة الثنائية وذلك بحذف ذرتين أو زميرتين من ذرتي كربون متجاورتين. الزمر المحذوفة والكواشف المستعملة هي نفسها التي وردت في تحضير الألكينات.



يعد نزع هالوجين الهيدروجين من ثنائي الهاليدات التحاورية، وخاصة، مفيداً لأنه يمكن الحصول على ثنائي الهاليدات نفسها من الألكينات الموافقة بإضافة الهالوجين إليها. وهذا يؤدي إلى تحول الرابطة المزدوجة، عبر عدة مراحل، إلى رابطة ثلاثية.

يمكن تحقيق نزع هالوجين الهيدروجين، عموماً، على مرحلتين كما هو موضح مما يلي:



تعد المرحلة الأولى من هذا التفاعل طريقة مهمة في تحضير الهاليدات غير المشبعة. وتكون الهاليدات المتكونة بهذه الطريقة والحواية هالوجيناً مرتبطاً مباشرة إلى الكربون غير المشبع الذي عرفناه سابقاً على أنه هاليد فينيلي (الفقرة 16.11) وعرفنا أيضاً أنه على درجة عالية من عدم الفعالية. يتوقف تفاعل نزع هالوجين الهيدروجين عند مرحلة هاليد الفينيل تحت شروط لطيفة. أما للحصول على الألكينات فيجب إجراء التفاعل في شروط أكثر عنفاً (استعمال أساس أقوى).

يمكن تحويل الألكينات الأصغر إلى الأكبر باستعمال الأستيليدات المعدنية؛ وهي مركبات من السهل الحصول عليها، بسبب خاصية معينة تميز بعض الألكينات وتجعل منها كواشف سهلة التحول.

7.12 تفاعلات الألكينات Reactions of alkynes

بما أن كيمياء الألكين هي كيمياء الرابطة المزدوجة كربون - كربون، فإن كيمياء الألكين هي كيمياء الرابطة الثلاثية. وبصورة مشابهة للألكينات فإن الألكينات تخضع للإضافة الالكتروفيلية، ويعود ذلك للسبب نفسه وهي احتواء الألكينات على الكترولونات π سهلة التحرر.

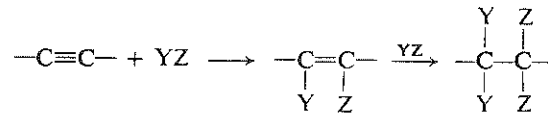
تشبه تفاعلات إضافة الهيدروجين والهالوجينات والهاليدات الهيدروجين إلى الألكينات تفاعلات الإضافة المماثلة إلى الألكينات، ما عدا أن جزئين من الكاشف يستهلكان من أجل كل رابطة ثلاثية. ويبدو من التفاعلات الآتية، أنه يمكن، عموماً، إيقاف التفاعل عند المرحلة الأولى من الإضافة وهي مرحلة تكوين الألكينات، وذلك باختيار شروط مناسبة لإجراء التفاعل. وفي بعض الحالات يؤدي إدخال المتبادلات في المرحلة الأولى إلى تسهيل حدوث المرحلة الثانية.

تخضع الألكينات، عدا عن تفاعلات الإضافة، إلى تفاعلات معينة تعزى إلى حموضة ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المرتبطة بدورها برابطة ثلاثية.

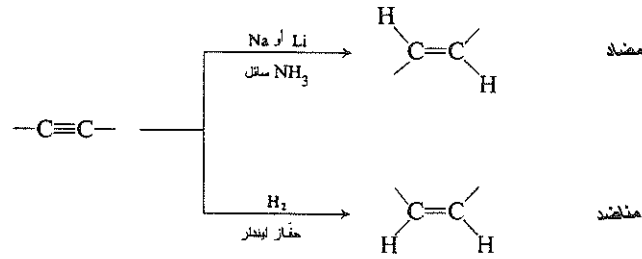
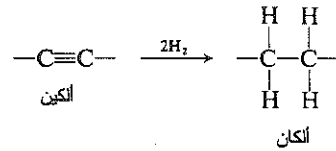
مسألة 2.12 (أ) اكتب معادلة التفاعل ثنائي المرحلة لإضافة البروم إلى 2-البوتين. (ب) كيف تستطيع ذرتا البروم الأوليتين أن تؤثرا في تفاعلية الرابطة المزدوجة؟ (ج) كيف سيؤثر هذا في التنافس على الهالوجين بين 2-البوتين و 2،3-ثنائي برومو-2-البوتين؟ (د) ما هي النسب التي ستخرج بها الكواشف لإيقاف التفاعل عند المرحلة الأولى؟ (هـ) هل ستفرق 2-البوتين في محلول من Br_2 في CCl_4 ، أم ستنتقط محلول البروم في محلول 2-البوتين؟

تفاعلات الألكينات

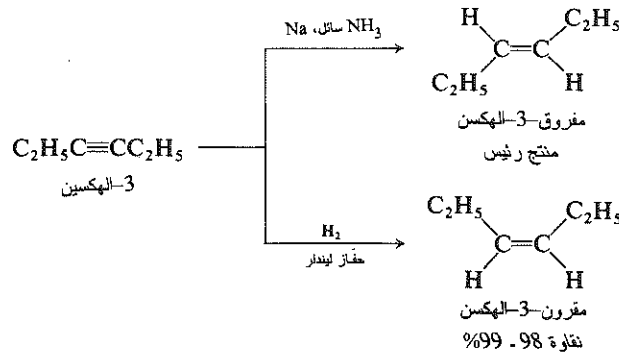
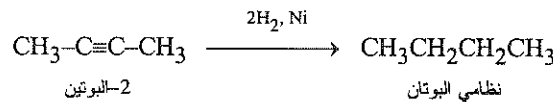
تفاعلات الإضافة



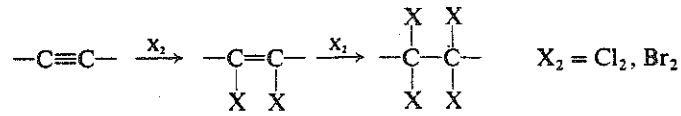
1. إضافة الهيدروجين: نوقشت في الفقرة 8.12.



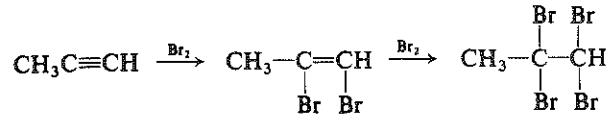
أمثلة:



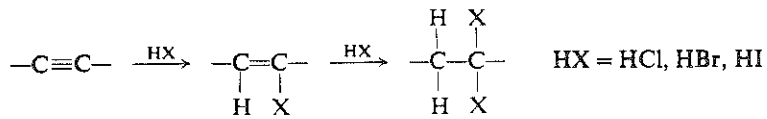
2. إضافة الهالوجينات. نوقشت في الفقرة 9.12.



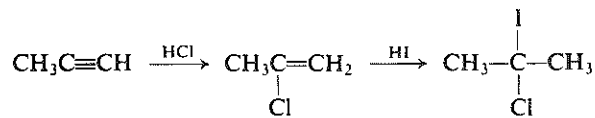
مثال:



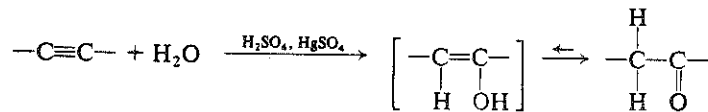
3. إضافة هاليدات الهيدروجين. نوقشت في الفقرة 9.12.



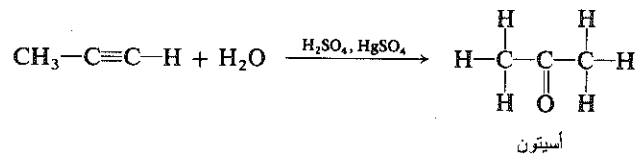
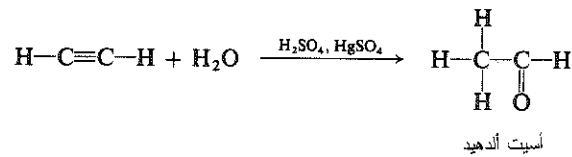
مثال:



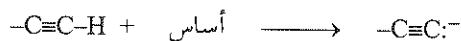
4. إضافة الماء. الإماهة: نوقشت في الفقرة 10.12.



أمثلة:

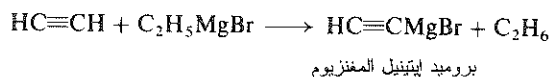
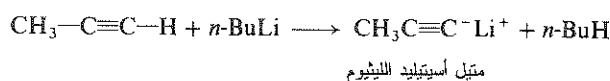
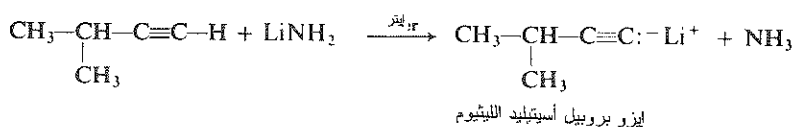


تفاعلات بوصفها حموض



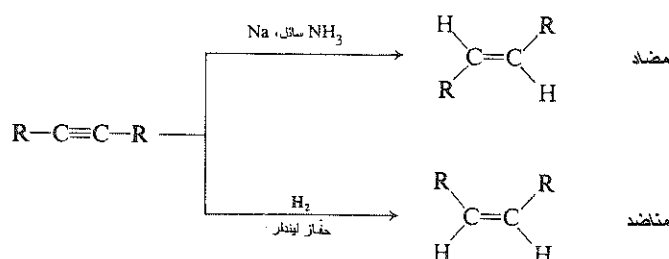
5. تشكيل الأستيليدات المعدنية: نوقشت في الفقرة 11.12.

أمثلة:



8.12 الإرجاع إلى ألكينات Reduction to alkenes

يمكن أن يؤدي إرجاع الألكينات إلى الرابطة المزدوجة - ما لم تكن الرابطة الثلاثية عند طرف السلسلة - إلى الحصول على ألكن مقرون أو ألكن مفروق. ويتوقف نوع المماكب المسيطر على طبيعة العامل المرجع المستعمل. يتكون الألكن المفروق إذا جرى إرجاع الألكينات بالصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائل. أما الألكن المقرون فيصل مردوده إلى 98% تقريباً إذا جرت هدرجة الألكينات بعدد من الحفازات نذكر منها البالاديوم المحضر بطريقة خاصة والمسمى بحفاز ليندلر وفيما يلي مثال على ذلك.



ويعد كل من هذه التفاعلات على درجة عالية من الانتقائية الفراغية. تعزى الانتقائية الفراغية في الإرجاع المضاد في الألكينات، عموماً، إلى ارتباط ذرتي الهيدروجين إلى الجانب نفسه من الألكن المثبت على سطح الحفاز. ويعتقد أن هذه الكيمياء الفراغية هي نفسها التي تجري وفقها هدرجة الألكينات الطرفية $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ التي لا يمكنها إعطاء الألكينات المقرونة أو المفروقة.

أما الآلية التي تؤدي إلى الإرجاع المضاد فلن نتعرض لها هنا.

ناقشنا مراراً النوعية الفراغية stereospecificity للمنظومات الحيوية. وعندما يتعلق الأمر بالألكينات فإن النوعية الفراغية تأخذ شكل النوعية الفراغية اللامتخابلة diastereospecificity: فالعضويات تميز بين المماكبات الهندسية. وقد

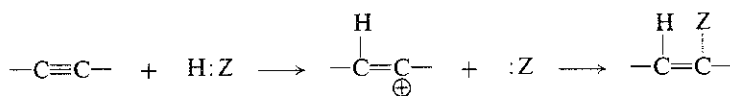
رأينا أمثلة على هذا في استجابة الحشرات للفيرومونات pheromones (انظر الفقرة 5.10). ولكي تكون المواد المصنعة فعالة في العضويات الحية، رأينا أن النوعية الفراغية للفعل البيولوجي تتطلب انتقائية فراغية متكافئة عند اصطناع هذه المواد (الفقرة 6.10). وقد طور عدد من الطرائق الجديدة لتوليد روابط مزدوجة انتقائية الفراغية، ولكن الطريقة الأكثر بساطة وشيوعاً هي هدرجة الألكينات.

والمسألة تذهب إلى أبعد من هذا. فقد تكون هذه الألكينات المنتجة النهائية المرغوبة، وهو ما يحصل في بعض الفيرومونات. ولكن غالباً ما تكون هذه المنتجات ببساطة مرحلة متوسطة. تخضع الألكينات إلى تفاعلات مختلفة، كثير منها نوعية فراغية لا متخيلة وحتى انتقائية متخيلة (كما سنرى في الفقرة 7.26)، وإذا كانت الانتقائية الفراغية لهذه التفاعلات هي المطلوبة كلياً، فيجب البدء بالألكينات نقية من حيث كيميائيتها الفراغية.

مسألة 3.12 يكون الألكن المسيطر في أغلب طرئق اصطناع الألكينات (الفترتان 13.8 و 26.8) هو المماكب الأكثر استقراراً وعادة يكون المماكب المفروق. اكتب جميع مراحل تحول مزيج من 75% مفروق-2-البتن و 25% مقرون-2-البتن إلى مقرون-2-البتن النقي.

9.12 الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكينات Electrophilic addition to alkynes

تعد إضافة حموض مثل هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات إضافة الكتروفيلية، ويبدو أنها تتبع الآلية نفسها التي تجري وفقها هذه الإضافة إلى الألكينات (الفقرة 9.9) لأنها تجري عبر تشكل كربوكاتيون متوسط. والفرق هو أن المركب المتوسط هنا هو كاتيون فينيلي.



كاتيون فينيلي

تعلمنا في الفقرة 16.11 أنه فيما يتعلق بالركائز التي يتضمنها التحلل اللامتجانس فإن الكاتيونات الفينيلية تكون أقل استقراراً حتى من الكاتيونات الألكيلية الأولية. وقد رأينا أن التحلل اللامتجانس يؤدي إلى تكونها ببطء، وأن تكونها يتطلب رحيل زمر مغادرة جيدة.

رأينا في الفقرة 11.9 أن التفاعلية reactivity في تفاعلات الإضافة إلى الألكينات تتوقف على استقرار الكربوكاتيون المتوسط، فالكربوكاتيون الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً. ولكن هل يعني هذا أن الإضافة إلى الألكينات ستكون أبطأ مما هي في الألكينات؟

الحقيقة هو أن السرعة ليست بطيئة جداً، فإضافة الحموض البروتونية إلى الألكينات تجري بالسرعة نفسها كما في الألكينات. ويمكن إيجاد تفسير ذلك في تعريفنا لاستقرار الكربوكاتيون نسبة إلى الركيزة التي تولد منها. فبالنسبة إلى الركائز في التحلل اللامتجانس تكون الكاتيونات الفينيلية غير مستقرة، ويمكن عزو ذلك إلى القوة غير العادية للرابطة الحاملة للزمرة المغادرة في الركائز الفينيلية، وليس إلى عدم الاستقرار في الكاتيونات نفسها. وهكذا فإن الكاتيونات الفينيلية تتكون ببطء عند حدوث التحلل اللامتجانس. أما في تفاعلات الإضافة فإن الركائز تكون ألكينات وألكينات وأن

هذه المركبات يجب أخذها بمثابة مركبات معيارية عند مقارنة ثبات الكربوكاتيونات، فيؤخذ الألكن للمقارنة مع الكربوكاتيون المشبع والألكين بمقارنة مع الكاتيون الفينيلي. أما بالنسبة للركيزة التي يتولد منها كل من الكاتيونين عند تفاعلات الإضافة فيكون لكليهما الاستقرار نفسه. فالصعود الطاقي من الألكين إلى الكاتيون الفينيلي هو تقريباً نفس الصعود الطاقي من الألكن إلى الكاتيون المشبع.

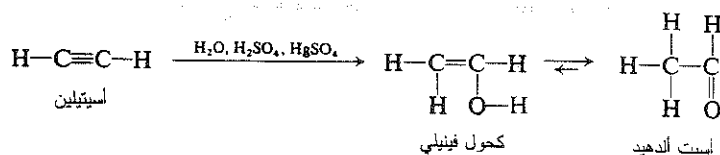
تعد الألكينات في تفاعل إضافة الهالوجينات أقل تفاعلية، بصورة محسوسة، من الألكينات. ففي الألكينات رأينا سابقاً (الفقرتان 13.9 و 3.10) أن التفاعل يتضمن تكون أولي لأيون هالونيوم حلقي. وتعزى التفاعلية الأخفض للألكينات إلى الصعوبة الأكبر في تكوين مثل هذه المركبات المتوسطة الحلقية.

مسألة 4.12 تعطي إضافة HCl إلى 3،3-ثنائي متيل-1-بوتين المنتجات الآتية: 2،2-ثنائي كلورو-3،3-ثنائي متيل البوتان (44%) و 3،2-ثنائي كلورو-3،2-ثنائي متيل البوتان (18%) و 3،1-ثنائي كلورو-3،2-ثنائي متيل البوتان (34%)، علل بالتفصيل تكون كل من هذه المنتجات. (للتأكد من الإجابة راجع الفقرة 16.11 والفقرة 13.11).

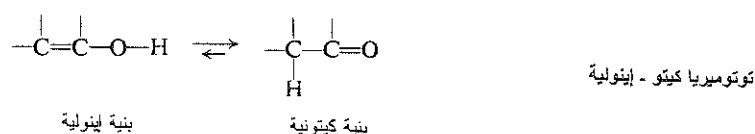
10.12 إمارة الألكينات: التوتوميريا Hydration of alkynes. Tautomerism

تتمية الألكينات مثل الألكينات بوجود الحمض - و $HgSO_4$ في الألكينات البسيطة - وينضم جزئ من الماء إلى الرابطة الثلاثية. وبصورة مشابهة لإمارة الألكينات، تتضمن إمارة الألكينات إضافة الكروفيلية تجري عبر تشكل الكربوكاتيونات. ولكن للوهلة الأولى لا يبدو الأمر كذلك.

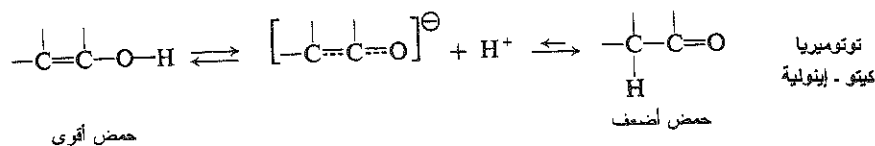
لندرس المثال الأبسط وهو إمارة الأسيتيلين نفسه. إن المنتج المتكون هو أسيت ألدهيد CH_3CHO الذي يبدو منتجاً غريباً. ينتج من ارتباط الزمر إلى ذرتي الكربون المرتبطين برابطة ثلاثية. غير انه يمكن تفسير تكون المنتج بطريقة بسيطة.



لو جرت إمارة الأسيتيلين وفق الطريقة التي تجري وفقها إمارة الألكينات لأمكنا توقع إضافة H و OH- إلى الرابطة الثلاثية حاصلين بذلك على بنية أطلقنا عليها اسم الكحول الفينيلي. إلا أن جميع المحاولات لتحضير الكحول الفينيلي - من إمارة الأسيتيلين - أدت إلى تكوين الأسيت ألدهيد. تدعى البنية التي ترتبط فيها OH - إلى الكربون المرتبط برابطة مزدوجة الإينول enol والكلمة مشتقة من ثن ene التي تشير إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون وأول ol التي تشير إلى الكحول)، من الثابت دائماً أنه إذا حاولنا تحضير مركب ذي بنية إينولية، يتكون بدلاً عنه مركب ذو بنية كيتونية (أي يحتوي على الزمرة C=O).



ويوجد توازن بين البنتين ينزاح عموماً قليلاً جداً نحو الصيغة الكيتونية المفضلة. وهكذا فإن الكحول الفينيلي يتكون أولاً نتيجة إماهة الأسيتيلين ولكنه يتحول بسرعة إلى مزيج متوازن يكون فيه الأسيت ألددهيد المكون الأكثر سيطرة. تحدث إعادة الترتيب من النمط الإينولي - الكيتوني بسهولة بسبب قطبية الرابطة O-H. ينفصل أيون الهيدروجين سريعاً عن الأكسجين ليشكل أنيوناً هجينياً، ولكن عندما يعود أيون الهيدروجين (وغالباً ما يكون أيوناً مختلفاً) فإما أن يرتبط إلى أكسجين الأنيون أو إلى كربونه. وعندما يعود إلى الأكسجين ينفصل عنه فوراً، ولكن عندما يرتبط إلى الكربون يميل إلى البقاء عنده.



وهذا، فعلاً، مثال على ميل الحمض الأقوى إلى إزاحة الحمض الأضعف من أملاحه (الفقرة 11.12). تدعى المركبات التي تختلف اختلافاً ملحوظاً في ترتيب ذراتها، ولكنها تبقى في توازن سهل وسريع «التوتوميرات». يتضمن النوع الأكثر انتشاراً من التوتوميريا بني تختلف عن بعضها بموقع ارتباط الهيدروجين. وفي هذه الحالات، كما في التوتوميريا الكيتو - إينولية، ينزاح التوازن التوتوميري، عموماً، نحو البنية التي يميل فيها الهيدروجين للارتباط بذرة الكربون أكثر من ميله للارتباط بذرة أكثر كهرسلبية، أي ينزاح التوازن باتجاه الحمض الأضعف.

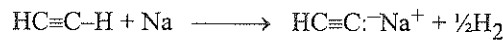
مسألة 5.12 تعطي إماهة البروين الأسيتون CH_3COCH_3 بصورة مفضلة عن الألددهيد $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. ماذا يفيدنا هذا عن اتجاه الإضافة الابتدائية؟

11.12 حموضة الألكينات. حموض ضعيفة جداً Acidity of alkynes. Very weak acids

في تصورنا السابق عن الحموض (نظرية لوري - برونستد الفقرة 22.1) عرفنا الحموضة على أنها مقياس لميل مركب ما نحو فقدان أيون الهيدروجين. والحموضة القابلة للتقدير، يمكن عموماً، إظهارها بواسطة مركبات يرتبط فيها الهيدروجين إلى ذرات أكثر كهرسلبية (مثل S, O, N, X). تكون الرابطة الحاملة للهيدروجين قطبية، ويمكن للهيدروجين الموجب نسبياً أن ينفصل على هيئة أيون، وبكلمات أخرى يستطيع العنصر الأكثر كهرسلبية أن يحتفظ بالزوجين الإلكترونيين للرابطة. أما من حيث السلسلة الكهرسلبية $\text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$ فليس مستغرباً أن يكون HF حمضاً قوياً، والماء حمضاً ضعيفاً نسبياً و NH_3 حمضاً أضعف. أما CH_4 فهو من الضعف بحيث لا يمكننا احتسابه حمضاً على الإطلاق.

لقد أبدينا في الكيمياء العضوية مراراً اهتماماً بحموضة مركبات لا تحول لون عباد الشمس إلى الأحمر، ولا تعادل الأسس، ومع ذلك لها ميل ولو ضئيل لفقدان أيون الهيدروجين.

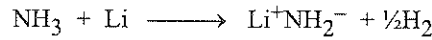
تتصرف ذرة الكربون المرتبطة برابطة ثلاثية كما لو كانت عنصراً مختلفاً كلياً عن الكربون الذي يملك روابط أحادية أو مزدوجة، حيث يمكن عدّها عنصراً أكثر كهرسلبية. ونتيجة لذلك فإن الهيدروجين المرتبط إلى رابطة ثلاثية سواء كان في الأسيتيلين أو أي ألكين يحتوي على رابطة ثلاثية عند طرف السلسلة ($\text{R—C}\equiv\text{C—H}$) يدي حموضة محسوسة. فمثلاً يتفاعل الصوديوم مع الأسيتيلين محرراً غاز الهيدروجين ومشكلاً مركب أسيتيليد الصوديوم.



أسيتيليد الصوديوم

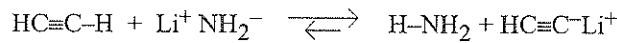
والآن ما هي قوة حموضة الأسيتيلين؟ لمعرفة ذلك سنقارنها مع حموضة عدد من المركبات اللاعضوية والعضوية المألوفة باستعمال طريقة الإحلال (الفقرة 12.6).

يتفاعل معدن الليثيوم مع الأمونيا مكوناً أميد الليثيوم LiNH_2 الذي يعد ملحاً لحمض ضعيف هو $\text{H}-\text{NH}_2$.



أميد الليثيوم

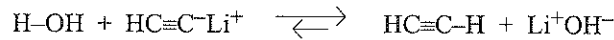
تعطي إضافة الأسيتيلين إلى أميد الليثيوم المنحل في الإيتر الأمونيا وأسيتيليد الليثيوم.



أساس أضعف حمض أضعف أساس أقوى حمض أقوى

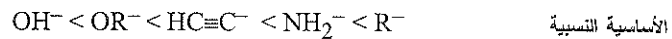
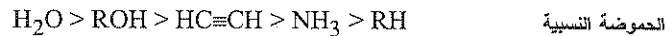
ينزاح الحمض الأضعف $\text{H}-\text{NH}_2$ من ملحه بحمض أقوى $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$. وبكلمات أخرى يسحب الأساس القوي NH_2^- البروتون من الأساس الأضعف $\text{HC}\equiv\text{C}^-$. إذا جذب NH_2^- إليه البروتون بقوة أكبر من $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ ، فإن $\text{H}-\text{NH}_2$ يجب أن يكون حمضاً أضعف من $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$.

والأسيتيلين حمض أضعف من الماء. فعند إضافة الماء إلى الأسيتيليد يتكون أيون الهيدروكسيد ويتحرر الأسيتيلين. وبطريقة مشابهة فإن الأسيتيلين يبدو حمضاً أضعف من الكحولات أيضاً.

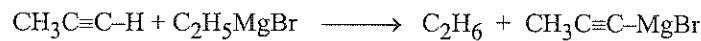


أساس أضعف حمض أضعف أساس أقوى حمض أقوى

يمكننا الآن إدخال الأسيتيلين في ترتيب الحموضة الأساسية النسبية (الفقرة 12.6). أما الألكينات الحاوية هيدروجيناً مرتبطاً إلى كربون مرتبط برابطة ثلاثية والمسماة بالألكينات الطرفية فإنها تبدي حموضة مشابهة.



وبناء على الترتيب السابق، يجب أن يكون الأسيتيلين حمضاً أقوى من الألكان RH . وهذا صحيح تماماً، وإن الاختلاف في الحموضة ذو فائدة قيمة في الاصطناع. فإذا عولج الأسيتيلين بهاليد ألكيل المغنزيوم أو ألكيل الليثيوم، فإن الألكان ينزاح من ملحه ويتكون أسيتيليد المعدن. وفيما يلي مثال على ذلك.



البروبين

بروميد بروبين-1-يل المغنزيوم



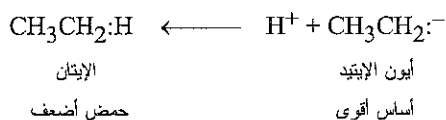
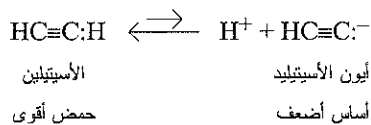
البروبين

بروبين-1-يل الليثيوم

ومثل هذه التفاعلات توفر لنا الطريقة الأفضل لتحضير هذه المركبات العضوية المعدنية المهمة. كيف يمكن أن نعلل حقيقة أن الهيدروجين المرتبط إلى كربون مرتبط برابطة ثلاثية هو هيدروجين حمضي؟

وكيف يمكن أن نعلل حقيقة أن الأسيتيلين أقوى حموضة من الإيثان مثلاً؟ التفسير الممكن لذلك قد نجده في التشكيلات الالكترونية للأيونات.

إذا كان الأسيتيلين حمضاً أقوى من الإيثان، فيجب أن يكون أيون الأسيتيليد أساساً أضعف من أيون الإيتيد $C_2H_5^-$.



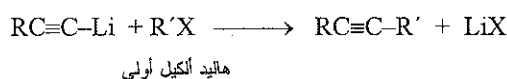
يشغل زوجا الالكترونات غير المشاركين في أيون الأسيتيليد مداراً sp . بينما يشغل زوجا الالكترونات غير المشاركين في أيون الإيتيد مداراً sp^3 . تعين قدرة هذين الزوجين من الالكترونات على التفاعل مع الحموض أساسية الأيون. والآن إذا قورن المدار sp مع المدار sp^3 فإن المدار sp يملك مقداراً أقل من سمات p وكمية أكثر من سمات s (الفقرة 4.8). يقع الالكترونون في المدار p على مسافة من النواة تجعل ارتباطه بها رخواً، أما الالكترونون الموجودون في المدار s فيكون أقرب إلى النواة مما يجعل ارتباطه بها أقوى. وهكذا فإن أيون الأسيتيليد يعد أساساً أضعف لأن زوجي الالكترونات في مدارهما sp يكونان أقوى ارتباطاً بالنواة.

مسألة 6.12 الطريقة التقليدية في اصطناع الأسيتيلين الذي تترواح استخداماته ما بين انتاج مصابيح لعمال المناجم ومصابيح الدرجات إلى الانتاج الصناعي الواسع النطاق هي فعل الماء في كريد الكالسيوم CaC_2 . (أ) ما هي البنية التي تقترحها لكريد الكالسيوم؟ هل يمكنك اقتراح اسم آخر له؟ (ب) ما هي طبيعة تفاعله مع الماء؟

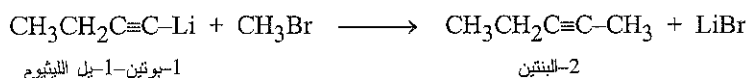
12.12 تفاعلات الأسيتيليدات المعدنية. اصطناع الألكينات

Reactions of metal acetylides. Synthesis of alkynes

كنا قد وصفنا الأسيتيليدات المعدنية على أنها مركبات عضوية معدنية مهمة. والآن نتساءل لماذا؟ الجواب هو أن هذه المركبات تمكننا من تحويل الألكينات الصغيرة إلى كبيرة. وبصورة مشابهة فإن ثنائي ألكيل النحاس (الفقرة 17.3) وأسيتيليدات الليثيوم والصوديوم تستطيع التفاعل مع هاليدات الألكيل الأولية.



ونتيجة للتفاعل تصبح زمرة الألكيل مرتبطة إلى الكربون المرتبط برابطة ثلاثية فيتشكل ألكين أكبر. وفيما يلي مثال على ذلك:



يعطي هذا التفاعل مراديد مقبولة مع هاليدات الألكيل الأولية فقط. ولأسباب مألوفة (الفقرة 25.8) فإنه عند وجود الأيونات الأستيليدية التي تعد أساساً قوية مع هاليدات الألكيل الثانوية والثالثية تكون تفاعلات الحذف هي المسيطرة. سنرى في الفصل 18 أنه يمكن اصطناع كحولات معقدة باستعمال كواشف غرينيار ومركبات الليثيوم العضوية. ويمكن تحقيق هذه الاصطناعات ليس باستعمال المركبات الألكيلية العضوية المعدنية، بل باستعمال مقابلاتها الألكينية أيضاً والتي تعطي جزيئات حاوية زمريتين عاليتي التفاعلية وهما الرابطة الثلاثية كربون - كربون والزمرة -OH.

13.12 تكوين الروابط كربون - كربون. الدور الذي تلعبه المركبات العضوية المعدنية

Formation of carbon-carbon bonds. Role played by organometallic compounds

هناك شيء ما خاص جداً يتعلق بنوع الاصطناع الذي وضعناه سابقاً. لقد أخذنا جزيئين عضويين وحولناهما إلى جزيء أكبر. وعملنا شيئاً ما يقع في صميم الاصطناع العضوي ألا وهو تكوين الرابطة كربون - كربون. لتأمل بعمق أكثر هذه العملية والدور الخاص الذي تقوم به المركبات العضوية المعدنية.

تتكون الروابط كربون - كربون، عموماً، بالتحلل اللامتجانس. وهذا يعني أن إحدى ذرتي الكربون تتخلى عن الزوجين الإلكترونيين، بينما تستقبلهما ذرة الكربون الأخرى، أي أن ما يحصل هو تفاعل بين كربون نوكلوفيلي وكربون الكتروفيلي.

فيما عدا الهيدروجين أو ذرة كربون أخرى، فإن العناصر التي يمكن أن ترتبط بالكربون هي أكثر كهرسلبية منه، وتسحب الإلكترونات بعيداً عنه مثل الهالوجين في هاليدات الألكيل، أو مثل الأكسجين في الألددهيدات والكتينونات كما سنرى. فالكربون في مثل هذه المركبات فقير الكترونياً، ولذلك فهو الكتروفيلي، ويميل للتفاعل مع النوكليوفيلات. وهكذا نجد أن هاليدات الألكيل تخضع نموذجياً للإستبدال النوكليوفيلي، بينما تخضع الألددهيدات والكتينونات نموذجياً للإضافة النوكليوفيلية.

والآن إذا كانت مثل هذه التفاعلات تؤدي إلى تكوين الرابطة كربون - كربون، فإنه يتعين علينا استعمال كواشف يكون العنصر النوكليوفيلي فيها هو الكربون. أين يمكننا إيجاد مثل هذه الكواشف؟ والجواب على ذلك هو في المركبات العضوية المعدنية. فكما أن العناصر الكهرسلبية تجعل الكربون الكتروفيلياً، فإن العناصر الكهرجائية مثل المعادن تجعل الكربون نوكلوفيلياً. وهكذا فإن رابطة جديدة كربون - كربون يمكن أن تتكون من تفاعل بين كربون نوكلوفيلي في كاشف عضوي معدني، وكربون الكتروفيلي في ركيزة ما.



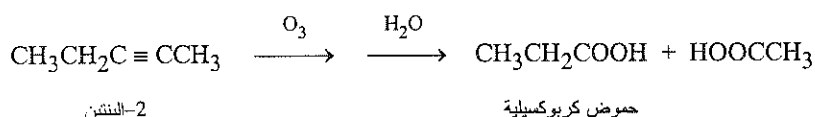
تصنع المركبات العضوية المعدنية، عموماً، من الهاليدات العضوية بتغير طبيعة الكربون في هذا الاصطناع من الكتروفيلية إلى نوكلوفيلية. وهذا التفاعل ربما يكون المثال الأقدم والأبسط على ما يطلق عليه الانعكاس في قطبية الكربون *umpolung*. وهذا التصور عن الانعكاس في قطبية الكربون يطبق في أيامنا هذه في العديد من الطرائق المستعملة في توليد كربون نوكلوفيلي. تأتي الإلكترونات التي تعطي ذرة كربون غنية بالإلكترونات عند تكوين المركب العضوي المعدني في نهاية الأمر من المعدن الحر، ويتوقف هذا على طبيعة المعدن الذي

يتحلى عن الكتروليتات.

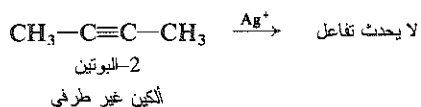
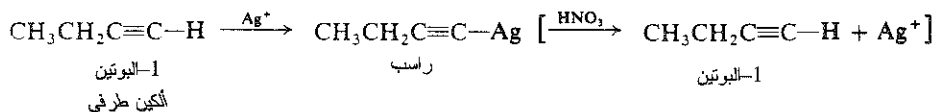
رأينا سابقاً أحد استعمالات الكواشف العضوية المعدنية في إنشاء روابط كربون - كربون وهو اصطناع كوري - هاوس للهيدروكربونات (الفقرة 17.3). وبالمقارنة مع ذلك التفاعل فإن استعمال الأستيليدات المعدنية يمتاز بفائدة خاصة، ليس لتكوين رابطة جديدة كربون - كربون، بل للحصول على منتج يحتوي على زمرة وظيفية عالية التفاعلية. قد يكون مستغرباً بعض الشيء أن تصبح الرابطة الثلاثية كربون - كربون لبنة مهمة في الاصطناع العضوي. تسمح حموضة الألكين الطرفي بتحويله بسهولة إلى أستيليد معدني. ويمكن إدخال الوحدة البنوية الحاوية رابطة ثلاثية إلى جزيئات من أنواع مختلفة عبر هذه الأستيليدات. ويمكن بواسطة تفاعل الإضافة تحوّل هذه الرابطة الثلاثية إلى عدد من المركبات الأخرى، وبخاصة، إلى رابطة مزدوجة بدرجة عالية من الانتقائية الفراغية. والآن وبعد أن أصبح لدينا رابطة مزدوجة معروفة الكيمياء الفراغية في موضع معين من الجزيء. فإن الباب أصبح مفتوحاً أمام حدوث العديد من التفاعلات عند هذه الزمرة الوظيفية.

14.12 تحليل الألكينات Analysis of alkynes

تشبه الألكينات الألكانات في استجاباتها للاختبارات الوصفية. فهي تزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون دون انطلاق بروميد الهيدروجين، وهي تزيل لون محلول ممدد وبارد من البرمنغنات إلا أنها لا تتأكسد بأنهدريد حمض الكروميك. والألكينات تشبه الديينات في كونها أكثر عدم إشباع من الألكانات. ويمكن تحري هذه الخاصية بتعيين صيغتها الجزيئية (C_nH_{2n-2}) بالهدرجة الكمية (يستهلك كل جزيء من الهيدروكربون جزيئين من الهيدروجين). يمكن البرهان على البنية بالطرائق التدرجية نفسها التي استعملت في دراسة الألكانات. فالتحلل الأوزوني للألكينات يعطي حموضاً كربوكسيلية، في حين يعطي مع الألكانات الألدهيدات والكتونات، وفيما يلي مثال على ذلك:



تتفاعل الألكينات مع أيونات معدنية ثقيلة معينة، وبخاصة، Ag^+ و Cu^+ مكونة أستيليدات غير منحلة. ويعدّ تكوّن راسب عند إضافة الألكين إلى محلول نترات الفضة في الكحول، مثلاً، مؤشراً على وجود هيدروجين مرتبط إلى كربون مرتبط برابطة ثلاثية. يمكن استعمال هذا التفاعل في تمييز الألكينات الطرفية (أي الحاوية رابطة ثلاثية عند طرف السلسلة) عن الألكينات غير الطرفية.



إذا جففت أستيليدات المعادن الثقيلة هذه فإنها تنفجر بسهولة. ولهذا يجب تخريبها. وهي رطبة بتسخينها مع حمض النتريك، حيث أن الحمض المعدني القوي يحرر الحمض الضعيف الذي هو الأستيلين. (نوقش التحليل الطيفي للألكينات في الفصل 17).

مسألة 7.12 قارن منتجات التحلل الأوزوني للممكبات الآتية: (أ) 1-البنتين، (ب) 2-البنتين، (ج) 3-متيل-1-البوتين، (د) 1،3-البنتادين، (هـ) 1،4-البنتادين.

مسائل

1. (أ) ارسم بنى ممكبات الألكينات ذات الصيغة C_6H_{10} . (ب) سمّها وفق نمط التسمية IUPAC واشتق تسمية من كل منها. (ج) أشر إلى الألكينات التي يمكنها أن تتفاعل مع Ag^+ أو $Cu(NH_3)_2^+$. (د) ارسم بنى منتجات التحلل الأوزوني المتوقعة من كل منها.

2. لخص جميع مراحل اصطناع البروبين من كل من المركبات الآتية، مستعملاً الكواشف العضوية واللاعضوية اللازمة. اتبع التعليمات الأخرى.

(أ) 1،2-ثنائي برومو البروبان	(د) كحول البروبيل النظامي
(ب) البروبيلين	(هـ) 1،1-ثنائي كلورو البروبان
(ج) بروميد إيزو البروبيل	(و) الأسيتيلين

3. لخص جميع خطوات اصطناع كل من المركبات الآتية من الأسيتيلين، مستعملاً الكواشف العضوية واللاعضوية اللازمة.

(أ) الإيتيلين	(ح) 1-البوتين
(ب) الإيتان	(ط) 2-البوتين
(ج) 1،1-ثنائي كلورو الإيتان	(ي) مقرون-2-البوتين
(د) كلوريد الفينيل	(ك) مفروق-2-البوتين
(هـ) 1،2-ثنائي كلورو الإيتان	(ل) 1-البنتين
(و) أسيت ألدهيد	(م) 2-البنتين
(ز) البروبين	(ن) 3-الهكسين

4. أعط بنى وتسميات المنتجات العضوية المتوقعة من تفاعل 1 - البوتين (إذا كان هناك ثمة تفاعل) مع:

(أ) 1 مول Ni, H_2	(ط) منتج (ح) HNO_3
(ب) 2 مول Ni, H_2	(ي) $LiNH_2$
(ج) 1 مول Br_2	(ك) منتج (ي) C_2H_5Br
(د) 2 مول Br_2	(ل) منتج (ي) + بروميد ثالثي البوتيل.
(هـ) 1 مول HCl	(م) C_2H_5MgBr
(و) 2 مول HCl	(ن) منتج (م) H_2O
(ز) Hg^{2+}, H^+, H_2O	(س) H_2O ثم O_3
(ح) Ag^+	(ع) $KMnO_4$ حار.

5. لخص جميع خطوات الاصطناع انطلاقاً من 2-البوتين لكل من المركبات التالية، مستعملاً الكواشف العضوية أو اللاعضوية اللازمة:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| (أ) مقرون-2-البوتين | (هـ) ميزو-2،3-البوتان ديول |
| (ب) مفروق-2-البوتين | (و) 3،2-البوتان ديول الراسيمي |
| (ج) ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان | (ز) 2-البوتانون، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ |
| (د) تريو-3-كلورو-2-البوتانول الراسيمي | |

6. لخص جميع خطوات اصطناع كل من المركبات الآتية من 2-البوتين، مستعملاً الأسيتيلين وكحولات مؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل بوصفها مصدر عضوي، وأي كواشف لا عضوية أخرى. (تذكر: اعمل بالاتجاه المعاكس).

- (أ) ميزو-4،3-ثنائي برومو الهكسان. (ب) 3،2-3S, 2S, 3R, 2R-الهبتان ديول الراسيمي

7. صف الطرائق الكيميائية (الاختبارات البسيطة حيثما أمكن) التي تميز بين:

- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| (أ) 2-البنتين ونظامي البنتان | (هـ) 3،1-البنتاديين ونظامي البنتان |
| (ب) 1-البنتين و 1-البنتن | (و) 3،1-البنتاديين و 2-البنتين |
| (ج) 2-البنتين و 2-البنتن | (ز) 4،1-البنتاديين و 1-البنتين |
| (د) 1-البنتين و 2-البنتين | (ح) 2-الهكسين وكحول إيزو البروبيل |

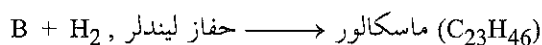
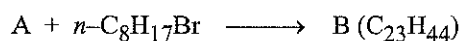
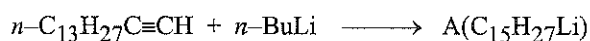
تحدث ماذا تعمل وترى.

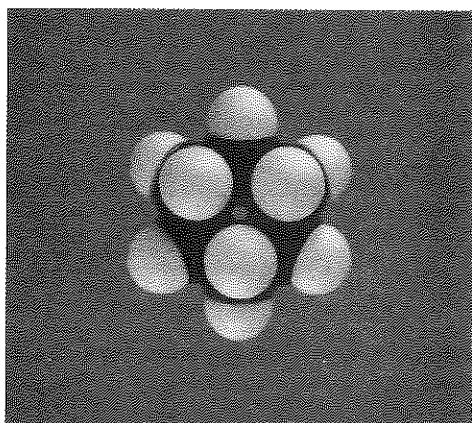
8. يعتقد بناء على الخواص الفيزيائية أن مركباً مجهولاً واحد من المركبات الآتية:

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| ثنائي إيتيل الايتير (ن. غ 35°س) | 1-البنتين (ن. غ 40°س) |
| نظامي البنتان (ن. غ 36°س) | كلوريد الميثيلين (ن. غ 40°س) |
| 2-البنتن (ن. غ 36°س) | 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن (ن. غ 41°س) |
| 1-كلورو البروبن (ن. غ 36°س) | 3،1-البنتاديين (ن. غ 42°س) |
| ثلاثي متيل الإيتيلين (ن. غ 39°س) | |

صف كيف يمكنك إيجاد أي من الإمكانات السابقة هو المركب المجهول. استعمل الاختبارات الكيميائية البسيطة حيثما أمكن. واستعمل متى كان ذلك ضرورياً طرائق كيميائية أخرى مثل الهدرجة الكمية والتشطر. يبين بالضبط ماذا يمكنك عمله، وماذا يمكنك أن تلاحظ.

9. الماسكالور muscalur فيرومون جنسي (انظر 5.10) في الذبابة المنزلية المألوفة. اكتب بناء على الاصطناع الآتي بنية الماسكالور (واكتب طبعاً، المركبات الوسيطة A و B).





Cyclic Aliphatic Compounds

المركبات الأليفاتية الحلقية

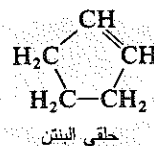
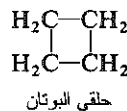
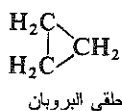
1.13 المركبات ذات السلسلة المفتوحة والحلقية Open-chain and cyclic compounds

في المركبات التي درسناها حتى الآن ترتبط ذرات الكربون بعضها مع بعض لتشكيل سلاسل. وتدعى هذه المركبات مركبات مفتوحة السلسلة. غير أن هناك كثيراً من المركبات التي تترتب ذرات الكربون فيها مشكلة حلقات، وتدعى هذه المركبات مركبات حلقية.

سندرس في هذا الفصل المركبات الأليفاتية الحلقية. وقد تعرفنا سابقاً جزءاً كبيراً من كيميائيتها التي هي من حيث الجوهر تشبه كيمياء أقرانها مفتوحة السلسلة. فحلقي الألكان، مثلاً، يسلك، عموماً، سلوك الألكان نفسه. غير أن الطبيعة الحلقية لبعض هذه المركبات تضيفي خواصاً مميزة عليها. وانطلاقاً من هذه المركبات كانت البدايات الحقيقية للتحليل التهاوي conformational analysis ومن دراستنا لهذه المركبات يمكننا القيام بتقدير الأهمية العملية لهذا الفرع من الكيمياء الفراغية. إن كون هذه المركبات مؤلفة من حلقة واحدة أو عدة حلقات يفرض تقييداً على الشكل الذي يستطيع أن يأخذه الجزيء أو على المكان الذي تتعقد فيه جزيئات المذيب. ويمكن أن تزداد الإعاقة الفراغية أو تتناقص، كما يمكن أن يتحدد هجوم الكاشف وفق اتجاه واحد فقط، كما أن الحجم الفعلي للحلقة يمكن أن يقود إلى تفاعلية غير اعتيادية. سنتعامل في معظم هذا الفصل مع المركبات الحلقية المتجانسة، التي تكون فيها الحلقات مؤلفة من ذرات الكربون فقط. وبعد ذلك سنستعرض بإيجاز بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تحتوي حلقاتها على أكثر من نوع من الذرات. وسنركز حل اهتمامنا على خواصها المتميزة بوصفها مركبات حلقية.

2.13 التسمية Nomenclature

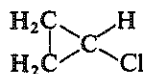
تسمى الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية، بوضع السابقة حلقي-cyclo قبل اسم الهيدروكربون المفتوح السلسلة الموافق والحاوي على نفس العدد من ذرات الكربون الذي تحويه الحلقة. ومثال على ذلك:



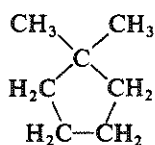
الجدول 1.13 : الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية

الكثافة النسبية عند 20°س	نقطة الغليان س°	نقطة الانصهار س°	الاسم
	33-	127-	حلقي البروبان
	13	80-	حلقي البوتان
0.746	49	94-	حلقي البنتن
0.778	81	6.5	حلقي الهكسان
0.810	118	12-	حلقي الهبتان
0.830	149	14	حلقي الأوكتان
0.749	72	142-	متيل حلقي البنتن
0.772	99	62-	مقرون-1،2-ثنائي متيل حلقي البنتن
0.750	92	120-	مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي البنتن
0.769	100	126-	متيل حلقي الهكسان
0.774	46	93-	حلقي البنتن
0.798	42	85-	3،1-حلقي البنتادين
0.810	83	104-	حلقي الهكسن
0.840	80.5	98-	3،1-حلقي الهكسادين
0.847	87	49-	4،1-حلقي الهكسادين

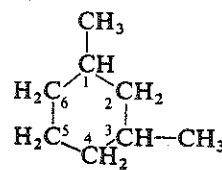
يحدد اسم المتبادلات على الحلقة - الزمرة الألكيلية والهالوجينات - ويشار إلى مواضع ارتباطها بها بالأرقام. نخصص الموقع 1 إلى ذرة كربون معينة ثم نرقم ذرات الكربون الأخرى في الحلقة إما باتجاه عقارب الساعة أو بعكسه بحيث نستعمل أقل مجموعة من الأرقام.



كلورو حلقي البروبان

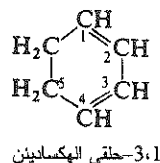
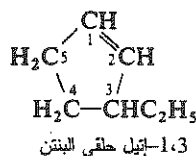


1،1-ثنائي متيل حلقي البنتن

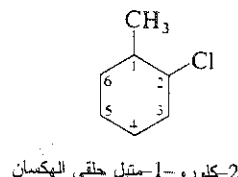
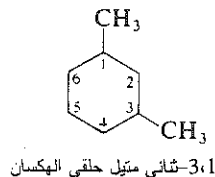
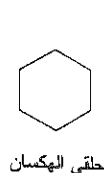
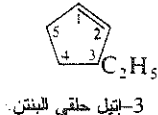
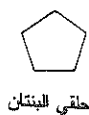


3،1-ثنائي متيل حلقي الهكسان

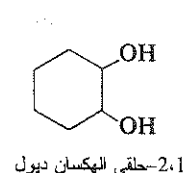
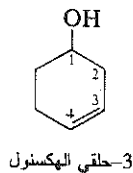
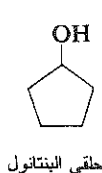
تشغل ذرات الكربون المرتبطة إلى الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية في حلقي الألكينات وحلقي الألكينات البسيطة المواضع 1 و 2، ومثال على ذلك:



تمثل الحلقات الأليفاتية من أجل السهولة بأشكال هندسية، فيمثل حلقى البروبان بمثلث، وحلقى البوتان بمربع وحلقى البنتن بمخمس وحلقى الهكسان بمسدس وهكذا، ومن المفهوم ضمناً وجود ذرتي هيدروجين عند كل رأس من الشكل، إلا إذا أُشير إلى وجود متبادل آخر مرتبط إلى الرأس. وفيما يلي أمثلة على ذلك:

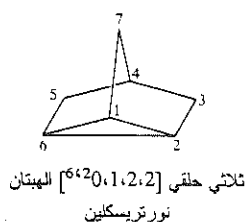
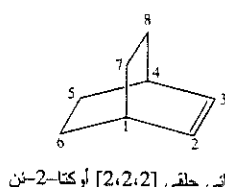
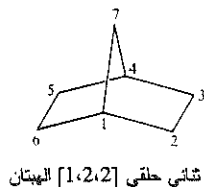


وكما هي العادة يضاف إلى اسم الكحولات النهاية -ول (-ol)، التي يكون لها الأفضلية على المقطع -ين (-ene) الذي يظهر في نهاية الاسم. يأخذ الموضع الذي ترتبط به الزمرة OH الرقم 1.



تحتوي المركبات متعددة الحلقات على حلقتين أو أكثر مرتبطتين بذرتين كربونيتين أو أكثر. ويمكننا توضيح طريقة تسمية هذه المركبات استناداً إلى تسمية النوربورنان norbornane الذي تسميته النظامية هي ثنائي حلقى [1.2.2] الهبتان:

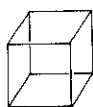
(أ) الهبتان بسبب أن العدد الكلي للذرات الكربون هو سبعة، (ب) ثنائي حلقى لأن المركب يحتوي على حلقتين يؤدي كسر رابطتين كربون - كربون فيه إلى تحويله إلى مركب مفتوح السلسلة، (ج) [1.2.2] لأن عدد ذرات الكربون بين رأسي الجسر (ذرات الكربون المشتركة) هو ذرتان (C-2 و C-3) وذرتان (C-5 و C-6) وذرة واحدة (C-7).



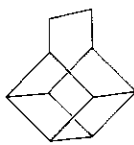
لقد حضرت المركبات متعددة الحلقات في مختلف الأشكال الغريبة والمثيرة، وقد أظهرت خواصها أوجهاً غير متوقعة للكيمياء العضوية. وقد كان التحدي دوماً هو الدفاع الخفي المحرك لهذا النوع من الأبحاث، حيث كان السؤال

دوماً هو هل يمكن تحضير مركب كهذا؟

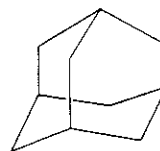
compounds of carbon !



الكوبان

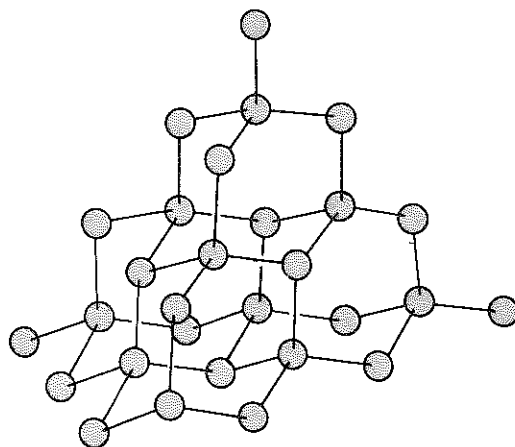


باسكتان



ادمانتان

إن المنظومة المتعددة الأليفاتية للحلقات الأكثر إثارة هي الماس diamond الذي هو بالطبع ليس هيدروكربوناً بل أحد الأشكال المتآصلة allotropic لعنصر الكربون.



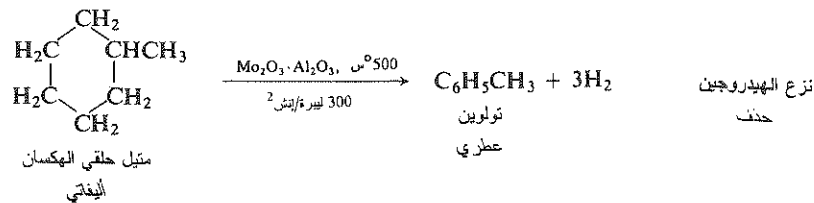
الماس diamond

ترتبط كل ذرة كربون في الماس إلى أربع ذرات أخرى بروابط رباعية tetrahedral طولها مثل طول الروابط الأحادية 1.54 \AA (لاحظ شكل الكرسي لـ حلقي الهكسان، الفقرة 11.13). وقد كتبت مجلة ساينس (العلم) عند اختيار الماس جزئياً عام 1990: إن تشكيلة خواصه مثل مظهره مذهلة ومبهرة للأنظار. الماس هو أقسى مادة معروفة. وهو حامل تجاه التآكل الكيميائي ويمكنه مقاومة قوى الضغط والإشعاع. وهو يوصل الحرارة أفضل من أي مادة أخرى، وله مقاومة كهربائية عالية جداً، كما أنه شفاف تجاه الضوء المرئي وأشعة X والأشعة فوق البنفسجية، وهو أكثر شفافية تجاه الضوء الأحمر. وبفضل هذه الخواص يعد الماس متفوقاً على جميع المواد الأخرى. إن محاولات اصطناع الماس على هيئة بلورات أو أفلام رقيقة في عام 1990 أحييت الأمل في إمكانية الاستفادة من خواصه الممتازة في مجالات تتراوح من أنصاف النواقل إلى الآلات المقاومة للتآكل وسطوح التحميل غير المزلقة.

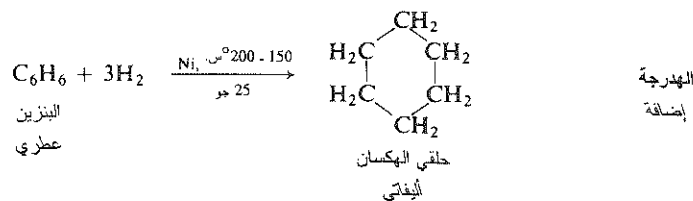
3.13 المصدر الصناعي Industrial source

ذكرنا سابقاً (الفقرة 13.3) أن البترول من مناطق معينة (وبخاصة كاليفورنيا) غني بحلقي الألكانات التي تعرف في الصناعة البترولية باسم النافثينات naphthenes. نذكر من بينها حلقي الهكسان ومثيل حلقي الهكسان ومثيل حلقي البنزان و 1،2-ثنائي متيل حلقي البنزان.

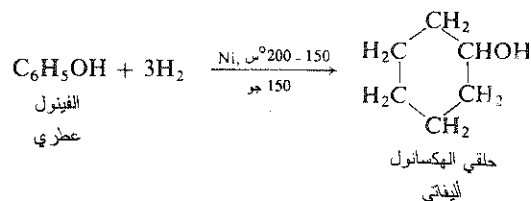
يتحول حلقي الألكانات هذا بالإصلاح الحفزي catalytic reforming إلى هيدروكربونات عطرية. هكذا فإنها تعد أحد المصادر الرئيسة لهذه المركبات المهمة (الفقرة 5.16). وفي هذا التفاعل يحصل حذف لهيدروجين من الجزيء، كما في المثال الآتي:



بما أن حذف الهيدروجين من المركبات الحلقية الأليفاتية يعطي مركبات عطرية، فإن إضافة الهيدروجين إلى المركبات العطرية تعطي مركبات حلقية أليفاتية، وبخاصة، مشتقات حلقي الهكسان، وفيما يلي مثال مهم على هذا التفاعل وهو هدرجة البنزين، التي تعطي حلقي هكسان نقي.



وكما هو متوقع فإن هدرجة مركبات البنزين المستبدلة تعطي حلقي الهكسانات المستبدلة، كما في المثال التالي:

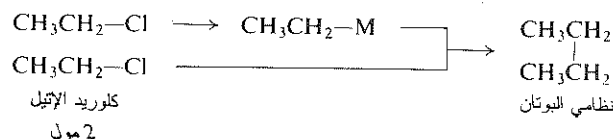


ويمكن اصطناع العديد من المركبات الحلقية الحاوية على حلقات سداسية انطلاقاً من الهكسانول.

4.13 التحضير Preparation

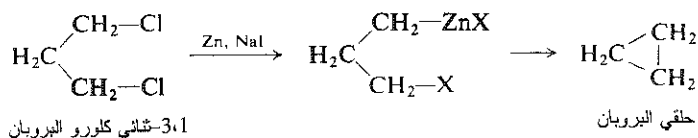
يجري تحضير المركبات الأليفاتية الحلقية من مركبات أليفاتية أخرى، على مرحلتين: (أ) تحويل مركب أو بعض المركبات مفتوحة السلسلة إلى مركب يحتوي على حلقة بعملية يطلق عليها اسم التخلّق cyclization، (ب) تحويل المركب الحلقي المتكون بالطريقة السابقة إلى المركب الذي نرغبه، ونذكر مثلاً على ذلك تحويل الكحول الحلقي إلى هاليد ألكيلي حلقي، أو تحويل ألكن حلقي إلى ألكان حلقي.

و غالباً ما يجري اصطناع المركبات الحلقية بتطبيق طريقة معيارية standard في التحضير تقوم على أساس إغلاق الحلقة. فقد رأينا، مثلاً، (الفقرة 17.3)، أن الزمرتين الألكيليتين في الهاليدين الألكيليين يمكنهما الأزواج وذلك عبر تحويل أحد هاليدي الألكيل إلى مركب عضوي معدني (ليثيوم ثنائي ألكيل النحاس):



وقد طبقت الطريقة نفسها على ثنائي الهاليد، بحيث يحصل الأزواج بين زميرتين ألكيليتين تعدان جزءاً من الجزئيء

نفسه.



يقوم الزنك في هذه الحالة بدور جيد. وعلى الرغم من أن هذه الطريقة الخاصة تعمل جيداً في حالة تحضير حلقي البروبان فقط، فإنها توضح تقنية مهمة: وهي أن إنجاز التفاعل الجزيئي البيني الاعتيادي intermolecular يمكن تحقيقه ضمن الجزيء نفسه وفي شروط مماثلة بتفاعل يطلق عليه اسم التفاعل الداخلي الجزيئي intramolecular وسنرى أن هذا التفاعل يتضمن ربط نهائي الجزيء ثنائي الوظيفة مع بعضهما.

يمكن تحضير الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية من مركبات حلقية أخرى (الهاليدات أو الكحولات مثلاً) تماماً بالطرائق نفسها التي استعملت في تحضير الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة من مركبات أخرى مفتوحة السلسلة. وبما أننا سنتعامل مع جزيئات حلقية فسيكون هناك أحياناً ملامح كيميائية - فراغية خاصة تحكم هذه التفاعلات. وسننظر في أحد هذه التفاعلات في الفقرة 15.13، بعد أن نتعلم شيئاً ما عن التماكب الفراغي للمركبات الحلقية.

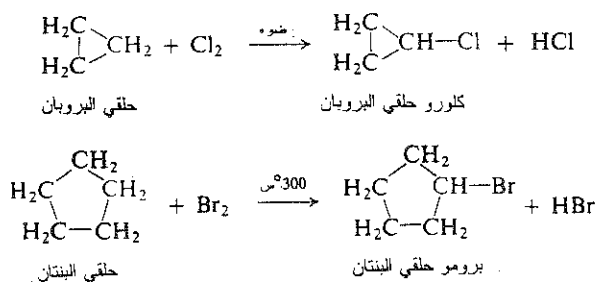
مسألة 1.13 كيف يمكنك انطلاقاً من حلقي الهكسانول (الفقرة 3.13) تحضير: (أ) حلقي الهكسن، (ب) 3-برومو حلقي الهكسن، (ج) 1،3-حلقي الهكسادين.

إن الطريق الأكثر أهمية إلى الحلقات ذات الحجم المختلفة يكون عبر صف مهم من التفاعلات يطلق عليها اسم تفاعلات الإضافة الحلقية، وهي تفاعلات تنضم فيها الجزيئات إلى بعضها لتشكيل الحلقات. وسنرى أمثلة كثيرة على الإضافة الحلقية (ال فقرات 16.13 - 17.13، 8.27 و 9.28).

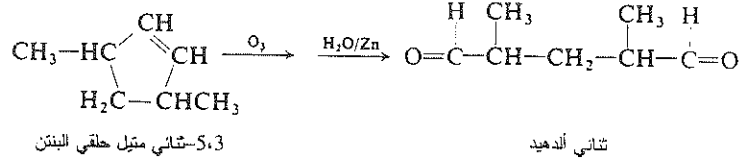
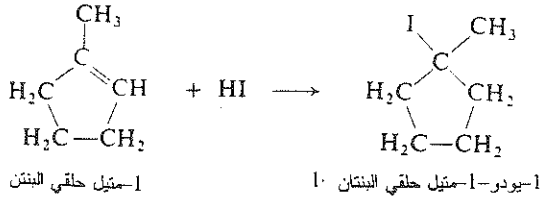
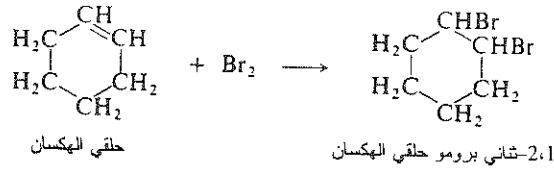
5.13 التفاعلات Reactions

تقوم الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية، عدا بعض الاستثناءات المهمة والمثيرة، بالتفاعلات نفسها التي تقوم بها مضاهياتها analogs المفتوحة السلسلة.

فحلقي الألكانات تقوم، بصورة رئيسة، بالاستبدال الجذري الحر (قارن، الفقرة 19.3). وفيما يلي مثال على ذلك:



أما حلقي الألكانات فتقوم، بصورة رئيسة، بتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية والجذرية الحرة كليهما (قارن، الفقرة 2.9)، وهي مثل الألكانات الأخرى تقوم بالتشطر والاستبدال الأليلي، ونذكر مثلاً على ذلك:

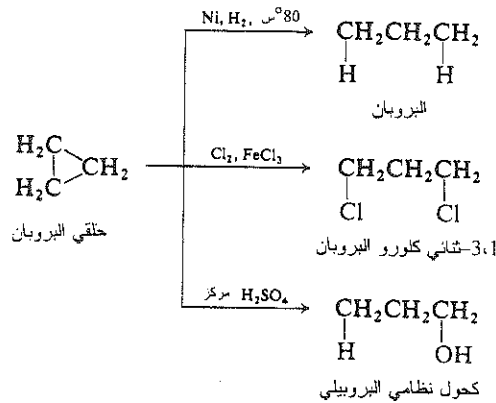


وبالطريقة نفسها، تقوم الهاليدات والكحولات والإثيرات الأليفاتية الحلقية بتفاعلات يمكننا توقعها وهي الاستبدال والحذف والأكسدة والتشطر. يبدى الألكانات الحلقية الأصغر وهما حلقي البروبان وحلقي البوتان خواص كيميائية معينة تختلف كلية عن خواص أقرانها من هذه الطائفة من المركبات. إن بعض هذه الخواص الاستثنائية ذات نمط خاص ويمكن، كما سنرى، فهمها بطريقة عامة. إن كيمياء المركبات ثنائية الحلقة ذات أهمية مشهودة، وتعد أحد أكثر مجالات الكيمياء العضوية المدروسة بعناية وتركيز شديدين.

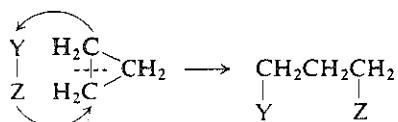
6.13 تفاعلات المركبات صغيرة الحلقة. حلقي البروبان وحلقي البوتان

Reactions of small-ring compounds. Cyclopropane and cyclobutane

زيادة على تفاعلات الاستبدال الجذري الحر المميزة لحلقي الألكانات والألكينات عموماً، فإن حلقي البروبان وحلقي البوتان تقوم بتفاعلات إضافة معينة. وتفاعلات الإضافة هذه تحطم المنظومات الحلقية لكل من حلقي البروبان وحلقي البوتان معطية منتجات مفتوحة السلسلة. وفيما يلي مثال على ذلك:



وفي كل من هذه التفاعلات تنكسر الرابطة كربون - كربون، وتظهر ذرتا الكاشف عند نهايتي سلسلة البروبان.



وعموماً، فإن حلقي البروبان يستجيب لتفاعل بالإضافة بسرعة أقل من البروبيلين، فكلورته، مثلاً، تتطلب حمض لويس بوصفه حفازاً يجعل جزيء الكلور قطبياً (قارن، الفقرة 11.15). أما التفاعل مع حمض الكبريت والحموض المائية البروتونية الأخرى فيجري بسرعة أكبر مما هي في الألكن. وأما تفاعله مع البروم بوجود FeBr_3 فمستغرب ويعطي مزيجاً من برومو البروبانات.

لا يخضع حلقي البوتان لمعظم تفاعلات فتح الحلقة المميزة لحلقي البروبان، ويتهدرج فقط في شروط أفسى من الشروط المطلوبة بالنسبة لحلقي البروبان. وهكذا فإن حلقي البوتان يستجيب للإضافة بسرعة أقل من حلقي البروبان، ومع بعض الاستثناءات فإن سرعة تفاعل بالإضافة أقل مما هي عليه في الألكن. والشيء المهم هو أن حلقي الألكانات لا تخضع لتفاعلات بالإضافة مطلقاً.

7.13 نظرية باير في الإجهاد Baeyer strain theory

في عام 1885 اقترح أدولف فون باير من جامعة ميونيخ نظرية لتعليل نواح معينة من كيمياء المركبات الحلقية. وقد قُبلَ عموماً، في الوقت الحاضر، من نظريته الجزء الذي يتعامل مع ميل حلقي البروبان وحلقي البوتان نحو فتح الحلقة، وإن كانت هذه النظرية يعبر عنها اليوم بلغة أكثر حداثة. أما الأجزاء الأخرى من نظريته فقد ظهر أنها تقوم على افتراضات خاطئة.

كان نقاش باير يتركز جوهرياً على ما يلي، عندما يرتبط الكربون إلى أربع ذرات أخرى، فإن الزاوية بين أي رابطتين هي زاوية هرم رباعي الوجوه 109.5° . غير أن حلقة حلقي البروبان مثلث تساوي كل زاوية فيه 60° ، وحلقة حلقي البوتان مربع تساوي كل زاوية فيه 90° . لذلك لا يمكن في حلقي البروبان وحلقي البوتان لأي زوجين من الروابط عند كل ذرة كربون أن يصنعاً زاوية هرم رباعي الوجوه، بل يجب أن تنضغط الزاوية إلى 60° أو 90° للتلائم وهندسة الحلقة.

تسبب انحرافات زوايا الربط هذه عن القيمة النظامية لزوايا رباعي الوجوه إجهاداً للجزيئات، مما يجعلها أقل استقراراً مقارنة مع الجزيئات التي تكون زوايا الربط فيها زوايا رباعي وجوه. يقوم حلقي البروبان وحلقي البوتان بتفاعلات فتح الحلقة التي تحرره من الإجهاد معطية مركبات مفتوحة الحلقة أكثر استقراراً. وحيث أن انحراف زوايا الربط في حلقي البروبان ($60^\circ - 109.5^\circ = 49.5^\circ$) أكبر مما هو في حلقي البوتان ($90^\circ - 109.5^\circ = 19.5^\circ$)، فإن حلقي البروبان أكثر إجهاداً، وأكثر عدم استقرار وأكثر ميلاً لتفاعلات فتح الحلقة من حلقي البوتان.

تساوي زوايا المحمس النظامي 108° ، هي قريبة جداً في قيمتها من زاوية رباعي الوجوه 109.5° ، وبالتالي فإن حلقي البنتان يجب أن يكون، فعلاً، متحرراً من الإجهاد الزاوي. أما زوايا المسدس النظامي فتساوي 120° وهي أكبر نوعاً ما من زاوية رباعي الوجوه، ولذلك فقد اقترح باير (خطأً) وجود مقدار معين من الإجهاد في حلقي الهكسان. وقد اقترح أكثر من ذلك (خطأً) أنه عند الانتقال إلى حلقي الهبتان وحلقي الأوكتان.... إلخ، فإن انحراف زوايا الربط عن القيمة 109.5° سيزداد تدريجياً، وبالتالي فإن الجزيئات ستصبح أكثر إجهاداً.

وهكذا فقد اعتبر باير أن الحلقات الأصغر من حلقي البنتان أو حلقي الهكسان أو الأكبر منهما غير مستقرة، وبسبب عدم الاستقرار هذا فإن الحلقات الثلاثية والرابعة تقوم بتفاعلات فتح الحلقة. وبسبب عدم الاستقرار هذا فإن هناك صعوبة كبيرة تعترض اصطناع الحلقات الأكبر. كيف يمكن لنظرية باير أن تتفق مع الحقائق؟

8.13 حرارات الاحتراق والاستقرارات النسبية لحلقي الألكانات

Heats of combustion and relative stabilities of the cycloalkanes

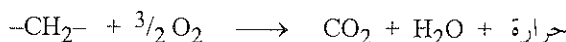
لنتذكر حرارة الاحتراق (الفقرة 6.2) وهي كمية الحرارة المنتشرة من حرق 1 مول من المركب إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء. وبصورة مشابهة حرارات الهدرجة (الفقرتان 4.9 و 18.11). تستطيع حرارة الاحتراق إعطاءنا معلومات قيمة عن الاستقرارات النسبية للمركبات العضوية. دعنا نرى ما إذا كانت حرارات احتراق حلقي الألكانات المختلفة تدعم نظرية باير في كون الحلقات الأصغر من حلقي البنتان وحلقي الهكسان أو الأكبر منها غير مستقرة. أظهر تفحص المعطيات المتعلقة بعدد كبير جداً من المركبات أن حرارة احتراق أي هيدروكربون أليفاتي تتفق إلى درجة كبيرة مع القيم المحسوبة على أساس افتراض مساهمة مميزة معينة من كل وحدة بنوية. تسهم في الألكانات مفتوحة السلسلة زمرة الميثيلين $-CH_2-$ بقيمة قريبة جداً من 157.4 كيلو حريرة/مول في حرارة الاحتراق. ويتضمن الجدول 2.13 حرارة الاحتراق المقاسة لبعض حلقي الألكانات.

الجدول 2.13 : حرارة احتراق حلقي الألكانات

حجم الحلقة	كيلو حريرة/مول	حجم الحلقة	كيلو حريرة/مول
3	166.6	10	158.6
4	164.0	11	158.4
5	158.7	12	157.6
6	157.4	13	157.8
7	158.3	14	157.4
8	158.6	15	157.5
9	158.8	17	157.2

الألكان مفتوح السلسلة 157.4

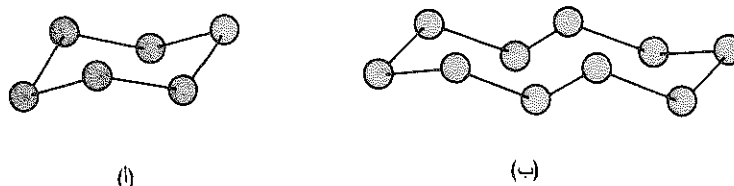
نلاحظ أنه في حالة حلقي البروبان تكون حرارة الاحتراق لكل زمرة $-CH_2-$ أعلى مما هي في الألكان مفتوح السلسلة (157.4 كيلو حريرة) بمقدار 9 كيلو حريرة، وتكون في حلقي البوتان أعلى مما هي في الألكان مفتوح السلسلة بمقدار 7 كيلو حريرة. ومهما كان المركب الذي يحترق فإن الزمرة $-CH_2-$ تعطي المنتجات نفسها وهي ثنائي أكسيد الكربون والماء.



إذا أطلق حلقي البروبان وحلقي البوتان من أجل كل زمرة $-CH_2-$ طاقة أكبر مما هي بالنسبة للمركب مفتوح السلسلة، فهذا يعني أنهما يحويان طاقة أكبر من أجل كل زمرة $-CH_2-$. وتوافقاً مع نظرية الإجهاد الزاوي لباير فإن حلقي البروبان وحلقي البوتان أقل استقراراً من المركبات مفتوحة السلسلة؛ ومن المعقول أن نفترض أن ميلها للقيام بتفاعلات فتح الحلقة يتعلق بعدم استقرارها.

وطبقاً لنظرية باير، فإن الحلقات الأكبر من حلقي البنتان وحلقي الهكسان يجب أن تكون غير مستقرة أيضاً، وبالتالي يجب أن يكون لها درجات احتراق عالية؛ فضلاً عن ذلك فإن الاستقرار النسبي ومعه حرارة الاحتراق يجب أن يزدادا بزيادة حجم الحلقة. غير أننا نرى من الجدول 2.13 أن الأمر هو خلاف ذلك تماماً، إذ لا تنحرف قيمة حرارة الاحتراق لكل $-CH_2-$ بالنسبة للحلقات الأكبر من أربع ذرات كربونية كثيراً عن قيمتها في الألكانات مفتوحة السلسلة والمساوية 157.4 كيلو حريرة. حقاً إن أحد أكبر الابتعادات يصادف في المركب الأكثر استقراراً وفق نظرية باير وهو حلقي البنتان إذ تبلغ قيمة حرارة الاحتراق 1.3 كيلو حريرة لكل زمرة $-CH_2-$ وهذا يعني أنها تساوي 6.5 كيلو حريرة للحزب الواحد. أما الحلقات التي تحتوي على ذرات كربون تتراوح من سبع إلى إحدى عشرة ذرة فلها القيمة نفسها التي لحلقي البنتان، وعندما نصل إلى حلقات عدد ذرات الكربون فيها اثنتا عشرة أو أكثر تصبح درجات الاحتراق لا تختلف عن قيمها بالنسبة للألكانات مفتوحة السلسلة. وخلافاً لنظرية باير فإنه لا توجد أي حلقة أقل استقراراً من المركبات مفتوحة السلسلة. وأن الحلقات الأكبر تكون متحررة كلياً من الإجهاد. فضلاً عن ذلك، فإنه طالما اصطنعت هذه الحلقات، فهذا يدل على أن لحلقي الألكانات الكبيرة الحجم ميلاً ضئيلاً للخضوع لتفاعلات فتح الحلقة التي يتميز بها حلقي البروبان وحلقي البوتان.

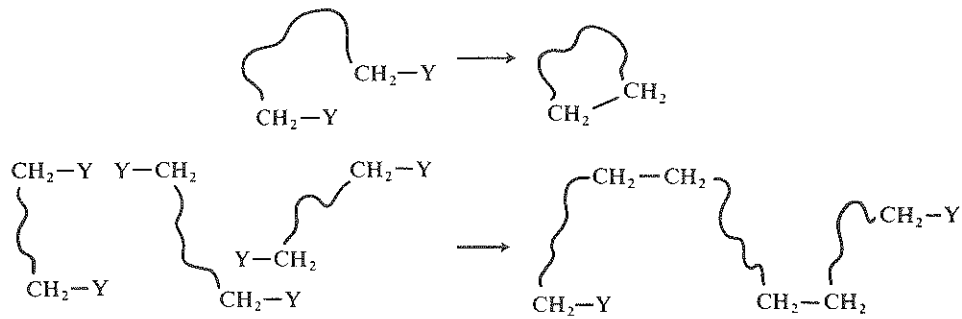
ما هو الخطأ في نظرية باير الذي يؤدي إلى عدم إمكان تطبيقها على حلقات يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن أربع؟ الجواب ببساطة هو أن الزوايا التي استعملها باير لكل حلقة اعتمدت على افتراضه أن الحلقات مستوية. فزوايا المسدس النظامي، مثلاً، هي 120° ، أما الزوايا في المعشّر النظامي فهي 144° . ولكن حلقة حلقي الهكسان ليست مسدساً نظامياً وحلقة حلقي الديكان ليست معشراً نظامياً. فالحلقات ليست مستوية ولكن متجعدة (انظر الشكل 1.13) بحيث تصبح كل زاوية رابطة فيها مساوية 109.5° .



الشكل 1.13 : حلقات متجعدة. (أ) حلقي الهكسان، (ب) حلقي الديكان

يجب أن تكون الحلقة الثلاثية مستوية، إذ أن ثلاث نقاط (ثلاث نوى كربونية) تعين مستويًا. ولكن الحلقة الرباعية ليست بحاجة لأن تكون مستوية، علماً أن التجعد يزيد الإجهاد الزاوي فيها. وكذلك الحلقة الخماسية ليست بحاجة لأن تكون مستوية، غير أن الترتيب المستوي يسمح في أن يكون لزوايا الربط قيمة زاوية رباعي الوجوه تقريباً وتكون جميع الحلقات الأكبر منها متجعدة. (سنرى فعلاً أن حلقي البوتان وحلقي البنتان متجعدان أيضاً، ولكن يحدث ذلك بالرغم من ازدياد الإجهاد الزاوي).

إذا كانت الحلقات الكبيرة مستقرة، فلماذا كان من الصعب اصطناعها؟ وهنا نواجه الافتراض الثاني الخاطيء لباير. لا تعني حقيقة كون المركب صعب الاصطناع بالضرورة أنه غير مستقر. إن إغلاق الحلقة يتطلب اقتراب نهايتي السلسلة من بعضهما بصورة كافية تسمح بتشكيل الرابطة. وكلما كانت الحلقة المرغوب اصطناعها أكبر، كانت السلسلة التي يجب أن تشكل فيها الحلقة أطول، فيقل بالتالي احتمال اقتراب نهايتي السلسلة من بعضهما. يحتمل في مثل هذه الشروط التقاء نهايتي سلسلة ما مع نهاية سلسلة أخرى مما يؤدي إلى منتج مختلف كلياً (انظر الشكل 2.13).

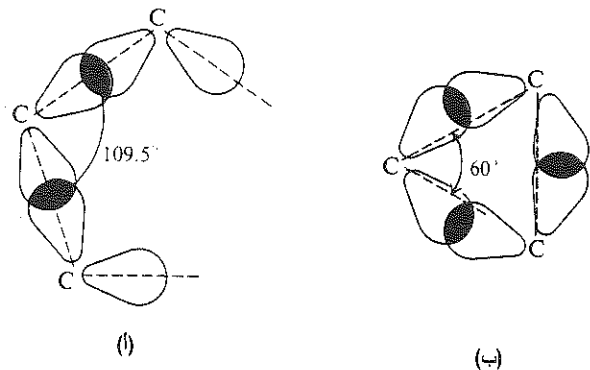


الشكل 2.13 : انغلاق الحلقة (في الأعلى) المقابل لإطالة السلسلة (في الأسفل)

لقد أولت الطرائق التي استعملت بنجاح في اصطناع الحلقات الأكبر هذه الحقيقة اهتماماً بالغاً. فالتفاعلات تجري في محاليل عالية التمديد، حيث يكون التقاء سلسلتين مختلفتين أمراً غير محتمل. وضمن هذه الشروط يكون تفاعل انغلاق الحلقة، على الرغم من بطئه، هو التفاعل الرئيس. إن الحلقات الخماسية والسداسية أكثر الحلقات مصادفة في الكيمياء العضوية لأنها كبيرة كفاية لتكون متحررة من الإجهاد الزاوي، وصغيرة كفاية ليكون انغلاقها محتملاً.

9.13 الصورة المدارية للإجهاد الزاوي Orbital picture of angle strain

ماذا يعني الإجهاد الزاوي وفق باير من وجهة نظر الصورة الحديثة للرابطة التشاركية؟ رأينا سابقاً (الفقرة 8.1) أنه لتشكيل رابطة يجب أن تتوضع ذرتان بحيث يتراكب مدار ما من إحداهما مع مدار ما من الأخرى. فمن أجل شفع من الذرات، كلما كان تراكب المدارات الذرية أعظمياً كانت الرابطة المتشكلة أقوى. وعندما يكون الكربون مرتبطاً مع أربع ذرات أخرى، تتجه المدارات الرابطة (sp^3 المدارات) لهذه الذرات نحو زوايا هرم رباعي الوجوه، بحيث تكون الزاوية بين أي زوجين من المدارات 109.5° . يتضمن تشكيل رابطة مع ذرة كربون أخرى تراكب أحد المدارات sp^3 مع مدار sp^3 مشابه من ذرة الكربون الأخرى. ويكون هذا التراكب فعالاً، وبالتالي تكون الرابطة أقوى عندما تتوضع الذرتان، بحيث أن مداراً sp^3 من كل ذرة يتجه باتجاه ذرة الكربون الأخرى. وهذا يعني أنه عندما يرتبط الكربون إلى ذرتي كربون أخريين فإن زاوية الربط C-C-C يجب أن تكون 109.5° . غير أنه في حلقي البروبان، لا يمكن أن تكون زاوية الربط 109.5° ، بل يجب أن تكون 60° . ونتيجة لذلك، لا يمكن أن تكون ذرات الكربون متوضعة بصورة تسمح للمدارات sp^3 بالتوجه أحدها نحو الآخر (انظر الشكل 3.13). يكون التراكب في هذه الحالة أقل، وتكون الرابطة بالتالي أضعف من الرابطة كربون-كربون العادية.



الشكل 3.13 : الإجهاد الزاوي.

(أ) التراكب الأعظمي مسموح في المركبات مفتوحة السلسلة أو ذات الحلقات الكبيرة. (ب) تراكب ضئيل في حلقة حلقي البروبان. مدارات مائلة تملك نسبة أكبر من خاصية المدار

يحدث النقصان في استقرار المركب الحلقي والذي يعزى إلى الإجهاد الزاوي بسبب التراكب الضئيل للمدارات الذرية عند تشكيل الروابط كربون - كربون.

اقترح سي. آ. كولسن و. آ. موفيت من جامعة أوكسفورد استناداً إلى حسابات ميكانيك الكم مدارات مائلة بين ذرات كربون حلقات حلقي البرويان. وقد دُعمت هذه الفكرة بخرائط الكثافة الإلكترونية التي جرى وضعها بناء على دراسات استعملت فيها أشعة X. يستعمل الكربون مدارات sp^2 في الروابط كربون - هيدروجين (التي هي قصيرة وقوية) ومدارات ذات صفة أكبر من p (sp^4 أو sp^5) في الروابط كربون - كربون. يبدو أن تلك الصفة الكبيرة من المدار p التي تتصف بها هذه الروابط وطريقة توزيعها (بمعظمها خارج الحلقة)، هي المسؤولة عن معظم الكيمياء غير الاعتيادية لهذه الحلقات. تستطيع المدارات الرابطة كربون - كربون أن تتراكب مع مدارات الذرات المتجاورة؛ وبعد عدم التوضع الناتج مسؤولاً عن تأثيرات زمرة حلقي البروبيل بوصفها متبادلاً. توفر المدارات الرابطة كربون - كربون موضعاً لهجوم الحموض، وهو الخطوة الأولى من فتح الحلقة. (وتبدو حلقي البروبانات المبرتنة في طرفها edge-protonated أنها مركبات متوسطة في العديد من التفاعلات، التي لا تبدو ظاهرياً أنها تتضمن حلقات حلقي البرويان).

يعود السبب في تفاعلات فتح الحلقة إلى ضعف الروابط كربون - كربون، غير أن الطريقة التي تحدث بها تعكس الطبيعة غير الاعتيادية لهذه الروابط؛ وكل ذلك يعود إلى هندسة هذه الحلقات والإجهاد الزاوي.

10.13 العوامل المؤثرة في استقرار التهاياوات Factors affecting stability of conformations

يجب علينا لتحقيق دراسة أكثر عمقاً لكيمياء المركبات الحلقية أن نستعمل التحليل التهاياوي conformational analysis (الفقرة 20.4). ومن أجل التحضير لذلك دعنا نستعرض العوامل المعينة لاستقرار التهايو. تميل أي ذرة لأن يكون لها زوايا ربط توافق زوايا مداراتها الرابطة. فالكربون ذو التهجين sp^3 ، مثلاً، له زوايا رباعي الوجوه (109.5°). ويكون أي انحراف عن زوايا الربط، النظامية، مترافقاً بالإجهاد الزاوي **angle strain** (الفقرات 8.13 - 9.13).

يميل أي زوجين من ذرات الكربون رباعية الوجوه المرتبطة بعضها إلى بعض لأن يكون لهما روابط مزبوح staggered. وهذا يعني أن أي قطعة من الحزء مشابهة للإيتان، تميل إلى أن يكون لها تهايو مزبوح. وإن أي ابتعاد عن الترتيب المزبوح يترافق بإجهاد **torsional strain** (الفقرة 3.3).

تستطيع أي ذرتين (أو زميرتين) غير مرتبطين ببعضهما البعض أن تتأثرا interact بعدة طرائق، تعتمد على الحجم والقطبية، وطريقة اقترابهما من بعضهما. قد تكون هذه التأثيرات المتبادلة غير الرابطة تدافعية أو تجاذبية، ولذلك قد تؤدي إلى عدم استقرار التهايو أو إلى استقراره.

إن الذرات (أو الزمر) غير المرتبطة، التي تقترب من بعضها إلى مسافات تساوي مجموع أقطار فاندرفالس الخاصة بها، تجذب بعضها إلى بعض. أما إذا اقتربت من بعضها أكثر من ذلك فإنها تدفع بعضها بعضاً. ومثل هذا التزاحم يترافق مع إجهاد فاندرفالس **van der Waals strain** (الإجهاد الفراغي **steric strain**) (الفقرات 19.1 و 5.3).

تأخذ الذرات (أو الزمر) غير المرتبطة المواضع التي تؤدي التأثيرات ثنائي قطب - ثنائي قطب المفضلة: أي المواضع التي تنقص التدافعات ثنائي قطب - ثنائي قطب إلى الحد الأدنى، أو تزيد التجاذبات إلى الحد الأقصى. (ينتج التجاذب الأقوى، بخاصة، عن نوع خاص من التأثير ثنائي قطب - ثنائي قطب يدعى الرابطة الهيدروجينية **hydrogen bond**)

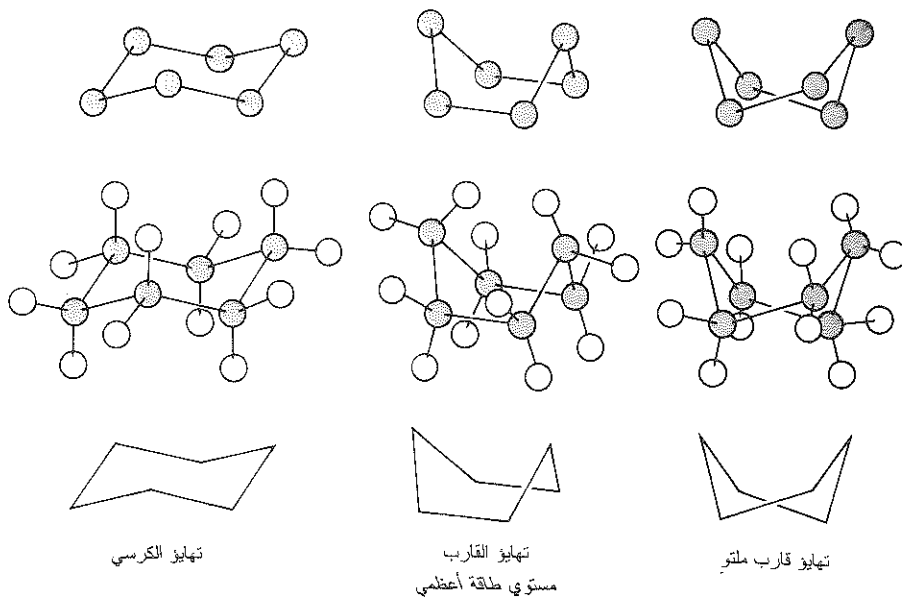
(الفقرات 19.1 و 2.7).

تعين جميع هذه العوامل التي تعمل معاً، أو يعاكس بعضها البعض الآخر، الاستقرار النهائي للتهايؤ. ولمعرفة ما هو التهايؤ الأكثر استقراراً لجزء معين، علينا الأخذ في الحسبان جميع مجموعات المعايير الممكنة مثل زوايا الربط وزوايا الدوران وحتى أطوال الروابط، ثم نرى أي مجموعة يمكن أن تؤدي إلى محتوى الطاقة الأدنى. وأصبح إجراء مثل هذه الحسابات متاحاً باستعمال الحاسوب.

أظهرت كل من الحسابات والقياسات التجريبية أن النتيجة النهائية هي حل توفيقى compromise، وأن عدداً قليلاً من الجزئيات يملك تهايؤات مثالية أمكننا تعيينها والتعامل معها بسهولة. فمثلاً لا يوجد مركب كربون رباعي التكافؤ يملك زوايا رباعي وجوه متساوية عدا المركب الحاوي أربعة متبادلات متماثلة. فالجزء يقبل قيمة معينة للإجهاد الزاوي تتوافق مع إجهاد فاندرفالس أو التأثير ثنائي قطب - ثنائي قطب. إن الزاوية ثنائية الوجه بين زمير المتيل في متهايئ نظامي البوتان (الفقرة 5.3) ليست 60°، ولكنها أكبر بالتأكيد. فالجزء يسمح ببعض إجهاد اللي لتخفيف إجهاد فاندرفالس بين زميرتي المتيل.

11.13 تهايؤات حلقي الألكانات Conformation of cycloalkanes

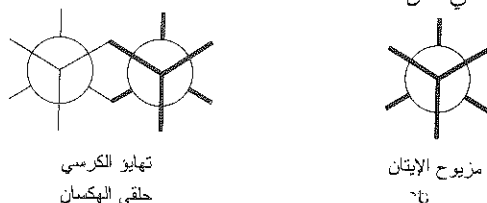
لنتأمل بإمعان أكبر مسألة الحلقات المتعددة، مبتدئين بحلقي الهكسان. ولنركب نموذجاً للجزء، ثم نتفحص التهايؤات المتحررة من الإجهاد الزاوي.



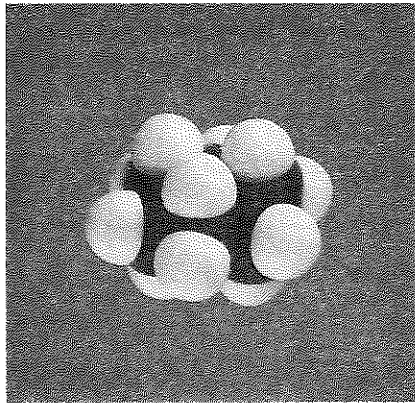
الشكل 4.13 : تهايؤات حلقي الهكسان المتحررة من الإجهاد الزاوي

ننظر بداية في هيئة الكرسي chair form (الشكل 4.13). فإذا نظرنا على طول كل من الروابط كربون - كربون فإننا

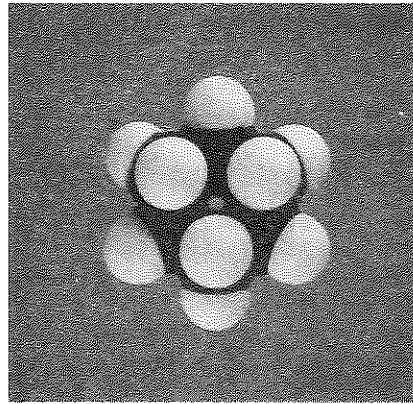
نجد أن الروابط مزاحة بصورة كاملة في كل الحالات:



وتهايؤ كهذا لا يكون متحرراً من الإجهاد الزاوي فحسب، بل من إجهاد اللي أيضاً، ويتوضع في نهاية صغرى للطاقة، ولذلك فهو مماكب تهايؤي. تعد هيئة الكرسي الأكثر استقراراً لحلقي الهكسان، وهو فعلاً التهايؤ الذي يأخذه أي مشتق من مشتقات حلقي الهكسان. (انظر الشكل 5.13).



(أ)

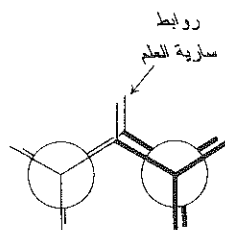
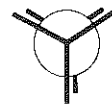


(ب)

الشكل 5.13 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي. نموذج حلقي الهكسان وفقاً لتهايؤ الكرسي. منظران. إن النموذج الحرشفي scale هو القادر فقط على أن يبين لنا كم هو رائع تهايؤ الكرسي لحلقي الهكسان، فهو متناظر متراص ومتحرر كلياً من الإجهاد الزاوي وإجهاد اللي وإجهاد فاندرفالس. وكل زاوية فيه هي زاوية رباعي الوجوه. يوجد حول كل رابطة كربون - كربون مزبوجة دقيقة، ولا يوجد تراحم لذرات الهيدروجين. وفي الحقيقة فإن ذرات الهيدروجين القريبة جداً من بعضها تبدي قليلاً من تجاذب فاندرفالس لبعضها البعض. وللهدروجينات المتوضعة عند ذرات الكربون المجاورة، وبعض الهيدروجينات عند ذرات الكربون المتناوية، وهي الذرات الثلاث المواجهة لنا في (ب) والثلاث ذرات المقابلة في الجهة المعاكسة.

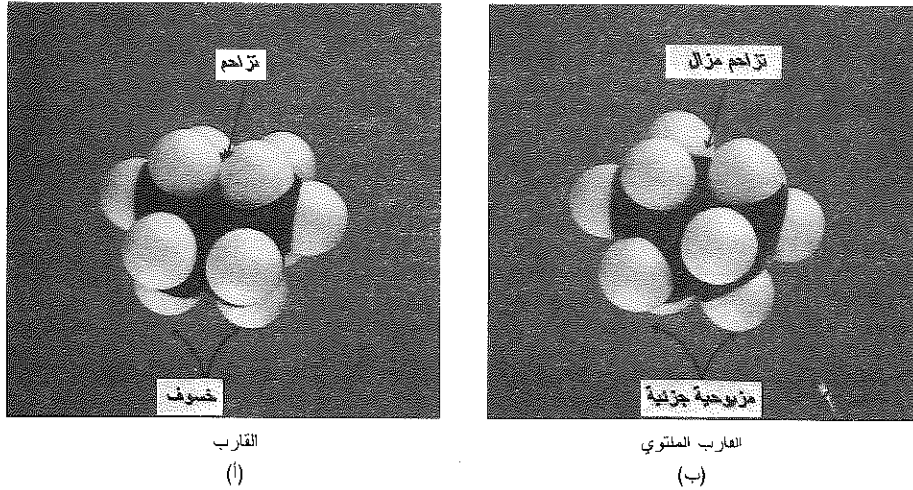
ينتج هذا الكمال المعماري، حتماً، من المصادفة السعيدة وهي أن زوايا الربط وأطوال الروابط والحجوم الذرية تحدث، بحيث تلي تماماً المتطلبات الهندسية للحلقة السداسية. فكل شيء فيها متوافق. ومن المستغرب قليلاً أن نرى تهايؤات الكرسي في بنية الماس (نهاية الفقرة 2.13) أكثر صيغ الكربون استقراراً، وأقسى مادة معروفة. يمكن أن نستغرب قليلاً تشكل أكثر مواد البناء وفرة في العالم العضوي وهي D-الغلوكوز من تهايؤات كرسي مماثلة تحل فيها ذرة أكسجين محل زمرة ميثيلين.

لنأخذ الآن كرسي حلقي الهكسان ونضرب بخفة الطرف الأيسر للجزء إلى الأعلى (الشكل 4.13) للحصول على تهايؤ القارب. وبصورة مشابهة لجميع التحولات سنقوم في هذا الفصل بإجراء دورانات حول الروابط الأحادية، إن ما نقوم به حقاً هو عمل تهايؤات. وهذا ليس ترتيباً يدعو للغبطة. فإذا نظرنا على طول أي من الرابطتين كربون - كربون فإننا نرى روابط مخسوفة تماماً.

قارب
حلقي الهكسان

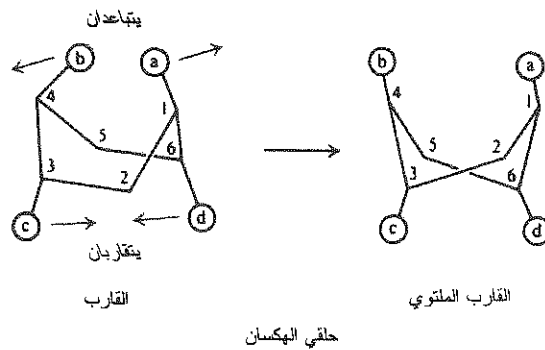
مخسوف الإيتان

وهكذا فإننا نتوقع إجهاداً لي ملحوظاً، ويساوي ما هو عليه في جزيئين من الإيتان. إضافة إلى ذلك يوجد إجهاد فاندرفالس الذي يعود إلى التزاحم بين هيدروجينات سارية العلم flaggpole التي تبتعد عن بعضها بمقدار 1.83 \AA فقط وهي أقرب إلى بعضها من مجموع أقطار فاندرفالس التابعة لها (2.5 \AA). إن تهاؤ القارب أقل استقراراً بمقدار كبير من تهاؤ الكرسى (القيمة المحسوبة 7.1 كيلو حريرة/مول). ويعتقد أن تهاؤ القارب لا يقع عند نهاية طاقة دنيا ما، ولكن عند نهاية طاقة عظمى، وهكذا فهو ليس تهاؤاً بل هو حالة انتقالية بين تهاؤين (انظر الشكل 6.13).



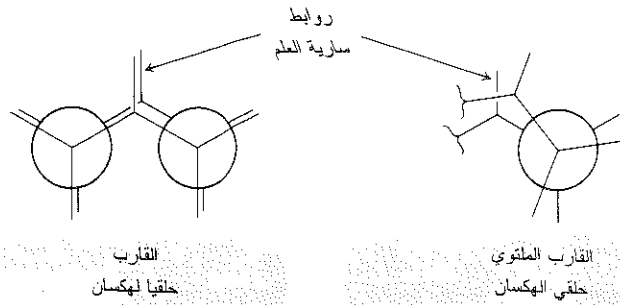
الشكل 6.13: حلقي الهكسان في تهاؤي القارب والقارب الملتوي. (أ) في تهاؤ القارب لا يوجد خسف للروابط فحسب، بل تزامم الهيدروجينات العظمية. (ب) في تهاؤ القارب الملتوي تكون الروابط مزدحمة جزئياً، وتكون هيدروجينات سارية العلم متباعدة عن بعضها.

والآن ما هما المتهائتان الواقعتان طاقياً على جانبي تهاؤ القارب؟ لنعرف هذا الأمر علينا أن نضع نموذج تهاؤ القارب بحيث يكون هيدروجين سارية العلم (H_B و H_A) متجهين إلى الأعلى ويشرفان على الحلقة في أسفلهما. نمسك $C-2$ و $C-3$ باليد اليمنى، و $C-5$ و $C-6$ باليد اليسرى، ثم نلوي الجزيء بحيث يتجه $C-3$ و $C-6$ نحو الأسفل، و $C-2$ و $C-5$ نحو الأعلى. وحالما نفعل ذلك نرى أن H_B و H_A يتحركان مبتعدين قطرياً.



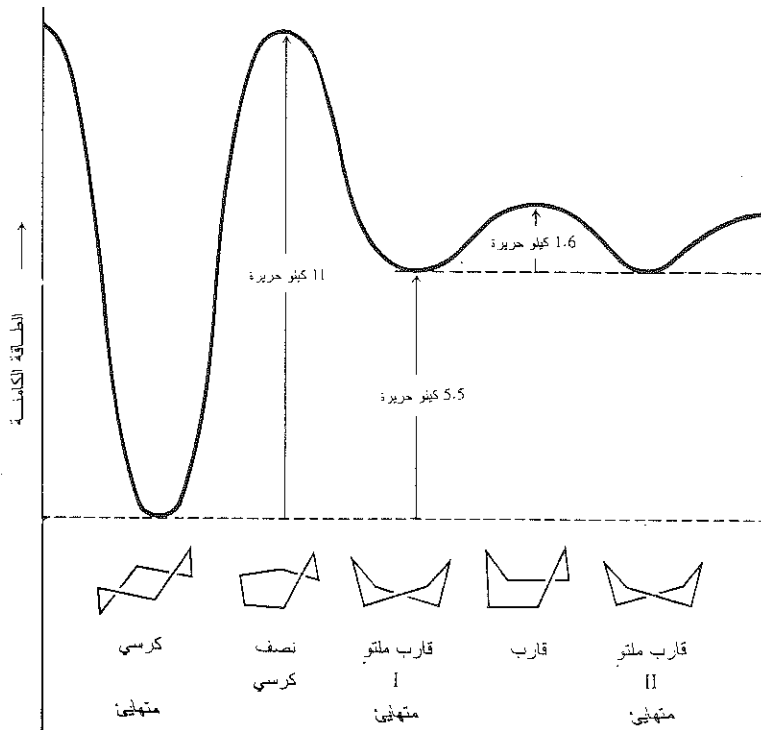
ونرى تحت الحلقة زوجين من الهيدروجينات H_C و H_D (المرتبطين إلى $C-3$ و $C-6$ بالترتيب). يبدآن بالاقتراب من بعضهما. (إذا استمرت هذه الحركة فإننا نصل إلى تهاؤ قارب جديد يكون فيه H_C و H_D هيدروجيني سارية العلم). عندما تكون المسافة H_A-H_B مساوية المسافة H_C-H_D ، نتوقف ونتفحص الجزيء. نكون بهذه العملية قد أنقصنا التأثير بين هيدروجينات سارية العلم إلى الحد الأدنى، وفي الوقت نفسه خففنا جزئياً إجهاد اللي لدى الروابط

C(2)-C(3) و C(5)-C(6). (انظر الشكل 6.13 ب).



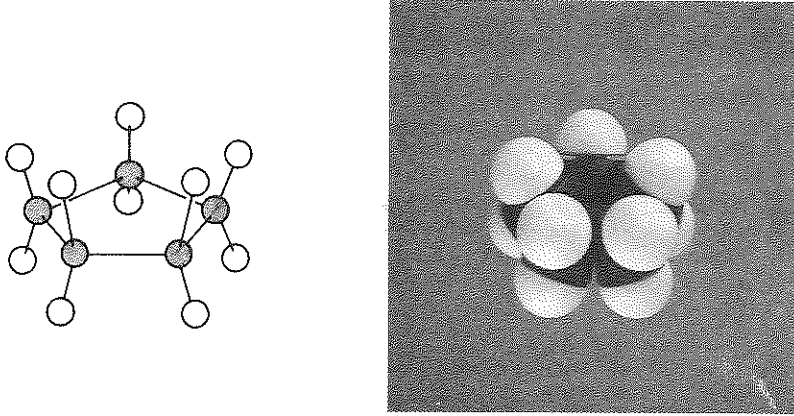
إن هذا التشكيل الجديد هو هيئة القارب الملتوي twist-boat. وهو متهايج يقع في نهاية طاقة صغرى تعلقو تهايو الكرسي بمقدار 5.5 كيلو حريرة. ينفصل متهايج القارب الملتوي عن متهايج القارب الملتوي الأنانتيوميري بحاجز طاقي يساوي 1.6 كيلو حريرة، وفي قمة هذا الحاجز يقع متهايج القارب.

يتوضع ما بين هيئة الكرسي وهيئة القارب الملتوي أعلى حواجز الطاقة الذي يمثل تهايو الحالة الانتقالية (نصف الكرسي)، وهو بإجهاده الزاوي وإجهاد اللي يقع فوق هيئة الكرسي بمقدار 11 كيلو حريرة تقريباً. وقد أوجز مجمل هذه العلاقات في الشكل 7.13. يحدث التوازن بين هيتي الكرسي والقارب الملتوي، مع أفضلية باتجاه هيئة الكرسي الأكثر استقراراً، وتكون نسبة هيئة الكرسي إلى هيئة القارب الملتوي 10000 إلى 1 في درجة حرارة الغرفة.



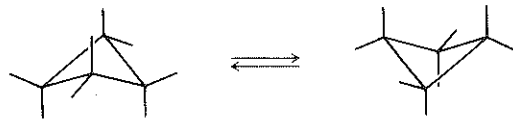
الشكل 7.13 : علاقات الطاقة الكامنة بين تهايوات حلقيا لهكسان.

إذا كان حلقي الهكسان من الناحية التهايوية النموذج الكامل لحلقي الألكانات، فإن حلقي البنتان المستوي (الشكل 8.13) يجب أن يكون بالتأكيد النموذج الأسوأ، حيث يوجد خسوف رابطي بين كل زوجين من ذرات الكربون، وإزالة إجهاد اللي جزئياً، يأخذ حلقي البنتان تهايوياً متجعداً قليلاً، حتى ولو كان ذلك على حساب الإجهاد الزاوي القليل. (انظر أيضاً المسألة 8، في نهاية الفصل).



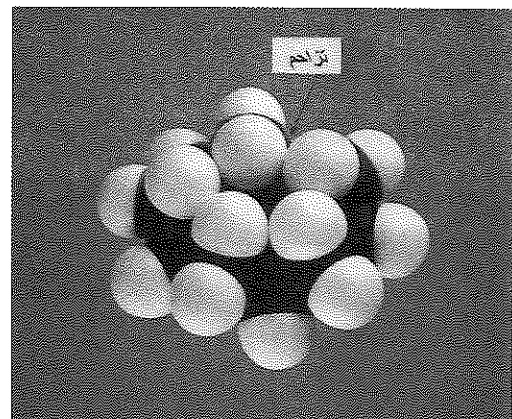
الشكل 8.13 : حلقي البنتان المستوي: إجهاد زاوي أكثر. الجزيء متجعد فعلاً.

يوجد العديد من البراهين والأدلة التي تشير إلى أن حلقي البوتان ليس مستوياً، ولكنه يتغير سريعاً بين تهايوين متكافئين مطويين قليلاً (الشكل 9.13). وهنا أيضاً يخف إجهاد اللي جزئياً على حساب الإجهاد الزاوي القليل.



الشكل 9.13 : حلقي البوتان: تغير سريع بين تهايوين متكافئين غير مستويين (مطويين).

إن الحلقات التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها من سبع إلى اثنتي عشرة ذرة، أقل استقراراً أيضاً من حلقي الهكسان. وتخضع لإجهاد اللي والتزاحم فعلي بين الهيدروجينات داخل الحلقات (انظر الشكل 10.13). إن المنظومات الحلقية الكبيرة فقط مستقرة مثل حلقي الهكسان.

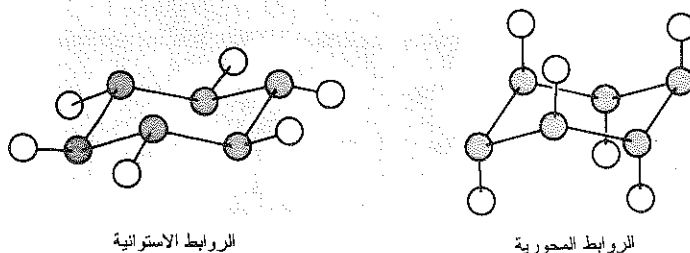


الشكل 10.13 : نموذج حلقي الديكان. الانزياح حول الروابط كربون - كربون يتحقق على حساب تزاخم الهيدروجينات داخل الحلقة.

12.13 الروابط الاستوائية والمحورية في حلقي الهكسان

Equatorial and axial bonds in cyclohexane

دعنا نعود إلى تهايو الكرسي لحلقي الهكسان (انظر الشكل 11.13) فعلى الرغم من أن حلقة حلقي الهكسان ليست مستوية، لكن يمكن القول إن ذرات الكربون واقعة بصورة تقريبية في مستو. فإذا نظرنا إلى الحزيء بهذه الطريقة فإننا نرى أن ذرات الهيدروجين تشغل نوعين من المواقع: تقع ستة هيدروجينات في المستوي، بينما تتوضع الهيدروجينات الستة الأخرى فوق المستوي وتحتة.



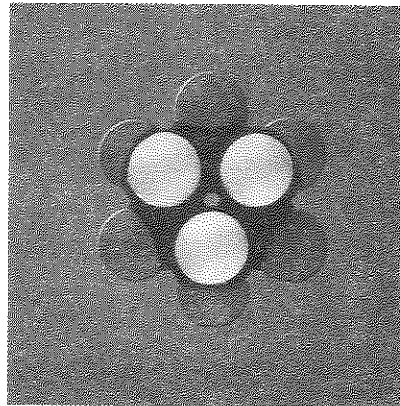
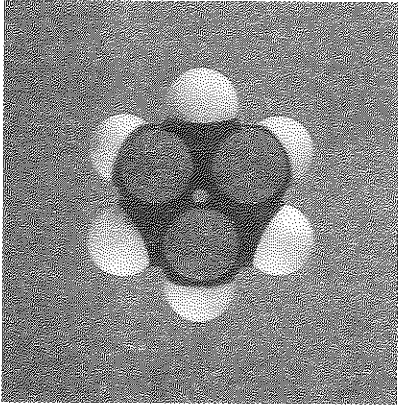
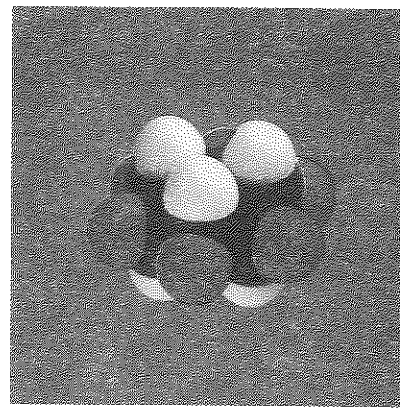
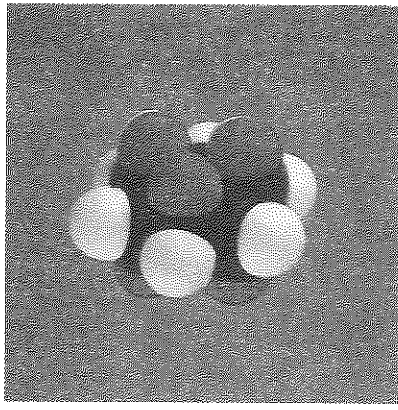
الشكل 11.13 : كرسي حلقي الهكسان: الروابط الاستوائية والمحورية.

تتوضع الروابط الحاملة للهيدروجينات الواقعة في مستوي الحلقة في حزام حول خط استواء equator الحلقة وتدعى بالروابط الاستوائية. أما الروابط الحاملة لذرات الهيدروجين الواقعة فوق المستوي وتحتة فتتوضع على طول محاور معامدة للمستوي وتدعى بالروابط المحورية. في تهايو الكرسي يكون لدى كل ذرة كربون رابطة استوائية وأخرى محورية.

لا يكون حلقي الهكسان نفسه، حيث ترتبط ذرات الكربون فيه إلى ذرات هيدروجينية فقط، متحرراً من الإجهاد الزاوي وإجهاد اللي فحسب، بل متحرراً من إجهاد فاندرفالس أيضاً. (انظر الشكل 12.13). تتباعد الهيدروجينات الواقعة عند ذرات كربون متجاورة عن بعضها بالمسافة نفسها (2.3 Å) كما في مزبوح الإيتان ويتأثر بعضها ببعض تأثراً خفيفاً بقوى تجاذب فاندرفالس. نلاحظ أن الهيدروجينات المحورية الثلاثة على الجانب نفسه من الحزيء تكون متقاربة نوعاً ما، على الرغم من كونها مرتبطة إلى ذرات كربون متناوبة، غير أنه متى يحدث ذلك فإنها تتباعد عن بعضها بالمسافة المفضلة نفسها وهي (2.3 Å)، كما هي الحال مع الهيدروجينات الأخرى.

والآن إذا حلت ذرة أو زمرة أكبر محل ذرة هيدروجين يحدث تراحم. ويحدث التراحم الأكثر شدة بين الذرات المحمولة على المدارات المحورية الثلاثة الواقعة على الجانب نفسه من الحزيء، ويدعى التأثير الناتج بالتأثير 1,3-diaxial interaction المحوري. يكون لأي ذرة أو زمرة، ما عدا الهيدروجين، فسحة أكبر عندما تكون في الوضع الاستوائي بالمقارنة مع فسحتها عندما تكون في الوضع المحوري.

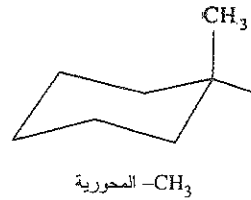
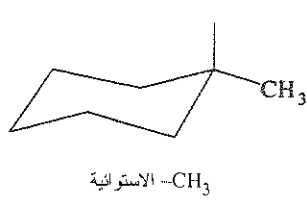
دعنا نأخذ متيل حلقي الهكسان مثلاً بسيطاً على أهمية التأثيرات المتبادلة-1,3. وعند تقديرنا للاستقراريات النسبية للتهايات المختلفة لهذا المركب، يجب علينا تركيز اهتمامنا على زمرة المتيل، حيث أنها المتبادل الأكبر على الحلقة، ولذلك فهي أكثر المتبادلات المؤدية إلى التراحم. يوجد تهايو كرسي ممكنان (انظر الشكل 13.13) تشغل زمرة CH_3 في أحدهما موضعاً استوائياً، بينما تشغل CH_3 في الآخر موضعاً محورياً.



هيدروجينات محورية
(أ)

هيدروجينات استوائية
(ب)

الشكل 12.13 : نماذج كرسي حلقي الهكسان. (أ) الهيدروجينات الاستوائية تظهر باللون الأبيض. (ب) الهيدروجينات المدارية تظهر باللون الأبيض.



الشكل 13.13 : تهاياؤ الكرسي لمتبل حلقي الهكسان

يظهر من الشكل 14.13 أن الهيدروجينين المحوريين (عند C-3 و C-5) يقتربان من -CH₃ المحورية (عند C-1) اقتراباً أكبر من اقتراب أي هيدروجينات من -CH₃ الاستوائية. ويمكن توقع أن يكون التهاياؤ المداري أكثر استقراراً وذلك بمقدار 1.8 كيلو حريرة.



1

2

3

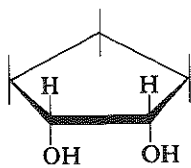
4

5

6

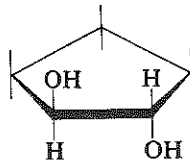
7

8



I

مقرون-2،1-حلقي البننتان ديول



II

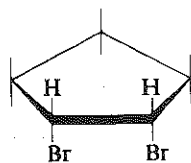
مفروق-2،1-حلقي البننتان ديول

لا يمكن أن يكون I و II متطابقين، ولذلك فهما متماكبان. وهما يختلفان عن بعضهما بالطريقة التي تتوجه فيها ذراتهما في الفراغ، ولذلك فهما ممتاكيان فراغيان. لا توجد أي قيمة للدوران حول الروابط يمكنها تحويل I إلى II، ولذلك فهما ممتاكيان غير تهاوييين، بل هما ممتاكيان تشكيليان، لا يتحولان بعضهما إلى بعض إلا بكسر الروابط، ولذلك فهما قابلان للعزل. وأحدهما ليس خيالياً للآخر في المرآة، ولذلك فهما ممتاكيان فراغيان. ولهذا يجب أن يكون لهما خواص فيزيائية مختلفة، وهذه هي حقيقة الأمر بالنسبة لهذين الديولين. أُطلق على التشكيل I اسم التشكيل المقرون (*cis*) بينما أُطلق على التشكيل II اسم التشكيل المفروق (*trans*) (قارن مع الألكينات المقرونة والمفروقة، الفقرة 6.8).

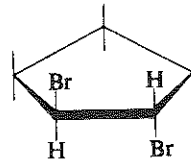
مسألة 3.13 لديك قارورتان مكتوب على كل منهما «2،1-حلقي البننتان ديول»، تحوي إحدهما مركباً نقطة انصهاره 30°س أما الأخرى فتحوي مركباً نقطة انصهاره 55°س، والمركبان كلاهما غير فعالين ضوئياً. كيف يمكنك أن تقرر دون أي لبس أي زجاجة منهما تحوي المماكب المقرون وأي زجاجة تحوي المماكب المفروق.

مسألة 4.13 (أ) ضع مخططاً لاصطناع المماكب الفراغي النقي مقرون-2،1-حلقي البننتان ديول انطلاقاً من حلقي البننتانول. (ب) ضع مخططاً لاصطناع المماكب الفراغي النقي مفروق-2،1-حلقي البننتان ديول.

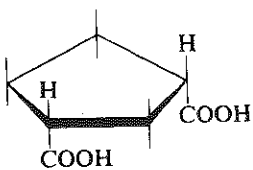
يجب أن يكون هذا النوع من التماكب الفراغي ممكناً أيضاً في مركبات أخرى غير الديولات، وحلقات أخرى غير حلقي البننتان. وفيما يلي أمثلة عن مماكبات جرى عزلها:



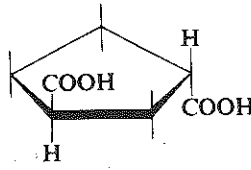
مقرون-2،1-ثنائي برومو حلقي البننتان



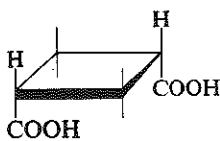
مفروق-2،1-ثنائي برومو حلقي البننتان



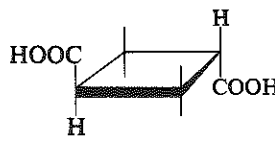
حمض مقرون-3،1-حلقي البننتان ثنائي كربوكسيليك



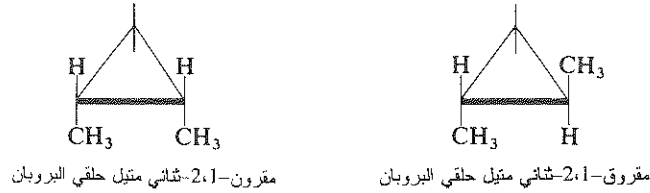
حمض مفروق-3،1-حلقي البننتان ثنائي كربوكسيليك



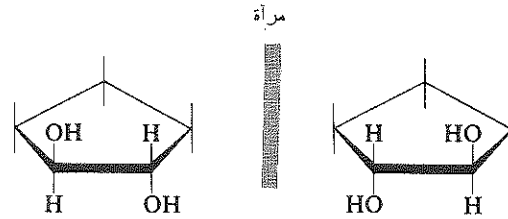
حمض مقرون-3،1-حلقي البوتان ثنائي كربوكسيليك



حمض مفروق-3،1-حلقي البوتان ثنائي كربوكسيليك

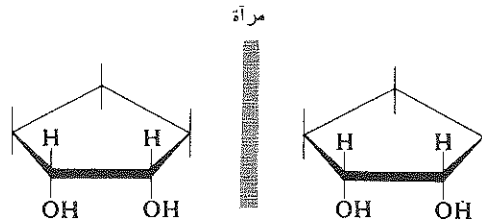


إذا تفحصنا نموذجي مقرون- ومفروق-2،1-حلقي البنتان ديول بشكل أكثر قرباً، فإننا نجد أن كل مركب يحتوي على مركزين كيراليين. نحن نعلم (الفقرة 18.4) أن المركبات الحاوية أكثر من مركز كيرالي واحد تكون غالباً - وليس دائماً - كيرالية. فهل هذه الديولات كيرالية؟ لاختبار الكيرالية الممكنة، كما هو معروف دائماً، نبني نموذجاً للحزبيء ونموذجاً لخياله في المرآة. ثم نرى هل هما متطابقان أم لا. إذا فعلنا ذلك للديول المفروق فإننا نرى أن النموذجين غير متطابقين.. وهكذا يكون الديول المفروق كيرالياً، يكون النموذجان المبنيان أنانتيوميريين. نجد أيضاً أن النموذجين غير قابلين للتحويل أحدهما إلى الآخر بالدوران حول الروابط الأحادية. ولذلك فهما يمثلان مفاكبين تهايويين، بل مفاكبين تشكيليين، ويجب أن يكونا قابلين للفصل - التفريق - وعند فصلهما يجب أن يكون كل منهما فعالاً ضوئياً.



غير متطابقين
أنانتيوميرين: قابلان للفصل
مفروق-2،1-حلقي البنتان ديول

لننظر الآن إلى مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول. وهذا يحتوي أيضاً على مركزين كيراليين، فهل هو كيرالي؟ نرى هذه المرة أن نموذج الحزبيء ونموذج خياله في المرآة متطابقان.



متطابقان
مركب ميزو
مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول

وعلى الرغم من احتواء مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول على مركزين كيراليين فإنه ليس كيرالياً. فهو لا يستطيع أن يوجد في هيتتين متخايلتين ولا يمكنه أن يكون فعالاً ضوئياً. فهو إذن مركب ميزو.



المتيل، مما يجعل قيمة الطاقة الناتجة عن إجهاد فاندرفالس 0.9 كيلو حريرة للحزبي، الواحد. إذا طرحنا 0.9 كيلو حريرة من 2.7 كيلو حريرة نستنتج أن المماكب المفروق يكون أكثر استقراراً من المماكب المقرون بما قيمته 1.8 كيلو حريرة/مول وهو ما يتوافق بصورة ممتازة مع القيمة المقاسة تجريبياً وهي 1.87 كيلو حريرة.

مسألة 6.13 قارن استقرارات تهايؤات الكرسي الممكنة للمركبات التالية:

- (أ) مقرون-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان (د) مفروق-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان
 (ب) مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان (هـ) مقرون-1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان
 (ج) مقرون-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان (و) مفروق-1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان
 (ز) بناء على القيمة 0.9 كيلو حريرة/مول لكل تآثر 1،3-ثنائي محوري، تنبأ (حيثما تستطيع) بفرق الطاقة الكامنة لمكوني كل زوجين من التهايؤات.

مسألة 7.13 حسب ك. س. بيترز من جامعة كاليفورنيا وفق أسس نظرية، فرق الطاقة الكامنة بين تهايؤات مقرون-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان فوجده أكبر بما قيمته 5.4 كيلو حريرة من فرق الطاقة الكامنة بين تهايؤات الكرسي لمفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان، أو مفروق-1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان. (أ) ما هو العامل الخاص الذي وجب على بترز تمييزه في المماكب المقرون-1،3؟ (ب) مستعملاً القيمة 0.9 كيلو حريرة حينما يكون ذلك ملائماً، ما هي القيمة التي يجب عليك نسبتها إلى المعامل المشار إليه في (أ)، إذا وصلت إلى فرق طاقي يساوي 5.4 كيلو حريرة للتهايؤات المقرونة-1،3؟ (ج) قاس نورمان ل. ألينجر من جامعة جورجيا فرق الطاقة الكامنة بين مقرون- ومفروق-1،3،1،5-رباعي متيل حلقي الهكسان فوجد أنه يساوي 3.7 كيلو حريرة/مول. أجري هذا القياس بسبب علاقته المباشرة بمسألة مقرون-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان. ما هي العلاقة بين هذا القياس وما ورد في (أ) و (ب)؟ هل دعم قياس ألينجر حساب بيترز؟

مسألة 8.13 تنبأ بالاستقرارات النسبية للمماكبات المقرونة والمفروقة لكل مما يلي: (أ) 1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان، (ب) 1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان، (ج) استناداً إلى القيمة 0.9 كيلو حريرة/مول من أجل كل تآثر متيل-هيدروجين 1،3-ثنائي المحوري أو كل تآثر (بوتان يسار)، وافترضاً أن كل مماكب فراغي يوجد بصورة استثنائية في تهايته الأكثر استقراراً، تنبأ بفرق الطاقة الحرة في كل زوجين من المماكبات الفراغية.

يتبع في التحليل التهايؤي لمشتقات حلقي الهكسان المحتوية على عدد من المتبادلات المختلفة الطرائق نفسها التي أتبع في ثنائي متيل حلقي الهكسان. يجب أن نتذكر أنه عند وجود زمرتين، فإن الزمرة الأكبر هي التي تفرض السلوك للتأثرات 1،3-ثنائية المحورية الكبيرة جداً التي تملكها زمرة ثالثي البوتيل (المسألة 2.13) إلى شغل الموضع الاستوائي. فإذا كانت المتبادلات الأخرى أصغر بصورة محسوسة، كما هي الحال عادة، من ثالثي البوتيل، فإن الجزئي يكون في الحقيقة في تهايو وحيد وهو التهايو الذي تأخذ فيه زمرة ثالثي البوتيل وضعاً استوائياً (انظر الفقرة 17.13). اقترح ساوول وينستن (من جامعة كاليفورنيا في لوس أنجلوس)، أن ثالثي البوتيل استعمل على نطاق واسع بوصفه زمرة مثبتة للتهايو تسمح بدراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية المرتبطة بالتبادل المحوري الصرف أو الاستوائي الصرف.

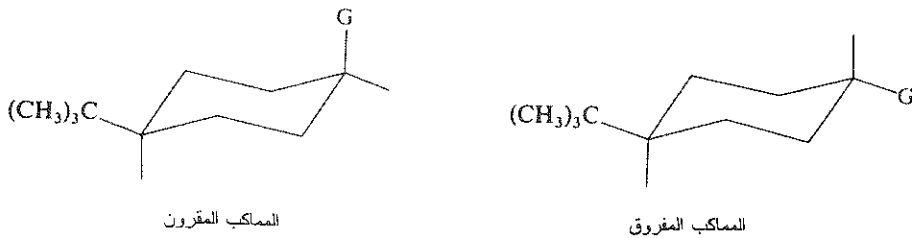
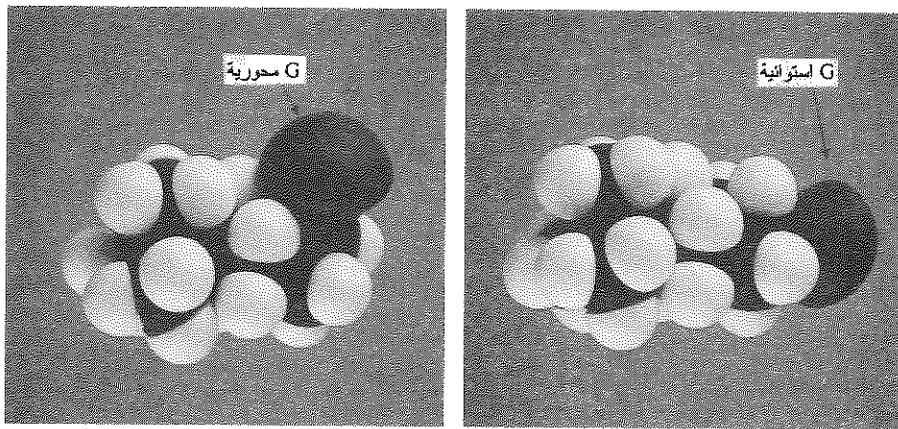
مسألة 9.13 استعمل الفروق الطاقية المعطاة في المسألة 2.13 لحساب قيم التآثرات المختلفة 1،3-ثنائية المحورية ألكيل-هيدروجين، ثم احسب منها الفرق الطاقي بين تهاؤي كل مما يلي:

(أ) مقرون-4-ثالثي بوتيل متيل حلقي الهكسان.

(ب) مفروق-4-ثالثي بوتيل متيل حلقي الهكسان.

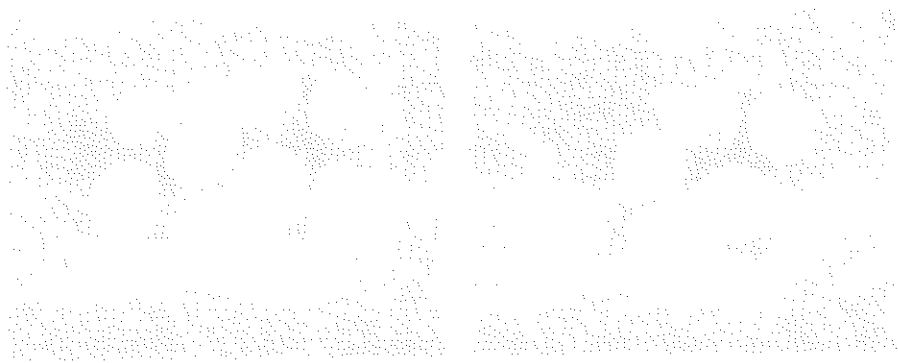
(ج) مفروق-3-مقرون-4-ثنائي متيل-ثالثي-بوتيل حلقي الهكسان.

والآن ماذا يمكن أن نقول بشأن الكيرالية المحتملة لـ 1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسانات؟ لنصنع نموذجاً لمفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان في التهاؤي ثنائي الاستوائي الأكثر استقراراً، ونموذجاً لخياله في المرآة، فنرى أنهما غير متطابقين، ولذلك فهما أنانتيوميران. نرى أيضاً أنهما غير قابلين للتحويل أحدهما إلى الآخر، ولذلك فهما مماكبان تشكليان.



الشكل 17.13 : مماكبات حلقي الهكسانات الفراغية الحاوية زمرة 4-ثالثي البوتيل في موقع مقرون أو مفروق بالنسبة للمتبادل G. تشغل الزمرة ثالثي البوتيل في كل مماكب فراغي موضعاً استوائياً. (قارن بين حجم زمرة ثالثي البوتيل مع البروم البني الذي هو ذرة كبيرة في نماذج الـ CPK). تثبت زمرة ثالثي البوتيل المتبادل G- استثنائياً إما في الموضع المحوري أو في الموضع الاستوائي، حيث يمارس تأثيراً إلكترونياً ضئيلاً في G-.

عندما نقر أحد تهاؤي الكرسي لتحويله إلى التهاؤي المعاكس، فهو لا يتحول إلى متخايله فحسب، بل يتحول إلى التهاؤي الثنائي المحوري). وهكذا يجب أن يتحلل مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان من حيث المبدأ إلى أنانتيوميرين (تشكليين) فعالين ضوئياً.



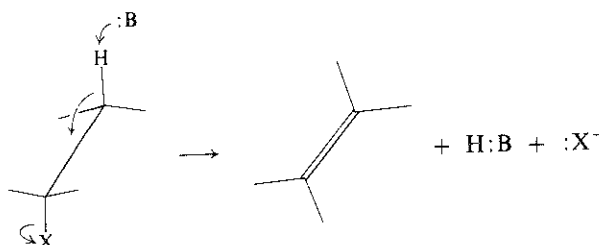


15.13 كيمياء الحذف الفراغية من المركبات الأليفاتية الحلقية

Stereochemistry of elimination from alicyclic compounds

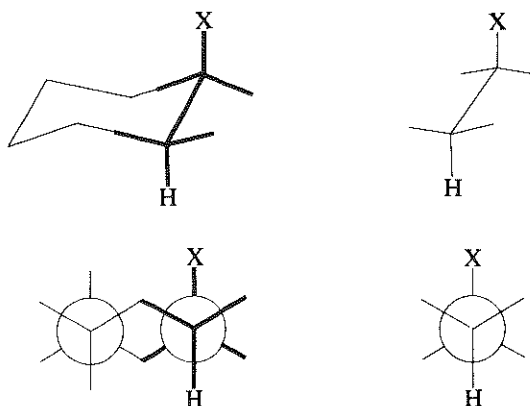
ركزنا الاهتمام حتى الآن على التماكب الفراغي في هذه المركبات الحلقية وعلى الاستقرار النسبي للمتماكبات والنهايات المختلفة. لنطبق الآن ما تعلمناه، ونرى كيف تستطيع الطبيعة الحلقية لهذه الجزيئات، أحياناً، أن تعين الطريقة التي تتفاعل بها. وهذا يعني أن نرى كيف تستطيع العوامل التي ناقشناها أن تؤثر في الاستقرار النسبية للحالات الانتقالية.

لدراسة مثال على ذلك نعود إلى الكيمياء الفراغية للحذف E2 (الفقرة 4.10) إن التفاعل الذي رأيناه هو انتقائي فراغياً ويتضمن تقليدياً التفاعل المضاد للحذف: ففي الحالة الانتقالية تكون ذرة الهيدروجين والذرة الراحلة واقعتين في علاقة التضاد *anti relationship* خلافاً لما نجده في الوضع اليسار أو المخسوف (الشكل 18.13).



الشكل 18.13 : تفاعل E2 في هاليدات الألكيل: الحذف المضاد. يكون الهيدروجين والذرة المغادرة -X في علاقة التضاد متباعدين عن بعضهما بأقصى ما يمكن.

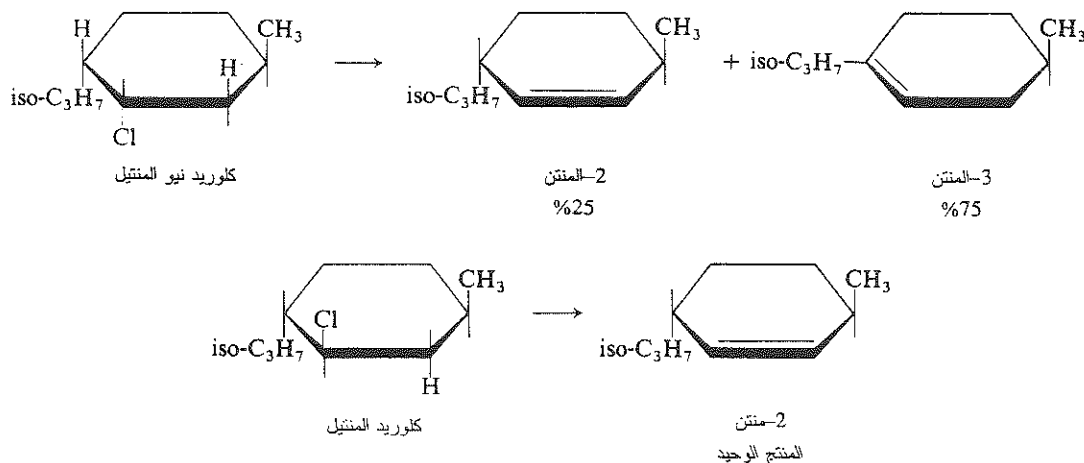
يمكن توضيح كيف يكون الحذف المضاد من هاليدات الألكيل بشكل أفضل بدراستنا للمركبات الحلقية. ففي حلقات حلقي الهكسان تستطيع المتبادلات-1،2 أخذ التهاوي المضاد عندما تشغل المواضع المحورية فقط، وهذا بدوره يكون ممكناً فقط عندما يكونان في وضع مفروق بعضهما بالنسبة لبعض (انظر الشكل 19.13).



الشكل 19.13 : إن المتبادلات مفروق-1،2 فقط هي التي تستطيع إظهار علاقة التضاد

ومثالاً على ذلك ندرس الحذف E2 الذي يحول كلوريد نيو المنتيل إلى مزيج من 75% 3-المنتن و 25% 2-المنتن. وهذا هو ما يمكننا توقعه تقريباً. فالمركب 3-المنتن الأكثر استقراراً بسبب كونه الأكثر استبدالاً يكون

المنتج المفضل. ولكن وفي تباين واضح، فإن الحذف E2 يحول المماكب الفراغي كلوريد المنتيل استثنائياً إلى 2-المنتن الأقل استقراراً.

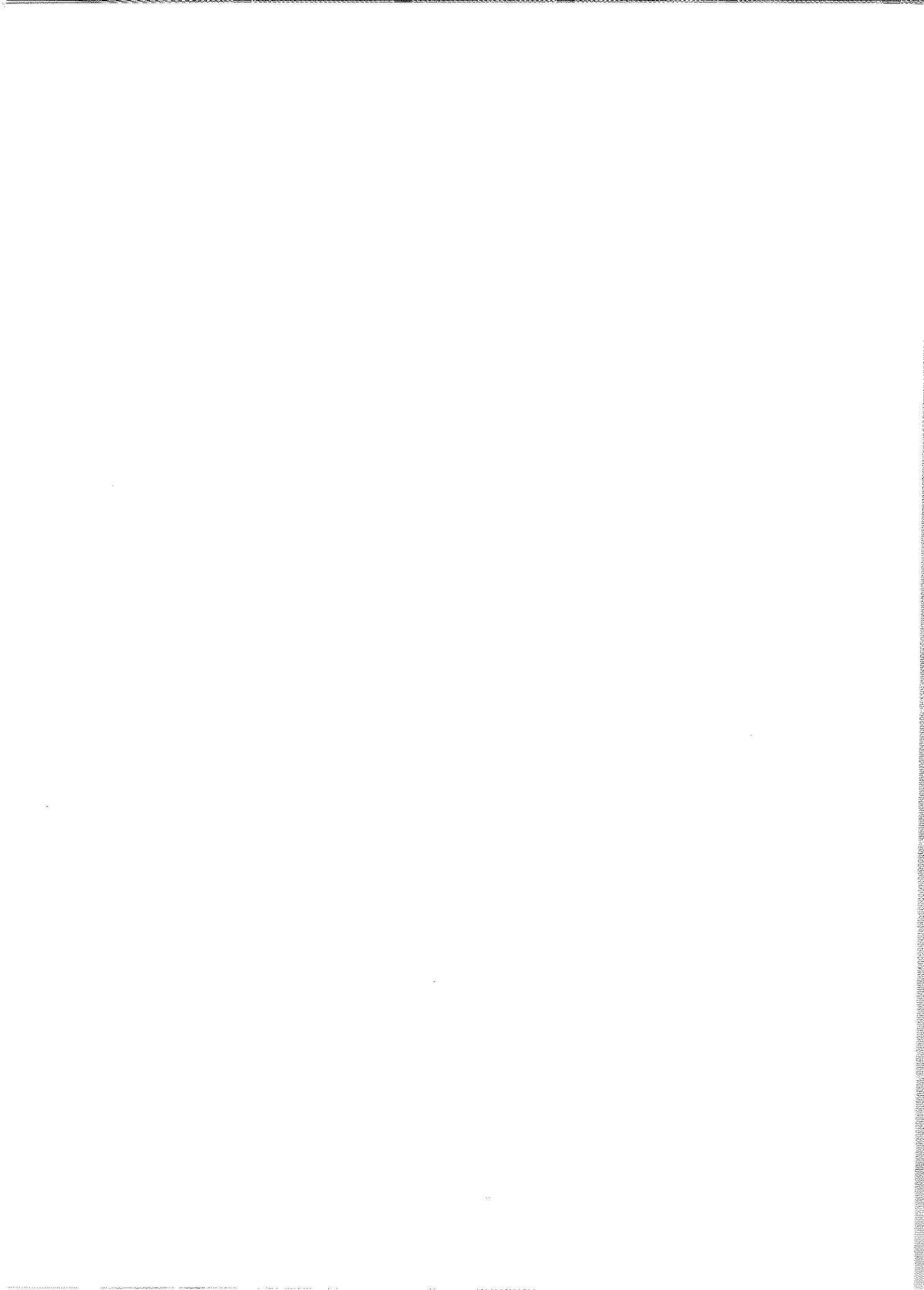


كيف يمكننا تعليل هذه الاختلافات في السلوك؟ ففي كلوريد نيو المنتيل يوجد هيدروجين على كل من جانبي الكلور يكون في موضع التضاد يمكنه أخذ تهاوي مضاف بالنسبة إلى الكلور. يمكن لأي من الهيدروجينين أن ينحذف، ويمكن تعيين نسبة المنتجات بالطريقة العادية، وهي دراسة الاستقرارات النسبية للألكينات المتكونة. من ناحية أخرى فإن هيدروجيناً واحداً فقط في كلوريد المنتيل يكون مفروقاً بالنسبة إلى الكلور، وهو الهيدروجين الوحيد الذي يخضع للحذف، على الرغم من أن ذلك يؤدي إلى الألكن الأقل استقراراً.

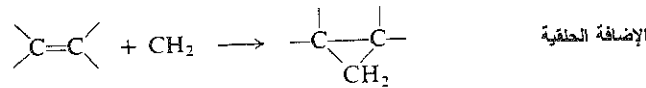
من الواضح أن تفاعلات E2 يمكن أن تجري وفق الحذف - المناضد syn-elimination حيث يكون الهيدروجين والزرمة المغادرة في الحالة الانتقالية في وضع محسوف أو يساري. على الرغم من أن الحذف - المناضد غير معروف في هاليدات الألكيل، إلا أنه يلاحظ غالباً في أملاح الأمونيوم الربعية (الفقرة 6.23)، وأحياناً في سلفونات الألكيل. اعتماداً على أسس الكترونية، تعد أكثر الحالات الانتقالية استقراراً تلك الحالات التي يكون فيها الهيدروجين والزرمة الراحلة في مستو محيطي periplanar (أي واقعة في المستوي نفسه)، مما يسمح بتراكب المدارات p في الرابطة المزدوجة المتشكلة جزئياً. يكون تفاعل التضاد من بين تفاعلي الحذف المستويين المحيطيين أسهل حدوثاً من المناضد في حين تكون الأمور الأخرى متكافئة. ولكن هناك عوامل مختلفة تؤثر في الكيمياء الفراغية بطريقة أو أخرى ومن هذه العوامل نذكر التأثيرات التهاوية ودرجة الصفة الكربانيونية؛ تتأثر الكيمياء الفراغية بقوة الأساس وكميته وحجم الزرمة المغادرة. تقدم المنظومات الحلقية حالات خاصة، فمن الصعب مثلاً أن تصبح المتبادلات 1،2-المقرونة في حلقي الهكسانات مستوية محيطية، في حين يكون ذلك متيسراً في حلقي البنتانات.

مسألة 13.13 يوجد مماكب واحد فقط من بين المماكبات 1،2،3،4،5،6-سداسي كلورو حلقي الهكسان يخضع لتفاعل نزع هالوجينات الهيدروجين بواسطة الأساس بصورة أبسطاً من المماكبات الأخرى. أي مماكب من المحتمل أن يكون غير فعال، ولماذا هو غير فعال؟

مسألة 14.13 لوحظ سلوك كلوريد المنتيل المدروس قبل قليل في تفاعله مع إيتوكسيد الصوديوم في الإيتانول. وعلى العكس عندما يسخن كلوريد المنتيل في الإيتانول في غياب الأساس فإنه يعطي كلاً من 3-المنتن (68%)

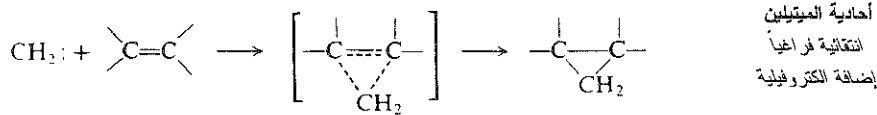


وهذا مثال على أهم تفاعل للميتيلين والكربينات الأخرى، وهو الإضافة المزدوجة كربون - كربون. وهذا النوع الخاص من الإضافة، الذي تتولد فيه الحلقة يدعى الإضافة الحلقية. توفر الإضافة الحلقية بأنماطها المختلفة (الفقرتان 8.27 و 9.28) أهم طريقة لتحضير الحلقات من مختلف الحجم.



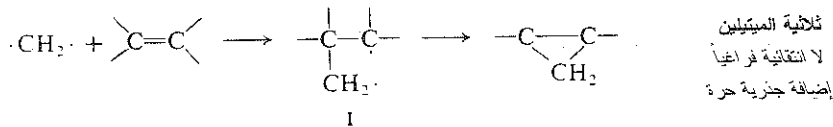
إن الصفة الأكثر إثارة في تفاعل إضافة الميتيلين هي أنه يحدث وفق نوعين مختلفين من الكيمياء الفراغية. فالتحلل الضوئي لديازو الميثان في مقرون-2-البوتن السائل، مثلاً، يعطي مقرون-1،2-ثنائي ميثيل حلقي البروبان فقط، وسائل مفروق-2-البوتن يعطي فقط مفروق-1،2-ثنائي ميثيل حلقي البروبان. والإضافة هنا انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً منسازدة *syn*. أما التحلل الضوئي لديازو الميثان في 2-البوتن الغازي - المقرون أو المفروق على حد سواء - يعطي كلا مقرون- ومفروق-1،2-ثنائي ميثيل حلقي البروبانات. والإضافة هنا ليست انتقائية فراغياً وليست نوعية فراغياً. هناك بعض الشك في أن التأثير التالي الذي أجراه ب. س. سكيل من جامعة بنسلفانيا، في خطوطه العريضة، هو التفاعل الصحيح.

إن أحادية الميتيلين هي التي تخضع للإضافة الانتقائية فراغياً. على الرغم من أن أحادية الميتيلين معتدلة فإنها فقيرة إلكترونياً وبالتالي فهي الكروفيلية؛ ومثل الالكتروفيلات الأخرى فإنها تجتذب الالكترونات لدى الرابطة المزدوجة كربون - كربون.



تشير الكيمياء الفراغية بقوة إلى الارتباط المتواقت لذرتي الكربون المرتبطتين. يتضمن التفاعل تراكم الغمامة الالكترونية π مع المدار *p* الفارغ للكربين، فتتدفق الكثافة الالكترونية إلى هذا المدار الفارغ، وتصبح ذرات كربون الألكن موجبة نسبياً في الحالة الانتقالية. تقوم المتبادلات المانحة لالكترونات في الألكن بتبديد هذه الشحنة الموجبة، فتؤدي إلى استقرار الحالة الانتقالية مسرعة التفاعل. يشبه النموذج التفاعلي للألكنات تماماً إضافة الهالوجينات، وهو تفاعل لاحظناه سابقاً، ويتضمن ارتباطاً متواقماً للالكتروفيل إلى كلا كربوني الألكن.

أما ثلاثية الميتيلين فتقوم بإضافة غير انتقائية فراغياً *non-stereoselective*. وتعد ثلاثية الميتيلين جذراً ثنائياً يتضمن آلية جذرية حرة ثنائية الخطوة، وفعالاً تلي الإضافة خطوة الاتحاد.



يبقى الجذر الثنائي المتوسط I فترة لحدوث الدوران حول الرابطة المركزية كربون - كربون، مما يؤدي إلى تشكل كلا المنتجين المقرون والمفروق (مسألة: تأكد مستعملاً التقريب الوارد في الفقرة 3.10 أن الأمر هو كذلك).

يقوم الميتيلين، إلى جانب الإضافة، بتفاعل ينسب إلى صنف مميز من التفاعلات يدعى الحشر *insertion*:



الحشر

يستطيع الميثيلين أن يحشر نفسه في كل رابطة كربون - هيدروجين في غالبية الأنواع المختلفة من الجزيئات. ولن تتمكن هنا أن نهدر وقتاً أطول للتحدث بإسهاب عن هذا التفاعل المتميز، ما عدا أنه عندما يكون تفاعل الإضافة هو المرغوب به، فإن تفاعل الحشر يصبح مزعجاً.

مسألة 16.13 إن تفاعل إضافة الميثيلين إلى 2-البوتينات في الطور الغازي وباستعمال تركيز منخفض من الألكن، وبوجود غاز حامل، وهو التفاعل الذي درسناه، ليس انتقائياً فراغياً. إلا أنه إذا وجد في المنطومة قليل من الأكسجين، فإن الإضافة تصبح بصورة كلية تقريباً انتقائية فراغياً (مناضدة *syn*). يبين بالتفصيل دور الأكسجين (انظر الفقرة 14.2).

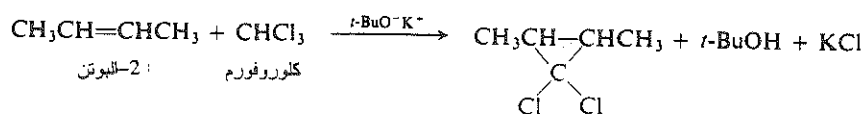
17.13 إضافة الكربينات المستبدلة. الحذف-1،1

Addition of substituted carbenes. 1,1-Elimination

يستعمل تفاعل إضافة الكربينات إلى الألكينات، بصورة رئيسة، في تحضير حلقي البروبانات. ولهذا الغرض نادراً ما يستعمل الميثيلين نفسه، بل تستعمل كربينات مستبدلة متنوعة، تحضر غالباً بطرائق مختلفة تماماً عن التفاعلات الكيميائية الموصوفة في الفقرة السابقة.

يمكن توضيح الطريقة العامة في تحضير حلقي البروبانات بتفاعل 2-البوتن مع الكلوروفورم بوجود ثالثي-بوتوكسيد

البوتاسيوم:

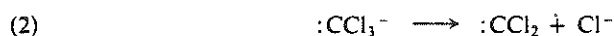
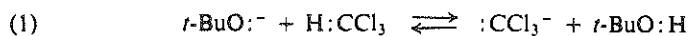


2-البوتن : كلوروفورم

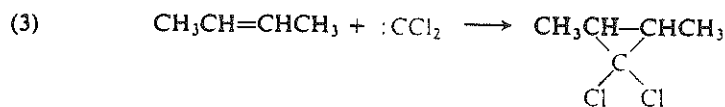
3،3-ثنائي كلورو-2،1-ثنائي ميثيل حلقي البروبان

يمكن إرجاع ثنائي كلورو حلقي البروبانات المحضرة إلى هيدروكربونات (الفقرة 7.5)، أو حلمتها إلى كيتونات، الأمر الذي يعد نقطة البداية في العديد من الاصطناعات (الفصل 18).

وفيما يلي تفاعل آخر يتضمن مشاركة مركب كربون ثنائي التكافؤ كمشترك من الميثيلين وهو ثنائي كلورو الكربين CCl_2 . يتولد هذا الأخير على خطوتين تحترضان بهجوم أساس قوي مثل أيون ثالثي-بوتوكسيد على الكلوروفورم، يلي ذلك انضمام CCl_2 إلى الألكن.



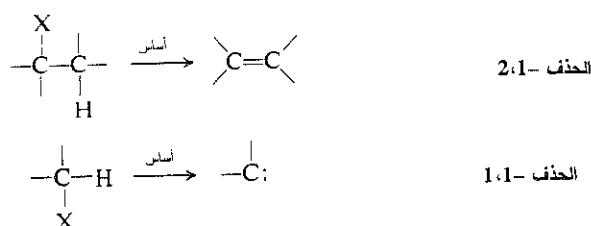
ثنائي كلورو الكربين



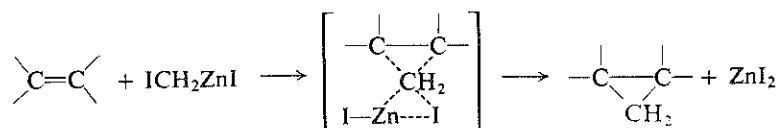
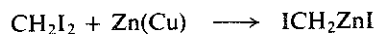
يعتقد أنه بسبب وجود ذرات هالوجين، فإن الهيئة الأحادية بالكربوناتهما المتزاوجة تكون الهيئة الأكثر استقراراً لثنائي كلورو الكربين وهي الوحيدة التي تنضم إلى الرابطة المزدوجة. (يعتقد أن الاستقرار بفعل ذرات الهالوجين هو السبب في عدم خضوع ثنائي هالو الكربينات، بصورة عامة، إلى تفاعل الحشر المميز لأحادية الميثيلين غير المستبدلة). تكون إضافة ثنائي كلورو الكربينات انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً ومناضدة، مثلها في ذلك مثل أحادية الميثيلين.

مسألة 17.13 (أ) تعطي إضافة CCl_2 : إلى حلقي البنتن مركباً وحيداً. ما هو؟ (ب) تعطي إضافة CBrCl : إلى حلقي البنتن مزيجاً من مماكبات فراغية. هل تستطيع في ضوء (أ) تفسير ذلك؟ ما هي المماكبات المحتملة؟ (استعمل النماذج).

يصادفنا في تفاعلات نزع هالوجين الهيدروجين من هاليدات الألكيل (الفقرة 13.8) تفاعل يحدث فيه حذف أيون الهيدروجين H - وأيون الهاليد X - من ذرتي كربون متجاورتين في الجزيء بفعل الأساس. ويطلق على هذه العملية اسم الحذف-1،2 (أو الحذف- β)؛ وعند توليد الكربين المدروس أعلاه يحدث حذف H - و X - من الكربون نفسه وتدعى هذه العملية الحذف-1،1 (أو الحذف- α). (سنرى لاحقاً في الفقرة 13.24 بعضاً من الدليل على آلية الحذف-1،1 الواردة أعلاه).



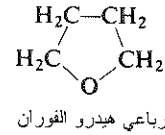
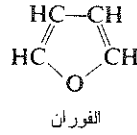
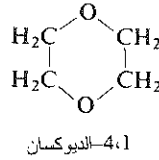
توجد طرائق عديدة لتوليد ما يبدو أنه كربينات. ولكن يبدو واضحاً في بعض الحالات أنه لا يوجد، فعلاً، كربين حر بصفته مركباً متوسطاً، وبدلاً من ذلك، يقوم كاشف شبيه الكربين carbenoid بنقل وحدة الكربين مباشرة إلى الرابطة المزدوجة. فمثلاً في التفاعل المفيد للغاية وهو تفاعل سيمونز-سميث (هـ. ي. سيمونز و ر. د. سميث من شركة دوبون) يكون شبيه الكربين مركب زنك عضوي يقدم الميثيلين بصورة انتقائية فراغياً إلى الرابطة المزدوجة (دون مزاحمة من تفاعل الحشر).



مسألة 18.13 (أ) لماذا لا يقوم CHCl_3 بالحذف- β بفعل الأساس؟ (ب) ما هو العامل الذي تتوقعه لجعل الحذف- α من CHCl_3 أسهل من CH_3Cl ؟

18.13 الإيترات الحلقية Cyclic ethers

تشبه معظم الإيترات الحلقية في تحضيرها وخواصها الإيترات التي درسناها سابقاً، فكيمياء الرابطة الإيترية هي، بصورة جوهرية، نفسها سواء كانت الرابطة جزءاً من سلسلة مفتوحة أم جزءاً من حلقة أليفاتية.



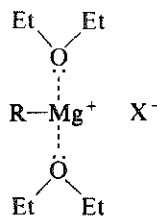
مسألة 19.13 يحضر 4،1-الديوكسان صناعياً بنزع الماء من الكحول بغية استعماله مذيباً ذواباً في الماء. ما هو الكحول المستعمل؟

مسألة 20.13 يمكن تحضير إيتر الفوران الحلقي غير المشبع من مادة تعزل من قشور الشوفان وأكواز الذرة. وأحد استعمالاتها المهمة تتضمن تحولها إلى (أ) رباعي هيدرو الفوران (ب) 4،1-ثنائي كلورو البوتان. بين مستعملاً معرفتك في كيمياء الألكانات والإيترات كيف يمكن تحقيق هذه التحولات؟

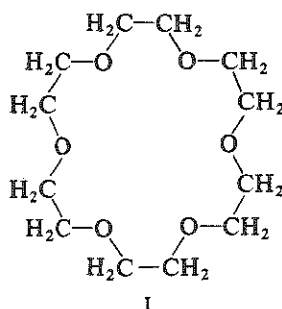
الحلقات الحاوية أكثر من نوع من الذرات تعد حلقات غير متجانسة (heterocyclic hetero) تعني باليونانية مختلف). وبما أن الأكسجين ثنائي التكافؤ يملك زوايا ربط لا تختلف كثيراً عن تلك التي يملكها الكربون، فإن الإيترات الحلقية يمكن أن توجد في النهايات نفسها التي تصادف في حلقات حلقي الألكانات التي ناقشناها سابقاً، حيث يمكن أن تكون مجهددة إذا كانت الحلقات صغيرة. يوجد نوعان خاصان من الإيترات الحلقية يستحقان اهتماماً خاصاً بسبب خواصهما غير العادية وهما الإيترات التاجية (الفقرة 19.13) والإيوكسيدات (الفقرات 20.13 - 24.13).

19.13 الإيترات التاجية. العلاقة مضيف - ضيف Crown ethers. Host-guest relationship

رأينا أن الإيترات لا يمكنها أن تقدم بروتوناً حمضياً لربط الهيدروجين، فهي تعد مذيبات لابروتونية، غير أن الأفراد البسيطة، على الأقل، ليست قطبية جيدة، وهي غير ذوابة في الماء. فثنائي إيتل الإيتري يستعمل على نطاق واسع في استخلاص المواد العضوية من المحلول المائي، مخلطاً وراءه في الطبقة المائية المركبات الأيونية. لكن الأكسجين في الإيترات يحمل إلكترونات غير مشترك بها، وتستطيع الإيترات بوساطة هذه الأزواج الإلكترونية تذويب solvate الكاتيونات (الفقرة 4.7). يُستعمل ثنائي إيتل الإيتري ورباعي هيدرو الفوران، مثلاً، بمثابة مذيبات تحضر بها عادة كواشف غرينيار (الفقرة 16.3). فهي قادرة على حل هذه الكواشف المهمة لأنها تذوب كاتيون المغنيزيوم RMg^+ بقوة.



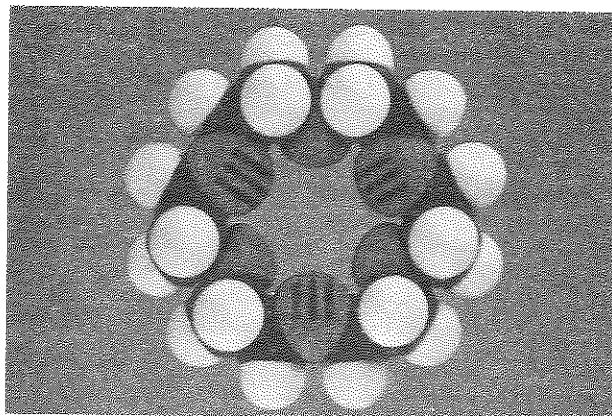
أما الإيترات التاجية فهي إيترات حلقيّة تحوي أربعاً أو خمساً أو ستاً أو أكثر من ذرات الأكسجين. ليكن مثالنا عن ذلك الإيترات التاجي I، الذي يعد واحداً من الحفازات الأكثر فعالية والأوسع استعمالاً. ويدعى 18-تاج-6، وتشير التسمية إلى وجود 18 ذرة في الحلقة منها 6 ذرات من الأكسجين. وكما هو متوقع بالنسبة لحلقة من هذا الحجم، فإنها تكون متجعدة. وقد أطلق اسم «التاج» على أول فرد منها، لأن مكتشفه تشارلز ج. بيدرسن (E. I. Du Pont de Nemours) قال: «إن نموذجه الحزبي يشبه تاجاً تستطيع الكاتيونات فيه أن تصبح متوجهة أو متزوعة التاج دون أن يحدث تلف فيزيائي لأي منهما...».



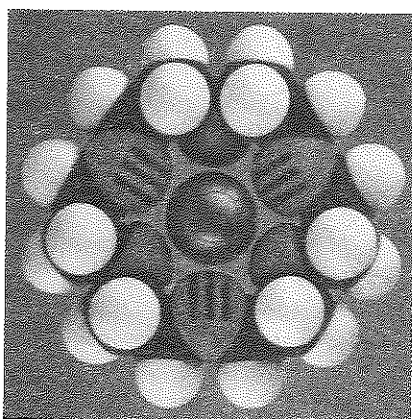
وهذا يقودنا إلى وظيفة هذه الإيترات التاجية. فهي حفازات هائلة القوة في انتقال الطور، وتستعمل في انتقال المركبات الأيونية إلى طور عضوي إما من وسط مائي، أو من البلورات الصلبة، وهو الأكثر شيوعاً. وخلافاً للأيونات الربعية التي درسناها (الفقرة 7.7) فإن الإيترات التاجية جزئيات معتدلة ومع ذلك تقوم بالوظيفة نفسها والآن كيف تعمل هذه الإيترات؟

لنتفحص بنية المركب 18-تاج-6 (الشكل 21.13) المنبسطة، والحزبي يشبه الفطيرة وله تحوير في وسطه. إذا نظرنا إلى داخل التحوير نواجه ذرات الأكسجين، أما إذا نظرنا من الخارج فنواجه اثنتي عشرة زمرة CH_2 وهكذا يكون الوسط من الداخل محباً للماء hydrophilic أما من الخارج فيكون محباً للدهون lipophilic. ويبلغ قطر التحوير 2.7 Å.

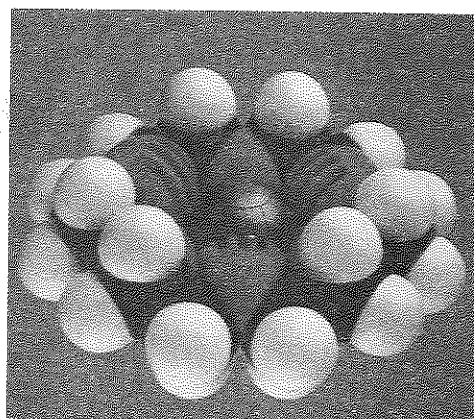
لنضف الآن إلى الإيترات التاجي أيون البوتاسيوم K^+ . يبلغ قطر هذا الأخير 2.66 Å، وهو يوافق تماماً تحوير الإيترات التاجي، حيث يثبت فيه بوساطة الأزواج الالكترونية غير المشترك بها الموجودة على ذرات الأكسجين الست. وبسبب التوافق الكبير بين قطري التحوير وأيون البوتاسيوم، وبسبب وجود ستة أكسجينات، فإن أيون البوتاسيوم يرتبط بإحكام. إن الإيترات التاجي ليس مذيباً ولكنه يمسك بـ K^+ بالقوة نفسها التي يستعملها المذيب، وتكون القوى هنا أشد. يصنع K^+ والإيترات التاجي معاً كاتيوناً جديداً. وهذا الكاتيون الجديد يشبه كثيراً الأيون الرباعي quat ion، ما عدا أن ارتباطهما معاً يكون بفعل الروابط أيون-ثنائي قطب بدلاً من الروابط التشاركية. وبصورة مشابهة للأيون الرباعي quat ion فهو محب للدهون lipophilic من الخارج، وله شحنة موجبة مدفونة داخل الحزبي. إن ألفته للدهون تجعله قابلاً للذوبان في المذيبات العضوية منخفضة القطبية. وعندما يدخل في مثل هذه المذيبات، يسطح مع أيوناً، يكون محجوباً عن الشحنة الموجبة على K^+ بالإيترات التاجي الضخم الحجم، ويشكل معه بهذه الطريقة أزواجاً أيونية متقلقلة loose فقط ويكون ذا تفاعلية عالية.



(أ)



(ب)



(ج)

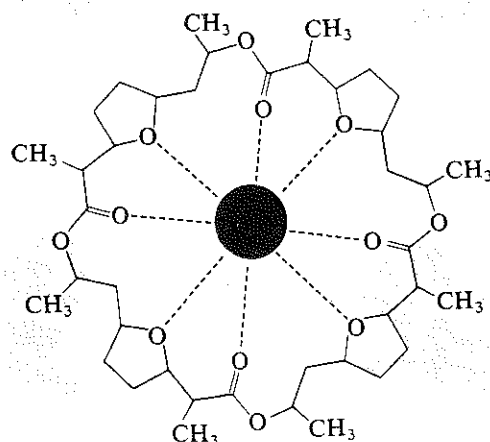
الشكل 21.13 : العلاقة مضيف - ضيف: إيتر تاجي-كاتيون. (أ) 18-تاج-6 المنبسط. التجويف مبطن بالأكسجينات، وله قطر يساوي 2.7 \AA . (ب) و (ج) 18-تاج-6 يربط أيون البوتاسيوم إلى الأكسجينات بروابط أيونية-ثنائي قطبية. يبلغ قطر K^+ 2.66 \AA . يوجد خارج الإيتر التاجي الكربون والهيدروجين، ويكون الوسط بالتالي محباً للدهون.

توجد تشكيلة واسعة من الإيترات التاجية مختلفة الأشكال والحجوم. وقد درست قدرتها على ربط الكاتيونات دراسة موسعة. يمكن أن يكون التجويف أكبر من الكاتيون ومع ذلك يربطه إليه، فكاتيون الصوديوم Na^+ ، مثلاً، أصغر من K^+ ولكنه يبقى مرتبطاً إلى 18-تاج-6، ولكن ارتباطه يكون أقل قوة من ارتباط K^+ . (أفضل حجم للتجويف بالنسبة للصوديوم هو تجويف الإيتر التاجي 15-تاج-5). ويمكن أن يكون التجويف أصغر من الكاتيون؛ وفي هذه الحالة يستقر الكاتيون ببساطة على أحد وجهي الإيتر التاجي.

ما نراه هنا هو مثال على العلاقة مضيف - ضيف. فالإيتر التاجي هو المضيف، أما الكاتيون فهو الضيف. ولهذا النوع من العلاقات أهمية كبيرة بالنسبة للكيميائي العضوي، فهو مجال واسع للبحث، فيمكن لأغراض عملية تصميم كواشف جديدة أفضل، ويمكن لغايات نظرية أن نفهم بصورة أفضل مجالاً واسعاً من التأثيرات، وخاصة الحالات المتميزة، التي تنضوي تحت العلاقة مضيف - ضيف ومنها العلاقة بين الأنزيم والركيزة.

لننظر في مثال عن العلاقة مضيف - ضيف، يتضمن ضيوفاً ليست من صنع الكيميائيين العضويين، بل من صنع عضويات مجهرية. ولكي تقوم منظومات أنزيمية متنوعة بدورها، بصورة مناسبة، يجب على الخلايا الاحتفاظ بتراكيز

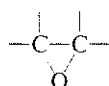
معيّنة من كاتيونات مثل K^+ و Na^+ . واحتفاظ كهذا يمكن تحقيقه، بصورة عادية، بمرور ببطيء للأيونات اللاعضوية المميّهة عبر اللب المحب للدهون في الأغشية الخلوية (الفقرة 9.33). يوجد عدد كبير من المضادات الحيوية (الغراميسيدين والفالينوميسين والنوناكتين مثلاً) تقلب هذا التوازن الأيوني، وفي وجودها تهرب الكاتيونات سريعاً عبر الغشاء، وعلى المنظومة الأنزيمية أن توسع طاقتها لإجبارها على العودة. ويبدو واضحاً أن هذه المضادات الحيوية تمارس تأثيرها بنقل الكاتيونات عبر الغشاء. وهي مثل الإيترات التاجية تحيط بالكاتيون وتمسك به بواسطة روابط أيونية-ثنائي قطبية، ثم يمر الإيتر التاجي بسهولة عبر الغشاء بعد انقلاب أجزائه المحبة للدهون خارجاً واختباء الكاتيون داخله. انظر مثلاً على ذلك النوناكتين في الشكل 22.13.



الشكل 22.13 : العلاقة مضيف - ضيف: المضاد الحيوي النوناكتين يمسك الأيون K^+ . يرتبط الكاتيون إلى الأكسجينات المنقلبة داخل روابط أيونية-ثنائي قطبية. الأجزاء المحبة للدهون في النوناكتين تنقلب خارجاً.

20.13 الإيبوكسيدات. البنية والتحضير Epoxides. Structure and preparation

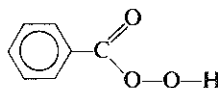
الإيبوكسيدات مركبات تحوي حلقة ثلاثية.



حلقة إيبوكسيدية
(حلقة الأوكسيران)

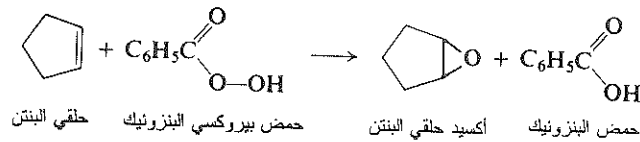
وهي إيترات، ولكن حلقتها الثلاثية تكسبها خواصاً غير عادية، وهذه الخواص تجعل منها صنفاً من المركبات مهماً للغاية.

تحضر الإيبوكسيدات عموماً بأكسدة الألكينات بمركبات فوق أكسيدية مثل حمض بيروكسي البنزويك:



حمض بيروكسي البنزويك

إذا ترك محلول بيروكسيد الحمض والمركب غير المشبع، الذي لا يشترط فيه أن يكون ألكناً بسيطاً، في الإيتر أو الكلوروفورم فإنهما يتفاعلا ويعطيان حمض البنزويك والإيبوكسيد، وفيما يلي مثال عن ذلك:



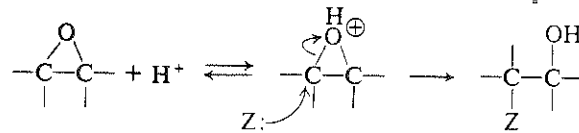
مسألة 21.13 تعطي معالجة كلورهايدين الإثيل مع محلول مائي مركز من هيدروكسيد الصوديوم أكسيد الإيثيلين. (أ) بين جميع خطوات الآلية (أو الآليات) المحتملة في هذا التحول. ما هو الاصطناع الذي يحتاج إلى هذه الإجراءات؟ (ب) بين مستعملاً هذه الطريقة جميع خطوات اصطناع أكسيد البروبيلين من الكحول إيزو البروبيلي.

21.13 تفاعلات الإيبوكسيدات Reactions of epoxides

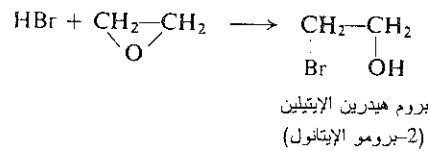
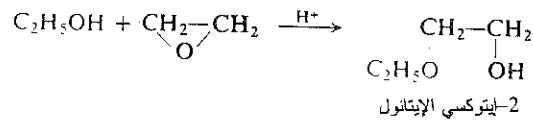
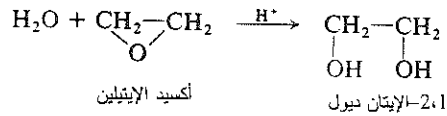
يعود السبب في أهمية الإيبوكسيدات إلى سهولة فتح حلقتها الثلاثية عالية الإجهاد. وهي تخضع لتفاعلات التحفيز الحمضي بسهولة كبيرة للغاية، وهي خلافاً للإيتيرات العادية يمكن أن تشطر بفعل الأسس. وفيما يلي بعض تفاعلاتها المهمة.

تفاعلات الإيبوكسيدات

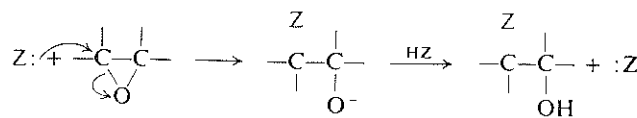
1. التشطر المحفز بحمض. نوقش في الفقرة 22.13.



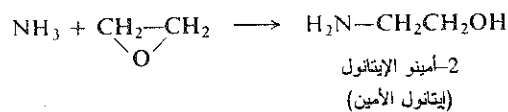
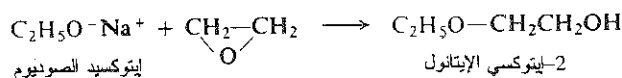
أمثلة:



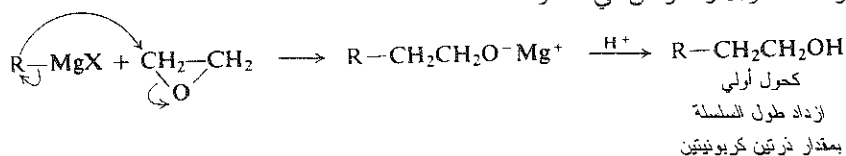
2. التشطر المحفز بأساس. نوقش في الفقرة 23.13.



أمثلة:



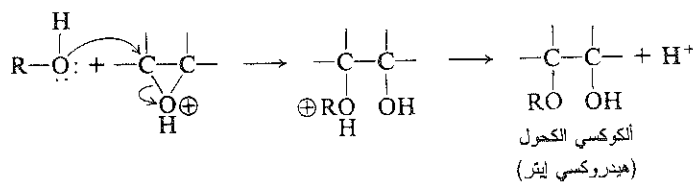
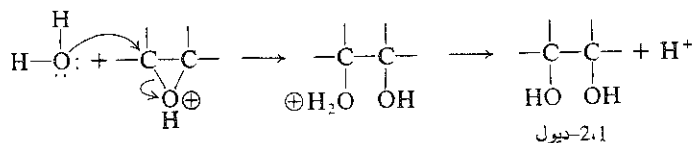
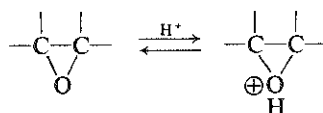
3. التفاعل مع كواشف غرينيار. نوقش في الفقرة 15.18.



22.13 تشطر الإيبوكسيدات المحفز بحمض. التفاعل المضاد للهيدركسلة

Acid-catalyzed cleavage of epoxides. *anti*-Hydroxylation

يتبرتن الإيبوكسيد بصورة مشابهة للإيترات؛ والإيبوكسيد المبرتن يمكنه الخضوع إلى أي من الكواشف النوكليوفيلية. هناك سمة مهمة لتفاعلات الإيبوكسيدات هي تشكيل مركبات تحوي زميرتين وظيفيتين. وهكذا يعطي تفاعلها مع الماء 1،2-الديولات، أما تفاعلها مع كحول ما فإنه يعطي مركباً هو إيترو وكحول في الوقت نفسه:



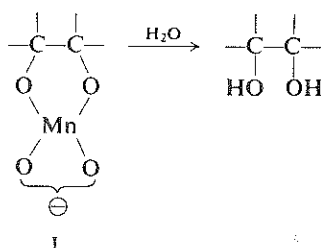
مسألة 22.13 المركبات التالية متوافرة تجارياً لاستعمالها مذيبات تذوب في الماء. كيف يمكن تحضير كل منها؟

- | | |
|------------------------|--|
| الكاربيتول | (أ) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ |
| فنيل الكاربيتول | (ب) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ |
| ثنائي إيتيلين الغليكول | (ج) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ |
| ثلاثي إيتيلين الغليكول | (د) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ |

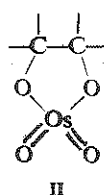
مسألة 23.13 بين بالتفصيل (بما في ذلك البنى والحالات الانتقالية) خطوات حلمهة أكسيد الإيتيلين المحفزة بحمض وفق الآلية S_N1 والآلية S_N2 .

تعد عملية الإيبوأكسدة epoxidation ثنائية المرحلة المتبوعة بالحلمهة انتقائية فراغياً وتعطي 1،2-ديولات موافقة للإضافة المضادة إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون. لوحظت الكيمياء الفراغية نفسها تماماً عند هدر كسلة الألكينات بحمض بيروكسي الفورميك (المسألة 1.10)، ولسبب وجيه يتشكل الإيبوكسيد أيضاً، ولكنه سرعان ما يتشطر في وسط حمضي وهو حمض الفورميك. وتفسير ذلك هو نفسه تماماً الذي أعطي لتعليل الإضافة المضادة *anti-addition* للهالوجينات (الفقرة 3.10). لقد استخدمت الإيبوكسيدات وحلمهتها بوصفها نموذجاً اقترحت على أساسه آلية تشكيل أيون الهالونيوم.

تعطي الهدر كسلة بالبرمنغنات إضافة مناضدة *syn-addition* (المسألة 1.10). ولتعليل هذه الكيمياء الفراغية فقد اقترح تشكيل مركبات متوسطة مثل I:



تعطي حلمهة مركب متوسط كهذا مقرون الديول. وقد دُعُمت هذه الآلية باستخدام رباعي أكسيد الأوسميوم OsO_4 ، الذي يعطي أيضاً ديولاً مقروناً يشكل في الحقيقة مركبات متوسطة مستقرة لها البنية II.

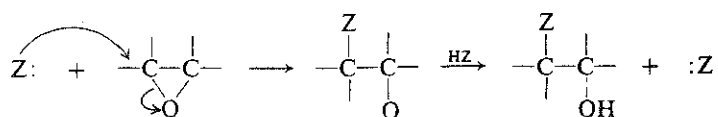


وهكذا فإن طريقتي الهدر كسلة بوساطة بيروكسيدات الحموض وبالبرمنغنات تختلفان في كيميائهما الفراغية لأنهما تختلفان في الآلية.

مسألة 24.13 بين مستعملاً كلا النماذج والترسيمات من النوع الوارد في الفقرة 3.10 جميع خطوات تشكيل وحلمهة إيبوكسيدات المركبات التالية: (أ) حلقي البنتن؛ (ب) مقرون-2-البوتن؛ (ج) مفروق-2-البوتن؛ (د) مقرون-2-البنتن؛ (هـ) مفروق-2-البنتن. (و) أي من المنتجات المتشكلة أعلاه يمكن أن يكون فعالاً ضوئياً؟

23.13 تشطر الإيبوكسيدات المحفز بأساس Base-catalyzed cleavage of epoxides

تشطر الإيبوكسيدات خلافاً للإثيرات العادية في شروط قلبية. وهنا يخضع الإيبوكسيد نفسه وليس الإيبوكسيد المبرتن للهجوم النوكليوفيلي:



تعوض التفاعلية المنخفضة للإيبوكسيد غير المبرتن بالكواشف النوكليوفيلية الأكثر قوة، والأكثر أساسية والتي تكون منسجمة مع المحلول القلوي ومنها الألكوكسيدات والفينوكسيدات والأمونيا، إلخ... إن الإيبوكسيدات مثل هاليدات الألكيل والسلفونات ومركبات الكربونيل تعد مصدراً مهماً للكربون الالكتروفيلي، الذي يكون حساساً تجاه هجوم تشكيلة واسعة من النوكليوفيلات. (الإيبوكسيدات المتولدة من هيدروكربونات مسرطنة تتعرض حتى لهجوم الجزء النوكليوفيلي من المادة المورثة DNA ولذلك فهي تحرض التبدل والأورام).

مسألة 25.13 اكتب معادلات تفاعل أكسيد الإيتيلين مع: (أ) الميثانول بوجود كمية قليلة من H_2SO_4 ؛ (ب) الميثانول بوجود قليل من $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ؛ (ج) ميثيل الأمين CH_3NH_2 .

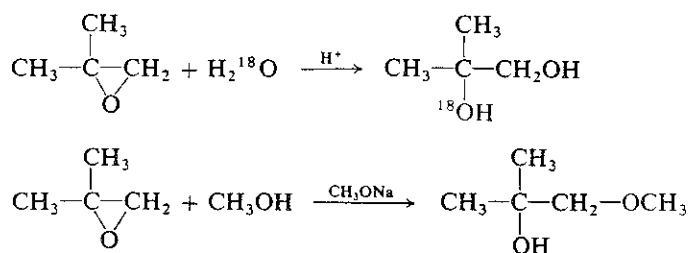
مسألة 26.13 بولي (أو كسي بروبيلين) غليكولات:



الذي يستعمل في صناعة المطاط الرغوي بولي اليوريتان، يتشكل بفعل أساس (مثل أيون الهيدروكسيد) في أكسيد البروبيلين بوجود 1،2-البروبان ديول بوصفه مبادراً. اكتب جميع الخطوات التي تتضمنها الآلية المحتملة لتشكله.

24.13 توجيه التشطر في الإيبوكسيدات Orientation of cleavage in epoxides

توجد ذرتا كربون في الحلقة الإيبوكسيدية، ويمكن لأي منهما، من حيث المبدأ، التعرض للهجوم الالكتروفيلي. وفي الإيبوكسيد المتناظر مثل أكسيد الإيتيلين تكون ذرتا الكربون متكافئتين، ويحدث الهجوم عشوائياً على أي منهما. أما في الإيبوكسيد غير المتناظر، فإن ذرتي الكربون غير متكافئتين، ويتوقف المنتج الذي نحصل عليه على أي الذرتين هي التي تتعرض للهجوم بصورة مفضلة. ما هو توجيه تشطر الإيبوكسيدات وكيف يمكن تعليل ذلك؟ تعتمد النقطة المفضلة للهجوم، بصورة رئيسة، على ما إذا كان التفاعل محفزاً بالحمض أم بالأساس. لندرس مثلاً تفاعلي أكسيد الإيزو بوتيلين التاليين:

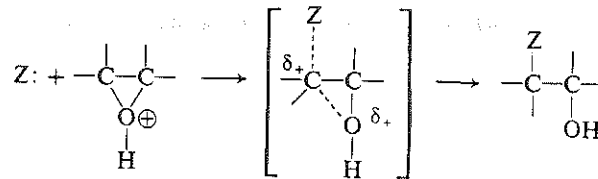


يهاجم النوكليوفيل عموماً الكربون الأكثر استبدالاً في التشطر المحفز بالحمض، والكربون الأقل استبدالاً في التشطر المحفز بالأساس.

يقودنا تصورنا الأولي إلى الاعتقاد بوجود آليتين مختلفتين S_N1 و S_N2 ، إلا أن هناك برهاناً يشير بوضوح إلى أن الآليتين كليهما من النوع S_N2 ، فتشطر الرابطة كربون - أكسجين وهجوم الالكترولوفيل يحدثان في خطوة وحيدة. (لا يوجد برهان كيميائي فراغي فقط وهو الانقلاب الكامل، بل إن هناك براهين أخرى لن نتعرض لها هنا). كيف يمكننا بعد هذا أن نعلل الاختلاف في التوجيه، وبخاصة في الهجوم وفق S_N2 على الموضع الأكثر إعاقة في التشطر المحفز بالحمض؟

في الحالة الانتقالية في معظم التفاعلات S_N2 يجري كسر الرابطة وتكوينها إلى المدى نفسه تقريباً، وتصبح شحنة الكربون موجبة كانت أم سالبة غير قابلة للتقدير (غير محسوسة)، والنتيجة أن العوامل الفراغية، وليس الالكترونية، هي التي تعين، بصورة رئيسة، التفاعلية. ولكن في تشطر الإيوكسيد المحفز بالحمض، تكون الرابطة كربون - أكسجين ضعيفة أصلاً بسبب الإجهاد الزاوي في الحلقة الثلاثية، ثم تضعف لاحقاً بسبب البرتنة، حيث أن الزمرة المغادرة وهي الهيدروكسيل الكحولي الضعيفة الأساسية تكون جيدة جداً. أما النوكليوفيل، فمن ناحية أخرى، فهو فقير (مثل الماء أو الكحول). وفي الحالة الانتقالية يسبق كسر الرابطة تشكيلها، الأمر الذي يكسب الكربون شحنة موجبة محسوسة.

التشطر S_N2 المحفز بالحمض

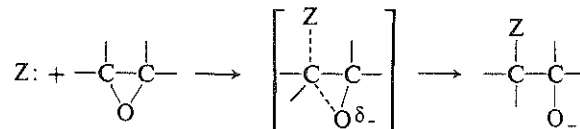


كسر الرابطة يسبق تشكيلها:
شحنة موجبة على الكاربون

وبما أن الزمرة المغادرة والنوكليوفيل بعيدان فإن التزاحم يكون مهملاً نسبياً. ويتعين استقرار الحالة الانتقالية، بصورة رئيسة، بالعوامل الالكترونية وليس الفراغية، ويتميز التفاعل بطابع S_N1 بصورة محسوسة. أي أن الهجوم يحدث عند الكربون الذي يوطن الشحنة الموجبة اكتساباً أفضل.

أما في التشطر المحفز بالأساس فتكون الزمرة المغادرة، ونعني بها أكسجين الألكوكسيد ذات الأساسية القوية، هي الأفقر، ويكون النوكليوفيل جيداً (مثل الهيدروكسيل أو الألكوكسيد). يكون كسر الرابطة وتشكيلها متوازناً تقريباً، أما التفاعلية فتتحكم بها بالطريقة العادية المألوفة، العوامل الفراغية. أي أن الهجوم يحدث عند الكربون الأقل إعاقة فراغياً.

التشطر S_N2 المحفز بالأساس



يتوازن تشكل الرابطة مع كسرها:
لا توجد شحنة معينة على الكاربون

مسألة 27.13 تنبأ بالمنتج الرئيس في كل من التفاعلات الآتية:

(أ) أكسيد البروبيلين + الأمونيا (ب) أكسيد ثلاثي ميثيل الإيثيلين + HCl

هناك نقطة أخرى سنتحدث عنها. تعاملنا سابقاً مع إضافة ثنائية الخطوة لكواشف غير متناظرة، تكون الخطوة الأولى فيها هجوماً يقوم به الهالوجين الموجب مشكلاً الهالوهيدرينات (الفقرة 14.9)، تعاملنا كذلك مع الإضافة غير المتجانسة لـ IN_3 و BrN_3 (المسألة 5، من مسائل نهاية الفصل 10). لقد وجدنا أن التوجيه يشبه ما لاحظناه في تشطر الإيوكسيدات المحفز بالحمض (وليس بالأساس)، أي أن التوجيه هو ما يمكن توقعه إذا كان المركب المتوسط كربوكاتيوناً. فكلورهيدين البروبيلين، مثلاً، هو $CH_3CHOHCH_2Cl$. وفي مثال آخر يضاف الكاشف IN_3 إلى الألكينات الطرفية معطياً $R-CH(N_3)CH_2I$. ما تزال الكيمياء الفراغية المضادة تشير إلى أن المركبات الوسيطة في هذه التفاعلات ليست كاتيونات مفتوحة بل أيونات هالونيوم (المسائل 3 و 5 من مسائل نهاية الفصل 10) ويتضمن تحطم هذه الحلقة هجوم النوكليوفيل (H_2O أو N_3^-) على الكربون الأكثر إعاقة فراغياً. وهذا حقيقة فالأمر ليس مستغرباً في ضوء ما قلناه قبل قليل عن الإيوكسيدات. تكون حلقة الهالونيوم أقل استقراراً حتى من الإيوكسيد المبرتن، مما يجعل كسر الرابطة أسهل. يميل التشطر بمقدار أكبر إلى طابع الآلية S_N1 . ويجري التشطر عند الكربون الذي يوطن الشحنة الموجبة بصورة أفضل. (خذ في حسابك أيضاً التوجيه في التدوب الزئبقي حيث يكون المركب المتوسط هو أيون المير كورينيوم mercurinium الحلقي).

25.13 تحليل المركبات الحلقية الأليفاتية Analysis of alicyclic compounds

يذوب حلقي البروبان سريعاً في حمض الكبريت المركز وهو يشبه في ذلك الألكينات والألكينات. غير أنه يختلف عن هذه الهيدروكربونات غير المشبعة بأنه لا يتأكسد بالبرمنغنات المعتدلة الممددة والباردة. تمتاز الهيدروكربونات الحلقية الأليفاتية الأخرى بنفس النوع من الخواص التي تمتاز بها أقرانها مفتوحة السلسلة. وهي تتميز عن أقرانها الحلقية غير المشبعة بحمولها العام، في حين تستجيب الألكينات الحلقية والألكينات الحلقية إلى اختبارات عدم الإشباع (معالجتها بالبروم في رباعي كلور الكربون، أو بمحلول البرمنغنات). فمثلاً تبين خواص حلقي الهكسان بوضوح أنه ألكان. غير أن التحليل بالحرق وتعيين الوزن الجزيئي يظهر أن صيغته الجزيئية هي C_6H_{12} . تتوافق البنية الحلقية فقط مع كلا المجموعتين من المعطيات (على الرغم من أن الحلقة ليست بالضرورة سداسية).

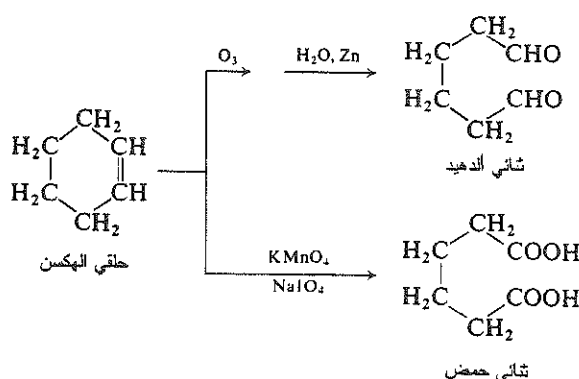
وبصورة مشابهة، يظهر امتصاص جزئي واحد من الهيدروجين أن حلقي الهكسان يحوي رابطة مزدوجة كربون - كربون واحدة فقط، وأن صيغته الجزيئية هي C_6H_{10} ، وصيغة كهذه تتوافق في المركب مفتوح السلسلة وجود رابطتي كربون - كربون مزدوجتين أو رابطة ثلاثية واحدة. مرة أخرى فإن البنية الحلقية فقط هي التي تتوافق مع هذه الحقائق.

مسألة 28.13 قارن الصيغ الجزيئية لكل زوجين من المركبات الآتية: (أ) نظامي الهكسان وحلقي الهكسان، (ب) نظامي البنتان وحلقي البنتان، (ج) 1-الهكسن وحلقي الهكسن، (د) الدوديكان ونظامي هكسيل حلقي الهكسان وحلقي هكسيل حلقي الهكسان، (هـ) كيف تستطيع، بصورة عامة، أن تستنتج عدد الحلقات في المركب من صيغته الجزيئية ودرجة عدم إشباعه؟

مسألة 29.13 ما هي الصيغة الجزيئية لكل مما يلي: (أ) حلقي الهكسان، (ب) متيل حلقي البنتن، (ج) 1،2-ثنائي متيل حلقي البوتان؟ (د) هل تعطي الصيغة الجزيئية أي معلومات عن حجم الحلقة في المركب؟

مسألة 30.13 الأصبغة النباتية الصفراء α - و β - و γ -كاروتين والصبغ الأحمر في البندورة وهو الليكوبين تتحول في الكبد إلى الفيتامين A₁. جميعها تملك الصيغة الجزيئية C₄₀H₅₆. تعطي الهدرجة الحفزية لـ α - و β -كاروتين C₄₀H₇₈، وتعطي مع γ -كاروتين C₄₀H₈₀، أما مع الليكوبين فتعطي C₄₀H₈₂. ما هو عدد الحلقات، إن وجدت، في كل مركب؟

تظهر منتجات تشطر حلقي الألكانات وحلقتي الألكينات أيضاً أنها ذات بنية حلقية. فالتحلل الأوزوني لحلقتي الهكسن، مثلاً، لا يحطم الجزئي إلى الألدحين بعدد أقل من ذرات الكربون، بل يعطي مركباً وحيداً مؤلفاً من ست ذرات كربونية ويحتوي على زمرتين ألدھيديتين.



مسألة 31.13 تباً بمنتجات التحلل الأوزوني لكل مما يلي: (أ) حلقي البنتن، (ب) 1-متيل حلقي البنتن، (ج) 3-متيل حلقي البنتن، (د) 1،3-حلقي الهكسادين، (هـ) 1،4-حلقي الهكسادين.

مسألة 32.13 يعطي كل من حلقتي الهكسن و 1،7-أوكتادين بالتحلل الأوزوني ثنائي الألدھيد OHC(CH₂)₄CHO. ما هي الحقائق الأخرى التي يمكنك من التمييز بين المركبين؟

(سيناقش التحليل الطيفي للهيدروكربونات الحلقية الأليفاتية في الفقرتين 5.17 و 20.17).

مسائل

1. اكتب الصيغ البنوية لكل مما يلي:

- | | |
|--|---|
| (أ) متيل حلقي البنتن | (و) حلقي هكسيل حلقي الهكسان |
| (ب) 1-متيل حلقي الهكسن | (ز) حلقي بنتيل الأستيلين |
| (ج) 3-متيل حلقي البنتن | (ح) 4-كلورو-1،1-ثنائي متيل حلقي الهبتان |
| (د) مفروق-1،3-ثنائي كلورو حلقي البوتان | (ط) ثنائي حلقي [1.2.2] هبتا-2،5-دين |
| (هـ) مقرون-1-برومو-2-متيل حلقي البنتن | (ي) 1-كلورو ثنائي حلقي [2.2.2] الأوكتان |

2. أعط بني وتسميات المنتجات العضوية الرئيسية المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية:

(أ) حلقي البروبان + Cl_2 ، $FeCl_3$	(ع) حلقي البنتن + HCO_2OH
(ب) حلقي البروبان + Cl_2 (300°س)	(ف) حلقي البنتن + $C_6H_5CO_2OH$
(ج) حلقي البروبان + H_2SO_4 المركز	(ص) حلقي البنتن + $KMnO_4$ (ساخن)
(د) حلقي البنتن + Cl_2 ، $FeCl_3$	(ق) حلقي البنتن + NBS
(هـ) حلقي البنتن + Cl_2 (300°س)	(ر) 3-برومو حلقي البنتن + KOH (ساخن)
(و) حلقي البنتن + H_2SO_4 المركز	(ش) 4،1-حلقي الهكسان ديول + H_2SO_4 ساخن
(ز) حلقي البنتن + Br_2/CCl_4	(ت) حلقي الهكسن + H_2SO_4 ← $C_{12}H_{20}$
(ح) حلقي البنتن + Br_2 (300°س)	(ض) حلقي البنتن + $CHCl_3$ + $t-BuOK$
(ط) 1-متيل حلقي الهكسن + HCl	(غ) حلقي البنتن + CH_2I_2 + $Zn(Cu)$
(ي) 1-متيل حلقي الهكسن + Br_2 (محلول مائي)	(ث) كلورو حلقي البنتن + $(C_2H_5)_2CuLi$
(ك) 1-متيل حلقي الهكسن + HBr (بيروكسيدات)	(ظ) 1-متيل حلقي البنتن + H_2SO_4 مركز وبارد
(ل) 3،1-حلقي الهكسادين + HCl	(خ) 3-متيل حلقي البنتن + O_3 ، ثم Zn/H_2O
(م) حلقي البنتنول + H_2SO_4 (تسخين)	(ذ) 1-متيل حلقي الهكسن + $(BH_3)_2$ ، H_2O ، OH^-
(ن) برومو حلقي الهكسان + KOH (محلول كحولي)	(آآ) 1-متيل حلقي الهكسن + $Hg(OAc)_2$
(س) حلقي البنتن + $KMnO_4$ بارد	$NaBH_4$ ؛ H_2O

3. بين جميع خطوات الاصطناع المخبري لكل مما يلي ابتداءً من حلقي الهكسانول:

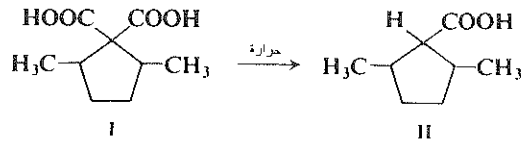
(أ) حلقي الهكسن	(ح) برومو حلقي الهكسان
(ب) حلقي الهكسان	(ط) 2-كلورو حلقي الهكسانول
(ج) مفروق-1،2-ثنائي برومو حلقي الهكسان	(ي) 3-برومو حلقي الهكسن
(د) مقرون-1،2-حلقي الهكسان ديول	(ك) 3،1-حلقي الهكسادين
(هـ) مفروق-1،2-حلقي الهكسان ديول	(ل) حلقي هكسيل حلقي الهكسان
(و) $OHC(CH_2)_4CHO$	(م) نوركاران، ثنائي حلقي [0.1.4] الهبتان
(ز) حمض الأديبيك $HOOC(CH_2)_4COOH$	

4. أعط بني جميع مماكبات المركبات الآتية، تكفي الصيغ المستوية لمشتقات حلقي الهكسان. أشر إلى أزواج الأنانتيوميرات والمركبات ذات التشكيل ميزو:

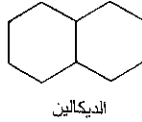
(أ) ثنائي كلورو حلقي البروبانات	(د) ثنائي كلورو حلقي الهكسانات
(ب) ثنائي كلورو حلقي البوتانات	(هـ) كلورو-1،1-ثنائي متيل حلقي الهكسانات
(ج) ثنائي كلورو حلقي البنتنات	(و) 5،3،1-ثلاثي كلورو حلقي الهكسانات
(ز) يوجد عدد من المماكبات الفراغية لـ 1،2،3،4،5،6-سداسي كلورو حلقي الهكسانات.	

أعط بنية المماكبات الأكثر استقراراً دون محاولة رسمها جميعها، وبين نهايؤه المفضل.

5. (أ) يمكن تحضير حمض 5،2-ثنائي متيل-1،1-حلقي البنتان ثنائي كربوكسيليك (I) على هيئة مادتين غير فعاليتين ضوئياً (A و B) لهما نقطتا انصهار مختلفتان. ارسم بنيتيهما. (ب) يعطي A عند التسخين حمضين من 5،2-ثنائي متيل حلقي البنتان كربوكسيليك II، في حين يعطي B حمضاً وحيداً. اكتب بنيتي A و B.



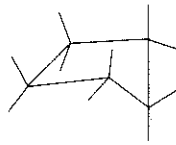
6. يتألف مركب الديكاليين $C_{10}H_{18}$ ، من حلقتين ملتحمتين من حلقي الهكسان:



(أ) بين مستعملاً النماذج، كيف يمكن أن يوجد مماكبان للدكاليين، المقرون والمفروق. (ب) ما هو عدد التهايوات المختلفة الممكنة المتحررة من الإجهاد الزاوي لمقرون الديكاليين؟ ولمفروق الديكاليين؟ (ج) ما هو التهايؤ الأكثر استقراراً بالنسبة لمقرون-الدكاليين؟ وبالنسبة لمفروق-الدكاليين؟ (د) علل كون مفروق-الدكاليين أكثر استقراراً من مقرون-الدكاليين. خذ في حسابك كل حلقة على حدة. ما هي المتبادلات الأكبر على كل حلقة؟ (هـ) يبلغ الفرق في الاستقرار بين مقرون-الدكاليين ومفروق-الدكاليين 2 كيلو حريرة/مول. يحدث تحول أحدهما إلى الآخر في شروط عنيفة جداً. من ناحية أخرى يختلف الاستقرار بين هيتي الكرسى والقارب الملتوي لحلقي الهكسان بمقدار 6 كينو حريرة/مول، ويمكن تحول أحدهما إلى الآخر بسهولة في درجة حرارة الغرفة. كيف تعلق هذا التباين؟ ارسم منحنيات الطاقة لتوضيح إجابتك.

7. وجد أليينجر Allinger أن الفرق الطاقي بين مقرون- ومفروق-1،3-ثنائي-ثالثي بوتيل حلقي الهكسان يساوي 5.9 كيلو حريرة/مول، واعتبر أن هذه القيمة تمثل الفرق بين هيتي الكرسى والقارب الملتوي لحلقي الهكسان. دافع عن رأي اللينجر.

8. يقترح أنه في حلقي بنتانات مستبدلة معينة توجد الحلقة، بصورة مفضلة، على هيئة الظرف:



اقترح مستعملاً النماذج توضيحاً ممكناً لكل من الحقائق التالية:

(أ) يرفع ارتباط زمرة المتيل إلى حلقة حلقي البنتان المجهددة جداً حرارة الاحتراق أكثر قليلاً مما يرفعه ارتباطها إلى حلقة حلقي الهكسان غير المجهددة. أين تقع زمرة المتيل في هيئة الظرف؟
(ب) يعد المماكب المفروق لـ 1،2-ثنائي متيل حلقي البنتانات أكثر استقراراً من المماكب المقرون. من ناحية أخرى، يعد المماكب المقرون لـ 1،3-ثنائي متيل حلقي البنتانات أكثر استقراراً من المماكب المفروق.

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه التفاعل المشار إليه:

(أ) برومو حلقي الهكسان، و 1-برومو-1-متيل حلقي الهكسان، و(برومو متيل) حلقي الهكسان تجاه تفاعل الإحلال S_N2 .

(ب) مركبات البند (أ) تجاه الإحلال S_N1 .

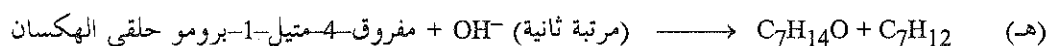
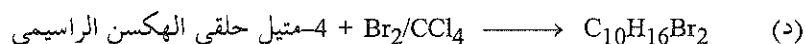
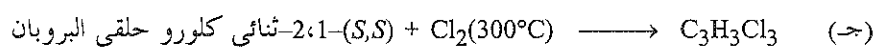
(ج) 5-برومو-1،3-حلقي الهكسادين وبرومو حلقي الهكسان، و 3-برومو-حلقي الهكسن، و 1-برومو حلقي الهكسن تجاه نزع هالوجينات الهيدروجين بفعل أساس قوي.

(د) مقرون- ومفروق-2-برومو-1-متيل حلقي الهكسان تجاه نزع هالوجينات الهيدروجين بفعل أساس قوي.

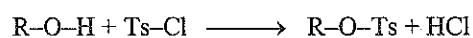
10. عندما يذوب 1،3،5،5-رباعي متيل-1،3-حلقي الهكسادين في H_2SO_4 المركز البارد، فإن المحلول يبدي انخفاضاً في نقطة التجمد يوافق جسيمين لكل جزيء مذاب من الدين. عند إضافة الماء إلى المحلول فإن الدين يتولد كآية من جديد. كيف تعلق هذه الملاحظات؟ ماذا حدث ولماذا؟

11. يعطي تفاعل البوررة الهيدروجينية - الأكسدة 1،2-ثنائي متيل-حلقي البنتن، مقرون-1،2-ثنائي متيل حلقي البنتنول فقط. إذا افترضت أن التفاعل نموذجي ما هي الكيمياء الفراغية للبوررة الهيدروجينية - أكسدة؟

12. أجري كل تفاعل من التفاعلات الآتية، وفصلت المنتجات إما بتقطيرها بعناية أو بإعادة بلورتها أو بالطرق الكروماتوغرافية. بين عدد الأجزاء التي يمكن جمعها من كل تفاعل. ارسم الصيغة الكيميائية الفراغية للمركب أو المركبات المكونة لكل جزء، بين ما إذا كان كل جزء سيكون فعالاً ضوئياً أو غير فعال.



13. يعطي مفروق-2-متيل حلقي البنتنول عند تسخينه مع حمض، بصورة رئيسة، 1-متيل حلقي البنتن. وعندما يعالج الكحول نفسه بكلوريد التوزيل:



ثم يعالج بثالثي-بوتوكسيد البوتاسيوم، فإن الألكن الوحيد الناتج هو 3-متيل حلقي البنتن. علل بالتفصيل التباين بين طريقتي الاصطناع.

14. عندما يقوم كلوريد نيو المتيل بالحدف E2، فإن 2-المنتن يشكل ربع منتج التفاعل (الفقرة 15.13). وحيث أن كلوريد المتيل يمكن أن يعطي 2-المنتن فقط، يمكننا أن نتوقع أنه يتفاعل بربع معدل سرعة كلوريد نيو المتيل. غير أنه في الحقيقة، يتفاعل بسرعة قدرها $1/200$ من سرعة كلوريد نيو المتيل. وهذا يعني أنه يتفاعل بسرعة قدرها $1/50$ مما هو متوقع. كيف يمكنك تعليل هذا الحدف البطيء غير العادي في كلوريد المتيل؟ (استعمل النماذج).

15. تتفاعل توزيعات مقرون-4-ثالثي بوتيل حلقي الهكسيل سريعاً مع NaOEt في EtOH معطية 4-ثالثي-بوتيل حلقي الهكسن. تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز كل من التوزيعات وأيون الإيتوكسيد. وتتفاعل توزيعات مفروق-4-ثالثي بوتيل حلقي الهكسيل، في الشروط نفسها، ببطء معطية الألكن (إضافة إلى 4-ثالثي-بوتيل حلقي هكسيل إيتيل الإيتير). تتوقف سرعة التفاعل على تركيز التوزيعات فقط. كيف تعلق هذه الملاحظات؟

16. أعطِ بنى وتسميات المنتجات التي يمكنك توقعها من تفاعل أكسيد الإيتيلين مع:

(أ)	H^+ ، H_2O	(ز)	HBr اللامائي
(ب)	OH^- ، H_2O	(ح)	HCN
(ج)	H^+ + C_2H_5OH	(ط)	HCOOH
(د)	منتجات (ج)، H^+	(ي)	NH_3
(هـ)	H^+ ، $HOCH_2CH_2OH$	(ك)	ثنائي إيتيل الأمين $C_2H_5-NH-C_2H_5$
(و)	منتجات (هـ) + H^+	(ل)	$HC\equiv C-Na^+$

17. يمكن لأكسيد البروبيلين أن يتحول إلى 1،2-البروبان ديول بفعل إما حمض ممدد أو أساس ممدد. عندما يستعمل أكسيد البروبيلين الفعال ضوئياً فإن 1،2-ديول الناتج من الحلمهة الحمضية يكون ذا تدوير يعاكس التدوير الناتج عن الحلمهة القلوية. ما هو التفسير الأكثر احتمالاً لهذه الحقائق؟

18. أعطِ بنى المركبات (C-G) وتشكيلاتها حيث يكون ذلك مناسباً:

(أ)	$C(C_6H_{11}OCl)$	\longrightarrow	HCl اللامائي + أكسيد حلقي الهكسان
(ب)	$D(C_7H_{14}O_2)$	\longrightarrow	1-متيل حلقي الهكسن + HCO_2OH
(ج)	$E(C_4H_{10}O_4)$	\longrightarrow	ثم حمض ممدد، $KMnO_4$ محلول قلوي بارد + 3،4-إيبوكسي-1-البوتن الراسيمي
(د)	$F(C_4H_{10}O_2)$	\longrightarrow	ثم حمض ممدد، OH^- ، ثم Cl_2/H_2O + مقرون-2-البوتن
(هـ)	$G(C_4H_{10}O_2)$	\longrightarrow	مفروق-2-البوتن يعالج كما في (د)

19. بين جميع مراحل الاصطناع المخبري الممكن لكل مما يلي انطلاقاً من الأسيتيلين، والكلوروفورم وثنائي يودو الميثان والأغوال المؤلفة من أربع ذرات كربونية أو أقل مستعملاً أي كواشف لاعضوية ضرورية.

- (أ) مقرون-1،2-ثنائي متيل حلقي البروبان.
(ب) مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي البروبان.
(ج) مقرون-1،2-ثنائي (نظامي-بروبيل) حلقي البروبان.
(د) مفروق-1،1-ثنائي كلورو-2-إيتيل-3-متيل حلقي البروبان الراسيمي.

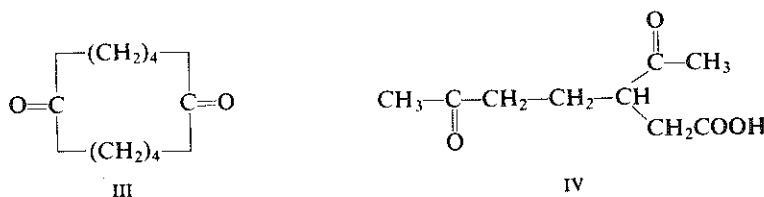
20. صف اختبارات كيميائية بسيطة يمكنك بواسطتها التمييز بين:

- (أ) حلقي البروبان والبروبان.
(ب) حلقي البروبان والبروبيلين.
(ج) 1،2-ثنائي متيل حلقي البروبان وحلقي البنتن.
(د) حلقي البوتان و1-البوتن.
(هـ) حلقي البنتن و1-البنتن.
(و) حلقي البنتن وحلقي البنتن.
(ز) حلقي الهكسانول ونظامي-بوتيل حلقي الهكسان.
(ح) 1،2-ثنائي متيل حلقي البنتن وحلقي البنتنول.
(ط) حلقي الهكسان، حلقي الهكسن، حلقي الهكسانول وبرومو حلقي الهكسان.

صف بدقة ماذا تفعل وماذا ترى.

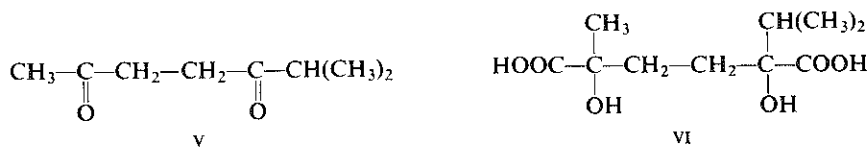
21. إذا سمح لـ 1-برومو حلقي الهكسن (يحتوي البروم العادي) بالتفاعل مع البروم Br_2 المشع، ثم عولج ثلاثي البروميد الناتج مع أيون اليود، يتشكل 1-برومو حلقي الهكسن الذي يحتوي أقل من 0.3% من البروم المشع. وضح ذلك بالتفصيل (انظر المسألة 9، من مسائل نهاية الفصل 10).

22. (أ) يمتص هيدروكربون صيغته $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ عند هدرجته جزئياً واحداً من H_2 . ما هو عدد الحلقات التي يحويها؟
(ب) يعطي عند التحلل الأوزوني 1،6-حلقي الديكانديون (III). ما هو هذا الهيدروكربون؟



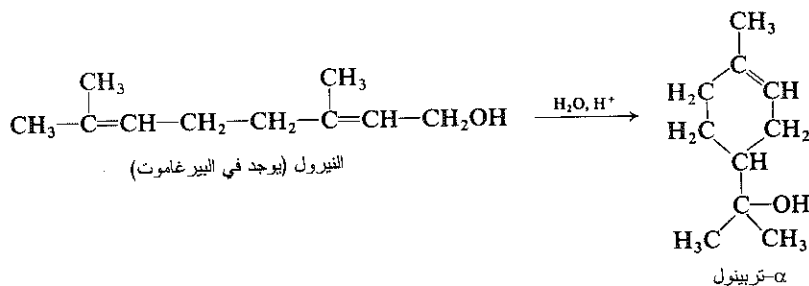
23. يوجد الليمونين $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ تربين في البرتقال والليمون وقشر الكريفون. يمتص جزيان من الهيدروجين مشكلاً p -المنتان $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. تؤدي أكسدة الليمونين بالبرمغنات إلى تحويله إلى المركب IV. (أ) ما هو عدد الحلقات (إن وجدت) في الليمونين؟ (ب) ما هي البنية التي تتوافق مع منتجات الأكسدة؟ (ج) مستنداً إلى القاعدة الإيزوبرينية، بين ما هي البنية الأكثر احتمالاً للليمونين؟ ولـ p -المنتان؟ (د) تؤدي إضافة جزيء واحد من H_2O إلى تحويل الليمونين إلى كحول. ما هي البنية الأكثر احتمالاً لهذا الكحول؟ (هـ) تعطي إضافة جزيئين من H_2O إلى الليمونين هيدرات التربين. ما هي البنية الأكثر احتمالاً لهيدرات التربين؟

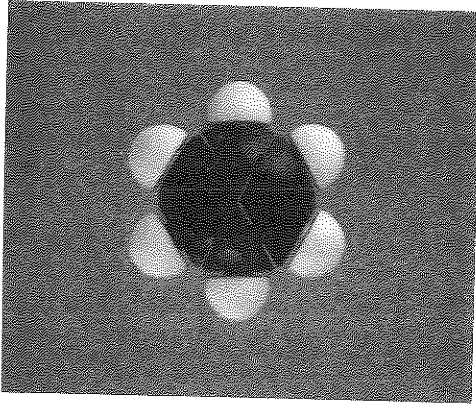
24. α -التربينين $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ تربين يوجد في زيت الكزبرة. وهو يمتص جزيئين فقط من الهيدروجين مشكلاً p -المنتان $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. يعطي التحلل الأوزوني لـ α -التربينين الصيغة V، أما تفاعل التشطر بالبرمغنات فيعطي الصيغة VI.



(أ) ما هي الحلقات الموجودة (إن وجدت) في α -التربينين؟ (ب) ما هي البنية الأكثر احتمالاً لـ α -التربينين بناء على منتجات التشطر V و VI والقاعدة الإيزوبرينية؟ (ج) كيف تعلق وجود زمرة OH في VI؟

25. هل تستطيع مستعملاً الكيمياء التي صادفتها سابقاً فقط في اقتراح آلية لتحويل النيرول ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) إلى α -تربينول ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) في وجود H_2SO_4 ممدد؟





Aromaticity

العطرية

Benzene

البنزين

1.14 المركبات الأليفاتية والعطرية Aliphatic and aromatic compounds

وجد الكيميائيون أنه من المفيد تقسيم المركبات العضوية إلى صنفين رئيسين: المركبات الأليفاتية والمركبات العطرية. ولم يعد للمعاني الأصلية لكلمتي أليفاتي (دهني) fatty وعطري fragrant أي أهمية. إن المركبات الأليفاتية هي مركبات مفتوحة السلسلة أو هي مركبات حلقة تشبه المركبات مفتوحة السلسلة. إن الأجزاء الهيدروكربونية من المركبات التي درسناها حتى الآن، ما عدا زمرة الفينيل C_6H_5 هي أليفاتية. المركبات العطرية هي البنزين والمركبات التي تشبه البنزين في سلوكها الكيميائي. والخواص العطرية هي خواص البنزين التي تميزه عن الهيدروكربونات أليفاتية. إن جزيء البنزين حلقة من نوع خاص جداً. وتوجد مركبات معينة، وهي مركبات حلقة أخرى، تبدو مختلفة في بنيتها عن البنزين، ولكنها تسلك سلوكاً مشابهاً للبنزين. ويتضح أن هذه المركبات تشبه البنزين فعلاً، في بنيتها وتشكيله الإلكتروني الأساسي، وهي عطرية أيضاً. تقوم الهيدروكربونات الأليفاتية - الألكانات والألكينات والألكينات وأقرانها الحلقية - بصورة رئيسة، بتفاعلات الإضافة والاستبدال الحذري الحر: الإضافة إلى الروابط المتعددة والاستبدال الحذري الحر عند نقاط أخرى على طول السلسلة الأليفاتية. تحدث نفس هذه التفاعلات كما رأينا سابقاً في الأجزاء الهيدروكربونية للمركبات الأليفاتية الأخرى. تتأثر تفاعلية هذه الأجزاء الهيدروكربونية بوجود زمرة وظيفية أخرى. تتأثر تفاعلية هذه الزمر الوظيفية بوجود الأجزاء الهيدروكربونية.

وعلى عكس الهيدروكربونات الأليفاتية، سنجد أن الهيدروكربونات العطرية تتميز بميلها إلى القيام بتفاعلات الاستبدال اللامتجانس. وفضلاً عن ذلك فإن تفاعلات الاستبدال هذه نفسها هي تفاعلات مميزة للحلقات العطرية أينما ظهرت، بغض النظر عن نوع الزمر الوظيفية التي يمكن أن يحويها الجزيء. وهذه الزمر الوظيفية الأخرى تؤثر في تفاعلية الحلقات العطرية، وكذلك فإن الحلقات العطرية تؤثر في تفاعلية هذه الزمر الوظيفية الأخرى.

وفي هذا الفصل سنتفحص الصفة الجوهريّة للعطرية. أي كيف تختلف المركبات العطرية في سلوكها عن المركبات الأليفاتية، وما الذي، في بنية كل منها، مسؤول عن جعلها مختلفة بعضها عن بعض. وسنرى في الفصل 15 كيف تحدث هذه التفاعلات العطرية المميزة، وكيف أنها تتأثر بفعل المتبادلات الموجودة على الحلقة العطرية. وسندرس في الفصل 16 وجهة نظر معاكسة، فننظر في التأثيرات المهمة للحلقات العطرية نفسها عندما تسلك سلوك متبادلات تمارس تأثيرها على التفاعلات الجارية في مواضع أخرى من الجزيء.

وفي القسم الباقي من الكتاب سنعمل كما يفعل الكيميائيون العضويون وتعامل مع الجزيئات الأليفاتية والجزيئات العطرية كليهما، حسب الشكل الذي تبدو فيه الجزيئات أو كما هو الحال الغالب، سنتعامل مع جزيئات هي أليفاتية وعطرية في الوقت نفسه. من المهم ألا نغير التفريق بين المركبات الأليفاتية والعطرية اهتماماً غير لازم. وعلى الرغم من أن هذا التفريق مفيد للغاية، إلا أنه غالباً أقل أهمية من بعض التصنيفات الأخرى، فالتشابه في الخواص بين الحموض الأليفاتية والعطرية، وبين الأمينات الأليفاتية والعطرية، مثلاً، أكثر أهمية من الاختلاف بين هذه الخواص.

2.14 بنية البنزين Structure of benzene

من الواضح من تعريف المركبات العطرية أن أي دراسة لكيميائها يجب أن تبدأ بدراسة البنزين. عُرف البنزين منذ عام 1825، وربما تكون خواصه الفيزيائية والكيميائية قد عرفت جيداً أكثر من أي مركب عضوي مفرد. وعلى الرغم من ذلك فإنه لم تقدم أي صيغة مقنعة للبنزين حتى عام 1931 تقريباً، وكذلك لم يستعمل الكيميائيون العضويون هذه الصيغة إلا بعد عشر أو خمس عشرة سنة من ذلك التاريخ.

ولم تكن الصعوبة تكمن في تعقيد جزيء البنزين، بل في قيود النظرية البنوية التي لم يكن تطورها قد انتهى بعد. وبما أن فهم بنية البنزين مهمة في دراستنا للمركبات العضوية وفي توسيع معرفتنا للنظرية البنوية، فسوف نتفحص بالتفصيل الحقائق التي قامت على أساسها بنية البنزين.

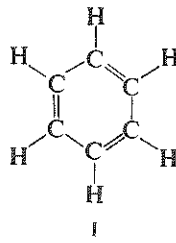
3.14 الصيغة الجزيئية. عدد المماكيات. بنية كيكوليه

Molecular formula. Isomer number. Kekulé structure

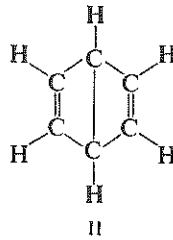
(أ) يملك البنزين الصيغة الجزيئية C_6H_6 . وقد عُرف من التحليل العنصري والوزن الجزيئي للبنزين أنه يحتوي على ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين، وكان السؤال المطروح: كيف ترتب هذه الذرات؟ في عام 1858 اقترح أوغست كيكوليه أن ذرات الكربون يمكن أن ترتبط ببعضها مكونة سلاسل. وفي عام 1865 قدم جواباً على سؤال يتعلق بالبنزين، فقال إن هذه السلاسل الكربونية يمكنها أحياناً أن تتغلق مشكلة حلقات، وقد وصف ذلك لاحقاً فقال:

«كنت جالساً أعمل على أحد كتبي، ولكن العمل لم يتقدم، هربت من أفكاري إلى مكان آخر. استدرت بمقعدي نحو النار، وغفوت. ومرة أخرى أخذت الذرات تتراقص أمام عيني. وهذه المرة بقيت المجموعات الأصغر قابعة في خلفية المشهد بتواضع ولكن عيني العقلانية كانت أكبر ذكاء فأخذت تكرر الرؤى التي من هذا النوع، بحيث أمكنني تمييز البنى الأكبر من التهاويات المتنوعة؛ صفوف طويلة، تكون أحياناً متقاربة ومتوافقة مع بعضها. جميعها تتلوي وتتحول إلى حركة تشبه حركة الأفعى. ولكن انظروا! ما هذا؟ إحدى الأفاعي استطاعت الإمساك بذيلها، ودارت الصيغة ساخرة أمام ناظري. وكومضة برق استيقظت... أمضيت بقية الليل أفسر نتائج الفرضية. دعنا نتعلم أن نحلم، وعندئذ ربما نتعلم الحقيقة» - أوغست كيكوليه، 1890.

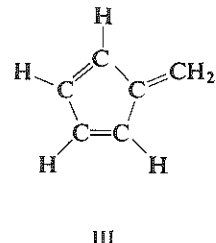
إن بنية البنزين حسب كيكوليه هي إحدى البنى التي تمثلها اليوم بالصيغة I:



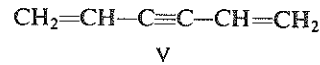
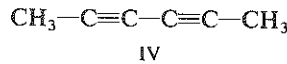
صيغة كيكوليه



صيغة «ديوار»



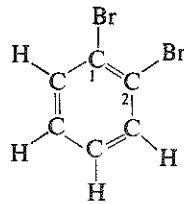
III



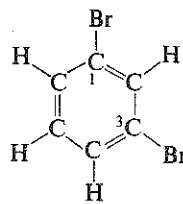
تتوافق البنى الأخرى طبعاً مع الصيغة C_6H_6 ، نذكر منها على سبيل المثال الصيغ II - V. ومن بين جميع هذه البنى قبلت بنية كيكوليه بوصفها البنية الأكثر إقناعاً، والدليل على ذلك كان من النوع المألوف لدينا سابقاً وهو عدد المماكبات isomer number (الفقرة 2.4).

(ب) يعطي البنزين منتجاً واحداً فقط أحادي الاستبدال $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$. فعندما تحل ذرة بروم محل ذرة هيدروجين يتشكل برومو البنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ أي مركب واحد فقط؛ وبصورة مشابهة يتكون كلورو بنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ واحد فقط أو نيترو بنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ واحد فقط... إلخ. وهذه الحقيقة تضع قيداً صارماً لبنية البنزين، فكل هيدروجين منه يجب أن يكون مكافئاً تماماً لأي هيدروجين آخر، حيث أن إبدال أي هيدروجين منها يعطي المنتج نفسه. فالبنية V، مثلاً، يجب إذن رفضها؛ لأنها تعطي مشتقين متماكبين من أحادي البروم، المركب 1-برومو والمركب 2-برومو، إذ أن جميع الهيدروجينات في V ليست متكافئة. تظهر لنا مناقشة مشابهة أن البنزين II و III ليستا مقنعتين. (ما هو عدد المنتجات أحادية الاستبدال التي تعطيها كل بنية؟) تبقى البنزين I و IV من بين جميع البنى الأخرى كاحتمالات ممكنة.

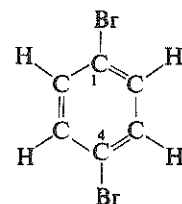
(ج) يعطي البنزين ثلاثة مماكبات ثنائية الاستبدال، $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}_2$ أو $\text{C}_6\text{H}_5\text{YZ}$. فهو يعطي ثلاثة مماكبات فقط من ثنائي برومو البنزين $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ، وثلاثة من كلورو نيترو البنزين $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$... إلخ. وهذه الحقيقة ستحدد خيارنا من حيث البنية، فالبنية IV، مثلاً، يجب أن ترفض في الحال. (ما هو عدد المنتجات ثنائية الاستبدال التي يمكن أن تعطيها البنية IV؟). يبدو من الوهلة الأولى أن البنية I تتوافق مع الحقيقة الجديدة وهذا يعني أننا نتوقع ثلاثة مشتقات ثنائي برومو متماكبة، وهي المركبات 1،2- و 1،3- و 1،4-ثنائي برومو، وفيما يلي صيغها:



1،2-ثنائي برومو البنزين

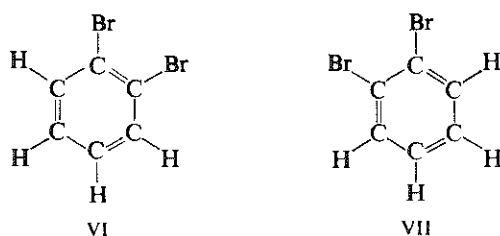


1،3-ثنائي برومو البنزين

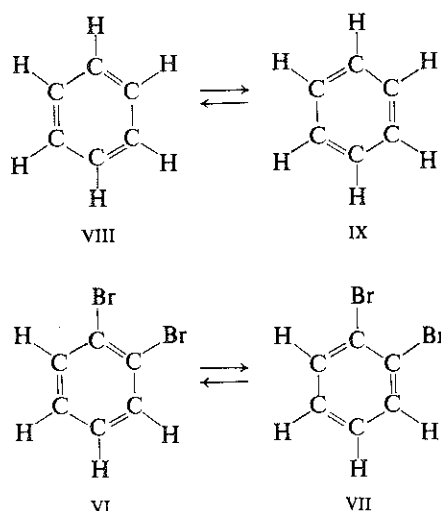


1،4-ثنائي برومو البنزين

يظهر تفحص البنية I عن قرب، إمكانية تشكل مراكبين 1،2-ثنائي برومو VI و VII يختلفان عن بعضهما بموضع البروم بالنسبة للروابط المزدوجة.



إلا أن كيكولييه تصور جزيء البنزين شيئاً ديناميكياً: «... ودارت الصيغة ساحرة أمام ناظري...» لقد وصفه بدلالة البنيتين VIII و IX اللتين يتناوب بينهما جزيء البنزين. والنتيجة التي خلص إليها كيكولييه هي أن المراكبين 1،2-ثنائي برومو البنزين (VI و VII) يكونان في حالة توازن سريع، ولذلك يكون من الصعب فصلهما.



وبعد ذلك، عندما أصبحت فكرة التوتوميريا (الفقرة 10.12) معروفة افترض أن «تناوب» كيكولييه وصل بصورة جوهرية إلى التوتوميريا.

من جهة أخرى اعتقد البعض أن كيكولييه قد توقع بالحدس قبل 75 سنة مفهومنا الحديد بشأن عدم توازن الإلكترونات، ورسم الصورتين VIII و IX - وهذا ما سنفعله نحن أيضاً - كنتمثيل تقريبي لشيء لا يمكن لوحده أن يمثل بنية البنزين بشكل مرض. لقد أصبحت عبارة «بنية كيكولييه» تعني جزيئاً افتراضياً ذا روابط أحادية ومزدوجة متناوبة، تماماً كما أصبحت عبارة «بنزين ديوار» تعني أن البنية II التي ابتكرها جيمس ديوار عام 1867، أصبحت مثلاً يشير إلى أن البنزين ليس كذلك.

4.14 استقرار الحلقة البنزينية. تفاعلات البنزين

Stability of the benzene ring. Reactions of benzene

عللت بنية كيكوليه، عندئذ، بصورة مرضية الحقائق (أ) و (ب) و (ج) في الفقرة 3.14. غير أن هناك عدداً من الحقائق لم تعلقها هذه البنية. كانت غالبية هذه الحقائق غير المفسرة تبدو أنها متعلقة بالاستقرار غير العادي للحلقة البنزينية. وقد وجد البرهان الأكثر إثارة على هذا الاستقرار في التفاعلات الكيميائية للبنزين. (د) يخضع البنزين لتفاعلات الاستبدال أكثر من تفاعلات الإضافة. وصيغة كيكوليه للبنزين هي الصيغة التي يمكننا تسميتها حلقي الهكساتريين. إذ يمكننا أن نتوقع أن يخضع حلقي الهكساتريين الذي يشبه كثيراً حلقي الهكسادين وحلقي الهكسن لتفاعلات الإضافة المميزة للبنية الألكينية بسرعة. إلا أن الأمثلة الواردة في الجدول 1.14 تبين أن الأمر ليس كذلك؛ ففي الشروط التي يخضع فيها الألكن بسهولة لتفاعلات الإضافة فإن البنزين إما أن لا يتفاعل كلية أو أن يتفاعل ببطء شديد.

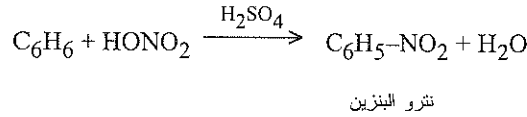
الجدول 1.14 : حلقي الهكسن المقابل للبنزين.

الكاشف	ما يعطي حلقي الهكسن	ما يعطي البنزين
KMnO ₄ محلول مائي ممدد بارد	أكسدة سريعة	لا يحدث تفاعل
Br ₂ /CCl ₄ (في الظلام)	إضافة سريعة	لا يحدث تفاعل
HI	إضافة سريعة	لا يحدث تفاعل
H ₂ + Ni	هدرجة سريعة	هدرجة بطيئة
	عند 25°س، 25 ليبرة/إنش ²	عند 100 - 200°س، 1500 ليبرة/إنش ²

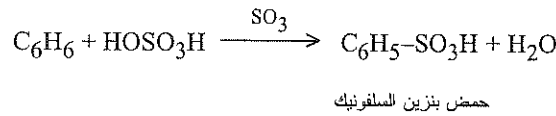
وبدلاً من تفاعلات الإضافة، فإن البنزين يقوم بمجموعة جديدة من التفاعلات تتضمن الاستبدال substitution. وفيما يلي أكثر هذه التفاعلات أهمية:

تفاعلات البنزين

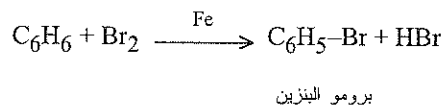
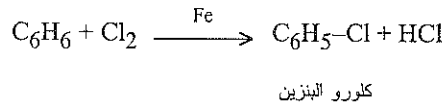
1. النترتة: نوقشت في الفقرة 8.15.



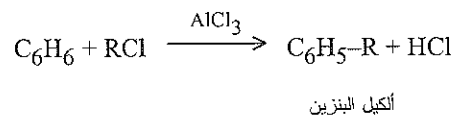
2. السلفنة: نوقشت في الفقرة 9.15.



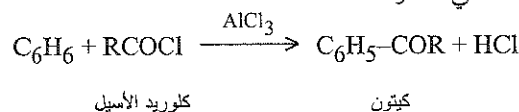
3. الهلجنة: نوقشت في الفقرة 11.15.



4. الألكلة لفريدل - كرافت: نوقشت في الفقرتين 10.15 و 7.16.



5. الأسيلة لفريدل - كرافت. نوقشت في الفقرة 5.18.



في كل من هذه التفاعلات حلت ذرة أو زمرة مكان ذرة من ذرات هيدروجين البنزين. ويستطيع المنتج نفسه أن يعاني استبدالاً لاحقاً من نفس النوع؛ إن حقيقة كون المنتج يحتفظ بالخواص المميزة للبنزين تشير إلى أنه ما زال يحتفظ بالبنية المميزة للبنزين.

لقد ظهر أن البنزين يقاوم الإضافة، التي تستدعي تحطيم المنظومة الحلقية البنزينية، في حين يخضع بسهولة للاستبدال، الذي يبقى على المنظومة الحلقية للبنزين.

5.14 استقرار الحلقة البنزينية. حرارات الهدرجة والاحتراق

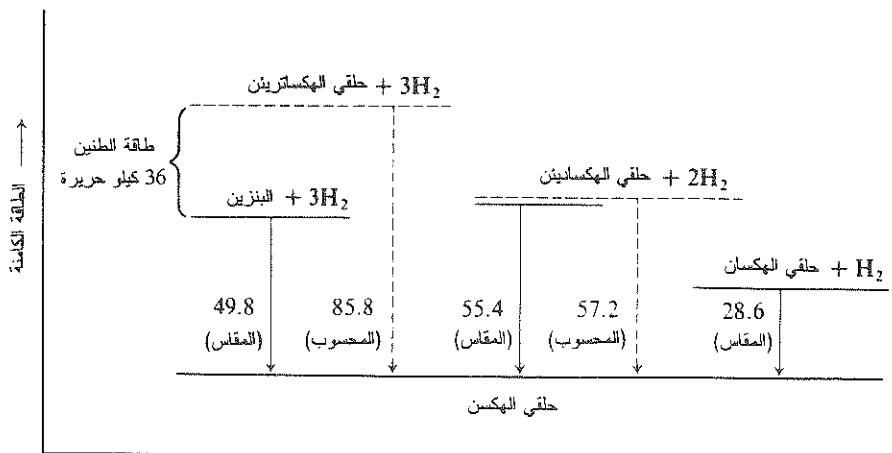
Stability of the benzene ring. Heats of hydrogenation and combustion

إضافة إلى الدلائل الوصفية التي تشير إلى أن البنزين أكثر استقراراً مما نتوقع أن يكونه حلقي الهكساترين، فإنه توجد معطيات كمية تبين كيف أن البنزين أكثر استقراراً.

(هـ) وجد أن حرارتي هدرجة البنزين واحتراقه أقل مما هو متوقع. لتتذكر أن حرارة الهدرجة هي كمية الحرارة المنطلقة عند هدرجة مول واحد من المركب غير المشبع. وقد وجد أنها تساوي في غالبية الحالات 28 – 30 كيلو حريرة من أجل كل رابطة مزدوجة يحويها المركب. عندئذ ليس مستغرباً أن يكون لحلقي الهكسن حرارة هدرجة تساوي 28.6 كيلو حريرة، وأن يكون لحلقي الهكسادين حرارة هدرجة تساوي ضعف الأولى تقريباً (55.4 كيلو حريرة).

يمكننا أن نتوقع بشكل منطقي أن تكون حرارة هدرجة حلقي الهكساترين أكثر بثلاث مرات تقريباً مما هي في حالة الهكسن أي تساوي 85.8 كيلو حريرة. وفي الحقيقة فإن قيمة حرارة هدرجة البنزين تساوي (49.8 كيلو حريرة)، أي أنها أقل من القيمة المتوقعة بـ 36 كيلو حريرة.

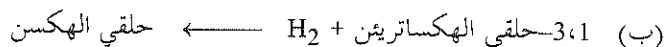
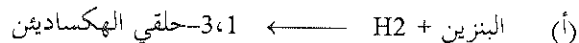
يمكن رؤية ذلك بسهولة بواسطة مخطط الطاقة (الشكل 1.14) الذي يمثل فيه ارتفاع الخط الأفقي محتوي الجزء من الطاقة الكامنة ويمثل الخط المتقطع القيم المتوقعة القائمة على ثلاث خطوات متساوية كل منها 28.6 كيلو حريرة. إن الناتج النهائي حلقي الهكسن يبقى نفسه في كل الحالات الثلاث.



الشكل 1.14 : حرارة هدرجة واستقرار: البنزين وحلقي الهكسادين وحلقي الهكسن

الحقيقة التي تقول أن البنزين يطلق طاقة أقل بـ 36 كيلو حريرة مما هو متوقع يعني أن البنزين يحتوي على طاقة أقل بـ 36 كيلو حريرة مما هو متوقع. وبكلمات أخرى، فإن البنزين أكثر استقراراً مما نتوقع أن يكونه حلقي الهكساترين بـ 36 كيلو حريرة. أما حرارة احتراق البنزين فهي أخفض مما هو متوقع أيضاً، وبالمقدار نفسه تقريباً.

مسألة 1.14 عين من الشكل 1.14 قيم ΔH لكل من التفاعلين التاليين:



مسألة 2.14 وجد أن حرارة الاحتراق المقاسة تجريبياً لعدد كبير من المركبات العضوية تتوافق إلى درجة كبيرة مع القيم المحسوبة وذلك بافتراض مساهمات معينة و متميزة من كل نوع من الروابط، نذكر منها على سبيل المثال 54.0 كيلو حريرة لكل رابطة C-H، و 49.3 كيلو حريرة لكل رابطة C-C، و 117.4 كيلو حريرة لكل رابطة C=C (مقرون 1،2-ثنائي الاستبدال). (أ) بناء على ما تقدم ما هي حرارة الاحتراق المحسوبة لحلقي الهكساترين؟ (ب) كيف يمكن مقارنة هذا مع القيمة المقاسة للبنزين والتي تساوي 789.1 كيلو حريرة؟

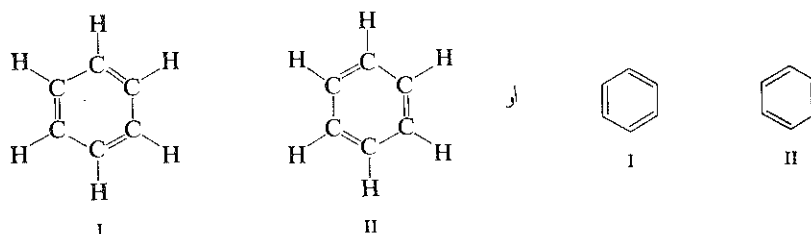
6.14 أطوال الروابط C-C في البنزين Carbon-carbon bond lengths in benzene

(و) جميع الروابط كربون - كربون في البنزين متكافئة وهي في الوسط من حيث الطول بين الروابط الأحادية والمزدوجة. وقد وجد أن الروابط المزدوجة كربون - كربون في تشكيلة واسعة من المركبات تساوي 1.34 Å تقريباً. أما الروابط الأحادية كربون - كربون، التي ترتبط فيها النوى بزوجين فقط من الالكترونات فتكون أطول بصورة ملحوظة وهي تساوي 1.53 Å في الإيتان، وتبلغ 1.50 Å في البروبيلين و 1.48 Å في 3،1-البوتادين. فإذا كان يوجد، فعلاً، في البنزين ثلاث روابط أحادية وثلاث روابط مزدوجة، كما في بنية كيكوليه يمكننا أن نتوقع وجود ثلاث روابط قصيرة (1.34 Å) وثلاث روابط طويلة (1.48 Å) كما في 3،1-بوتادين. وفعلاً أظهرت دراسات الانعراج بأشعة X أن الروابط كربون - كربون الست في البنزين متكافئة ويبلغ طول كل منها 1.39 Å، وهي بهذا تكون وسطاً بين الروابط الأحادية والمزدوجة.

7.14 البنية الطنينية للبنزين Resonance structure of benzene

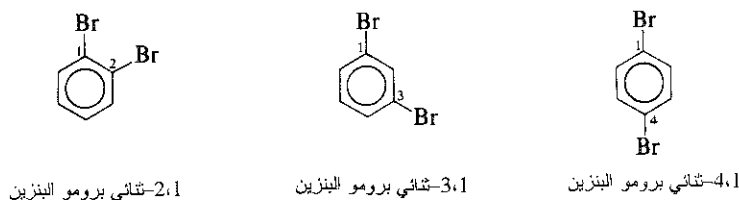
لم يستعمل الكيميائيون بنية كيكوليه للبنزين حتى وقت متأخر (حتى عام 1945) على الرغم من أنها لم تكن مرضية لهم. أما البنية التي قبلت حديثاً فلم تكن نتاج اكتشاف حقائق جديدة عن البنزين، بل كانت نتيجة توسع النظرية البنوية وتعديلها. وهذا التوسع هو مفهوم الطنين (الفقرة 6.11).

تتوافق صيغتا كيكوليه I و II، اللتان تعرفنا عليهما مع شروط الطنين، وهي أن البنى تختلف عن بعضها باختلاف ترتيب الإلكترونات فقط.



يعد البنزين هجيناً للبنيتين I و II. وبما أن I و II متكافئتان تماماً، لذلك تتميزان بالاستقرار نفسه، وبالتالي تقدمان مساهمتين متكافئتين في بنية الهجين. وكذلك بما أن I و II متكافئتان تماماً، فإن الاستقرار الناتج عن الطنين يجب أن يكون كبيراً.

أصبحت الآن الخواص المميزة للبنزين قابلة للتفسير. فأطوال الروابط الست متماثلة لأن الروابط الست متماثلة، وكل منها تكافئ رابطة ونصف الرابطة وطولها 1.39 Å، تكون وسطاً بين طولي الرابطين الأحادية والمزدوجة. عندما أصبح معروفاً أن الروابط كربون - كربون في البنزين متكافئة لم تعد هناك صعوبة في تعليل عدد المنتجات المتماكية ثنائية الاستبدال. من الواضح أنه يجب أن يكون عددها ثلاثة فقط، وهو ما يتوافق مع التجربة.



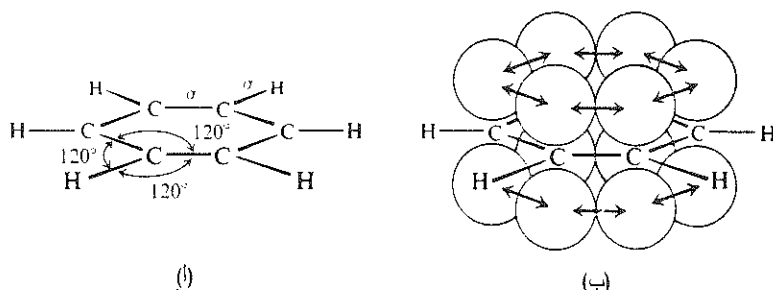
وأخيراً، فإن الاستقرار غير العادي للبنزين ليس تماماً غير عادي. بل هو ما يمكن توقعه من هجين من بنى متكافئة. وما القيمة 36 كيلو حريرة وهي قيمة الطاقة التي لا يحويها البنزين، مقارنة بحلقي الهكساترين، إلا طاقة الطنين، وإن الاستقرار الطنيني الذي قيمته 36 كيلو حريرة هو المسؤول عن مجموعة جديدة من الخواص ندعوها الخواص العطرية. تحول تفاعلات الإضافة الألكن إلى مركب مشبع أكثر استقراراً. تتوافق هدرجة حلقي الهكسن، مثلاً، بانطلاق 28.6 كيلو حريرة، وهذا يعني أن المنتج يقع على سلم الطاقة أدنى من المواد المتفاعلة بمقدار 28.6 كيلو حريرة (الشكل 1.14).

غير أن الإضافة تحول البنزين إلى منتج أقل استقراراً، وذلك بتحطيم منظومة البنزين الحلقية المستقرة طنينياً. فطبقاً

للشكل 1.14 تتطلب المرحلة الأولى من هدرجة البنزين، مثلاً، 5.6 كيلو حريرة لتحويل البنزين إلى حلقي الهكسادين الأقل استقراراً. ونتيجة لما سبق، فإنه من السهل لتفاعلات البنزين أن تسلك طريقاً مختلفاً لا تتغير فيه المنظومة الحلقية، وهذه هي تفاعلات الاستبدال. (ليست هذه تماماً القصة كلها، إذ أننا سنرى في الفقرة 10.14 أن ثمة عاملاً إضافياً إلى جانب الطين ضرورياً لجعل البنزين يسلك السلوك الذي لاحظناه).

8.14 الصورة المدارية للبنزين Orbital picture of benzene

أمكن الحصول على صورة أكثر تفصيلاً لجزء البنزين، عن طريق الأخذ في الحسبان المدارات الرابطة فيه. بما أن كل كربون يرتبط مع ثلاث ذرات أخرى، فإن الكربون يستعمل مداراته الـ sp^2 (كما في الإيثيلين، الفقرة 2.8). تتوضع هذه المدارات في المستوي نفسه الذي تقع فيه نواة الكربون وتنتجه نحو زوايا مثلث متساوي الأضلاع. إذا رتبنا ذرات الكربون الست والهيدروجينات الستة في البنزين لنسمح بتراكب أعظمي لهذه المدارات، فإننا نحصل على البنية الظاهرة في الشكل 2.14أ.



الشكل 2.14 : جزيء البنزين (أ) تظهر الروابط σ فقط. (ب) المدارات p تتراكب لتشكيل الروابط π .

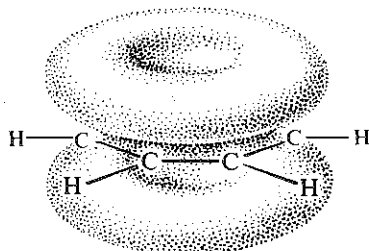
إن جزيء البنزين مستوي، وتتوضع كل ذرة كربون وكل ذرة هيدروجين فيه في المستوي نفسه. وهو جزيء متناظر جداً ترتبط فيه ذرات الكربون صانعة فيما بينها زوايا تساوي زوايا المسدس النظامي وتساوي كل منها 120° . وكل مدار رابطي فيه متناظر أسطوانياً حول الخط الواصل بين النوى، وهذه الروابط يطلق عليها اسم الروابط σ التي مر ذكرها سابقاً.

إن وصف هذا الجزيء لم يكتمل بعد، فهناك الكترولونات ستة لم تؤخذ في الحسبان بعد. ويوجد إضافة إلى المدارات الثلاثة التي استعملت لدى كل ذرة كربون مدار رابع هو مدار p . وكما نعلم فإن المدار p يتألف من انتفاخين يقع أحدهما فوق مستوى المدارات الثلاثة الأخرى، بينما يقع الآخر تحته، أي أنه يقع فوق مستوى الحلقة وتحتها، ويكون مشغولاً بالكربون وحيد.

وبصورة مشابهة لما يحصل في الإيثيلين فإن المدار p لدى إحدى ذرات الكربون يتراكب مع المدار p لدى ذرة الكربون المجاورة، وهذا يسمح للكترولونات بالتزاوج، مما يؤدي إلى تشكيل مدار π إضافي (انظر الشكل 2.14ب). غير أن التراكب هنا ليس محدوداً بزوجين من المدارات p ، كما هو الحال في الإيثيلين، بل إن المدار p لدى أي ذرة كربون يتراكب بصورة متكافئة مع المدارين p لدى ذرتي الكربون كليهما، المرتبطتين بها. يتشكل نتيجة لذلك

سحابتان الكترونيتان مستمرتان لهما شكل الكعكة تقع إحداهما فوق مستوي ذرات الكربون، بينما تقع الأخرى تحته (انظر الشكل 3.14).

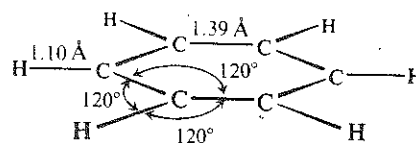
وكما هو الحال في جذر الأليليل، يحصل تراكم المدارات p في كلا الاتجاهين، وينتج عن ذلك مشاركة من كل الكترون في عدة روابط، وهذا يتوافق مع تصورنا عن الجزيء بصفته هجيناً طينياً لبنيتين.



الشكل 3.14 : جزيء البنزين: السحابتان π فوق مستوي الحلقة وتحتها

مرة أخرى نجد أن عدم توضع الالكترونات π ، أي مشاركتها في عدة روابط، هو ما يجعل الجزيء أكثر استقراراً. يجب أن يوجد ثلاثة مدارات لاستيعاب الالكترونات الستة (الفقرة 5.28). والمحصلة النهائية هي السحابتان π المتناظرتان، اللتان وصفناهما.

تظهر الطريقة المدارية أهمية استوائية حلقة البنزين. فالحلقة منبسطة لأن الزوايا الربطية المثلثية للكربون ذي التهجين sp^2 تتوافق مع زوايا المسدس النظامي 120° . وهذا الانبساط هو الذي يسمح بتراكم المدارات p في الاتجاهين كليهما، مما يؤدي إلى عدم التوضع والاستقرار.



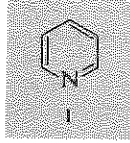
الشكل 4.14 : جزيء البنزين: الشكل والحجم

تتوافق الحقائق مع الصورة المدارية لجزيء البنزين، وقد أظهرت أشعة X والانعراج الالكتروني أن البنزين جزيء منبسط تماماً ومتناظر وتكون جميع الروابط كربون - كربون فيه متكافئة، كما تكون جميع زواياها الربطية مساوية 120° (انظر الشكل 5.14).

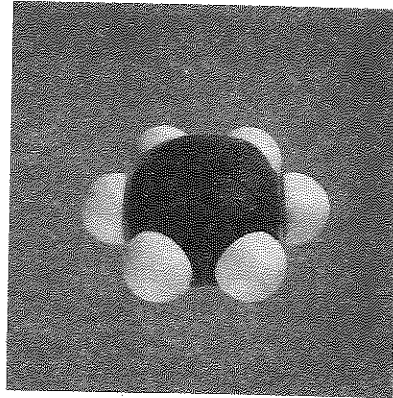
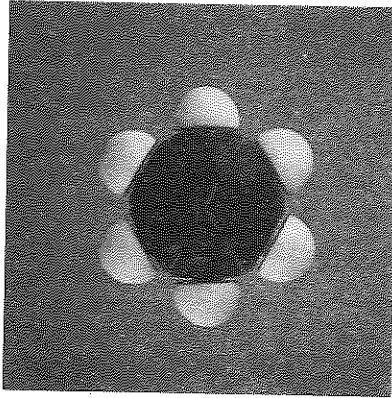
وكما سنرى أن الخواص الكيميائية للبنزين تتوافق تماماً مع ما يمكن أن نتوقعه من هذه البنية. وعلى الرغم من عدم التوضع فإن الالكترونات π أضعف ارتباطاً من الالكترونات σ . وهكذا فإن الالكترونات π تكون، بخاصة، متاحة أكثر للكاشف الذي يبغي الالكترونات، أي أن التفاعلات النموذجية للبنزين هي تلك التفاعلات التي يستخدم فيها البنزين بوصفه مصدراً للالكترونات من أجل الكواشف الالكتروفيلية (الحمضية). وبسبب الثبات الطينيني للحلقة البنزينية، فإن هذه التفاعلات تؤدي إلى الاستبدال، الذي تبقى فيه الحلقة البنزينية محتفظة بخاصتها العطرية.

مسألة 3.14 طاقة تفارق الرابطة اللامتجانسة كربون - هيدروجين (110 كيلو حريرة) هي أكبر بصورة ملحوظة مما هي عليه في حلقي الهكسان. بين استناداً إلى الصورة المدارية للبنزين ما هو العامل الذي يمكن أن يكون مسؤولاً عن ذلك. ما هو الدليل الفيزيائي الذي يدعم إجابتك؟ (انظر إلى الشكل 4.14 وانظر الفقرة 4.8).

مسألة 4.14 جزيء البيريدين C_5H_5N مستوي. جميع زواياه الرابطة تساوي 120° . تبلغ أطوال جميع روابطه كربون - كربون 1.39 \AA ، كما يبلغ طولوا الرابطين كربون - نتروجين فيه 1.39 \AA . وتكون حرارة الاحتراق المقاسة أقل بـ 23 كيلو حريرة من المحسوبة بالطريقة المذكورة في المسألة 2.14. يعاني البيريدين تفاعلات استبدال مثل النترجة والسلفنة (الفقرة 4.14). (أ) هل البيريدين يمثل تمثيلاً مناسباً بالصيغة I؟ (ب) علل خواص البيريدين على أساس كل من البنية ذات الروابط التكافؤية والبنية المدارية. (تأكد من إجابتك بمراجعة الفقرة 6.30).



مسألة 5.14 وجد باستعمال الانعراج الالكتروني أن لمركب البورازول $B_3N_3H_6$ بنية حلقية منبسطة تكون فيها ذرات البور والنتروجين متناوية، وتكون جميع أطوال الروابط بور - نتروجين فيها هي نفسها. (أ) كيف يمكنك تمثيل البورازول ببنى تكافؤية الارتباط؟ (ب) كيف يمكنك تمثيلها بعبارات مدارية؟ (ج) ما هو عدد الالكترونات π الموجودة فيه؟ وما هي الذرات التي أتت منها؟



الشكل 5.14 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي. نموذج البنزين: منظران. يعد البنزين مثل حلقي الهكسان (الشكل 5.13) خلقاً رائعاً، فهو منبسط ومحكم ومتناظر ومستقر، الأمر الذي يجعله نموذجاً لصنف كامل من الجزيئات العضوية، و هنا أيضاً يكون الكمال المعماري نتيجة مصادفة سعيدة، فذرات الكربون الست تشكل سدساً توافق زواياه تماماً زوايا المثلث. توفر الكربونات الستة الالكترونات π والعدد ستة هو العدد «السحري» من الالكترونات π ، كما سنرى.

9.14 تمثيل الحلقة البنزينية Representation of the benzene ring

سنمثل الحلقة البنزينية للسهولة بمسدس منتظم يحوي في داخله حلقة (I)؛ ومفهوم أن هناك ذرة هيدروجين ترتبط إلى كل زاوية في المسدس ما لم يدل على ارتباطها بذرة أو زمرة أخرى.



III



II

تعني هجيناً للصيغتين



I

تمثل الصيغة I هجيناً طينياً لبنيني كيكوليه II و III. وتمثل الخطوط المستقيمة فيها الروابط σ التي تصل ذرات الكربون. أما الدائرة فتمثل سحابة الإلكترونات π الستة اللامتوضعة. (من وجهة نظر أخرى، فإن الخطوط المستقيمة تمثل روابط أحادية أما الدائرة فتمثل أنصاف روابط إضافية).

الصيغة I مفيدة، بخاصة، في تمثيل الحلقة البنزينية لأنها تؤكد على تكافؤ الروابط كربون - كربون المختلفة. أما وجود الحلقة فيميز حلقة البنزين عن حلقة حلقي الهكسان، التي تمثل اليوم، بصورة عامة، على هيئة سدس مستو. لا يوجد اتفاق كلي بين الكيميائيين بشأن كيفية تمثيل الحلقة البنزينية. وعلى الطلاب أن يتوقعوا، غالباً، واحدة من صيغتي كيكوليه. وللتمثيل المعتمد في هذا الكتاب فوائد معينة، وقد أصبح استعماله واسع الانتشار. ومن المثير للاهتمام أن هناك تمثيلاً مشابهاً يعود إلى عام 1899 اقترحه تيبيل من جامعة ميونيخ، وفيه تستعمل دائرة منقطة لتمثيل الروابط الجزئية (التكافؤات الجزئية partial valences).

10.14 الخاصة العطرية. قاعدة $2 + n4$ لهيوكل

Aromatic character. The Hückel $4n + 2$ rule

كنا قد عرفنا المركبات العطرية بأنها مشابهات للبنزين، ولكن قبل الكلام عن عطرية المركب، يجب علينا أن نعرف أي خواص مميزة للبنزين يجب على المركب أن يمتلكها. يوجد إلى جانب المركبات الحاوية حلقات بنزينية عدد كبير من المواد التي تدعى عطرية، على الرغم من أن بعضها يحمل ظاهرياً بعض التشابه مع البنزين.

ما هي عموماً الخواص التي تميز المركبات العطرية؟

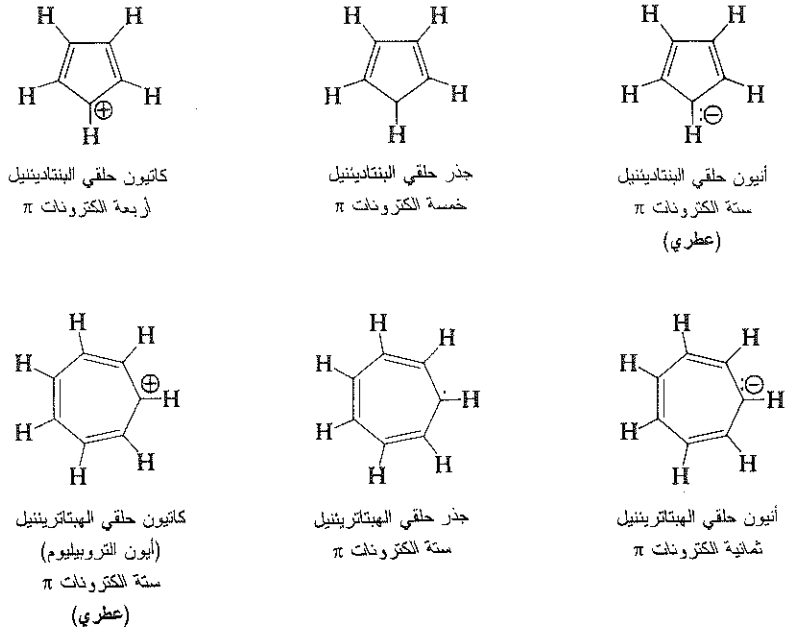
من وجهة النظر التجريبية، فإن المركبات العطرية هي المركبات التي تقودنا صيغها الجزئية إلى توقع درجة عالية من عدم الإشباع، ومع ذلك فإنها تقاوم تفاعلات الإضافة المميزة، عموماً، للمركبات غير المشبعة. وبدلاً من ذلك فقد وجدنا غالباً أن هذه المركبات العطرية تقوم بتفاعلات الاستبدال الإلكتروني مثل تلك التي تحدث في البنزين. إن مقاومة تفاعلات الإضافة هذه يمكن أن نعزوها إلى الاستقرار غير العادي، الذي يتجلى في درجات الهدرجة المنخفضة وحرارات الاحتراق المنخفضة. تحتوي المركبات العطرية، عموماً، على حلقات خماسية أو سداسية أو سباعية، وعند تفحصها بطرائق فيزيائية نجد أنها جزيئات منبسطة (أو منبسطة تقريباً). تظهر بروتونات الانزياحات الكيميائية نفسها، التي تظهرها بروتونات البنزين ومشتقاته في مطيافية NMR (الفقرة 11.17).

أما من وجهة النظر النظرية، فإن كون المركب عطرياً فإنه يجب أن يحوي جزيه سحابات حلقيه من الإلكترونات π غير متوضعة تقع أعلى مستوى الجزيء وأسفله. وأكثر من ذلك يجب أن تحوي السحابات π ما مجموعه $(2+n4)\pi$ إلكترونات. وهذا يعني أنه من أجل تعيين درجة الاستقرار التي تميز المركب العطري، فإن عدم التوضع وحده لا يكفي، إذ يجب أن يوجد في الجزيء عدد معين من الإلكترونات π وهو 2 أو 6 أو 10... إلخ. وهذا المطلب الذي يدعى بقاعدة $2+n4$ أو قاعدة هيوكل (إيريك هيوكل من معهد الفيزياء النظرية في شتوتغارت) يقوم على مبادئ ميكانيك الكم، ويتطلب ملء المدارات المختلفة التي تشكل سحابة الإلكترونات π (الفقرة 6.28). وقد دعمت الحقائق قاعدة هيوكل بقوة.

دعنا ننظر إلى بعض الأدلة التي تدعم قاعدة هيوكل. فالبنزين يملك ستة إلكترونات π أي ما يسمى بالسداسية العطرية aromatic sextet. والعدد 6 يعني، طبعاً، عدد هيوكل الموافق لـ $n = 1$. سنصادف إلى جانب البنزين وأقرانه (النتالين والانتراسين والفينانترين، الفقرة 12.14) سنصادف عدداً من المركبات الحلقية غير المتجانسة (الفصل 30)

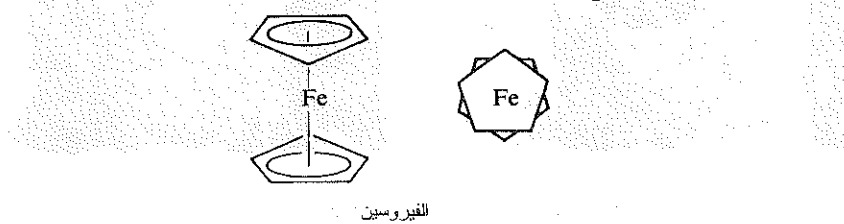
ومن الواضح أنها عطرية، وهذه الحلقات غير المتجانسة العطرية التي سنراها هي الوحيدة التي يمكنها تقديم سداسية الكرونية عطرية.

لننظر في المركبات الستة التالية، التي يمثل كل منها بنية مساهمة وحيدة:



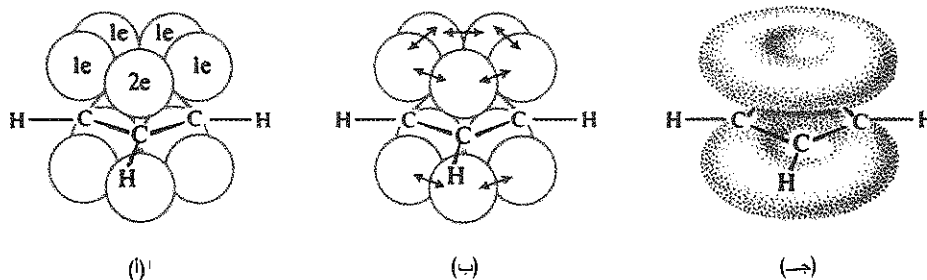
إن كل جزئيء هجين لخمسة أو سبع من البنى المتكافئة التي لها شحنة أو إلكترون فردي عند كل كربون. هناك مركبان فقط من أصل هذه المركبات الستة يظهران دليلاً على استقرار غير عادي، وهما أنيون حلقي البنتادينيل وكاتيون حلقي الهبتاترينيل (أيون التروبيليوم tropylium ion).

يعد الهيدروكربون حلقي البنتادينيل حمضاً قوياً بصورة غير عادية $k_a = 10^{-15}$ ، وهذا يشير إلى أن فقدان أيون هيدروجين يعطي، بخاصة، أنيوناً مستقراً. (وهو يعد حمضاً أقوى كثيراً من حلقي الهبتاترينيل $k_a = 10^{-45}$ ، على الرغم من حقيقة أن الأخير يعطي أنيوناً مستقراً نتيجة إسهام سبع بنى طنينية). أما ثنائي حلقي بنتادينيل الحديد (الفيروسين ferrocene)، فهو جزئيء مستقر أطلق عليه اسم «الشطيرة sandwich»، وتوضع ذرة الحديد فيه بين حلقتين خماسيتين منسطين. أطوال جميع الروابط فيه 1.4 Å. وتخضع حلقتا الفيروسين إلى نوعين نموذجيين من تفاعلات الاستبدال وهما السلفنة وتفاعل فريدل - كرافت.



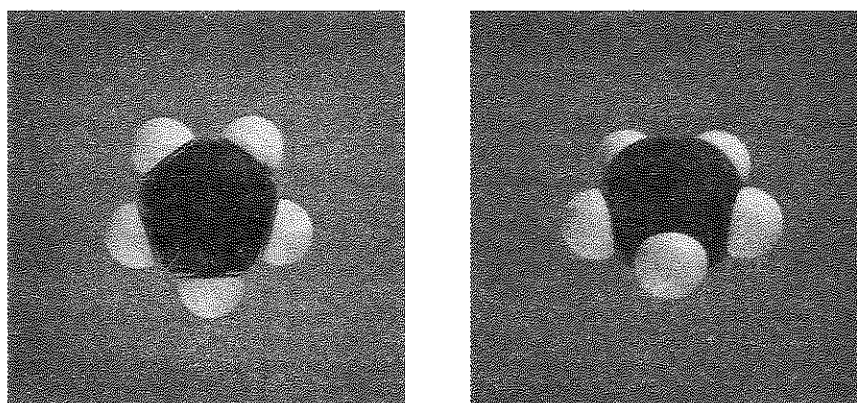
من جهة أخرى، فإن من بين مشتقات حلقي الهبتاترينيل فإن الكاتيون هو الذي يكون غير اعتيادي. ينصهر بروميد التروبيليوم C_7H_7Br عند 200°C ، وهو ذواب في الماء، ولكنه غير ذواب في المذيبات غير القطبية، كما أنه يعطي رواسب سريعة من $AgBr$ عند معالجته بترات الفضة. وهذا سلوك قوي لبروميد عضوي، يؤكد بقوة أننا نتعامل، حتى

في الحالة الصلبة، مع مركب أيوني R^+Br^- يعد كاتيونه، فعلاً، كربوكاتيوناً مستقرًا. لندرس التشكيل الإلكتروني لأنيون حلقي البننتاديينيل (الشكل 6.14). ترتبط فيه كل ذرة كربون تهجينها مثلثي برابطة σ إلى ذرتي كربون أخريين وهيدروجين واحد.



الشكل 6.14 : أنيون حلقي البننتاديينيل. (أ) المدار p في إحدى ذرات الكربون يحوي الكترونين، أما المدار p لدى كل ذرة من ذرات الكربون الأخرى فيحتوي على الكترون واحد. (ب) تراكب المدارات p لتشكيل روابط π . (ج) سحابتان الكترونيتان π تقع إحداهما فوق مستوى الحلقة والأخرى تحته. يحوي هذا الأنيون ما مجموعه ستة من الإلكترونات π التي تشكل السداسية العطرية.

والحلقة مخمس منتظم زواياه (108°) على تطابق ليس برديء مع الزاوية المثلثية 120° ؛ وأي عدم استقرار فيها بسبب التراكب غير الكامل (الإجهاد الزاوي) يكون أكبر مما يعطيه عدم التوضع الذي يتبع ذلك التراكب. وتحوي الحلقة أربع ذرات كربون تحتوي كل منها في مدارها p على الكترون واحد، أما الكربون الخامس (الكربون الذي فقد بروتونه، ولكنه بقي، فعلاً، متميزاً عن ذرات الكربون الأخرى) فإنه يحوي الكترونين. يؤدي تراكب المدارات p إلى تشكيل السحابت الإلكترونية الحاوية ما مجموعه ستة الكترونات، أو السداسية العطرية (انظر الشكل 7.14).



الشكل 7.14 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي. نموذج لأنيون حلقي البننتاديينيل: منظران

يرتبط كل أنيون حلقي البننتاديينيل في الفيروسين، إلى الحديد عبر تراكب السحابة الإلكترونية π مع مدار فارغ في المعدن. وجد أن مثل هذا النوع من الارتباط يحدث بين المركبات الحاوية الكترونات π - مثل الألكينات والعطريات والجزئيات الحمضية من أنواع مختلفة مثل أيونات الفضة أو الهالوجينات. وقد أمكن الكشف عن مثل هذه المعقدات

π - بطرائق طيفية، وعزلت في بعض الأحيان كما في الفيروسين. وقد افترض حدوث تشكل عكوس للمعقدات π - بصفة مرحلة تمهيدية لتفاعل العديد من الالكتروفيلات مع الألكينات والمركبات العطرية. أثار عزل الفيروسين عام 1951 اهتماماً كبيراً، ليس فقط لأنه مثال على مركب عطري غير بنزيني يحقق قاعدة هيوكل، وإنما لأن قوة هذا الارتباط π فجر ثورة في مجال المعقدات العضوية للمعادن الانتقالية (الفقرة 5.29)، وهذه الثورة أعطت الكيميائيين العضويين حفازات لم يسبق لها مثيل من حيث الانتقائية والقدرة. وبطريقة مشابهة يمكننا دراسة تشكيل أيون التروبيليوم. فهذا الأيون مستعج منتظم (زوياه 128.5°). تسهم ست ذرات كربون بالكربون واحد من كل منها، أما ذرة الكربون السابعة فتسهم بمدار p واحد فارغ، وتتكون نتيجة ذلك سداسية الكرونية. تمثل هذه الأيونات اصطلاحاً بالصيغ الآتية:



الرقم (6) هو عدد هيوكل، وهو غالباً ما يصادف ولأسباب ضرورية. ويجب لتوفير المدارات p أن تكون ذرات الحلقة العطرية ذات تهجين مثلي (sp^2)، وهذا يعني أن تكون الزوايا الرابطة في الحلقة مساوية 120°. ولكي يحدث تراكم المدارات p لتشكيل السحابة الالكترونية π يجب أن يكون المركب العضوي منبسطاً. أو قريباً من ذلك. إن عدد الذرات مثلثية التهجين التي تناسب تشكل حلقة منبسطة دون إجهاد زاوي (مع توفير تراكم جيد معقول يسمح بتشكيل رابطة π) هو خمس أو ست أو سبع ذرات. والعدد (6) هو عدد هيوكل من الالكترونات π التي يمكن توفيرها، كما رأينا، من هذه الأعداد من الذرات. (البنزين، كما رأينا، يمثل نموذجاً «كاملاً»، توفر فيه ذرات الكربون الست ستة من الالكترونات π صانعة بذلك مسدساً تتوافق زواياه تماماً مع الزاوية المثلية).

والآن ما هو الدليل على أن أعداد هيوكل الأخرى، 2، 10، 14، ... إلخ تمثل أعداداً «سحرية»؟ لا نستطيع أن نتوقع أن تتحلى الخاصة العطرية بالضرورة بظهور مركبات عالية الاستقرار، يمكن مقارنتها مع البنزين ومشتقاته. فالحلقات تكون إما صغيرة جداً أو كبيرة جداً بصورة يصعب معها توفير الذرات مثلثية التهجين جيداً، وهكذا فإن الاستقرار الناتج من العطرية يمكن أن يضعفه الإجهاد الزاوي، أو التراكم الضعيف للمدارات p أو كلاهما.

يجب أن نبحث عن الاستقرار وفق أسس نسبية، كما فعلنا في مشتقات حلقي البنتا تريينيل، وحلقي الهبتا تريينيل، ويمكن عندئذ أن نجد دليلاً على العطرية فقط في معرفة أن نوعاً جزئياً ما هو أقل «عدم استقرار» من أقرانه. وتكون المحصلة النهائية لهذا العمل الرائع دعماً قوياً للقاعدة $2+n4$. والسؤال الآن يصبح كما يلي: عند أي مستو من عدم الأفضلية التي يفرضها اجتماع الإجهاد الزاوي والشحنة المتعددة، تستطيع العطرية أن تتحلى بوضوح.

مسألة 6.14 وجد رونالد بريسلو (من جامعة كولومبيا) أن معالجة 3-كلورو حلقي البروين

بـ $SbCl_5$ تعطي مادة بلورية مستقرة، I، صيغتها $C_3H_3SbCl_6$:



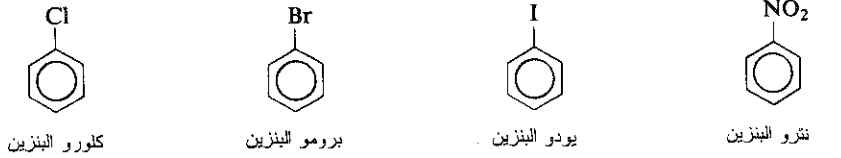
3-كلورو حلقي البروين

غير ذوابة في المذيبات غير القطبية مثل النتروميثان والأسيتونتريل ونسائي أكسيد الكبريت. يبين طيف NMR للمركب I ثلاثة بروتونات متكافئة تماماً. يتفاعل 3-كلورو حلقي البروبن مع $AgBF_4$ معطياً $AgCl$ ومحولاً له طيف NMR مشابه لطيف I. تؤدي معالجة I مع أيون الكلوريد إلى إعادة توليد 3-كلورو-حلقي البروبن. يتطلب تحويل I إلى $C_3H_3^+$ 153 كيلو حريرة/مول مقارنة مع 173 كيلو حريرة/مول التي يتطلبها تحويل كلوريد الأليل إلى $C_3H_5^+$.

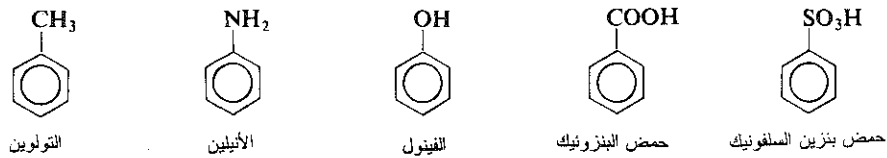
(أ) اكتب مفصلاً بنية I الأكثر احتمالاً، وبين كيف تعلق هذه الصيغة الملاحظات المختلفة. (ب) ما هي الأهمية النظرية لهذه المكتشفات.

11.14 تسمية مشتقات البنزين Nomenclature of benzene derivatives

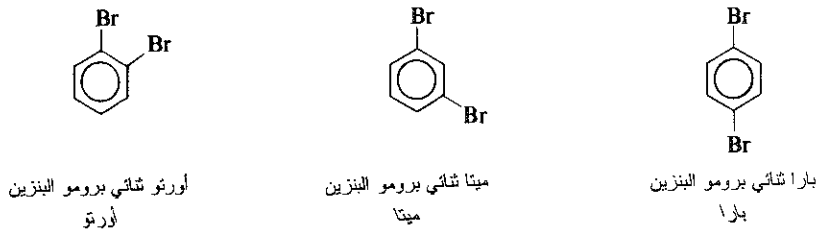
سندرس في الفصول الأخيرة مفصلاً كيمياء الكثير من مشتقات البنزين. ومع ذلك فسيكون مفيداً لنا في مناقشتنا الحالية لتفاعلات حلقة البنزين أن نتعلم كيف نسمي أكثر هذه المشتقات أهمية. نضع ببساطة لتسمية الكثير من هذه المشتقات اسم المتبادل قبل كلمة بنزين. كما في كلورو البنزين أو برومو البنزين أو يودو البنزين أو نثرو البنزين.



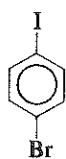
هناك مشتقات أخرى تسمى بأسماء خاصة لا يوجد تشابه بينها وبين اسم المتبادل المرتبط بالحلقة. فيسمى متيل البنزين دائماً التولوين ويسمى أمينو البنزين الأنيلين أما هيدروكسي البنزين فيسمى الفينول، وهكذا. وفيما يلي أهم هذه المركبات:



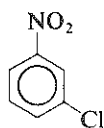
إذا ارتبطت عدة زمر في الحلقة البنزينية، فيجب علينا ليس فقط أن نذكر هذه الزمر، بل أن نشير أيضاً إلى مواقعها النسبية أيضاً. يمكن الدلالة على مأكبات البنزين ثنائية الاستبدال باستعمال الأسماء أورتو وميتا وبارا التي يرمز إليها بمختصراتها $-o$ و $-m$ و $-p$. وفيما يلي أمثلة على ذلك.



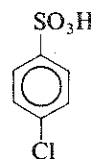
إذا كانت الزمرتان مختلفتين، ولا تعطي أي منهما تسمية خاصة للجزء فنسمي ببساطة الزمرتين بالتتابع ثم ننهي التسمية باسم البنزين، ومثال على ذلك كلورو نثرو البنزين وبرومو يودو البنزين،... إلخ. أما إذا كانت إحدى الزمرتين من النوع الذي يعطي الجزئية تسمية خاصة، عندها يسمى المركب بوصفه مشتقاً لهذا الجزء ذي التسمية الخاصة. ومثال على ذلك نذكر نثرو التولوين وبرومو الفينول،... إلخ.



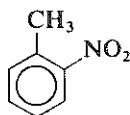
بارا برومو يودو البنزين



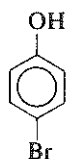
ميثا كلورو نثرو البنزين



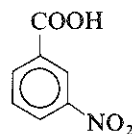
حمض بارا كلورو
بنزين السلفونيك



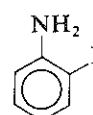
أورتو نثرو التولوين



بارا برومو الفينول

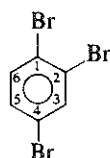


حمض ميثا نثرو البنزويك

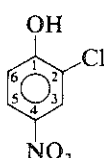


أورتو يودو الأنيلين

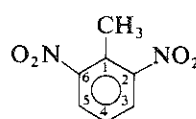
إذا ارتبطت الحلقة البنزينية بأكثر من زمرة. تستعمل عندئذ الأرقام لتشير إلى مواضع الزمر النسبية: ومثال ذلك:



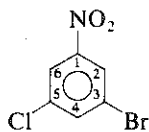
1،2،4،5-ثلاثي برومو البنزين



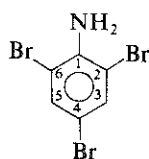
2-كلورو-4-نثرو الفينول



2،6-ثنائي نثرو التولوين



3-برومو-5-كلورو نثرو البنزين



2،4،6-ثلاثي برومو الأنيلين

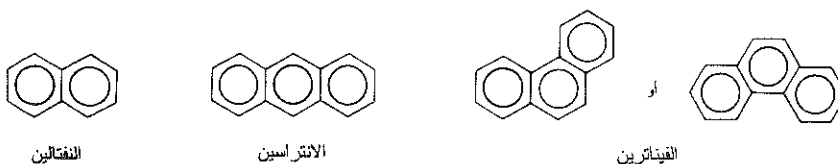
وإذا كانت جميع الزمر من نفس النوع، يعطى كل منها رقماً، ويجب استعمال تسلسل الترقيم الذي يعطى أصغر مجموع من الأرقام. أما إذا كانت الزمر مختلفة النوع فإن آخر زمرة تذكر في التسمية يسلم بأنها تأخذ الرقم 1، أما الأرقام الأخرى فتتوافق مع ذلك، والمثال هو 3-برومو-5-كلورو نثرو البنزين. وإذا وجدت إحدى الزمر التي تعطي المركب اسماً خاصاً، عندها يسمى المركب بحيث تأخذ هذه الزمرة الخاصة الموضع 1، وهكذا ففي المركب 2،6-ثنائي نثرو التولوين، تكون زمرة الميثيل في الموضع 1.

مسألة 7.14 لديك ثلاث زجاجات تحوي مأكبات ثنائي برومو البنزين الثلاثة التي نقاط انصهارها هي +87°س و +6°س و -7°س. وبعد عمل متواصل حضرت ستة مأكبات من ثنائي برومو نetro البنزين ($C_6H_3Br_2NO_2$) ووجد أن واحداً من هذه المأكبات الستة مرتبط (يشترك من أو يتحول إلى) بثنائي برومو البنزين ذي نقطة الانصهار +87°س وأن اثنين منهما مرتبطان بالمأكب ذي نقطة الانصهار +6°س وثلاثة مرتبطان بالمأكب ذي نقطة الانصهار -7°س. ضع لصاقة على كل زجاجة مكتوب عليها الاسم الصحيح مسبقاً بالسابقة أورتو أو ميتا أو بارا. (أجرى هذا العمل ويلهلم كورنر من جامعة ميلان. وهو أول مثال على طريقة كورنر في التوجيه المطلق).

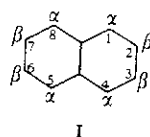
12.14 الهيدروكربونات العطرية متعددة النوى. النفثالين

Polynuclear aromatic hydrocarbons. Naphthalene

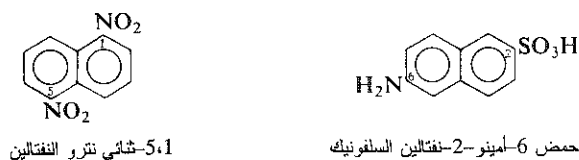
يتكون النفثالين من حلقتين عطريتين تشتركان بزوجين من ذرات الكربون، ويقال إنهما ملتحمتان fused. وستنظر في هذا الفصل بإيجاز إلى أكثر هذه الهيدروكربونات ملتحمة الحلقات ببساطة وأهمية وهو النفثالين.



والنفثالين مثل أقربائه الانتراسين والفينانترين يمكن الحصول عليه من قطران الفحم. وهو أكثر مكونات قطران الفحم وفرة (5%). ترقم المواضع في المنظومة الحلقية للنفثالين كما في الصيغة I:



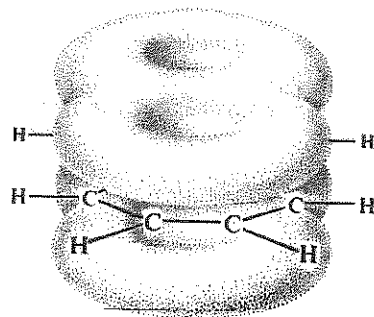
يميز مأكبا النفثالين أحاديا الاستبدال بالسوابق 1- و 2- أو α - و β -. أما ترتيب الزمر في النفثالينات متعددة الاستبدال فيشار إليها بالأرقام، والأمثلة التالية توضح ذلك.



مسألة 8.14 ما هو عدد المشتقات أحادية نetro النفتالينات الممكنة؟ ثنائي نetro نفتالينات؟ النetro نفتيل أمينات؟

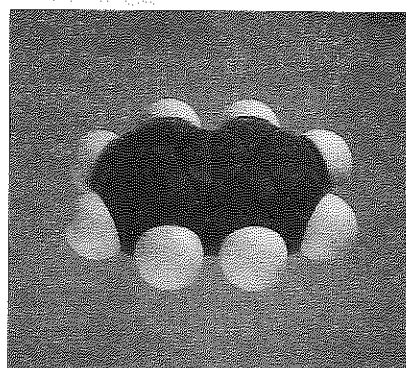
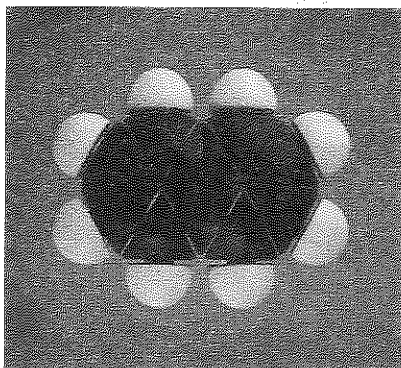
يصنف النفتالين مع المركبات العطرية بسبب خواصه المشابهة للبنزين. وصيغته الحزنية التي هي $C_{10}H_8$ ، يمكن أن تقود المرء إلى توقع درجة عالية من عدم الإشباع فيه، والنفتالين مقاوم لتفاعلات الإضافة المميزة للمركبات غير المشبعة على الرغم من أن مقاومته للإضافة أقل مما هي في البنزين. والتفاعلات النموذجية المميزة للنفتالين هي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، التي يزاح فيها الهيدروجين على هيئة أيون هيدروجين بينما يحتفظ النفتالين بمنظومته الحلقية العطرية. والنفتالين مثل البنزين ثابت بشكل غير اعتيادي، حيث أن درجة حرارة احتراقه أقل بـ 61 كيلو حرارة من تلك المحسوبة على أساس الافتراض أنه أليفاتي (انظر المسألة 2.14).

صنّف النفتالين من وجهة النظر التحريبية مركباً عطرياً على أساس خواصه. ومن وجهة النظر النظرية، فإن للنفتالين البنية المطلوبة للمركب العطري. وهو يحتوي على حلقتين سداسيتين منبسطين، وإن المدارات الذرية فيه تبين بأن البنية تستطيع توفير سحابات الكترونية π تحتوي على ستة الكترونات تمثل السداسية العطرية (الشكل 8.14).



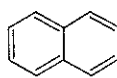
الشكل 8.14 : جزيء النفتالين.
سحابات π تقع أعلى مستوى الحلقات وأسفله.

يتكون النفتالين من عشر ذرات كربونية تقع عند رؤوس سداسين ملتحمين. يرتبط كل كربون فيه إلى ثلاث روابط لذرات أخرى بروابط σ ، وبما أن جميع الروابط σ تنتج من تراكب المدارات sp^2 المثلية، فإن جميع ذرات الكربون والهيدروجين تقع في مستوى واحد. يوجد فوق هذا المستوي وتحت سحابة من الالكترونات π متشكلة من المدارات p وتشبه في شكلها الرقم 8. يمكننا أن ننظر إلى هذه السحابة على أنها سداسيتان متراكبتان جزئياً وتملك، عموماً، الكترونين π (انظر الشكل 9.14).

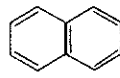


الشكل 9.14 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي. نموذج جزيء النفتالين: منظران.

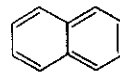
يعد النفثالين الموصوف وفق نظرية الارتباط التكافوي هجيناً طينياً لثلاث بنى I و II و III. وتبلغ طاقة الطنين الخاصة به وفقاً لما أظهرته حرارة الاحتراق 61 كيلو حريرة/مول.



I

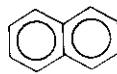


II



III

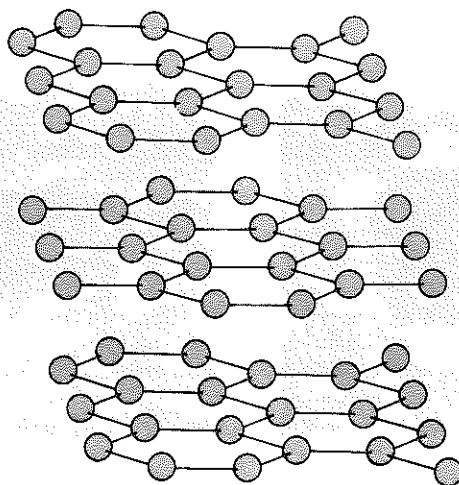
ستمثل النفثالين للسهولة ببنية وحيدة IV تمثل الدائرة تراكباً جزئياً للسداسيتين العطريتين.



IV

مسألة 9.14 على عكس الروابط الست المتكافئة في البنزين، فقد تبين أن الروابط كربون - كربون في النفثالين تكون على نوعين: الرابطة C(2)-C(1) وطولها 1.365 Å والرابطة C(3)-C(2) وطولها 1.404 Å. كيف يمكنك تعليل ذلك.

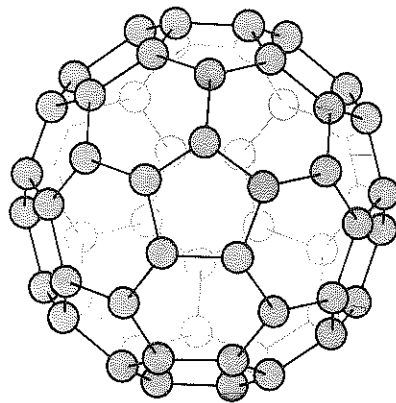
إذا كان الماس (آخر الفقرة 2.13) منظومة أليفاتية متعددة الحلقات فإن الهيئة الأخرى المتأصلة للكربون العنصري الغرافيت يمكن أن تعد منظومة عطرية ملتحمة الحلقات. وقد بين التحليل بأشعة X أن ذرات الكربون تنضد في طبقات؛ كل طبقة هي شبكة مستمرة من حلقات سداسية مستوية. تكون ذرات الكربون داخل الطبقة مرتبطة ببعضها بروابط تشاركية قوية أطولها 1.42 Å (وهي أطول قليلاً جداً من الروابط في البنزين، حيث طول الرابطة 1.39 Å). وهذه الطبقات المختلفة التي تتباعد عن بعضها بمسافة 3.4 Å، تتماسك بعضها مع بعض بقوى ضعيفة نسبياً. يمكن أن تعزى الخواص التزييتية للغرافيت (الملمس الدهني) إلى انزلاق الطبقات على بعضها (مع امتزاز جزيئات الغاز بينها).



الغرافيت

هناك كربون متأصل ثالث اكتشف حديثاً عام 1985 يدعى بكمينستر فولليرين buckminsterfullerene. سمي نسبة إلى مصمم القبة الجيوديزية geodesic dome. وخلافاً للماس والغرافيت اللذين تتنامى جزيئاتهما دون حدود، فإن لجزيئات الفولليرين صيغة محددة (C_{60}). وفيه تنحني المنظومة الحلقية الملتحمة العطرية منغلقة حول نفسها ومشكلة جزيئاً يشبه كرة القدم bucky ball فيه 20 حلقة سداسية و 12 حلقة خماسية، ويدعى أنه «الجزيء الأكثر تناظراً». وقد اكتشفت أيضاً فولليرينات أخرى صيغتها C_{70} تطاولت مثل كرة الركبي rugby. وقد تنبأ ريتشارد ي. سمولي (جامعة رايس) الذي حدد الصيغة C_{60} أول مرة أن الجزيء يمكن أن يتشكل على هيئة الدمية الروسية، حيث يجري اصطصاد جزيء C_{60} داخل فولليرين كبير جداً C_{240} .

فجرت الفولليرينات ثورة عظيمة في عالم الكيمياء العضوية، إذ يوجد في داخل تجاويف الكرات أماكن للأيونات المعدنية، أما السطح الخارجي فيمكن أن يحور بتفاعلات كيميائية. ولا يعرف أحد ما يمكن توقعه من هذه الجزيئات الجديدة الغريبة. في عام 1991 أي بعد ست سنوات من هذا الاكتشاف وصفت الفولليرينات بأنها تملك خواصاً متميزة بوصفها نواقل فائقة التوصيل. ويعتقد أنها تفتح مجالاً واسعاً أمام النقل الكهربائي المتحرر من المقاومة، ليس عند درجات الحرارة المنخفضة جداً المعروفة حتى الآن بل في درجة حرارة الغرفة.



C_{60} بكمينستر فولليرين

من المثير بناء نموذج لـ C_{60} باستعمال ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 . وبما أن الحلقات الخماسية تدخل في هذا الجزيء، فإن البنية تنحني في يد المرء، وأخيراً تغلق الكرة وفقاً لأرادتها على ما يبدو. يحدث بعض الإجهاد الزاوي، ولكن يظهر أنّ هذا يتعوض، جزئياً، بتشكيل روابط إضافية، وبعدم توضع الالكترونات على طول هذا الجزيء المتناظر المضخم جداً.

13.14 التحليل الكمي العنصري: النتروجين والكبريت

Quantitative elemental analysis: nitrogen and sulfur

درست في هذا الفصل بنية البنزين وبعض تفاعلاته. وإنه من المناسب أن نذكر أنفسنا مرة أخرى أن هذه المناقشة كلها مبنية على حقائق ثابتة. ومثلما سبق (الفقرة 26.2)، فإنه يمكننا مناقشة بنية مركب ما وتفاعلاته فقط عندما نعلم صيغته الجزيئية، والصيغ الجزيئية للمنتجات. ولمعرفة الصيغة الجزيئية يجب علينا معرفة العناصر المكونة للمركب ونسبها. وقد رأينا في الفقرة 27.2 كيف يمكن

الكشف عن العناصر المختلفة في المركب العضوي، ورأينا أيضاً في الفقرة 28.2 كيف يمكن حساب النسبة المئوية للكربون والهيدروجين والهالوجين.

يجري التحليل الكمي للنتروجين إما (أ) بطريقة دumas أو (ب) بطريقة كيلدال. تعد طريقة كيلدال نوعاً ما أكثر ملاءمة، وبخاصة، إذا كان المطلوب إجراء عدد من التحاليل؛ غير أنه لا يمكن استعمال هذه الطريقة في جميع أنواع المركبات النتروجينية.

في طريقة دumas يحرق المركب العضوي عبر أنبوب يحتوي على أولاً: أكسيد النحاس الساخن، ثانياً: شبكة من النحاس المعدني الساخن. يؤكسد أكسيد النحاس المركب العضوي (كما في احتراق الكربون - الهيدروجين، الفقرة 28.2)، محولاً النتروجين المتحد إلى نتروجين جزيئي. أما الشبكة النحاسية فترجع أكاسيد نتروجينية يمكن أن تتشكل إلى نتروجين جزيئي. يجمع غاز النتروجين ويقاس حجمه. ومثال ذلك: تعطي 8.32 ملغ من عينة من الأنيلين 1.11 مل من النتروجين عند الحرارة 21°س والضغط 743 مم (مصصحح من أجل بخار الماء). نحسب الحجم عند درجة الحرارة والضغط العياريين.

$$\text{حجم } N_2 \text{ عند S.T.P} = \frac{743}{760} \times \frac{273}{21+273} \times 1.11 = 1.01 \text{ مل}$$

ومن حساب حجم النتروجين، يمكن حساب وزنه:

$$\text{وزن النتروجين} = \frac{1.01}{22400} \times (14.01 \times 2) = 0.00126 \text{ غ أو } 1.26 \text{ ملغ}$$

وأخيراً نحسب النسبة المئوية للنتروجين في العينة:

$$\%N = 100 \times \frac{1.26}{8.32} = 15.2\%$$

مسألة 10.14 لماذا يكون النتروجين المجمّع في طريقة دumas فوق KOH المائي (50%)، أكثر من المجمّع فوق الماء النقي أو فوق محلول مائي من NaCl أو الزئبق؟

أما في طريقة كيلدال، فيهضم digested المركب العضوي مع حمض الكبريت المركز، الذي يحول النتروجين المتحد إلى كبريتات الأمونيوم. يُجعل المحلول بعد ذلك قليلاً. تقطر الأمونيا المتحررة، وتعين كمية الأمونيا بالمعايرة بحمض عياري. ومثال ذلك: تعادل الأمونيا المتشكلة من 3.51 ملغ من عينة من الأنيلين 3.69 مل من حمض تركيزه 0.0103M. يقابل كل ميللي مكافئ من الحمض هنا ميللي مكافئ واحد من الأمونيا، وذرة ميلليغرامية من النتروجين.

ذرة ميلليغرامية من N = ميللي مكافئات NH_3 = ميللي مكافئات حمض

$$0.0380 = 0.0103 \times 3.69 =$$

ويمكن من هذا، ومن وزن النتروجين، ومن نسبته المئوية في المركب أن نحسب:

$$\text{وزن النتروجين} = \text{ذرة ميلليغرامية من N} = 14.01 \times 0.0380 = 0.53 \text{ ملغ}$$

$$\%N = 100 \times \frac{0.53}{3.51} = 15.1\%$$

أما الكبريت في المركب العضوي فيحوّل إلى أيون الكبريتات بواسطة الطرائق المستعملة في التحليل الهالوجيني (الفقرة 28.2)، وهي المعالجة بفوق أكسيد الصوديوم أو حمض النتريك (طريقة كاربوس). يحوّل هذا بعد ذلك إلى كبريتات الباريوم، التي توزن.

مسألة 11.14 أعطى تحليل النتروجين بطريقة دوامس لعينة وزنها 5.72 ملغ من 1،4-ثنائي أمينو البنزين 1.31 مل من النتروجين عند درجة الحرارة 20°س والضغط 746 مم. جمع الغاز فوق محلول مشبع من KOH (ضغط بخار الماء 6 مم). احسب النسبة المئوية للنتروجين في المركب.

مسألة 12.14 يتطلب تحليل النتروجين بطريقة كيلدال لعينة وزنها 3.88 ملغ من الإيثانول أمين 5.73 مل من حمض هيدرو الكلوريك 0.0110 مول من أجل معايرة الأمونيا الناتجة. احسب النسبة المئوية للنتروجين في المركب.

مسألة 13.14 يعطي تحليل الكبريت بطريقة كاربوس لعينة وزنها 4.81 ملغ من حمض بارا تولوين السلفونيك 6.48 ملغ من $BaSO_4$. احسب النسبة المئوية للكبريت في المركب.

مسألة 14.14 كيف يمكن مقارنة الأجوبة السابقة مع القيمة النظرية المحسوبة من صيغة المركب؟ (كل مركب مندرج في الفهرس).

مسائل

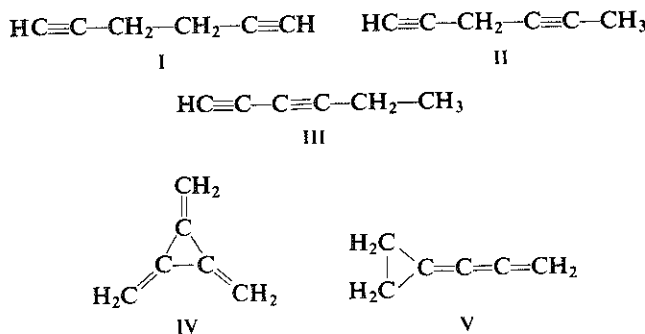
1. اكتب بنى ما يلي:

- | | |
|------------------------------|--|
| (أ) بارا ثنائي نترو البنزين | (ز) المستيلين (1،3،5-ثلاثي متيل البنزين) |
| (ب) ميتا برومو نترو البنزين | (ح) حمض 3،5-ثنائي نترو بنزين السلفونيك |
| (ج) حمض أورثو كلورو البنزويك | (ط) 4-كلورو-3،2-ثنائي نترو التولوين |
| (د) ميتا نترو التولوين | (ي) حمض 2-أمينو-5-برومو-3-نترو البنزويك |
| (هـ) بارا برومو الأنيلين | (ك) حمض بارا هيدروكسي البنزويك |
| (و) ميتا يودو الفينول | (ل) 2،4،6-ثلاثي نترو الفينول |

2. اكتب بنى وأسماء جميع المماكبات الممكنة لكل من:

- | | |
|---|--------------------------------|
| (أ) الزيلينات (ثنائي متيل البنزينات) | (د) ثنائي برومو نترو البنزينات |
| (ب) حمض أمينو البنزويك ($H_2NC_6H_4COOH$) | (هـ) برومو كلورو التولينات |
| (ج) ثلاثي متيل البنزينات | (و) ثلاثي نترو التولينات |

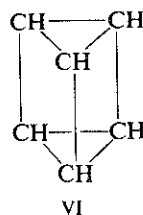
3. (أ) ما هو عدد المنتجات أحادية الاستبدال المتماكبة الممكنة نظرياً من كل من بنى الصيغة C_6H_6 التالية؟
 (ب) ما هو عدد المنتجات ثنائية الاستبدال؟ أي البنى (إن وجدت) يمكن أن تكون مقبولة للبنزين على أساس العدد التماكبي؟



4. اكتب بنى وأسماء المنتجات النظرية الممكن الحصول عليها من النترنة الأحادية للحلقة.

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (أ) أورتو ثنائي كلورو البنزين | (ز) أورتو كلورو نetro البنزين |
| (ب) ميتا ثنائي كلورو البنزين | (ح) ميتا كلورو نetro البنزين |
| (جـ) بارا ثنائي كلورو البنزين | (ط) بارا كلورو نetro البنزين |
| (د) أورتو برومو كلورو البنزين | (ي) 1،3،5-ثلاثي متيل البنزين |
| (هـ) ميتا برومو كلورو البنزين | (ك) 1،2-ثنائي متيل البنزين |
| (و) بارا برومو كلورو البنزين | (ل) بارا اتيل التولوين |

5. عُدَّت صيغة المنشور VI التي اقترحها ألبرت لاندنبرغ من ألمانيا مدة طويلة صيغة ممكنة للبنزين، على أساس أنها تعطي منتجاً أحادي الاستبدال وثلاثة مماكبات ثنائية الاستبدال.



(أ) ارسم بنى لاندنبرغ لثنائي برومو البنزينات المتماكة الممكنة.

(ب) اكتب اسم كل بنية وردت في البند (أ) إما بصفة أورتو- أو ميتا- أو بارا-، وذلك على أساس طريقة كورنر في التوجيه.

(جـ) هل يمكن في ضوء ما ورد في الفصل 4 أن تحتاز صيغة لاندنبرغ اختبار العدد التماكيي؟
(تدعى مشتقات البنزين حسب صيغة لاندنبرغ البريسمانات prismanes وقد أمكن، فعلاً، تصنيعها).

6. اكتب صيغ وأسماء مشتقات البنزين التي يمكن أن يكون لها العدد المشار إليه من المشتقات المتماكة المستبدلة في الحلقة:

- | | |
|---|--|
| (أ) C_8H_{10} : مشتق واحد أحادي البروم | (د) C_9H_{12} : مشتق واحد أحادي البروم |
| (ب) C_8H_{10} : مشتقان أحاديا البروم | (هـ) C_9H_{12} : مشتقان أحاديا البروم |
| (جـ) C_8H_{10} : ثلاثة مشتقات أحادية البروم | (و) C_9H_{12} : ثلاثة مشتقات أحادية البروم |
| | (ز) C_9H_{12} : أربعة مشتقات أحادية البروم |

7. توجد ثلاثة مشتقات لثلاثي برومو البنزين نقاط انصهارها: 44°س و 87°س و 120°س. هل يمكن تعيين بنى هذه المماكبات باستعمال طريقة كورنر (المسألة 7.14)؟ علل إجابتك.

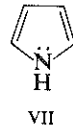
8. في عام 1874 اعتقد كريس Griess (الفقرة 7.34) أنه تمكن من نزع الكربوكسيل من ستة مشتقات من المركب حمض ثنائي أمينو البنزويك $C_6H_3(NH_2)_2COOH$ إلى مشتقات ثنائي أمينو البنزين. أعطت ثلاثة حموض منها ثنائي أمين نقطة انصهاره 63°س، وأعطى حمضان ثنائي أمين نقطة انصهاره 104°س، بينما أعطى حمض واحد ثنائي أمين نقطة انصهاره 142°س. ارسم الصيغ البنوية للمماكبات الثلاثة لثنائي أمينو البنزين، واذكر إلى جانب كل منها نقطة انصهاره.

9. أي من المركبات التالية يمكن أن تتوقع لها العطرية (السماح الهندسي geometry permitting)؟

(أ) الأنولينات الحاوية حتى 20 ذرة كربونية (الأنولينات مركبات حلقة ضخمة صيغتها العامة $[-CH=CH-]_n$).

(ب) البوليفينات أحادية الحلقة $C_9H_9^+$ ، $C_9H_9^-$ ، C_9H_{10} .

10. تبين خواص البيروول، الذي يمكن تمثيله، عموماً بالصيغة:



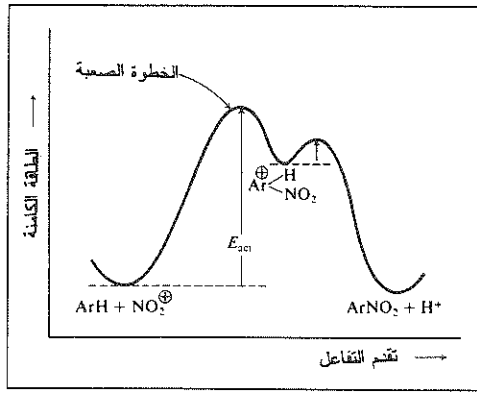
أنه عطري. علل عطريته على أساس النظرية المدارية (انظر الفقرة 10.14، تأكد من إجابتك من الفقرة 2.30).

11. عند معالجة البنزين بالكlor تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية تتشكل مادة صلبة وزنها الجزيئي 291. يعطي التحليل الكمي لها الصيغة التجريبية $CHCl$. (أ) ما هي الصيغة الجزيئية للمنتج؟ (ب) ما هي الصيغة البنوية الممكنة؟ (ج) أي نوع من التفاعلات يمكن إجراؤها؟ (د) هل المنتج عطري؟ (هـ) يمكن فعلاً فصل المنتج إلى ستة مركبات متماكية، استعمل أحدها مبيداً حشرياً. (غاميكسان أو ليندان). كيف تختلف هذه المماكبات بعضها عن بعض؟ (و) هل يوجد مماكبات أكثر من ستة ممكنة؟

12. هل يمكنك تعليل ترتيب الحموضة الآتي؟ (انظر الفقرة 11.12).

نظامي البنتان > البنزين > الأسيتيلين

13. يمتاز 1،3،5،7-حلقي أو كاتترائن، C_8H_8 ، أن له حرارة احتراق مقدارها 1095 كيلو حريرة (قارن مع المسألة 2.14) يزيل هذا المركب لون محلول البرمنغنات $KMnO_4$ البارد سريعاً، ويتفاعل مع Br_2/CCl_4 معطياً $C_8H_8Br_2$. (أ) كيف يجب تمثيل بنيته وخواصه؟ (ب) على أي أسس نظرية يمكن للمرء أن يتنبأ عن بنيته وخواصه؟ (ج) وجد أن معالجة حلقي الأوكاتترائن بمعدن البوتاسيوم يعطي مماكياً مستقراً $2K^+C_8H_8^{2-}$. ما هي أهمية تشكيل هذا الملح؟ (د) استعمل النماذج واقترح الشكل (أو الأشكال) الممكنة لحلقي أو كاتترائن. ما هو الشكل الذي يمكن أن تتنبأ به للأنيون $C_8H_8^{2-}$ ؟

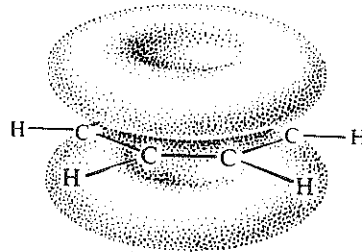


Electrophilic Aromatic Substitution

الاستبدال الالكتروفيلي العطري

1.15 مدخل Introduction

رأينا سابقاً أن التفاعلات المميزة للبنزين تتضمن تفاعلات الاستبدال، التي تبقى فيها المنظومة الحلقية المستقرة طينياً دون تغيير. ما هي الكواشف التي تستعمل في هذه التفاعلات؟ وما هي الآلية التي يجري وفقها هذه التفاعلات؟ توجد تحت مستوى حلقة البنزين وفوقها سحابة من الالكترونات π (الشكل 1.15). تكون الالكترونات π بفعل الطنين أكثر تورطاً في ربط نوى الكربون ببعضها من الالكترونات π في الرابطة المزدوجة كربون - كربون. وإذا قورنت الالكترونات π مع الالكترونات σ ، يلاحظ أنها مقلقلة الارتباط ومتاحة أكثر تجاه الكواشف الباحثة عن الالكترونات.



الشكل 1.15 : الحلقة البنزينية. السحابة π هي مصدر الالكترونات.

ليس بمستغرب أن تكون حلقة البنزين في تفاعلاتها النموذجية مصدراً للالكترونات، وهذا يعني أنها تقوم بدور الأساس. وتكون المركبات التي تتفاعل معها ذات نقص الكتروني، وهذا يعني أنها كواشف الكتروفيلية أو حموض. كنا قد رأينا أن التفاعلات النموذجية للألكانات هي تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية، أما تفاعلات حلقة البنزين النموذجية فهي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي.

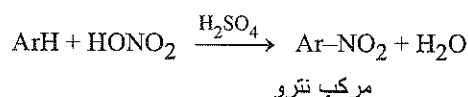
ليست هذه التفاعلات مميزة للحلقة البنزينية فحسب، بل إنها مميزة أيضاً للكثير من الحلقات العطرية والحلقات الشبيهة بالبنزين benzenoid وغير الشبيهة بالبنزين non-benzenoid.

يتضمن الاستبدال الالكتروفيلي العطري تشكيلة واسعة من التفاعلات مثل تفاعلات النترنة والهلجنة والسلفنة وفريدل - كرافت، التي تقوم بها جميع الحلقات العطرية تقريباً. وتوجد تفاعلات مثل النترنة وتزواج ديازو تقوم بها حلقات ذات تفاعلية عالية، وقد وجد عند تفحص تفاعلات مثل نزع السلفون والتبادل النظائري وكثير من تفاعلات إغلاق الحلقة بعمق أنها تنتمي إلى هذا النوع من التفاعلات، على الرغم من أنها تبدو ظاهرياً وكأنها ليست متعلقة بها. ومن المحتمل أن لا يعادل الاستبدال الالكتروفيلي العطري من حيث أهميته في الاصطناع أي صنف آخر من التفاعلات العضوية. وهو الطريق الأولي للحصول على جميع المركبات العطرية تقريباً، فهو يسمح بإدخال مبادلات معينة مباشرة إلى الحلقة، حيث يمكن بعد ذلك تحويلها إلى مبادلات أخرى، بما فيها حلقات عطرية إضافية بوساطة تفاعلات الإزاحة والاستحالة.

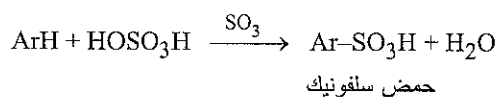
تفاعلات الاستبدال العطري

Ar = أريل، وهو أي زمرة عطرية ترتبط مباشرة إلى كربون الحلقة.

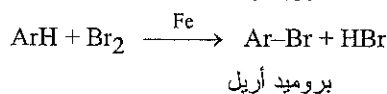
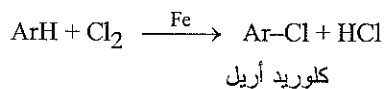
1. النترنة. نوقشت في الفقرة 8.15.



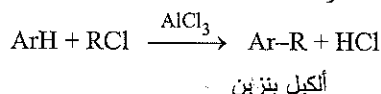
2. السلفنة. نوقشت في الفقرة 9.15.



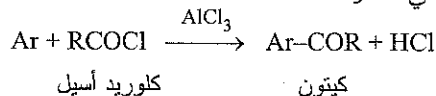
3. الهلجنة. نوقشت في الفقرة 11.15.



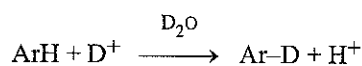
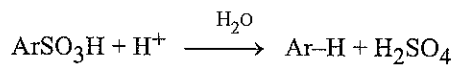
4. الألكلة لفريدل - كرافت. نوقشت في الفقرة 10.15.



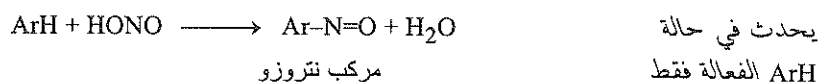
5. الأسيلة لفريدل - كرافت. نوقشت في الفقرة 5.18.



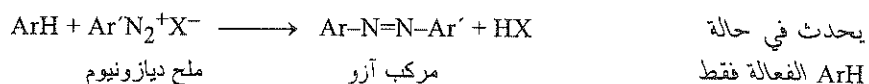
6. البرتنة. نوقشت في الفقرة 12.15.



7. النترزة. نوقشت في الفقرتين 11.23 و 11.24.



8. تراوج ديازو. نوقش في الفقرة 18.23.



9. تفاعل كولب. نوقش في الفقرة 12.24.

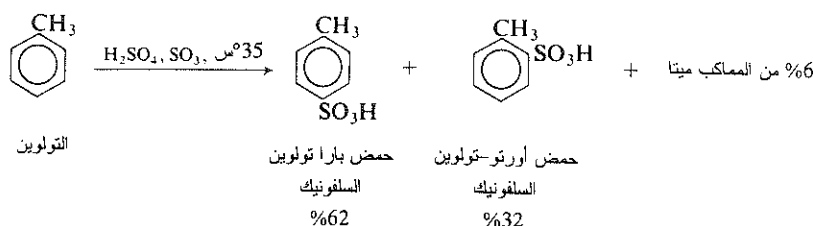
يحدث مع الفينولات فقط

10. تفاعل رايمر - تيمان. نوقش في الفقرة 13.24.

يحدث مع الفينولات فقط

2.15 تأثير المتبادلات Effect of substituent groups

يقوم التولوين، مثل البنزين، بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري ونذكر منها السلفنة مثلاً. يعطي هذا التفاعل، على الرغم من احتمال تشكل ثلاثة منتجات أحادية السلفنة، كميات محسوسة من منتجين فقط منها وهما المماكبان أورتو وبارا.



لا ينحل البنزين والتولوين في حمض الكبريت، بينما ينحل الحمضان الناتجان عن التفاعل فيه بسرعة، ويمكن معرفة انتهاء التفاعل ببساطة باختفاء طبقة الهيدروكربون. يتفاعل البنزين كلياً عند خضه مع حمض الكبريت المدخن في درجة حرارة الغرفة خلال 20 - 30 دقيقة، بينما يتفاعل التولوين خلال دقيقة واحدة أو اثنتين.

وقد أعطت الدراسات عن تفاعلات نترتة التولوين وهلجته وألكلته وفق فريدل - كرافت نتائج مشابهة. تؤدي زمرة المتيل المرتبطة بالحلقة إلى جعلها أكثر تفاعلية من البنزين غير المستبدل، وتوجه الكواشف إلى موضعي الأورتو والبارا في الحلقة.

وقد وجد في مثال آخر مختلف وهو نترتو البنزين أن الاستبدال يكون أبطأ مما هو في البنزين ويعطي بصورة رئيسة المماكب ميتا.

تؤثر أي زمرة مرتبطة بحلقة البنزين، مثل المتيل أو النترتو، في تفاعلية البنزين، وتعين اتجاه الاستبدال. فعندما يحتاج الكاشف الالكتروفيلي حلقة عطرية، فإن الزمرة المرتبطة مسبقاً إلى الحلقة تعين فوراً كيف يحدث الهجوم وفي أي موضع في الحلقة.

تدعى الزمرة التي تجعل الحلقة أكثر تفاعلية من البنزين بالزمرة المنشطة activating group، أما الزمرة التي تجعلها أقل تفاعلية من البنزين فتدعى بالزمرة المخمّلة deactivating group.

وتدعى الزمرة التي تجعل الهجوم يجري بصورة رئيسة في الموضعين أورتو وبارا بالزمرة الموجهة إلى الأورتو والبارا. أما الزمرة التي تجعل الهجوم يجري بصورة رئيسة في موضع الميتا فتدعى بالزمرة الموجهة إلى الميتا. سنتفحص في هذا الفصل الطرائق المستعملة في قياس هذه التأثيرات في التفاعلية والتوجيه. وتقوم النظرية بالطبع على الآلية الأكثر احتمالاً للاستبدال الالكتروفيلي العطري. وسنرى ما هي هذه الآلية، وما هي بعض البراهين التي تدعمها. ولننظر أولاً إلى الحقائق.

3.15 تعيين التوجيه Determination of orientation

يكون تعيين تأثير الزمرة في التوجيه، من حيث المبدأ، أمراً بسيطاً تماماً يسمح للمركب الذي يحتوي على الزمرة المرتبطة بالبنزين بالقيام بتفاعل الاستبدال، ثم يحلل المنتج لتعيين نسب المماكات الثلاثة فيه. يتضمن تعيين هوية كل مماكب بوصفه أورتو أو ميتا أو بارا، عموماً مقارنة مع العينة الأصلية للمركب والمحضرة بأي طريقة أخرى من مركب معروف البنية. يعود تعيين الهويات جميعها، في التحليل الأخير بالطبع، إلى التعيينات المطلقة حسب طريقة كورنر (المسألة 7.14). Körner

الجدول 1.15 : توجيه النترنة في المركب C_6H_5Y .

Y	أورتو	بارا	أورتو وبارا	ميتا
-OH	50 - 55	45 - 50	100	آثار
-NHCOCH ₃	19	79	98	2
-CH ₃	58	38	96	4
-F	12	88	100	آثار
-Cl	30	70	100	آثار
-Br	37	62	99	1
-I	38	60	98	2
-NO ₂	6.4	0.3	6.7	93.3
-N(CH ₃) ₃ ⁺	0	11	11	89
-CN	-	-	19	81
-COOH	19	1	20	80
-SO ₃ H	21	7	28	72
-CHO	-	-	28	72

وقد وجد في هذه الطريقة أن أي زمرة يمكن أن توضع في أحد صنفين وهما الزمر الموجهة إلى الأورتو والبارا والزمر الموجهة إلى الميتا. ويلخص الجدول 1.15 توجيه تفاعل النترنة في عدد من مركبات البنزين المستبدلة. توجد خمسة مواضع عرضة للهجوم، تكون ثلاثة منها نسبتها المئوية (60%) موضعان في الأورتو وواحد في البارا بالنسبة للمبادل، وموضعان في الميتا بالنسبة للمبادل ونسبتهما المئوية (40%). ويمكننا أن نتوقع تشكل المماكين أورتو وبارا بنسبة (60%)، أما المماكب ميتا فيكون بنسبة (40%). نرى من الجدول أن سبع زمرة توجه النترنة بنسبة 96 - 100% إلى مواضع الأورتو والبارا، أما الزمر الست الأخرى فتوجه النترنة إلى موضعي الميتا بنسبة 72 - 94%.

تؤدي زمر كل صنف النوع نفسه من التوجيه، فيما أن يجري بصورة سائدة في الأورتو والبارا، أو بصورة سائدة في الميما بغض النظر عن الكاشف الالكتروفيولي المهاجم. وتختلف نسب المماكبات في المنتج من تفاعل إلى آخر. نرى على سبيل المثال في الجدول 2.15 مقارنة بين توزع المماكبات الناتجة من سلفنة التولوين وبرومته مع توزع المماكبات الناتجة من تفاعل النترنة.

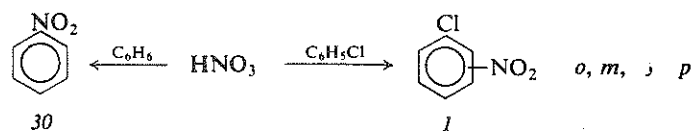
الجدول 2.15 : توجيه الاستبدال في التولوين.

الأورتو	الميما	البارا	
58	4	38	النترنة
32	6	62	السلفنة
33	-	67	البرومة

4.15 تعيين التفاعلية النسبية Determination of relative reactivity

تصنف الزمرة بوصفها منشطة إذا كانت الحلقة المرتبطة بها أكثر تفاعلية من البنزين، أو غير منشطة إذا كانت الحلقة المرتبطة بها أقل تفاعلية من البنزين. تقارن تفاعليات البنزين والبنزين المستبدل بإحدى الطرق التالية: يمكن قياس الوقت اللازم لحدوث التفاعلات في شروط متماثلة. وقد رأينا توأ أن التولوين يتفاعل مع حمض الكبريت المدخن في $1/10$ إلى $1/20$ من الزمن اللازم لتفاعله مع البنزين. وهذا يعني أن التولوين أكثر تفاعلية من البنزين، وأن الزمرة $-CH_3$ تكون بذلك زمرة منشطة.

يمكن ملاحظة قساوة الشروط المطلوبة لحدوث التفاعل المدروس خلال الفترة نفسها من الزمن. فيتترب البنزين، مثلاً، في أقل من ساعة عند درجة الحرارة 60°C بواسطة مزيج من حمض الكبريت المركز وحمض النتريك المركز. أما نترنة نetro البنزين فتتطلب معالجته بحمض النتريك المدخن وحمض الكبريت المركز عند الدرجة 90°C . من الواضح أن نetro البنزين أقل تفاعلية من البنزين، وهذا يعني أن زمرة النetro $-NO_2$ هي زمرة مخملة. يمكن إجراء تفاعلات مقارنة بين المركبات لتحقيق مقارنة كمية في شروط تفاعلية متماثلة، وفي هذه التفاعلات يسمح للمركبات المطلوب مقارنتها بالتنافس في التفاعل مع كمية محددة من الكاشف (الفقرة 22.3).



فإذا عولجت كميّتان متساويتا الحزيفات من البنزين والتولوين بكمية صغيرة من حمض النتريك (في مذيب مثل نetro الميثان أو حمض الأسيتيك قادر على إذابة المتفاعلات العضوية وغير العضوية)، تكون كمية نetro التولوين الناتجة أكبر ب 25 مرة من كمية نetro البنزين، وهذا يبين أن التولوين أكثر تفاعلية من البنزين ب 25 مرة. يعطي مزيج من البنزين

وكلورو البنزين، من ناحية أخرى، منتجاً تكون نسبة كمية نetro البنزين فيه إلى كمية نetro كلورو البنزين 1:30، هذا يبين أن تفاعلية كلورو البنزين هي $1/30$ من تفاعلية البنزين. وتصنف زمرة الكلور، لذلك، بوصفها مخملة، بينما تصنف زمرة الميثيل بوصفها منشطة. يكون التنشيط أو التخميل الناتج من بعض الزمر قوياً للغاية، فالأنيلين $C_6H_5NH_2$ يفوق في تفاعليته البنزين بمليون مرة تقريباً، أما تفاعلية نetro البنزين فتساوي $1/1000000$ من تفاعلية البنزين.

5.15 تصنيف المتبادلات Classification of substituent groups

استعملت الطرائق الموصوفة في الفقرتين السابقتين في تعيين تأثيرات عدد كبير من المتبادلات على الاستبدال الالكتروفيلي. يبين الجدول 3.15 أن جميع الزمر تقع تقريباً في أحد صنفين: الزمر المنشطة والموجهة إلى الأورتو والبارا أو الزمر المخملة والموجهة إلى الميتا. أما الهالوجينات التي تشكل لوحدها صنفاً مستقلاً فهي مخملة ولكنها توجه إلى الأورتو والبارا.

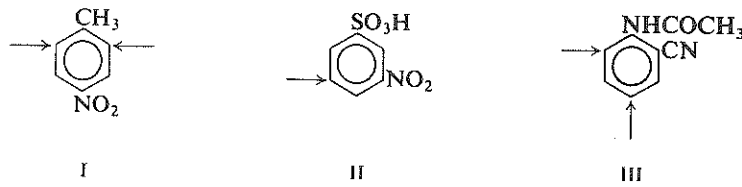
الجدول 3.15 : تأثير الزمر على الاستبدال الالكتروفيلي العطري

الزمر المنشطة: الموجهة إلى الأورتو والبارا	الزمر المخملة: الموجهة إلى الميتا
قوية التوجيه	$-NO_2$
$-NH_2$ ($-NHR$, $-NR_2$)	$-N(CH_3)_3^+$
$-OH$	$-CN$
متوسطة التوجيه	$-COOH$ ($-COOR$)
$-OCH_3$ (إلخ), $-OC_2H_5$)	$-SO_3H$
$-NHCOCH_3$	$-CHO$, $-COR$
ضعيفة التوجيه	الزمر المخملة: الموجهة إلى الأورتو والبارا
$-C_6H_5$	$-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$
$-CH_3$ (إلخ), $-C_2H_5$)	

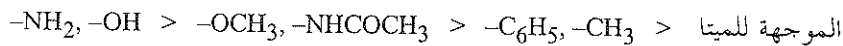
يمكننا الآن، بمجرد معرفة التأثيرات الموجزة في هذه القوائم القصيرة، التنبؤ بدقة عن مسار المئات من تفاعلات الاستبدال العطري. نعرف، مثلاً، أن برومة نetro البنزين تعطي المماكب ميتا بصورة رئيسة وأن التفاعل يكون أبطأ كثيراً من برومة البنزين نفسه، ويحتاج إلى شروط قاسية ليحري كلية. ونعرف الآن أن نترتة المركب $C_6H_5NHCOCH_3$ (الأسيت أنيليد) ستعطي بصورة رئيسة المماكين أورتو وبارا وأنها أسرع كثيراً من نترتة البنزين. وكما سنرى فإنه بالرغم من إمكانية تعليل هذه التأثيرات بطريقة معقولة، فإنه من الضروري لك أن تتذكر التصنيفات الواردة في الجدول 3.15، بحيث أنك تتمكن من التعامل بسرعة مع مسائل الاصطناع المتعلقة بالمركبات العطرية.

6.15 التوجيه في البنزينات ثنائية الاستبدال Orientation in disubstituted benzenes

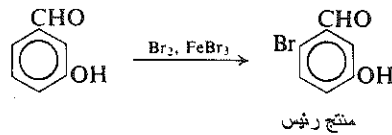
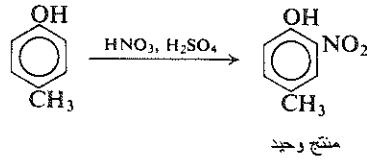
يجعل وجود مبادلين على الحلقة مشكلة التوجيه أكثر تعقيداً، وحتى في هذه الحالة يمكننا وضع قواعد محددة تسهل التنبؤ عن مواضع الاستبدال. أول هذه القواعد أنه يمكن توضع مبادلين بصورة أن التأثير الموجه لأحدهما يقوي التأثير الموجه للآخر، وتبين الأسهم في المركبات I و II و III المواضع التي يجب أن يحدث فيها التوجيه.



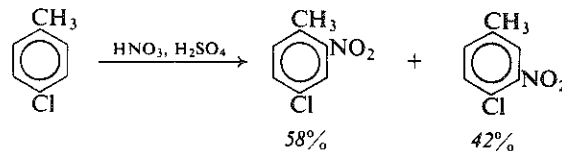
من جهة أخرى عندما يعاكس التأثير الموجه لإحدى الزمرتين التأثير الموجه للأخرى يصبح من الصعب التنبؤ عن المنتج الرئيس. ويتكون غالباً في مثل هذه الحالات مزيج من عدة منتجات. ويمكن في حالات معينة، وحتى عندما توجد تأثيرات موجهة متعاكسة، وضع تنبؤات تتوافق مع التعميمات الآتية: (أ) تتفوق الزمر قوية التوجيه في تأثيرها الموجه، عموماً، على الزمر المخملة أو الزمر ضعيفة التنشيط. ويكون الترتيب التالي للزمر وفقاً لتزايد قوتها الموجهة:



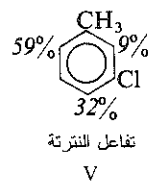
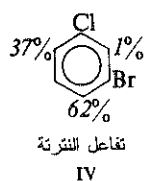
كافياً لاستخدامه في تخطيط اصطناعات قابلة للإجراء، وفيما يلي بعض الأمثلة:



ولكن يجب أن يكون هناك اختلاف كبير بين تأثيري الزمرتين للوصول إلى نتائج قاطعة، وخلافاً لذلك يمكن أن يحصل المرء على نتائج مشابهة لما يلي:



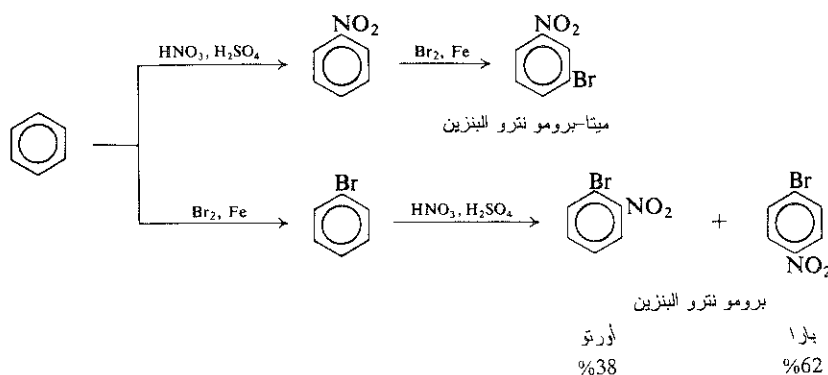
(ب) يكون الاستبدال قليلاً غالباً بين الزمرتين اللتين تكونان في موضع الميتا بالنسبة لبعضهما. ويبدو في معظم الحالات أنه لا يوجد متسع من المكان بين الزمرتين اللتين تكونان في موضع الميتا بالنسبة لبعضهما يسمح بحدوث استبدال محسوس فيه، وهذا واضح في المركبين IV و V التاليين:



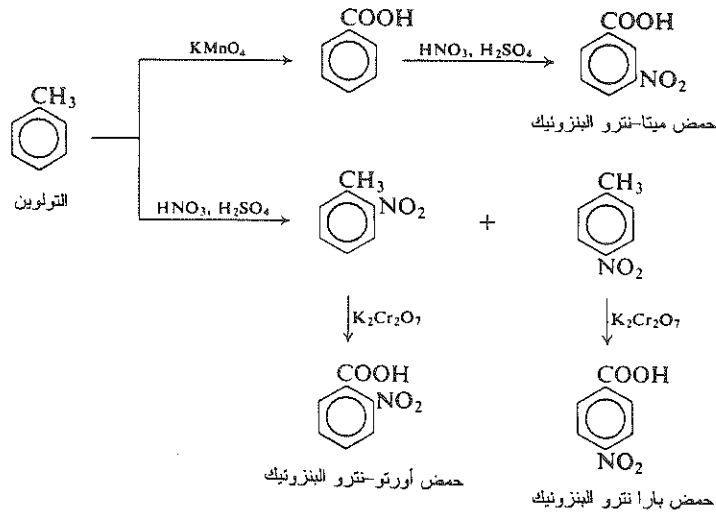
7.15 التوجيه والاصطناع Orientation and synthesis

يهدف الاصطناع المخبري، عموماً، كما رأينا سابقاً (الفقرة 14.3) إلى الحصول على مركب وحيد ونقي ويجب أن نتجنب، قدر الإمكان، استعمال التفاعلات التي تعطي مزيجاً من المركبات. لأن هذا ينقص مردود المركب المرغوب ويؤدي إلى مشاكل في عملية تنقيته. لنذكر ما سبق ولننظر بعض الطرائق التي يمكننا فيها تطبيق معرفتنا في التوجيه في اصطناع مركبات عطرية نقية.

بداية يجب أن نأخذ في الحسبان الترتيب الذي ندخل وفقه المبادلات المختلفة هذه إلى الحلقة. ففي تحضير برومو نetro البنزينات، مثلاً، يبدو واضحاً أنه إذا نترتناً أولاً وبعد ذلك برومناً فإننا سنحصل على مماكب الميتا، بينما إذا برومنا أولاً ثم نترتنا بعد ذلك فإننا سنحصل على مزيج من المماكبين أورثو وبارا. ويتوقف الترتيب الذي نتبعه في إجراء الخطوتين على المماكب الذي نرغب في الحصول عليه.



إذا تضمن اصطناعنا، بعد ذلك، تحويل زمرة ما إلى أخرى فيجب علينا أن نأخذ في حسابنا الزمن الذي يتطلبه هذا التحويل. فتعطي أكسدة زمرة المتيل، مثلاً، زمرة الكربوكسيل (الفقرة 11.16). ويتوقف المنتج المتكون في تحضير حموض نetro البنزويك من التولوين على أي من التفاعلين الأكسدة أم النترنة يُجرى أولاً. يعطي الاستبدال الذي تحكمه زمرة منشطة مزيجاً من المماكبين أورثو وبارا، ومع ذلك يجب أن نستفيد غالباً من تفاعلات كهذه، كما في الأمثلة التي رأيناها للتو. ويمكن أحياناً الحصول على المماكب بارا من المزيج بالتبلور التجزيئي. ويكون هذا المماكب الذي هو أكثر تناظراً أقل ذوباناً (الفقرة 4.16) وهو يتبلور في حين يبقى المماكب أورثو منحللاً في المذيب. ويبقى بعض من المماكب بارا، بالطبع، في المحلول مما يؤدي إلى تلويث المماكب أورثو الأمر الذي يجعل من الصعب تنقيته. ويستعمل غالباً في تحضير المماكبات أورثو طرائق خاصة كما سنرى.

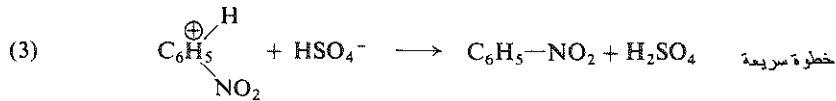
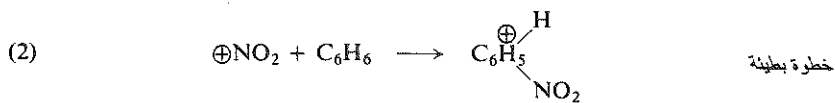
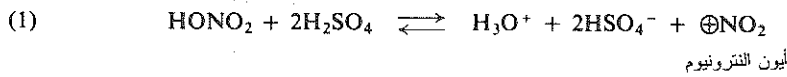


يكون الاختلاف في نقاط الغليان، في حالة خاصة من حالات مركبات النترو كبيراً بصورة كافية تسمح بتنقية المماكين أورثو وبارا بالتقطير التجزيئي. ونتيجة لذلك يمكن تحضير العديد من المركبات العطرية بطريقة أفضل ليس بالاستبدال المباشر، بل بتحويل إحدى الزمر إلى أخرى مبتدئين من مركب النترو الأصلي. وسندرس طرائق التحويل هذه لاحقاً.

8.15 آلية النترة Mechanism of nitration

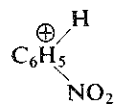
ما رأيناه حتى الآن هو تأثيرات المبادلات على التوجيه والتفاعلية في الاستبدال الالكتروفيلي العطري. لنر كيف يمكننا تحليل هذه التأثيرات. الخطوة الأولى في تحقيق ذلك هي فحص آلية التفاعل. لنبدأ بتفاعل النترة مستعملين البنزين بوصفه ركيزة عطرية.

وآلية النترة الأكثر قبولاً والتي تجري بوساطة مزيج من حمضي النتريك والكبريت (وهو «الحمض المزيج» الذي شاع استعماله من قبل الكيميائيين العضويين) تتضمن سلسلة التفاعلات التالية:

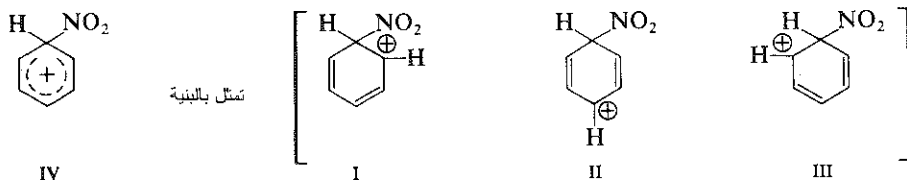


تولد الخطوة (1) أيون النترونيوم NO_2^+ الدقيقة الالكتروفيلية التي تهاجم الحلقة البنزينية. هذا التفاعل هو ببساطة توازن حمضي - أساسي يقوم فيه حمض الكبريت بدور الحمض أما حمض النتريك الأضعف كثيراً فهو يقوم بدور الأساس. يمكن النظر إلى حمض الكبريت القوي جداً على أنه يسبب تأين حمض النتريك على النحو التالي: $\text{HO}^+ \dots \text{ONO}_2^-$ ، أكثر مما يسبب تأينه بالطريقة العادية $\text{H}^+ \dots \text{ONO}_2^-$. يوجد أيون النترونيوم المعروف جيداً في أملاح مثل فوق كلورات النترونيوم $\text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$ ، وفلوروبورات النترونيوم $\text{NO}_2^+ \text{BF}_4^-$. وقد اكتشف العالم جورج أولاه محاليل أملاح النترونيوم المستقرة هذه في مذيبات مثل نترو الميثان أو حمض الأسيتيك واستعملها في تترتة المركبات العطرية بلطف للحصول على مردود عال عند درجة حرارة الغرفة (الفقرة 16.5).

يحد أيون النترونيوم الباحث عن الإلكترونات هذه الإلكترونات متاحة، بخاصة، في السحابة الإلكترونية π في حلقة البنزين. وهكذا يربط أيون النترونيوم نفسه في الخطوة (2) بإحدى ذرات كربون الحلقة برابطة تشاركية. وبشكل هذا الكربوكاتيون الذي يدعى غالباً بأيون البنزينونيوم benzenonium ion :



ما هي بنية الكربوكاتيون هذا؟ يمكننا تمثيل هذه البنية بإحدى البنى الثلاث (I و II و III) التي تختلف عن بعضها بمواقع الروابط المزدوجة والشحنة الموجبة. يجب أن يكون الأيون الفعلي هجيناً طينياً لهذه البنى الثلاث.



وهذا يعني، بالطبع، أن الشحنة الموجبة لا تكون متوضعة على إحدى ذرات الكربون، بل تتوزع على الحزري بأجمعه، وتكون هذه الشحنة قوية عند ذرات الكربون في الأورتو والبارا بالنسبة لذرة الكربون الحاملة لزمرة NO_2 . (سنرى أن توزع الشحنة هذا في الأورتو والبارا مهم). يؤدي توزع الشحنة الموجبة على الحزريء بأكمله بوساطة الطنين إلى جعل هذا الأيون أكثر استقراراً من الأيون الذي يحمل شحنة موجبة متوضعة. وهذا محتمل بسبب هذا الاستقرار الذي يشكله الكربوكاتيون مقارنة مع استقرار البنزين الأصلي نفسه. يمثل هجين الكربوكاتيون أحياناً بالصيغة IV، حيث يمثل الخط المنقط الروابط الحزيرية الناتجة عن الإلكترونات π اللامتوضعة.

يشبه هذا التفاعل تفاعل الإضافة إلى الألكينات، حيث تنحذب الدقيقة الألكتروفيلية بوساطة الإلكترونات π فترتبط نفسها إلى الحزريء لتشكيل الكربوكاتيون. ولكن مصير الكربوكاتيون هذا مختلف عن مصير الأيون المتشكل من الألكن. يعطي ارتباط الزمرة الأساسية بأيون البنزينونيوم منتج إضافة تنحرب فيه الصفة العطرية للحلقة. يلي ذلك (الخطوة 3) وهي قيام HSO_4^- بنزع بروتون معطياً منتج الاستبدال الذي يستبقي على الحلقة المستقرة طينياً. يعد فقدان البروتون الذي رأيناه أحد التفاعلات النموذجية للكربوكاتيون (الفقرة 21.8)، وهو التفاعل المفضل في هذه الحالة.

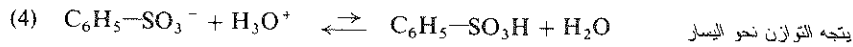
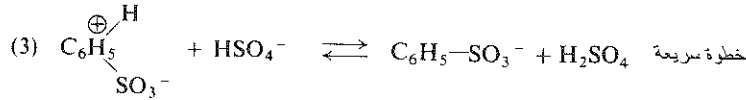
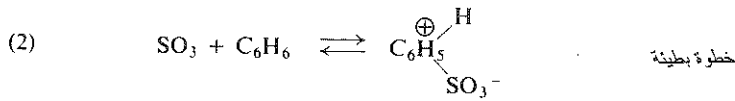
ومثل تفاعلات الكربوكاتيون الأخرى التي درسناها، يعد تشكيل الكربوكاتيون (الخطوة 2) الخطوة الأكثر صعوبة، ولكن بمجرد تشكله يفقد الكربوكاتيون بروتوناً بسرعة ليعطي منتجات التفاعل (الخطوة 3). (سنرى برهاناً على ذلك في الفقرة 14.15).

ويشبه الاستبدال الألكتروفيلي الإضافة الألكتروفيلية في كونه عملية ذات خطوات stepwise تتضمن تشكل كربوكاتيون متوسط. غير أن التفاعلين يختلفان في مصير الكربوكاتيون. وعلى الرغم من أن آلية النترنة قد نالت حظاً أوفر من الدراسة مقارنة بآليات تفاعلات الاستبدال العطري الأخرى، فيبدو من الواضح أن هذه التفاعلات تتبع المسار نفسه.

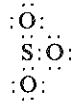
مسألة 1.15 يعتقد أن النترنة بحمض النتريك لوحده تجري بآلية النترنة نفسها التي تجري بوجود حمض الكبريت. اكتب معادلة توضح فيها توليد NO_2^+ من حمض النتريك لوحده.

9.15 آلية السلفنة Mechanism of sulfonation

تتضمن سلفنة كثير من المركبات العطرية الخطوات الآتية:



يتولد في الخطوة الأولى الكاشف الالكتروفيلي ثلاثي أكسيد الكبريت، وهذه الخطوة هي ببساطة توازن حمض - أساس، ويكون التوازن هذه المرة بين جزئيات حمض الكبريت الذي يحتوي على زيادة من SO_3 . وحتى إذا لم نستعمل هذا الكاشف، فقد تبين أن SO_3 المتشكل في الخطوة (1) يمكنه القيام بدور الالكتروفيل.

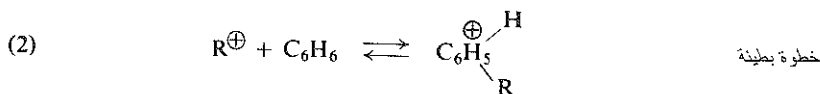


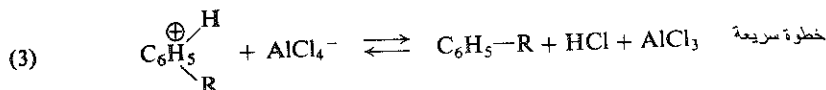
يربط الكاشف الالكتروفيلي SO_3 في الخطوة (2) نفسه بالحلقة البنزينية مشكلاً كربوكاتيوناً متوسطاً. وعلى الرغم من أن ثلاثي أكسيد الكبريت ليس مشحوناً إيجاباً فهو مُعوز deficient الكترونياً وبالتالي فهو حمض. يحدث في الخطوة (3) من الآلية فقدان بروتون وتشكيل منتج استبدال مستقر طينياً. يتحول أنيون حمض بنزين السلفونيك في الخطوة (4) إلى حمض قوي يتفارق بشدة. يمكن أن يكون الالكتروفيل، مع بعض الركائز العطرية ودرجات معينة من الحموضة الأيون HSO_4^- ، أو جزئيات تنقل بسرعة SO_3 أو HSO_3^+ إلى الحلقة العطرية.

مسألة 2.15 اكتب معادلة الالكتروفيلات المسلفنة المتشكلة من H_2SO_4 : (أ) H_3SO_4^+ ، (ب) HSO_3^+ ، (ج) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

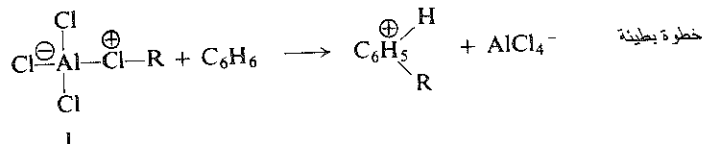
10.15 آلية الألكلة لفريدل - كرافت Mechanism of Friedel-Crafts alkylation

يكون الالكتروفيل في الألكلة لفريدل - كرافت نموذجياً كربوكاتيوناً. وهو يتشكل أيضاً في توازن حمض - أساس، الذي يكون هذه المرة وفق مفهوم لويس:





ولا توجد في حالات معينة مشاركة من الكربوكاتيون الحر. وبدلاً من ذلك تنتقل زمرة الألكيل، بدون زوجيها الإلكترونيين، مباشرة إلى الحلقة العطرية من المعقد القطبي I المتشكل من AlCl_3 وهاليد الألكيل:



وهكذا يكون الالكتروفيل إما (أ) R^+ أو (ب) جزئيء متيل مثل I يمكنه نقل R^+ بسرعة إلى الحلقة العطرية. وازدواجية duality الآلية هذه شائعة في الاستبدال الالكتروفيلي العطري. ينزاح حمض لويس R^+ في أي من الحالات من RCl بوساطة حمض لويس آخر هو AlCl_3 .

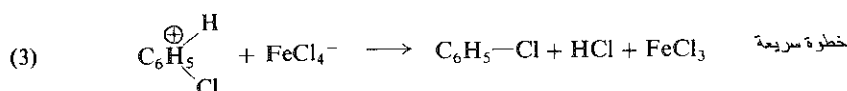
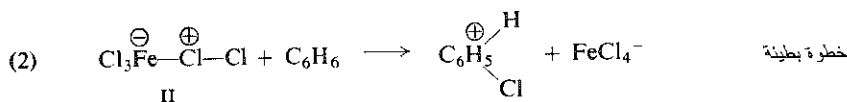
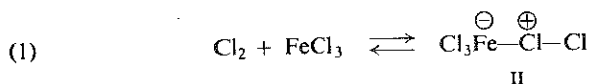
نتكلم عن تفاعل فريدل - كرافت بوصفه استبدالاً الكتروفيلياً بالنسبة للحلقة العطرية. وما تفاعل الحمض مع الأساس إلا تفاعل الالكتروفيل مع النوكليوفيل، والجزئيء الذي يوفر الالكترونات هو الذي يبحث عن الالكتروفيل. ومن وجهة نظر معاكسة فإن هذا التفاعل يتضمن هجوماً نوكلوفيلياً بوساطة الحلقة العطرية على زمرة الألكيل في المعقد I. يعد الأيون AlCl_4^- زمرة مغادرة جيدة أفضل من Cl^- . ويحقق حمض لويس AlCl_3 الغرض نفسه الذي يحققه حمض لوري - برونستد في برتنة الكحول (الفقرة 13.6).

سنعرف عندما ندرس تفاعل فريدل - كرافت بوصفه وسيلة من وسائل الاصطناع (الفقرة 7.16)، أن تفاعل فريدل - كرافت بمفهومه الواسع يتضمن تفاعلات أخرى غير هاليدات الألكيل وحموض لويس أخرى غير كلوريد الألمنيوم نذكر منها BF_3 و SnCl_4 و HF وحتى H^+ .

- مسألة 3.15 كيف تعلق تفاعل البنزين بوجود AlCl_3 : (أ) مع بروميد نظامي البروبيل معطياً إيزو بروبييل البنزين؛ (ب) مع بروميد إيزو البوتيل معطياً ثالثي بوتيل البنزين؛ (ج) مع بروميد نيو البنتيل معطياً ثالثي بنتيل البنزين؛ (د) بأي من الآليات البديلة لتفاعل فريدل - كرافت يحتمل تشكل هذه المنتجات؟
- مسألة 4.15 اكتب جميع خطوات الآلية الأكثر احتمالاً لتفاعل البنزين: (أ) مع كحول ثالثي البوتيل بوجود H_2SO_4 معطياً ثالثي بوتيل البنزين؛ (ب) مع البروبيلين بوجود H_3PO_4 معطياً إيزو بروبييل البنزين.

11.15 آلية الهلجنة Mechanism of halogenation

تتضمن الهلجنة العطرية التي أخذت الكلورة مثلاً عليها الخطوات الآتية:



تكون الخطوة المفتاحية (2) لارتباط الكلور الموجب بالحلقة العطرية. وهذا يبدو غير محتمل، على الرغم من أن هذه الخطوة تتضمن فعلياً مشاركة أيون Cl^+ الحر. وبدلاً من ذلك يشكل كلوريد الحديد مع Cl_2 المعقد II، الذي ينتقل الكلور منه تاركاً الكبريت مباشرة إلى الحلقة.

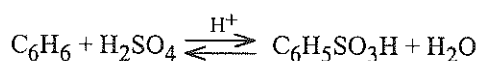
وقد رأينا سابقاً (الفقرة 13.9) أن إضافة الهالوجينات إلى الألكينات تتضمن هجوماً مشابهاً للهالوجين الموجب مشكلاً كاتيوناً متوسطاً. غير أن الإلكترونات π القلقة الارتباط في الألكن تجعله أكثر تفاعلية من الجزيء X_2 نفسه وفقدان Cl^- . أما جزيء البنزين الأقل تفاعلية فيحتاج إلى مساعدة من حمض لويس، فيحدث التفاعل مع فقدان للزمرة المغادرة الأفضّل $FeCl_4^-$. وفي الحقيقة فإن المركبات العطرية الأكثر تفاعلية، أي التي تكون الإلكترونات π فيها أكثر متاحة تتفاعل مع الهالوجينات في غياب أي من حموض لويس.

مسألة 5.15 تستطيع بعض الحلقات البنزينية أن تتكلمور بالحمض تحت الكلوري $HOCl$ ، ويتحفز هذا التفاعل بواسطة H^+ . هل يمكنك في ضوء المناقشة التي مر ذكرها أن تقترح دوراً ممكناً لـ H^+ ؟

مسألة 6.15 تعطي البرومة العطرية المحفزة بحمض لويس (أستات التالوم $Tl(OOCCH_3)_3$) المماكب باراً فقط. اقترح تفسيراً لهذه الانتقائية الفراغية (انظر الفقرة 6.15).

12.15 نزع السلفنة. آلية البرتنة Desulfonation. Mechanism of protonation

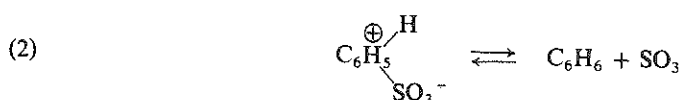
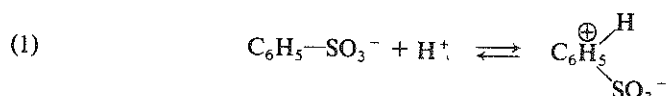
عندما يسخن حمض سلفونيك عطري إلى الدرجة 100 – 175°س في وسط حمضي، فإنه يتحول إلى حمض الكبريت والهيدروكربون العطري. يكون نزع السلفنة هذا معاكساً تماماً لعملية السلفنة التي تؤدي أصلاً إلى تشكل حمض السلفونيك.



هيدروكربون
متطاير

حمض سلفونيك
غير متطاير

يمكننا إذا طبقنا مبادئ التوازن العادية أن نختار الشروط التي تمكننا من إزاحة التوازن في الاتجاه المرغوب. نحتاج عند إجراء السلفنة إلى استعمال زيادة كبيرة من حمض الكبريت المركز أو المدخن. يؤدي التركيز العالي للكاشف المسلفن والتركيز المنخفض للماء (أو إزالة الماء بالتفاعل مع SO_3) إلى إزاحة التوازن باتجاه حمض السلفونيك أما تفاعل نزع السلفنة فيمكن إجراؤه باستعمال حمض مخفف، أو يجري ذلك غالباً بإمرار بخار ماء عالي التسخين عبر مزيج التفاعل؛ ويؤدي ارتفاع تركيز الماء وإزالة الهيدروكربون المتطاير نسبياً بالجرف ببخار الماء إلى إزاحة التوازن نحو الهيدروكربون.



يجب أن تكون آلية نزع السلفنة، طبقاً لمبدأ العكسية الميكروسكوبية (الفقرة 26.8) معاكسة تماماً لآلية السلفنة. وهذا التفاعل هو، ببساطة، مثال على الاستبدال الالكتروفيلي العطري. ويكون الالكتروفيل هنا H^+ ، ويعد هذا التفاعل برتنة، أو أكثر تحديداً، نزع سلفنة ميرتن.

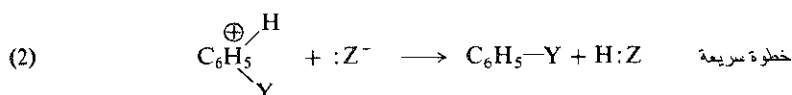
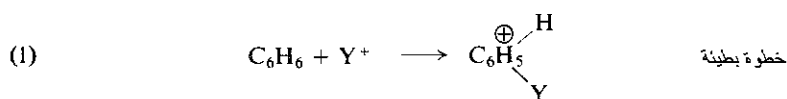
تنبؤاً السلفنة من حيث عكسيتها وضعاً غير عادي بين تفاعلات الاستبدال العطري الالكتروفيلي. وهي غير عادية أيضاً من ناحية أخرى، ففي تفاعل السلفنة يكون انزياح الهيدروجين العادي (البروتونوم) من الحلقة العطرية أسرع مرتين من انزياح الديتريوم. ترتبط هاتان الحقيقتان ببعضهما كما سنرى في الفقرة 14.15، وهي تعطينا صورة مفصلة عن السلفنة وعن الاستبدال الالكتروفيلي العطري بصورة عامة.

مسألة 7.15 ما هو المنتج أو المنتجات عن: (أ) البرومة الأحادية للتلولين؛ (ب) البرومة الأحادية لحمض بارا-تلولين السلفونيك، يلي ذلك معالجة المنتجات بحمض ويخار ماء مسخن بشدة. (ج) استعمل المبدأ الوارد في (ب) والأفكار الواردة في الفقرة (7.15) في وضع ترسيمة لاصطناع أورتو-ثنائي برومو البنزين، ثم أورتو-برومو كلورو البنزين انطلاقاً من البنزين.

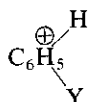
13.15 آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: لمحة موجزة

Mechanism of electrophilic aromatic substitution: a summary

يبدو أن تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري تحري وفق آلية وحيدة. يمكن إيجاز هذه الآلية باستعمال YZ كاشفاً كما يلي:



تتضمن الآلية خطوتين أساسيتين: أولاًهما هجوم الكاشف الالكتروفيلي على الحلقة مشكلاً كربوكاتيوناً صيغته:



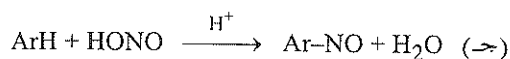
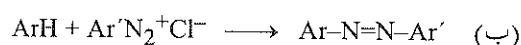
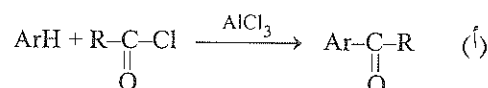
أما الثانية فحذف بروتون من الكربوكاتيون هذا بأساس ما. وتتضمن كل حالة تفاعل حمض - أساس يولد الدقيقة المهاجمة. ويجري الاستبدال الفعلي عبر هاتين الخطوتين.

وحدنا أن الالكتروفيل Y يحمل شحنة موجبة، وهذا هو حاله في أغلب الأحيان. غير أنه ليس ضرورياً أن يكون موجباً، إذ يمكن أن يكون معتدلاً مثل SO_3 في تفاعل السلفنة حيث يكون معزواً إلكترونياً، وبالتالي باحثاً عن الالكترونات. يولد الهجوم الكربوكاتيون ليس بسبب وجود شحنة موجبة على الالكتروفيل، بل لأن الحلقة تقدم الكتروناتاها لربط الالكتروفيل إليها.

يأتي معظم الدعم لهذه الآلية من البرهان عن طبيعة الدقيقة المهاجمة في كل من هذه التفاعلات. وهذا البرهان هو أن الاستبدال هو الكتروفيلي. ويأتي هذا البرهان بدوره بصورة رئيسة من الحركية المدعمة بالمشاهدات الأخرى

المتنوعة مثل القوة المنتزعة لأملاح الترونيوم المتشكلة مسبقاً (الفقرة 8.15) أو إعدادات الترتيب الشبيهة بالكربوكاتيونية في بعض تفاعلات الألكلة لفريدل - كرافت (المسألة 3.15). لقيت الطبيعة الالكتروفيلية لهذه التفاعلات دعماً من حقيقة أن التفاعلات الأخرى التي تبدي التفاعلية وملامح التوجيه نفسها تلائم نموذج الآلية نفسه. دعنا نتحول الآن إلى برهان من نوع آخر وهو دراسة التأثيرات النظرية.

مسألة 8.15 تمارس الزمر المرتبطة بالحلقة عند تعرضها للهجوم في كل من التفاعلات الآتية تأثيرات من الأنواع الموجزة في الفقرة 5.15. اقترح الكتروفيلياً ممكناً في كل حالة واكتب الآلية المحتملة:

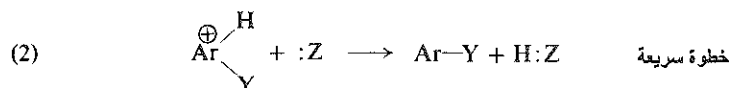
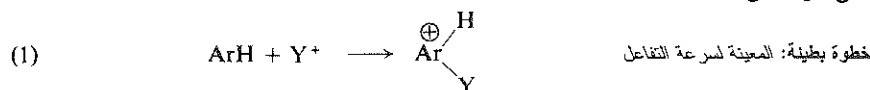


مسألة 9.15 عندما يعالج الفينول بـ D_2SO_4 المنحل في D_2O (كبريتات الديتريوم في الماء الثقيل) يتشكل الفينول المحتوي على الديتريوم بدلاً من الهيدروجين في مواضع الأورتو والبارا بالنسبة للزمرة -OH. يخضع البنزين لتبادل مشابه ولكن بصورة أبطأ كثيراً. ولا يقوم حمض بنزين السلفونيك في هذه الشروط بمثل هذا التبادل كلبية. (أ) اكتب مخططاً للآلية الأكثر احتمالاً للتبادل هيدروجين - ديتريوم في المركبات العطرية. (ب) ما هو الكاشف المهاجم في كل حالة، وما هو الصنف العام الذي ينتسب إليه هذا التفاعل؟

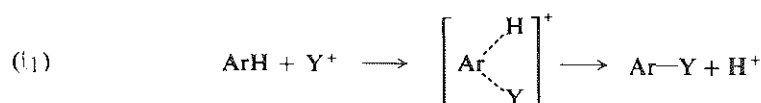
14.15 آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: خطوات الآلية

Mechanism of electrophilic aromatic substitution: the two steps

تكلنا حتى الآن فقط عن الدليل الذي يشير إلى أن هذه التفاعلات الكتروفيلية. وبينما ما هي الالكتروفيلات الفعلية المحتملة. ولكن هذا جزء فقط من الآلية. إذا سلمنا أن الاستبدال هو الكتروفيلي فكيف يمكننا أن نعرف أن الاستبدال الالكتروفيلي العطري يتضمن مرحلتين:



بدلاً من خطوة وحيدة:



وكيف يمكننا أن نعرف أن الخطوة الأولى أبطأ بكثير من الثانية؟

وجد الجواب على هذا السؤال في سلسلة من الدراسات بدأها لارس ميلاندر من جامعة غوتنبرغ وأغناها باحثون آخرون. فقد أخضعت تشكيلة من المركبات العطرية الموسومة بالديتريوم أو التريتيوم إلى تفاعلات النترتة والبرومة والألكلة بفريدل - كرافت. وقد وجد أن الديتريوم والتريتيوم في هذه التفاعلات يتزاحان بالسرعة نفسها التي يتزاح فيها البروتيوم. لوحظ أنه لا يوجد تأثير نظيري محسوس.

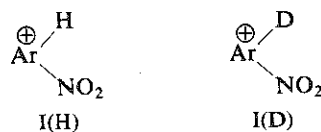
كنا قد رأينا أن الرابطة كربون - ديتريوم تنكسر بصورة أبطأ كثيراً من كسر الرابطة كربون - بروتيوم، وأن كسر الرابطة كربون - تريتيوم هو الأكثر ببطأً. ومثل هذه التأثيرات النظرية الأولية كبيرة، فالنسبة kH/kD تتراوح بين 5 و 8 أما النسبة kH/kT فهي أكبر مرتين تقريباً من النسبة السابقة. إذن كيف يمكننا تفسير انعدام التأثير النظيري هنا؟ إذا كانت سرعات إزاحة نظائر الهيدروجين المختلفة هي نفسها، فإن هذا يعني فقط أن التفاعلات التي نقارن سرعاتها لا تتضمن كسر الرابطة كربون - هيدروجين.

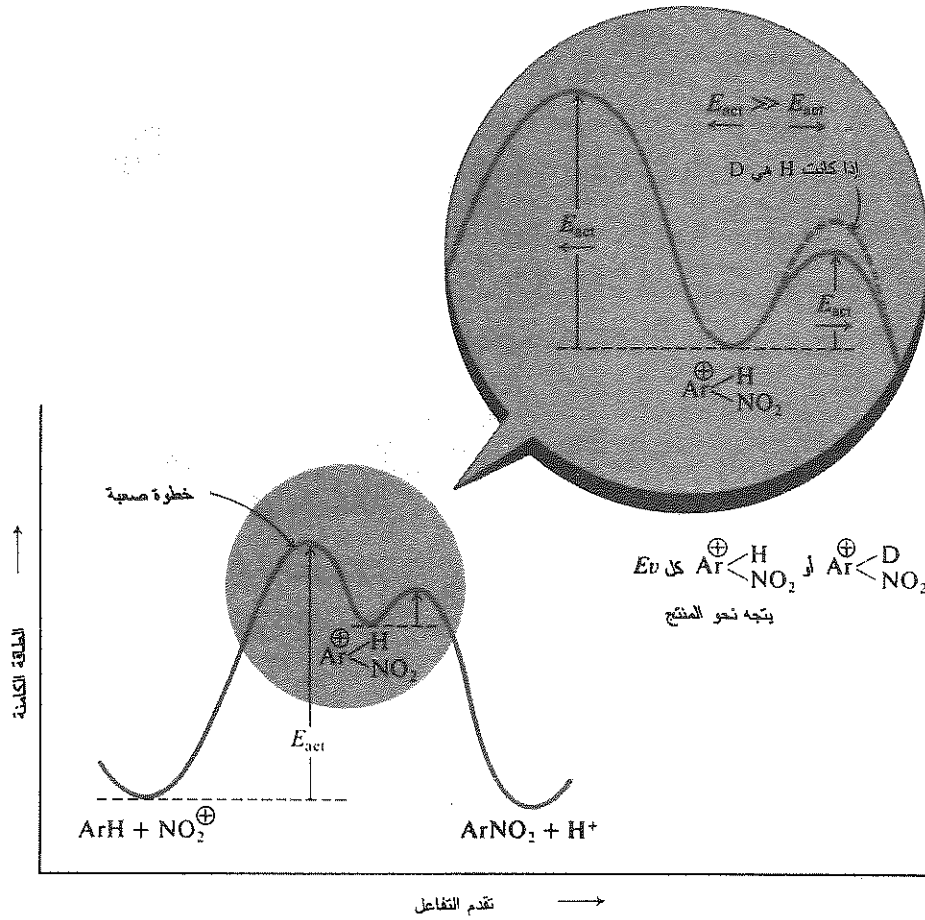
يتوافق هذا التفسير مع آليتنا. تتعين السرعة الكلية للاستبدال بالارتباط البطيء للكاشف الالكتروفيلي بالحلقة العطرية لتشكيل كربوكاتيون. يفقد الكربوكاتيون بمجرد تشكله أيون الهيدروجين - البروتون أو الديتريوم - بسرعة مشكلاً منتحات التفاعل. وبذلك تكون الخطوة (1) هي المعينة لسرعة التفاعل. وبما أنها لا تتضمن كسر الرابطة كربون - هيدروجين، فإن سرعتها، وبالتالي السرعة الكلية للتفاعل، تكون مستقلة عن نظير الهيدروجين الموجود.

إذا تضمن الاستبدال خطوة وحيدة مثل (1) فإن هذه الخطوة هي المعينة لسرعة التفاعل، وبما أنها تشتمل على كسر الرابطة كربون - هيدروجين فإنه من الممكن عندئذ ملاحظة التأثير النظيري. أو إذا كانت الخطوة (2) من الآلية ثنائية الخطوة بطيئة كفاية بالنسبة للخطوة (1)، مما يسمح لها بالتأثير في السرعة الكلية للتفاعل، يمكننا مرة أخرى أن نتوقع تأثيراً نظيرياً. (وفي الحقيقة تبدي السلفنة تأثيراً نظيرياً صغيراً يعود إلى هذا السبب نفسه كما سنرى فيما بعد. وحتى في السلفنة فإن السرعة الكلية لتفاعل تحكمه بصورة رئيسة الخطوة (1)).

وهكذا يؤكد غياب التأثير النظيري ليس الطبيعة ثنائية الخطوة للاستبدال الالكتروفيلي العطري فحسب، بل يؤكد أيضاً سرعتين النسبيتين لخطوتي التفاعل. تكون خطوة ارتباط الالكتروفيل إلى ذرة كربون الحلقة هي الخطوة الصعبة (انظر الشكل 2.15)، ولكنها تكون بالصعوبة نفسها سواء كان الكربون حاملاً للبروتيوم أو الديتريوم. أما الخطوة التالية وهي فقدان البروتون فتكون سهلة. وعلى الرغم من أنها أبطأ كثيراً في حالة الديتريوم منها في حالة البروتيوم، فهذا لا يشكل في الحقيقة اختلافاً، لأن سرعة هذه الخطوة لا تؤثر في السرعة الكلية للتفاعل سواء كانت هذه الخطوة أسرع أو أبطأ قليلاً.

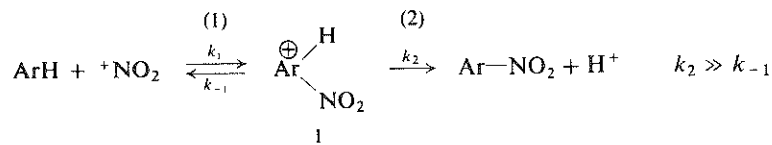
لننظر إلى هذه المسألة بتمعن أكبر (الشكل 2.15). ينتقل كل كربوكاتيون يتشكل سواء كان (H)I أو (D)I إلى المنتج، حيث أن حاجز الطاقة إلى اليمين (الذي يلي الكربوكاتيون) يبقى أدنى من حاجز الطاقة إلى اليسار (أي خلف الكربوكاتيون)، سواء كان هذا الحاجز أعلى قليلاً (حالة الديتريوم) أو أدنى قليلاً في حالة البروتيوم.





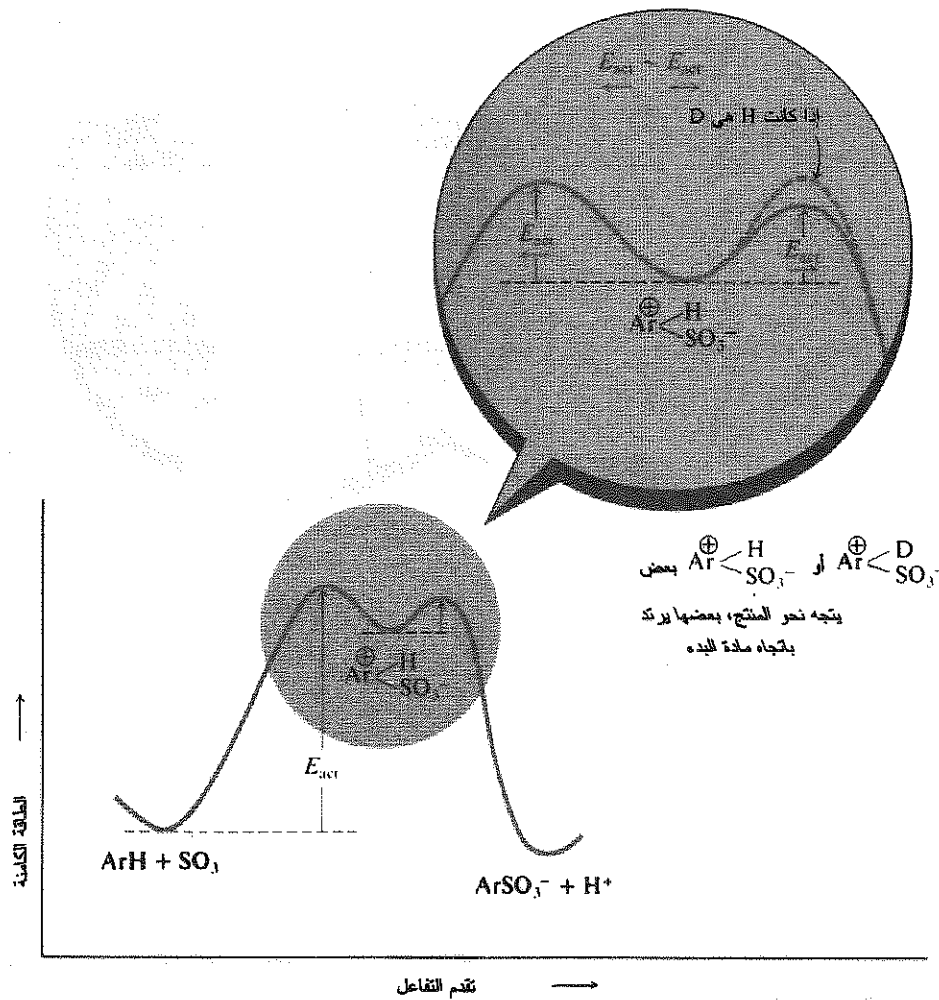
الشكل 2.15 : تفاعل النترنة. يكون تشكيل الكربوكاتيون خطوة التحكم في سرعة التفاعل، وهي تحدث بسرعة متساوية تقريباً سواء كان البروتيوم (H) أو الديتريوم (D) واقعاً عند نقطة الهجوم. تتجه جميع الكربوكاتيونات نحو المنتج. لا يوجد أي تأثير نظيري والنترنة تفاعل لاعكوس.

لكن حاجز الطاقة الواقع خلف الكربوكاتيون، ما هو إلا طاقة التنشيط E_{act} للخطوة (1) العكوسة. وهذا التفاعل العكوس هو الذي يجب أن يكون أبطأ من الخطوة (2) إذا كانت الخطوة (1) هي حقاً الخطوة المعينة لسرعة التفاعل (الفقرة 15.5). يبين المخطط التالي الخطوات المختلفة معبراً عنها بثوابت السرعة k :



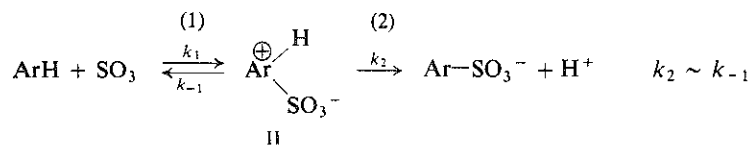
يمكننا أن نرى لماذا تكون النترنة والتفاعلات المشابهة لها لاعكوسة. ففي النترنة العكوسة يتبرتن نترتو البنزين (عكس التفاعل 2) مشكلاً الكربوكاتيون I؛ ولكن هذا، بالطبع، لا يختلف عن الأيون I المتشكل في عملية النترنة، ويبقى الأمر نفسه: وهو إعادة تشكيل نترتو البنزين.

ويبدى تفاعل السلفنة، خلافاً لغالبية تفاعلات الاستبدال الكهروفيلي تأثيراً نظيرياً معتدلاً، فقد لوحظ أن انزياح الهيدروجين العادي (البروتيوم) من الحلقة العطرية يكون أسرع مرتين من انزياح الديتريوم.



الشكل 3.15 : تفاعل السلفنة. تتجه بعض الكربوكاتيونات نحو المنتج، بينما يرتد بعضها نحو المادة الأولية. يوجد في هذه الحالة تأثير نظيري، ويكون تفاعل السلفنة عكوساً.

هل يعني هذا أن السلفنة تجري وفق آلية تختلف عن آلية الترتبة وتتألف من خطوة وحيدة؟ ليس الأمر كذلك بالتأكيد.



وتفاعل السلفنة، خلافاً لمعظم تفاعلات الاستبدال، عكوس، وهذه الحقيقة هي التي تعطينا مفتاح الحل. تعني العكوسية أن الكربوكاتيون II يمكنه فقدان SO_3 مشكلاً الهيدروكربون. ومن الواضح أن التفاعل (2) ليس أسرع كثيراً من معكوس التفاعل (1). يجب أن تكون الحواجز الطاقة على جانبي الكربوكاتيون II في تفاعل السلفنة على الارتفاع نفسه تقريباً، مما يجعل بعض الأيونات تسير في أحد الاتجاهين، بينما يسير بعضها الآخر في الاتجاه الآخر

(الشكل 3.15). والآن سواء كان الكربوكاتيون (D)II أو (H)II فإن حاجز الطاقة إلى اليسار (أي خلف الكربوكاتيون) له الارتفاع نفسه. ولكن يجب أن تنكسر الرابطة كربون - هيدروجين عند صعود حاجز الطاقة الواقع إلى يمين الكربوكاتيون (أي أمامه)، وهكذا يكون هذا الحاجز أعلى في حالة الكربوكاتيون (D)II منه في حالة الكربوكاتيون (H)II. تترد الأيونات الأكثر دوترة من الأيونات العادية نحو المادة الأولية، وهكذا تكون السلفنة الكلية أكثر بطأً في حالة البنزين المدوتر. يسمح لنا الشكل الخاص لمنحني الطاقة الكامنة الذي يمثل السلفنة العكوسة بملاحظة التأثير النظيري أيضاً.

يمكن الكشف عن التأثيرات النظرية في أنواع أخرى من تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي حتى الترتة وذلك عند استعمال ركائز عطرية مختارة وخاصة الشديدة الإعاقة الفراغية. يمكن لحجم التأثير النظيري في تفاعلات معينة أن يتبدل بإجراء تغييرات في الشروط التجريبية، وفي الطريقة التي تبين اعتماده على سرعتين النسبيتين للخطوة (2) ومعكوس الخطوة (1). يوجد شك قليل بأن جميع التفاعلات تتبع الآلية ثنائية الخطوة نفسها، ولكن مع وجود اختلافات في شكل منحنيات الطاقة الكامنة. يوجد لدى الكيميائي وسيلة دقيقة للغاية لتحري التأثيرات النظرية عند اختباره لآليات التفاعلات العضوية.

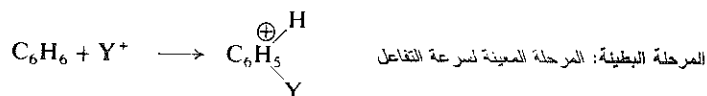
مسألة 10.15 استطاع أولاه Olah أن يعزل عند معالجة الميثيلين (1,3,5-ثلاثي ميثيل البنزين) بـ HF و BF₃ وفي درجات منخفضة من الحرارة مادة صلبة بلون أصفر فاتح يدخل في تركيبها الميثيلين و HF و BF₃ بالنسب التالية: 1:1:1 (انظر الفقرة 16.5). يذوب هذا المركب في المذيبات العضوية بصورة ضئيلة، ويوصل التيار الكهربائي عندما يكون منصهراً. وقد أظهر التحليل الكيميائي له وجود الأيون BF₄⁻، كما أطلق عند تسخينه BF₃ مولداً الميثيلين. ما هي البنية المحتملة للمركب الأصغر؟ يعد عزل هذا المركب والمركبات ذات العلاقة دليلاً قوياً على آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري. كيف تفسر ذلك؟

15.15 التفاعلية والتوجيه Reactivity and orientation

رأينا أن بعض الزمر تنشط الحلقة البنزينية وتوجه الاستبدال نحو مواضع الأورتو والبارا، أما الزمر الأخرى فتخمل الحلقة (ما عدا الهالوجينات) وتوجه الاستبدال نحو مواضع الميتا. لنرَ إذا كان باستطاعتنا تعليل هذه التأثيرات على أساس المبادئ التي تعلمناها سابقاً.

بداية يجب أن نذكر أن التفاعلية والتوجيه مسألتان تتعلقان بالسرعات النسبية للتفاعل. نقول عن زمرة الميثيل أنها تنشط الحلقة لأنها تجعلها تتفاعل بصورة أسرع من البنزين؛ وتسبب التوجيه إلى الأورتو والبارا لكونها تجعل مواضع الأورتو والبارا أسرع تفاعلاً من مواضع الميتا.

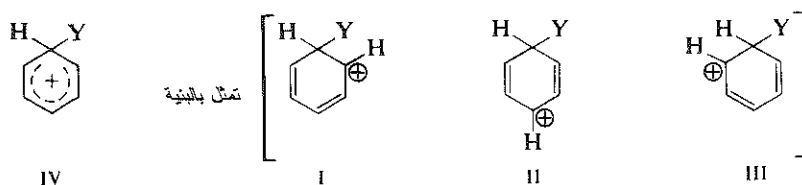
والآن نحن نعرف أنه مهما كان الكاشف النوعي المستعمل فإن سرعة الاستبدال الالكتروفيلي العطري تتعين بسرعة الخطوة البطيئة نفسها، وهي هجوم الالكتروفيل على الحلقة مشكلاً كربوكاتيوناً:



يجب أن تكون أية تغييرات في سرعة الاستبدال ناتجة عن الاختلافات في سرعة هذه الخطوة. يتعين الاختلاف في سرعة تشكل الكربوكاتيونات في التفاعلات الشبيهة بالاختلاف في طاقة التنشيط E_{act} ، أي

بالاختلاف في استقرارية الحالات الانتقالية. يجب أن تقوم العوامل التي تثبت الأيون بتوزيع الشحنة الموجبة فيه للسبب نفسه بتثبيت الكربوكاتيون الأولي للحالة الانتقالية، وقد رأينا ذلك في تفاعلات الكربوكاتيونات الأخرى التي درسناها. وتوقع هنا أيضاً أن يتشكل الكربوكاتيون الأكثر استقراراً بسرعة أكبر. ولذلك فسندرس على الاستقرارات النسبية للكربوكاتيونات.

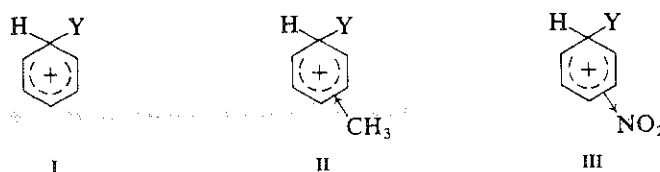
يكون الكربوكاتيون المتوسط في تفاعلات الاستبدال الكهروفيلي العطري هجيناً للبنى I و II و III والتي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة حول الحلقة ومركزة، بخاصة، في مواضع الأورتو والبارا بالنسبة لذرة الكربون التي تتعرض للهجوم.



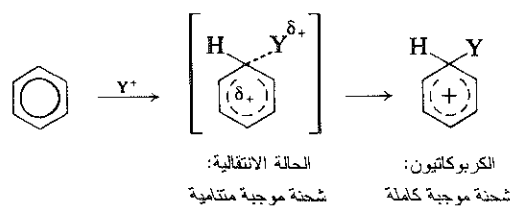
يجب أن تؤثر الزمرة المرتبطة أصلاً بالحلقة البنزينية في استقرار الكربوكاتيون إما بتثبيت الشحنة الموجبة أو تقويتها وذلك حسبما تكون الزمرة مانحة للالكترونات أو ساحبة لها.

16.15 نظرية التفاعلية Theory of reactivity

لمقارنة سرعات الاستبدال في البنزين والتولوين ونيرو البنزين، علينا أن نقارن بنى الكربوكاتيونات المتشكلة من المركبات الثلاثة:

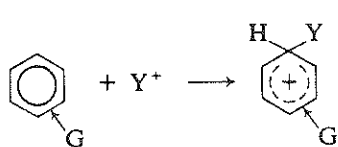


تسعى زمرة الممتل (II) بمنحها الالكترونات إلى تعديل الشحنة الموجبة للحلقة فتصبح هي نفسها أكثر إيجابية؛ ويؤدي هذا التثبيت للشحنة الموجبة إلى تثبيت الكربوكاتيون. ويقوم التأثير التحريضي بالطريقة نفسها بتثبيت الشحنة الموجبة المتنامية في الحالة الانتقالية مؤدياً إلى زيادة في سرعة التفاعل.



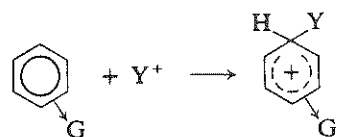
تملك الزمرة NO_2 ، من ناحية أخرى، تأثيراً تحريضياً ساحباً للالكترونات (III) وهي تميل إلى تقوية الشحنة الموجبة في الحلقة مؤدية إلى عدم استقرار الكربوكاتيون والى بطء في سرعة التفاعل. تتوقف التفاعلية في الاستبدال الكهروفيلي العطري على ميل المتبادلات إلى منح الالكترونات أو سحبها. تنشط الزمرة المانحة للالكترونات الحلقة، أما الزمرة الساحبة للالكترونات فتخملها.

الاستبدال الالكتروفيلي العطري



G: تمنح الالكترونات:
تزيد من استقرار الكربوكاتيون
تنشط الحلقة

- G = -NH₂
-OH
-OCH₃
-NHCOCH₃
-C₆H₅
-CH₃



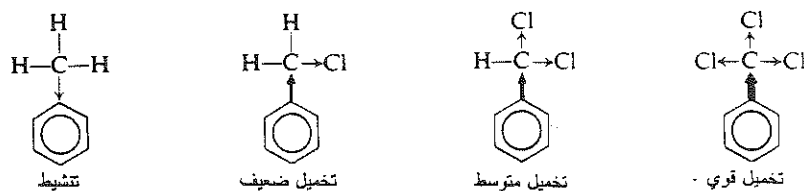
G: تسحب الالكترونات
تقلل من استقرار الكربوكاتيون
تخمدل الحلقة

- G = -N(CH₃)₃⁺
-NO₂
-CN
-SO₃H
-COOH
-CHO
-COR
-X

تشبه الزمر الألكيلية الأخرى زمرة -CH₃ في منحها للالكترونات وهي مثلها تنشط الحلقة. فمركب ثالثي بوتيل البنزين، مثلاً، أكثر تفاعلية من البنزين تجاه النترنة بـ 16 مرة. لا يعود المنح الالكتروني للزمرتين -NH₂ و -OH والزميرتين -OCH₃ و -NHCOCH₃ إلى تأثيرهما التحريضي بل إلى تأثيرهما الطينيسي، وسيناقش ذلك لاحقاً (الفقرة 18.15).

تعرفنا سابقاً إلى التأثير الالكتروني الساحب للالكترونات للهالوجينات (الفقرة 13.6). تحمل الزمرة -N(CH₃)₃⁺ شحنة موجبة كاملة وهي، بالطبع، قوية الجذب للالكترونات. أما في الزمر المخملة (مثل -NO₂ و -CN و -COOH) فتكون ذرتها المرتبطة مباشرة إلى الحلقة مرتبطة بدورها إلى ذرات أكثر كرسلبية (مثل الأكسجين أو النتروجين) برابطة متعددة (مزدوجة أو ثلاثية). تجذب هذه الذرات الكهرسلبية الالكترونات π المتحركة جاعلة من الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة معوزة الكترونياً، يحدث هذا العوز الالكتروني نتيجة الجذب الالكتروني للذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة.

يمكن أن نتوقع أن إبدال ذرة هيدروجين في زمرة -CH₃ بهالوجين يؤدي إلى إنقاص ميل الزمرة للمنح الالكتروني، أو ربما لتحويلها إلى زمرة ساحبة للالكترونات. وفي الحقيقة أن الأمر كذلك. وقد وجد أن تفاعلية التولوين تجاه النترنة أكبر بـ 25 مرة مما هي في البنزين.



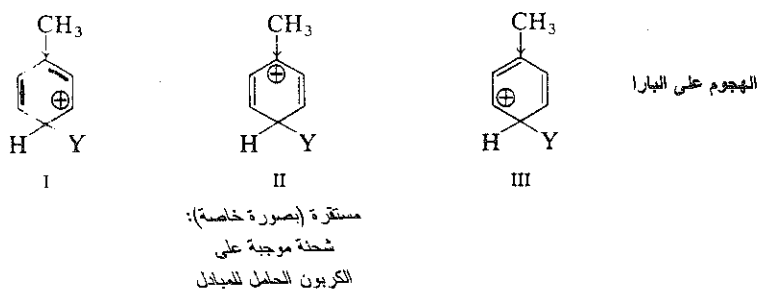
أما تفاعلية كلوريد البنزيل فتساوي ثلث تفاعلية البنزين فقط. وهكذا تعد الزمرة -CH₂Cl ضعيفة التخميل. تؤدي الإزاحة اللاحقة للهالوجين محل الهيدروجين إلى تشكل الزمرتين -CHCl₂ و -CCl₃ وبالتالي إلى تخميل أقوى للحلقة.

17.15 نظرية التوجيه Theory of orientation

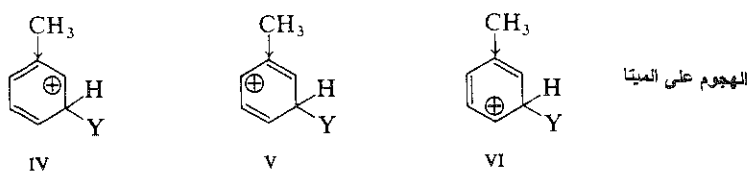
لننظر بتمعن أكثر في الحقائق قبل أن نعلل التوجيه في الاستبدال الالكتروفيلي. تنشط الزمرة المنشطة جميع المواضع في الحلقة البنزينية، وتكون حتى مواضع الميما بالنسبة لها أكثر تفاعلية من أي

موضع وحيد في البنزين نفسه. وهي توجه إلى الأورتو والبارا بصورة أكبر مقارنة مع مواضع الميتا. أما الزمر المخملة فهي تحمل جميع المواضع في الحلقة، وحتى مواضع الميتا بالنسبة لها. وهي توجه إلى الميتا لأنها ببساطة تحمل مواضع الأورتو والبارا أكثر مما تحمل مواضع الميتا. يظهر التوجيه إلى الأورتو والبارا والتوجيه إلى الميتا بالطريقة نفسها: يكون تأثير أي زمرة منشطة كانت أم مخملة أقوى في مواضع الأورتو والبارا.

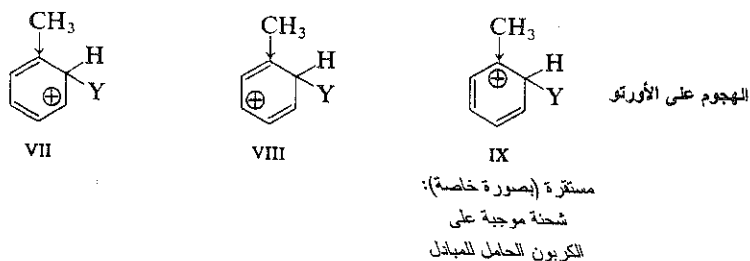
لنتأكد ما إذا كان هذا هو ما نتوقعه، علينا أن نحري مقارنة، مثلاً، بين الكربوكاتيونات المتشكلة من هجوم الالكتروفيل على مواضع البارا والميتا في التولوين وهو المركب الذي يحتوي على زمرة منشطة. وكل من هذه الكربوكاتيونات هجين لثلاث بنى (من I إلى III في حالة الهجوم على البارا، ومن IV إلى VI في حالة الهجوم على الميتا). نجد في إحدى البنى الست وهي البنية II شحنة موجبة متوضعة على ذرة كربون الحلقة التي ترتبط بها الزمرة $-CH_3$. وعلى الرغم من أن الزمرة $-CH_3$ تمنح الالكترونات إلى جميع مواضع الحلقة إلا أن قوة منحها تكون أكبر إلى ذرة الكربون الأقرب لها، وبالتالي فإن البنية II هي، بخاصة، البنية الأكثر استقراراً.



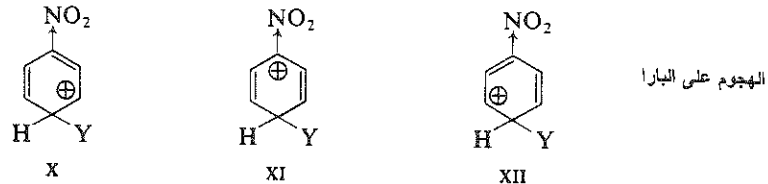
يكون الكربوكاتيون الهجين الناتج من الهجوم على موضع البارا أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على موضع الميتا بسبب المساهمة المقدمة من البنية II.



ولذلك يكون الاستبدال في البارا أسرع من الاستبدال في الميتا. يمكن أن نرى بالطريقة نفسها أن الهجوم على موضع الأورتو (البنى VII - IX) يعطي أيضاً كربوكاتيوناً أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على موضع ميتا، وذلك بفضل مساهمة البنية IX.

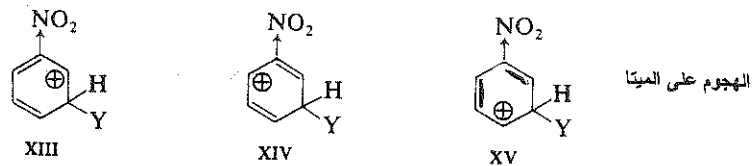


وهكذا يكون الاستبدال في الأورتو والبارا في التولوين أسرع مما هو في الميتا، لأن المنح الإلكتروني لزمرة $-CH_3$ أكثر فعالية في حالة الهجوم على الأورتو والبارا منه في حالة الهجوم على الميتا. والآن لنقارن الكربوكاتيونات المتشكلة نتيجة الهجوم على المواضع أورتو وبارا في نetro البنزين وهو مركب يحتوي على زمرة محملة. ويعد كل من هذه الكربوكاتيونات هجيناً للبنى الثلاث (X - XII) في حالة الهجوم على البارا، و XIII - XV في حالة الهجوم على الميتا). تتوضع الشحنة الموجبة في إحدى البنى الست على ذرة الكربون التي ترتبط بها $-NO_2$.

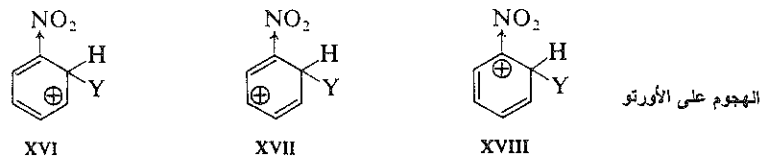


غير مستقرة (بصورة خاصة):
شحنة موجبة على

وعلى الرغم من أن $-NO_2$ تسحب الإلكترونات من جميع المواضع، ويكون سحبها أكبر من ذرة الكربون الأقرب إليها، فإن لذرة الكربون هذه الموجبة سلفاً ميل قليل لتوطين الشحنة الموجبة للكربوكاتيون. ولذلك فإن البنية XI غير مستقرة وتساعد قليلاً في استقرار الأيون الناتج من الهجوم على موضع البارا. يكون الأيون المتشكل عند الهجوم على البارا، في الواقع، هجيناً للبنيتين X و XII فقط. وتنحصر الشحنة الموجبة بصورة رئيسة عند ذرتي كربون فقط. ويكون هذا الأيون أقل استقراراً من الأيون الناتج من الهجوم على موضع الميتا، الذي يعد بدوره هجيناً لثلاث بنى تكون الشحنة الموجبة فيه موزعة على ثلاث ذرات كربونية. ولذلك يحدث الاستبدال في البارا بصورة أبطأ من الاستبدال في الميتا.



يمكن أن نرى بالطريقة نفسها أن الهجوم على الموضع أورتو (البنى XVI - XVIII) يعطي كربوكاتيوناً أقل استقراراً من الكربوكاتيون الناتج من الهجوم على الموضع ميتا بسبب عدم استقرار البنية XVIII.



غير مستقرة (بصورة خاصة):
شحنة موجبة على
الكربون الحامل للمبادل

وهكذا يكون الاستبدال في الأورتو والبارا في نetro البنزين أبطأ من الاستبدال في الميتا، لأن السحب الإلكتروني لزمرة $-NO_2$ أكثر فعالية في حالة الهجوم على مواضع الأورتو والبارا منه في حالة الهجوم على الميتا.

ولذلك نحن نرى أن التوجيه إلى الأورتو والبارا بفعل الزمر المنشطة والتوجيه إلى الميتا بفعل الزمر المخملة يتأتى منطقياً من بنية الكربوكاتيون المتوسط. وتكون شحنة الكربوكاتيون أقوى ما يمكن في مواضع الأورتو والبارا بالنسبة لنقطة الهجوم، ولذلك فإن الزمرة المرتبطة في أي من هذه المواضع تمارس التأثير الأقوى سواء كانت منشطة أم مخملة.

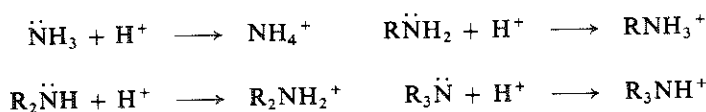
أما السلوك غير العادي للهالوجينات التي توجه إلى الأورتو والبارا بالرغم من كونها مخملة فينتج عن محصلة تأثيرين متعاكسين، وسيدرس هذا السلوك في الفقرة 19.15.

18.15 المنح الإلكتروني عبر الطنين Electron release via resonance

رأينا أن المبادل يؤثر في كل من التفاعلية والتوجيه في تفاعلات الاستبدال الإلكتروني العطري بواسطة ميلها لمنح الإلكترونات أو سحبها. ودرسنا حتى الآن المنح والسحب الإلكترونيين بفعل التأثير التحريضي، الذي ينتج فقط عن كهرسلبية المبادل المعني.

غير أن هناك زمراً (مثل -NH_2 و -OH ومشتقاتهما) تقوم بدور منشطات قوية تجاه الاستبدال الإلكتروني العطري، على الرغم من احتوائها ذرات كهرسلبية وتستطيع أن تبدي بطرائق أخرى تأثيرات تحريضية ساحبة للإلكترونات. فإذا كان أسلوبنا في حل المسألة صحيحاً فإنه يجب على هذه الزمر منح إلكتروناتها بطريقة أخرى غير تأثيراتها التحريضية، ومن المعتقد أنها تفعل ذلك بفعل تأثيرها الطنيني resonance effect. ولكن قبل أن نناقش هذا دعنا نتذكر قليلاً ما نعرفه عن النتروجين والأكسجين.

وعلى الرغم من كهرسلبية النتروجين، فإن النتروجين في الزمرة -NH_2 أساسي ويميل للمشاركة بزوجه الإلكترونيين الباقين مكتسباً شحنة موجبة. تكتسب المركبات العضوية ذات العلاقة بالأمونيا بروتونات مشكلة أملاح أمونيوم مستبدلة، شأنها في ذلك شأن الأمونيا التي تكتسب بروتوناً معطية أيون الأمونيوم (NH_4^+).



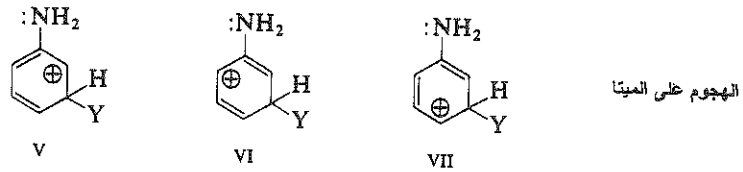
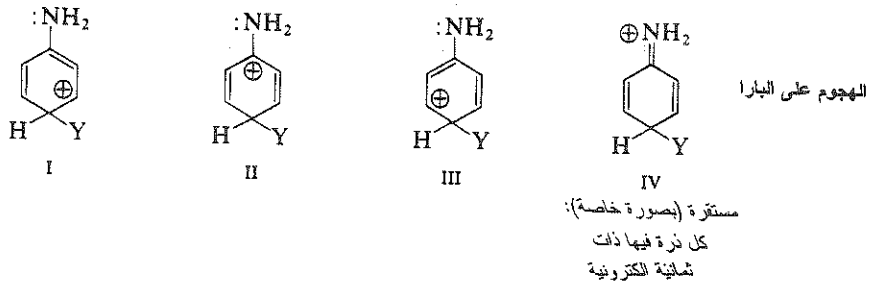
تبدي زمرة -OH أساسية مشابهة ولكنها أضعف؛ وقد تعرفنا سابقاً على أيونات الأكسونيوم ROH_2^+ .



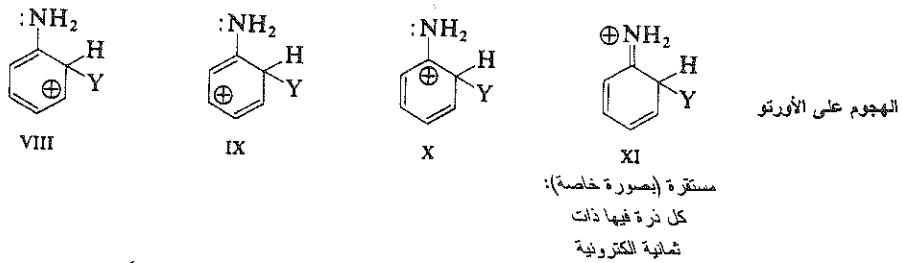
يمكن أن نعلل تأثيري الزمرتين -NH_2 و -OH على الاستبدال الإلكتروني العطري بافتراض أن النتروجين والأكسجين يمكنهما التشارك بأكثر من زوجين من الإلكترونات، مما يؤدي إلى اكتسابهما شحنة موجبة.

يعد الكربوكاتيون المتشكل من الهجوم على البارا بالنسبة للزمرة -NH_2 في الإينيلين، مثلاً، هجيناً ليس فقط للبنى I و II و III الحاملة لشحنات موجبة متوضعة على ذرات كربون الحلقة، بل أيضاً للبنية IV التي تكون شحنتها الموجبة محمولة على النتروجين. تكون البنية IV، بخاصة، مستقرة لأن كل ذرة فيها (ما عدا الهيدروجين بالطبع) تملك ثمانية الكترونية كاملة. وهذا الكربوكاتيون الناتج من الهجوم على البنزين نفسه، أو الكربوكاتيون المتشكل من الهجوم على الموضع ميتا بالنسبة للزمرة -NH_2 في الإينيلين (البنى V - VII). ولا يوجد في حالة الهجوم على الميتا بنية مشابهة

للبنية IV. (قارن على سبيل المثال استقرارية الأيونات NH_4^+ و CH_3^+ . وليست المشكلة هنا أي من الذرتين، النتروجين أو الكربون تستطيع أن توطن شحنة موجبة بصورة أفضل. ولكن المشكلة هي أي من الذرتين يمكنها امتلاك ثمانية الكترونية كاملة).

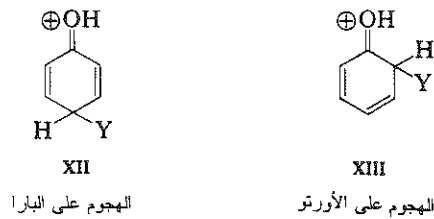


يبين تفحص البنى المطابقة (VIII - XI) أن الهجوم على الأورتو يشبه كثيراً على الباربا.

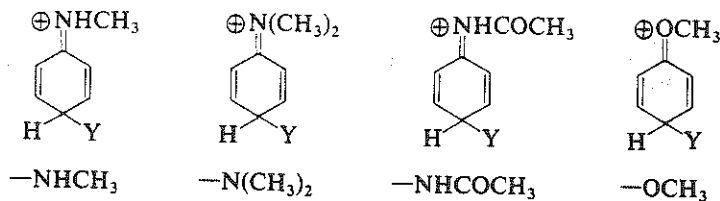


ولذلك يكون الاستبدال في الإينيلين أسرع من الاستبدال في البنزين ويكون مسيطراً في مواضع الأورتو والباربا بالنسبة للزمرة -NH_2 .

يمكن تحليل التنشيط والتوجيه إلى الأورتو والباربا اللذين تقوم بهما زمرة -OH بالطريقة نفسها التي مر ذكرها، وهي مساهمة صيغ مثل XII و XIII التي تملك كل ذرة فيهما ثمانية الكترونية كاملة.



ويمكن تحليل التأثيرات المشابهة لمشتقات -NH_2 و -OH بنى مشابهة (تبدو فقط البنى المتشكلة في حالة الهجوم على الباربا):



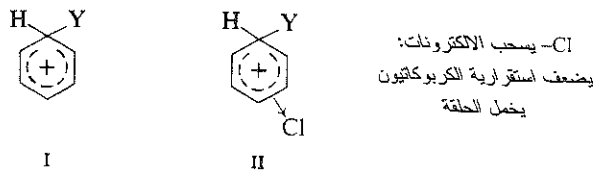
سيناقش فيما بعد ميل الأكسجين والنروجين في مثل هذه الزمر إلى التشارك بأكثر من زوجين من الإلكترونات مع الحلقة العطرية بعدد من الطرائق الأخرى (الفقرتان 3.23 و 8.24).

19.15 تأثير الهالوجينات على الاستبدال الالكتروفيلي العطري

Effect of halogen on electrophilic aromatic substitution

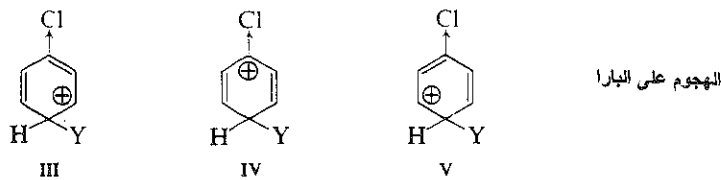
تمتاز الهالوجينات بتأثيرها غير العادي على الاستبدال الالكتروفيلي العطري، فهي تحمل الحلقة وتوجهه إلى الأورتو والبارا. والتحميل خاصة تتعلق بالسحب الالكتروني، بينما التوجيه إلى الأورتو والبارا خاصة تتعلق بالمنح الالكتروني. فهل يستطيع الهالوجين سحب الإلكترونات ومنحها؟

الجواب: نعم. يسحب الهالوجين الإلكترونات بفعل تأثيره التحريضي، ويمنح الإلكترونات بفعل تأثيره الطنيسي. ويمكن بالتخمين توقع السلوك نفسه لـ $-NH_2$ و $-OH$ ، غير أن التأثير الطنيسي لهاتين الزمرتين يفوق كثيراً تأثيرهما التحريضي. أما بالنسبة للهالوجينات فيكون التأثيران متوازنين ونلاحظ الفعل المؤثر لكل منهما. لندرس بداية التوجيه. يعطي الهجوم الالكتروفيلي على البنزين الكربوكاتيون I، ويعطي الهجوم على كلورو البنزين الكربوكاتيون II.

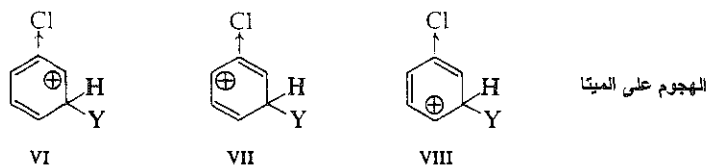


يقوي السحب الالكتروني للتأثير التحريضي للكلور الشحنة الموجبة في الكربوكاتيون II، مما يجعل الأيون أقل استقراراً ويسبب تفاعلاً أبطأ.

لكي نفهم التوجيه، علينا إجراء مقارنة بين الكربوكاتيونات المتشكلة عند الهجوم على المواضع أورتو وميتا في كلورو البنزين. ويكون كل من هذه الكربوكاتيونات هجيناً لثلاث بنى (III - V في حالة البارا، و VI - VIII في حالة الميتا). تكون الشحنة الموجبة في إحدى هذه البنى الست متوضعة على ذرة كربون الحلقة التي يرتبط بها الكلور.

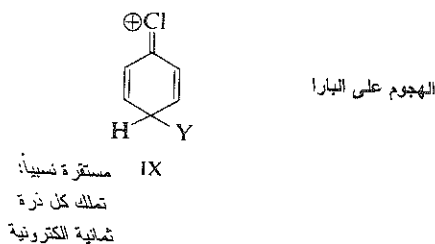


غير مستقرة (بصورة خاصة):
الشحنة الموجبة عند
الكربون الحامل للمبادل



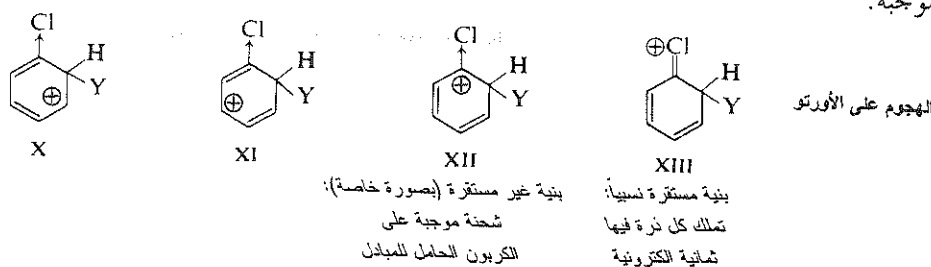
يسحب الكلور الالكترونات بفعل تأثيره التحريضي، ويكون السحب أكبر عند ذرة الكربون المرتبطة به، ولذلك فهو يجعل البنية IV، بخاصة، غير مستقرة. نتوقع كما مر معنا سابقاً أن تقدم البنية IV مساهمة ضئيلة في بنية الهجين، الذي يجب أن يكون لهذا السبب أقل استقراراً من الأيون الهجين الناتج من الهجوم على مواضع الميثا. إذا كان التأثير التحريضي وحده هو الذي يمارس فعله، فإننا لا نتوقع عندئذ تخميلاً للحلقة فقط بل أيضاً توجيهاً للميثا.

لكن وجود أيونات الهالونيوم (الفقرة 3.10) أظهر لنا أن الهالوجين يستطيع التشارك بأكثر من زوجين من الالكترونات ويستطيع أن يوطن شحنة موجبة. ماذا نجد إذا طبقنا هذه الفكرة على مسألتنا الحالية؟ يكون الأيون الناتج من الهجوم على الباربا هجيناً ليس للبنى (III - V) فحسب، بل أيضاً للبنية IX التي تحمل الكلور فيها شحنة موجبة ويرتبط بالحلقة برابطة مزدوجة.



يجب أن تكون هذه البنية مستقرة نسبياً، حيث تمتلك كل ذرة فيها (ما عدا الهيدروجين بالطبع) ثمانية كاملة من الالكترونات. (تشبه البنية IX تماماً البنية المقترحة لتعليل التنشيط والتوجيه إلى الأورتو والباربا بفعل تأثير الزمرتين -NH₂ و -OH). لا توجد بنية مماثلة ممكنة للأيون الناتج من الهجوم على الميثا. ويكون الأيون أكثر استقراراً كلما زادت درجة مساهمة البنية IX في بنية الهجين وهكذا يكون الأيون الناتج من الهجوم على الباربا أكثر استقراراً من الأيون الناتج من الهجوم على الميثا. على الرغم من أننا لم نتمكن من التنبؤ عن الأهمية النسبية للعاملين، وهما عدم استقرار IV واستقرار IX، فإن النتيجة تشير إلى أن المساهمة من IX مهمة أكثر.

يمكننا أن نرى بالطريقة نفسها أن الهجوم على موضع الأورتو يعطي أيوناً (X - XIII) يمكنه أن يستقر بتوطين الكلور شحنة موجبة.



يميل الهالوجين بفعل تأثيره التحريضي إلى سحب الالكترونات وبالتالي إلى إضعاف استقرار الكربوكاتيون المتوسط. ويمكن ملاحظة هذا التأثير عند الهجوم على جميع المواضع، ولكنه يكون أكثر وضوحاً عند الهجوم على المواضع أورتو وباربا بالنسبة إلى الهالوجين.

يميل الهالوجين بفعل تأثيره الطنيني إلى منح الالكترونات، وبذلك يستقر الكربوكاتيون المتوسط. ويكون هذا المنح الالكتروني مؤثراً فقط عند الهجوم على مواضع الأورتو والباربا بالنسبة للهالوجين.

يكون التأثير التحريضي أقوى من التأثير الطيني، وتكون محصلة التأثيرين سحباً إلكترونياً من جميع المواضع، مما يؤدي إلى تحميل الحلقة. يميل التأثير الطيني إلى معاكسة التأثير التحريضي عند الهجوم على مواضع الأورتو والبارا مما يؤدي إلى تحميل أقل عند الهجوم على الأورتو والبارا مما هو الهجوم على الميتا. تكون التفاعلية محكومة بالتأثير التحريضي الأقوى، أما التوجيه فيكون محكوماً بالتأثير الطيني، الذي يكون أكثر انتقائية، بالرغم من كونه أضعف من التحريضي.

مسألة 11.15 تكون إضافة يوديد الهيدروجين إلى كلوريد الفينيل أبطأ كثيراً من إضافته إلى الإيثيلين، ويكون المنتج 1-كلورو-1-يودو الإيثان. (أ) ارسم صيغة الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى من الإضافة إلى كلوريد الفينيل. (ب) في حالة الإضافة إلى الإيثيلين. (ج) بين من استقرائك للسرعات النسبية للتفاعل أي كربوكاتيون يكون أكثر استقراراً؟ (د) علل الاختلاف في الاستقرار. (هـ) ارسم صيغة الكربوكاتيون الذي يمكن أن يتشكل إذا أعطى كلوريد الفينيل 1-كلورو-2-يودو الإيثان. (و) بين من استقرائك للتوجيه الفعلي للإضافة أي كربوكاتيون متشكل من كلوريد الفينيل يكون أكثر استقراراً؟ (ز) علل الاختلاف في الاستقرار. (ح) أي التأثيرين التحريضي أم الطيني هو الذي يتحكم في الإضافة الالكتروفيلية إلى هاليدات الفينيل؟ (ط) أي تأثير يتحكم في التوجيه؟

وهكذا نجد أن التصور البنوي الوحيد، وهو تشكل رابطة مزدوجة جزئية بين الهالوجين والكربون، يساعد في تعليل الخواص الكيميائية غير العادية لمثل هذه المركبات المختلفة ظاهرياً مثل هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل. تقدم البنى التي تحتوي على هالوجينات مرتبطة بروابط مزدوجة، والتي يحتمل أن تقدم مساهمات مهمة ليس لأيونات البنزينيوم فحسب، بل أيضاً لهاليدات الأريل الأم (الفقرة 6.26)، لا تلي معايير العادية في المعقولة. تجربنا هذه البنية المهمة على قبول فكرة أن روابط كربون - هالوجين معينة تملك صفة الرابطة المزدوجة. إذا بدت لنا هذه الفكرة أول الأمر غريبة، فهذا يبين ببساطة أن علينا بعد كل هذا أن نتعلم شيئاً عن البنية الجزئية

20.15 العلاقة مع تفاعلات الكربوكاتيون الأخرى

Relation to other carbocation reactions

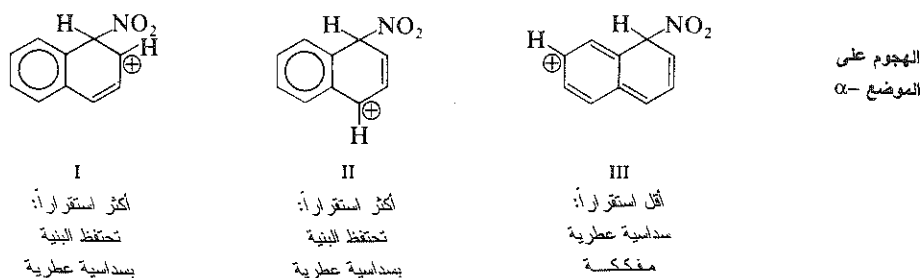
خلاصة القول أنه يمكن تعيين التفاعلية والتوجيه في الاستبدال الالكتروفيلي العطري بوساطة سرعات تشكيل الكربوكاتيونات المتوسطة المعنية. وتتوازي هذه السرعات مع استقرارات الكربوكاتيونات، التي تتعين بميل المتبادلات للمنع الالكتروني أو السحب الالكتروني.

يمكن للزمرة منح الالكترونيات أو سحبها بفعل التأثير التحريضي أو الطيني أو بفعل التأثيرين كليهما. تعاكس هذه التأثيرات بعضها بعضاً في حالة الزمر $-NH_2$ و $-OH$ (ومشتقاتهما) وفي حالة الهالوجينات $-X$ فقط. ويكون التأثير الطيني للزمرتين $-NH_2$ و $-OH$ هو الأكثر أهمية، بينما يتوافق التأثيران تقريباً في حالة الهالوجينات $-X$. ولهذا السبب تشغل الهالوجينات موضعاً غير عادي، فهي تحمل الحلقة العطرية، وتوجه في الوقت نفسه إلى مواضع الأورتو والبارا. كنا قد عللنا حقائق الاستبدال الالكتروفيلي العطري بطريقة مشابهة تماماً للطريقة التي عللنا بها التفاعلية في تفاعلات الاستبدال وفق الآلية S_N1 ، والحذف وفق $E1$ ، والسهولة النسبية لنزع الماء من الكحولات، والتفاعلية والتوجيه في تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكينات. وقد تم التوصل إلى الاستنتاج التالي: كلما كان

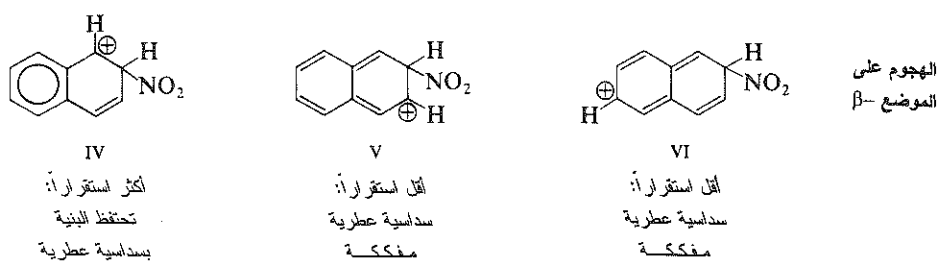
الكربوكاتيون أكثر استقراراً كان أسهل تشكلاً؛ وكلما كان الكربوكاتيون أسرع تشكلاً، كان التفاعل أسرع حدوثاً. وفي كل ما سبق تمكنا من تقدير استقرارية الكربوكاتيون استناداً إلى المبدأ نفسه وهو تشتيت الشحنة أو توكيزها الناتج عن المنح الالكتروني أو السحب الالكتروني للمبادلات. وكما سنرى فإن هذا التفسير الذي يتوافق جيداً مع التفاعلات التي تظهر فيها الشحنة الموجبة، يتوافق جيداً أيضاً مع الاستبدال النوكليوفيلي العطري التي تظهر فيه الشحنة السالبة (الفقرة 9.26). وأخيراً سنجد أن هذا التفسير سيساعدنا في فهم حموضة وأساسية مركبات مثل الحموض الكربوكسيلية والحموض السلفونية والأمينات والفينولات.

21.15 الاستبدال الإلكتروني في النفتالين Electrophilic substitution in naphthalene

يشبه الهيدروكربون متعدد النوى النفتالين، البنزين في قيامه بتفاعلات الاستبدال الإلكتروني، وهذه إحدى الخواص التي نحوله أن يكون عطرياً. تحري تفاعلات نترتة النفتالين واهلجته استثنائياً في الموضع- α . فهل هذا التوجيه هو ما نتوقعه؟ لنطبق الطريقة التي استعملناها حتى الآن ثم نتفحص الهيدروكربون المتشكل في الهجوم الأولي. يعطي النفتالين عند تعرضه لهجوم أيون النترونيوم في الموضع- α كربوكاتيوناً متوسطاً يعد هجيناً للبنى I و II التي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة على الحلقة الخاضعة للهجوم ولعدد من البنى مثل III التي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة على الحلقة الأخرى.



يؤدي الهجوم على الموقع- β إلى تشكل كربوكاتيون متوسط، يكون هجيناً للبنيتين IV و V تتوضع الشحنة الموجبة فيها على الحلقة الخاضعة للهجوم، ولعدد من البنى تتوضع الشحنة الموجبة فيها على الحلقات الأخرى.



تبقى السداسية العطرية في البنى I و II و IV على حالها في الحلقة التي لم تتعرض للهجوم؛ وبذلك تبقى هذه البنى على الاستقرار الطيني الكامل لحلقة بنزينية واحدة (36 كيلو حريرة/مول). أما في البنى III و V و VI، فتتفكك السداسية العطرية في الحلقتين كليهما مؤدية إلى نقصان كبير في الاستقرار الطيني. ومن الواضح أن بنى I و II و IV تكون أكثر استقراراً.

غير أنه يوجد اثنتان من هذه البنى المستقرة المساهمة (I و II) في حالة الهجوم على الموضع- α ، وبنية واحدة فقط (IV) في حالة الهجوم على الموضع- β . يمكننا أن نتوقع على هذا الأساس أن يكون الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم

على الموقع- α (وكذلك الحالة الانتقالية المؤدية إلى هذا الأيون) أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على الموقع- β (وكذلك الحالة الانتقالية الموافقة لهذا الأيون). ولذلك تحدث الترتة بسرعة أكبر عند الموضع- α . يمكن أن يجد المرء في دراسة الهيدروكربونات المتعددة الحلقات المستبدلة منها وغير المستبدلة أن مسألة التوجيه، عموماً، تصبح مفهومة على أساس هذا المبدأ: وهو أنه من بين العدد الكبير من البنى المساهمة في بنية الكربوكاتيون المتوسط، توجد بنى مهمة تتطلب الحد الأدنى من التضحية بالاستقرار الطيني. وفي الحقيقة يمكن للمرء أن يجد أن هذا المبدأ يمكن استخدامه في تليل التوجيه ليس في الاستبدال الالكترولي فقط، بل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع والإضافة أيضاً.

مسألة 12.15 تعطي سلفنة الفنتالين عند الدرجة 80°س بصورة رئيسة حمض 1-نفتالين السلفونيك؛ أما السلفنة عند الدرجة 160°س أو أعلى فتعطي بصورة رئيسة حمض 2-نفتالين السلفونيك. عندما يسخن حمض 1-نفتالين السلفونيك في حمض الكبريت عند الدرجة 160°س يتحول معظمه إلى الماكب-2. علل بالتفصيل هذه الحقائق (راجع الفقرتين 23.11 و 12.15).

مسألة 13.15 تعطي نترتة 1-النافتول (1-هيدروكسي النفتالين) المركب 2،4-ثنائي نترتو النافتول، ويعطي 1-نترتو النفتالين المركبين 1،8-ثنائي نترتو النفتالين و 1،5-ثنائي نترتو النفتالين. كيف تعلق هذا التباين؟

مسائل

1. اكتب بنى وتسميات المنتجات الرئيسية للبرومة الأحادية للحلقة لكل من المركبات الآتية. اذكر في كل حالة هل ستحدث البرومة أسرع مما هي في البنزين نفسه أم أبطأ.

- | | |
|---|--|
| (أ) الأسيث أنيليد ($C_6H_5NHCOCH_3$) | (ز) إيثيل فينيل الإيثر ($C_6H_5OC_2H_5$) |
| (ب) يودو البنزين | (ح) ثنائي فينيل الميثان ($C_6H_5CH_2C_6H_5$) |
| (ج) ثانوي-بوتيل البنزين | (ط) البنزونيتريل (C_6H_5CN) |
| (د) N-مethyl الإينيلين ($C_6H_5NHCH_3$) | (ي) بنزو ثلاثي الفلوريد ($C_6H_5CF_3$) |
| (هـ) بنزوات الإيثيل ($C_6H_5COOC_2H_5$) | (ك) ثنائي الفينيل $C_6H_5-C_6H_5$ |
| (و) الأستيفيون ($C_6H_5COCH_3$) | |

2. اكتب بنى وتسميات المنتجات العضوية الرئيسية المتوقعة من الترتة الأحادية لكل مما يلي:

- | | |
|---|--|
| (أ) أورثو-نترتو-التولوين | (و) أورثو-الكريزول |
| (ب) ميتا-ثنائي برومو البنزين | (ز) بارا-الكريزول |
| (ج) بارا-نترتوأسيت أنيليد | (ح) ميتا-نترتو-التولوين |
| (د) ميتا-ثنائي نترتو البنزين | (ط) بارا-الزليلين ($p-C_6H_4(CH_3)_2$) |
| (هـ) ميتا-الكريزول ($m-CH_3C_6H_4OH$) | (ي) حمض التيرفتاليك ($p-C_6H_4(COOH)_2$) |
| | (ك) كبريتات الإينيلينوم الهيدروجينية ($C_6H_5NH_3^+HSO_4^-$) |

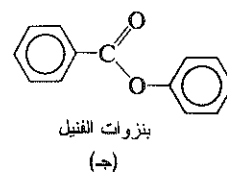
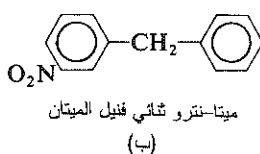
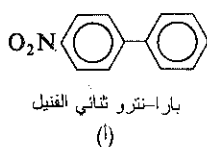
3. اكتب بنى وتسميات المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من السلفنة الأحادية لكل مما يلي:

(أ)	حلقي هكسيل البنزين	(ز)	أورتو-فلورو الأنيسول
(ب)	نترو البنزين	(ح)	أورتو-نترو الأسيت أنيليد
(ج)	الأنيسول ($C_6H_5OCH_3$)	(ط)	أورتو-الزيلين ($o-O_2NC_6H_4NHCOC_6H_5$)
(د)	حمض بنزين السلفونيك	(ي)	ميتا-الزيلين
(هـ)	الساليسيل ألدهيد ($o-HOC_6H_4CHO$)	(ك)	بارا-الزيلين
(و)	ميتا-نترو الفينول		

4. رتب المركبات الآتية حسب تفاعليتها تجاه نترتة الحلقة في جدول جاعلاً الأكثر تفاعلية في أعلاه والأقل في أسفله.

- (أ) البنزين، المسميتيلين ($1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3$)، التولوين، ميتا-الزيلين، بارا-الزيلين.
- (ب) البنزين، برومو البنزين، نترو البنزين، التولوين.
- (ج) الأسيت أنيليد ($C_6H_5NHCOC_6H_5$)، الأسيتوفينون ($C_6H_5COCH_3$)، الأنيلين، البنزين.
- (د) حمض التيرفتاليك، التولوين، حمض بارا-التوليك ($p-CH_3C_6H_4COOH$)، بارا-الزيلين.
- (هـ) كلورو البنزين، بارا-كلورو نترو البنزين، 4،2-ثنائي نترو كلورو البنزين.
- (و) 4،2-ثنائي نترو كلورو البنزين، 4،2-ثنائي نترو الفينول.
- (ز) ميتا-ثنائي نترو البنزين، 4،2-ثنائي نترو التولوين.

5. دل على الحلقة التي تتوقع الهجوم عليها في تفاعل نترتة كل من المركبات الآتية، واكتب بنى المنتجات الرئيسة.



6. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه الاستبدال الالكتروفيلي. دل في كل مجموعة على المركب الذي يعطي النسبة المئوية الأعلى من المماكب ميتا والمركب الذي يعطي النسبة المئوية الأدنى.

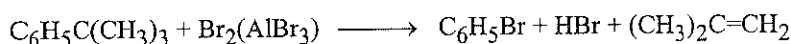
- (أ) $C_6H_5CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3^+$, $C_6H_5N(CH_3)_3^+$
- (ب) $C_6H_5CH_2CH_2NO_2$, $C_6H_5CH_2NO_2$, $C_6H_5NO_2$
- (ج) $C_6H_5C(COOC_2H_5)_3$, $C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$, $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$, $C_6H_5CH_3$

7. يوجد دليل على أن لزمرة الفينيل C_6H_5- تأثيراً تحريضياً ساحباً للإلكترونات. وتكون كل حلقة من ثنائي الفينيل $C_6H_5-C_6H_5$ أكثر تفاعلية من البنزين تجاه الاستبدال الالكتروفيلي، وتكون المنتجات الرئيسة المماكبات أورتو وبارا. بين كيف يمكن تعليل التفاعلية والتوجيه على أساس الطنين.

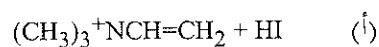
8. يوجد دليل على أن التفاعل بين HNO_3 و H_2SO_4 لتوليد $^+\text{NO}_2$ (وهو ما أوجزناه في معادلة واحدة، الفقرة 8.15) يتضمن فعلاً ثلاثة خطوات، الثانية منها هي الأبطأ وهي الخطوة التي تنتج $^+\text{NO}_2$. اقترح تسلسلاً معقولاً لهذه التفاعلات. (انظر الفقرة 13.6).

9. تعطي معالجة حمض السلفانيليك ($p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) بثلاثة مولات من البروم، 2،4،6-ثلاثي برومو الأنيلين. وتعطي معالجة حمض 4-هيدروكسي-1،3-بنزين ثنائي السلفونيك بحمض النتريك، حمض البيكريك 2،4،5-ثلاثي نترو الفينول. (أ) اكتب ترسيمة الآلية الأكثر احتمالاً لإحلال كل من البروم و NO_2 محل SO_3H . (ب) إلى أي صنف عام من التفاعلات العضوية تنسب هذه التفاعلات؟

10. اكتب ترسيمة لآلية التفاعل الآتي، مستعملاً خطوات فردية فقط تعرفت عليها سابقاً:



11. تنبأ عن المنتجات الرئيسية لكل من التفاعلات الآتية في ضوء ما تعلمته في هذا الفصل:



(ج) ما هي وظيفة AlBr_3 في (ب)؟ لماذا هو ضروري هنا؟

12. أنت تحاول أن تكتشف هل يوجد تأثير نظائري في نوع معين من الاستبدال يحل فيه الالكتروفيل Y محل هيدروجين الحلقة العطرية أم لا. بين ماذا تفعل في كل من الحالات الآتية، وماذا يمكنك أن تتوقع لملاحظة هل يوجد تأثير نظائري. يمكنك تحليل مزيج المماكبات كميّاً. وستعرف من طيف الكتلة النسبة المئوية للهيدروجين في المركب على هيئة ديتريوم، ولكنك لن تعرف مواضع الديتريوم في الجزيء:

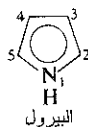
(أ) يسمح لـ C_6H_6 و C_6D_6 بالتفاعل بصورة منفصلة ولكن في شروط متماثلة.

(ب) يسمح لمزيج من C_6H_6 و C_6D_6 بنسبة 50:50 بالتفاعل مع كمية محدودة من الكاشف.

(ج) يسمح للأنيسول و [D-4] الأنيسول بالتفاعل بصورة منفصلة (عندما أُجريت هذه التجربة الخاصة كانت ساعتك وجهاز طيف الكتلة قيد التصليح).

(د) يسمح للمركب [D₃-5,3,1] البنزين (أي 1،3،5-ثلاثي ديتريو البنزين) ليتفاعل.

13. عللت في المسألة 10 (من مسائل نهاية الفصل 14) عطرية المركب الحلقي اللامتجانس؛ البيرول:



من بين الخواص العطرية للبيروول ميله للقيام بالاستبدال الالكتروفيلي العطري الذي يجري بسرعة كبيرة للغاية (شأنه شأن معظم مشتقات البنزين الفعالة)، ويكون الاستبدال مسيطراً في الموضع-2. ارسم جميع البنّي الطنينية المناسبة، وعلل بالتفصيل: (أ) تفاعليته العالية، و (ب) توجيه الاستبدال (انظر الفقرة 18.15).

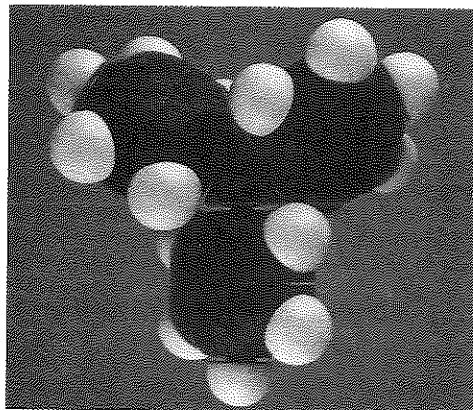
14. يخضع النفتالين للأكسدة أو الإرجاع بسرعة أكبر من سرعة البنزين، ولكن إلى أن يصل إلى المرحلة التي يتشكل فيها البنزين المستبدل فقط: تتطلب الأكسدة أو الإرجاع اللاحق شروطاً أكثر قسوة. كيف تستطيع تفسير ذلك؟

15. اكتب جميع خطوات الاصطناعات المخبرية للمركبات التالية انطلاقاً من البنزين و/أو التولوين مستعملاً أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية تحتاجها. (راجع التعليمات العامة التي وردت في مسائل نهاية الفصل 6، افترض أنه يمكنك فصل المماكب بارا النقي من مزيجه مع المماكب أورتو):

- | | | | |
|------|--------------------------------|-----|--------------------------------|
| (أ) | بارا-نترو التولوين | (ح) | 1،3،5-ثلاثي نترو البنزين |
| (ب) | بارا-برومو نترو البنزين | (ط) | 2-برومو-4-نترو التولوين |
| (ج) | بارا-ثنائي كلورو البنزين | (ي) | حمض-2-برومو-4-نترو البنزويك |
| (د) | حمض ميتا-برومو بنزين السلفونيك | (ك) | حمض-4-برومو-3-نترو البنزويك |
| (هـ) | حمض بارا-برومو بنزين السلفونيك | (ل) | حمض 3،5-ثنائي نترو البنزويك |
| (و) | حمض بارا-برومو البنزويك | (م) | 4-نترو-1،2-ثنائي برومو البنزين |
| (ز) | حمض ميتا-برومو البنزويك | (ن) | 2-نترو-1،4-ثنائي كلورو البنزين |

16. اكتب جميع خطوات الاصطناعات المخبرية الآتية، مستعملاً أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية تحتاجها. (اتبع التعليمات الأخرى الواردة في المسألة 15).

- | | |
|------|--|
| (أ) | 4-نترو-2،6-ثنائي برومو الأنيسول من الأنيسول ($C_6H_5OCH_3$) |
| (ب) | حمض 4-برومو-2-نترو البنزويك من أورتو-نترو التولوين |
| (ج) | 2،4،6-ثلاثي برومو الأنيلين من الأنيلين |
| (د) | 2،4-ثنائي نترو الأسيت أنيليد من الأسيت أنيليد ($C_6H_5NHCOCH_3$) |
| (هـ) | حمض 5-نترو إيزو الفثاليك من ميتا الزيلين |
| (و) | حمض 4-نترو إيزو الفثاليك من ميتا الزيلين |
| (ز) | حمض 2-نترو التيرفتاليك من بارا-الزيلين (طريقتان) |



Aromatic-Aliphatic Compounds

المركبات العطرية الأليفاتية

Arenes and Their Derivatives

الأرينات ومشتقاتها

1.16 الحلقة العطرية بوصفها متبادلاً The aromatic ring as a substituent

درسنا في الفصلين السابقين الحلقة العطرية (لا سيما في البنزين، ومشتقاته البسيطة) بوصفها موقع تفاعل وبصفة خاصة في الاستبدال الالكتروفيلي. وقد رأينا كيف يحدث هذا التفاعل، وكيف يمكن التأثير بواسطة المتبادلات المرتبطة بالحلقة على التفاعلية والتوجيه.

وكما فعلنا في دراسة الرابطة المزدوجة كربون - كربون، لنغير وجهة نظرنا، ولننظر إلى الحلقة العطرية، بوصفها متبادلاً وليس بوصفها زمرة وظيفية. سوف نجد أن الحلقة العطرية تبدي تأثيرات قوية تشبه في العديد من الوجوه الرابطة المزدوجة، ولنسب وجيه جداً تعد هذه التأثيرات أيضاً ناتجة عن الترافق conjugation. يمكن أن يرتبط بهذه الحلقة العطرية واحد أو اثنان أو ثلاثة من عشرات المتبادلات المختلفة التي تعدل من تأثيرات الحلقة وتجعل زمر الفينيل المستبدلة أكثر الوسائل المستعملة لسبر المتطلبات الالكترونية للتفاعلات العضوية. لنعد الآن إلى كل طائفة من المركبات وإلى كل نمط من التفاعلات المناقشة آنفاً ولننظر في التأثيرات التي تقوم بها الحلقة العطرية. ولنبدأ بالمركبات الهيدروكربونية hydrocarbons.

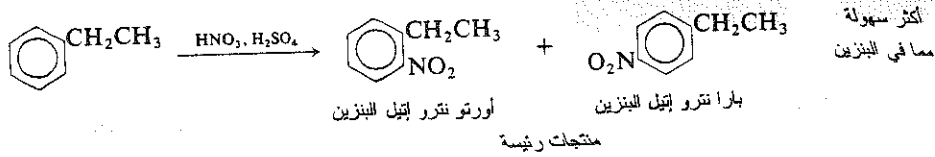
2.16 المركبات الهيدروكربونية العطرية - الأليفاتية: الأرينات

Aromatic-aliphatic hydrocarbons: arenes

نعلم من دراستنا حتى الآن ما نوع الخواص الكيميائية المتوقعة من هيدروكربون أليفاتي أي من ألكان أو ألكن أو ألكين. وكذلك نعلم ما نوع السلوك الكيميائي المتوقع للهيدروكربون العطري الوالد: البنزين. إن العديد من المركبات الهيدروكربونية المهمة ليست في حقيقتها مجرد هيدروكربون عطري أو أليفاتي، بل تحتوي على وحدات عطرية وأليفاتية معاً، تُعرف المركبات الهيدروكربونية التي من هذا النوع إجمالاً بالأرينات. فالإثيل بنزين، مثلاً، يحتوي على حلقة بنزينية وعلى سلسلة جانبية أليفاتية.



ما نوع الخواص الكيميائية الممكن توقعها من هذه المركبات الهيدروكربونية العطرية - الأليفاتية المختلطة؟
أولاً، يمكن أن نتوقع أنها تبدي مجموعتين من الخواص الكيميائية: إذ يجب أن تخضع حلقة إيثيل البنزين إلى الاستبدال الالكتروفيلي المميز للبنزين، وأن تخضع السلسلة الجانبية إلى استبدال الجذر الحر المميز للإيثان.



ثانياً، يجب أن تعدل خواص كل جزء من أجزاء الجزيء بحضور الجزء الآخر. يجب أن تعدل زمرة الإيثيل الخواص العطرية للحلقة وتعدل الحلقة الخواص الأليفاتية للسلسلة الجانبية. إن هذه التنبؤات صحيحة. إذ تدخل زمرة النترو في الحلقة، مثلاً، بمعالجة إيثيل البنزين بحمض النتريك وحمض الكبريت، بينما تدخل ذرة البروم في السلسلة الجانبية بالمعالجة بالبروم في الضوء. يحدث تفاعل النترة هنا بسهولة أكبر مما هو في البنزين ذاته بسبب وجود زمرة الإيثيل ويجري هذا التفاعل في الموقعين أورتو وبارا بالنسبة لزمرة الإيثيل، بينما يؤدي وجود الحلقة إلى حدوث البرومة هنا بسهولة أكبر من برومة الإيثان، وتحدث البرومة حصراً على الكربون الأقرب إلى الحلقة. وهكذا يؤثر كل جزء من الجزيء في تفاعلية الجزء الآخر ويعين توجيه الهجوم.

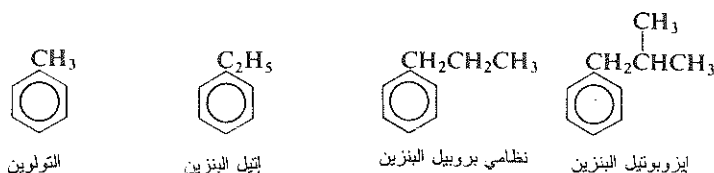
سندرس من الأرينات أولاً تلك التي تماثل إيثيل البنزين في كونها مؤلفة من وحدة عطرية ووحدة ألكان، والتي تسمى ألكيلات البنزين. لقد ناقشنا آنفاً (الفصل 15) تأثيرات زمرة الألكيل في التفاعلات، مثلاً تفاعل النترة، التي تحدث في الحلقة العطرية، وسوف نركز الآن على المفهوم الآخر لهذا الدور البنوي الداخلي، وناقش تأثيرات الحلقة العطرية في التفاعلات التي تحدث في السلسلة الجانبية.

تقودنا تفاعلات ألكيلات البنزين إلى مشتقات ألكيلات البنزين التي يقع فيها الهالوجين في السلسلة الجانبية، وسناقش بعدئذ كيمياء هذه المشتقات. تقودنا هذه المشتقات بدورها، إلى مركبات عطرية - ألكينية (ألكينات البنزين) (alkenylbenzenes) ومركبات عطرية - ألكينية (ألكينيلات البنزين) (alkynylbenzenes). وفي ذلك كله سوف نتعامل مع ما هو أساساً من الأمور المألوفة في الكيمياء - الاستبدال الجذري، والاستبدال النوكليوفيلي، والحذف، بالإضافة الالكتروفيلية والجذرية الحرة - وينصب اهتمامنا الأساسي على رؤية كيف تتأثر هذه التفاعلات بوجود الحلقة العطرية.

3.16 بنية وتسمية الأرينات ومشتقاتها

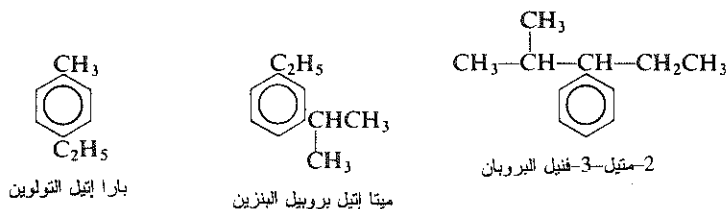
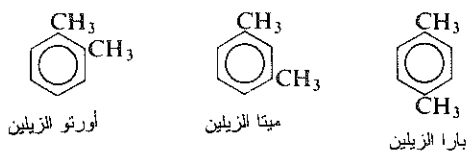
Structure and nomenclature of arenes and their derivatives

يطلق الاسم الخاص، تولوين، على متيل البنزين الذي هو أبسط ألكيلات البنزين. تسمى المركبات المحتوية على سلاسل جانبية أكثر طولاً باسم زمرة الألكيل متبوعاً بكلمة البنزين، مثال، إيثيل البنزين ونظامي بروبيل البنزين وإيزوبوتيل البنزين.

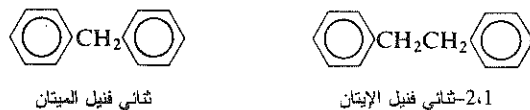


يطلق الاسم الخاص «الزيلينات» على ثنائي متيل البنزين الذي هو أبسط مركبات ثنائي ألكيل البنزين، فنحصل عندئذ على أورثو الزيلين و ميتا الزيلين و بارا الزيلين.

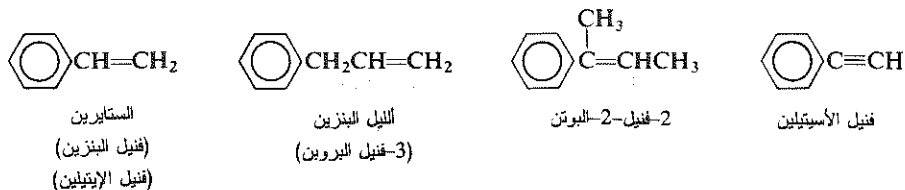
تدعى مركبات ثنائي ألكيل البنزين الحاوية على زمرة متيل واحدة مشتقات التولوين، بينما تسمى المركبات الأخرى باسمي زمرتي الألكيل متبوعاً بكلمة البنزين.



يمكن تسمية مركب يحوي سلسلة جانبية معقدة جداً بوصفها فنييل ألكان (فنييل = C_6H_5). أما المركبات المحتوية على أكثر من زمرة فنييل واحدة فتدعى دائماً تقريباً بأسماء مشتقات الألكانات.

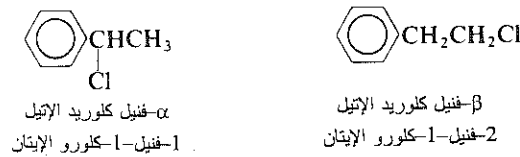
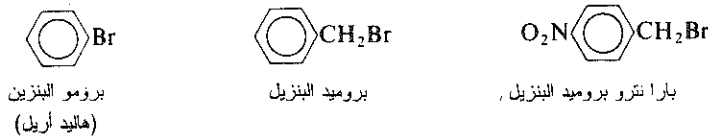


يطلق الاسم الخاص الستايرين styrene على أبسط ألكنيل البنزين، وتسمى المركبات الأخرى عامة بوصفها ألكينات مستبدلة، وأحياناً بوصفها مركبات بنزينية مستبدلة. تسمى ألكينيلات البنزين بوصفها ألكينات مستبدلة.

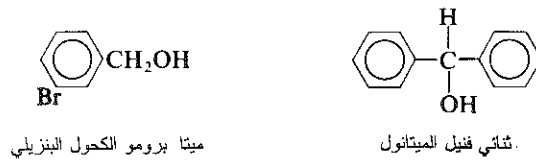
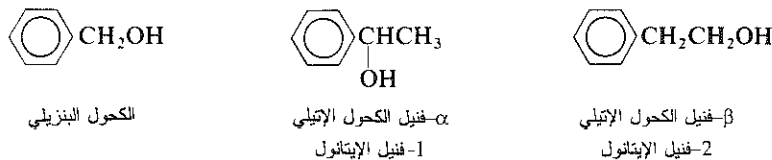


نميز نوعين من الهاليدات العضوية المشتقة من الأرينات. فعندما يرتبط الهالوجين مباشرة بالحلقة العطرية يدعى المركب عندئذ هاليد الأريل ذو الصيغة العامة ArX ، حيث $Ar =$ فنييل أو فنييل مستبدل. تختلف هاليدات الأريل $aryl\ halides$ كثيراً عن هاليدات الألكيل في طريقة تحضيرها وفي خواصها، وهذا ما سوف نبرزه في فصل خاص (الفصل 26). وعندما لا يرتبط الهالوجين مباشرة بالحلقة يكون المركب عندئذ هاليد ألكيل عطري $aralkyl\ halide$ وهو هاليد ألكيل يحوي، بالمصادفة، زمرة عطرية. تشبه كيميائياً هذه المركبات جوهرياً كيميائياً هاليدات الألكيل الأخرى ولكنها تتغير وتتعدل بوجود متبادل الأريل.

يسمى الهاليد أريل أو الهاليد أريل عطري وفق النمط الذي رأيناه سابقاً والخاص بمركبات الهالوجين (الفقرات 10.3 و 4.5 و 11.14): حيث نقوم بتسمية المركب الوالد ثم نسبق الاسم بالبادئة كلورو وبرومو ... إلخ. وكثيراً ما تسمى بعض هاليدات الألكيل بوصفها هاليدات ألكيل مستبدلة. يطلق على الزمرة $C_6H_5CH_2-$ الاسم الخاص بنزيل $benzyl$.



وبطريقة مشابهة تكون مركبات الهيدروكسي المشتقة من الأرينات على نوعين. فإذا ما ارتبطت الـ $-OH$ مباشرة بالحلقة العطرية يتكون مركب الفينول $phenol$ بجميع خواصه المعروفة (الفصل 24). أما عندما لا ترتبط الـ $-OH$ مباشرة بالحلقة فيكون المركب عندها كحولاً أريلياً مستبدلاً، يملك الخواص التي توصلنا حتى الآن إلى توقعها من أي كحول.



4.16 الخواص الفيزيائية Physical properties

تتميز ألكيلات البنزين، بوصفها مركبات ذات قطبية منخفضة، جوهرياً بالخواص الفيزيائية نفسها التي تتصف بها المركبات الهيدروكربونية المدروسة آنفاً، فهي غير ذوابة في الماء، ولكنها تذوب تماماً في المذيبات اللاقطبية مثل الإيثير ورباعي كلوريد الكربون أو الليغروين $ligroin$ ، وغالباً ما تكون أقل كثافة من الماء. نستنتج من الجدول 1.16، أن نقاط الغليان تزداد بازدياد الفروق الجزيئية، حيث أن هناك ازدياداً مألوفاً يتراوح بين 20 – 30 درجة لكل ذرة كربون.

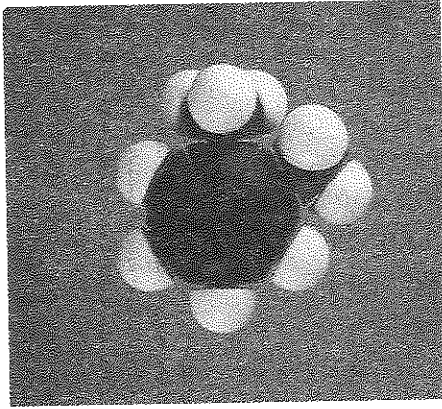
الجدول 1.16 : المركبات الهيدروكربونية العطرية - الأليفاتية

الكثافة النسبية (عند 20°س)	نقطة الغليان °س	نقطة الانصهار °س	الصيغة	الاسم
0.879	80	5.5	C ₆ H ₆	البنزين
0.866	111	95-	C ₆ H ₅ CH ₃	التولوين
0.880	144	25-	1,2-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	أورتو الزيلين
0.864	139	48-	1,3-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	ميتا الزيلين
0.861	138	13	1,4-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	بارا الزيلين
0.895	176	25-	1,2,3-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	هيمي الميثلين
0.876	169	44-	1,2,4-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	الكيومين الكاذب
0.864	165	45-	1,3,5-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	المستيلين
0.902	205	6.5-	1,2,3,4-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	البرينتين
	197	24-	1,2,3,5-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	إيزو الدورين
	195	80	1,2,4,5-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	الدورين
	231	53	C ₆ H(CH ₃) ₅	حماسي متيل البنزين
	264	165	C ₆ (CH ₃) ₆	سداسي متيل البنزين
0.867	136	95-	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	إتيل البنزين
0.862	159	99-	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₃	نظامي برويل البنزين
0.862	152	96-	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	الكيومين
0.860	183	81-	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ CH ₃	نظامي بوتيل البنزين
0.867	171		C ₆ H ₅ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	إيزو بوتيل البنزين
0.864	173.5	83-	C ₆ H ₅ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	ثنائي بوتيل البنزين
0.867	169	58-	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₃	ثلاثي بوتيل البنزين
0.857	177	70-	1,4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	بارا السيمين
	255	70	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	ثنائي الفينيل
	263	26	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	ثنائي فينيل الميتان
	360	93	(C ₆ H ₅) ₃ CH	ثلاثي فينيل الميتان
	284	52	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	1،2-ثنائي فينيل الإيثان
0.907	145	31-	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	الستايرين
	307	124	<i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅	مفروق الستيلين
		6	<i>cis</i> -C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅	مقرون الستيلين
1.02	277	9	(C ₆ H ₅) ₂ C=CH ₂	1،1-ثنائي فينيل الإيثين
		73	(C ₆ H ₅) ₂ C=CHC ₆ H ₅	ثلاثي فينيل الإيثين
	425	227	(C ₆ H ₅) ₂ C=C(C ₆ H ₅) ₂	رباعي فينيل الإيثين
0.930	142	45-	C ₆ H ₅ C≡CH	فينيل الأسيتيلين
	300	62.5	C ₆ H ₅ C≡CC ₆ H ₅	ثنائي فينيل الأسيتيلين

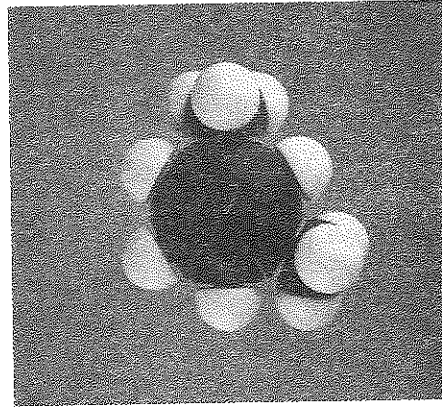
ولما كانت نقاط الانصهار لا تتعلق بالوزن الجزيئي فحسب، بل تتعلق أيضاً بالشكل الجزيئي، لذلك تكون علاقتها بالبنية على درجة كبيرة من التعقيد. إلا أن ثمة علاقة عامة بين نقطة الانصهار وبنية المركبات العطرية: ونجد بين

مماكبات البنزين ثنائية الاستبدال أن المماكب بارا ينصهر بشكل عام في درجات حرارة أعلى كثيراً من المماكين الآخرين. تغلي جميع الزيلينات، على سبيل المثال، ضمن مجال من درجات الحرارة يبلغ ست درجات، بينما تختلف نقاط انصهارها اختلافاً كبيراً، إذ ينصهر المماكان أورتو وميتا عند 25°C و 48°C ، وينصهر المماكب بارا عند 13°C +. ولما كان الذوبان، مثله في ذلك مثل الانصهار، يتضمن التغلب على القوى الجزيئية الداخلية في البلورة، فليس من المفاجئ أن تجد بشكل عام أن المماكب بارا هو الأقل ذوباناً في مذيب معين.

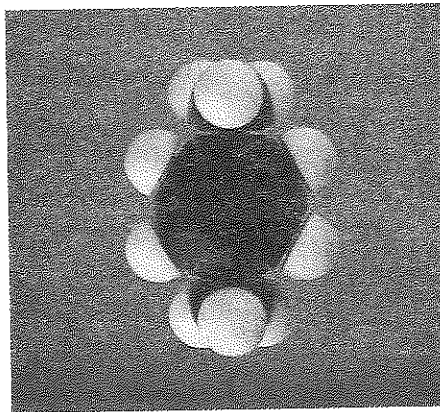
تعد نقطة الانصهار المرتفعة والذوبانية المنخفضة للمماكب بارا مثلاً خاصاً على التأثير العام للتناظر الجزيئي في القوى الداخلية في البلورة. يؤدي ازدياد التناظر في مركب إلى مزيد من الانطباق في شبكته البلورية ولهذا السبب ترجع نقطة الانصهار المرتفعة والذوبانية المنخفضة. تعد المماكبات بارا أكثر مركبات البنزين ثنائية الاستبدال تناظراً (انظر الشكل 1.16). نرى في الجدول 1.16 أن 1،2،4،5-رباعي متيل البنزين ينصهر في درجة حرارة أعلى بمقدار 85 — 100 درجة من المماكين 1،2،3،5- و 1،2،3،4- الأقل تناظراً. يعد البنزين والتولوين مثاليين واضحين ملفتين للنظر على تأثير التناظر في نقطة الانصهار. يؤدي إدخال زمرة متيل واحدة إلى جزيء البنزين العالي التناظر إلى انخفاض نقطة الانصهار من 5 إلى 95°C (انظر الشكل 2.16).



(أ)

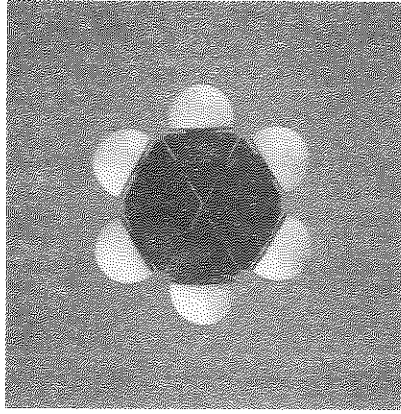


(ب)

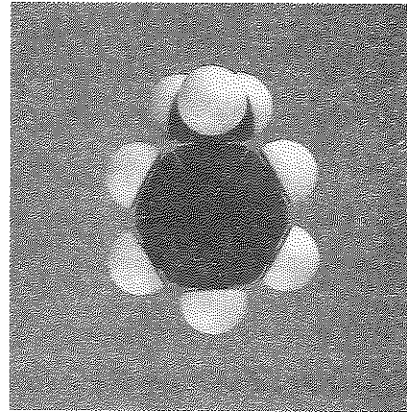


(ج)

الشكل 1.16 : التناظر الجزيئي والخواص الفيزيائية: تأثير التناظر. الزيلينات: (أ) أورتو، نقطة الانصهار 25°C ، (ب) ميتا، نقطة الانصهار 48°C ، (ج) بارا، نقطة الانصهار 13°C +. إن المماكب بارا هو الأكثر تناظراً، والأفضل تطابقاً في الشبكة البلورية، وبالتالي له نقطة الانصهار الأعلى والذوبانية الأخفض.



(أ)



(ب)

الشكل 2.16 : التناظر الجزيئي والخواص الفيزيائية: تأثير التناظر. البنزين والتولوين: (أ) البنزين، نقطة الانصهار 5°C، (ب) التولوين، نقطة الانصهار -95°C. ينصهر البنزين العالي التناظر عند درجة حرارة أعلى بـ 100 درجة من التولوين.

إن التأثير الناجم عن ربط هالوجين بجزيء أرين في الخواص الفيزيائية يماثل ما كنا قد وصلنا إليه في نقاشنا لهاليدات الألكيل (الفقرة 5.5).

5.16 المصدر الصناعي لألكيلات البنزين Industrial source of alkylbenzenes

ليس هناك ثمة مجال للمبالغة في أهمية إنتاج البنزين على نطاق واسع للصناعة الكيميائية وللاقتصاد العالمي. ومثلما أن الألكانات الناتجة من النفط هي في النهاية مصدر كل المركبات الأليفاتية تقريباً، كذلك فإن البنزين وألكيلات البنزين هي في النهاية مصدر كل المركبات العطرية تقريباً. عندما يرغب الكيميائيون في تصنيع مركب عطري معقد، سواء في المخبر أو في الصناعة، لا يلجأون إلى صنع حلقة بنزينية، بل يبدؤون بمركب بسيط يحوي حلقة بنزينية، ومن ثم يضيفون إليه ما يرغبون، قطعة قطعة، حتى الوصول إلى البنية المنشودة. من أين تأتي الكميات الضخمة من المركبات العطرية البسيطة؟ ثمة مخرونان كبيران للمادة العضوية، هما الفحم الحجري والنفط، يزودنا كلاهما بالمركبات العطرية. تُفصل المركبات العطرية من قطران الفحم، وتُصطنع كذلك من ألكانات النفط.

يحول القسم الأكبر من الفحم الحجري المستخرج من باطن الأرض إلى كوك، الذي يستعمل في صهر خام الحديد وتنقيته وتحويله إلى فولاذ. يتحطم الفحم الحجري جزئياً لدى تسخينه بمعزل عن الهواء متحولاً إلى مركبات طيارة أبسط تسحب خارجاً، وما يتبقى هو فحم الكوك. تتألف المواد الطيارة من غاز الفحم الحجري ومن سائل يُعرف باسم قطران الفحم.

يُحصل بتقطير قطران الفحم على عدد من المركبات العطرية ويمكن أن يحصل بتكويك طن واحد من الفحم الحجري اللين على 120 باونداً من قطران الفحم. ويمكن أن يُفصل من الـ 120 باونداً هذه المركبات العطرية التالية: بنزين 2 باوند، تولوين 0.5 باوند، زيلينات 0.1 باوند، فينول 0.5 باوند، كريسولات 2 باوند، نفتالين 5 باوند. إن كمية 2 باوند بنزين انطلاقاً من طن واحد فحم لا تمثل مردوداً عالياً، ولكن بما أن كمية الفحم المنتجة سنوياً كبيرة جداً، لذلك يكون الإنتاج السنوي للبنزين من قطران الفحم مرتفعاً جداً.

ومع ذلك نبقى بحاجة ملحة إلى كميات كبيرة من المركبات الهيدروكربونية العطرية يُلجأ إلى إصطناعها من

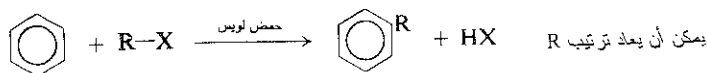
الألكانات عبر عملية الإصلاح الحفزي catalytic reforming الصناعية (الفقرة 3.13). لا تنجز هذه العملية بنزع الهيدروجين فحسب، كما هو الحال في تشكل التولوين من متيل حلقي الهكسان، وإنما بالتعلق cyclization والتماكب isomerization أيضاً، كما في تشكل التولوين من نظامي الهبتان أو 1،2-ثنائي متيل حلقي الهبتان. يحصل على البنزين، بطريقة مماثلة، من حلقي الهكسان ومتيل حلقي البنتان، وأيضاً من نزع ألكلة التولوين بالهيدروجين hydrodealklation.

يعد النفط حالياً المصدر الرئيس لهذه الكميات الضخمة من البنزين والتولوين والزيلينات اللازمة للحصول على الكيماويات المختلفة والوقود. تستهلك نصف كمية التولوين والزيلينات في الغازولين ذي الاختبار العالي high-test gasoline بحيث أنها تحل محل المركبات الأليفاتية - الأدنى قيمة كوقود - التي قد كُوتت منها. (ينتج حالياً قطفة كبيرة من النفتالين، المكون الرئيس لقطارة قطران الفحم، من المركبات الهيدروكربونية النفطية).

6.16 تحضير ألكيلات البنزين Preparation of alkylbenzenes

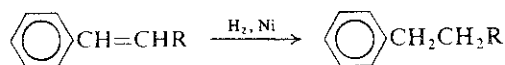
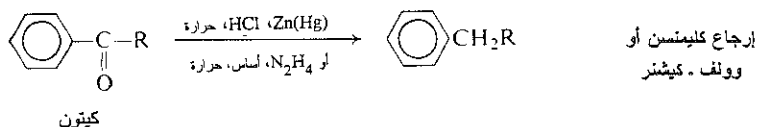
بالرغم من إمكانية الحصول على عدد كبير من ألكيلات البنزين البسيطة من مصادر صناعية، إلا أن المركبات الأكثر تعقيداً يجب أن تصطنع وفق طريقة من الطرق المشروحة فيما يلي:
تحضير ألكيلات البنزين

1. ربط زمر الألكيل، ألكلة فريدل - كرافت. نوقش في الفقرات 7.16 - 9.16.



حمض لويس: AlCl_3 ، BF_3 ، HF ، إلخ
لا يمكن استعمال Al-X بدلاً عن R-X

2. تحويل السلسلة الجانبية. نوقش في الفقرة 9.18



إن ألكلة فريدل - كرافت Friedel-Crafts alkylation مفيدة جداً لأنها تسمح بربط زمرة الألكيل مباشرة إلى الحلقة العطرية. ولكن يوجد من ناحية ثانية، عدد من القيود على استعمالها (الفقرة 9.16)، بما فيها حقيقة أن زمرة الألكيل المرتبطة بالحلقة ليست هي دائماً نفس زمرة الألكيل الموجودة في الهاليد الوالد، وسوف نناقش إعادة ترتيب زمرة الألكيل هذه في الفقرة 8.16.

يوجد الكثير من المركبات العطرية المتوافرة الحاوية سلاسل جانبية أليفاتية ليست زمرة ألكيل بسيطة. ويمكن تحضير ألكيل البنزين من أي من هذه المركبات بواسطة تحويل السلسلة الجانبية إلى زمرة ألكيل. وبالرغم من وجود

الحلقة العطرية في الجزيء، يعد هذا التحويل من حيث الجوهر تحضير ألكان من مركب أليفاتي آخر. تستعمل لهذا الغرض طرق تعلمناها فيما سبق عند تحضير الألكانات: مثال ذلك، هدرجة رابطة كربون-كربون مزدوجة في سلسلة جانبية. تُحل العديد من مشاكل ألكيلات البنزين بمراعاة كيمياء الألكان البسيطة.

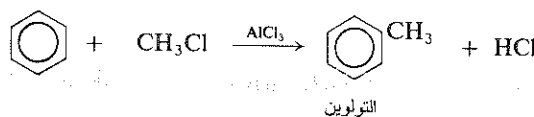
تعد أكثر تفاعلات تحويل السلسلة الجانبية أهمية تلك المتضمنة إرجاع الكيتونات، سواء بوساطة ملغمة الزنك وHCl (إرجاع كليمنسن) أو بوساطة الهيدرازين وبوجود أساس قوي (إرجاع ولف كيشنر). وتعد هذه الطريقة مهمة بسبب سهولة الحصول على الكيتونات الضرورية عبر تعديل فريدل - كرافت المتضمن كلوريدات حمضية (انظر الفقرة 5.18). لا تتضمن هذه الطريقة، على خلاف ألكلة فريدل - كرافت، أي إعادة ترتيب.

تكمن أهمية ألكيلات البنزين في الحقيقة التي ستوضح لنا كلما تقدمنا في هذا الفصل: فألكيلات البنزين، على خلاف الألكانات، طلائع مفيدة جداً للمركبات التي مشتقاتها عادة هي الهاليدات والكحولات والمركبات الأخرى ذات الصلة.

مسألة 1.16 كيف نستطيع تحضير إيثيل البنزين انطلاقاً من: (أ) البنزين والكحول الإيثيلي، (ب) الأسيتوفينون، $C_6H_5COCH_3$ ، (ج) الستايرين، $C_6H_5CH=CH_2$ ، (د) α -فينيل كحول الإيثيل، $C_6H_5CHOHCH_3$ ، (هـ) كلوريد β -فينيل الإيثيل، $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ ؟

7.16 ألكلة فريدل كرافت Friedel-Crafts alkylation

عندما تضاف كمية صغيرة من كلوريد الألمنيوم اللامائي إلى مزيج من البنزين وكلوريد الميثيل، يحدث تفاعل قوي متوافقاً بانطلاق غاز كلوريد الهيدروجين، ويمكن عزل التولوين من مزيج التفاعل.



يعد هذا التفاعل أبسط مثال على التفاعل الذي اكتشفه عام 1877 في جامعة باريس فريق عمل مشترك أمريكي - فرنسي من الكيميائيين برئاسة شارل فريدل وجيمس كرافت. يعد تفاعل فريدل - كرافت هذا بجميع تحويلاته، إلى حد بعيد الطريقة، الأكثر أهمية في ربط سلاسل الألكيل الجانبية إلى الحلقة العطرية.

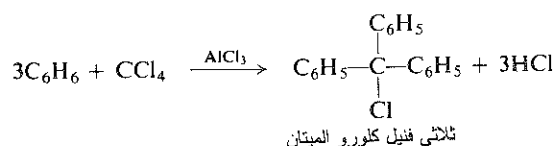
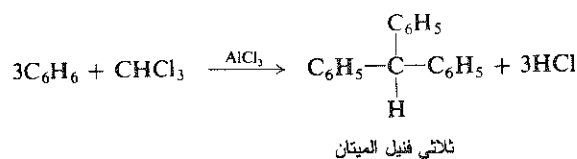
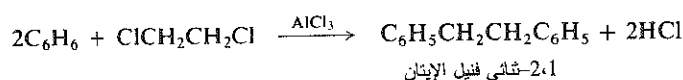
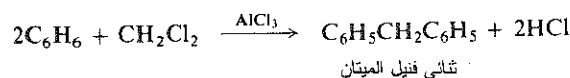
يمكن تغيير أي مكون من مكونات المثال البسيط المعطى. إذ يمكن أن يحتوي هاليد الألكيل على زمرة ألكيل أكثر تعقيداً من الميثيل، وعلى هالوجين غير الكلور، ويمكن في بعض الحالات استعمال الكحولات وبخاصة يمكن في الصناعة استعمال الألكانات. وكذلك يمكن أيضاً استعمال هاليدات الألكيل المستبدلة، مثل كلوريد البنزويل و $C_6H_5CH_2Cl$. في حين لا يمكن استعمال هاليدات الأريل عوضاً عن هاليدات الألكيل بسبب التفاعلية المنخفضة للهالوجين المرتبط بالحلقة العطرية (الفقرة 5.26).

ويمكن أن تكون الحلقة العطرية التي ارتبطت بها السلسلة الجانبية هي حلقة البنزين نفسها أو بعض مركبات البنزين المستبدلة (بشكل رئيس ألكيلات البنزين ومركبات هالو البنزين) أو منظومات حلقة عطرية معقدة مثل النفتالين والإنتراسين.

يمكن استعمال عوضاً عن كلوريد الألمنيوم حموض لويس الأخرى، لاسيما BF_3 و HF وحمض الفسفوريك. ينحز

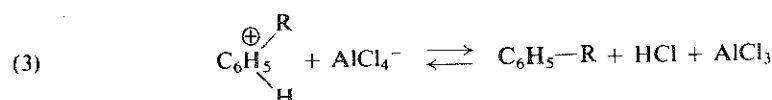
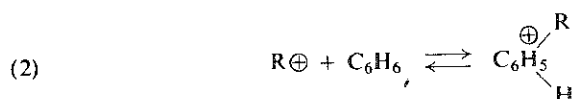
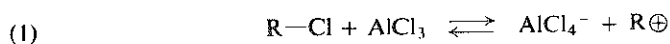
التفاعل ببساطة بمزج المكونات الثلاثة، تكون المشكلة الوحيدة عادة هي تهدئة التفاعل بالتبريد واحتجاز غاز هاليد الهيدروجين. وبما أن ارتباط سلسلة الألكيل الجانبية تجعل الحلقة أكثر طواعية لتقبل هجوم إضافي (الفقرة 5.15)، لذا لا بد من اتخاذ الاحتياطات للحد من الاستبدال الذي يقود إلى الألكلة الأحادية. يتحقق ذلك باستعمال زيادة من الهيدروكربون، كما في هلجنة الألكانات (الفقرة 8.2). فهذه الطريقة يكون من الأرجح أن يلاقي الكربوكاتيون الألكيلي، في بحثه عن حلقة عطرية، حلقة غير مستبدلة بدلاً من حلقة مستبدلة. وكثيراً ما يقوم المركب العطري بمهمتين، مهمة المذيب ومهمة المتفاعل معاً.

يمكن تحضير مركبات محتوية على أكثر من حلقة عطرية واحدة انطلاقاً من ألكانات متعددة الهالوجين:

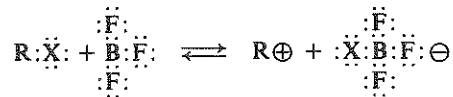
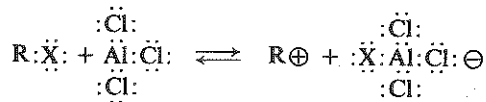


8.16 آلية تفاعل ألكلة فريدل - كرافت Mechanism of Friedel-Crafts alkylation

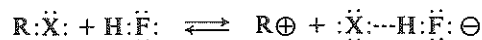
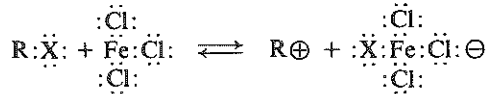
ذكرنا في الفقرة 10.15 أن ثمة آليتين ممكنتين لتفاعل الألكلة وفق فريدل - كرافت. تتضمن كلتا الآليتين تفاعل استبدال الكتروليفي عطري لكنهما يختلفان في طبيعة الالكتروليفيل. تتضمن إحدى آليتي تفاعل الألكلة وفق فريدل - كرافت الخطوات التالية، التي يكون فيها الالكتروليفيل كاتيوناً ألكيلياً.



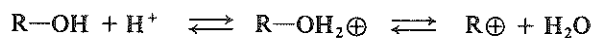
إن وظيفة كلوريد الألمنيوم هي توليد الكربوكاتيون هذا بنزع الهالوجين من هاليد الألكيل. وليس من المستغرب أن تقوم حموض لويس الأخرى بالوظيفة نفسها وتحل محل كلوريد الألمنيوم:



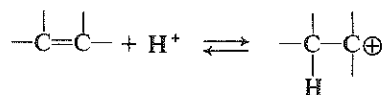
كربوكاتيونات من هاليدات الألكيل



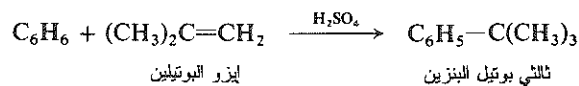
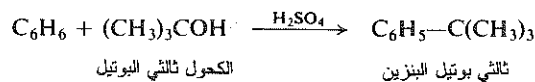
ويتوقع اعتماداً على الآلية المشروحة آنفاً، أن تهاجم حلقة البنزين كربوكاتيونات تتولد بطرق أخرى: كالتالي تتولد بفعل الحمض على الكحولات (الفقرة 13.6) وعلى الألكانات (الفقرة 9.9).



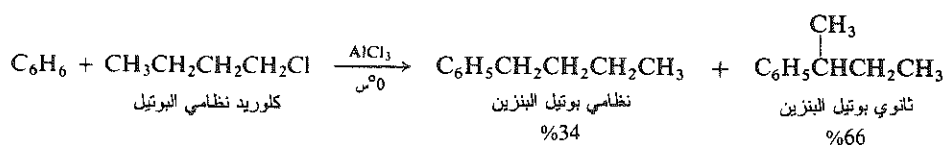
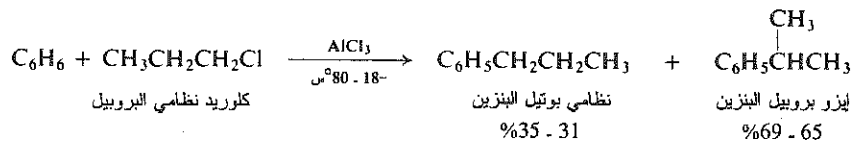
كربوكاتيونات من كحولات ومن الكانات

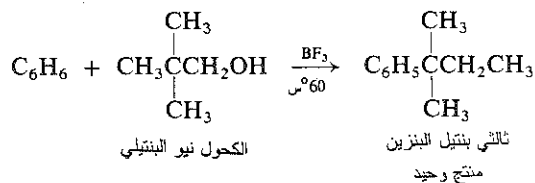
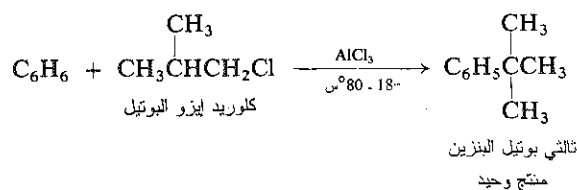


إن هذا التوقع صحيح، إذ تولكل الكحولات والألكانات، بوجود الحموض، الحلقات العطرية وفق ما يمكن أن نعهده تحويراً لتفاعل فريدل - كرافت.



ويتوقع كذلك اعتماداً على الآلية نفسها، أن يكون تفاعل الألكلة وفق فريدل - كرافت مصحوباً بنوع من إعادة الترتيب مميزة لتفاعلات الكربوكاتيون (الفقرة 22.5). ويعد هذا التوقع صحيحاً أيضاً، إذ تبين الأمثلة التالية أن ألكيلات البنزين المحتوية على زمر ألكيل معادة الترتيب لا تتشكل فحسب بل قد تكون أحياناً هي المنتجات الوحيدة.





ونرى، في كل حالة، إن نوع إعادة الترتيب المعين يوافق ما يتوقع من إعادة ترتيب كربوكاتيون (°1) أقل استقراراً بوساطة إزاحة 2,1 (1,2 Shift) إلى الكربوكاتيون (°2 أو °3) الأكثر استقراراً.

نستطيع الآن إجراء إضافة أخرى إلى قائمة تفاعلات الكربوكاتيون (الفقرة 16.9). إذ يمكن للكربوكاتيون:

(أ) الاتحاد مع أيون سالب أو جزئيء أساسي آخر.

(ب) إعادة الترتيب إلى الكربوكاتيون الأكثر استقراراً.

(ج) حذف أيون هيدروجين لتشكيل ألكن.

(د) الإضافة إلى ألكن لتشكيل كربوكاتيون أكبر.

(هـ) نزع أيون هيدريد ألكن.

(و) ألكلة حلقة عطرية.

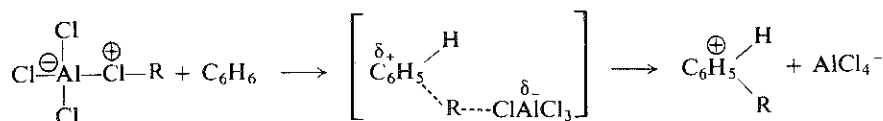
ويمكن للكربوكاتيون المتشكل من (ب) أو (د) أن يخضع لاحقاً إلى أي تفاعل من هذه التفاعلات.

يكسب الكربوكاتيون في الألكلة، كما في تفاعلاته الأخرى، شفعاً من الالكترونات بهدف إكمال الثمانية في

الكربون المعوز الكترونياً، هذه المرة من السحابة π التابعة للحلقة العطرية.

مسألة 2.16 يعد ثالثي بنتيل البنزين المنتج الرئيس من تفاعل البنزين، بحضور BF_3 ، مع كل من الكحولات التالية:
(أ) 2-ميتيل-1-بوتانول، (ب) 3-ميتيل-2-بوتانول، (ج) 3-ميتيل-1-بوتانول، (د) نيو بنتيل الكحول. علل تشكل المركب في كل حالة من الحالات السابقة.

يوجد دليل لا نستطيع الخوض في تفصيلاته هنا يجعل من الأرجح وجود آلية ثانية لتفاعل الألكلة وفق فريدل-كرافت. لا يكون الالكتروفيل وفق هذه الآلية كاتيوناً ألكيلياً بل معقد حمض-أساس من هاليد الألكيل وحمض لويس، حيث تنتقل من هذا المعقد زمرة الألكيل في خطوة واحدة مغادرة الهالوجين إلى الحلقة العطرية.



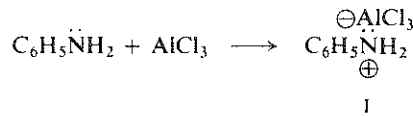
لا تعكس هذه الآلية المزدوجة سلوكاً غير اعتيادي، إذ أنها أمر مألوف في الاستبدال الالكتروفيلي العطري. كما أنها تتوافق مع نمط مألوف من الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي (الفقرتان 11.5 و 13.6)، الذي يُعدّ - من وجهة نظر

هاليد الألكيل - هو التفاعل الذي يجب أن يحدث. علاوة على ذلك، فالهاليدات الخاصة (1° والمتيل) التي يبدو أنها تتفاعل وفق هذه الآلية الثانية الثنائية الجزئية، هي الوحيدة التي يتوقع منها أن تقوم بذلك.

9.16 قصورات تفاعل ألكلة فريدل - كرافت Limitations of Friedel-Crafts alkylation

لقد صادفتنا ثلاثة قصورات في استعمال تفاعل الألكلة وفق فريدل كرافت هي: (أ) خطر الاستبدال المتعدد و(ب) إمكانية حدوث إعادة ترتيب لزمرة الألكيل و(ج) مسألة أن هاليدات الأريل لا يمكنها أن تحل محل هاليدات الألكيل. وهناك أيضاً عدة قصورات أخرى. (د) لا تخضع الحلقة العطرية الأقل تفاعلية من حلقات هالو البنزين إلى تفاعل فريدل - كرافت. في الواقع أن الكربوكاتيون، R^+ ، هو الكتروفيل أقل قوة من الـ NO_2^+ ومن الكواشف الأخرى المعوزة إلكترونياً التي تسبب الاستبدال الالكتروفيلي العطري.

ثم (هـ) لا تخضع الحلقات العطرية المحتوية على الزمر $-NH_2$ و $-NHR$ أو $-NR_2$ لتفاعل ألكلة وفق فريدل - كرافت. ويعود ذلك جزئياً، إلى ارتباط النتروجين ذي الخواص الأساسية القوية بحمض لويس اللازم لتأيين هاليد الألكيل:



مسألة 3.16 ليس ارتباط الحفاز الحمضي بالنتروجين الأساسي هو العامل الوحيد الذي يعيق الألكلة، إذ حتى لو استعملت زيادة من الحفاز، لا يحدث التفاعل. أيمكنك، بالنظر إلى بنية المعقد (I) المعطاة للأنيولين، اقتراح عامل آخر؟ (تلميح: انظر الفقرة 16.15)

وبالرغم من هذه القصورات الكثيرة يعد تفاعل فريدل - كرافت بتحويراته المتنوعة (على سبيل المثال، الأسيلة، الفقرة 5.18)، وسيلة اصطناع على درجة كبيرة من الفائدة.

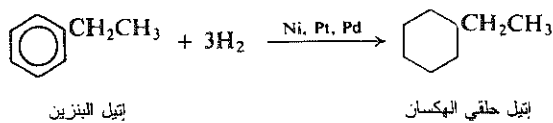
10.16 تفاعلات ألكيلات البنزين Reactions of alkylbenzenes

توضح المخططات التالية أهم تفاعلات ألكيلات البنزين حيث التولوين وإثيل البنزين المثالين النوعيين المعتمدين، علماً أن المركبات التي تحمل سلاسل جانبية أخرى تبدي أصلاً السلوك ذاته. تتضمن هذه التفاعلات، باستثناء الهدرجة والأكسدة، إما استبدالاً كتروفيلياً في الحلقة العطرية أو استبدالاً جذرياً حراً في السلسلة الجانبية الأليفاتية. سوف نهتم في المقام الأول في الأقسام التالية بـ (أ) كيف تعين الشروط التجريبية أي جزء من الجزيء العطري أو الأليفاتي سيتعرض للهجوم، و(ب) كيف يحور كل جزء من الجزيء تفاعلات الجزء الآخر.

تفاعلات ألكيلات البنزين

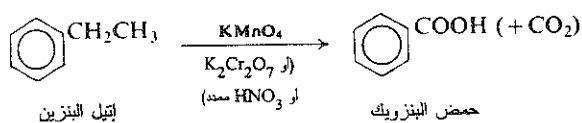
1. الهدرجة.

مثال:



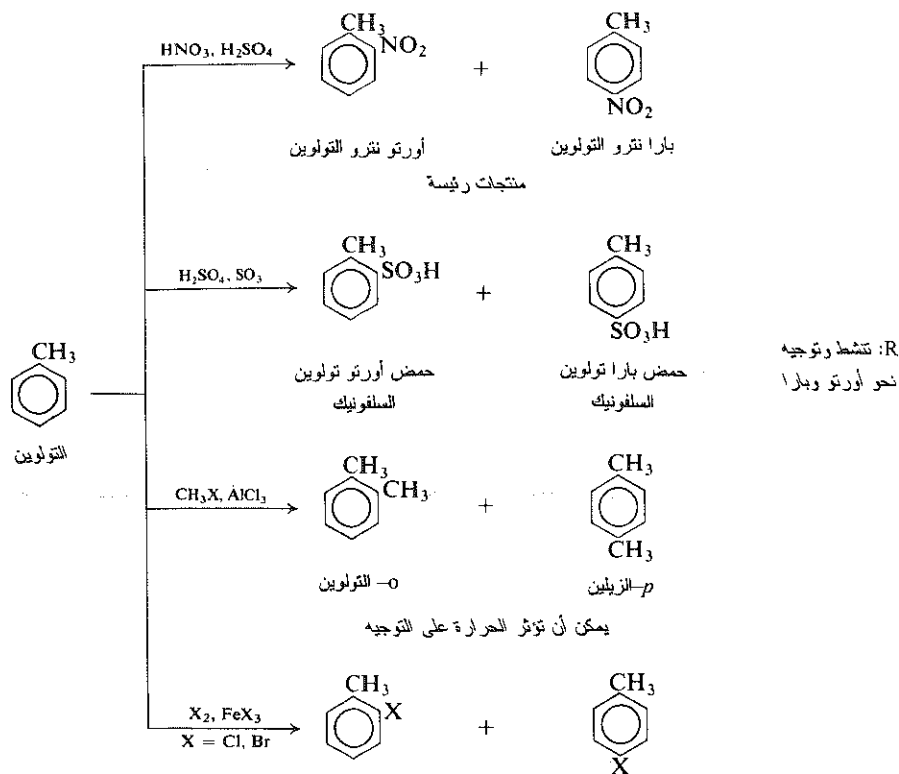
2. الأكسدة. نوقشت في الفقرة 11.16.

مثال:



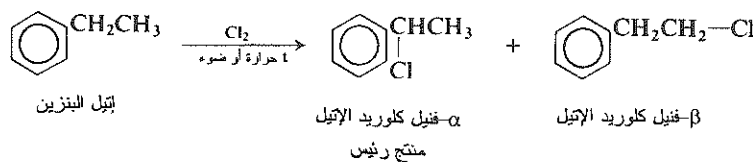
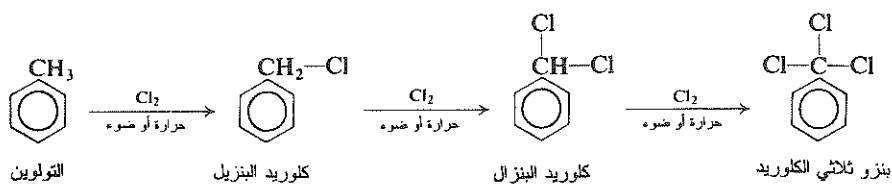
3. الاستبدال في الحلقة - الاستبدال الألكتروفي العطري. نوقش في الفقرة 12.16.

مثال:

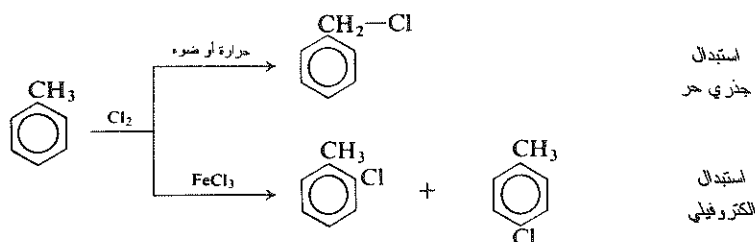


4. الاستبدال في السلسلة الجانبية. الهلجنة الجذرية الحرة. نوقش في الفقرات 13.16 - 15.16.

مثال:

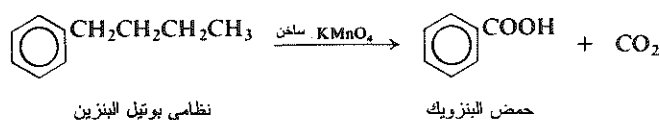


ملاحظة: تنافس بين الحلقة والسلسلة الجانبية نوقش في الفقرة 13.16.

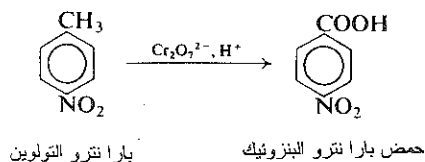
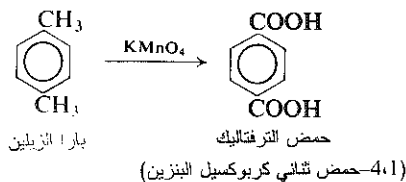


11.16 أكسدة ألكيلات البنزين Oxidation of alkylbenzenes

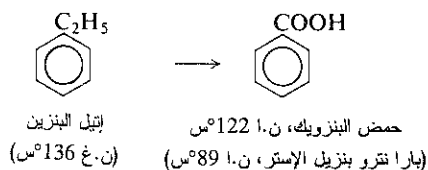
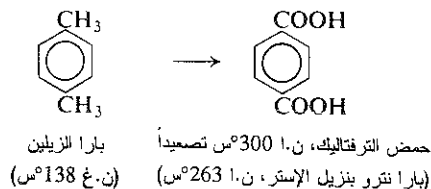
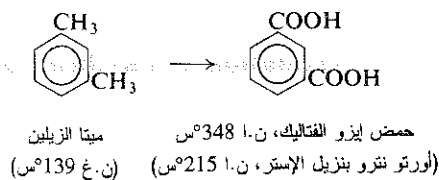
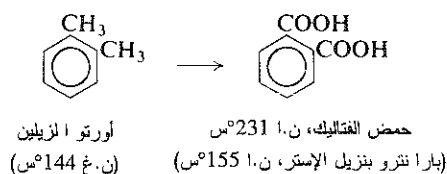
تحمل حلقة البنزين السلسلة الجانبية حساسة للأكسدة، بالرغم من أن البنزين والألكانات حاملة جداً بالنسبة لكواشف الأكسدة المألوفة (KMnO_4 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، إلخ). تُؤكسد السلسلة الجانبية المرتبطة بالحلقة تماماً، ولا يبقى سوى زمرة الكربوكسيل ($-\text{COOH}$) دالة على موقع السلسلة الجانبية الأصلية. يستعمل لهذا الغرض عادة فوق منغنات البوتاسيوم، بالرغم من إمكانية استعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم أو حمض النتريك الممدد. (تكون أكسدة السلسلة الجانبية أكثر صعوبة، من أكسدة الألكن، وتتطلب معالجة مطولة بـ KMnO_4 الساخن).



يستعمل هذا التفاعل لغرضين إثنين: (أ) اصطناع الحموض الكربوكسيلية و(ب) تعرّف ألكيلات البنزين. (أ) اصطناع الحموض الكربوكسيلية: تعد طريقة تحضير حمض كربوكسيلي عطري بأكسدة ألكيل البنزين المناسب واحدة من أكثر الطرائق فائدة. مثال:



(ب) تعرّف ألكيلات البنزين: يمكن تعيين العدد والوضع النسبي للسلاسل الجانبية بواسطة الأكسدة إلى الحموض الموافقة. لنفرض، على سبيل المثال، أننا بصدد محاولة تعرف سائل مجهول صيغته C_8H_{10} ونقطة غليانه 137°C – 139°C ، وقد بينت طرائق أخرى أنه ألكيل بنزين (الفقرة 23.16). نحد، بالنظر إلى الجدول 1.16، أنه من المحتمل أن يكون هذا المركب أحد المركبات الأربعة: أورتو أو ميتا أو بارا الزيلين أو إيتيل البنزين. وقد بينا آنفاً، أن أكسدة كل مركب من المركبات الهيدروكربونية المحتملة يعطي حمضاً مختلفاً. يمكن بسهولة تمييز هذه الحموض بعضها عن بعض بواسطة نقاط غليانها أو نقاط غليان مشتقاتها.



12.16 الاستبدال الألكتروفي في ألكيلات البنزين

Electrophilic aromatic substitution in alkylbenzenes

تنشط زمرة ألكيل، بسبب فعلها المحرر للإلكترون، حلقة البنزين المرتبطة بها، وتوجه نحو أورتو وبارا (الفقرتان

16.15 و 17.15).

مسألة 4.16 تحول المعالجة بكلوريد المتييل و $AlCl_3$ في الدرجة 5°س التولوين بشكل رئيس إلى أورثو وبارا الزيلين، أما في الدرجة 80°س، فيكون المنتج الرئيس هو ميتا الزيلين. علاوة على ذلك، يتحول إما أورثو أو بارا الزيلين بسهولة إلى ميتا الزيلين بوساطة المعالجة بـ $AlCl_3$ و HCl في الدرجة 80°س. كيف تفسر فعل درجة الحرارة على التوجيه؟ اقترح دوراً لـ HCl .

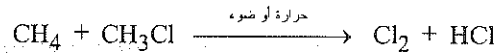
مسألة 5.16 لماذا يعد الاستبدال المتعدد عاملاً يزيد من تعقيد تفاعلات الألكلة حسب فريدل - كرافت لكنه ليس كذلك في تفاعلات النترتة أو السلفنة أو الهلجنة؟

13.16 هلجنة ألكيلات البنزين: حلقة مقابل سلسلة جانبية

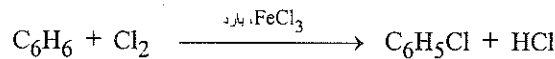
Halogenation of alkylbenzenes: ring vs. side chain

من الواضح أن ألكيلات البنزين تحوي موقعين يمكن للهالوجين مهاجمتهما هما: الحلقة والسلسلة الجانبية. فإذا أمعنا التفكير في التفاعلات الحاصلة، نجد أن بالإمكان توجيه الهجوم إلى أحد الموقعين باختيارنا شروط التفاعل. تعد السلسلة الجانبية شبيهة بالألكان وينبغي أن تخضع لتفاعل الهلجنة، مثلها في ذلك مثل الألكانات: عن طريق الاستبدال الجذري الحر. يحتاج هذا التفاعل إلى الشروط التي تؤدي إلى تشكل ذرات الهالوجين، أي درجات الحرارة المرتفعة أو الضوء.

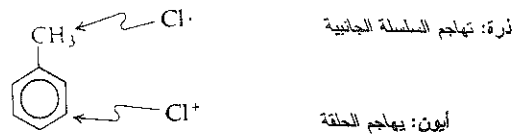
تفاعل الهلجنة الجذري الحر للألكيل بنزين:



أما الحلقة فشبيهة بالبنزين وتخضع، مثلها في ذلك مثل البنزين، لتفاعل الاستبدال: عن طريق الاستبدال الالكتروفيلي. يتضمن هذا التفاعل انتقال الهالوجين الموجب، ويعزز بالحفازات الحمضية مثل كلوريد الحديد.

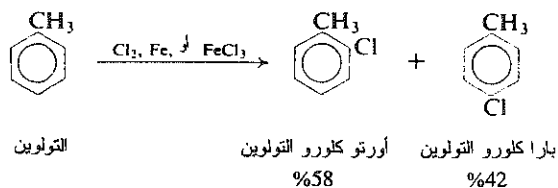


علينا أن نتوقع عندئذ، أن يتحدد موقع الهجوم، في التولوين مثلاً، بالجسيم المهاجم وبالتالي بالشروط المستعملة. وهذا ما يحدث بالفعل، إذ يحدث الاستبدال حصراً في السلسلة الجانبية، عند قرقرة الكلور داخل التولوين المغلي المعرض للضوء فوق البنفسجي. أما في غياب الضوء ووجود كلوريد الحديد فيحدث غالباً على الحلقة.

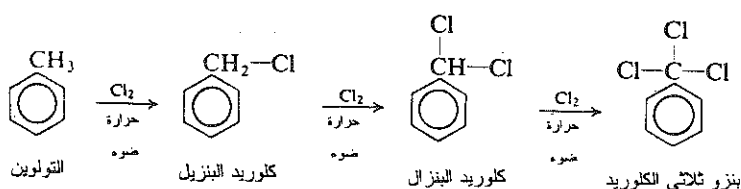


لقد رأينا في هلجنة الألكانات تنافساً مشابهاً بين التفاعلات المتجانسة واللامتجانسة homolytic and heterolytic reactions أدت الجذور الحرة في تلك الحالة إلى الاستبدال، كما يحدث هنا، فهناك أدى الهجوم الالكتروفيلي إلى حدوث الإضافة، وهو التفاعل المميز للألكانات، تماماً كما تؤدي هنا إلى حدوث الاستبدال على الحلقة، وهو التفاعل المميز للمركبات العطرية.

تعطي هلجنة الحلقة، شأنها في ذلك شأن النترتة والسلفنة، بشكل رئيس المماكين أورثو و بارا، وقد حصل على نتائج مشابهة مع ألكيلات البنزين، ومع البروم وأيضاً مع الكلور.



يمكن أن تعطي هلجنة السلسلة الجانبية، مثلها في ذلك مثل هلجنة الألكانات، منتجات متعددة الهلجنة، حتى عندما يقتصر التفاعل على الهلجنة الأحادية، ويمكنها أن تعطي مزيجاً من المماكبات. يمكن أن تعطي كلورة السلسلة الجانبية في التولوين تبعاً للمركبات: أحادي وثنائي وثلاثي كلورو، التي تعرف باسم كلوريد البنزويل وكلوريد البنزال وثلاثي كلوريد البنزو. تعد مثل هذه المركبات مركبات متوسطة مهمة في اصطناع الكحوليات والألدهيدات والحموض.

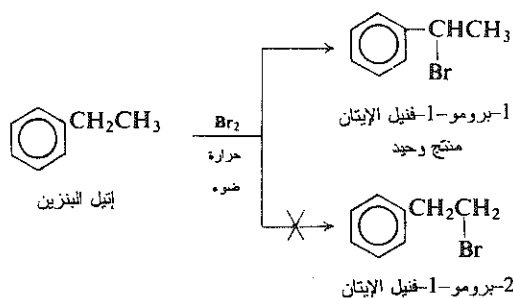


14.16 هلجنة السلسلة الجانبية في ألكيلات البنزين

Side-chain halogenation of alkylbenzenes

تختلف كلورة وبرومة السلاسل الجانبية بعضها عن بعض في التوجيه والتفاعلية بطريقة واحدة ذات شأن. لندرس أولاً البرومة ثم الكلورة.

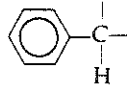
يمكن أن يقدم ألكيل البنزين ذو السلسلة الجانبية الأكثر تعقيداً من المتيل أكثر من موقع واحد معرض للهجوم، وبذلك يجب التفكير باحتمال الحصول على مزيج من المماكبات. تعطي برومة إيثيل البنزين نظرياً، على سبيل المثال، منتجين اثنين: 1-برومو-1-فثيل الإيثان و 2-برومو-1-فثيل الإيثان.



وبالرغم من وجود عائق احتمالي يؤيد تشكل 2-برومو-1-فثيل الإيثان بالنسبة 2:3 فإن المنتج الوحيد هو 1-برومو-1-فثيل الإيثان. من الواضح أن نزع الهيدروجينات المرتبطة بالكربون المحاور للحلقة العطرية هو المفضل إلى درجة كبيرة.

تدعى ذرات الهيدروجين المرتبطة بكربون متصل مباشرة بالحلقة العطرية الهيدروجينات البنزيلية

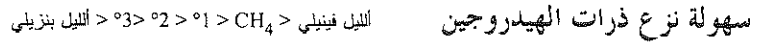
.benzylic hydrogens



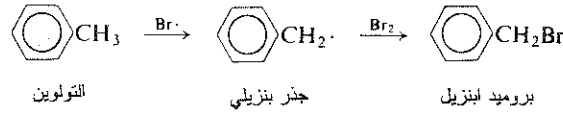
هيدروجين بنزلي
سهل النزاع

لا تتضح السهولة النسبية التي تنتزع فيها الهيدروجينات البنزلية بالبرومة الموجهة فحسب ولكن أيضاً – وبطريقة أكثر دقة – بمقارنة تفاعلية المركبات المختلفة. لقد بينت تجارب تنافسية (الفقرة 22.3)، على سبيل المثال، أن هيدروجيناً بنزلياً في التولوين في الدرجة 40°س يتميز بتفاعلية أعلى بـ 3.3 مرة تجاه ذرات البروم من الهيدروجين الثالثي الموجود في الألكان – تقريباً بـ 100 مليون مرة من هيدروجين الميثان!

بينت دراسة التفاعلات التي تتضمن هجوماً تقوم به ذرات الهالوجين وجذور حرة أخرى وجود قاعدة عامة هي: تنتزع الهيدروجينات البنزلية بسهولة عالية فتشبه بذلك الهيدروجينات الألكيلية. يمكننا الآن توسيع تنالي التفاعلية الوارد في الفقرة 3.11 كما يلي:



تسير هلجنة السلسلة الجانبية في الألكيل البنزين وفق ذات الآلية التي تسير وفقها هلجنة الألكانات. تتضمن برومة التولوين، على سبيل المثال، الخطوات التالية:



تعني الحقيقة القاضية بالسهولة الاستثنائية في نزع الهيدروجينات البنزلية أن جذور البنزيل هي أيضاً استثنائية في سهولة تشكلها.

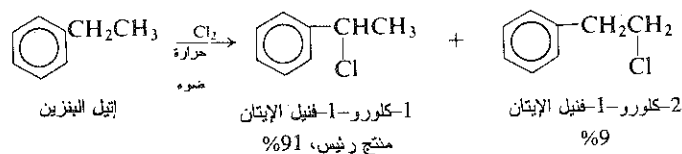


لنطرح من جديد السؤال التالي: هل تتوافق هذه الاكتشافات مع قاعدتنا القاضية بأنه كلما كان الجذر أكثر استقراراً، تشكل بسرعة أكبر؟ هل جذر البنزيل المتشكل بسرعة مستقر نسبياً؟ تبين طاقة تفارق (تفكك) الرابطة في الجدول 2.1 أنه لا يلزم سوى 85 كيلو حريرة لتشكيل جذور البنزيل انطلاقاً من 1مول تولوين، بالمقارنة مع 92 كيلو حريرة لتشكل جذور ثالثي البوتيل و 88 كيلو حريرة لتشكيل جذور الألكيل. يحوي جذر البنزيل، إذاً، بالمقارنة مع الهيدروكربون الذي يتشكل منه، طاقة أقل وبالتالي فهو أكثر استقراراً من جذر ثالثي البوتيل.

يمكننا الآن توسيع تنالي استقرار الجذور (الفقرة 3.11). يكون الاستقرار النسبي للجذور الحرة، بالمقارنة مع المركب الهيدروكربوني الذي تتشكل منه وفق ما يلي:



يبين توجيه الكلورة أن ذرات الكلور، مثلها في ذلك مثل ذرات البروم، تهاجم بشكل مفضل الهيدروجين البنزلي، ولكن كما ترى، أن الأفضلية هنا أقل وضوحاً:



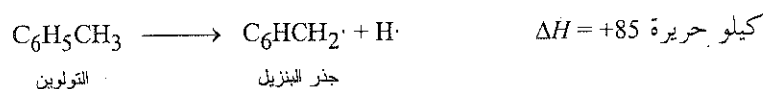
علاوة على ذلك، بينت تجارب تنافسية، في الشروط التي تبدي فيها الهيدروجينات °3، °2، °1 تفاعلية نسبية مساوية 5.0 : 3.8 : 1.0، إن السرعة النسبية لكل هيدروجين بنزيلي في التولوين لا تتجاوز 1.3. وكما في حالة هجومها على الألكانات (الفقرة 28.3)، تكون ذرة الكلور الأكثر تفاعلية أقل انتقائية من ذرة البروم: أقل انتقائية بالنسبة للهيدروجينات في جزيء مفرد وأقل انتقائية بالنسبة للهيدروجينات في جزيئات مختلفة.

لقد ذكرنا (الفقرة 24.2) في معرض دراستنا لهجوم ذرة البروم غير التفاعلي نسبياً، أن الحالة الانتقالية تنشأ متأخرة في التفاعل: تكون الرابطة كربون-هيدروجين محطمة إلى حد بعيد، وتكتسب الزمرة العضوية مقداراً كبيراً من صفات الجذر الحر. وتكون العوامل المسؤولة عن استقرار جذر البنزيل الحر الأولي في الحالة الانتقالية هي ذاتها المسؤولة عن استقرار جذر البنزيل الحر.

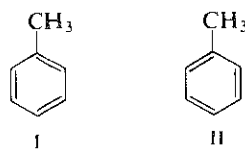
وخلافاً لذلك، تنشأ الحالة الانتقالية، أثناء هجوم ذرة الكلور ذات التفاعلية العالية، مبكراً أثناء سير التفاعل: تكون الرابطة كربون-هيدروجين محطمة بعض الشيء، وتكتسب الزمرة العضوية مقداراً صغيراً من صفات الجذر الحر. نستنتج مما سبق أن للعوامل المسؤولة عن استقرار جذر البنزيل تأثيراً ضعيفاً في هذه الحالة الانتقالية.

15.16 الاستقرار الطنيني لجذر البنزيل Resonance stabilization of the benzyl radical

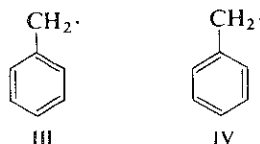
كيف يُفسر استقرار جذر البنزيل؟ تدل طاقة تفارق الرابطة أن تشكل جذر البنزيل في التولوين يحتاج طاقة أقل بـ 19 كيلوحريرة / مول (85 - 104) من الطاقة اللازمة لتشكيل جذر الميثيل من الميثان.



لنتحرى كما فعلنا بالنسبة لجذر الأليل (الفقرة 7.11)، البنى المتضمنة. يحوي التولوين حلقة بنزينية فهو إذاً هجين لبنيني كيكوليه، I و II:

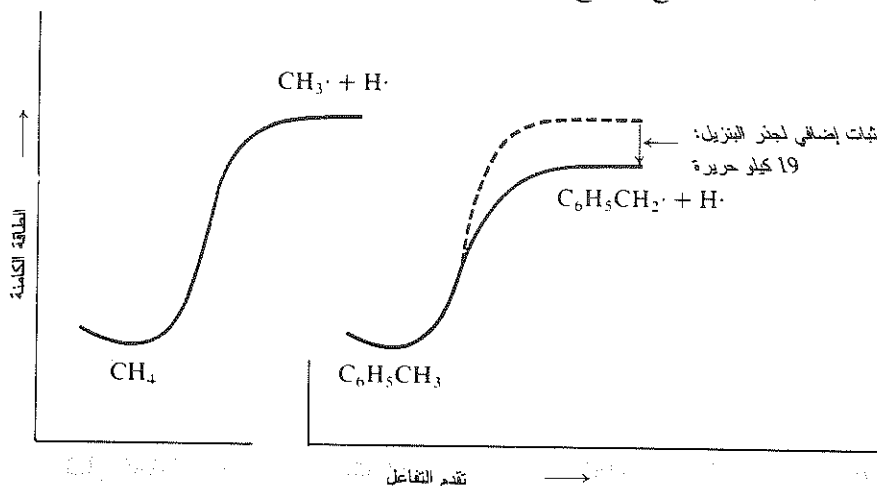


وكذلك الأمر بالنسبة لجذر البنزيل الذي هو هجين أيضاً لبنيني كيكوليه، III و IV.



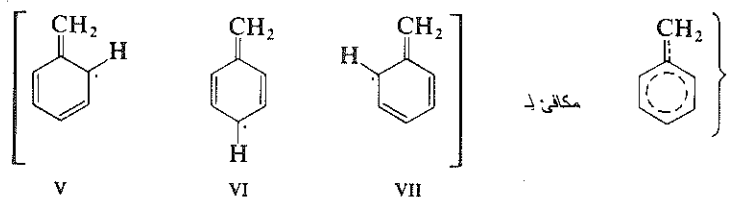
يسبب الطنين استقراراً، أي أنه يخفض المحتوى الطاقي. ويفترض، من ناحية ثانية، أن يؤدي الطنين الذي يطال بني كيكوليه إلى استقرار كل من الجزيء والجذر بالمقدار ذاته، لذلك فهو لا يؤثر في الفرق في المحتوى الطاقي. فإذا لم يكن ثمة عوامل أخرى متضمنة، أمكننا أن نتوقع أن تكون طاقة تفارق الرابطة لهيدروجين بنزيلي مساوية تقريباً طاقة تفارق هيدروجين الميتان (انظر الشكل 3.16).

وبمزيد من التمعن، من ناحية ثانية، نجد أن بإمكاننا رسم ثلاث بني إضافية لهذا الجذر: V وVI وVII. يوجد في هذه البني رابطة مزدوجة بين السلسلة الجانبية والحلقة، حيث يتوضع الالكتران المفرد على ذرات الكربون في الموقع أورثو وبارا من السلسلة الجانبية. إن رسم هذه الأشكال ما هو إلا طريقنا للدلالة على أن الالكتران المفرد ليس متوضعاً على السلسلة الجانبية أي هو غير متوضع وموزع حول الحلقة. لا يمكننا رسم بني مماثلة في حالة جزيء التولوين.

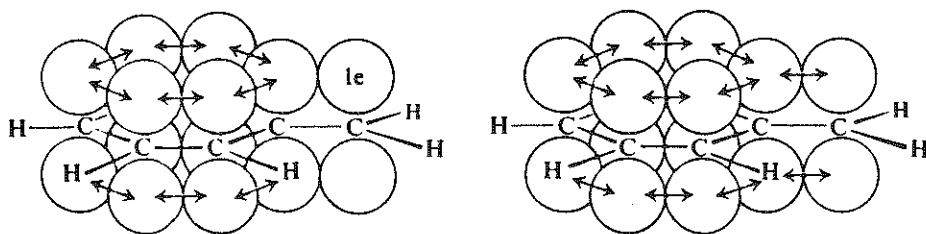


الشكل 3.16 : البنية الجزيئية والتفاعلية. يتشكل جذر البنزيلي المستقر بالطنين بسرعة أكبر من جذر الميثيل (ضع الشكلين إلى جانب بعضهما لتسهيل المقارنة).

يؤدي الإسهام من البني الثلاث $V \leftarrow VII$ إلى استقرار الجذر بطريقة ليست ممكنة في الجزيء. وهكذا يخفض الطنين المحتوى الطاقي لجذر البنزيلي بشكل أكبر من خفضه المحتوى الطاقي للتولوين. ومن الواضح أن هذا الاستقرار الإضافي للجذر يبلغ مقدار 19 كيلوحريرة/مول (الشكل 3.16).



ونقول، عندها أن جذر البنزيلي مستقر طنينياً. يجب دائماً، لدى استعمال هذا التعبير، تذكر أن جذر البنزيلي يستقر بواسطة الطنين بمقدار أكبر من الهيدروكربون الذي يتشكل منه. ينتج، وبلغة المدارات، عدم التوضع من تراكب مدار p المشغول بالالكتران المفرد مع سحابة π الخاصة بالحلقة (الشكل 4.16).



الشكل 4.16 : جذر البنزين. تراكب مدار p المشغول بالالكترون المفرد مع سحابة π الخاصة بالحلقة.

نرى أن جذر البنزين، مثله في ذلك مثل جذر الأليل، هو جزيء مترافق (الفقرة 9.11). يترافق هنا مدار p على الكربون الحامل للالكترون المفرد، ليس فقط مع رابطة مزدوجة واحدة، بل مع كامل منظومة π للحلقة البنزينية. وقد وسَّع ترافق الحلقة العطرية ليشمل كربون السلسلة الجانبية، فتتج عن هذا الامتداد مزيد من الاستقرار.

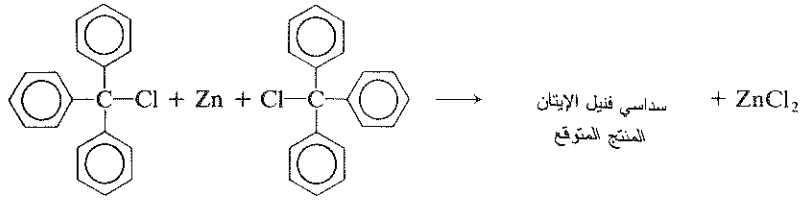
مسألة 6.16 من المعتقد أن هيدروجينات السلسلة الجانبية في جذر البنزين تقع في المستوي ذاته العائد للحلقة ما سبب ذلك؟

مسألة 7.16 تساوي قوة الرابطة الحاملة لهيدروجينات السلسلة الجانبية في ميتا الزيلين تلك التي في التولوين، بينما تكون أخفض في كل من أورثو و بارا الزيلين بمقدار 3 - 4 كيلو حريرة. كيف تفسر هذه الفروقات؟

16.16 ثلاثي فنييل المتيل: جذر حر ثابت Triphenylmethyl: a stable free radical

لقد ذكرنا أن جذور البنزيل والأليل الحرة مستقرة طينياً، ولكن علينا أن نذكر، طبعاً، أن هذه الجذور مستقرة فقط بالمقارنة مع جذور الألكيل البسيطة مثل المتيل والإثيل. تتميز جذور البنزيل والأليل الحرة بتفاعلية عالية، وهي جسيمات غير مستقرة، وقد افترض وجودها اللحظي (بضع أجزاء من ألف من الثانية) لأنه، ببساطة الطريق الوحيد، لتفسير بعض المراقبات التجريبية. إذ ليس على رف المخبر عبوات معنونة «جذور البنزيل» أو «جذور الأليل». فهل هناك إذن أي دليل مباشر على وجود الجذور الحرة؟

ظهرت في عام 1900 نشرة رائعة في مجلة الجمعية الكيميائية الأمريكية وفي تقارير الجمعية الكيميائية الألمانية لكيميائي شاب روسي المولد هو موسى كومبرغ Moses Gomberg الذي كان أستاذ مدرساً في جامعة ميتشيغان. اهتم كومبرغ بالألكانات المستبدلة كلياً بالفنييل. حضر كومبرغ زباعي فنييل الميثان (اصطناع حاول قبله العديد من الكيميائيين تحقيقه دون جدوى)، وأوكل إلى نفسه مهمة اصطناع سداسي فنييل الإيثان. وبعد توافر ثلاثي كلورو الميثان، مضى في تحقيق هذه المهمة بالطريقة ذاتها المتبعة حالياً (الفقرة 7.16)، إذ حاول ربط زمرتي فنييل المتيل باستعمال معدن metal (الفقرة 4.13). ونظراً لأن الصوديوم لم يعمل بشكل جيد، استعمل لهذا الغرض عوضاً عنه الفضة المقطعة إلى دقائق ناعمة أو الزئبق أو أفضلها جميعاً، غبار الزنك. ترك محلولاً من ثلاثي فنييل كلورو الميثان في البنزين يغمر واحداً من هذه المعادن ثم رشح المحلول لتخليصه من هاليد المعدن. يخلف البنزين، عند تبخيره، بلورات بيضاء صلبة تنصهر بعد إعادة البلورة في الدرجة 185^oس، واعتقد كومبرغ أنها سداسي فنييل الإيثان.



ثلاثي فنيل كلورو الميثان
2 مول

حلل كومبرغ منتجه من حيث محتواه من الكربون والهيدروجين، كما يفعل الكيميائي دوماً في حالة مركب جديد. ولدهشته بين التحليل وجود 88% كربون و 6% هيدروجين، بمجموع عام قدره 94%، فاعتقد أن الاحتراق لم يكن تاماً، وأجرى التحليل مرة أخرى، بعناية أكبر هذه المرة وفي شروط أكثر دقة وحصل، كما في السابق على النتيجة ذاتها. كرر التحليل على عينات محضرة من كل من ثلاثي فنيل كلورو الميثان وثلاثي فنيل برومو الميثان، ونقى المنتج بإعادة البلورة من مذيبات متنوعة، واقتنع أخيراً بأن ما حضره ليس هيدروكربوناً، وليس سداسي فنيل الإيتان بل هو مركب يحتوي على 6% من عنصر آخر، على الأرجح هو الأكسجين.

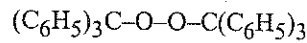
ربما كان الأكسجين قد أتى من معادن غير نقية، ولكن استعمال عينات من معادن عالية النقاوة وخالية من الأكسجين بكل دقة، أعطت النتائج ذاتها.

وقد يكون الأكسجين قد أتى من الهواء، بالرغم من عدم إمكانية تفاعل الأكسجين الجزيئي في درجة حرارة الغرفة مع الهيدروكربون. ولذلك أجرى التفاعل مرة أخرى. ولكن هذه المرة في جو من ثنائي أكسيد الكربون. عندما رشح المحلول (أيضاً في جو من ثنائي أكسيد الكربون) وبخر المذيب، لم يتخلف هذه المرة مركب ذو نقطة الانصهار 185°س بل مادة مختلفة كلياً، أكثر ذوباناً في البنزين من منتجه الأول، وتملك نقطة انصهار أخفض. وبعد تنقية المادة أعطت نتيجة التحليل التركيب الصحيح لسداسي فنيل الإيتان: 93.8% كربون، 6.2% هيدروجين.

أعطت المادة الجديدة بعد إذابتها في البنزين محلولاً أصفر، وقد اختفى اللون الأصفر، عند إدخال قليل من الهواء إلى الوعاء، ليعود من جديد بعد دقائق قليلة. وقد حدث الشيء نفسه عند إدخال كميات أكبر من الأكسجين: اختفاء اللون وعودته للظهور من جديد ولكن ببطء. وأخيراً اختفى اللون بشكل كامل، وحصل بتبخير المذيب على المركب الأصلي ذي نقطة الانصهار 185°س.

امتصت محاليل هذه المادة المبردة بالثلج ليس فقط الأكسجين إنما أيضاً الهالوجينات وبسرعة، حتى محاليل اليود غير الفعالة زال لونها فوراً.

كان المركب ذو نقطة الانصهار 185°س هو البيروكسيد:



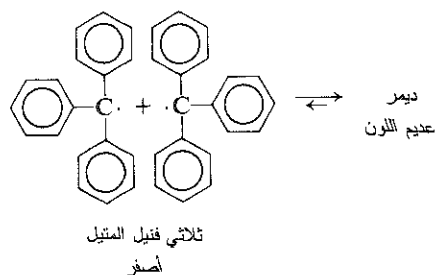
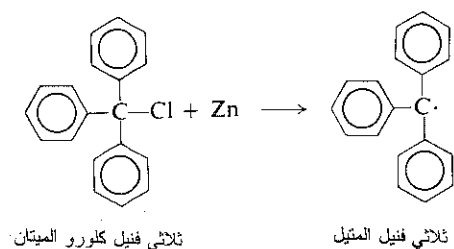
وهذا ما أوضحه كومبرغ عندما قام بتحضيره بطريقة مختلفة تماماً. كانت منتجات تفاعلات الهالوجين هي ثلاثي

فنيل هالوميثان $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{X}$.

وإذا كانت هذه المادة التي حضرها كومبرغ هي في الواقع سداسي فنيل الإيتان فإن سلوكها كان غريباً جداً، لأن تشطر الرابطة كربون-كربون بواسطة كواشف لطيفة مثل الأكسجين واليود لم يكن معروفاً للكيميائيين العضويين في ذلك الحين.

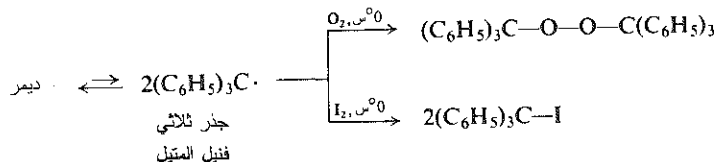
«إن الدليل التجريبي المبين آنفاً أرغمني على الاستنتاج أننا نتعامل هنا مع جذر حر هو ثلاثي فينيل المثيل، $(C_6H_5)_3C\cdot$. استناداً إلى هذا الافتراض وحده يمكن للتناج المشروحة سابقاً أن تصبح واضحة جلية ويكون لها تفسير مقبول ومفهوم». وكان اقتراح كومبرغ هو أن ما حضره كان جذراً حراً مستقراً.

مر ما يقرب من عشر سنوات قبل أن يلقي اقتراح كومبرغ قبولاً عاماً. ويسود الآن جلياً أن ما حدث هو التالي: ينزع المعدن ذرة كلور من ثلاثي كلورو الميثان ليكون جذر ثلاثي فينيل المثيل الحر، يتحد إثنان من هذه الجذور الحرة ليكونا معاً هيدروكربوناً ديمراً. ولكن الرابطة كربون-كربون في الدير ضعيفة جداً، وتنكسر حتى في درجة حرارة الغرفة معيدة توليد الجذور. وهكذا يسود توازن بين الجذور الحرة والهيدروكربون. يحوي أي محلول لهذا الدير تركيزاً كبيراً من جذور ثلاثي فينيل المثيل الحرة، بالرغم من أن هذا التوازن يميل نحو تفضيل الهيدروكربون.



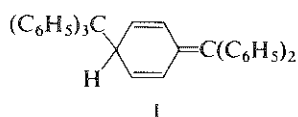
يقرب مقدار كسر المادة الموجودة على شكل جذور حرة من 2% في محلول تركيزه 1 مول، و 10% في محلول تركيزه 0.01 مول وتقريباً 100% في المحاليل الممددة جداً. ويمكن وبدقة عالية وضع لصاقة على قارورة تحوي محلولاً ممدداً من هذه المادة عنوانها «جذور ثلاثي فينيل المثيل».

يكون ثلاثي فينيل المثيل أصفر اللون بينما يكون كل من الدير والبيروكسيد عديمي اللون. إذا كان محلول الدير أصفر اللون فإن ذلك يرجع إلى وجود ثلاثي فينيل المثيل في مزيج التوازن. يتفاعل ثلاثي فينيل المثيل بسرعة مع الأكسجين، معطياً البيروكسيد، ويختفي اللون الأصفر. ويتفكك المزيد من الدير معيداً التوازن وظهور اللون الأصفر من جديد. وما ينفك اللون الأصفر عن الظهور إلا عند تحول المزيج ديمر-ثلاثي فينيل المثيل بكامله إلى البيروكسيد. ويتفاعل ثلاثي فينيل المثيل بطريقة مماثلة مع البود.

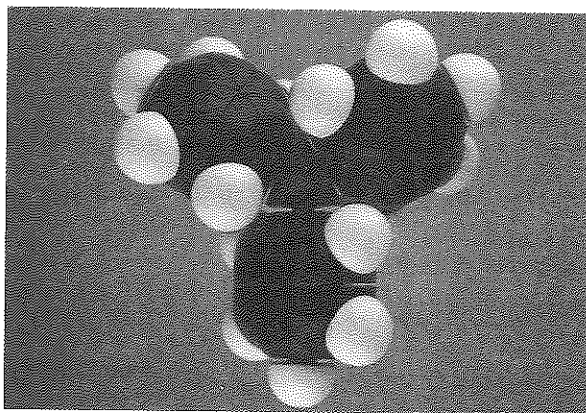


وهكذا يقوم الدير بتفاعلاته المدهشة بتفككه أولاً إلى ثلاثي فينيل المثيل، الذي بالرغم من استقراره النادر كجذر حر، إلا أنه مع ذلك هو جسيم ذو تفاعلية عالية.

ما هو الديرمر؟ أعتقد مدة تزيد عن 70 عاماً أنه سداسي فنييل الإيتان. أخضع هذا الديرمر مع الكثير من أقرانه إلى دراسة مستفيضة، وفسرت التوازنات بينها وبين جذور ثلاثي أريل المتيل استناداً إلى بنية سداسي أريل الإيتان وأخيراً تبين في عام 1968، أن لهذا الديرمر البنية I.



بقيت بذلك مهمة كمبرغ غير منجزة: إذ يبدو أن سداسي فنييل الإيتان، لم يصطنع قط.



الشكل 5.16 : جذر ثلاثي فنييل المتيل الحر.
يعيق الإردحام بين هيدروجينات أورثو
تشارك الحلقات في المستوي، ونتيجة لذلك،
تدور الحلقات، مثل شفرات المروحة.

وتبقى الأهمية الأساسية لعمل كمبرغ دون تغيير. فقد حضر العديد من الديرمرات، وكشف بالدليل عن وجود جذور ثلاثي أريل المتيل الحرة بطرائق عدة؛ وفي الواقع، بدا أن بعض هذه المركبات موجودة بالكامل على شكل جذر حر حتى في الحالة الصلبة. ولعل الدليل الأكثر اقناعاً على طبيعة الجذر الحر لهذه المواد يكمن في الخواص الناجمة مباشرة عن الالكترتون المفرد الذي يميز الجذر الحر. يشغل الكترتوان المدار ذاته ويشكلان بذلك شفعاً له لفان ذاتيان (سبينان) متعاكسان (الفقرة 6.1)، تفني العزوم المغناطيسية الموافقة لكل لف ذاتي بعضها بعضاً تماماً. ولكن الالكترتون المفرد العائد لجذر حر بحسب التعريف (الفقرة 12.2) غير متزواج، لذلك فتأثير لفة الذاتي لا يفنى.

يعطي هذا اللف الذاتي الجذر الحر عزماً مغناطيسياً إجمالياً. ويظهر هذا العزم المغناطيسي ذاته بطريقتين: (أ) يكون المركب طردي المغناطيسية paramagnetic، مما يعني، على خلاف أكثر المواد، أنه يجذب بالحقل المغناطيسي، و (ب) يعطي المركب طيف امتصاص طينيني مغناطيسي طردي (أو طيف طينين لف ذاتي الكتروني، الفقرة 23.17)، يعتمد على توجه اللف الذاتي الخاص بالكترون غير متزواج في حقل مغناطيسي خارجي متغير. لا تسمح الخاصية الأخيرة بالكشف عن الجذور الحرة المستقرة فحسب بل أيضاً عن التراكيز المنخفضة للمركبات المتوسطة القصيرة العمر في التفاعلات الكيميائية ويمكنها، حتى أن تقدم معلومات عن بنيتها. (انظر، على سبيل المثال، الفقرة 21.9).

يحدث التفارق الاستثنائي، الذي يشكل جذوراً حرة، نتيجة عاملين اثنين. أولاً، تكون جذور ثلاثي فنييل المتيل ذات استقرار نادر بسبب الطينين من النوع الذي اقترناه لجذر البنزيل. يوجد هنا، بالطبع، عدد أكبر من البنى (36 منها) التي تُثبت الجذور ولكن لا تُثبت الهيدروكربون، إذ يكون الالكترتون المفرد غير متوضع بشدة، إنما موزعاً على ثلاث حلقات عطرية.

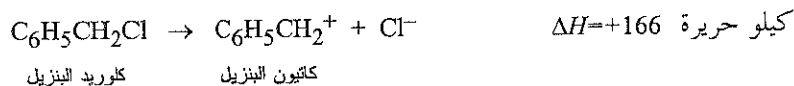
ثانياً، يؤدي الازدحام بين الحلقات العطرية الكبيرة إلى امتطاط الرابطة كربون-كربون التي تربط زمرة ثلاثي فينيل المتيل في الديمر، وبالتالي ضعفها. وما أن تشكل الجذور حتى تجعل الزمر الضخمة اقتراب ذرات الكربون بعضها من بعض بشكل كاف لتشكل الرابطة أمراً صعباً: إلى حد، لا يمكن سداسي فينيل الإيثان من التشكل إطلاقاً، ولكن يتشكل عوضاً عنه الديمر I مع خسارة الخاصية العطرية لحلقة واحدة. ومع ذلك ثمة ازدحام في الديمر، محصلة تأثيره خفض طاقة الترافق إلى 11 كيلو حريرة/مول فقط، بالمقارنة مع طاقة مرتفعة تبلغ 80 – 90 كيلو حريرة في معظم الروابط كربون - كربون الأحادية. إن من الصعب التقليل من أهمية إسهام كومبرغ في مجال الجذور الحرة وفي الكيمياء العضوية ككل؛ وبالرغم من أن إمكانية عزل ثلاثي فينيل المتيل ترجع إلى أنه ليس جذراً حراً نموذجياً، فقد بينت خواصه الكيميائية أي نوع من السلوك يتوقع من جذر حر بشكل عام، والأكثر أهمية من كل ذلك، أنه أثبت إمكانية وجود الأشياء التي تسمى الجذور الحرة.

مسألة 8.16 قيس ΔH تفارق الديمر I فبلغت 11 كيلو حريرة/مول، وقيمة E_{act} فكانت 19 كيلو حريرة/مول. (أ) ارسم منحنى الطاقة الكامنة للتفاعل. (ب) ما هي طاقة التنشيط للتفاعل العكسي، الذي هو اتحاد جذور ثلاثي فينيل المتيل؟ (ج) كيف تفسر هذه الواقعة النادرة؟ (قارن مع ما ورد في الفقرة 17.2).

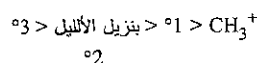
مسألة 9.16 تؤدي إذابة 1.5 غ من ثنائي فينيل رباعي (أورتو توليل) الإيثان في 50 غ من البنزين، إلى خفض نقطة تجمد المذيب بمقدار 0.5°س (يبلغ الثابت القوي cryoscopic constant للبنزين 5°س). فسر هذه النتائج.

17.16 استقرار كاتيون البنزيل Stability of the benzyl cation

لنعد الآن إلى الكيمياء اللامتجانسة، إلى ذلك المركب المتوسط الرئيس، الكربوكاتيون. لقد رأينا (الفقرة 12.11)، أن الترافق الذي يؤدي إلى استقرار جذر الأليل الحر، يؤدي أيضاً إلى استقرار كاتيون الأليل. هل يصح الشيء ذاته بالنسبة لحسيمات البنزيل؟ هل يكون كاتيون البنزيل، مثله في ذلك مثل الجذر الحر، ذا استقرار نادر؟ يبين الجدول 3.1 أن طاقة تفارق الرابطة اللامتجانسة لكلوريد البنزيل تبلغ 166 كيلوحريرة/مول، فهي إلى حد ما أقل من طاقة كلوريد الأليل (173 كيلوحريرة) أو كلوريد إيزو البروبيل (170 كيلوحريرة)، وأقل بمقدار 61 كيلوحريرة من الطاقة في كلوريد المتيل (277 كيلوحريرة).



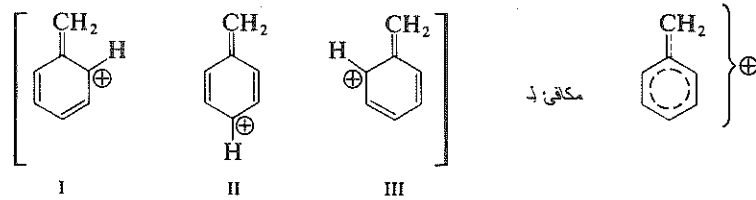
تظهر مقارنة بروميدات أو يوديدات الألكيل أو الكحولات النمط ذاته تماماً. وبالنسبة للركيزة التي يتولد منها كل كاتيون، يتمتع كاتيون البنزيل تقريباً بالاستقرار نفسه الذي يتمتع به كاتيون الأليل أو إيزو البروبيل. ويمكننا الآن توسيع التتالي الوارد في الفقرة 12.11 ليشمل كاتيون البنزيل.



استقرار الكربوكاتيونات

يؤدي وجود زمرة فينيل مكان هيدروجين كلوريد المتيل إلى استقرار الكاتيون بمقدار 61 كيلوحريرة/مول. وكما وجدنا في جذر البنزيل الحر، نرجع هذا الاستقرار إلى الترافق مع حلقة البنزين، ويفسر ذلك استناداً إلى الطنين. يعد كل

من كاتيون البنزيل والركيزة التي يصنع منها، هجيناً لبني كيكوليه. إضافة إلى ذلك، يمكن أن يمثل الكربوكاتيون بثلاث بُنى أخرى، I و II و III، توضع في كل منها الشحنة الموجبة على ذرات الكربون في موقع أورتو وبارا. يؤدي إسهام هذه البنى إلى استقرار الكربوكاتيون، سواء عدّ هذا الاستقرار طينياً أو أنه مجرد تشتت للشحنة.



تشابه صورة مدار كاتيون البنزيل الصورة الخاصة بحذر البنزيل الحر (الفقرة 15.16) باستثناء أن مدار p الذي يتراكم مع سحابة π هو مدار فارغ. لا يسهم مدار p بأي الكترونات، ولكنه يسمح بمزيد من عدم التوضع للكترونات π ليشمل نواة كربون السلسلة الجانبية.

مسألة 10.16 كيف تفسر الحقائق التالية؟ (أ) يتأين ثلاثي فنييل كلورو الميثان كلياً في بعض المذيبات (مثل SO_2 السائل)، (ب) يذوب ثلاثي فنييل الميثانول، $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ ، في H_2SO_4 المركز، معطياً محلولاً ذا لون أصفر له الشدة اللونية ذاتها التي لمحاليل ثلاثي فنييل كلورو الميثان. (ملاحظة: هذا اللون الأصفر يختلف عن لون محاليل ثلاثي فنييل الميثان).

مسألة 11.16 هل يمكن، في ضوء المسألة 10.16، اقتراح سبب ممكن، فضلاً عن الإعاقة الفراغية، لتوقف تفاعل CCl_4 مع البنزين عند ثلاثي فنييل كلورو الميثان؟ (انظر الفقرتين 7.16 – 8.16).

مسألة 12.16 اقترح تفسيراً لتسلسل الحموضة التالي:

ثلاثي فنييل الميثان < ثنائي فنييل الميثان < التولوين < نظامي البنتان

18.16 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز البنزلية

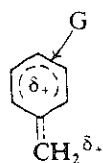
Nucleophilic substitution in benzylic substrates

كيف تسلك الركائز البنزلية في الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي؟

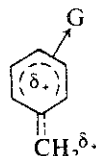
لنبدأ بالاستبدال من النمط $\text{S}_{\text{N}}1$ الذي تعتمد فيه سرعة التفاعل على سرعة تشكل الكربوكاتيون. وعلى الرغم من أن هذا الكاتيون هو أساساً أولي فإن كاتيون البنزيل يتميز باستقرار يساوي تقريباً استقرار الكاتيون الثانوي. فإذا كان ما نجره من موازنة بين استقرار الكربوكاتيونات وسرعة تشكلها قابلاً للتطبيق هنا، فسوف نتوقع أن تكون سرعة تشكل كاتيونات البنزيل مساوية تقريباً سرعة تشكل الكاتيونات الثانوية، وهي بالفعل كذلك. تخضع ركائز البنزيل لتفاعلات $\text{S}_{\text{N}}1$ بالسرعة نفسها تقريباً التي تخضع لها الركائز الثانوية.

يمكن تحضير العديد من الركائز البنزلية المختلفة، بإدخال متبادلات متنوعة إلى الحلقة العطرية. لا تملك المتبادلات في الموقع أورتو وبارا أي تأثير إعاقة فراغية في الكربون البنزيلي، ولكنها تستطيع تغيير التأثير

القطبي لزمرة الأريل في أي من الاتجاهين وبدرجات مختلفة. ففي الموقع بارا، على سبيل المثال، تعطي الزمرة $-OCH_3$ تحريراً إلكترونياً قوياً، و الزمرة $-NO_2$ سحباً إلكترونياً قوياً، بينما تعطي الزمرة $-CH_3$ تحريراً إلكترونياً ضعيفاً، والزمرة $-X$ سحباً إلكترونياً ضعيفاً. وكما هو متوقع يزيد التحرير الإلكتروني من استقرار الكاتيون البنزيلي، ويُنقص السحب الإلكتروني استقراره. ويرافق هذه التغيرات في استقرار الكاتيون حدوث تغيرات مقابلة في السرعة التي تخضع فيها الركائز لتفاعل S_N1 .



G تخرج الإلكترونات:
وتثبت الكربوكاتيون،
وتنشط الركيز



G تسحب الإلكترونات:
وتنقص من استقرار الكربوكاتيون،
وتنقص من نشاط الركيزة

توازي تأثيرات هذه المتبادلات هنا تأثيراتها في الاستبدال الألكتروفي العطري (الفقرة 16.15)، والسبب وجيه جداً، تتطور في كلا نوعي التفاعل شحنة موجبة في الحلقة العطرية، ويستطيع المبادل إما أن يشتت الشحنة أو يزيد من شدتها، وبالتالي يزيد أو يقلل من استقرار الكربوكاتيون القادم.

مسألة 13.16 يتفاعل بروميد البنزيل مع H_2O في محلول حمض الفورميك معطياً الكحول البنزيلي، تكون السرعة مستقلة عن تركيز الماء $[H_2O]$. يتفاعل بارا متيل بروميد البنزيل في الشروط ذاتها أسرع بـ 58 مرة. ويتفاعل بروميد البنزيل مع $NaOEt$ في $EtOH$ معطياً إيتيل الإيتر. تعتمد السرعة على تركيز كل من $[OEt^-]$ و $[RBr]$. يتفاعل بارا متيل بروميد البنزيل في الشروط ذاتها أسرع بـ 1.5 مرة. فسر بالتفصيل هذه الملاحظات؟

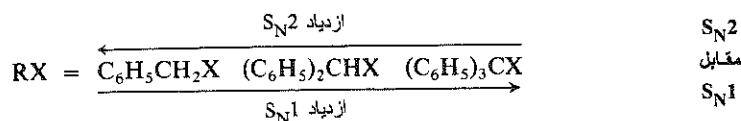
مسألة 14.16 رتب الكحولات في كل مجموعة وفقاً لتفاعليتها مع HBr المائي.

(أ) 1-فنيل-1-البروبانول، 3-فنيل-1-البروبانول، 1-فنيل-2-البروبانول.

(ب) الكحول البنزيلي، بارا سيانو الكحول البنزيلي، بارا هيدروكسي الكحول البنزيلي

(ج) الكحول البنزيلي، ثنائي فنيل الميثانول، ثلاثي فنيل الميثانول.

تتعلق سرعة تفاعل من النمط S_N2 ، كما رأينا (الفقرة 14.5)، بشكل رئيسي بعوامل فراغية. تتمتع ركائز البنزيل هنا، إلى حد ما، بالميزات ذاتها التي تتمتع بها ركيزة الأليل فهي رئيسية، وتقدم القليل نسبياً من الإعاقة الفراغية ضد الهجوم النوكليوفيلي، فتخضع بذلك لتفاعل S_N2 بنفس السرعة تقريباً التي تخضع بها الركائز الأولية. تملك المتبادلات على الكربون α في الركائز البنزيلية نوعاً من التأثيرات المتوقعة، إذ تزيد زمر الفينيل الإضافية من استقرار الكاتيون، وتسرع تشكله وفق S_N1 ، وتزيد، في الوقت ذاته، الإعاقة الفراغية للهجوم النوكليوفيلي وتبطئ S_N2 . إن النتيجة مألوفة (الفقرة 23.5) وهي: النزوع نحو انزياح في الآلية من ثنائي الجزيء إلى أحادي الجزيء عند ازدياد التفرع.



S_N2
مقابل
 S_N1

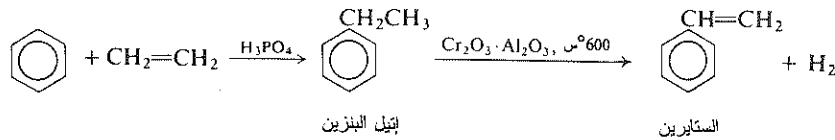
المسألة 15.16 تبأ بترتيب التفاعلية لمجموعة من الركائز $C_6H_5CCl(CH_3)_2$ ، $C_6H_5CHClCH_3$ ، $C_6H_5CH_2Cl$ (أ) بوساطة S_N1 ، (ب) بوساطة S_N2 .

19.16 تحضير ألكنيلات البنزين. الترافق مع الحلقة

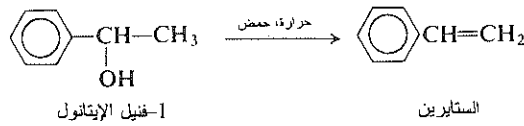
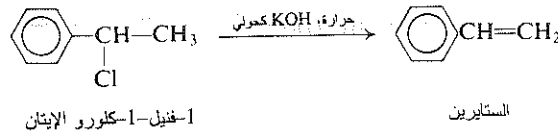
Preparation of alkenylbenzenes. Conjugation with the ring

في تحضير الألكينات البسيطة، أي، عن طريق الحذف 1،2 (الفقرة 12.8). قد يؤثر وجود الحلقة العطرية في الحزيء على توجيه الحذف وسهولة حدوثه.

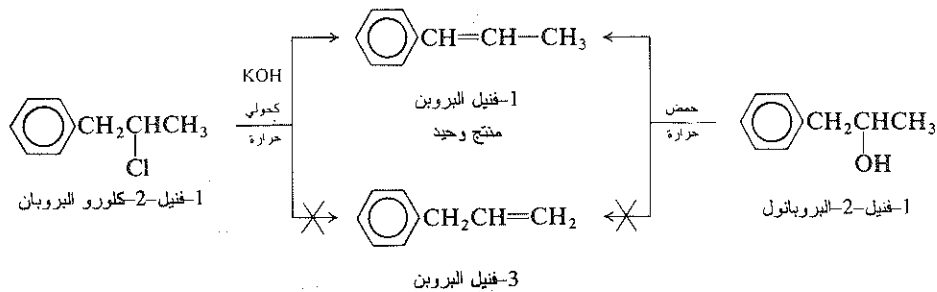
يتضمن الحذف على مستوى صناعي، نزع الهيدروجين dehydrogenation. يحضر الستايرين، على سبيل المثال، الذي هو من أهم هذه المركبات، بل قد يكون أهم هذه المركبات العطرية المصطنعة بتسخين إيثيل البنزين إلى الدرجة 600°C تقريباً بوجود حفاز. يحضر إيثيل البنزين، بدوره، بتفاعل فريدل-كرافت لاثنين من المركبات الهيدروكربونية البسيطة، البنزين والإيثيلين.



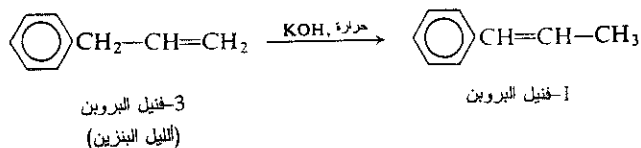
أما في المختبر من الناحية الثانية، فتستعمل، على الأرجح، طرائق مثل نزع هالوجين الهيدروجين أو نزع الماء:



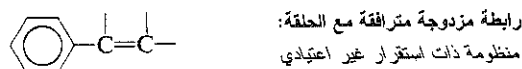
يمكن أن يعطي نزع هالوجين الهيدروجين من 1-فنيل-2-كلورو البروبان، أو نزع الماء من 1-فنيل-2-البروبانول منتجين هما: 1-فنيل البروبين أو 3-فنيل البروبين. لا ينتج في الواقع، سوى المركب الأول من هذين المنتجين. لقد رأينا سابقاً (الفقرات 20.8 و 26.8 و 22.11) أنه عندما تتشكل الألكينات المتماكبة بتفاعل حذف كهذا، يكون المنتج المفضل بشكل عام الألكن الأكثر استقراراً. وهذا ما يحدث هنا أيضاً.



إذ أن ازدياد استقرار المركب 1-فنيل البروبين عن تماكبه تبينه حقيقة أن 3-فنيل البروبين يتحول بسرعة إلى 1-فنيل البروبين عند معالجته بقلوي ساخن.



يقال عن رابطة مزدوجة تفصلها عن حلقة بنزينية رابطة أحادية واحدة أنها مترافقة مع الحلقة. يمنح مثل هذا الترافق الجزيء استقراراً غير اعتيادي.



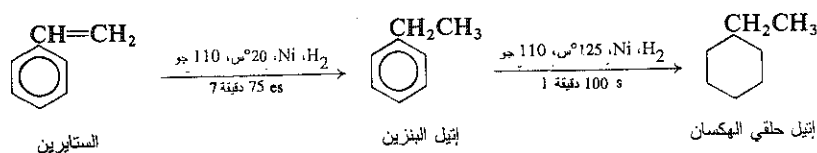
يظهر هذا الاستقرار في ازدياد سرعة التشكل التي تؤثر ليس في توجيه تسارع الحذف فحسب، بل أيضاً في السهولة التي يحدث بها الحذف.

مسألة 16.16 فسر استقرار الألكينات، الستايرين مثلاً، اعتماداً على: (أ) عدم توزيع الإلكترونات π ، مبنياً كلاً من البنزين والفينيلين وتراكب المدار، و(ب) التغير في التهجين.

مسألة 7.16 إذا أخذنا بالحسبان طبيعة الكاشف، هل يمكن اقتراح آلية ممكنة لتحويل 3-فنيل البروبين إلى 1-فنيل البروبين الموصوف أعلاه؟

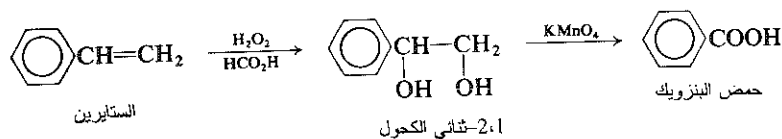
20.16 تفاعلات ألكينات البنزين Reactions of alkenylbenzenes

تخضع ألكينات البنزين كما هو متوقع لمجموعتين من التفاعلات: الاستبدال في الحلقة، بالإضافة إلى الرابطة المزدوجة في السلسلة الجانبية. نظراً لأن كلاً من الحلقة والرابطة المزدوجة هي مصادر جيدة للإلكترونات، فيمكن أن يتنافس هذان الموقعان على بعض الكواشف الالكتروفيلية، وليس من المستغرب أن تبدي الرابطة المزدوجة بشكل عام تفاعلية أعلى من حلقة البنزين المستقرة طينياً. ينصب اهتمامنا الرئيس في هذه التفاعلات على الطريقة التي تؤثر فيها الحلقة العطرية في تفاعلات الرابطة المزدوجة.

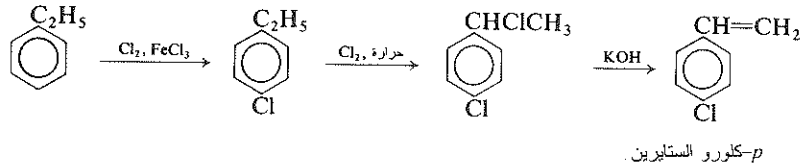


بالرغم من إمكانية هدرجة كل من الحلقة البنزينية والرابطة المزدوجة كربون-كربون حفزياً، إلا أن الشروط اللازمة لهدرجة الرابطة المزدوجة أكثر اعتدالاً، إذ يمكن هدرجة السلسلة الجانبية بسهولة تامة باختيار شروط مناسبة دون المساس بالحلقة العطرية.

تعطي الأوكسدة المعتدلة للرابطة المزدوجة مركب 1،2-ثنائي الكحول، وتؤدي الأوكسدة الأشد عنفاً إلى تشطر الرابطة المزدوجة كربون-كربون معطية بشكل عام حمضاً كربوكسيمياً ترتبط فيه الزمرة -COOH مباشرةً بالحلقة.



يتفاعل كل من الرابطة المزدوجة والحلقة مع الهالوجينات وفق آليات لامتناسبة لها الخطوة الأولى ذاتها: هجوم على السحابة π بواسطة هالوجين مشحون إيجاباً. يُستهلك الهالوجين أولاً من قبل الرابطة المزدوجة، ولا يحدث الاستبدال على الحلقة إلا بعد الإشباع الكامل للسلسلة الجانبية. ينبغي، إذاً، تحضير ألكنيلات البنزين المهلجنة الحلقة، بتوليد الرابطة المزدوجة بعد أن يكون الهالوجين موجوداً على الحلقة. مثال:

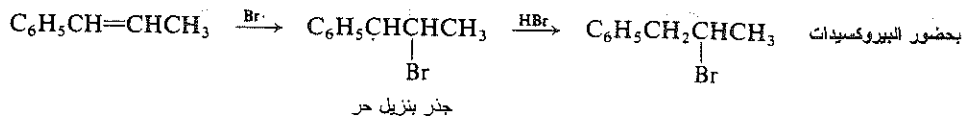
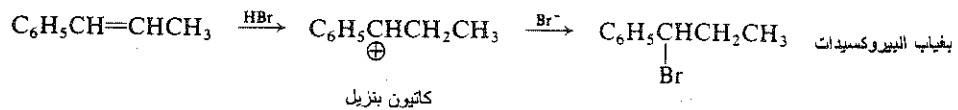


وتخضع بطريقة مشابهة ألكنيلات البنزين لتفاعلات الإضافة الأخرى المميزة للرابطة المزدوجة كربون – كربون. لندرس مرة أخرى تفاعلات ألكنيلات البنزين المترافقة، والطريقة التي تؤثر فيها الحلقة في التوجيه والتفاعلية.

21.16 الإضافة إلى ألكنيلات البنزين المترافقة Addition to conjugated alkenylbenzenes

تعطي إضافة كاشف غير متناظر إلى رابطة مزدوجة كربون – كربون منتجين مختلفين، أو بتعبير آخر يمكن أن تحدث هذه الإضافة وفق أحد توجيهين مختلفين. ترتبط الحلقة العطرية، في ألكنيلات البنزين المترافقة، بوحدة من ذرات كربون الرابطة المزدوجة، وتعين بذلك كيف سيكون التوجيه.

يمكن توضيح هذا التأثير جيداً بمثال واحد هو، إضافة HBr إلى 1-فينيل البروين. يرتبط البروم بغياب البيروكسيدات بالكربون المحاور للحلقة، وبحضور البيروكسيدات، يرتبط البروم بالكربون الذي كان قد أُزيل من الحلقة. تتشكل المنتجات، استناداً إلى الآليات المقترحة لهذين التفاعلين، كالتالي:



تسير الخطوة الأولى لكل من هذين التفاعلين وفق الطريقة التي تعطي كاتيون البنزيل أو جذر البنزيل الحر أكثر من الطريقة التي تعطي الكاتيون الثانوي البديل أو الجذر الحر الثانوي البديل. نرى، مرة أخرى، أن خطوة الإضافة الأولى تحدث وفق الطريقة التي تعطي الحسيم الأكثر استقراراً، كربوكاتيوناً كان أم جذراً حراً. ويعين العامل الأساسي ذاته (وهو الترافق مع الحلقة العطرية، الذي يعني التوجيه في تشكل ألكنيلات البنزين) هنا أيضاً التوجيه في تفاعلات ألكنيلات البنزين.

استناداً إلى الاستقرار الأكبر للحسيم البنزيني المتشكل، يتوقع أن تحدث الإضافة إلى ألكنيل البنزين المترافق بسرعة أكبر من الإضافة إلى الألكن البسيط.

لقد رأينا (الفقرة 19.16)، من ناحية أخرى، أن ألكنيلات البنزين المترافقة أكثر استقراراً من الألكنات البسيطة. واستناداً إلى هذه القاعدة وحدها، يتوقع أن تحدث الإضافة إلى ألكنيلات البنزين المترافقة ببطء أكبر من الألكنات البسيطة.

تتعلق السرعتان النسبيتان لهذين التفاعلين بشكل رئيس بقيمة E_{act} . يخفض استقرار جسيم البنزين الابتدائي بالطين مستوى طاقة الحالة الانتقالية، ويخفض الألكن طاقة المادة المتفاعلة. يتعلق كون التفاعل أسرع أو أبطأ مما هو في حالة الألكنات البسيطة بمن هي أكثر استقراراً: المادة المتفاعلة أم الحالة الانتقالية. والحقيقة هي أن ألكنيلات البنزين المترافقة تفوق في تفاعليتها الألكنات البسيطة في كل من الإضافة الأيونية والإضافة الجذرية الحرة. يعدّ هنا - كما هو الحال في أكثر الحالات التي من هذا النوع - استقرار الحالة الانتقالية بالطين المؤدي إلى كربوكاتيون أو جذر حر أكثر أهمية من استقرار المادة المتفاعلة بالطين. ومن ناحية ثانية علينا أن ندرك، أن هذا الأمر ليس دائماً صحيحاً.

مسألة 18.16 ارسم مخططاً للطاقة الكامنة تلخص فيه ما عولج في هذه الفقرة؟

مسألة 19.16 اقترح سبباً واحداً تبين فيه لماذا لا يتفاعل رباعي الإيتيلين مع البروم في رباعي كلوريد الكربون.

22.16 ألكينيلات البنزين Alkynylbenzenes

إن تحضير وخواص ألكينيلات البنزين هي كما يمكن أن نستخلصه من معرفتنا بالبنزين والألكينات.

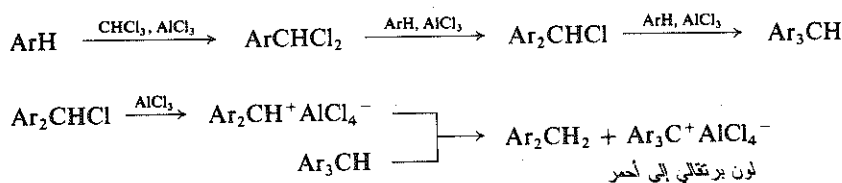
مسألة 20.16 لخص جميع الخطوات المتضمنة في تحويل: (أ) إيثيل البنزين إلى فنييل الاسيتيلين، (ب) مفروق-1-فنييل البروبين إلى مقرون-1-فنييل البروبين.

23.16 تحليل الأرينات Analysis of arenes

تتميز الهيدروكربونات العطرية ذات السلسلة الجانبية المشبعة عن الألكنات بعجزها عن إزالة لون البروم في رباعي كلوريد الكربون (دون تحرير بروميد الهيدروجين) وعجزها عن إزالة لون محاليل البرمنغنات المتعادلة والممددة والباردة. (يحتاج أكسدة السلاسل الجانبية إلى شروط أكثر قساوة، انظر الفقرة 11.16). وهي تُميز عن الألكانات بالجهازية التي تتسلفن بها - وبالتالي الذوبان - بحمض الكبريت المدخن البارد (الفقرة 4.15).

وتتميز عن الكحولات والمركبات الأخرى المحتوية على الأكسجين بعجزها عن الذوبان المباشر في حمض الكبريت الممدد، وعن الكحولات الأولية والثانوية بعجزها عن إعطاء اختبار موجب مع أنهيدريد الكروميك (الفقرة 22.6).

تعطي ألكينات البنزين، بمعالجتها بالكلوروفورم وكلوريد الألمنيوم، ألواناً تتراوح بين البرتقالي إلى الأحمر. تنسب هذه الألوان إلى كاتيونات ثلاثي أريل المتيل، Ar_3C^+ ، التي تنتج على الأرجح من تفاعل فريدل - كرافت المتبوع بانتقال أيون هيدريد (الفقرة 22.5).



يحصل هذا الاختبار أيضاً بوساطة أي مركب عطري يمكن أن يقوم بتفاعل فريدل-كرافت، منتجاً لونهاً مميزاً للمنظومة العطرية المختبرة: برتقالي إلى أحمر لمركبات هالو البنزين وأزرق للنفثالين، وأرجواني للفينانترين وأخضر للإنتراسين (الفقرة 12.14).

مسألة 21.16 صف اختبارات كيميائية بسيطة إن وجدت للتمييز بين: (أ) نظامي بروبييل البنزين وأورتو كلورو التولوين، (ب) البنزين والتولوين، (ج) ميتا كلورو التولوين و ميتا ثنائي كلورو البنزين، (د) برومو البنزين وبرومو حلقي الهكسان (هـ) برومو البنزين و3-برومو-1-الهكسن، (و) إيثيل البنزين والكحول البنزيلي (C₆H₅CH₂OH). اشرح تماماً ما ستقوم به وما ستراه.

يتضح عدد السلاسل الجانبية وتوجيهها في ألكيل البنزين بنوع الحمض الكربوكسيلي الذي ينتج عن الأكسدة الشديدة. (الفقرة 11.16)

مسألة 22.16 يعتقد، استناداً إلى الاختبارات المميزة والخواص الفيزيائية، أن مركباً مجهولاً نقطة غليانه 182°س إما أن يكون ميتا ثنائي متيل البنزين أو نظامي بوتيل البنزين. كيف يمكنك أن تفرق هذين الاحتمالين الواحد عن الآخر؟

تقوم المركبات الهيدروكربونية العطرية ذات السلاسل الجانبية غير المشبعة بالتفاعلات المميزة للحلقات العطرية وللرابطة المزدوجة أو للرابطة الثلاثية كربون-كربون.

مسألة 23.16 تنبأ باستجابة أليل البنزين تجاه كواشف الاختبار التالية: (أ) حمض الكبريت الممدد والبارد، (ب) Br₂ في CCl₄، (ج) البرمنغنات المعتدلة والممددة والباردة، (د) CHCl₃ و AlCl₃، (هـ) CrO₃ و H₂SO₄.
مسألة 24.16 صف اختبارات بسيطة، إن وجدت، للتمييز بين: (أ) الستايرين وإيثيل البنزين، (ب) الستايرين وفينيل الأسيتيلين، (ج) أليل البنزين و1-نونن، (د) أليل البنزين والكحول الأليلي (CH₂=CH-CH₂OH). اشرح تماماً ما ستقوم به وما ستراه.

مسألة 25.16 ضع جدولاً يظهر استجابة كل نوع من المركبات التي درسناها حتى الآن تجاه الكواشف التالية: (أ) H₂SO₄ المركز البارد، (ب) KMnO₄ المعتدل الممدد البارد، (ج) Br₂ في CCl₄، (د) CrO₃ في H₂SO₄، (هـ) H₂SO₄ المدخن البارد، (و) CHCl₃ و AlCl₃، (ز) معدن الصوديوم.

سوف يناقش تحليل الأرينات بالطرق الطيفية في الفصل 17، لاسيما في الفقرتين 5.17 و 20.17.

مسائل

1. ارسم بنية المركبات التالية:

- | | | | |
|-----|-----------------------------|------|-------------------------------|
| (أ) | ميتا الزيلين | (هـ) | حلقي هكسيل البنزين |
| (ب) | الميستيلين | (و) | 3-فينيل البنتان |
| (ج) | أورتو إيثيل التولوين | (ز) | إيزوبروبيل البنزين (الكيومين) |
| (د) | p-ثنائي-ثالثي-بوتيل البنزين | (ح) | (Z)-1،2-ثنائي فينيل الإيتن |

- (ط) 1،4-ثنائي فنييل-1،3-البوتادين (ك) ميتا برومو الستايرين
(ي) بارا ثنائي بنزيل البنزين (ل) ثنائي فنييل الأستيلين

2. أوجز جميع خطوات اصطناع إيثيل البنزين انطلاقاً من كل من المركبات التالية، باستعمال أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية لازمة.

- (أ) البنزين (و) 1-كلورو-1-فنييل الإيثان
(ب) الستايرين (ز) 2-كلورو-1-فنييل الإيثان
(ج) فنييل الأستيلين (ح) بارا برومو إيثيل البنزين
(د) α -فنييل إيثيل الكحول (ط) الأستيوفينون ($C_6H_5C(=O)CH_3$)
(هـ) β -فنييل إيثيل الكحول

3. اذكر بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسية المتوقعة (إن وجدت) التي يُحصل عليها من تفاعل نظامي بروبييل البنزين مع كل مما يلي. أشر، عندما تتوقع أكثر من منتج واحد، إلى المنتج الغالب.

- (أ) Ni, H_2 ، درجة حرارة الغرفة، ضغط منخفض (ك) Fe, Br_2
(ب) Ni, H_2 ، 200°س، 100 جو (ل) Fe, I_2
(ج) $KMnO_4$ ممدد بارد (م) Br_2 ، حرارة، ضوء
(د) $KMnO_4$ ساخن (ن) $CH_3Cl, AlCl_3$ ، 0°س
(هـ) $H_2SO_4, K_2Cr_2O_7$ ، حرارة (س) $C_6H_5CH_2Cl, AlCl_3$ ، 0°س
(و) $NaOH$ مائي غالي (ع) $C_6H_5CH_2Cl, AlCl_3$ ، 80°س
(ز) HCl مائي غالي (ف) إيزو البوتيلين، HF
(ح) H_2SO_4, HNO_3 (ص) الكحول ثالثي البوتيل، H_2SO_4
(ط) SO_3, H_2SO_4 (ق) حلقي الهكسن، HF
(ي) Fe, Cl_2

4. اذكر بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسية المتوقعة (إن وجدت) من تفاعل مفروق-1-فنييل-1-البروبين مع:

- (أ) Ni, H_2 ، درجة حرارة الغرفة، ضغط منخفض (ط) H_2O, Br_2
(ب) Ni, H_2 ، 200°س، 100 جو (ي) $KMnO_4$ ممدد بارد
(ج) Br_2 في CCl_4 (ك) $KMnO_4$ ساخن
(د) زيادة من Br_2 ، Fe (ل) HCO_2OH
(هـ) HCl (م) O_3 ، ثم Zn/H_2O
(و) HBr (ن) Br_2 ، 300°س
(ز) HBr (بيروكسيد) (س) $t-BuOK, CHBr_3$
(ح) H_2SO_4 مركز بارد (ع) منتج (ج)، KOH كحولي

5. اذكر بنى وأسماء المنتجات العضوية المتوقعة في كل من التفاعلات التالية:

- (أ) بنزين + حلقي الهكسن + HF
 (ب) فنييل الأسيتيلين + $AgNO_3$ كحولي
 (ج) ميتا نترو كلوريد البنزيل + $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ + حرارة
 (د) أليل البنزين + HCl
 (هـ) بارا كلورو التولوين + $KMnO_4$ ساخن
 (و) الأوجينول eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$ ، 2-ميتوكسي-4-أليل الفينول) + KOH ساخن ← إيرو الأوجينول ($C_{10}H_{12}O_2$)
 (ز) كلوريد البنزيل + Mg + إتر جاف
 (ح) المنتج من (ز) + D_2O
 (ط) بارا الزيلين + $Br_2 + Fe$
 (ي) 1-فنييل-3،1-البوتادين + 1 مول $Ni + H_2$ ، 2 جو، 30°س
 (ك) مفروق-1،2-ثنائي فنييل الإيتن + O_3 ، ثم Zn/H_2O
 (ل) 1،3-ثنائي فنييل البروبين + $H_2 + Pd$ ← $C_{15}H_{14}$
 (م) 1،3-ثنائي فنييل البروبين + Li، NH_3 سائل ← $C_{15}H_{14}$
 (ن) $HBr + p-CH_3OC_6H_4CH=CHC_6H_5$

6. رقم كل مجموعة من الهيدروجينات في كل من المركبات التالية حسب تسلسل سهولة نزعها المتوقعة بواسطة ذرات البروم. استعمل (1) لأكثرها تفاعلية، (2) للمجموعة التي تليها، إلخ.

(أ) 1-فنييل-2-الهكسن



(ج) 1،2،4-ثلاثي متيل البنزين (إرشاد: انظر المسألة 7.16)

(د) ما هو المنتج المتوقع أو المنتجات أحادية البرومة النهائية التي يعطيها نزع كل نوع من الهيدروجين في (أ).

7. اذكر بنى وأسماء المنتجات المتوقعة من نزع هالوجين الهيدروجين من كل مما يلي. في حال تشكل أكثر من منتج

واحد، أشر إلى المنتج الرئيس.

(أ) 1-كلورو-1-فنييل البوتان (د) 2-كلورو-1-فنييل البوتان

(ب) 1-كلورو-2-فنييل البوتان (هـ) 3-كلورو-2-فنييل البوتان

(ج) 2-كلورو-2-فنييل البوتان

8. أجب على المسألة 7 من أجل تفاعل نزع الماء من الكحول الموافق لكل من الهاليدات المعطاة. (إرشاد: لا تنس

الفقرة 22.5).

9. رتب ما يلي حسب تسلسل سهولة نزع الماء:

(أ) الكحولات في المسألة 8

(ب) $(C_6H_5)_2C(OH)CH_3$, $C_6H_5CHOHCH_3$, $C_6H_5CH_2CH_2OH$

(ج) α -فينيل الكحول الإيتيلي، α -(بارا بروموفينيل) الكحول الإيتيلي، α -(بارا توليل) الكحول الإيتيلي.

10. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعلها تجاه التفاعل المبين

(أ) إضافة HCl: الستايرين، بارا كلورو الستايرين، بارا متيل الستايرين

(ب) نزع الماء: α -فينيل الكحول الإيتيلي، α -(بارا نتروفينيل) الكحول الإيتيلي، α -(بارا أمينوفينيل) الكحول الإيتيلي

(ج) حلحلة S_N1 : كلوريد البنزيل، بارا كلورو كلوريد البنزيل، بارا ميتوكسي كلوريد البنزيل،

بارا متيل كلوريد البنزيل، بارا نترو كلوريد البنزيل

(د) حلحلة S_N1 : بروميد البنزيل، α -فينيل بروميد الإيتيل، β -فينيل بروميد الإيتيل

(هـ) حذف بواسطة KOH (كحولي): 1-فينيل-2-برومو البروبان، 1-فينيل-3-برومو البروبان

11. (أ) ارسم بنى جميع المنتجات الممكنة من إضافة مول واحد من Br_2 إلى 1-فينيل-3-البوتادين.

(ب) أي هذه المنتجات ينسجم مع تشكل المركب المتوسط من الكربوكاتيون الأكثر استقراراً؟

(ج) في الواقع، ينتج فقط 1-فينيل-3،4-ثنائي برومو-1-البوتن. ما هو التفسير الأرجح لهذه الحقيقة؟

12. (أ) تبلغ حرارة هدرجة المماكين الفراغيين للستلين (1،2-ثنائي فيل الإيتن): مقرون 26.3 كيلو حريرة، مفروق

20.6 كيلو حريرة. أي المماكين أكثر استقراراً؟ (ب) يتحول مقرون - الستلين إلى مفروق - الستلين (لكن العكس

غير ممكن) إما (1) بفعل كمية قليلة جداً من Br_2 في الضوء، أو (2) بفعل كمية صغيرة من HBr (وليس HCl) بوجود

البيروكسيدات. ما هو العميل الذي يمكن أن يسبب هذا التحويل؟ هل يمكنك اقتراح طريق يسير وفقه هذا التحويل؟

(ج) لماذا لا يتحول مفروق - الستلين إلى مقرون - الستلين؟

13. يخفض مول واحد من ثلاثي فيل الميتانول نقطة تجمد 1000 غ من حمض الكبريت 100% ضعفي المقدار الذي

يخفضه مول واحد من الميتانول. فسر ذلك.

14. ينتج، عند تشعيع مزيج من التولين و $CBrCl_3$ بضوء بنفسجي، غالباً كميات متساوية المولات من بروميد البنزيل

و $CHCl_3$. (أ) بين بالتفصيل جميع خطوات الآلية المقترحة لهذا التفاعل. (ب) ينتج أيضاً بكميات صغيرة، HBr

و C_2Cl_6 ، تبلغ نسبة $CHCl_3$ إلى HBr 1:20. كيف تفسر تشكل HBr؟ وتشكل C_2Cl_6 ؟ ماذا تعلمك، بخاصة، النسبة

1:20 عن التفاعل؟

15. لوحظ في تحليل منتج تفاعل البنزين مع 1-دوديكن المحفز بـ HF، الذي ذكر سابقاً أنه 2-فينيل الدوديكان النقي،

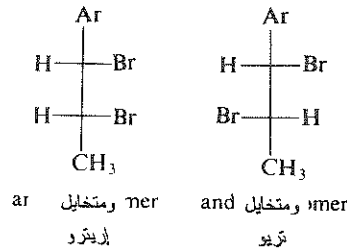
بوساطة الكروماتوغرافيا الغازية، وجود خمس ذروات متباعدة بانتظام ولها تقريباً الحجم ذاته، مما يدل على وجود

خمسة مركبات، ذات بنى متقاربة على الأرجح. ما هي المركبات الخمسة الأكثر احتمالاً التي تشكل هذا المزيج،

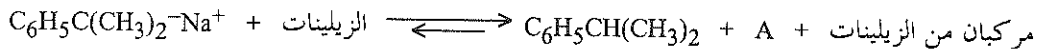
وكيف أمكنك استنتاج تشكلها؟

16. يعطي مقرون-1-فينيل-1-البروبن، عند إضافة البروم، مزيجاً من 17% إريترو ثنائي بروميد و 83% تريو ويعطي

مفروق-1-فينيل-1-البروبين 88% إريترو و 12% تريو ويعطي مفروق-1-(بارا ميتوكسي فينيل) البروبين 63% إريترو و 37% تريو. كيف تقارن هذه النتائج مع تلك التي حُصل عليها من 2-البوتن (الفقرة 2.10)؟ اقترح تفسيراً ممكناً لهذا الفرق. وما هو تأثير زمرة بارا ميتوكسي، وكيف يمكن تفسير ذلك؟



17. تنتج مركبات الزيلين الثلاثة على شكل مزيج من تقطير قطران الفحم، يكون الفصل بالتقطير صعباً بسبب تقارب نقاط غليانها (انظر الجدول 1.16)، ولذلك استعملت لهذا الغرض طرق كيميائية متنوعة. اذكر أي مماكب يتوقع أن يتفاعل بشكل مفضل ولماذا وذلك في كل حالة من الحالات المذكورة أدناه:
- (أ) طريقة قديمة: معالجة المزيج في درجة حرارة الغرفة بحمض الكبريت 80%.
- (ب) طريقة قديمة أخرى: سلفنة الزيلينات الثلاثة، ومن ثم معالجة حموض السلفونيك بحمض مائي ممدد.
- (ج) طريقة شائعة: استخلاص مماكب واحد في طبقة BF_3/HF .
- (د) طريقة مقترحة:



(إرشاد للقسم (د): انظر الفقرات 11.12 و 20.5 و 16.15).

18. لخص كل الخطوات المتضمنة في اصطناع مخبري ممكن لكل من المركبات التالية انطلاقاً من البنزين و/أو التولوين، باستعمال أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية ضرورية. اتبع التعليمات الواردة في نهاية مسائل الفصل 6. افترض إمكانية فصل مماكب بارا نقي من مزيج أورتو وبارا.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| (أ) إيثيل البنزين | (ي) بارا ثالثي بوتيل التولوين |
| (ب) الستايرين | (ك) بارا نترو الستايرين |
| (ج) فنييل الأسيتيلين | (ل) بارا برومو بروميد البنزيل |
| (د) إيزوبروبيل البنزين | (م) بارا نترو بروميد البنزال |
| (هـ) 2-فنييل البروبين | (س) حمض بارا برومو البنزويك |
| (و) 3-فنييل البروبين (أليل البنزين) | (ع) حمض ميتا برومو البنزويك |
| (ز) 1-فنييل البروبين (طريقتان) | (ف) 1،2-ثنائي فنييل الإيثان |
| (ح) (E)-1-فنييل البروبين | (ص) بارا نترو ثنائي فنييل الميثان |
| (ط) (Z)-1-فنييل البروبين | (p-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₅) |

19. صف طرقاً كيميائية (ليس بالضرورة اختبارات بسيطة) تمكنك من التمييز بين المركبات في كل مجموعة من المجموعات التالية: (مثال: استعمل الجدول 1.19)

(أ) 1-فنيل البروبن، 2-فنيل البروبن، 3-فنيل البروبن، (أليل البنزين).

(ب) كل ألكيلات البنزين ذات الصيغة C_9H_{12} .

(ج) ميتا كلورو التولوين و كلوريد البنزيل.

(د) بارا ثنائي فينيل البنزين $(p-C_6H_4(CH=CH_2)_2)$ و 1-فنيل-1،3-البوتاديين.

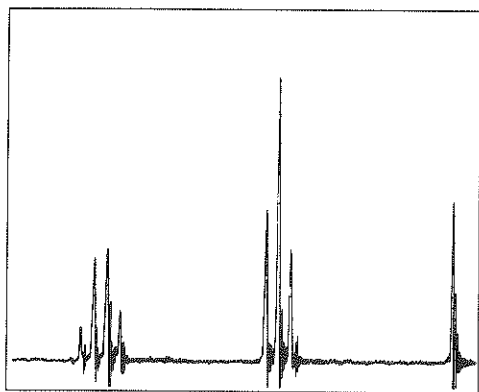
(هـ) $p-ClC_6H_4C_2H_5$ و $p-CH_3C_6H_4CH_2Cl$ و $C_6H_5CHClCH_3$

20. مركب مجهول يعتقد أنه أحد المركبات التالية. اشرح طريقة السعي لاكتشاف أي الاحتمالات تمثل في الواقع المركب المجهول. يمكن استعمال اختبارات كيميائية بسيطة، وعند الضرورة، يمكن استعمال طرق كيميائية أكثر تفصيلاً مثل الهدرجة الكمية، والتشطر، ... إلخ. (استعمل عند الحاجة الجدول 1.19).

نقطة الغليان °س		نقطة الغليان °س	
162	بارا كلورو التولوين	156	برومو البنزين
162	أورتو إيثيل التولوين	157	3-فنيل البروبن
163	بارا إيثيل التولوين	158	ميتا إيثيل التولوين
165	الميسثيلين	159	نظامي بروبييل البنزين
165	2-فنيل البروبن	159	أورتو كلورو التولوين
		162	ميتا كلورو التولوين

21. شعع محلول 0.01 مول من ثالثي بوتيل البيروكسيد (المسألة 20 من مسائل نهاية الفصل 3) في زيادة من إيثيل البنزين بضوء فوق بنفسجي عدة ساعات. بين تحليل المنتج باستعمال الكروماتوغرافيا الغازية وجود 0.02 مول تقريباً من الكحول ثالثي البوتيل. يترك تبخير الكحول وإيثيل البنزين غير المتفاعل ثمالة صلبة فصلت بواسطة الكروماتوغرافيا إلى منتجين: (أ) (1 غ) و ب (1 غ). يملك كل من أ و ب صيغة اختبارية C_8H_9 ووزناً جزيئياً مقداره 210، كلاهما حامل تجاه محلول $KMnO_4$ الممدد والبارد وتجاه Br_2/CCl_4 . نحصل على نتيجة مشابهة تماماً، باستبدال إيزوبروبيل البنزين بإيثيل البنزين في التفاعل السابق، باستثناء أننا نحصل على مركب مفرد ج (2.2 غ) عوضاً عن أ و ب. يملك المركب ج الصيغة الاختبارية C_9H_{11} ، ووزناً جزيئياً مقداره 238، وهو حامل تجاه محلول $KMnO_4$ الممدد والبارد وتجاه Br_2/CCl_4 . ما هي البنى الأكثر احتمالاً ل أ و ب و ج وما هي الآلية الأكثر احتمالاً التي تتشكل بموجبها هذه المركبات؟

22. لا تتجاوز طاقة تفارق الرابطة C-C المركزية في سداسي حلقي بروبييل الإيثان 45 كيلو حريرة/مول. ما هو العامل الثاني، إلى جانب التأثير الفراغي، الذي يسهم في إضعاف هذه الرابطة؟ (إرشاد: انظر الفقرة 9.13).



Spectroscopy and Structure

المطيافية والبنية

1.17 تعيين البنية: الطرائق الطيفية Determination of structure: spectroscopic methods

لقد أوجزنا، قريباً من بداية دراستنا (الفقرة 33.3)، الخطوات العامة التي يتخذها الكيميائي العضوي عندما يواجه مركباً مجهولاً ويشعر في إيجاد جواب عن السؤال: ما هذا؟ وقد شاهدنا، بتفصيل كثير، بعض الطرائق التي تحري بها الخطوات المختلفة: البحث عن وجود - أو غياب - زمرة وظيفية معينة: التدرك إلى مركبات أبسط: التحول إلى مشتقات، الاصطناع وفق مسار جلي.

لقد أحدثت استخدام الآلات، منذ الحرب العالمية الثانية في كل من مراحل تعيين البنية - من عزل وتنقية مادة مجهولة حتى مقارنتها النهائية بعينة موثوق بها - ثورة في الممارسة الكيميائية العضوية. فالآلات لا تساعد الكيميائي العضوي، فقط، على فعل ما يفعله بشكل أسرع بل الأهم من ذلك أنها تتيح له أن يفعل ما لم يكن فعله ممكناً أبداً من قبل: لتحليل مزائج معقدة من مركبات وثيقة الصلة ببعضها؛ وشرح بنية الجزيئات بتفصيل لم يكن متصوراً مطلقاً من قبل؛ وكشف وتعيين وقياس تركيز مركبات متوسطة قصيرة العمر كانت معرفة وجودها، حتى وقت قريب، ضرباً من الخيال.

ولقد تعرفنا، في دراستنا حتى الآن، على بعض ملامح حديقة الكيمياء العضوية؛ ولطالما لا تتحول بعيداً جداً عن المنزل فإننا نجد طريقنا بسهولة دون أن نخش الضياع. ونحن على استعداد الآن لأن نتعلم قليلاً كيف نفسر نوع المعلومات التي تعطيها أكثر الأشياء الجديدة التي سوف تصادفنا وأن نتعرف عليها بسهولة أكبر عندما نأخذها بالحسبان مرة ثانية. وتسمى الآلات التي تكون متعلقة مباشرة باهتمامنا الأولي (الوزن الجزيئي) مقاييس الطيف (السيكرومترات) - أي آلات تقيس الطيف.

وسوف نهتم بنوعين فقط من الأطياف المختلفة تحت الأحمر (IR) والظنين النووي المغناطيسي (NMR) البروتوني و(CMR) فهما يعدان «حصان الشغل» للمختبر الكيميائي العضوي في هذه الأيام؛ ومن بين هذين النوعين سوف نقضي معظم وقتنا مع الظنين النووي المغناطيسي. كما سنتعرف باختصار شديد إلى ثلاثة أنواع أخرى من الأطياف: الكتلة

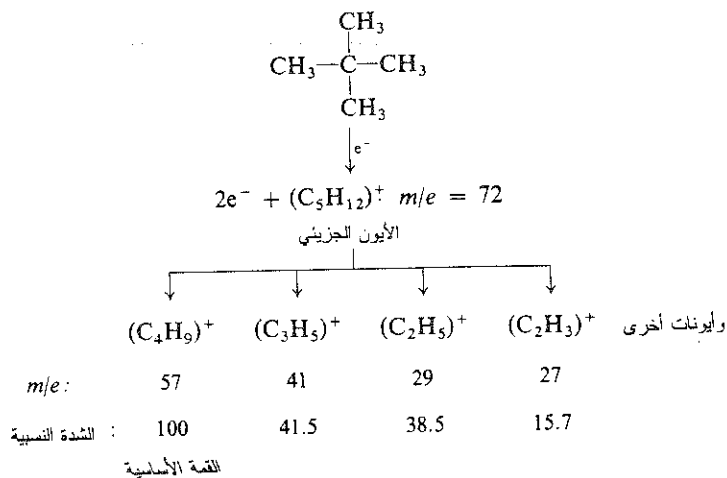
وفوق البنفسجي (UV) والطين الالكتروني السيني (ESR).

وينبغي، في هذا كله، أن نتذكر دائماً أن ما نتعلمه في هذه المرحلة يجب أن يكون شديد التبسيط، فثمة استثناءات عديدة للعموميات التي سنتعلمها؛ ويوجد العديد من الأشراك التي يمكن أن نفع بها. وتكون قدرتنا على تطبيق الطرائق الطيفية (السيبكروسكوبية) لتعيين البنية العضوية محدودة بفهمنا للكيمياء العضوية ككل - وفي هذا نحن متبدئين طبعاً. ولكن طالما أننا متنبهين لأخطار المعرفة القليلة، وراغبين في الوقوع بالأخطاء والاستفادة منها فإنه لأمر ذو شأن بالنسبة لنا أن نصبح مبتدئين أيضاً في هذه المساحة من الكيمياء العضوية.

دعنا نلقي نظرة على طيف الكتلة أولاً، ومن ثم الأطياف الأخرى التي سراها، بجميع أجزائها - على اختلاف طول الموجة - على أنها طيف مفرد لإشعاع الكرومغناطيسي.

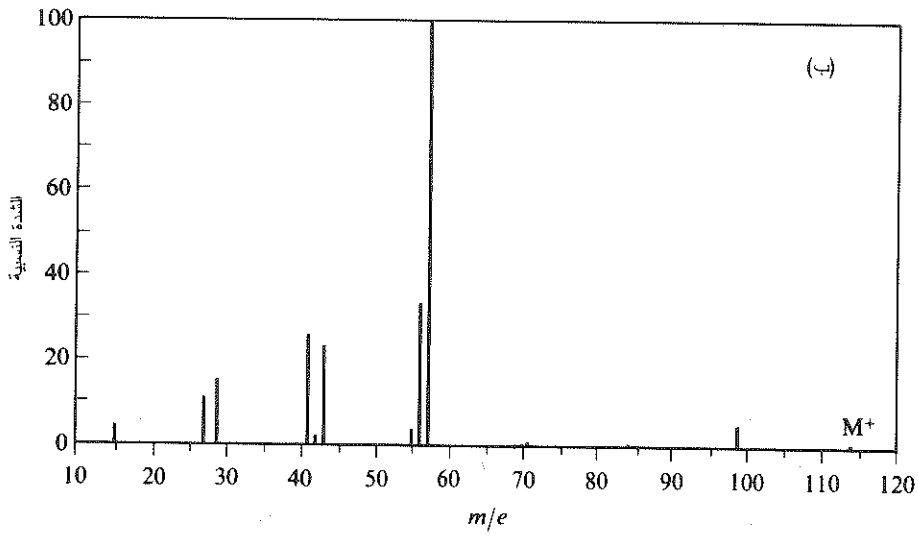
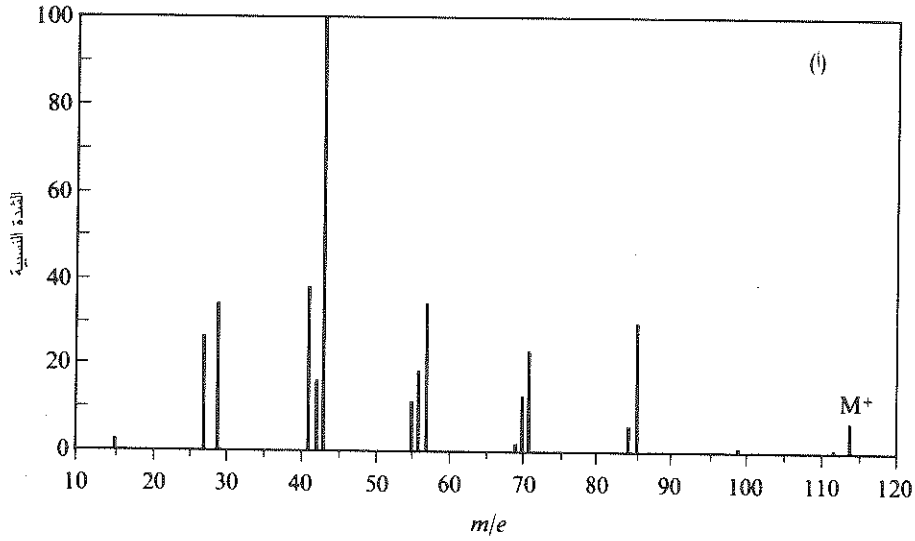
2.17 طيف الكتلة The mass spectrum

تقذف الجزيئات، في مطياف الكتلة، بحزمة عالية الطاقة من الالكترونات، فتتأين هذه الجزيئات وتتحطم إلى العديد من الشظايا التي يكون بعضها أيونات موجبة. ويمتلك كل أيون نسبة خاصة بين كتلته وشحنته أو قيمة m/e . ومن أجل معظم الجزيئات تكون الشحنة 1، ومن ثم فإن m/e هي ببساطة كتلة الأيون. فمن أجل نيو البنتان:



تحلل مجموعة الأيونات بطريقة تعطي إشارة من أجل كل قيمة لـ m/e ؛ وتعكس شدة كل إشارة الوفرة النسبية للأيون الذي يصدر هذه الإشارة. وتدعى أضعف قمة بالقمة الأساسية؛ وتؤخذ شدتها على أنها 100 وتقاس شدات القمم الأخرى نسبة إليها. كما يدعى الرسم - أو حتى الجدول - المبين الشدات النسبية للإشارات عند قيم m/e المختلفة بطيف الكتلة ويكون مميزاً تمييزاً عالياً لمركب خاص. قارن، على سبيل المثال، طيفي المماكين المبيين في الشكل 1.17. يمكن استخدام أطياف الكتلة بطريقتين عامين: (أ) لبرهان هوية مركبين مختلفين (ب) وللمساعدة في إضاءة بنية مركب جديد.

يعتقد أن مركبين يكونان متماثلين من حقيقة أنهما يمتلكان خواصاً فيزيائية متماثلة: نقطة الانصهار ونقطة الغليان والكثافة وقرينة الانكسار، إلخ. وكلما كان عدد الخواص الفيزيائية المقاسة أكبر كان البرهان أقوى على أنهما متماثلان. لكن طيف كتلة واحد يكون بأهمية عشرات من الشظايا المختلفة، فإذا قسنا طيف الكتلة لمركب مجهول ووجد أنه مطابق لطيف مركب مقرر سابق معروف البنية فإننا نستطيع أن نجزم - بعيداً عن ظلال الشك - أن المركبين متماثلان.



الشكل 1.17 : طيفا الكتلة للألكانين المماكبين (أ) نظامي الأوكتان؛ (ب) 4،2،2-ثلاثي متيل البننتان

يساعد طيف الكتلة في إضاءة بنية مركب جديد بطرق عديدة مختلفة: فهو يستطيع إعطاء الوزن الجزيئي: كما يستطيع إعطاء الصيغة الجزيئية - أو على الأقل يضيق الاحتمالات إلى بعض منها أو يستطيع أن يشير إلى وجود وحدات بنيوية معينة في الجزيء.

إذا أزيح الكترون من الجزيء الوالد تشكل الأيون الجزيئي M^+ (الأيون الوالد)، الذي تكون قيمة m/e له مساوية، طبعاً، إلى الوزن الجزيئي للمركب. وتكون قيمة M^+ ، وفي بعض الأحيان، هي القمة الأساسية وتعرف بسهولة: ولكنها قد لا تكون القمة الأساسية، في أغلب الأحيان - ويمكن أن تكون صغيرة جداً - ويتطلب الأمر جهداً كبيراً لتحديد موقعها. ولكن عندما تحدد فإنها تعطي الوزن الجزيئي الأعظم دقة الذي يمكن الحصول عليه.



الأيون الجزيئي (الأيون الوالد)
 m/e = للوزن الجزيئي

قد تفكر بداية أن قمة M^+ تمثل قمة القيمة m/e الأعلى. الأمر ليس كذلك، فمعظم العناصر تكون موجودة في الطبيعة على شكل نظائر مختلفة؛ فالأخف يكون، على وجه العموم، أكثر وفرة والأثقل يكون موجوداً بحدود أدنى. ويبين الجدول 1.17 الوفرة النسبية لنظائر ثقيلة مختلفة.

الجدول 1.17 : وفرة بعض النظائر الثقيلة

النظير الثقيل	الوفرة بالنسبة للنظير ذي الوزن الذري الأخفض
^2H	0.015%
^{13}C	1.11%
^{15}N	0.37%
^{18}O	0.20%
^{33}S	0.78%
^{34}S	4.4%
^{37}Cl	32.5%
^{81}Br	98.0%

ويكون الوزن الجزيئي الذي يقيسه أحدنا ويعمل به هو مجموع متوسط الأوزان الذرية للعناصر ويعكس وجود هذه النظائر الثقيلة. الأمر ليس صحيحاً في حالة الوزن الجزيئي الذي نحصل عليه من طيف الكتلة؛ فقمة M^+ ، هنا، تعزى إلى الجزيئات التي تحتوي فقط على النظير الأكثر شيوعاً من كل عنصر.

لنأخذ البنزين، على سبيل المثال. فالقمة M^+ ، m/e 78 تعزى فقط إلى أيونات الصيغة C_6H_6^+ . وثمة خمسة عند m/e 79، القمة $M+1$ ، التي ترجع إلى $\text{C}_5^{13}\text{CH}_6^+$ و $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}^+$. وكذلك توجد قمة $M+2$ عند m/e 80 تعزى إلى $\text{C}_4^{13}\text{C}_2\text{H}_6^+$ و $\text{C}_5^{13}\text{CH}_5\text{D}^+$ و $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2^+$ الآن وبسبب الوفرة الطبيعية المنخفضة لمعظم النظائر الثقيلة تكون هذه القمم النظرية أقل شدة كثيراً من قمة M^+ ؛ ويعتمد كم هي أقل شدة على العنصر الذي تعزى إليه. ففي حالة البنزين تكون شدة القمتين $M+1$ و $M+2$ ، على الترتيب 6.75% و 0.18% نسبة إلى شدة القمة M^+ . (يظهر الجدول 1.17 أن المركب أحادي كلورو سوف يمتلك قمة $M+2$ تكون شدتها ثلث شدة القمة M^+ والمركب أحادي برومو سوف يمتلك قمة M وقمة $M+2$ متساويتي الشدة تقريباً).

هذه القمم النظرية تمكننا من تحديد الصيغة الجزيئية للمركب، ومعرفة الوفرة الطبيعية النسبية للنظائر تمكن المرء من حساب الشدة النسبية المتوقعة من أجل كل قمة نظيرية $M+1$ و $M+2$ والخ في أية صيغة جزيئية. وتكون نتائج مثل هذه الحسابات متوفرة في الجداول. لنأخذ، على سبيل المثال، مركباً تساوي M^+ من أجله 44. فالمركب يحتمل أن يكون (ثمة احتمالات أخرى أقل استحساناً) N_2O أو CO_2 أو $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ أو C_3H_8 . ونستطيع باستخدام الجدول 2.17 أن نلتقط الصيغة الأكثر استحساناً من المعطيات الطيفية الكتلية.

الجدول 2.17 : الشدات المحسوبة للقمم النظرية

M+2	M+1	M	
0.20	0.80	100	N ₂ O
0.40	1.16	100	CO ₂
0.01	1.91	100	C ₂ H ₄ O
0.04	3.37	100	C ₃ H ₈

وأخيراً تكون دراسة مركبات معروفة البنية بداية لإظهار العوامل التي تحدد ما هي الشظايا التي يرجح تحطم بنية معينة إليها. ونستطيع هنا إيجاد الكثير الذي يكون معروف لدينا: التشكيل المفضل للكربوكاتيونات التي تعرف بأنها مستقرة نسبياً؛ حذف جزيئات صغيرة مستقرة مثل الماء والأمونيا وثنائي أكسيد الكربون. وقد تحدثت، تحت الشروط عالية الطاقة، إعادة ترتيب تعقد التفسير؛ لكن نشأ هنا أيضاً عدة حالات، تكون جهة إعادة الترتيب، كما نتوقع، نحو الأيونات الأكثر استقراراً. وحالما تتجمع هذه المعرفة تعكس العملية؛ فمن نوع إعادة الترتيب التي يعطيها مركب محلول يمكن استخراج بنيته.

مسألة 1.17 (أ) بالرجوع إلى تشظية النيوبتان (الفقرة 2.17) ما هي البنية المرغوبة من أجل: $C_3H_5^+$ ؛ $C_4H_9^+$ ؛ $C_5H_{12}^+$ ؛ $C_2H_3^+$ ؛ $C_2H_5^+$ ؟ (ب) اكتب معادلات متوازنة من أجل تشكل $C_4H_9^+$ من الأيون الجزيئي $C_5H_{12}^+$.

مسألة 2.17 تميل القمم الرئيسة في أطراف الكتلة للألكانات إلى الظهور عند m/e 41 و 53 و 65 و إلخ. ما هي الأيونات التي يحتمل أن تعزى إليها هذه القمم؟ اكتب معادلة تبين النقطة المفضلة لتشطر الأيون $(CH_3CH_2CH_2CH=CH_2)^+$.

3.17 الطيف الكهرومغناطيسي The electromagnetic spectrum

نحن على دراية سابقة بالأنواع المختلفة من الإشعاع الكهرومغناطيسي: الضوء (المرئي فوق البنفسجي وتحت الأحمر) وأشعة X- وأمواج الراديو والرادار. وتعد هذه الأنواع، ببساطة، أجزاء مختلفة من الطيف العريض الذي يمتد من أشعة غاما، التي تقاس أطوالها الموجية بأجزاء الأنغستروم، إلى أمواج الراديو التي تقاس أطوالها الموجية بالأمتار أو حتى بالكيلومترات. وتمتلك جميع هذه الأمواج السرعة نفسها، 3×10^{10} سم في الثانية. ويرتبط تواتر هذه الأمواج بأطوالها الموجية بالعلاقة الجبرية التالية:

$$v = c / \lambda$$

حيث:

$$v = \text{التواتر بالهيرتز (هيرتز أو سايكل/ثا).}$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي بالسم.}$$

$$c = \text{السرعة، } 3 \times 10^{10} \text{ سم/ثا.}$$

وكلما كان الطول الموجي أقصر كان التواتر أعلى.

عندما تمرر حرمة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عبر مادة فإن الإشعاع يمكن إما أن يمتص أو ينفذ ويعتمد ذلك على تواتره وبنية المادة التي يخترنها. ويعد الإشعاع الكهرومغناطيسي طاقة ومن ثم عندما يمتص الجزيء الإشعاع فإنه يكتسب طاقة. ويعتمد مقدار امتصاصه للطاقة على تواتر الإشعاع: فكلما كان التواتر أعلى (الطول الموجي أقصر) كانت الطاقة المكتسبة أعظم.

حيث:

$$\Delta E = h\nu$$

$$\Delta E = \text{الطاقة المكتسبة بالارعة}$$

$$h = \text{ثابتة بلانك} - 6.5 \times 27 \text{ ارعة ثا.}$$

$$\nu = \text{التواتر بالهيرتز}$$

ويمكن أن تؤدي الطاقة التي يكتسبها الجزيء بهذا الطريق إلى زيادة اهتزاز أو دوران الذرات أو ربما ترفع الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى. ويعتمد التواتر الخاص للإشعاع الذي يمكن أن يمتصه جزيء معينة على التغيرات في الاهتزازات أو الدورانات أو الحالات الإلكترونية التي تكون ممكنة للجزيء ذي تلك البنية. وطيف المركب هو الرسم الذي يبين مقدار الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي امتص (أو نفذ) عند كل تواتر. ويمكن أن يميز هذا الطيف بنية المركب تمييزاً عالياً.

4.17 الطيف تحت الأحمر The infrared spectrum

الطيف تحت الأحمر هو الوحيد من بين جميع خواص المركب العضوي الذي يعطي لوحده معظم المعلومات عن بنية المركب.

يهتز الجزيء باستمرار: فروابطه تمتط (وتنكمش) وتنحني بالنسبة لبعضها بعضاً. ويسبب امتصاص الضوء تحت الأحمر: وهو الضوء الذي يقع خلف (تواتر أخفض وطول موجة أطول وطاقة أقل) الضوء الأحمر من الطيف المرئي، تغييراً في اهتزازات الجزيء.

ويشار إلى جزء خاص من الطيف تحت الأحمر إما بطول موجته أو - الأفضل - بتواتره. ويقاس الطول الموجي بالميكرونات، μm ($10^{-6} \text{ سم} = 1 \mu\text{m}$ أو 410 أنغستروم). لا يقاس التواتر بالهيرتز بل بالأعداد الموجية، سم⁻¹، التي تدعى في أغلب الأحيان بمقلوب السنتيمترات؛ فالعدد الموجي هو ببساطة عدد الموجات في السنتيمتر ويساوي إلى مقلوب الطول الموجي بالسنتيمترات.

ويعد الطيف تحت الأحمر، مثل طيف الكتلة، خاصة تميز تمييزاً عالياً المركب العضوي - أنظر على سبيل المثال الأطياف الموجودة في الشكل 2.17 - ويمكن أن يستخدم إما لتحديد هوية مركبين مختلفين أو لإشادة بنية مركب جديد.

والمادتان المتماثلتان في طيفي الأشعة تحت الحمراء تكونان، في الواقع، متماثلتين في آلاف الخواص الفيزيائية المختلفة. (وتدعى إحدى مناطق الطيف تحت الأحمر بمنطقة بصمة الإصبع).

ويساعدنا الطيف تحت الأحمر في إشادة بنية مركب جديد وذلك بإخبارنا ما هي الزمر الموجودة في الجزيء وما هي الزمر غير الموجودة فيه. فمجموعة خاصة من الذرات تعطي حزم امتصاص متميزة؛ أي أن زمرة خاصة تمتص ضوءاً ذو تواترات معينة كثيراً ما تكون نفسها في مركب أو آخر. فعلى سبيل المثال تمتص الزمرة OH- في الكحولات بقوة

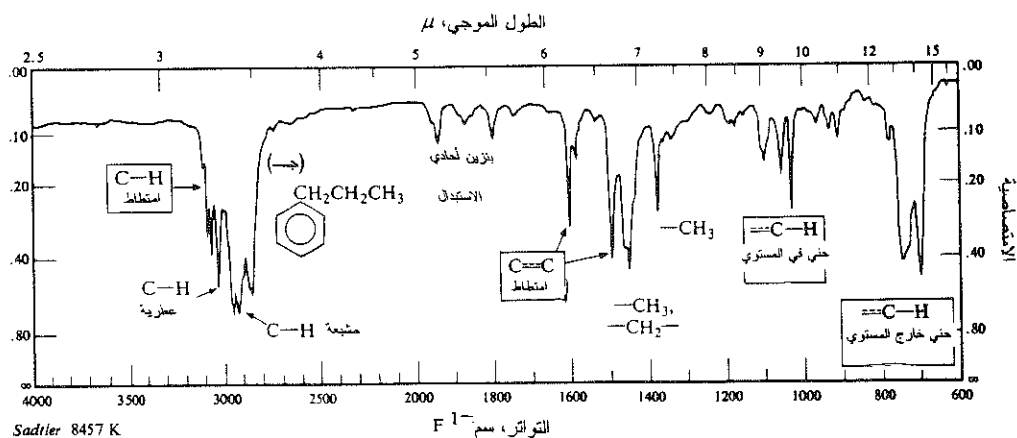
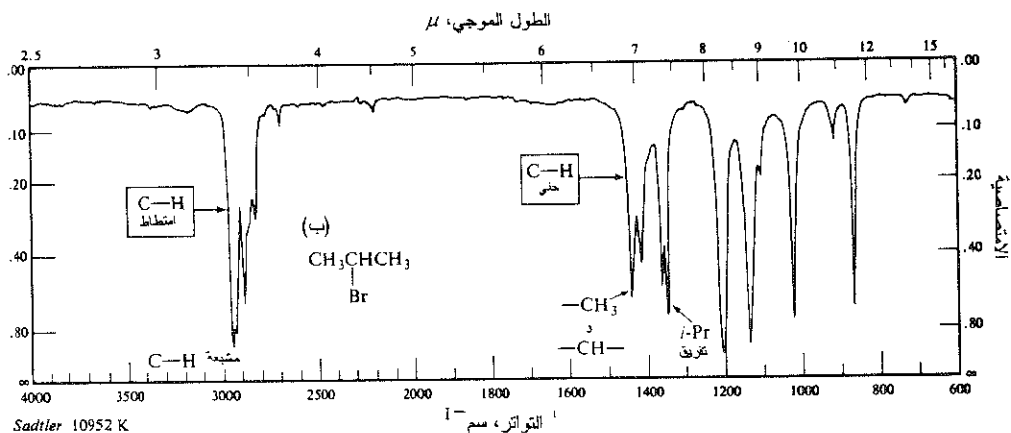
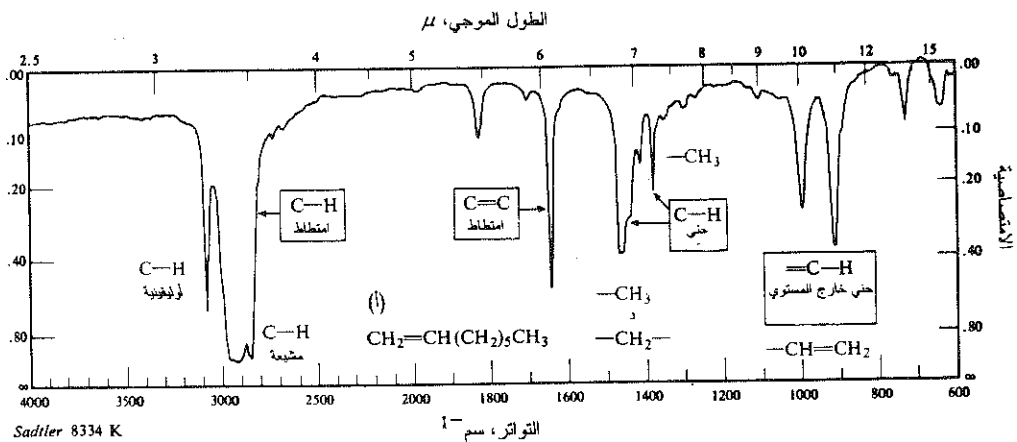
عند 3200 - 3600 سم⁻¹ والزمرة C=O في الكيتونات عند 1710 سم⁻¹ والزمرة C≡N عند 2250 سم⁻¹ والزمرة -CH₃ عند 1450 سم⁻¹ و 1375 سم⁻¹.

ولا يكون تفسير الطيف تحت الأحمر مسألة بسيطة. فبعض العصابات تغطي عصابات أخرى، كما تظهر عصابات توافقية (تناغمية) عند ضعف تواتر العصابة الأساسية تقريباً. وقد يكون امتصاص زمرة خاصة منزاحاً بتأثير ملامح بنيوية مختلفة - كالترافق والسحب الإلكتروني الذي تسببه زمرة مجاورة والإجهاد الزاوي وإجهاد فاندر فالس والربط الهيدروجيني - وينسب إلى زمرة مختلفة كلياً. (ومن جهة أخرى يمكن أن تدل مثل هذه الانزياحات على الملامح البنيوية التي سببتها).

الجدول 3.17 : تواتر الامتصاص تحت الأحمر المميزة.

المرجع	مجال التواتر سم ⁻¹	نوع المركب	الرابطة
الفقرة 5.17	2960-2850 1470-1350	ألكانات	C-H
الفقرة 5.17	3080-3020 (متبدلة) 1000-675	ألكينات	C-H
الفقرة 5.17	3100-3000 (متبدلة) 870-675	الحلقات العطرية	C-H
الفقرة 5.17	3300	ألكينات	C-H
الفقرة 5.17	1680-1640 (متبدلة)	ألكينات	C=C
الفقرة 5.17	2260-2100 (متبدلة)	ألكينات	C≡C
الفقرة 5.17	1600-1500 (متبدلة)	الحلقات العطرية	C=C
الفقرة 6.17	1300-1080	الكحولات والإثيرات والحموض	C-O
الفقرة 7.17		الكربوكسيلية والإسترات	
الفقرة 22.19			
الفقرة 25.20			
الفقرة 23.18	1760-1690	الألدهيدات والكيتونات والحموض	C=O
الفقرة 22.19		الكربوكسيلية والإسترات	
الفقرة 25.20			
الفقرة 6.17	3640-3610 (متبدلة)	الكحولات المونوميرية والفينولات	O-H
الفقرة 17.24		الكحولات والفينولات	
الفقرة 6.17	3600-3200 (عريضة)	ذات الربط الهيدروجيني	
الفقرة 17.24			
الفقرة 22.19	300-2500 (عريضة)	الحموض الكربوكسيلية	
الفقرة 21.23	3500-3300 (متبدلة)	الأمينات	N-H
الفقرة 21.23	1360-1180	الأمينات	C-N
الفقرة 21.23	2260-2210 (متبدلة)	النيتريلاز	C≡N
	1560-1515	مركبات النترو	-ND ₂
	1385-1345		

(أ) جميع العصابات قوية عدا ما ذكر بحانيتها تعبير «متبدلة» أو «متبدلة».



الشكل 2.17 : أطياف تحت الأحمر لـ (أ) 1-أوكتن، (ب) بروميد إيزو البروبيل، (ج) نظامي بوتيل البنزين

سنتناول في دراستنا أبسط الأهداف: وهو تعلم التعرف على بعض عصابات الامتصاص الأكثر بروزاً واكتساب قليل من الخبرة في ربط معطيات الطيف تحت الأحمر مع أنواع المعلومات الأخرى. وينبغي أن ندرك أننا سوف نأخذ من الطيف تحت الأحمر جزءاً يسيراً فقط من المعلومات المتوفرة فيه والتي يمكن أن يأخذها شخص ذو خبرة وله دراية واسعة في البنية العضوية.

ويبين الجدول 3.17 تواترات الامتصاص تحت الأحمر المميزة لمرم مختلفة. وسوف ننظر، في المقاطع التالية، بقرب أكثر، إلى أطيف تحت الأحمر للهيدروكربونات والكحولات والإيترات. كما أننا سنرى في الفصول الأخرى أطيف تحت الأحمر لطوائف أخرى من المركبات.

5.17 أطيف تحت الأحمر للهيدروكربونات **Infrared spectra of hydrocarbons**

سوف نرى، في هذه المواجهة الأولى مع أطيف تحت الأحمر، عصابات امتصاص تعزى إلى اهتزازات روابط كربون - هيدروجين وكربون - كربون: عصابات سوف تعود للظهور في جميع الأطيف التي سوف نصادفها، طالما أن المركبات يزمرها الوظيفية المختلفة، تحتوي جميع أنواعها على كربون وهيدروجين. وينبغي أن نتوقع أن تكون هذه الأطيف معقدة ومربكة، في بداية الأمر. وهدفنا هو أن نتعلم كيف نلتقط، من هذه الفوضى، تلك العصابات التي تكون أكثر تمييزاً لملامح بنيوية معينة.

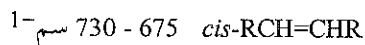
لننظر أولاً في الأنواع المختلفة من الاهتزاز ونرى كيف تتغير مواضع هذه العصابات بتغير البنية.

قد تظهر العصابات المعزاة إلى امتطاط كربون - كربون قريباً من 1500 سم⁻¹ و1600 سم⁻¹ من أجل الروابط العطرية، وعند 1650 سم⁻¹ من أجل الروابط المزدوجة (تكون منزاحة إلى قرب 1600 سم⁻¹ بسبب الترافق) وعند 2100 سم⁻¹ من أجل الروابط الثلاثية. لا تكون هذه العصابات موثوقة، في أغلب الأحيان. (قد تختفي تماماً في حالة الألكينات والألكانات المتناظرة الاستبدال لأن الاهتزازات، في هذه الحالة، لا تسبب تغيراً في عزم ثنائية القطب، الأمر الجوهري من أجل الامتصاص تحت الأحمر). وتكون العصابات الأكثر فائدة، على وجه العموم، عائدة إلى اهتزازات كربون - هيدروجين المختلفة.

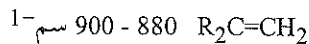
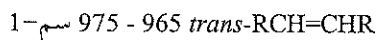
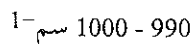
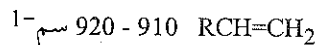
ويمكن للامتصاص العائد إلى امتطاط كربون - هيدروجين، الذي يحدث عند تواترات أعلى في نهاية الطيف، أن يميز تهجين الكربون الحامل للهيدروجين: عند 2800 - 3000 سم⁻¹ للكربون رباعي الوجوه، وعند 3000 - 3100 سم⁻¹ للكربون المثلي (ألكانات وحلقات عطرية)، وعند 3300 سم⁻¹ للكربون المثني (ألكينات).

كذلك يمكن أن يكون الامتصاص العائد إلى الأنواع المختلفة من حني كربون - هيدروجين، الذي يحدث عند تواترات أخفض مميّزاً للبنية. فزمر المتيل والميتيلين تمتص قرب 1430 - 1470 سم⁻¹؛ وثمة قمة أخرى من أجل المتيل، تكون مميزة جداً وتظهر عند 1375 سم⁻¹. كم أن «تفريق» إيزو البروبيل يكون مميّزاً؛ يعطي ثنائية من قمتين متساويتي الشدة عند 1370 سم⁻¹ و1385 سم⁻¹ (مدعومة بعصابة تظهر عند 1170 سم⁻¹). يعطي ثنائي البوتيل قمتين غير متناظرتين: 1370 سم⁻¹ (قوية) و1395 سم⁻¹ (معتدلة القوة).

يكون حني كربون - هيدروجين في الألكانات والحلقات العطرية في المستوي وخارج المستوي ويكون النوع الأخير أكثر فائدة. يعطي الحني خارج المستوي، في حالة الألكانات، عصابات قوية في المنطقة 800 - 1000 سم⁻¹. ويعتمد الموقع الدقيق لهذه العصابات على طبيعة المتبادلات وعددها وعلى الكيمياء الفراغية:



(متغيرة)



ويعطي حني C-H خارج المستوي، في حالة الحلقات العطرية، امتصاصاً في المنطقة 675 - 870 سم⁻¹ ويعتمد التواتر الدقيق على عدد المتبادلات وموضعها؛ يحدث هذا الامتصاص من أجل العديد من المركبات عند:

أحادي الاستبدال	690 - 710 سم ⁻¹	ميثا ثنائي الاستبدال	690 - 710 سم ⁻¹
	730 - 770 سم ⁻¹		750 - 810 سم ⁻¹
أورتو ثنائي الاستبدال	735 - 770 سم ⁻¹	بارا ثنائي الاستبدال	810 - 840 سم ⁻¹

والآن عن ماذا نبحث في الطيف تحت الأحمر للهيدروكربون؟ نستطيع في البداية أن نقرر بسهولة ما إذا كان المركب عطرياً أم أليفاتياً صرفاً. تبين الأطياف الموجودة في الشكل 2.17 تضاداً نموذجياً: فالامتصاص الأليفاتي هو الأقوى عند التواتر الأعلى ويكون مفقوداً دون 900 سم⁻¹؛ أما الامتصاص العطري فإنه يكون قوياً عند التواترات الأخفض (حني C-H خارج المستوي) بين 650 و 900 سم⁻¹. يضاف إلى ذلك أن الحلقة العطرية سوف تظهر امتطاطاً C-H عند 3000 - 3100 سم⁻¹؛ يوجد امتطاط كربون - كربون، في أغلب الأحيان، عند 1500 و 1600 سم⁻¹ وحني C-H في المستوي في المنطقة 1000 - 1100 سم⁻¹. ويظهر الألكن امتطاطاً عند 3000 - 3100 سم⁻¹ وحنياً C-H خارج المستوي قوياً وأكثر تمييزاً بين 800 و 1000 سم⁻¹. كما نوقش فيما سبق.

ويتميز الألكين RC ≡ CH الطرفي بعصابته الامتطاطية C-H، وهي عصابة قوية وحادة تظهر عند 3300 سم⁻¹، وبامتطاط كربون - كربون عند 2100 سم⁻¹. ومن جهة ثانية فإن الألكين الثنائي الاستبدال لا يعطي العصابة 3300 سم⁻¹. وقد تختفي العصابة 2100 سم⁻¹. أيضاً إذا كانت الزمرتان متماثلتين تماماً. وترى في أطياف الشكل 2.17 بعض هذه العصابات مشاراً إليها.

مسألة 3.17 ما هي البنية المستحسنة لهيدروكربون صيغته C₆H₁₂ يظهر امتصاصاً قوياً عند 2920 و 2840 سم⁻¹ وعند 1450 سم⁻¹؛ ولا يعطي أي قمة فوق 2920 سم⁻¹ ودون 1450 سم⁻¹ حتى قرب 1250 سم⁻¹؟
مسألة 4.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من الأطياف الموجودة في الشكل 4.17.

6.17 أطياف تحت الأحمر للكحولات Infrared spectra of alcohols

المعلم الأكثر بروزاً في طيف تحت الأحمر للكحول ذو الربط - الهيدروجيني - وهو النوع الذي نراه، على وجه العموم - يكون عصابة قوية وعريضة في المنطقة 3200 - 3600 سم⁻¹ تعزى لامتطاط O-H (انظر الشكل 3.17).

امتطاط O-H قوي وعريض

الكحولات ROH (أو الفينولات ArOH) 3200 - 3600 سم⁻¹

(يعطي الكحول المونوميري عصابة متبدلة وحادة عند 3610 - 3640 سم⁻¹).

وثمة عصابة قوية عريضة أخرى تعزى إلى امتطاط C-O وتظهر في المنطقة 1000 - 1200 سم⁻¹. ويعتمد التواتر الدقيق على طبيعة الكحول:

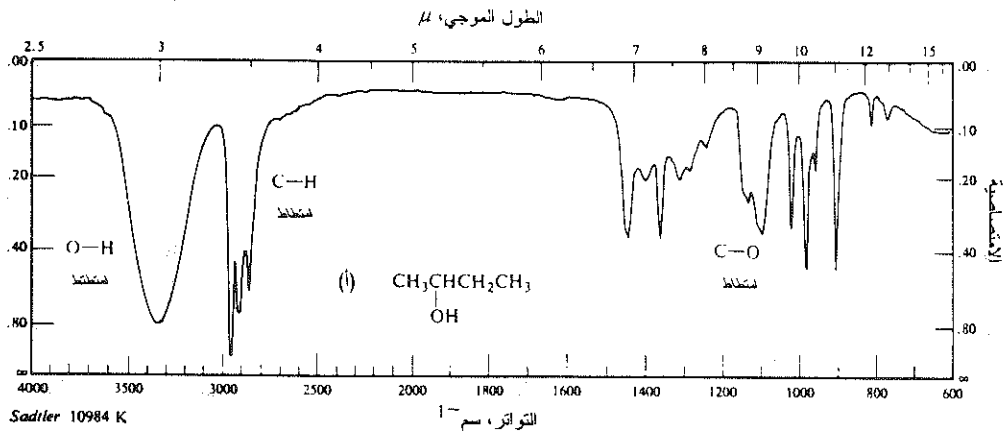
امتطاط C-O قوي وعريض

قرب 1150 سم ⁻¹	³ ROH	قرب 1050 سم ⁻¹	¹ ROH
قرب 1230 سم ⁻¹	ArOH	قرب 1100 سم ⁻¹	² ROH

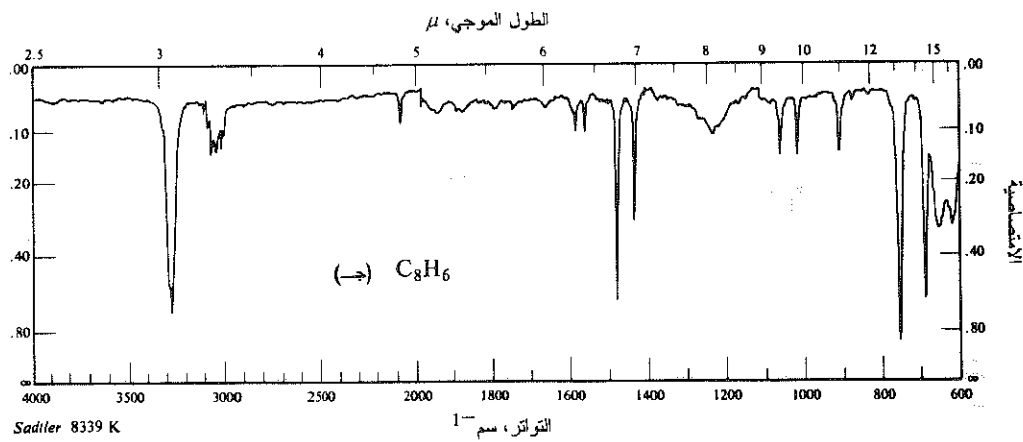
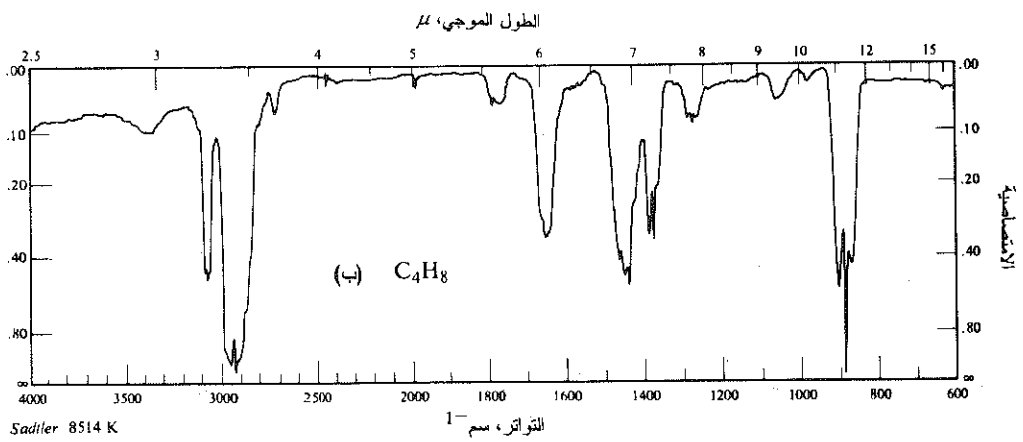
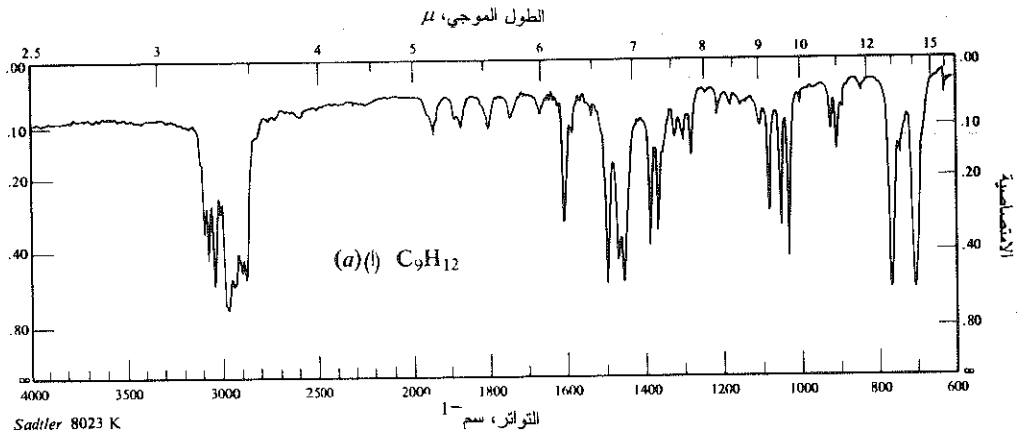
(قارن مواضع هذه العصابة في الأطياف الموجودة في الشكل 3.17).

تظهر الفينولات (ArOH) أيضاً هاتين العصابتين لكن امتطاط C-O يظهر عند تواترات أعلى قليلاً. كما تظهر الإثيرات امتطاطاً C-O لكن العصابة O-H تكون مفقودة. وتعطي الحموض الكربوكسيلية والإسترات امتطاطاً C-O لكنها تعطي أيضاً امتصاصاً مميزاً للزمرة الكربونيلية C=O. (من أجل مقارنة مركبات أكسجينية معينة انظر الجدول 3.20).

مسألة 5.17 عند درجة المركب A(C₄H₈O) يتحول إلى B(C₄H₁₀O). أعط الصيغة البنوية لـ A و B اعتماداً على طيفي تحت الأحمر لهما. (الشكل 6.17).



الشكل 3.17 : طيف تحت الأحمر لـ (أ) كحول ثانوي البوتيل و (ب) الكحول البنزيلي.



الشكل 4.17 : (أ) و (ب) و (ج) أطياف تحت الأحمر من أجل المسألة 4.17.

7.17 أطياف تحت الأحمر للإثيرات Infrared spectra of ethers

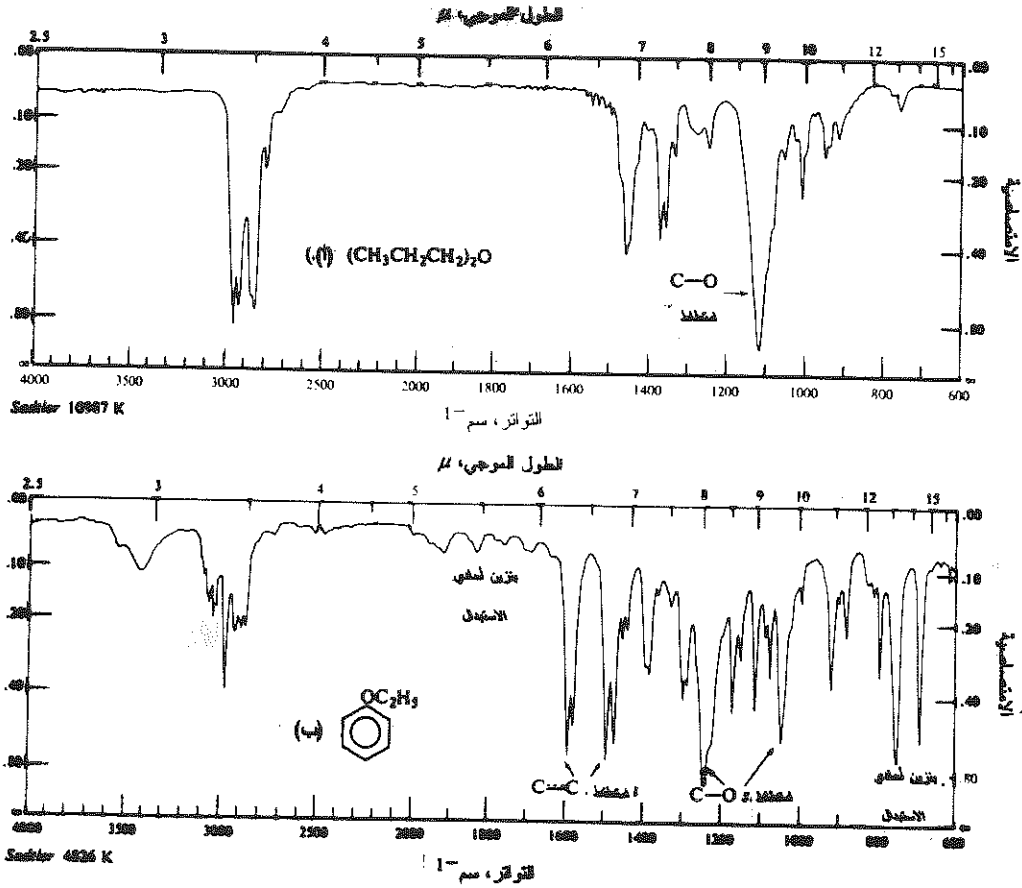
لا يظهر الطيف تحت الأحمر لإثير عصابة O-H المميزة للكحولات، طبعاً. لكن العصابة القوية العائدة إلى امتطاط C-O تبقى موجودة في المجال 1060 - 1300 سم⁻¹ وهي تعد المعلم البارز في الطيف. (انظر الشكل 5.17).

امتطاط C-O قوي وعريض

الإثيرات الألكيلية 1060 - 1150 سم⁻¹

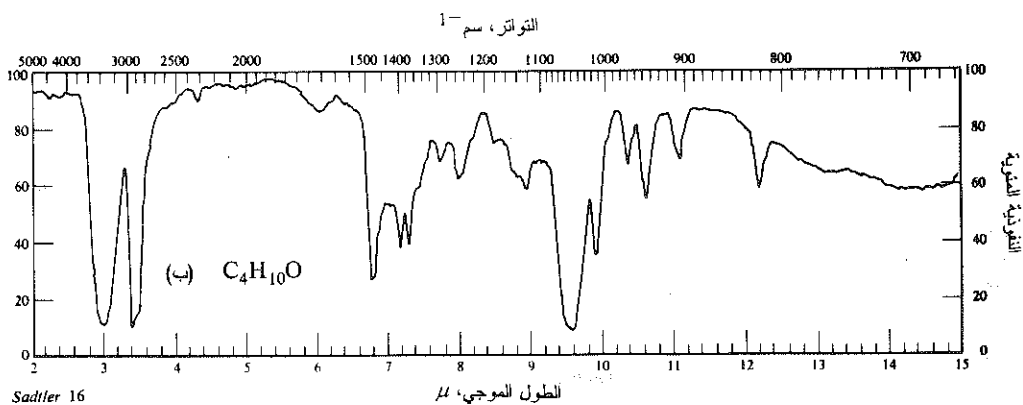
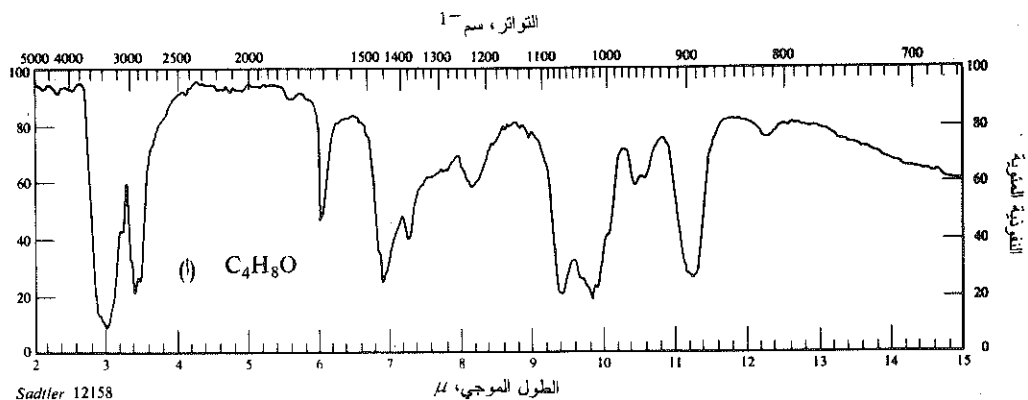
إثيرات الأريل والفينيل 1200 - 1275 سم⁻¹ (وعصابة أضعف عند 1200 - 1075 سم⁻¹).

تعطي الحموض الكربوكسيلية والإسترات امتطاطاً C-O لكن الامتصاص الكربونيلي يبقى أيضاً. (من أجل مقارنة مركبات أكسجينية معينة انظر الجدول 3.20).

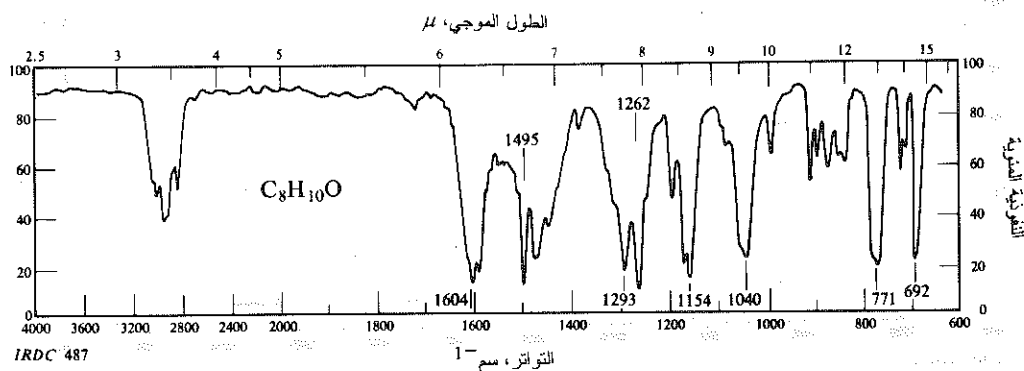


الشكل 5.17 : طيفا تحت الأحمر لـ (أ) إثير ثنائي نظامي البروبيل و(ب) إثيل فنيل الإثير.

مسألة 6.17 أعط بنية أو بنى المركب الذي طيف تحت الأحمر له مبين في الشكل 7.17.



الشكل 6.17 أطياف تحت الأحمر من أجل المسألة 5.17.



الشكل 7.17 : الطيف تحت الأحمر من أجل المسألة 6.17.

8.17 الطيف فوق البنفسجي The ultraviolet spectrum

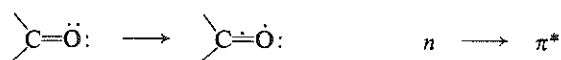
الضوء المرئي هو الضوء الذي يمتلك طولاً موجياً يمتد تقريباً بين 400 ن م و 750 ن م. (والنانو متر، ن م، يساوي 10⁻⁷ سم كما يساوي 1 ميللي ميكرون). وتقع منطقة تحت الأحمر وراء النهاية الحمراء للطيف المرئي مباشرة

(λ أكبر من 750 ن م). كما تقع منطقة فوق البنفسجي وراء النهاية البنفسجية للطيف المرئي (λ أقل من 400 ن م). تقيس مقاييس الطيف (السبكترومترات) فوق البنفسجية الشائعة الاستعمال امتصاص الضوء في منطقة المرئي وفوق البنفسجي «القريب» أي المجال 200 - 750 ن م. ويكون هذا الضوء أعلى تواتراً (وأكثر طاقة) من الضوء تحت الأحمر وعندما يمتصه جزيء يحدث تغيرات فيه، وتحتاج هذه التغيرات، بشكل طبيعي، إلى طاقة أعلى: تغيرات في الحالات الإلكترونية.

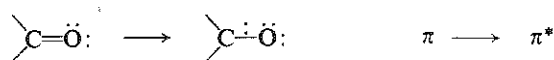
وعند انتقال الجزيء إلى السوية الإلكترونية الأعلى فإنها يمكن أن ينتقل من أي عدد من السويات الثانوية - التي تعزى للحالات الاهتزازية والدورانية المختلفة - إلى أي عدد من السويات الثانوية؛ وكتيجة لذلك تكون عصابات الامتصاص فوق البنفسجي عريضة. وعلى حين يظهر الطيف تحت الأحمر العديد من القمم الحادة فإن الطيف فوق البنفسجي النموذجي يظهر فقط بعض الهضاب العريضة. ويستطيع المرء شرح مثل هذه الطيف شرحاً ملائماً بعبارات موضع قمة الهضبة (λ_{max}) وشدة ذلك الامتصاص (ϵ_{max}) عامل الانطفاء عامل الامتصاص الجزيئي).

وعندما نقول عن جزيء أنه انتقل إلى سوية الكترونية أعلى فإننا نقصد أن الكتروناً قد انتقل من مدار إلى آخر أعلى طاقة. ويمكن أن يكون هذا الإلكترون واحداً من أي من الأنواع التي نعرفها: الكترون σ أو الكترون π أو الكترون n (الكترون غير رابطي وهو أحد الكترونات الشفع غير التشاركي). ويكون الإلكترون σ مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً ويحتاج إلى وجبة جيدة من الطاقة لتثيجه: وهي طاقة تقابل الضوء فوق البنفسجي الأقصر طولاً موجياً في منطقة - فوق البنفسجي «البعيد» - خارج مجال المطياف العادي. والتثيجات الرئيسية التي تظهر في الطيف فوق البنفسجي (القريب) هي تلك التي ترجع إلى الإلكترونات n و π المرتبطة ارتباطاً رخواً نسبياً، فبعض هذه الإلكترونات يقفز إلى الحالات المتتهيجة الأخفض - الأكثر استقراراً.

والانتقالات الإلكترونية الأكثر أهمية للكيميائي العضوي هي: (أ) $\pi \rightarrow \pi^*$ حيث ينتقل الكترون من الشفع غير التشاركي إلى مدار π غير مستقر (غير رابط) كما على سبيل المثال:



و(ب) $\pi \rightarrow \pi^*$ حيث ينتقل الكترون من المدار π المستقر (الرابط) إلى مدار π غير مستقر، كما على سبيل المثال.



يمكن أن يحدث الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ حتى في الألكينات البسيطة مثل الإيتيلين لكن الامتصاص في هذه الحالة يحدث في منطقة فوق البنفسجي البعيد. وعلى كل حال فإن ترافق الروابط الثنائية يخفض الطاقة اللازمة للانتقال ويزيح الامتصاص نحو الأطوال الموجية الأطول، حيث يمكن قياسه بشكل أكثر ملاءمة. وإذا كان ثمة روابط مزدوجة كافية في الترافق فإن الامتصاص سوف ينزاح إلى منطقة المرئي وسوف يكون المركب ملوناً.

ف β -الكاروتين، على سبيل المثال، صباغ أصفر يوجد في الجزر والأوراق الخضراء ويعد سلفاً للفيتامين A؛ وهو

يحتوي على إحدى عشر رابطة مزدوجة كربون - كربون مترافقة، ويعزى لونه إلى الامتصاص عند النهاية البنفسجية للطيء المرئي (λ_{max} 451 ن م).

كيف يحدث الترافق هذا التأثير؟ لقد رأينا سابقاً (الفقرة 19.11) أن 1،3-البوتاديين يكون، على سبيل المثال، مستقراً نتيجة لمساهمة بنى تتضمن روابط اصطلاحية. ولا يكون هذا الاستقرار، على كل حال، عظيماً - لأن مثل هذه البنى - وبنى أيونية إضافية - ليست مستقرة جداً وتساهم فقط مساهمة صغيرة في الهجين. وتساهم بنى مماثلة في الحالة المتهيجة للبوتاديين أيضاً، لكن مساهمتها، هنا، تكون أعظم كثيراً، بسبب عدم استقرار الجزئي. فالطينين يثبت الحالة المتهيجة أكثر مما يثبت الحالة الأرضية وهو بذلك ينقص الفرق بينهما.

لا يستخدم الطييء فوق البنفسجي، على عكس الطييء تحت الأحمر، لتبيان وجود الزمر الوظيفية الإفرادية، لكنه يستخدم بدلاً من ذلك لتبيان العلاقات بين الزمر الوظيفية، ولا سيما الترافق: كالترافق بين رابطتين مزدوجتين (أو ثلاثيتين) كربون - كربون أو أكثر؛ والترافق بين روابط مزدوجة كربون - كربون وكربون - أكسجين؛ والترافق بين روابط مزدوجة وحلقة عطرية؛ وحتى لتبيان وجود الحلقة العطرية نفسها. ويستطيع الطييء فوق البنفسجي أن يحدد إضافة لما سبق عدد المتبادلات المرتبطة إلى ذرات كربون الحمللة المترافقة ومواضعها.

مسألة 7.17 تمتلك المركبات C و D و E الصيغة C_5H_8 وعند الهدرجة تعطي جميعها نظامي البنتن. تبين أطيافها فوق البنفسجية القيم التالية: λ_{max} : C 176 ن م و D 211 ن م؛ E 215 ن م. (يمتلك 1-البنتن λ_{max} 178 ن م) (أ) ما هي البنية المستحبة من أجل C؟ ومن أجل D؟ ومن أجل E؟ (ب) ما نوع المعلومات التي قد تمكنك من تصميم بنيتين نوعيتين لـ D و E.

9.17 طييء الطنين النووي المغناطيسي (NMR)

The nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum

تكون نوى ذرات معينة، مثل الإلكترونات، ذات لف ذاتي. ويولد اللف الذاتي لهذه الجسيمات المشحونة - دوران الشحنة - عزماً مغناطيسياً على محور لفها الذاتي، بحيث تتصرف هذه النوى كمغناطيسات صغيرة. ويعد البروتون، وهو نواة الهيدروجين العادي 1H ، واحداً من مثل هذه النوى - وهو النواة التي سنهتم بها الاهتمام الأعظم.

والآن إذا وضع بروتون في حقل مغناطيسي خارجي فإن عزمه المغناطيسي، وفقاً للميكانيك الكوانتي، سوف يرتصف بطريقتين: باتجاه الحقل الخارجي أو عكسه.

ويكون الارتصاف باتجاه الحقل أكثر استقراراً. وينبغي امتصاص طاقة «لتنقف» المغناطيس البروتوني الصغير عالياً إلى الارتصاف الأقل استقراراً المعاكس للحقل.

ويعتمد مقدار الطاقة اللازمة لتنقف البروتون عالياً على قوة الحقل الخارجي، كما هو متوقع: فكلما كان الحقل أقوى كان الميل للبقاء باتجاهه أعظم وكان التواتر (تذكر أن $\Delta E = h\nu$) اللازم للقيام بالعمل أعلى.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

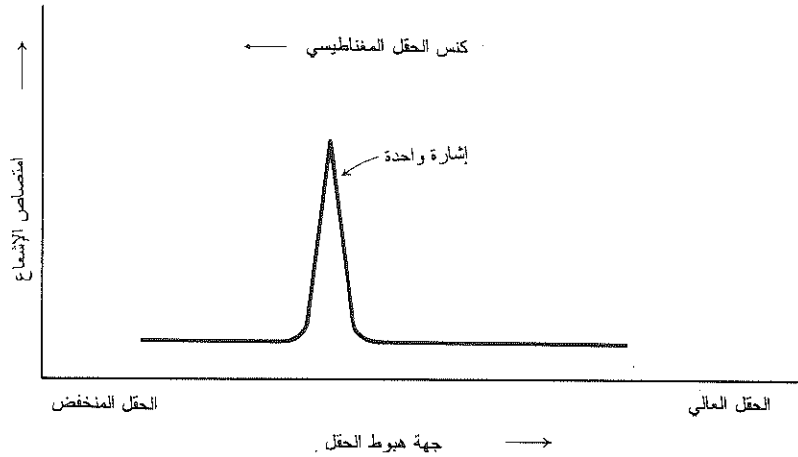
حيث: ν = التواتر بالهيرتز.

H_0 = قوة الحقل المغناطيسي بالغاوس

γ = ثابت نووي هو النسبة المغنيتروجيرية التي تساوي 26750 من أجل البروتون

ففي حقل قوته 14092 غاوس، على سبيل المثال، تقابل الطاقة اللازمة لإشعاعاً كهروضوئياً تواتره 60 ميغا هيرتز (أو 60 مليون دور في الثانية): وهو إشعاع يقع في مجال التواتر الراديوي وذو طاقة أخفض كثيراً (تواتر أخفض يقابل طول موجة أطول) حتى من طاقة الضوء تحت الأحمر.

نستطيع، من حيث المبدأ، أن نضع مادة في حقل مغناطيسي ثابت القوة ومن ثم الحصول على الطيف بالطريقة نفسها التي نحصل بها على الطيف تحت الأحمر أو الطيف فوق البنفسجي: أي إمرار إشعاع متغير التواتر باطراد عبر المادة وملاحظة التواتر الذي يحدث عنده امتصاص الإشعاع. ولكن وجد، من الناحية العملية، أن الملائم أكثر ترك تواتر الإشعاع ثابتاً وتغيير قوة الحقل المغناطيسي؛ فعند بعض قيم قوة الحقل تكون الطاقة اللازمة لنقف البروتون مكافئة لطاقة الإشعاع فيحدث الامتصاص وتلاحظ إشارة. يدعى مثل هذا الطيف بطيف الطينس النووي المغناطيسي (NMR) (الشكل 8.17).



الشكل 8.17 : طيف الـ NMR

وبما أن النواة المعنية هي البروتون، فإن الطيف يدعى في بعض الأحيان بطيف PMR (الطينس البروتوني المغناطيسي)، وذلك لتمييزه عن الأطياف المشتملة على نوى أخرى مثل ^{13}C (تدعى أطياف CMR أو $^{13}\text{CNMR}$) أو ^{19}F .

والآن إذا كان الوضع بسيطاً كما شرحناه حتى الآن فإن جميع البروتونات الموجودة في الجزيء العضوي سوف تمتص عند قوة الحقل نفسها تماماً، وسوف يكون الطيف مؤلفاً من إشارة وحيدة لا تنبؤنا إلا القليل عن بنية الجزيء، لكن التواتر الذي يمتص عنده البروتون يعتمد على الحقل المغناطيسي الذي يشعر به هذا البروتون وقوة الحقل المؤثر هذه ليست مساوية لقوة الحقل المطبق. بقوة الحقل المؤثرة في كل بروتون تعتمد على بيئة ذلك البروتون - تعتمد، من بين أشياء أخرى، على الكثافة الإلكترونية عند البروتون وعلى وجود بروتونات مجاورة أخرى. فكل بروتون - أو بدقة أكثر كل مجموعة متكافئة من البروتونات - سوف يمتلك بيئة مختلفة عن أي مجموعة أخرى من البروتونات ومن ثم فإنه سوف يحتاج إلى قوة حقل مطبق مختلفة قليلاً لإعطاء قوة الحقل المؤثرة نفسها: قوة الحقل الخاصة التي حدث عندها الامتصاص.

تمتص جميع البروتونات، عند تواتر راديوي معين، عند قوة الحقل المؤثرة نفسها، لكنها تمتص عند قوى حقل مطبق مختلفة. فقوة الحقل المطبق هذه هي التي تقاس ويرسم الامتصاص مقابلها. وتكون النتيجة طيفاً يظهر عدداً من قمم الامتصاص، تعكس مواضعها النسبية الفروق في بيئة البروتونات وتستطيع إعطاء معلومات مفصلة، لا تصدق تقريباً، حول البنية الجزيئية.

وسوف نستعرض في المقاطع التالية النواحي المختلفة لطيف NMR:

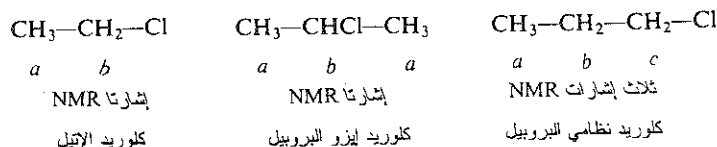
- (أ) عدد الإشارات الذي يخبرنا كم هو عدد «الأنواع» المختلفة من البروتونات الموجودة في الجزيء؛
 (ب) مواضع الإشارات التي تخبرنا شيئاً ما عن البيئة الالكترونية لكل نوع من البروتونات؛
 (ج) شدة الإشارة التي تخبرنا كم هو عدد البروتونات الموجودة من كل نوع؛
 (د) تفرق الإشارة إلى قمم عديدة التي يخبرنا عن بيئة البروتون بالنسبة للبروتونات الأخرى المجاورة.

10.17 NMR. عدد الإشارات. البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة

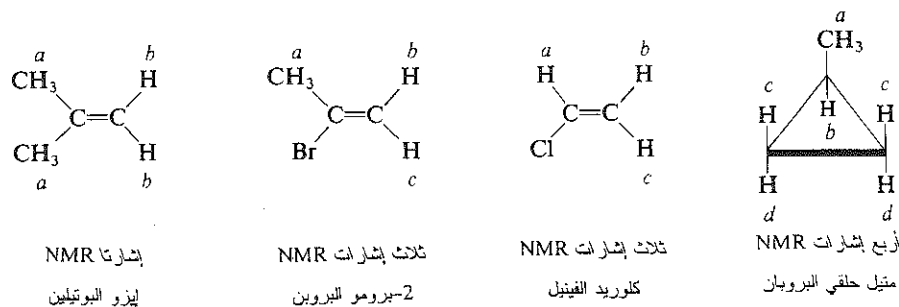
NMR. Number of signals. Equivalent and non-equivalent protons

تمتص البروتونات ذات البيئة نفسها، في جزيء معين، عند قوة الحقل (المطبق) نفسها؛ كما تمتص البروتونات ذات البيئات المختلفة عند قوى حقل (مطبق) مختلفة. ويقال لمجموعة البروتونات ذات البيئة نفسها أنها متكافئة؛ ولذلك يخبرنا عدد الإشارات في طيف NMR كم مجموعة من البروتونات المتكافئة - كم عدد «الأنواع» من البروتونات - يحوي الجزيء.

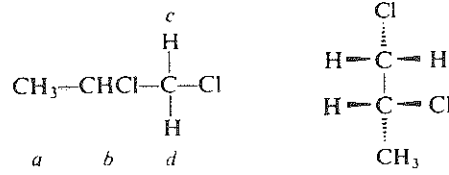
ونشير، من أجل دراستنا هنا، إلى أن البروتونات المتكافئة هي ببساطة البروتونات المتكافئة كيميائياً ونحن نمتلك فعلاً خبرة ملموسة حول هذه البروتونات. فبالنظر إل الصيغ البنوية التالية، على سبيل المثال، نلتقط بسهولة البروتونات المتكافئة المرمزة بالحرف نفسه.



وإذا أدركنا أن البروتونات كي تكون متكافئة كيميائياً ينبغي أن تكون متكافئة من الناحية الكيميائية الفراغية أيضاً، نجد أننا نستطيع تحليل الصيغة التالية بسهولة أيضاً:



يعطي 1،2-ثنائي كلورو البروبان (فعال ضوئياً أو غير فعال ضوئياً) أربع إشارات NMR ولا يلزمنا إلا عمل قليل بالمحسسات أو الصيغ الكيميائية الفراغية لنرى أن الأمر كذلك فعلاً.



أربع إشارات NMR

2،1-ثنائي كلورو البروبان

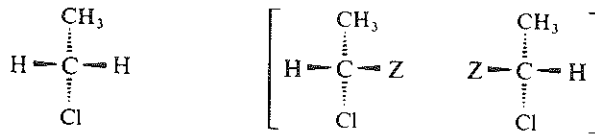
ولا تكون بيتتا البروتونين الموجودين عند C-1 متماثلتين (وليس ثمة مقدار من الدوران حول الروابط الأحادية يجعلهما كذلك)؛ فالبروتونان غير متكافئين وسوف يمتصان عند قوتي حقل مختلفتين.

لا نستطيع من الصيغة معرفة أي البروتونات تكون مختلفة البيئة ومن ثم ستعطي إشارات مختلفة. كما لا نستطيع دوماً معرفة - ولا سيما في حالة البروتونات المختلفة الكيميائية الفراغية - كم تكون هذه البيئات مختلفة؛ فقد لا تكون مختلفة اختلافاً كافياً كي تكون الإشارات منفصلة عن بعضها انفصلاً ملموساً وقد نرى إشارات أقل مما نتوقع.

والآن، كيف توصلنا إلى الاستنتاجات المذكورة في الفقرات القليلة السابقة؟ إن معظمنا - ربما من دون إدراك ذلك - يحكم بتكافؤ البروتونات باتباع أسلوب الرقم التماكبي (الفقرة 2.4). فهذا بالتأكيد أبسط طريق لفعل ذلك. نتخيل كل بروتون يستبدل تباعاً بذرة أخرى Z. فإذا كان استبدال Z بأي من البروتونين يعطي المنتج نفسه - أو منتجات متخايلة - كان البروتونان متكافئين كيميائياً في محيط لا كيرالي. ونحن نتجاهل وجود المماكبات النهائية وكما سنرى في الفقرة 16.17 أننا هذا ما سنفعله حقاً.

خذ، على سبيل المثال، كلوريد الإثيل فإن استبدال بروتون ميثيلي سوف يعطي CH_2Z-CH_2Cl ؛ كما يعطي استبدال بروتون ميثيليني $CH_3-CHZCl$. هذان المنتجان مختلفان، طبعاً، وندرك بسهولة أن البروتونات الميثيلية ليست مكافئة لبروتونات الميثيلين.

ويكون المنتج CH_2Z-CH_2Cl نفسه بغض النظر عن أي من البروتونات الميثيلية الثلاثة قد استبدل. فالبيئة (المتوسطة) للبروتونات الثلاثة متماثلة ومن ثم فإننا نتوقع إشارة NMR واحدة من أجل البروتونات الثلاثة. ويعطي استبدال أي من البروتونين الميثيلينين واحداً من زوج من المتخايلات:



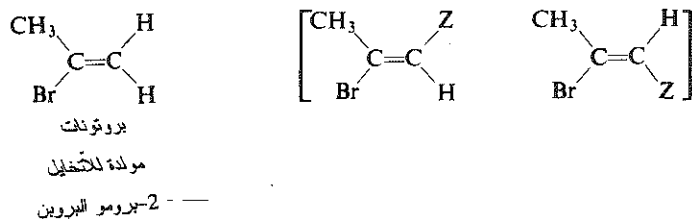
بروتونات

مولدة للتخايل

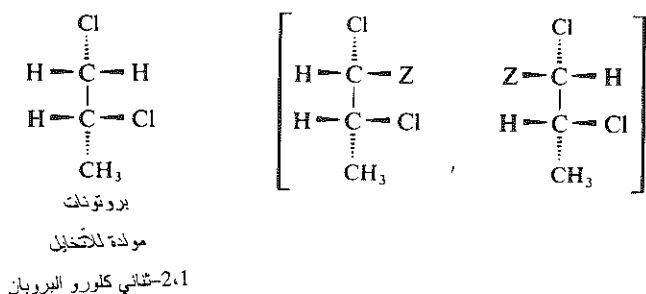
كلوريد الإثيل

يدعى مثل هذا الشفع من البروتونات بالبروتونات المولدة للتخايل enantiotopic. وتكون بيتتا هذين البروتونين خيال بعضهما في المرآة؛ وفي محيط لا كيرالي يتصرف هذان البروتونان كما لو أنهما متكافئين، نرى إشارة NMR واحدة من أجل شفع البروتونات.

وبالعودة إلى 2-برومو البروبان نرى أن استبدال أي من البروتونين الفينيلين يعطي واحداً من شفع من اللامتخايلات (المماكبات الهندسية في هذه الحالة):

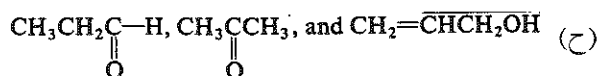
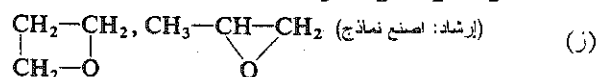
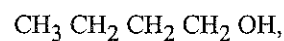
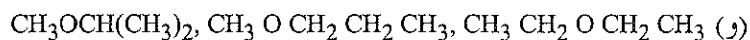
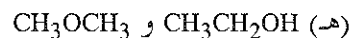
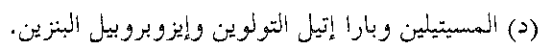
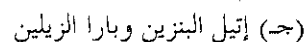
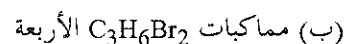
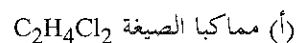


يدعى مثل هذا الشفع من البروتونات بالبروتونات المولدة للتخيل diastereotopic ولا تكون بيتنا هذين البروتونين متماثلتين ولا خيال بعضهما في المرآة؛ فهذان البروتونان غير متكافئين وتوقع إشارة NMR لكل منهما. وبصورة مشابهة يكون بروتونا 1،2-ثنائي كلورو بروبان الموجودين عند C-1 مولدان للتخيل وغير متكافئين ويعطيان إشارتي NMR منفصلتين.



سوف نعود إلى هذه المفاهيم حول اللواجن المولدة للتخيل والمولدة للتخيل في الفصل 32 ونرى أهميتها الصحيحة في فهمنا للكيمياء الفراغية. سننظر، في الفقرة 16.17، نظرة أقرب إلى التكافؤ. وتبقى الخطوط المرشدة التي أرسينا دعائمها هنا - المبنية على الدوران السريع حول الروابط الأحادية - قائمة من أجل معظم الأطياف المأخوذة تحت شروط عادية: في درجة حرارة الغرفة على وجه الخصوص.

مسألة 8.17 ارسم الصيغ البنوية لكل من المركبات التالية (دون اعتبار للتخيل) ورمز كل مجموعات البروتونات المتكافئة. كم عدد إشارات NMR التي نتوقع رؤيتها من كل منها؟



مسألة 9.17 تعطي مماكبات ثنائي متيل حلقي البروبان الثلاثة، على الترتيب، إشارتين وثلاث إشارات وأربع إشارات NMR. ارسم صيغة فراغية مماكبة من أجل كل مماكب يقابل كل عدد من الإشارات.

مسألة 10.17 ما هو عدد إشارات NMR التي تتوقعها من حلقي الهكسان؟ ولماذا؟

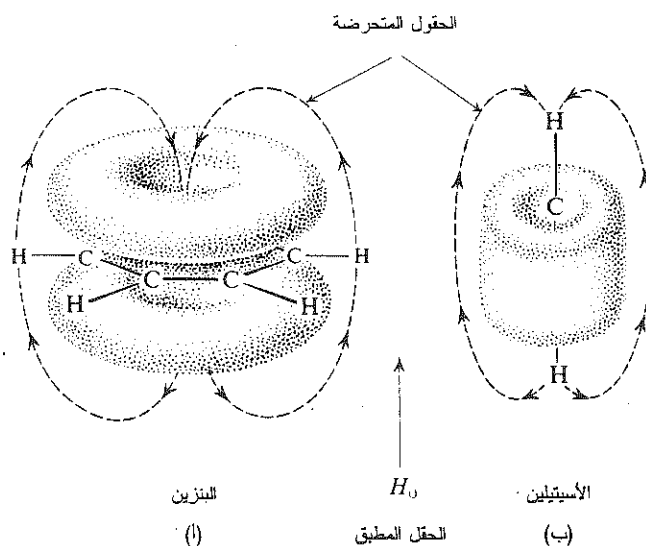
11.17 مواضع إشارات NMR. الانزياح الكيميائي

NMR. Positions of signals. Chemical shift

كما أن عدد الإشارات في طيف NMR يخبرنا عن عدد أنواع البروتونات التي يحويها الحزبيء فإن مواضع هذه الإشارات يساعدنا في معرفة أي نوع من البروتونات تكون: عطرية أم أليفاتية أولية أم ثانوية أم ثالثة؛ بنزلية أم فينيلية أم أستيلينية؛ مجاورة لهالوجين أو لذرات أو زمر أخرى. فهذه الأنواع المختلفة من البروتونات تمتلك بيئات الكترونية مختلفة، والبيئة الالكترونية هي التي تحدد تماماً أين يمتص البروتون في الطيف.

عندما يوضع جزئيء في حقل مغناطيسي - كما هو الأمر عندما يحدد المرء طيف NMR- فإن الكتروناته تجبر على الدوران وعند دورانها تولد حقولاً مغناطيسية ثانوية: حقولاً مغناطيسية متحرضة. ويولد دوران الالكترونات حول البروتون نفسه حقلاً مرتصفاً ارتصفاً معاكساً - عند البروتون - للحقل المطبق. ولذلك يتناقص الحقل الذي يشعر به البروتون ويقال أن البروتون محجوب.

كما يولد دوران الالكترونات - وعلى وجه الخصوص الالكترونات π - حول نوى قريبة حقلاً يستطيع إما أن يعاكس أو يقوي الحقل المطبق عند البروتون ويعتمد ذلك على موضع البروتون (الشكل 9.17). فإذا كان الحقل المتحرض معاكساً للحقل المطبق كان البروتون محجوباً، كما سبق. وإذا كان الحقل المتحرض مقوياً للحقل المطبق فإن الحقل الذي يشعر به البروتون يزداد، ويقال أن البروتون منزوع الحجب.



الشكل 9.17 : الحقل المتحرض (أ) يقوي الحقل المطبق عند البروتونات العطرية و(ب) يعاكس الحقل المطبق عند البروتونات الأستيلينية. فالبروتونات العطرية تكون منزوعة الحجب؛ وتكون البروتونات الأستيلينية محجوبة.

يحتاج البروتون المحجوب، مقارنة مع البروتون المجرد، إلى قوة حقل مطبق أعلى - كما يحتاج البروتون المنزوع الحجب قوة حقل مطبق أخفض - لتوفير قوة الحقل المؤثرة الخاصة التي يحدث عندها الامتصاص. فالحجب يزيد إذا الامتصاص نحو الحقل الأعلى، كما يزيد نزع الحجب الامتصاص نحو الحقل الأخفض. وتدعى مثل هذه الانزياحات في امتصاصات NMR، والناجمة عن الحجب ونزع الحجب، بالانزياحات الكيميائية chemical shifts.

كيف تقاس جهة ومقدار - قيمة - الانزياح الكيميائي الخاص وكيف يعبر عنها؟

الواحدة التي يعبر بها عن الانزياح الكيميائي، بشكل أكثر ملاءمة هي أجزاء من المليون (ppm) من الحقل المغناطيسي الكلي المطبق. وبما أن الحجب ونزع الحجب ينجم عن الحقول الثانوية المتحرضة فإن مقدار الانزياح الكيميائي سوف يكون متناسباً مع قوة الحقل المطبق - أو، ما يكافئ ذلك، متناسباً مع التواتر الراديوي المتناغم مع الحقل. فإذا عبر عن الانزياح الكيميائي كجزء من الحقل المطبق - أي إذا قسم الانزياح الملاحظ على التواتر الراديوي الخاص المستخدم - فإن الانزياح الكيميائي يمتلك عندئذ قيمة ثابتة مستقلة عن التواتر الراديوي والحقل المغناطيسي اللذين يستخدمهما مطياف الـ NMR.

والنقطة المرجعية التي تقاس الانزياحات الكيميائية بدءاً منها ليست، لأسباب عملية، إشارة البروتون المجرد بل إشارة مركب فعلي: هو عادة رباعي متيل السيلان $(CH_3)_4Si$. فبسبب الكهروسلبية المنخفضة للسيليكون يكون حجب بروتونات السيلان أعظم مما في معظم الجزئيات العضوية الأخرى؛ وكتيجة لذلك تظهر معظم إشارات NMR في الجهة نفسها من إشارة رباعي متيل السيلان: باتجاه الحقل المنخفض.

التدرج المستخدم الأكثر شيوعاً هو التدرج δ (دلتا)، حيث يتخذ موضع إشارة رباعي متيل السيلان 0.0 ppm. وتمتلك معظم الانزياحات الكيميائية قيم δ تقع بين 0 و 10 (في الحقيقة ناقص 10). وتمثل قيمة δ صغيرة انزياحاً صغيراً باتجاه الحقل المنخفض، كما تمثل قيمة δ كبيرة انزياحاً كبيراً باتجاه الحقل المنخفض.

يتخذ بعضهم تدرجاً آخر، في بعض الأحيان: التدرج τ (تاو) حيث يتخذ موضع إشارة رباعي متيل السيلان 10 ppm. وتقع معظم قيم τ بين 0 و 10. ويرتبط التدرجان ببعضهما بالعلاقة $\tau = 10 - \delta$.

تظهر إشارة NMR لبروتون معين عند قوة حقل مختلفة عن إشارة رباعي متيل السيلان. ولا يقاس هذا الفرق - الانزياح الكيميائي - بالغاوس، كما يمكن أن نتوقع، بل بوحدات التواتر المكافئ (تذكر $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$)، الذي يقسم على تواتر المطياف المستخدم. ولذلك ومن أجل مطياف يعمل عند 60 MHz أي عند $60 \times 10^6 \text{ Hz}$:

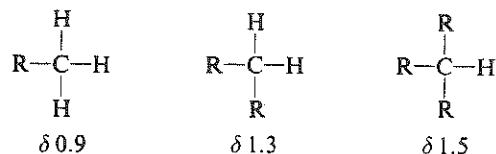
$$\frac{\text{الانزياح الملاحظ } (Hz) \times 10^6}{(Hz) \times 60 \times 10^6} = \delta$$

يتحدد الانزياح الكيميائي للبروتون، إذاً، بالبيئة الإلكترونية للبروتون، ففي جزئي معين تمتلك البروتونات ذات البيئات المختلفة - بروتونات غير متكافئة - انزياحات كيميائية مختلفة.

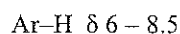
كما تمتلك البروتونات ذات البيئة المتماثلة - بروتونات متكافئة - الانزياح الكيميائي نفسه. (وكذلك تفعل البروتونات ذات البيئات المتخايلة في المرأة - البروتونات المتخايلة) وقد رأينا سابقاً ماذا يعني تكافؤ البروتونات بتعبير البنية الجزئية.

ولقد وجد، إضافة لما سبق، أن بروتوناً ذو بيئة خاصة يظهر الانزياح الكيميائي نفسه مهما كان الجزئي الذي

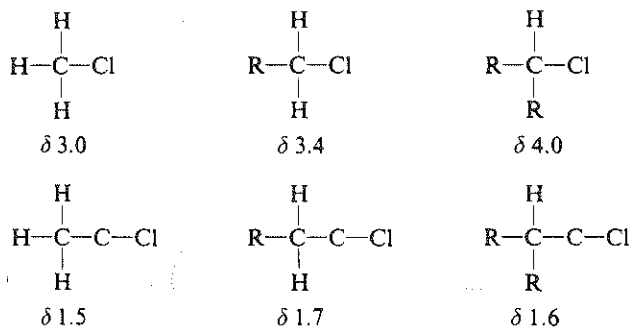
يكون جزءاً منه (انظر الجدول 4.17). خذ، على سبيل المثال أصناف الهيدروجينات المألوفة: الأولية والثانوية والثالثية. ففي غياب متبادلات أخرى قريبة يحدث الامتصاص حول القيم التالية:



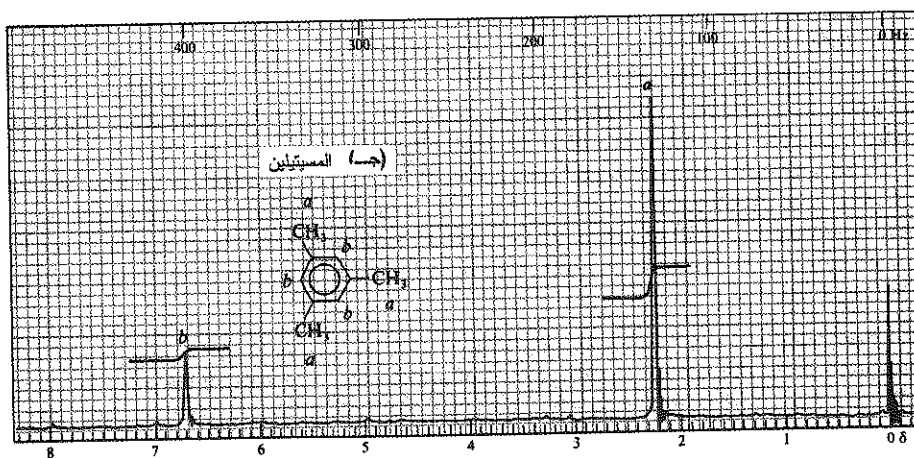
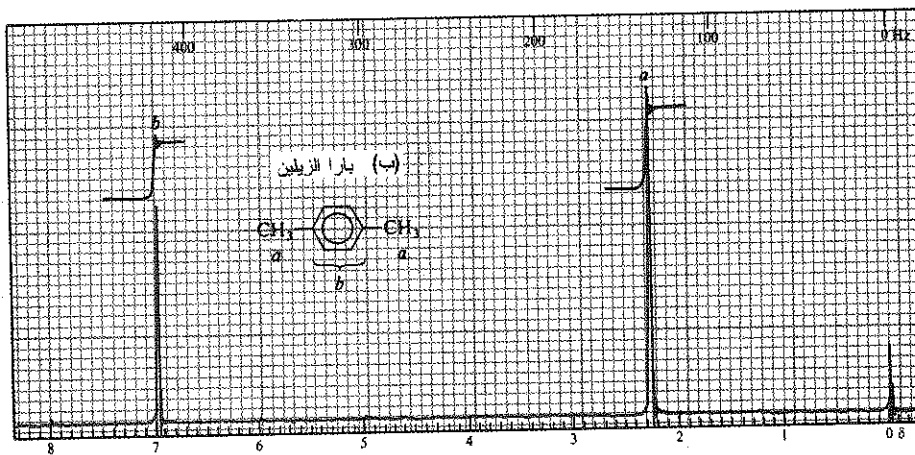
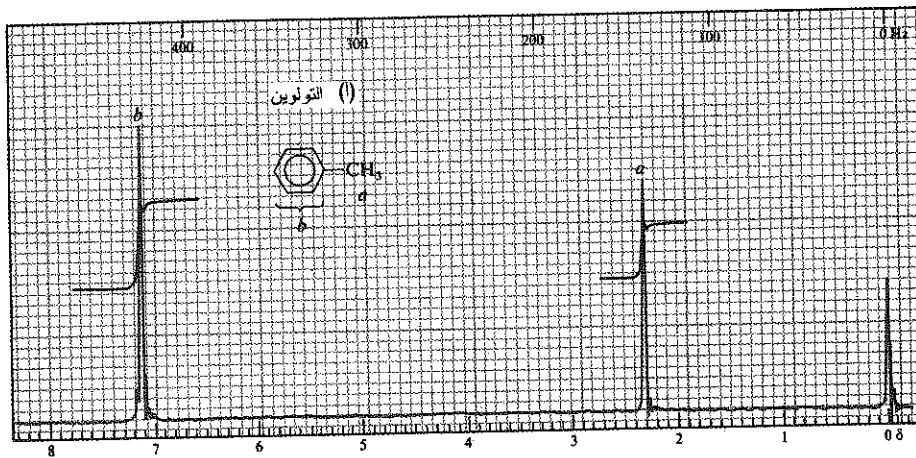
وتختلف جميع هذه البروتونات عن البروتونات العطرية التي بسبب نزع الحجب القوي الناجم عن دوران الالكترونات π (انظر الشكل 9.17) تمتص بعيداً في الحقل المنخفض:



يسبب ربط كلور إلى الكربون الحامل للبروتون انزياحاً نحو الحقل المنخفض. وإذا كان الكلور مرتبطاً إلى الكربون الأبعد مرة واحدة عن الكربون الحامل للبروتون كان ثمة انزياح نحو الحقل المنخفض ولكن أضعف كثيراً في هذه الحالة.



ويسبب اثنان من الكلور انزياحاً أعظم نحو الحقل المنخفض. كما أن الهالوجينات الأخرى تظهر تأثيراً مماثلاً. الانزياح نحو الحقل المنخفض الذي يسببه الكلور هو ما يمكن أن نوقعه من تأثيره التحريضي: فالسحب الالكتروني يخفض الكثافة الالكترونية في جوار البروتون ولذلك يسبب نزع الحجب. وكذلك يسبب الأكسجين الكهرسلي في الأغوال والإترات نزع حجب مماثل، كما نرى في الجدول 4.17. ويكون تأثير المتبادل في الانزياح الكيميائي، من غير ريب، المحصلة الصافية لعدد من العوامل؛ سنلاحظ في أغلب الأحيان انزياحات كيميائية تشير بقوة إلى أن التأثير التحريضي هو، على الأقل، واحد من العوامل الفاعلة. توضح أطياف NMR (الشكل 10.17) لألكيل البنزينات: التولوين وبارا الزيلين والمستيولين النقاط التي قد بحثناها. ففي كل طيف توجد إشارتان: واحدة تعود إلى بروتونات السلسلة الجانبية وأخرى تعزى إلى بروتونات الحلقة. (وهنا كما في بعض - وليس معظم - المركبات العطرية تمتلك البروتونات أورثو وميتا وبارا انزياحات كيميائية متماثلة تقريباً).



الشكل 10.17 : طيف NMR: الانزياح الكيميائي. (أ) التولوين، (ب) بارا الزيلين، (ج) الميسيتلين.

الجدول 4.17 : الانزياحات الكيميائية البروتونية المميزة

الانزياح الكيميائي δ , ppm	نوع البروتون	
0.2	حلقي البروبان	
0.9	أولي	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC-H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
1.3	ثانوي	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}_2\text{C-H} \end{array}$
1.5	ثالثي	$\text{R}_3\text{C-H}$
5.9 - 4.6	فينيلي	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$
3 - 2	أستيليني	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
8.5 - 6	عظري	$\text{Ar}-\text{H}$
3 - 2.2	بنزيلي	$\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$
1.7	أليلي	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$
4.5 - 4	فلوريدات	$\text{H}-\text{C}-\text{F}$
4 - 3	كلوريدات	$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$
4 - 2.5	بروميدات	$\text{H}-\text{C}-\text{Br}$
4 - 2	يوديدات	$\text{H}-\text{C}-\text{I}$
4 - 3.4	كحولات	$\text{H}-\text{C}-\text{OH}$
4 - 3.3	إثيرات	$\text{H}-\text{C}-\text{OR}$
4.1 - 3.7	إسترات	$\text{RCOO}-\text{C}-\text{H}$
2.2 - 2	إسترات	$\text{H}-\text{C}-\text{COOR}$
2.6 - 2	حموض	$\text{H}-\text{C}-\text{COOH}$
2.7 - 2	مركبات كربونيلية	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$
10 - 9	ألدهيدي	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RC}=\text{O} \end{array}$
5.5 - 1	هيدروكسيلي	$\text{RO}-\text{H}$
12 - 4	فينولي	$\text{ArO}-\text{H}$
17 - 15	إنولي	$\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$
12 - 10.5	كربوكسيلي	$\begin{array}{c} \text{RCOO}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
5 - 1	أمينو	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RN}-\text{H} \end{array}$

وتظهر بروتونات الحلقة، في كل طيف، الامتصاص المنخفض الحقل الذي قلنا أنه مميز للبروتونات العطرية. والامتصاص ليس فقط في الحقل المنخفض بل يكون عند قوة حقل متماثلة تقريباً من أجل المركبات الثلاثة: عند 87.17 و 7.05 و 6.78. (وهذه القيم ليست متماثلة تماماً طالما أن بيئات البروتونات العطرية ليست نفسها تماماً في المركبات الثلاثة).

وتكون بروتونات السلسلة الجانبية - البروتونات البنزيلية - في كل مركب من المركبات الثلاثة قريبة من الحلقة قريباً كافياً يجعلها تستشعر، قليلاً، تأثير نزع الحجب الذي تسببه البروتونات π (الشكل 9.17) ومن ثم فإنها تمتص في الحقل المنخفض بعيداً بعض الشيء عن بروتونات الألكيل الاعتيادية: عند 82.32 و 2.30 و 2.25. وتكون بيئة بروتونات السلسلة الجانبية في كل المركبات الثلاثة، متماثلة تقريباً وكذلك تكون الانزياحات الكيميائية.

ويظهر التماثل في البنية بين هذه الألكيل بنزينات الثلاثة في التماثل في أطيف NMR لها. ويوجد كذلك اختلاف رئيس في بناها - هو الاختلاف في عدد البروتونات العطرية وبروتونات السلسلة الجانبية - وكما سنرى في الفقرة التالية

يكون هذا ظاهراً في الاختلاف الرئيس في أطيف NMR لها.

الانزياح الكيميائي شيء صميمي في طيف NMR، إذ أنه، بسبب انفصال قمم الامتصاص التي تعزى إلى البروتونات المختلفة الموجودة في الجزيء، يوحى بجمع الملامح الأخرى للطيف. ولكن لا تمتلك القيم العددية للانزياحات الكيميائية، على الرغم من أهميتها، الأهمية المهيمنة التي تمتلكها تواترات الامتصاص في الطيف تحت الأحمر. وفي دراستنا لـ NMR سوف نتبعد كثيراً عن الرتبة التي ترافق محاولات المبتدئين عند تحديد عصابات الامتصاص تحت الأحمر بدقة؛ وفي الوقت نفسه ثمة مجموعة أكبر من المفاهيم التي علينا أن تعلمها - وقد نجد هذه المفاهيم، بمستوانا الحالي، أكثر إقناعاً وعقلانية وأكثر إثارة.

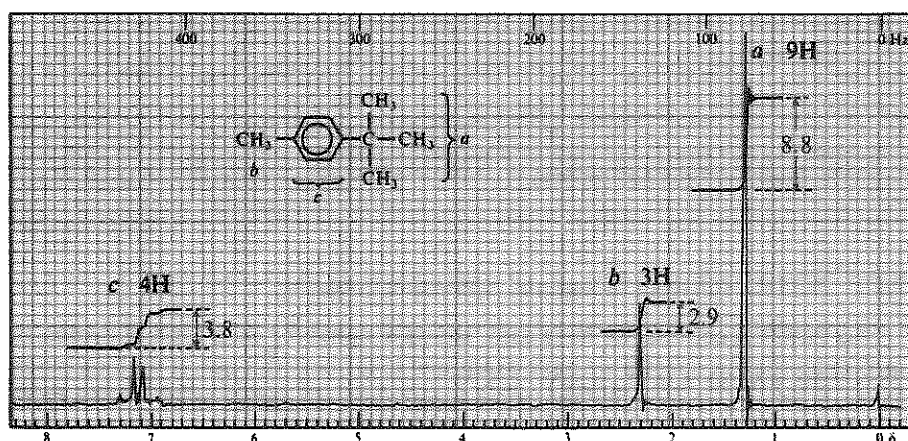
12.17 NMR. مساحة القمة والإحصاء البروتوني

دعونا ننظر ثانية إلى أطيف NMR (الشكل 10.17) للتولوين وبارا الزيلين والمسيثيلين ونركز انتباهنا، هذه المرة،

ليس على مواضع الإشارات، بل على الشدات النسبية لهذه الإشارات، كما هو مبين من حجم قمم الامتصاص. نرى، من النظرة الأولية إلى ارتفاع القمم، أن القمة في الحقل العالي من أجل بروتونات السلسلة الجانبية تكون أصغر من القمة في الحقل المنخفض من أجل البروتونات العطرية وذلك في حالة التولوين، وتكون أكبر قليلاً في حالة بارا الزيلين وأكبر بشكل ملحوظ في حالة المسيثيلين. وتبين، المقارنة الأكثر دقة، اعتماداً على المساحات الموجودة تحت القمم، أن القمم من أجل بروتونات السلسلة الجانبية والعطرية تمتلك قياسات وفق النسب: 5:3 من أجل التولوين؛ و 2:3 (أو 4:6) من أجل بارا الزيلين؛ و 1:3 (أو 3:9) من أجل المسيثيلين.

يوضح هذا الأمر صفة عامة في كل أطيف NMR: تكون المساحة الواقعة تحت إشارة NMR متناسبة طردياً مع عدد البروتونات التي تعطي هذه الإشارة.

ليس مستغرباً أن يكون الأمر كذلك. فامتصاص كل كواتوم من الطاقة يعزى تماماً إلى الشيء نفسه: نقف البروتون عالياً في الحقل المغناطيسي المؤثر نفسه. وكلما كان نقف البروتونات أكثر كانت الطاقة الممتصة أكبر وكانت المساحة الموجودة تحت قمة الامتصاص أكبر.



الشكل 11.17 : طيف NMR لـ بارا ثالثي بوتيل التولوين. الإحصاء البروتوني

تكون نسبة ارتفاع الدرجات c:b:a كما يلي:

$$3.9:3.0:9.0 \approx 1.3:1.0:3.0 \approx 3.8:2.9:8.8$$

بشكل آخر، بما أن الصيغة الجزيئية $C_{11}H_{16}$ معروفة يكون:

$$1.03H = \frac{16H}{15.5 \text{ واحدة}}$$

$$3.9 = 3.8 \times 1.03 = c$$

$$3.0 = 2.9 \times 1.03 = b$$

$$9.1 = 8.8 \times 1.03 = a$$

نجد، بأي من الطريقتين: a، 9H؛ b، 3H؛ c، 4H.

تقع الـ 4H (δ7.1) في المجال العطري وتشير إلى بنزين ثنائي الاستبدال - C_6H_4 .. وتمتلك الـ 3H (δ2.28) انزياحاً متوقعاً من أجل البروتونات البنزيلية وتشير إلى $-CH_3-C_6H_4$. ويبقى C_4H_9 ، التي، ينبغي أن تكون، من منظور 9H (δ1.28)، $-C(CH_3)_3$: وبما أن هذه البروتونات أبعد مرة واحدة عن الحلقة، فإن انزياحها يكون الانزياح الطبيعي من أجل الزمرة الألكيلية. فالمركب هو إذاً ثنائي بوتيل التولوين (وهو حقيقة الماكب بارا، كما هو مبين من نموذج الامتصاص للبروتونات العطرية).

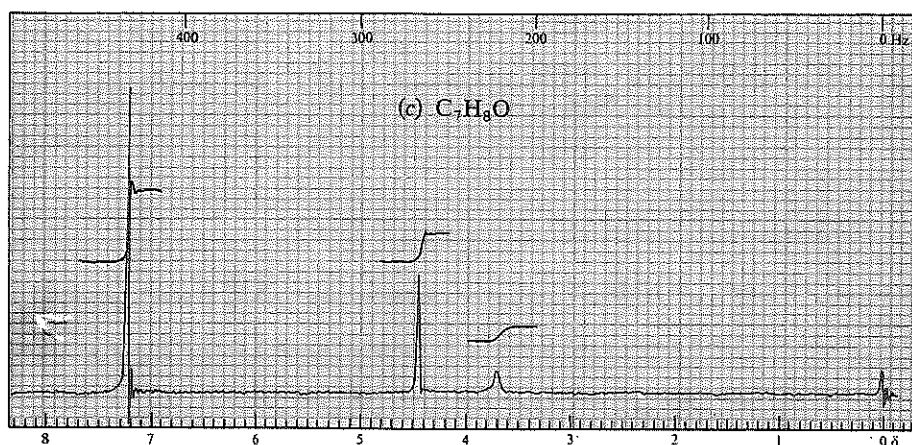
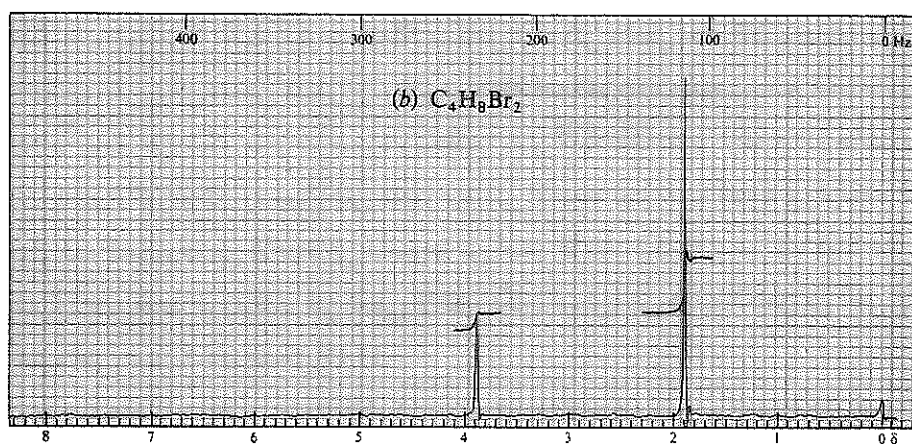
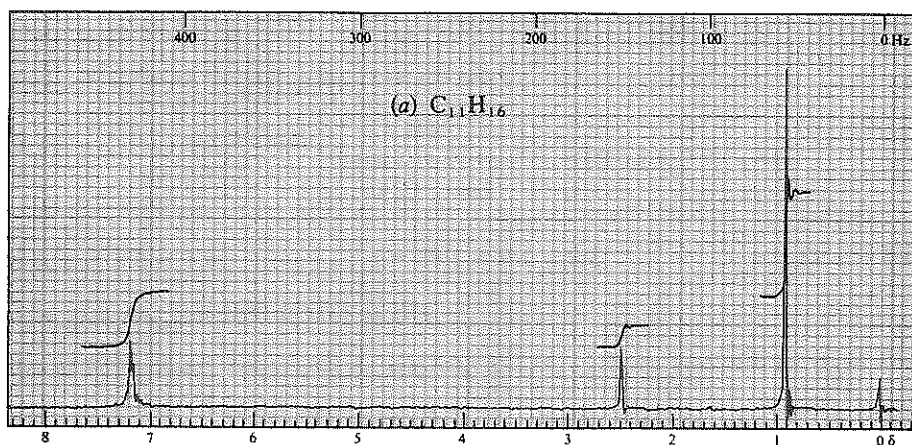
تقاس المساحات الموجودة تحت إشارات NMR بمكامل الكتروني وتعطى هذه المساحات، في أغلب الأحيان، على صحيفة الطيف على شكل منحني متدرج؛ وتكون ارتفاعات الدرجات متناسبة مع مساحات القمم. وتكون صحيفة NMR مرسومة على شكل محرات صغيرة ونستطيع، بصورة ملائمة، تقدير ارتفاع الدرجات، ببساطة، بصورة ملائمة، وذلك بإحصاء المربعات. ونحصل على مجموعة من الأعداد لها نسبة أعداد بروتونات الأنواع المختلفة نفسها. ونحول هذه المجموعة من الأعداد إلى مجموعة من أصغر الأعداد الكاملة تماماً كما فعلنا عند حساب الصيغ التجريبية (الفقرة 29.2). فعدد البروتونات التي تعطي الإشارة يكون مساوياً إلى العدد الكامل من أجل الإشارة - أو بعض مضاعفاته. انظر، على سبيل المثال الشكل 11.17.

نأخذ أي طرق مختصرة نستطيع أخذها، فإذا كنا نعرف الصيغة الجزيئية ومن ثم العدد الكلي من البروتونات فإننا نستطيع، من مجموع ارتفاعات الدرجات، حساب عدد المربعات لكل بروتون. وإذا كنا نعتقد بوجود صفة بنوية معينة تعطي إشارة متميزة - بروتون ألدهيدي ($-CHO$) أو كربوكسيلي ($-COOH$)، على سبيل المثال، يعطي قمة بعيداً في الحقل المنخفض - فإننا نستطيع استخدام ارتفاع هذه الدرجة كنقطة بداية.

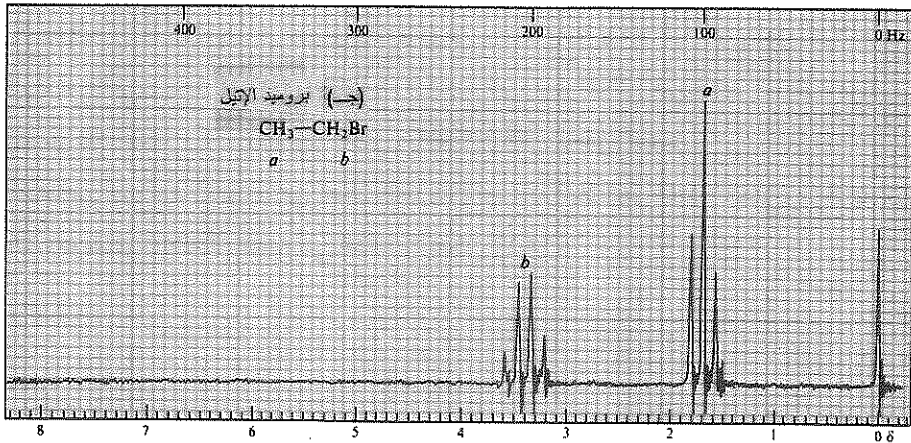
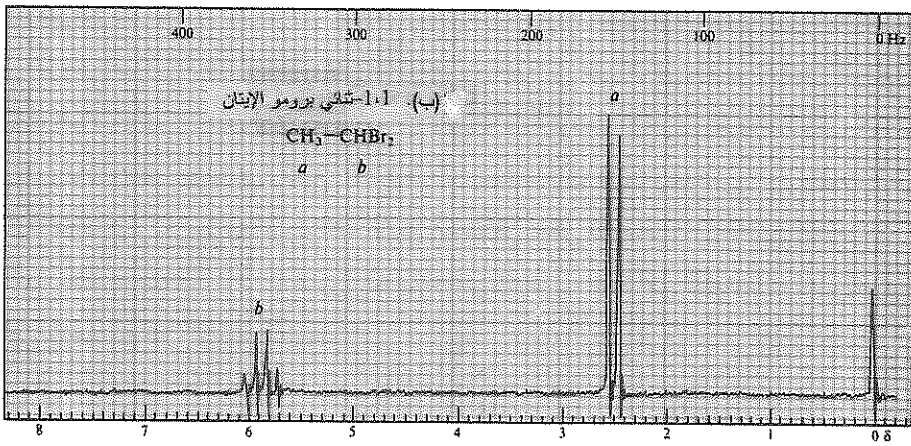
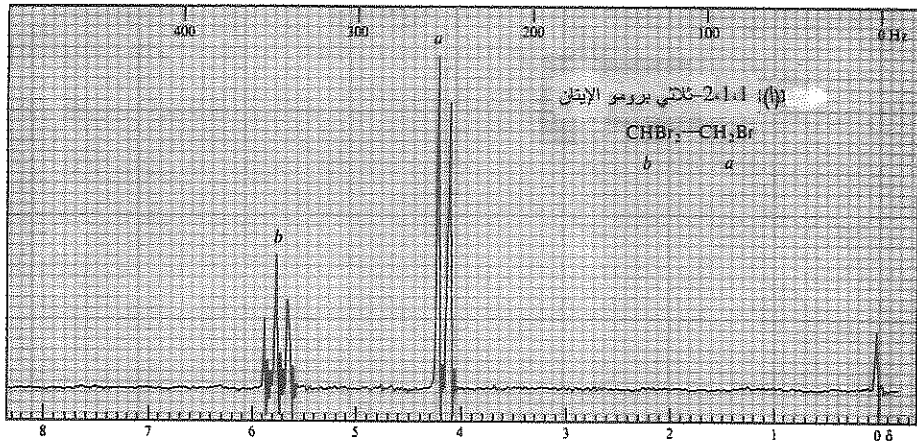
يعطينا حل المسألتين التاليتين بعض الرأي عن المساعدة الضخمة التي يقدمها «الإحصاء البروتوني» بـ NMR في تصميم بنية مركب.

مسألة 11.17 عد إلى المسألة 8.17، حيث استنتجت عدد إشارات NMR التي تعطيها مركبات عديدة. اذكر، حيث تستطيع، مواضع الإشارات (حسب تسلسلها عندما يذهب المرء باتجاه الحقل المنخفض) وقيم δ التقريبية المتوقعة من أجل كل منها. اذكر من أجل كل إشارة عدد البروتونات التي تنبثق عنها هذه الإشارة.

المسألة 12.17 أعط بنية أو بني تتلاءم مع الأطياف NMR المبينة في الشكل 12.17.



الشكل 12.17 : طيف NMR من أجل المسألة 12.17.

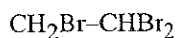


الشكل 13.17 : طيف NMR: تفرق الإشارات. (أ) 2،1،1-ثلاثي برومو الإيثان، (ب) 1،1-ثنائي برومو الإيثان، (ج) بروميد الإيثيل.

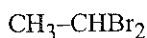
13.17 NMR. تفرق الإشارات. التزاوج السبين - السبيني

NMR. Splitting of signals. Spin – spin coupling

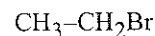
يظهر طيف NMR، كما قلنا، إشارة من أجل كل نوع من البروتونات الموجودة في الجزيء: والأطياف القليلة التي تفحصناها حتى الآن تمتلك هذا الشيء. وإذا نظرنا إلى أبعد من ذلك نرى مباشرة أن معظم الأطياف تكون - أو تظهر - أكثر تعقيداً من ذلك. ويظهر الشكل 13.17، على سبيل المثال، أطياف NMR لثلاثة مركبات هي:



2،1،1-ثلاثي برومو الإيثان



1،1-ثنائي برومو الإيثان



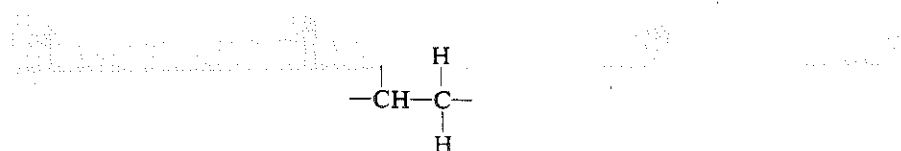
بروميد الإيثيل

يحتوي كل من هذه المركبات الثلاثة على نوعين من البروتونات؛ لكن بدلاً من قمتين تظهر أطياف هذه المركبات خمس وست وسبع قمم على الترتيب.

ماذا يعني هذا التعقيد في القمم؟ وكيف ينشأ، وماذا يخبرنا عن بنية الجزيء؟

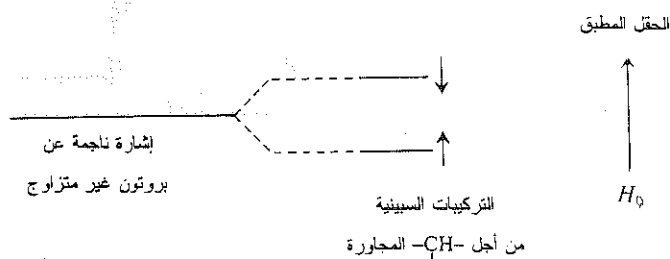
والجواب هو أننا نلاحظ تفرق إشارات NMR الناجم عن التزاوج السبين - السبيني. فالإشارة التي نتوقعها من كل مجموعة من البروتونات المتكافئة لا تظهر على شكل قمة واحدة بل على شكل مجموعة من القمم. ويعكس التفرق بيئة البروتونات الماصة؛ ليس بالنسبة للالكترونات بل بالنسبة للبروتونات الأخرى القريبة. فلأمر كما لو أننا يمكننا أن نجلس على البروتون وننظر حولنا في جميع الاتجاهات: نستطيع أن نرى ونحصي البروتونات المرتبطة إلى ذرات الكربون التالية لذرة كربوننا. ونرى البروتونات الأبعد أيضاً، في بعض الأحيان.

دعونا نأخذ حالة ذرات الكربون المجاورة الحاملة، على الترتيب، شغراً من البروتونات الثانوية وبرتوتوناً ثالثياً ونهتم أولاً بامتصاص واحد من البروتونات الثانوية:



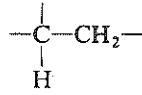
فالحقل المغناطيسي الذي يشعر به البروتون الثانوي في لحظة معينة يزداد قليلاً أو ينقص قليلاً حسب اللف الذاتي (السبين) للبروتون الثالثي المجاور: يزداد إذا حدث وكان البروتون الثالثي في تلك اللحظة مرتصفاً باتجاه الحقل المطبق؛ أو ينقص إذا حدث وكان البروتون الثالثي مرتصفاً بعكس الحقل المطبق.

ويكون امتصاص البروتون الثانوي، في نصف الجزيئات منزاحاً قليلاً نحو الحقل العالي. وتكون الإشارة متفرقة إلى إشارتين: ثنائية (دوبليت doublet) متساويتي الشدة (الشكل 14.17).

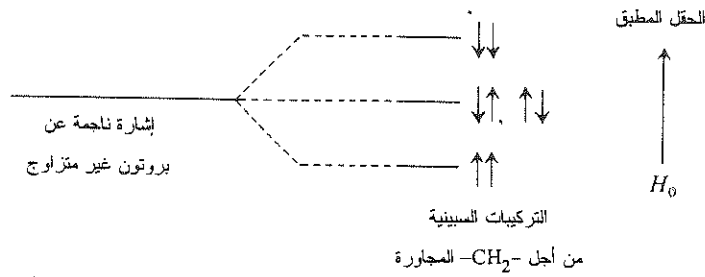


الشكل 14.17 : التزاوج السبين - السبيني، يعطي التزاوج مع بروتون واحد ثنائية 1:1.

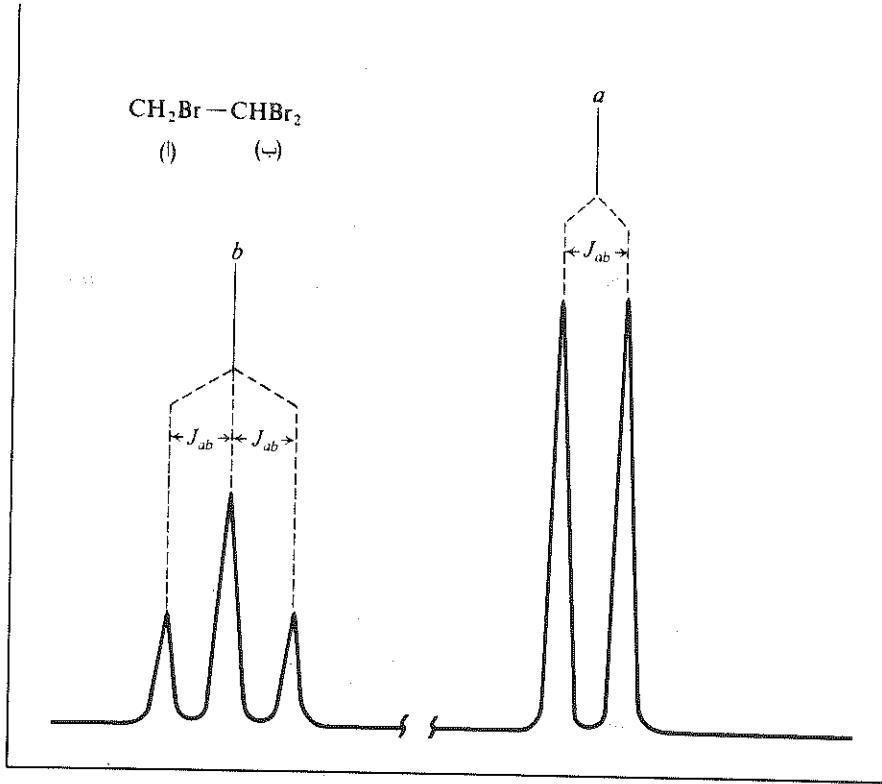
ماذا يمكن أن نقول، الآن، عن امتصاص البروتون الثالثي؟



إنه يتأثر، بدوره، بسين البروتونين الثانويين المجاورين. ويوجد، الآن، بروتونان ينبغي أخذ ارتصافهما في الحقل المطبق بالحسيان. ثمة أربع تركيبات متساوية الاحتمالية للرفص السبيني من أجل هذين البروتونين اثنتان منهما متكافئتان. ولذلك يشعر البروتون الثالثي، في أية لحظة، بواحد من ثلاثة حقول وتفرق إشارته إلى ثلاث قمم متساوية التباعد: ثلاثية (تربيليت triplet) ذات شدة قمم نسبية 1:2:1 تعكس مجموع الاحتمالية (المزدوجة) للرفص السبيني (الشكل 15.17).



الشكل 15.17 : التزاوج السبين - السبيني. يعطي التزاوج مع بروتونين ثلاثية (تربيليت) 1:2:1

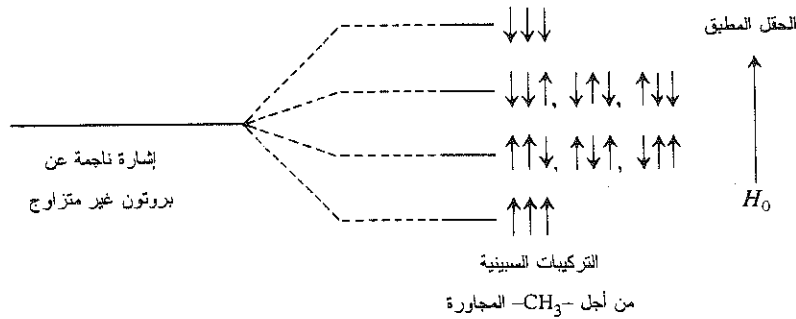


الشكل 16.17 : التفرق السبين - السبيني. تتفرق الإشارة (أ) إلى ثنائية بسبب التزاوج مع بروتون واحد؛ وتتفرق الإشارة (ب) إلى ثلاثية بسبب التزاوج مع بروتونين. ويكون التباعد واحداً في كلتا المجموعتين (J_{ab}).

يبين الشكل 16.17 طيف NMR مرسوماً على نحو مثالي ويعزى إلى المجموعة $-\text{CH}-\text{CH}_2-$. ونرى في هذا الطيف ثنائية 1:1 (تعود إلى $-\text{CH}_2-$) وثلاثية 1:2:1 (تعود إلى $-\text{CH}-$). وتكون المساحة الكلية (لكلا القمتين) الموجودة تحت الثنائية أكبر مرتين من المساحة الكلية (لجميع القمم الثلاثة) للثلاثية لأن الثنائية تنجم عن امتصاص عدد من البروتونات أكبر مرتين من عدد بروتونات الثلاثية.

يبين لنا قليل من القياس أن انفصال القمم (ثابت التزاوج J ، الفقرة 14.17) في الثنائية يكون مماثلاً تماماً لانفصال القمم في الثلاثية. (يكون التزاوج السبين - السبيني شأناً متبادلاً، فتأثير البروتونين الثانويين في البروتون الثالثي ينبغي أن يكون متماثلاً تماماً مع تأثير البروتون الثالثي في البروتونين الثانويين). وحتى لو ظهرت هاتان القمتان في طيف معقد يشتمل على العديد من قمم الامتصاص، فإن انفصال القمم المتماثل سوف يخبرنا بأن هاتين الثنائيتين والثلاثية متعلقتان ببعضهما البعض: أي أن البروتونين اللذين يعطيان الثنائية والبروتون الذي يعطي الثلاثية تكون متزاوجة، ومن ثم فإنها تكون مرتبطة إلى ذرات كربون متجاورة.

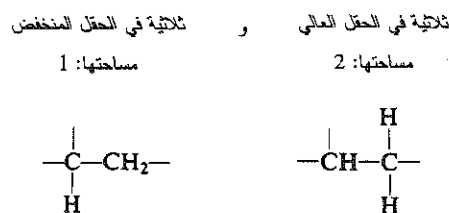
لقد رأينا سابقاً أن إشارة NMR تكون متفرقة إلى ثنائية بتأثير بروتون قريب واحد وإلى ثلاثية بتأثير بروتونين (متكافئين) قريبين. فما هو التفريق الذي نتوقع حدوثه بتأثير أكثر من بروتونين؟ نرى في الشكل 17.17 أن ثلاثة بروتونات متكافئة تفرق الإشارة إلى أربع قمم - رباعية (كوارتيت quartet) - ذات شدات من النمط 1:3:3:1. ويمكن، على وجه العموم، رؤية أن مجموعة من n بروتون متكافئ سوف تفرق إشارة NMR إلى $n+1$ قمة.



الشكل 17.17 : التزاوج السبين - السبيني، يعطي التزاوج مع ثلاثة بروتونات رباعية 1:3:3:1.

إذا عدنا مرة ثانية إلى الشكل 13.17 فإننا لم نعد نرى هذه الأطياف مشوشة. فلا نرى فيها الآن مجرد خمس أو ست أو سبع قمم، بل بدلاً من ذلك ندرك وجود ثنائية وثلاثية، أو ثنائية ورباعية، أو ثلاثية ورباعية. وتميز كل واحدة من هذه المتعددات من التباعدات الموجوة فيها ومن نمط شداتها المتناظر (1:1 أو 1:2:1 أو 1:3:3:1). فكل طيف يبين امتصاصاً يعزى إلى نوعين من البروتونات؛ لكنه يظهر بوضوح أمراً عظيماً أكثر من ذلك.

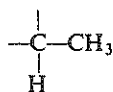
إذا ذكرنا أن مساحة القمة تعكس عدد البروتونات الماصة وأن تعددية التفريق تعكس عدد البروتونات المجاورة فإننا نجد في كل طيف ما نتوقعه تماماً. ففي طيف $\text{CHBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ نرى:



ونرى في طيف $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$

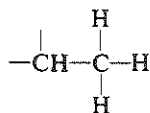
رباعية في الحقل المنخفض

مساحتها: 1



ثلاثية في الحقل العالي

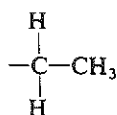
مساحتها: 3



ونرى في طيف $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$

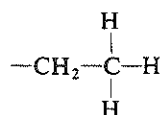
رباعية في الحقل المنخفض

مساحتها: 2

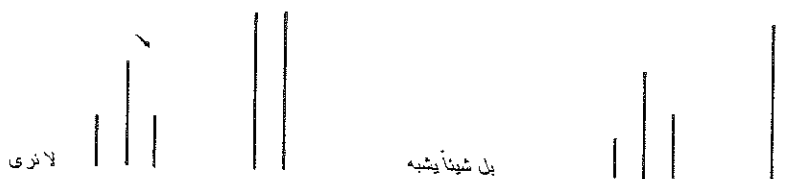


ثلاثية في الحقل العالي

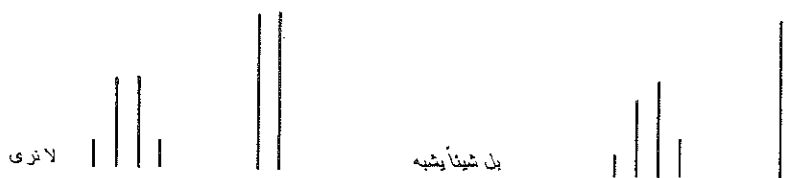
مساحتها: 3



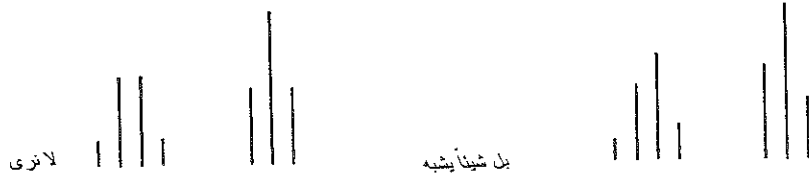
ونرى الانزياحات الكيميائية التي تكون متلائمة مع تأثير نزع الحجب الذي تسببه الهالوجينات: ففي كل طيف، تمتص البروتونات الموجودة عند الكربون الحامل لعدد أكبر من الهالوجينات، أبعد في الحقل المنخفض (δ أكبر). كما نرى، في كل طيف، أن التباعد بين القمم ضمن كل متعددة هو نفسه ضمن المتعددة الأخرى، وحتى في الطيف الذي يشتمل على العديد من القمم الأخرى نستطيع أن نلتقط هاتين المتعدتين باعتبارهما متزوجتين. وأخيراً، نرى صفة لم نناقشها بعد: فالمتعددات المختلفة لا تظهر التناظر التام الذي نسبناه إليها. ففي الطيف (أ)



وفي الطيف (ب)



وفي الطيف (ج)



وتكون القمم الداخلية، في كل حالة - القمم الأقرب إلى بعضها، في المتعددتين المتزوجتين - أكبر من القمم الخارجية.

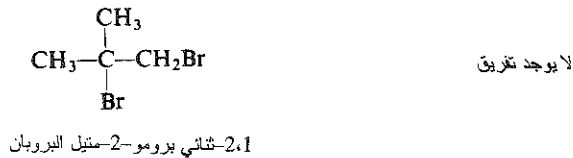
لا يتوقع أن تكون المتعددات تامة التناظر إلا عندما يكون انفصال هذه المتعددات فيما بينها أكبر كثيراً نسبة إلى الانفصال ضمن المتعددات - ويحدث ذلك عندما يكون الانزياح الكيميائي أكبر كثيراً من ثابت التزواج (الفقرة 14.17). والأنماط التي شاهدنا هنا هي الأنماط الشائعة المشاهدة كثيراً وهي مفيدة في استعراض المتعددات: نعرف في أية جهة - نحو الحقل العالي أم نحو الحقل المنخفض - نبحث عن المتعددة الثانية.

لم نجب بعد عن سؤال أساسي جداً: ما هي البروتونات الموجودة في الجزيء التي تستطيع التزواج؟ يمكن أن نلاحظ التفرق السبين - السبيني فقط بين البروتونات غير المتكافئة المتجاورة. ونقصد بالبروتونات غير المتكافئة تلك البروتونات التي تمتلك انزياحات كيميائية مختلفة وقد ناقشنا هذا الأمر سابقاً (الفقرة 11.17). كما نقصد بالبروتونات عند الذرات الكربونية المتجاورة، كما في الأمثلة التي نظرنا إليها منذ قليل (الشكل 13.17)؛ وفي بعض الأحيان، يمكن أن تتزواج البروتونات الأبعد عن بعضها ولا سيما إذا تداخلت الروابط π . (إذا كانت البروتونات عند الكربون نفسه غير متكافئة - كما هي عليه الحال في بعض الأحيان - فإنها يمكن أن تتزواج).

ولا نلاحظ تفريقاً يعزى إلى التزواج بين البروتونات التي تولف الزمرة CH_3 - نفسها. كذلك لا نلاحظ تفرقاً يرجع إلى التزواج بين البروتونات الموجودة عند C-1 و C-2 في 1،2-ثنائي كلورو الإيثان على الرغم من أنها موجودة عند كربونين مختلفين فهي متكافئة أيضاً.

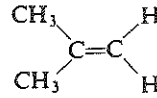


وكذلك لا نلاحظ تفريقاً في طيف 1،2-ثنائي برومو-2-مethyl البروبان، بين بروتونات المثل الستة الموجودة من



جهة و بروتونات CH_2 - الموجودة من جهة أخرى فهذه البروتونات غير متكافئة وتعطي إشارتي NMR مختلفتين، لكن هذه البروتونات غير موجودة عند ذرات كربونية متجاورة ولا تؤثر سبيناتها في بعضها بعضاً (تأثيراً ملموساً). ويشتمل

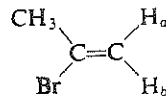
طيف NMR على إشارتين نسبة مساحة القمم فيها 1:3 (أو 2:6). كما أننا لا نلاحظ تفريقاً للسبب نفسه، يعود إلى التراجع بين الحلقة والسلسلة الجانبية في بنزينات الألكيل (الشكل 10.17).
لا نشاهد تفريقاً بين البروتونين الفينيليين الموجودين في إيزو البوتيلين لأنهما متكافئين.



لا يوجد تفریق

إيزو البوتيلين

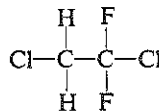
ويمكن من جهة ثانية أن نرى تفريقاً بين البروتونين الفينيليين الموجودين عند الكربون نفسه إذا كانا، كما في 2-برومو البروبين، غير متكافئين.



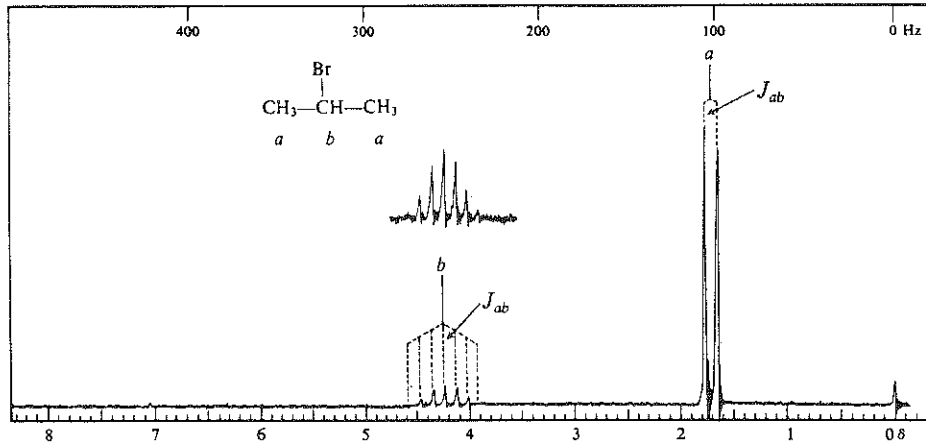
2-برومو البروبين

تمتلك نوى الفلور (^{19}F) خواصاً مغناطيسية من النوع نفسه الذي يمتلكه البروتون. ويعطي الفلور أطياف NMR لكنها تكون عند تواتر - أو تركيبة قوة حقل - مختلف تماماً عن تواتر البروتون. وتستطيع نوى الفلور أن تتزاحج ليس فقط مع بعضها بعضاً بل مع البروتونات أيضاً.

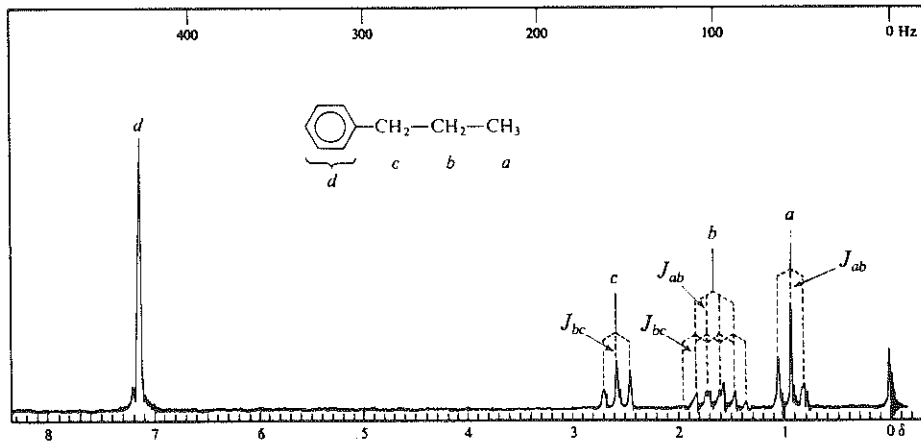
ولا يظهر امتصاص الفلور في طيف NMR البروتوني - فهو بعيد عن ذلك المجال - ولكن التفریق الذي يسببه الفلور في إشارات البروتون يمكن أن يرى. فإشارة البروتونين الموجودين في 1،2-ثنائي كلورو-1،1-ثنائي فلورو الإيثان تظهر، على سبيل المثال، على شكل ثلاثية 1:2:1 بتباعد بين القمم يبلغ 11 هيرتز. (ماذا تتوقع أن ترى في طيف NMR الفلوري؟).



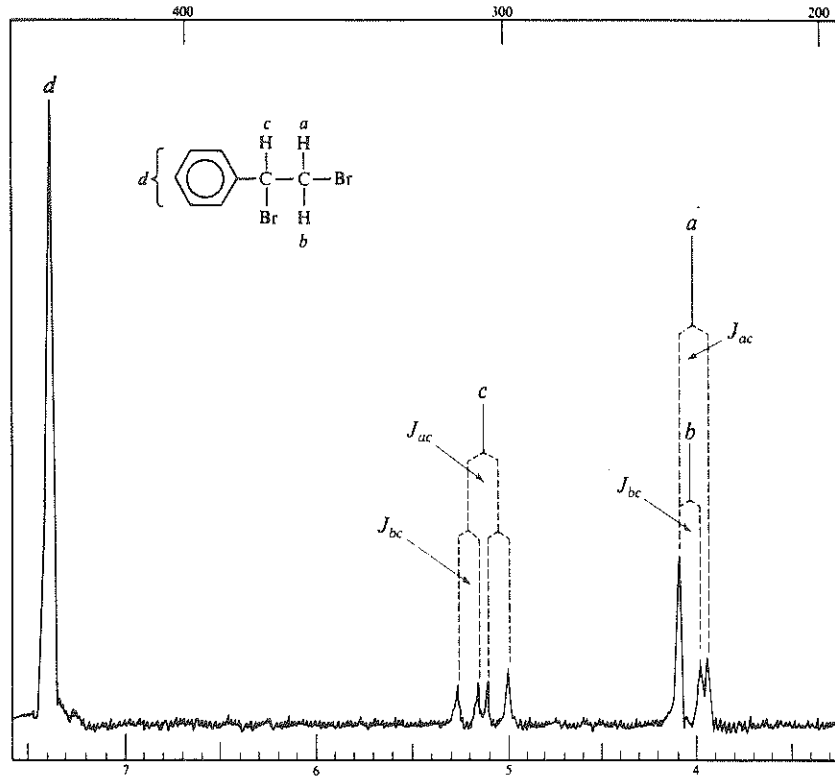
يوضح الشكلان 18.17 و 19.17 والشكل 20.17 بعض أنواع التفریق الذي نصادفه في أطياف NMR.



الشكل 18.17 : طيف NMR لبروميد إيزو البروبيل. يظهر امتصاص بروتونات الميثيل الستة H_a في الحقل العالي، ويكون متفرقاً إلى ثنائية بسبب البروتون المجاور الوحيد H_b . ويظهر امتصاص البروتون الودحائي H_b في الحقل المنخفض (بسبب التأثير التحريضي للبروم) ويتفرق إلى سباعية بسبب البروتونات الستة المجاورة. ويكون صعباً عادة مشاهدة القمم الخارجية الصغيرة.



الشكل 19.17 : طيف NMR لنظامي بروبييل البنزين. ونرى عندما نحرك باتجاه الحقل المنخفض التسلسل المتوقع للإشارات a، البروتونات الأولية (3H)؛ b، البروتونات الثانويان (2H)؛ c، البروتونات البنزيليان (2H)؛ وd، البروتونات العطرية (5H). وتكون الإشارتان أوج متفرقتان، كل منهما إلى ثلاثية بسبب البروتونين الثانويين H_b . والبروتونات الخمسة المجاورة للبروتونين الثانويين - ثلاثة بروتونات من جهة وبروتونان من الجهة الأخرى - ليست متكافئة، طبعاً؛ لكن ثوابت التزاوج، J_{ac} و J_{ab} سداسية (5 + 1 قمة). وعلى أية حال فإن ثوابت التزاوج ليست متماثلة تماماً ويتضح ذلك من ازدياد عرض القمم الست.

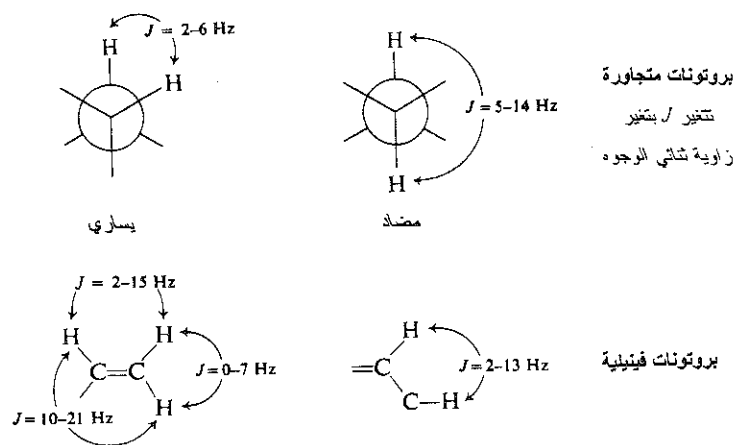


الشكل 20.17 : طيف NMR لـ 1،2-ثنائي برومو-1-فينيل الإيثان. يعطي البروتونات المولدان للاختلايل H_b و H_a إشارتين مختلفتين تتفرق كل منهما إلى ثنائية بسبب H_c ؛ وقد تطابقت مصادفة إشارتا الحقل المنخفض من الثنائيتين (لا يرى في الطيف المرسوم أعلاه تفرقاً يعزى إلى التزاوج بين H_b و H_a . ولكن لا يكون الأمر كذلك دائماً بل يظهر الطيف، في بعض الأحيان، هذا التزاوج؛ فتتفرق كل ثنائية إلى رباعية).
 ويعزى نمط الخطوط الأربعة العائدة لـ c إلى التفرق المتتالي الذي يسببه H_b و H_a . (إذا كان J_{bc} و J_{ac} متساويين - كما يحدث عندما يكون H_b و H_a على سبيل المثال، متكافئين - فإن القمتين الوسطيتين في c سوف تندمجان وتعطيان الثلاثية المشهورة 1:2:1).

14.17 NMR. ثوابت التزاوج NMR. Coupling constants

تعد المسافة بين القمم في متعددة قياساً لنفاذ التزاوج السبين - السبيني وتدعى ثابت التزاوج، J .
 والتزاوج (لا يشبه الانزياح الكيميائي) ليس شأناً من شؤون الحقول المغناطيسية المتحرضة. وتبقى قيمة ثابت التزاوج - مقاسة بالهيرتز - نفسها مهما كان الحقل المغناطيسي المطبق (أي مهما كان التواتر الراديوي المستخدم).
 واعتماداً على ما سبق، يختلف التفرق السبين - السبيني، طبعاً، عن الانزياح الكيميائي ويمكن تمييزهما، إذا لزم الأمر، اعتماداً على هذا الأساس: يسحب الطيف عند تواتر راديوي مختلف؛ ويقاس، بالهيرتز، انفصال القمم الناجم عن

التفريق فنجد أنه يبقى ثابتاً، أما انفصال القمم الناجم عن الانزياحات الكيميائية فإنه يتغير. (يقس الانزياح الكيميائي ثابتاً، طبعاً، إذا قسمت قيمته العددية على التواتر الراديوي وبذلك يتحول إلى ppm).
وكما نستطيع أن نرى من الخلاصة التالية، يعتمد حجم ثابت التزاوج اعتماداً بارزاً على العلاقة البنوية بين البروتونات المتزاوجة. فعلى سبيل المثال، يكون J ، في أي إيثيلين مستبدل - أو في أي شفع مأكبات هندسية - أكبر بين البروتونات المفروقة منه بين البروتونات المقرونة؛ ويضاف إلى ذلك أن حجم J يغير كهرسلبية المتبادلات، بحيث يستطيع المرء أن يحدد التشكيل من دون امتلاك كلا المماكين في يده.



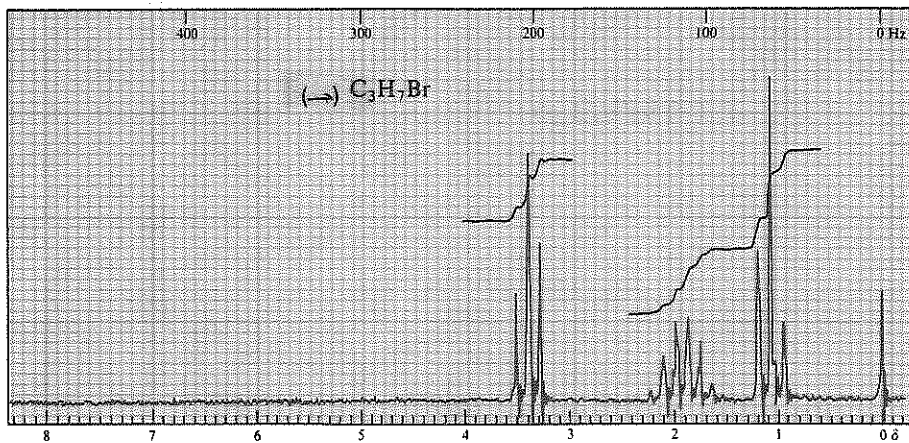
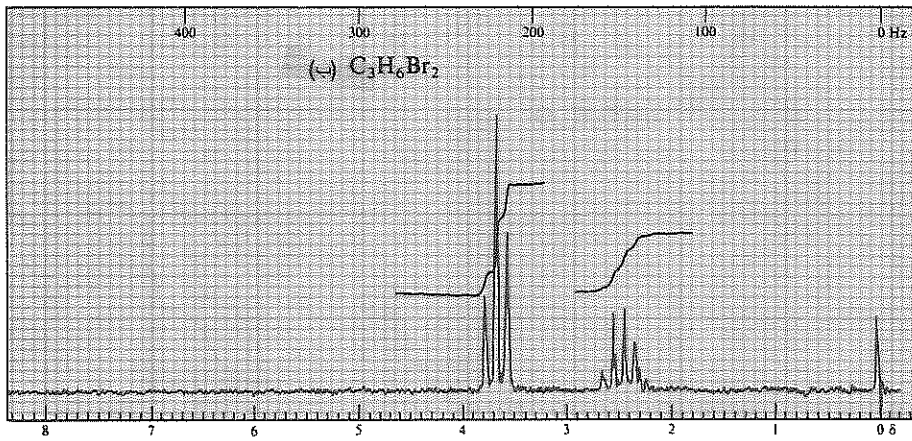
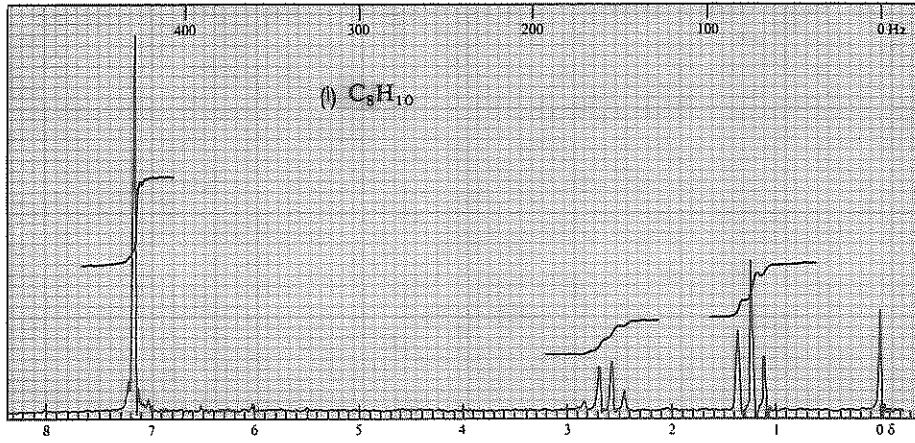
على الرغم من أننا سوف لن نبحت طويلاً في قيم ثوابت التزاوج فإننا نؤكد أنها يمكن أن تكون، بالنسبة للشخص الخبير، السمة الأعظم أهمية من سمات طيف NMR؛ فهي السمة التي تعطي تماماً نوع المعلومات التي يبحث عنها حول البنية الجزيئية.

مسألة 13.17 عد إلى المسألة 11.17 واذكر حيث تستطيع، نوع التفريق المتوقع من أجل كل إشارة.

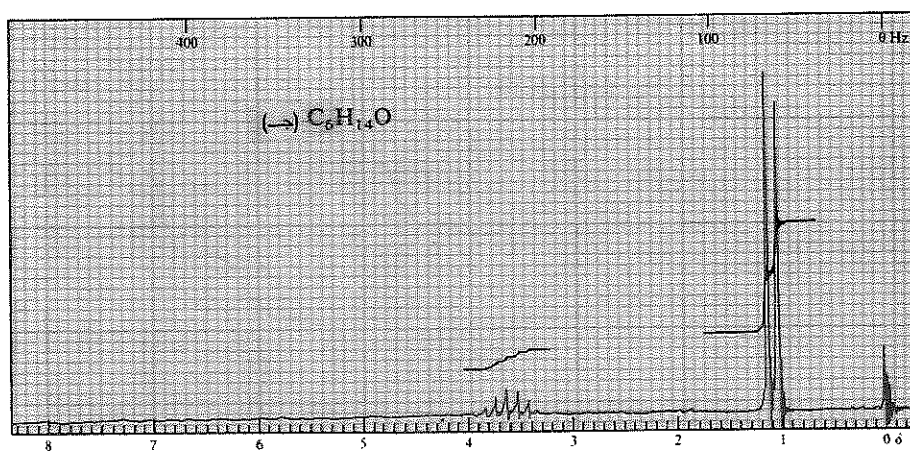
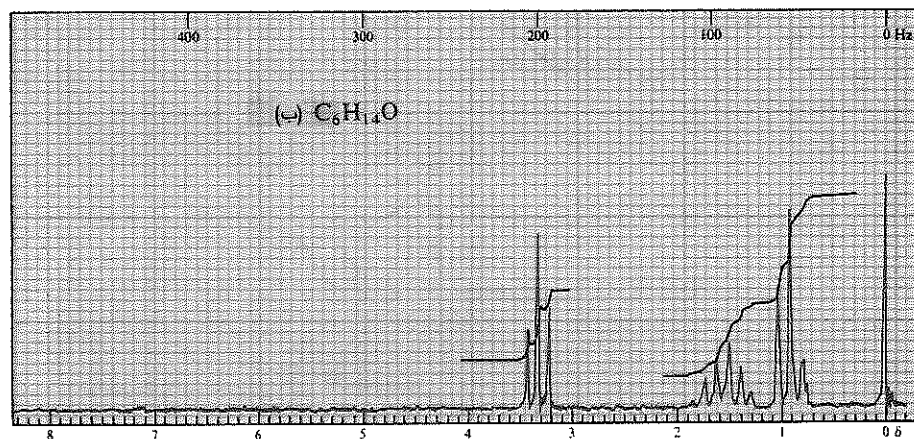
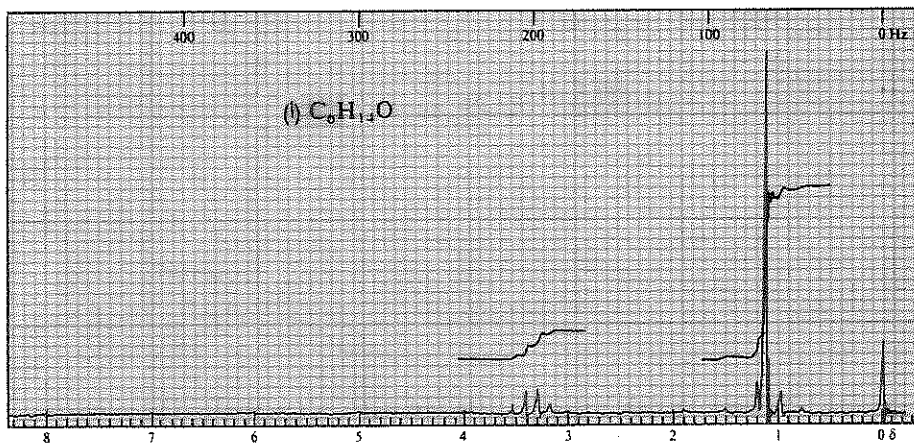
مسألة 14.17 لقد حلت بعض أطيف NMR في المسألة 12.17. هل غياب التفريق في هذه الأطيف يقودك الآن إلى تغيير أي من أجوبتك؟

مسألة 15.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل طيف من أطيف NMR المبينة في الشكل 21.17.

مسألة 16.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل طيف من أطيف NMR المبينة في الشكل 22.17 (إرشاد: انظر في الجزء (a) إلى الإشارة الموجودة في الحقل العالي بانتباه شديد).



الشكل 21.17 أطياف NMR من أجل المسألة 15.17



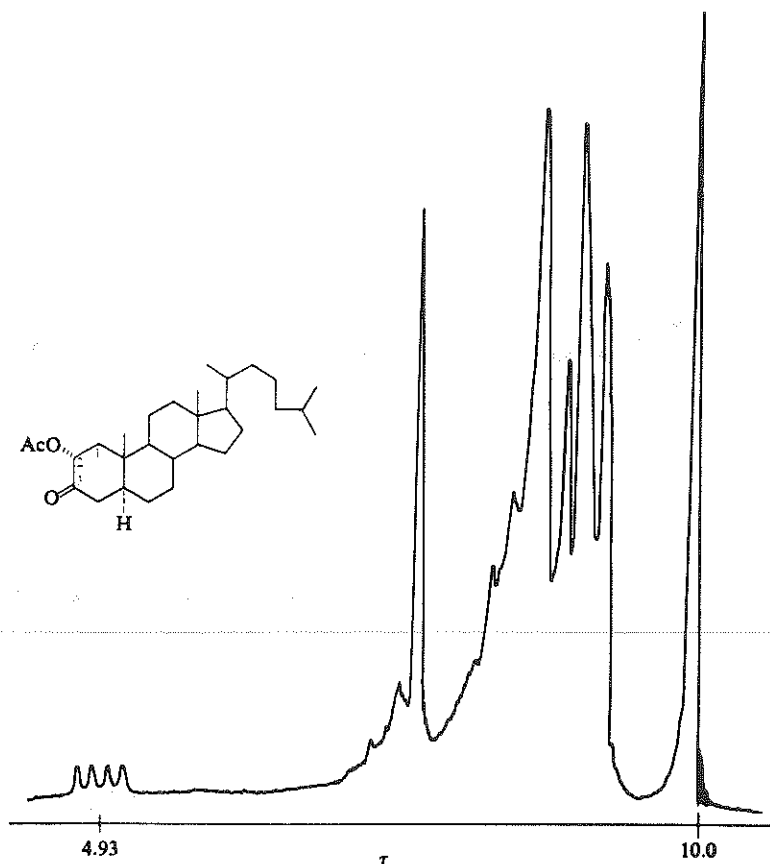
الشكل 22.17 أطياف NMR البروتونية من أجل المسألة 16.17

NMR. Complicated spectra. Deuterium labeling

تكون معظم الأطياف التي يبحثها الكيميائي العضوي أكثر تعقيداً بقدر ملحوظ من الأطياف الواردة في هذا الكتاب. فكيف تحلل هذه الأطياف؟

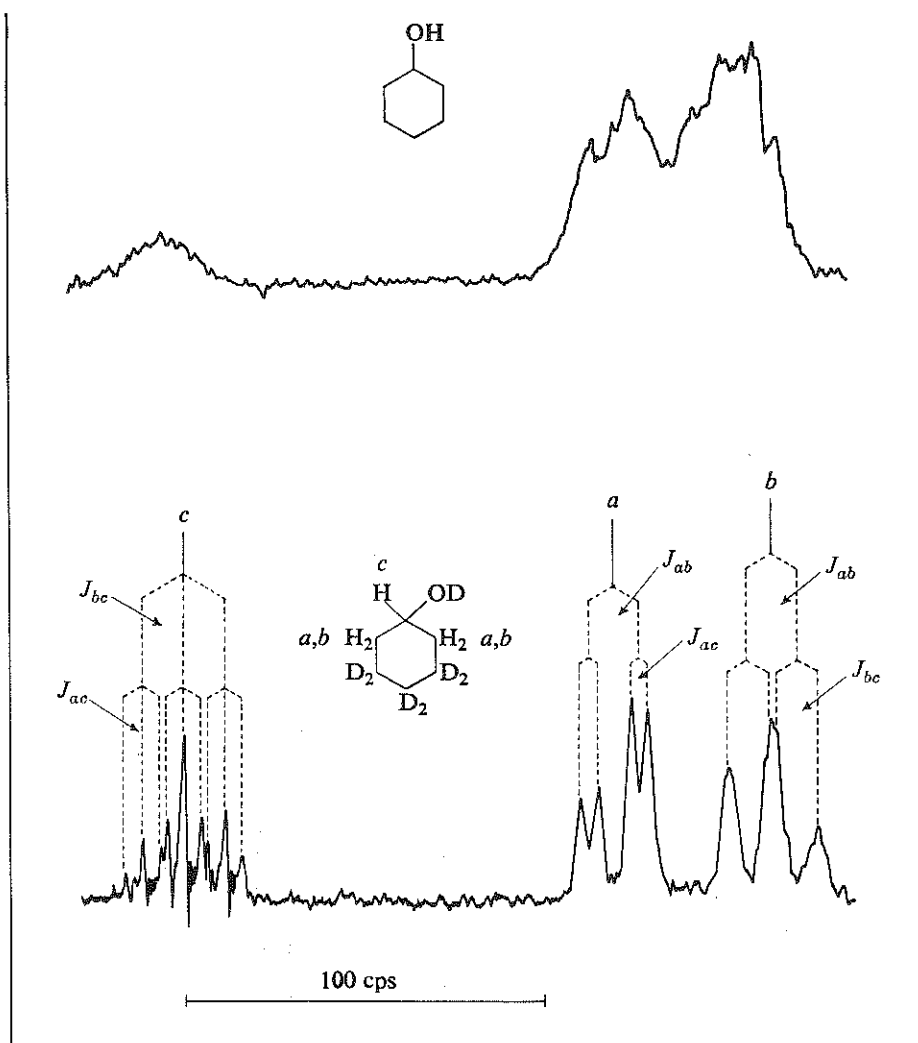
بداية، يظهر العديد من الأطياف عدداً كبيراً من القمم التي يمكن تحليلها كلية بالطرائق العامة نفسها التي سوف نستخدمها هنا، يحتاج الأمر إلى تدريب فقط.

ولا يكون التحليل الكامل، في العديد من الحالات، ضرورياً للعمل الذي بين أيدينا. فقد تجعل دلائل من أنواع أخرى البنى الممكنة محدودة العدد وكل ما هو مطلوب من طيف NMR هو الاختيار بين هذه البنى. وقد يكون كل ما نريده في بعض الأحيان، معرفة ما هو عدد أنواع البروتونات الموجودة - أو ربما ما هو عدد الأنواع وما هو عدد واحدة في شك من أمرها - مثلاً هل يحتوي الجزيء زمري متيل أم زمرة إيثيل واحدة؟ - ويكون الجواب موجوداً في مجموعة من القمم القائمة واضحة بعيداً عن الإرباك العام. (انظر، على سبيل المثال، الشكل 23.17 الوارد لاحقاً).



Courtesy of The Journal of the American Chemical Society

الشكل 23.17 : طيف NMR لـ 2- α -أسيتوكسي الكوليستان-3-ون، استحصله ك. ل. وليمسون و و.س. جونسون من جامعتي ويسكونسين وستانفورد وتعزى القمم الأربع في الحقل المنخفض إلى البروتون الموجود عند C-2 الذي تتفرق إشارته تفرقاً متتالياً بتأثير البروتونين المحوري والاسوائي الموجودين عند C-1.



Courtesy of *The Journal of the American Chemical Society*

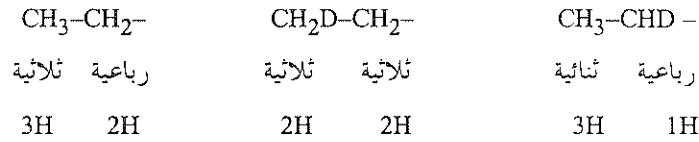
الشكل 24.17 : طيف NMR لحلقي الهكسانول (أعلى) و 5,5,4,4,3,3-سداسي ديثيريولحقي الهكسانول (أسفل)، استحصله ف. أ. ل. أنيت من جامعة كاليفورنيا، لوس أنجلوس. وقد حذف الامتصاص والتفريق الذين تسببهما ستة بروتونات، ويمكن تحليل النمط المعزول إلى البروتونات الخمسة الباقية. وتعطي مجموعات البروتونات المولدة للاختلايل H_a و H_b ، إشارات مختلفة. تتفرق إشارة a تفرقاً متتالياً إلى ثنائيات بتأثير H_b (واحد فقط يفرق كل واحد من H_a و H_c). وتتفرق الإشارة b تفرقاً مماثلاً بتأثير H_a و H_c . كما تتفرق الإشارة c الموجودة في الحقل المنخفض تفرقاً متتالياً إلى ثلاثيات بتأثير H_a (كلا البروتونين) و H_b (كلا البروتونين).

ثمة تقنيات آلية متاحة وأخرى طورت للمساعدة في تحليل الأطياف المعقدة ولتبسيط الأطياف المقاسة فعلياً. فبطريقة الطنين المزدوج double resonance (أو التشيع المزدوج) يمكن، على سبيل المثال، نزع تزواج مجموعتين من البروتونات والحصول على طيف أبسط.

يشعع الجزئي بعصابتين من التواتر الراديوي: العصاية العادية التي يقاس امتصاصها؛ وعصاية ثانية أقوى كثيراً ويختلف تواترها عن تواتر الأولى بحيث يحدث التالي. عندما تبلغ قوة الحقل القوة التي يمتص عندها البروتون

المهتمين به ويعطي إشارة فإن البروتونات المفردة تمتص الإشعاع الآخر الشديد القوة. ويتعكس صفو هذه البروتونات المفردة وتقفز عالياً بسرعة كبيرة - بسرعة تجعل البروتون الذي يعطي الإشارة لا يراها في تركيبات مختلفة من الرصف السبيني (الفقرة 13.17) بل يراها في رصف وسطي وحيد. يزول تزاوج السبينات وتظهر الإشارة كقمة أحادية غير متفرقة.

وثمة طريق رائعة لتبسيط طيف NMR - طريق يفهمها الكيميائي العضوي بسهولة - هي استخدام الوسم بالديتريوم. وبما أن الديتريوم يمتلك عزماً مغناطيسياً أصغر كثيراً من العزم المغناطيسي للبروتون، فإنه يمتص عند حقل مرتفع كثيراً ومن ثم لا يعطي إشارة في طيف NMR البروتوني. يضاف إلى ذلك أن تزاوجه مع البروتون يكون ضعيفاً ويجعل إشارة البروتون عريضة، لكنه لا يفرقها؛ ويمكن حذف هذا التأثير أيضاً بالتشعيع المزدوج. وكنتيحة لذلك فإن استبدال الديتريوم بالبروتون يزيح من طيف NMR إشارة ذلك البروتون والتفريق الذي يسببه في إشارات البروتونات الأخرى؛ كما لو أنه لا يوجد هيدروجين في ذلك الموضع من الجزيء. فعلى سبيل المثال:

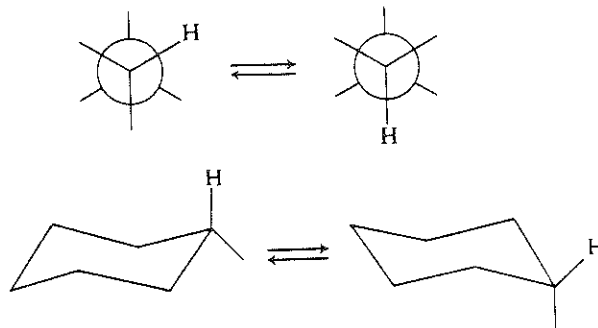


يستطيع المرء استخدام الوسم بالديتريوم لمعرفة أي إشارة تنجم عن أي بروتون أو بروتونات؛ يلاحظ اختفاء إشارة معينة عندما يستبدل الديتريوم ببروتون موجود في موضع معروف. كما يمكن استخدام الوسم بالديتريوم لتبسيط طيف معقد بحيث يمكن رؤية مجموعة معينة من الإشارات رؤية أكثر وضوحاً؛ انظر، على سبيل المثال، الشكل 24.17 (يوضح هذا الشكل أيضاً نقطة أثرت في بداية هذا الفقرة: تحليل المتعددة التساعية القمم المرعبة المنظر بدون كثير من العناء).

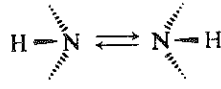
16.17 تكافؤ البروتونات: نظرة أقرب Equivalence of protons: a closer look

لقد رأينا سابقاً أن تكافؤ - أو عدم تكافؤ - البروتونات يكون صميمياً بالنسبة لطيف NMR، إذ أنه يفعل فعله في تحديد عدد الإشارات وفي تعريفها. دعونا ننظر نظرة أقرب إلى التكافؤ ونرى كيف يتأثر بالسرعة التي تحدث بها تغيرات جزيء معين.

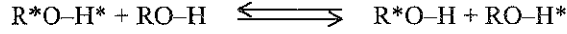
(أ) الدوران حول الروابط الأحادية، كما في التحول المتبادل بين تهايؤات مركبات الإيتان أو حلقي الهكسان المستبدلة؛



(ب) انقلاب الجزيئات، أي انقلاب الجزيئات الهرمية الشبيهة الأمينات من داخلها إلى خارجها (الفقرة 6.22)؛



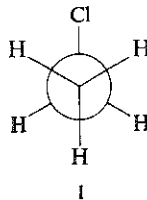
(ج) التبادل البروتوني، كما في الكحولات، على سبيل المثال، (الفقرة 22.17).



كل من هذه التغيرات يمكن أن يغير البيئة - الالكترونية والبروتونية - لبروتون معين ومن ثم يمكن أن يؤثر في انزياحه الكيميائي وفي تزاوجه مع البروتونات الأخرى. والسؤال الأساسي الذي يبرز هو ما إذا كان المطياف يرى البروتون في كل بيئة أو في قيمة وسطية لكل هذه البيئات. والجواب، باختصار، هو أن المطياف يستطيع أن يرى البروتون بأي من الطريقتين ويعتمد ذلك على درجة الحرارة. وتكمن في هذه الإمكانيات معظم فائدة مطيافية NMR. وفي مقارنة مطياف NMR مع مقاييس الطيف الأخرى شبه البروفسور جون د. روبرتس مطياف NMR بآلة تصوير ذات سرعة مغلاق بطيئة نسبياً. تصور آلة التصوير هذه أشعة العجلة بطرق مختلفة تتعلق بسرعة دوران العجلة: على شكل بقع مستقلة إذا كان الدوران بطيئاً؛ وعلى شكل بقع ضبابية إذا كان الدوران أسرع؛ وعلى شكل لطخة دائرية وحيدة إذا كان الدوران أسرع أيضاً. وبالطريقة نفسها، إذا كان التغير الجزئي سريعاً نسبياً، يرى مطياف NMR البروتون في بيئة وسطية - صورة مشوشة؛ وإذا كانت العملية الجزئية بطيئة يرى المطياف البروتون في كل بيئة من بيئاته.

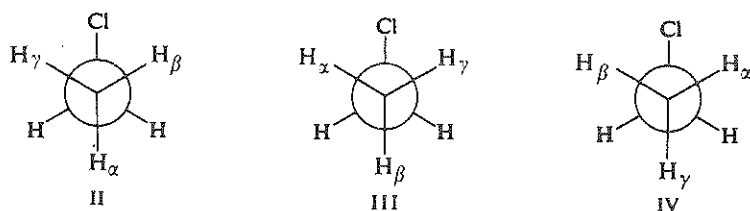
سوف نتفحص في هذا الفقرة تأثيرات الدوران حول الروابط الأحادية في طيف NMR وتأثيرات التبادل البروتوني في الفقرة 22.17 وتأثيرات الانقلاب في الفقرة 6.22.

دعونا نعود إلى كلوريد الإثيل (الفقرة 10.17) ونركز انتباهنا على بروتونات المتيل. إذا كنا نستطيع، في أية لحظة، النظر إلى جزيء مستقل فإننا نراه بالتأكيد تقريباً في التهايو I. فواحد من البروتونات المتيلية يكون في وضع مضاد بالنسبة للكور وبرتونان يكونان في وضع يساري (gauche)؛ ويبدو واضحاً تماماً أن البروتون المضاد يكون في بيئة مختلفة عن البروتونين الآخرين ويكون - للحظة - غير مكافئ لهما. ولكن قد رأينا سابقاً أن البروتونات المتيلية الثلاثة في كلوريد الإثيل تعطي إشارة واحدة NMR أحادية (ثلاثية بسبب الزمرة الميثيلية المجاورة) هذه البروتونات متماثلة مغناطيسياً. كيف يحدث ذلك؟ والجواب، طبعاً هو أن الدوران حول الرابطة الأحادية يكون - مقارنة مع "سرعة مغلاق" NMR - عملية سريعة؛ فآلة تصوير NMR تأخذ صورة مشوشة للبروتونات الثلاثة. فكل بروتون يرى في بيئة وسطية، هي بالضبط البيئة الوسطية لكل من البروتونين الآخرين؛ ثلثها مضاد وثلثين يساري.

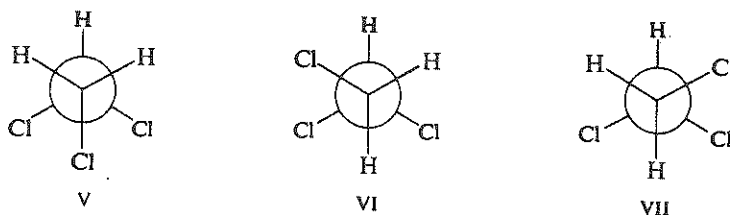


ثمة ثلاث تهايوآت لكلوريد الإثيل، II و III و IV متماثلة فيما عدا أن بروتوناً مستقلاً مختلفاً يشغل الموضع مضاد. وبما أنها ذات استقرارية متساوية فإن هذه التهايوآت الثلاث تكون مأهولة بشكل متساوي تماماً: ثلث الجزئيات في كل منها.

ويكون بروتون معين في وضع مضاد للكور في واحدة من هذه التهاياوات الثلاث وفي وضع يساري في التهاياوين الآخرين.

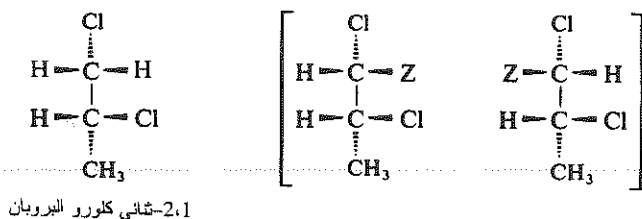


لنأخذ مثلاً آخرأ ف 1،1،2-ثلاثي كلورو الإيتان يقدم صورة تهايوية مختلفة اختلافاً طفيفاً، لكن النتيجة نفسها: بيئات وسطية متماثلة ومن ثم تكافؤ البروتونين الميثيلينيين.



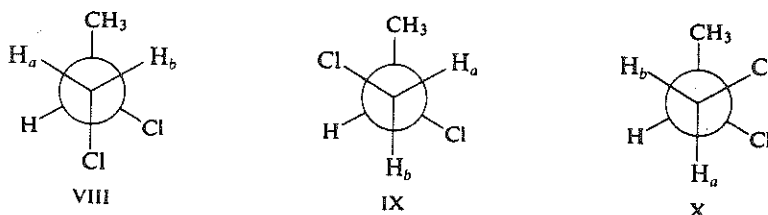
تكون بيئتا البروتونين نفسها في V. كما تكون بيئات هذه البروتونات مختلفة في VI و VII لكن البيئة الوسطية نفسها بسبب المأهولية المتساوية لهذه التهاياوات التخيلية. (لا نستطيع القول هنا ما هي البيئة الوسطية ما لم نعرف نسبة V إلى المزيج الراسيمي VI و VII).

في حالة البروتونات المولدة للآتخايل، من ناحية أخرى، يكون الوضع مختلفاً: لا تكون البروتونات المولدة للآتخايل متكافئة ولا يغير الدوران هذا الأمر. وقد قرنا سابقاً (الفقرة 10.17) أن البروتونين C-1 في 1،2-ثنائي كلورو البروبان، $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ مولدان للآتخايل، إذ أن استبدال ذرة Z بأي منهما سوف يعطي لامتخايلات:



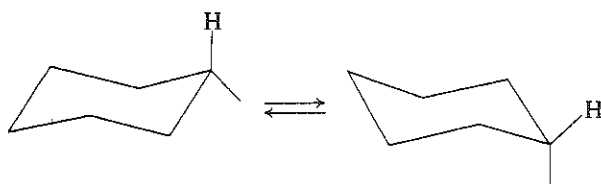
1،2-ثنائي كلورو البروبان

فالدوران لا يستطيع تحويل اللامتخايلات إلى بعضها بعضاً ولا يستطيع جعل البروتونين H_a و H_b متكافئين. ولا تكون بيئة البروتونين متماثلة في أي من التهاياوات (VIII أو X أو XI)؛

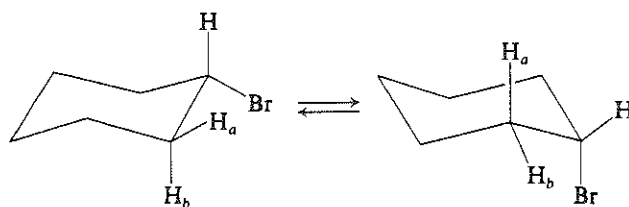


وليس ثمة شفع من التهاياوات التي تكون خيال بعضها في المرآة بحيث تتوازن بيعة هذين البروتونين. (يبقى هذا الأمر صحيحاً سواء أكان المركب فعالاً ضوئياً أو لم يكن؛ فوجود أو غياب الجزيء المتخايل لا يؤثر في بيئة البروتون في أي جزيء مستقل). وتعطي هذه البروتونات المولدة للتخايل إشارات مختلفة وتتزوج مع البروتون الموجود عند C-2 (بشواتب تزواج مختلفة) كما تتزوج مع بعضها بعضاً.

يقدم حلقي الهكسان وضعاً مشابهاً تماماً إذ أن التحول من شكل كرسي إلى آخر يتضمن دوراناً حول روابط أحادية. ويوجد نوعان من البروتونات في أية تهايو كرسي: ستة بروتونات استوائية وستة بروتونات محورية. ولكن ثمة إشارة NMR واحدة من أجل جميع الاثني عشر بروتوناً إذ أن بيئاتها الوسطية متماثلة: نصفها استوائية ونصفها محورية.



وتغير الصورة إذا استبدلنا البروم بالبروتون. ففي هذه الحالة يكون البروتونان المحوري والاستوائي عند كل كربون مولداناً للتخايل؛ فاستبدال أحدهما يعطي لامتخايل مقرون كما يعطي استبدال الآخر لامتخايل مفروق. فالبروتونات H_a و H_b - أو أي زوجين متجاورين موجود على الحلقة - يمتلكان بيئتين مختلفتين. وعندما يكون H_a استوائياً فإن الـ $-Br$ يكون كذلك وعندما يكون H_a محورياً فإن الـ $-Br$ يكون كذلك أيضاً؛ ويشغل H_b دوماً وضعاً معاكساً للبروم - Br . يضاف إلى ذلك أن ثبات التهايوين ومن ثم مأهوليتهما سوف يختلف، على وجه العموم، وسوف يقضي H_a و H_b أجزاء مختلفة من وقتيهما في الأوضاع المحورية والاستوائية؛ وعلى كل حال، حتى لو كان التهايوين، مصادفة، متساويت الاستقرار فإن H_a و H_b يظلان غير متكافئين.



لقد ناقشنا حتى الآن أوضاع تكون فيها سرعة الدوران حول الروابط الأحادية سريعة إلى حد يرى فيه مطياف NMR البروتونات في بيئتها الوسطية. وهذا هو الوضع الاعتيادي. إنه الوضع الذي يصح فيه اختبارنا الأسبق من أجل التكافؤ: إذا أدى استبدال Z بأي من البروتونين إلى إعطاء المنتجات نفسها (أو منتجات متخايلة) كان البروتونان متكافئين.

والآن إذا كنا نستطيع - بتخفيض درجة الحرارة - تبطيء الدوران حول الروابط الأحادية تبطيئاً كافياً فإننا نتوقع طيف NMR يعكس البيئات «اللحظية» للبروتونات في كل تهايو. ويحدث هذا بالضبط. فعندما يبرد حلقي الهكسان، على سبيل المثال، فإن الإشارة الحادة الوحيدة التي تلاحظ في درجة حرارة الغرفة يزداد عرضها وعند -70°C تقريباً تنفرد إلى قمتين منفصلان بوضوح عند -100°C ؛ تعزى إحدى هاتين القمتين إلى البروتونات المحورية كما تعزى

القمة الأخرى إلى البروتونات الاستوائية.

ولا يعني هذا الشيء أن الجزيء قد تجمد في هيئة وحيدة؛ فهو لا يزال يقفز جيئةً وذهاباً بين تهاويين كرسى (متكافئين)؛ يكون بروتون معين محورياً في لحظة واستوائياً في لحظة أخرى. ويكون الوقت بين التحويلين المتبادلين فقط طويلاً طويلاً كافياً بحيث «نصور» الجزيء تصويراً ليس ضبابياً، بل حاداً بإحدى التهاويين أو الآخر. ويمكن بدراسة ازدياد عرض القمة أو اندماج القمتين تقدير E_{act} من أجل الدوران. وفعلاً قد حسب بهذه الطريقة حاجز الـ 11 كيلوحريرة / مول (الفقرة 11.13).

مسألة 17.17 يظهر طيف NMR الفلور لـ 1،2-ثنائي فلورو رباعي كلور الإيتان، $CFCl_2CFCl_2$ ، قمة أحادية في درجة حرارة الغرفة، لكنه يظهر عند الدرجة -120°س قمتين (أحاديتين) غير متساويتي المساحة. فسر كل طيف وعلل الفرق بينهما. ما هي أهمية المساحات غير المتساوية للمقسم في طيف درجة الحرارة المنخفضة؟ لماذا لا يوجد تفريق في أي من الطيفين؟

مسألة 18.17 يظهر طيف NMR الفلور لـ CF_2BrCBr_2CN (3،3-ثنائي فلورو-2،2،3-ثلاثي برومو بروبان النتريل)، في درجة حرارة الغرفة، قمة حادة وحيدة. ويزداد عرض هذه القمة عندما تخفض درجة الحرارة وعند الدرجة -98°س تتفرق هذه القمة إلى ثنائيتين (متساويتي التباعد) وأحادية. وتكون المساحة الكلية للثنائيتين أكبر بشكل ملحوظ - أكثر من مرتين - من مساحة الأحادية. فسر كل طيف وعلل المساحات النسبية للمقسم في طيف درجة الحرارة المنخفضة.

17.17 مطيافية NMR (CMR) الكربون-13 Carbon-13 NMR (CMR) spectroscopy

من بين التي تعطي، مثل البروتون، أطراف NMR أحد نظائر الكربون، ^{13}C . ويستحصل طيف ^{13}C NMR (CMR) بالطريقة الأساسية نفسها مثل طيف NMR البروتوني (PMR). وتطبق المبادئ الأساسية نفسها التي تعلمناها من قبل هنا أيضاً. ويكون الحصول، من الناحية العملية، على طيف CMR يمكن استخدامه أصعب كثيراً من الحصول على طيف NMR البروتوني ويتطلب تقنية أكثر حنكة. وقد طورت مثل هذه الطرائق الآلية على مدى سنوات منذ 1970 تقريباً. وتستخدم مطيافية CMR اليوم استخداماً وتبريراً لتكامل مطيافية NMR البروتوني.

وسوف نستخدم للتمييز بين هذين النوعين من الطنين النووي المغناطيسي العبارتين «CMR» و «NMR البروتوني». وعندما تستخدم العبارة «NMR» وحدها فإنها ينبغي أن تؤخذ على أنها «NMR البروتوني».

يؤلف النظير ^{13}C 1.1% فقط من الكربون الطبيعي، لكن حساسية المطاييف الحديثة تجعل هذا المستوى كافياً لقياس طيف CMR. وفعلاً كما سنرى في الفقرة التالية تكون هذه الوفرة الطبيعية ميزة حسنة حقاً.

ويعطي طيف CMR، إلى حد بعيد، أنواع المعلومات نفسها التي يعطيها NMR البروتوني، لكن المعلومات الآن تكون حول الهيكل الكربوني مباشرة - وليس فقط حول البروتونات المرتبطة به.

(أ) يخبرنا عدد الإشارات كم عدد ذرات الكربون المختلفة - أو المجموعات المختلفة من ذرات الكربون - الموجودة في الجزيء.

(ب) ويخبرنا تفرق الإشارة كم عدد الهيدروجينات المرتبطة إلى كل كربون.

- (ج) ويخبرنا الانزياح الكيميائي ما هو التهجين (sp^3 أو sp^2 أو sp) عند كل كربون.
- (د) ويخبرنا الانزياح الكيميائي عن البيئة الالكترونية كل كربون بالنسبة لذرات الكربون أو الزمر الوظيفية القريبة. (لا نستطيع، لأسباب سوف لن ندخل فيها، استخدام شدات الإشارات في CMR لتخبرنا كم عدد النوى التي تعطي كل إشارة. ولا يكون هذا الأمر، في معظم الحالات، عقبة جدية، ونستطيع إذا لزم الأمر، التغلب عليه بقليل من العناء). وسوف نبحث، في الفقرات التالية، في مختلف مفاهيم طيف CMR. دعونا نبدأ بتفرق الإشارات.

18.17 CMR. Splitting . التفريق

يكون تفريق الإشارات واحداً من المسائل العملية الرئيسة في مطيافية CMR: تفرق كثير الاحتمال، ومن ثم أطراف شديدة التعقيد لا تفسر بسهولة.

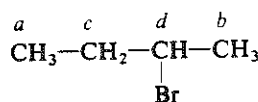
وقد حل جزء من المسألة، نيابة عنا فعلاً، وذلك بالوفرة الطبيعية المنخفضة لـ ^{13}C . فلا يكون ^{13}C ، إلا أحياناً، قريباً من ^{13}C آخر قريباً كافياً بحيث يحدث التفريق. وكنتيحة لذلك لا تظهر أطراف CMR، عادة، تفريقاً سبين – سبينياً، ولذلك تكون عظيمة البساطة. (ثمة نعمة مماثلة، لا يسبب ^{13}C تفريقاً في أطراف البروتون!).

ولكن يبقى التفريق الذي تسببه البروتونات في إشارات ^{13}C . ونحن لا نستطيع في طيف CMR رؤية امتصاص البروتونات لأن هذه الإشارات تكون بعيدة عن ذلك المجال. ولكننا نستطيع رؤية تفريق إشارة الكربون الذي تسببه البروتونات: البروتونات الموجودة عند الكربون نفسه والموجودة عند ذرات كربون أكثر بعداً أيضاً. وما لم يفعل شيء ما حول ذلك فإن الطيف سوف يتألف من عدد من المتعددات المترابطة التي يصعب جداً تفسيرها.

ويزاح التفريق غير المرغوب بإزالة تزاوج (الفقرة 15.17) سبين ^{13}C من الذي هو عائد إلى البروتون ويمكن إجراء إزالة التزاوج هذه بإحدى طريقتين رئيسيتين اعتماداً على تواتر الإشعاع المستخدم في الطنين المزدوج.

تعطي الطريقة الأولى لإزالة التزاوج طيفاً منزوع تزاوج – البروتون كلية. فلا يرى في هذا الطيف أي تفريق إطلاقاً؛ وهو يتألف من مجموعة من القمم الأحادية تمثل كل واحدة كربوناً – أو مجموعة متكافئة من ذرات الكربون – في الجزيء. ويكون مثل هذا الطيف مدهش البساطة حتى من أجل الجزيئات المعقدة جداً. وهذا النوع من الطيف هو الذي يسحب في معظم الأحيان من أجل التحليل البنيوي وهو النوع (باستثناء الطيف الموجود في الشكل 27.17). المعتمد عبر هذا الكتاب.

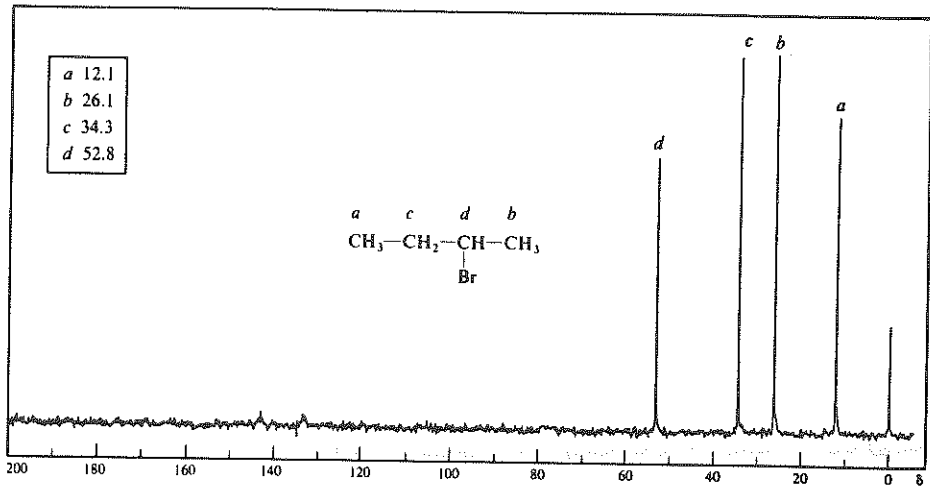
انظر، على سبيل المثال، إلى الشكل 25.17 الذي يرى فيه طيف منزوع تزاوج – البروتون. لبروميد ثانوي البوتيل. يوجد في هذا الجزيء أربع ذرات كربون، جميعها مختلفة – أي غير متكافئة.



4 إشارات CMR

بروميد ثانوي البوتيل

ونرى في الطيف أربع قمم، واحدة من أجل كل ذرة من ذرات الكربون الأربع.



الشكل 25.17 : طيف CMR منزوع تزاوج - البروتون لبرومييد ثانوي البيوتيل.

ونحن نحكم على تكافؤ أو عدم تكافؤ ذرات الكربون بالطريقة نفسها التي تعاملنا بها مع البروتون (الفقرة 10.17). وينبغي ألا ننسى أن ذرات الكربون المتكافئة كيميائياً ينبغي أن تكون متكافئة من الناحية الكيميائية الفراغية: ففي وسط لا كيرالي سوف تعطي ذرات الكربون المولدة للأنحاييل إشارات مختلفة، لكن ذرات الكربون المولدة للتحاييل لا تفعل ذلك.

مسألة 19.17 ارسم الصيغ البنوية لكل من المركبات التالية (بغض النظر عن التحايلية) ورمز جميع مجموعات ذرات الكربون المتكافئة. (i) كم عدد الإشارات التي نتوقعها في طيف CMR لكل منها؟ (ii) ما هي المركبات، إذا كان ثمة أي منها، التي تستطيع تمييزها بسهولة عن جميع المركبات الأخرى في المجموعة نفسها اعتماداً على عدد الإشارات؟

(أ) المماكين C_3H_7Cl (ب) المماكين الثلاثة لـ C_5H_{12}

(ج) المماكين الخمسة لـ C_6H_{14} (د) أورتو وميتا وبارا الزيلين.

(هـ) نظامي الأوكتان و 2-ميتيل الهبتان و 3-ميتيل الهبتان، 4-ميتيل الهبتان.

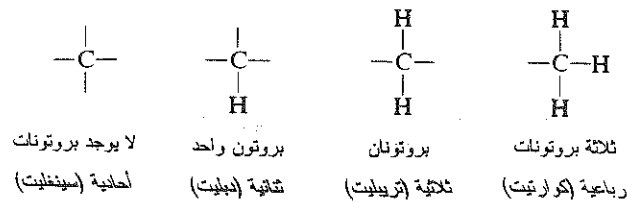
(و) المستيلين وبارا إيتيل التولوين، إيزو بروبيل البنزين.

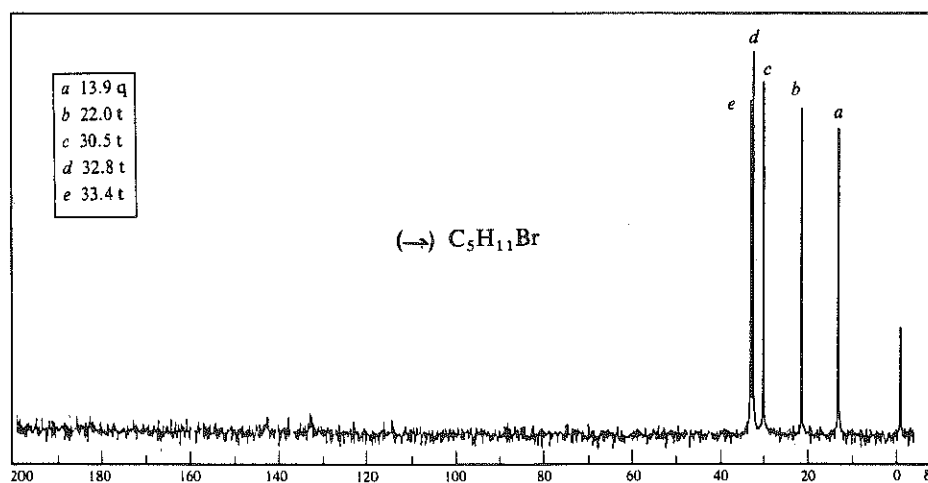
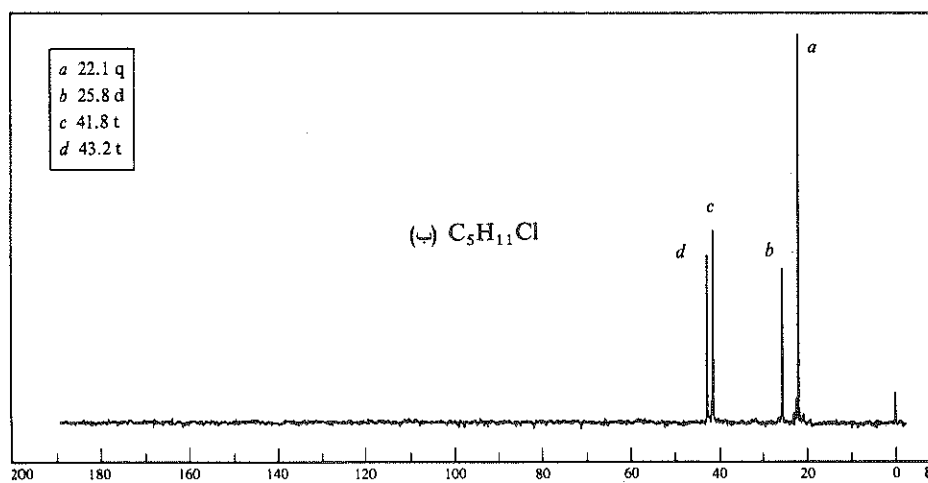
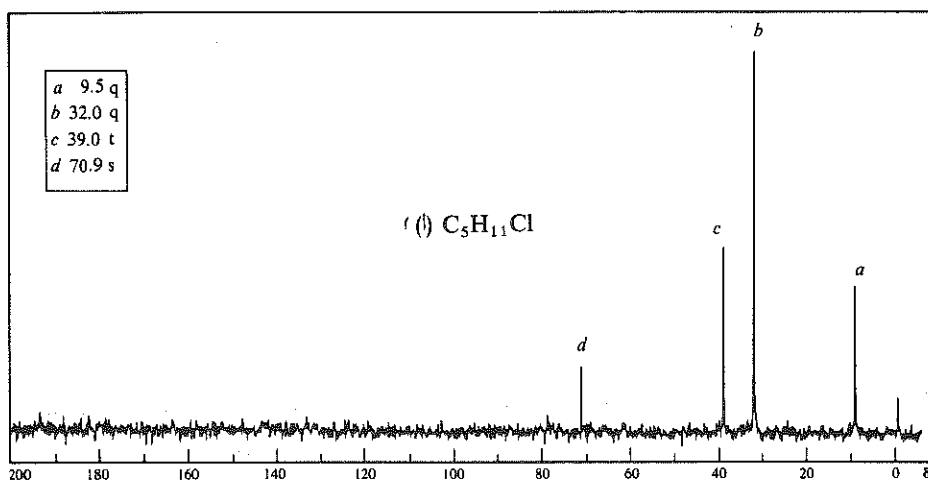
(ز) 1-الهكسن، ومقرون 3-الهكسن، مفروق 3-الهكسن، و 2-ميتيل 2-البتن.

مسألة 20.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطياف CMR المبينة في الشكل 26.17.

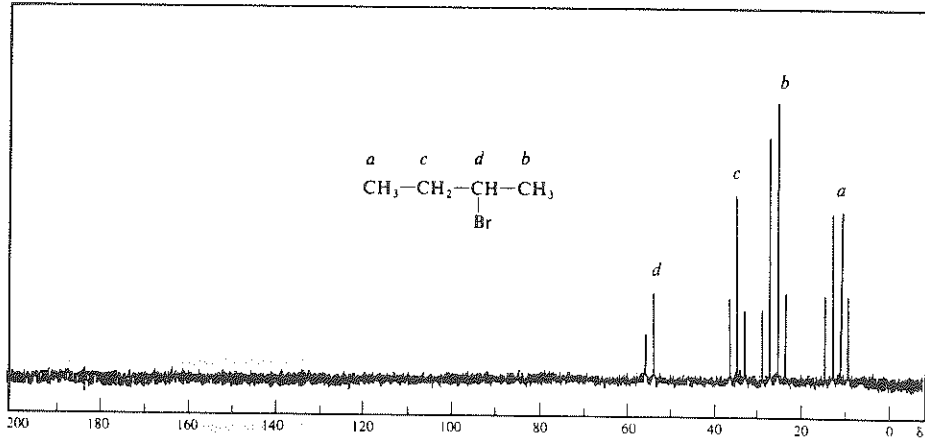
وتعطي الطريقة الثانية لنزع التزاوج (تدعى طريقة خارج الظنين) طيفاً يظهر تفریقاً في إشارة الكربون تسببه البروتونات المرتبطة إلى ذلك الكربون نفسه فقط. أي نرى التزاوج $^{13}C-H$ فقط ولا نرى التزاوج $^{13}C-C-H$ أو $^{13}C-C-C-H$. وسوف نشير إلى هذا الطيف على أنه طيف بروتون - متزاوج.

وتعتمد، عندئذ، تعددية الإشارة، من أجل كل كربون على كم عدد البروتونات المرتبطة به:



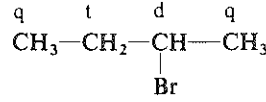


الشكل 26.17 : طيف CMR من أجل المسألة 20.17.



الشكل 27.17 طيف CMR بروتون متزاوج لبرومييد ثانوي البوتيل

نرى ثانية في الشكل 27.17، على سبيل المثال، طيف CMR لبرومييد ثانوي البوتيل لكنه في هذه المرة طيف بروتون - متزاوج تكون الإشارة هي عبارة عن متعددة: نرى ثنائية وثلاثية ورباعيتين.



برومييد ثانوي البوتيل

إذا نحن نمتلك الآن نوعين من أطيف CMR التي تعطينا نوعين من المعلومات حول بنية الجزيء. فالطيف المنزوع تزاوج - البروتون يخبرنا كم عدد ذرات الكربون المختلفة الموجودة (وأكثر من ذلك من المعلومات) كما يخبرنا طيف البروتون - المتزاوج كم عدد البروتونات المرتبطة إلى كل من هذه الذرات الكربونية. وتعطينا هذه الأطيف مجتمعة صورة للجزيء مفصلة تفصيلاً رائعاً.

ستقدم معظم أطيف CMR الواردة في هذا الكتاب أطيفاً منزوعة تزاوج - البروتون وسيكون فيها جدول يبين تعددية القمم ويقع في الزاوية العلوية اليسرى. (انظر، على سبيل المثال، الشكل 26.17). سنمتلك إذاً كلا النوعين من المعلومات معطاة ضمن إطار وحيد.

مسألة 21.17. عد إلى المسألة 19.17، وبين نوع التفريق المتوقع من أجل كل إشارة. هل يمكنك هذه المعلومات

من إزالة أي غموض في إجابتك عن الجزء (ii)؟

مسألة 22.17 لقد حللت في المسألة 20.17 بعض أطيف CMR اعتماداً على عدد الإشارات فقط. هل التفريق

الملخص في زاوية الطيف يعودك إلى تغيير أي من إجابتك؟ انسب ما تستطيع نسبه من القمم لذرات الكربون

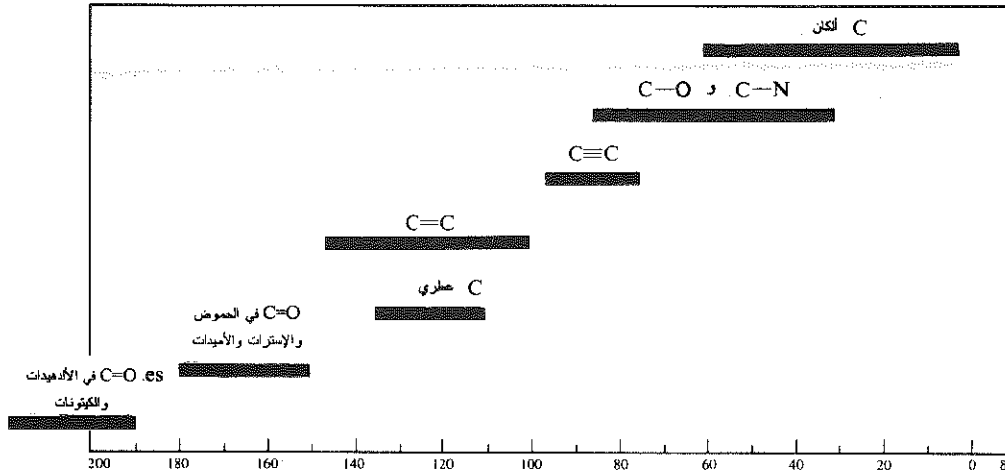
المميزة الموجودة في المركب.

CMR. 19.17 الانزياح الكيميائي

نشأ الانزياحات الكيميائية في طيف CMR بالطريقة الأساسية نفسها كما في طيف NMR البروتوني (الفقرة 9.17). وتمتلك نواة كل كربون بينتها الالكترونية الخاصة التي تختلف عن بيئات النوى الأخرى غير المتكافئة؛ وهي

تشعر بحقل مغناطيسي مختلف وتمتص عند قوة حقل مطبق مختلف. لكن الانزياحات الكيميائية في CMR تختلف بنواحي عديدة عن الانزياحات الكيميائية في NMR البروتوني.

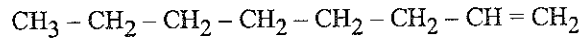
تبدو الانزياحات الكيميائية التي تكون في CMR أكبر من الانزياحات الكيميائية في NMR البروتوني، ويلخص الشكل 28.17 الانزياحات من أجل ذرات كربون من أنواع مختلفة ويمتد هذا التدرج، كما نرى، من 80 إلى ما وراء 8200، أي يكون هذا التدرج أوسع مما في NMR بأكثر من 30 مرة.



الشكل 28.17 : الانزياحات الكيميائية من أجل ^{13}C في مختلف الأنواع من المركبات.

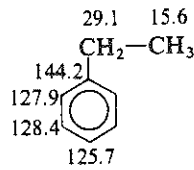
يتحدد أكبر وأهم هذه الانزياحات الكيميائية بتهجين الكربون: وهو شيء، لم يكن طبعاً، من العوامل البارزة في حالة البروتون. انظر، على سبيل المثال، طيف 1-الأوكتن (الشكل 29.17). نرى قمم ذرات الكربون الهجينة sp^3 في الحقل العالي بين 834 و $\delta 14.1$ ونرى قمم ذرات الكربون الهجينة sp^2 في الحقل المنخفض وبعيداً عن السابقة بأكثر من 100 ppm وذلك عند $\delta 113$ و $\delta 140$!

14.1 22.9 32.1 29.3 29.1 34.1 139 114

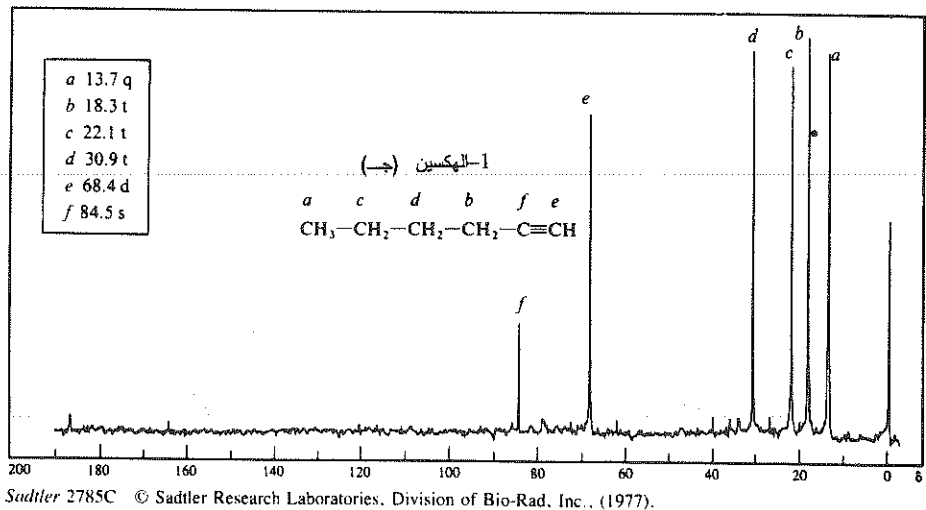
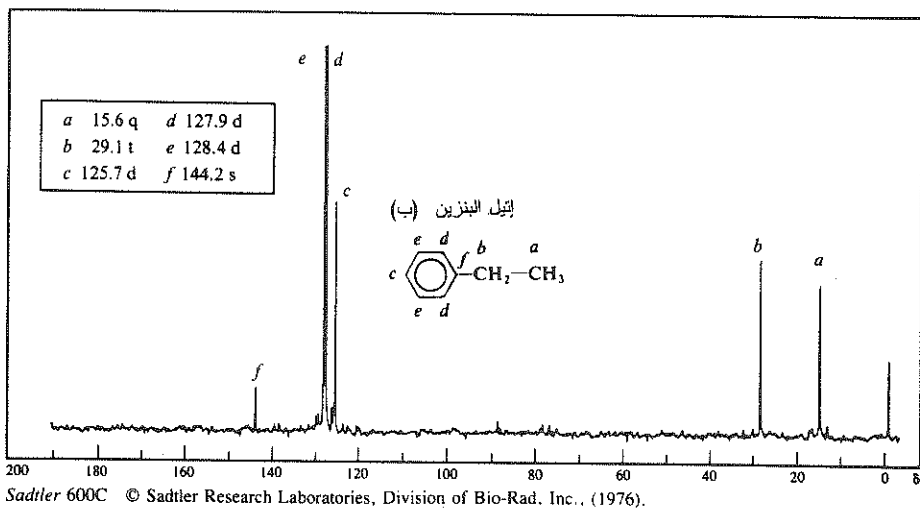
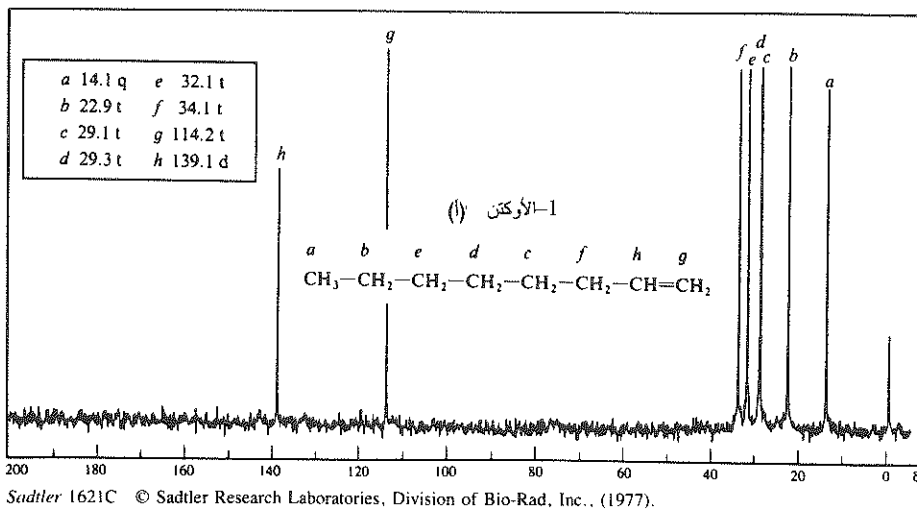


1-الأوكتن

كذلك تكون ذرات الكربون العطرية هجينة sp^2 وتمتص في الحقل المنخفض في المنطقة نفسها تقريباً التي تمتص فيها الألكينات. ونرى ثانياً في طيف إيثيل البنزين (الشكل 29.17) مجموعتين من القمم المنفصلة عن بعضها انفصلاً واسعاً: نرى في الحقل العالي مجموعة تعزى إلى ذرات كربون (تهجين sp^3) السلسلة الجانبية، ونرى في الحقل المنخفض، بعد فحوة 100 ppm، مجموعة تعزى إلى ذرات كربون (تهجين sp^2) الحلقة.



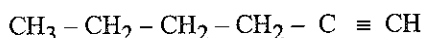
إيثيل البنزين



الشكل 29.17 : طيف CMR: الانزياح الكيميائي. (أ) 1-الأوكتن، (ب) إيثيل البنزين، (ج) 1-الهكسين.

ويقع امتصاص الكربون المرتبط برابطة ثلاثية (تهجين - sp) بين منطقتي الكربون الهجين sp^3 والكربون الهجين - sp^2 ، كما هو مبين من أجل 1-الهكسين (الشكل 29.17).

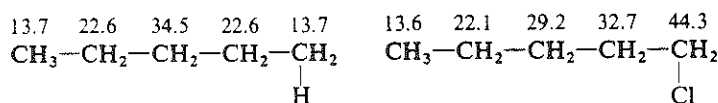
13.7 22.1 30.9 18.3 84.5 68.4



1-الهكسين

إذاً نبدأ بتهجين الكربون عند ربط البنية بالانزياح الكيميائي.

ونبحث فيما يلي، تأثيرات المتبادلات التي تتداخل في تأثير التهجين. وكما في NMR البروتوني، تنزع معظم المتبادلات، الموجودة في معظم المواضع، الحجب عن النواة وتزيح الإشارة نحو الحقل المنخفض. ولكن تكون هذه التأثيرات أكبر في حالة الكربون ويشعر بها من بعيد وتهبط إلى أنماط مختلفة. ولكي نحصل على بعض الأفكار عن ماذا تشبه هذه الأنماط، دعونا نتفحص تأثيرات المتبادلات المختلفة في امتصاص ذرات الكربون الهجينة - sp^3 . دعونا ننظر بداية إلى تأثيرات الكلور في امتصاص ذرات الكربون المختلفة الموجودة في سلسلة مشبعة. تعطي أطيف نظامي البنتان و1-كلورو البنتان، على سبيل المثال، معطيات نستطيع اختصارها على النحو التالي:



نظامي البنتان

1-كلورو البنتان

دعونا نقارن، قيم δ ، كربون بكربون، من أجل هذين المركبين.

يسبب الكلور انزياحاً كبيراً جداً في إشارة C-1، نحو الحقل المنخفض، من $\delta 13.7$ إلى $\delta 44.3$ ، بفارق $+30.6$ ppm ويدعى مثل هذا الانزياح، من أجل الكربون الحامل للمتبادل، بالتأثير α .



وكذلك يحقق الكلور انزياحاً في إشارة C-2 نحو الحقل المنخفض من $\delta 22.6$ إلى $\delta 32.7$ ، بفارق $+10.1$ ppm. ويدعى مثل هذا الانزياح، من أجل الكربون المزاح مرة واحدة عن الكربون الحامل للمتبادل، بالتأثير β .



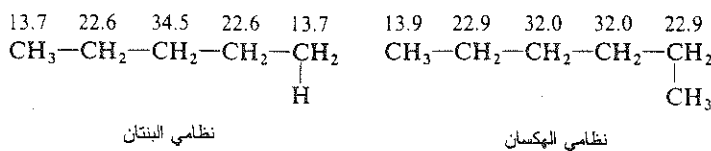
ونرى عند C-3 انعكاساً لتأثير المتبادل. فالامتصاص هنا ينزاح نحو الحقل العالي، من $\delta 34.5$ إلى $\delta 29.2$ ، بفارق -5.3 ppm. ويدعى مثل هذا الانزياح، من أجل الكربون المزاح مرتين عن الكربون الحامل للمتبادل، بالتأثير γ .



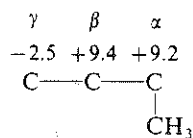
ونرى أن تأثير الكلور، وكذلك المتبادلات الأخرى، يكون صغيراً جداً وراء الكربون γ . ويبدل كل كلور متبادل تأثيرات، من الحجم نفسها تقريباً، في امتصاص الكربون المشبع في تشكيلة واسعة من المركبات.

تتبع جميع - تقريباً - تأثيرات المتبادلات في امتصاص الكربون الهجين sp^3 النمط نفسه الذي يتبعه تأثير الكلور: تأثيرات α - و β باتجاه الحقل المنخفض وتكون α أكبر من β ؛ وتأثيرات γ باتجاه الحقل العالي وتبقى أصغر من التأثيرات السابقة. وتكون حجوم هذه التأثيرات من أجل معظم هذه المتبادلات، كبيرة إلى حد بعيدة، كحجوم تأثيرات الكلور. لنأخذ، على سبيل المثال، تأثيرات α التي تبذلها هذه المتبادلات المرتبطة إلى C-1 في البنتان: (ppm 70.1+، Br)؛ (ppm 19.3+، NH₂)؛ (ppm 29.7+، OH)؛ (ppm 48.3+، NO₂)؛ (ppm 64.5+، F).

وتبدل زمر الألكيل تأثيرات أصغر من بقية المتبادلات، وتتبع نمطاً مختلفاً قليلاً. دعونا ننظر، على سبيل المثال، إلى تأثيرات زمرة المثيل مستخدمين معطيات نظامي البنتان ونظامي الهكسان. فإذا استعرضنا قيم δ ، كالسابق، معتبرين نظامي الهكسان على أنه نظامي البنتان يحمل زمرة المثيل على C-1.



ونستطيع حساب تأثيرات المتبادل التالية، من أجل المثيل:

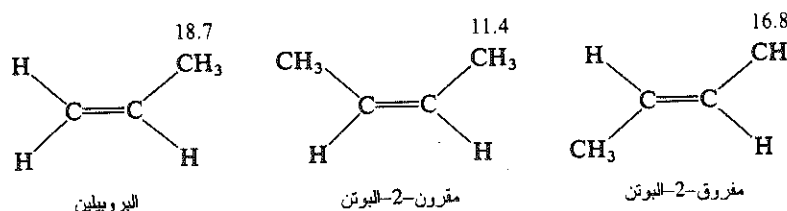
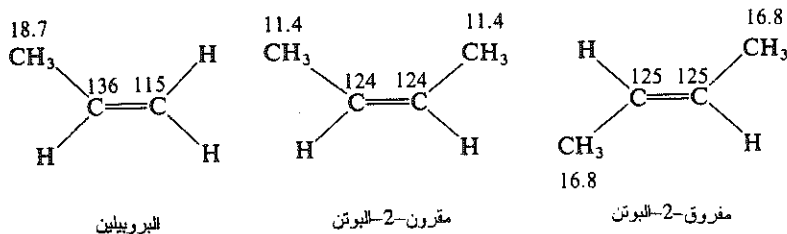


وتكون هذه التأثيرات نموذجية من أجل زمر الألكيل المؤثرة في امتصاص الكربون المشبع: تأثيرات α - و β باتجاه الحقل المنخفض وبالبحجم نفسه تقريباً؛ وتأثيرات γ أصغر باتجاه الحقل العالي.

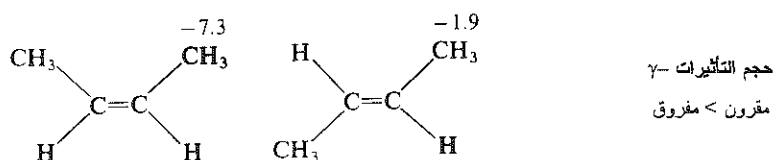
لقد ناقشنا حتى الآن تأثيرات المتبادلات في الانزياح الكيميائي من أجل الكربون ذي التهجين sp^3 من أجل امتصاص الكربون ذي التهجين sp^2 في الألكينات والحلقات العطرية - يكون نموذج التأثيرات مختلفاً - فالعديد من المتبادلات يبذل تأثيرات أخرى سوف لن ندخل في تفصيلاتها، لكنها سوف تكون جلية في بعض الأطياف التي سوف نأخذها بالحسبان.

يمكن أن يدخل وجود رابطة مزدوجة كربون - كربون عاملاً جديداً، التماكب الهندسي الذي يمتلك تأثيرات هامة في امتصاص ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 .

لكي نرى كيف يفعل هذا العامل الكيميائي الفراغي فعلة، دعونا نقارن معطيات امتصاص البروبيلين مع معطيات امتصاص مقرون- ومفروق-2-البوتن. ودعونا نركز انتباهنا على كربون البروبيلين الميثيلي ونرى كيف يتأثر امتصاصه باستبدال واحد، من الهيدروجينات الفينيلية أو الآخر بزمرة ميثيلية. وننظر، طبعاً، إلى التأثيرات γ .

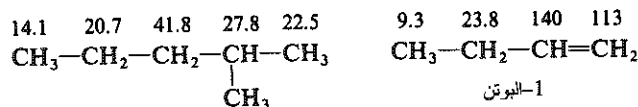


يكون هذان التأثيران كما نرى، باتجاه الحقل العالي كلاهما: -7.3 ppm من أجل المماكب المقرون و -1.9 ppm من أجل المماكب المفروق. ولكن التأثير γ من أجل مماكب مقرون سيكون أقوى بـ 5.4 ppm. ويعد نفوذ الكيمياء الفراغية في التأثيرات γ في الألكينات شيئاً عاماً وهو مفيد فائدة قصوى في تحديد تشكيل المماكبات الهندسية.



سوف نستخدم الانزياحات الكيميائية، في عملنا هنا بـ CMR، بطريقة عامة فقط: ليخبرنا عن تهجين ذرات الكربون المختلفة في الجزيء وبعض الشيء عن بنيتها. وسوف نهتم بمناطق الطيف التي يحدث فيها الامتصاص وليس - باستثناء عندما تكون المماكبات الهندسية هي المقصودة - بقيم δ الدقيقة. وسنعود إلى هذه النقطة في المقاطع التالية عندما نناقش تحليل الهيدروكربونات.

مسألة 23.17 باستخدام قيم δ من أجل نظامي البنتان والمعطاة في هذه الفقرة (19.17) وكذلك التأثيرات α - و β - و γ - المحسوبة هناك من أجل زمرة المتيل، تنبأ بقيم δ من أجل كل كربون في 2-متيل البنتان. كيف تتقارن هذه القيم مع قيم δ الفعلية المبينة أدناه؟



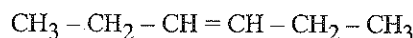
2-متيل البنتان

مسألة 24.17 (أ) باستخدام قيم δ من أجل البروبيلين ومن أجل مفروق ومقرون 2-البوتن والمبينة أعلاه، احسب التأثيرات α - و β -، لزمرة المتيل المضافة، في ذرتي الكربون المرتبطتين ارتباطاً مزدوجاً. (ب) قارن قيم δ من أجل البروبيلين مع تلك المبينة أعلاه من أجل 1-البوتن. احسب التأثيرات β - و γ -، لهذه الزمرة المضافة، في ذرتي الكربون المرتبطتين ارتباطاً مزدوجاً. كيف تتقارن التأثيرات β - هنا مع تلك الموجودة في الجزء (أ)؟ (ج) من وجهة نظر البنية هل تتقارن التأثيرات β - في (أ) و (ب) تقارناً كاملاً.

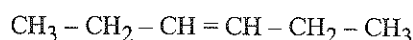
مسألة 25.17 لقد حلت في المسألة 22.17 بعض أطيف CMR، على أساس عدد الإشارات والتفريق. أعد تفحص هذه الأطيف في ضوء ما تعرفه عن الانزياحات الكيميائية. (أ) هل تستطيع معرفة أي استنتاجات إضافية حول بنى المركبات المجهولة؟ (ب) هل تستطيع نسب قمم أكثر لذرات كربون نوعية؟

المسألة 26.17 يظهر طيفا CMR للمماكبين الفراغيين 3-الهكسن قيم δ التالية:

13.9 25.8 131 131 25.8 13.9 14.3 20.6 131 131 20.6 14.3



مماكب A



مماكب B

أيهما المماكب مقرون وأيها المماكب مفروق؟

20.17 أطيف NMR و CMR للهيدروكربونات NMR and CMR spectra of hydrocarbons

سنجد من أجل الهيدروكربونات وأنواع المركبات الأخرى، أنه في الوقت الذي يساعدنا فيه الطيف تحت الأحمر في معرفة نوع المركب الذي نتعامل معه، فإن الطنين النووي المغناطيسي يساعدنا في معرفة ما هو هذا المركب. عن ماذا نبحث في طيف NMR أو CMR للهيدروكربونات؟ في البداية ثمة قضية هي أين تظهر القمم، ويعتمد ذلك على الانزياحات الكيميائية. لا نحاول استذكار جدول قيم δ ، لكننا نعرف، على وجه العموم، أين تمتص أنواع معينة من الكربون وأنواع معينة من البروتونات. وهكذا فإننا ننظر في البداية إلى ترتيب القمم.

سوف تعطي الألكانات والزرر المشبعة الشبيهة بالألكانات قمماً في الحقل العالي في كلا CMR و NMR: امتصاص ذرات الكربون ذات التهجين sp^3 والبروتونات المرتبطة إليها.

تظهر الحلقة العطرية امتصاصاً في الحقل المنخفض في كلا CMR و NMR. كذلك تظهر الألكانات امتصاصاً مشابهاً في CMR لكن لا يكون كذلك في NMR؛ فالبروتونات الفينيلية تمتص في الحقل العالي بعيداً عن البروتونات العطرية وهذا ما يجعلنا نميز، في أغلب الأحيان، بين النوعين من البنية. (هذا التمييز يكون بطبيعة الحال جلياً في طيف تحت الأحمر).

وتعطي ذرات كربون الألكينات ذات التهجين sp^2 والمرتبطة ارتباطاً ثلاثياً قمماً تقع بين قمم ذرات الكربون - ذات التهجين sp^3 وذرات الكربون ذات التهجين sp^2 .

ويزيح ارتباط ذرات كهرسلبية - هالوجين أو أكسجين أو نيتروجين - القمم نحو الحقل المنخفض في كلا CMR و NMR ولكنه لا يخرجها، عادة، إلى خارج المنطقة التي نتوقع أن نراها فيها.

إذاً، كما في أطيف تحت الأحمر، تساعدنا الانزياحات الكيميائية في الطنين النووي المغناطيسي في معرفة نوع المركب الذي نتعامل معه.

كفي نعرف ما هو المركب الذي بين أيدينا، ننظر إلى عدد الإشارات وإلى تفريقها. وكما رأينا سابقاً في هذا الفصل، هذه الأمور هي التي تعطينا أقرب نظرة إلى البنية الدقيقة للجزء. نرى كم هو عدد الأنواع من ذرات الكربون الموجودة وكم هو عدد البروتونات. ومن أجل كل كربون نرى كم هو عدد البروتونات المرتبطة به؛ ومن أجل كل بروتون نرى كم هو عدد البروتونات الأخرى المجاورة له.

تستطيع عند هذه النقطة الوصول إلى بنية وحيدة لمركب مجهول، وقد يكون لزاماً علينا العودة إلى الانزياحات

الكيميائية لإيضاح نقاط الغموض الباقية؛ على سبيل المثال، نقطة ارتباط المتبادل. ويمكننا استخدام التأثيرات γ - في CMR أو ثوابت التزاوج في NMR البروتون (الفقرة 14.17) لتشييد التشكيل حول الرابطة المزدوجة كربون - كربون. ويمكننا، في بعض الأحيان، فعل كل هذه الأمور باستخدام فقط الصيغة الجزيء وطيفاً أو آخراً من أطيف الطنين النووي المغناطيسي. يشكل NMR و CMR مع بعضهما فريقاً كبير القوة - ولا سيما إذا كان لدينا إضافة إليهما طيف تحت الأحمر.

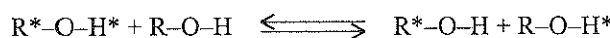
21.17 أطيف NMR و CMR هاليدات الألكيل NMR and CMR spectra of alkyl halides

لقد استخدمنا عبر هذا الفصل، العديد من هاليدات الألكيل كأمثلة ونعرف جيداً كيف يغيى وجود هالوجين طيف الجزيء: فهو يسبب، على وجه العموم، انزياحاً نحو الحقل المنخفض في كلا CMR و NMR.

22.17 أطيف NMR و CMR الكحولات والإيترات. الربط الهيدروجيني. التبادل البروتوني

NMR and CMR spectra of alcohols and ethers. Hydrogen bonding. Proton exchange.

يكون امتصاص NMR البروتون الهيدروكسيلي (O-H) منزاحاً نحو الحقل المنخفض بسبب الربط الهيدروجيني. ويعتمد الانزياح الكيميائي الذي يلاحظ، عندئذ، على درجة الربط الهيدروجيني، الذي يعتمد بدوره على درجة الحرارة والتركيز وطبيعة المذيب. وكنتيحة لذلك، يمكن أن تظهر الإشارة في أي مكان في المجال 18-5. وقد تختفي بين القمم التي تعزى إلى البروتونات الألكيلية، على الرغم من أن وجودها هناك يُستوحى من الحسبة البروتونية. يعطي البروتون الهيدروكسيلي، بصورة اعتيادية، أحادية في طيف ال-NMR: لا تكون إشارته متفرقة بسبب البروتونات المجاورة وهو لا يفرق إشاراتها. فالتبادل البروتوني بين جزيئين (متماثلين) من الكحول يكون سريعاً إلى درجة أن البروتون - الآن هو في جزيء وبعد لحظة في جزيء آخر - لا يستطيع رؤية البروتونات المجاورة في تراكيبها المختلفة من الرصف السبيني، بل يراها في رصف وسطي وحيد.

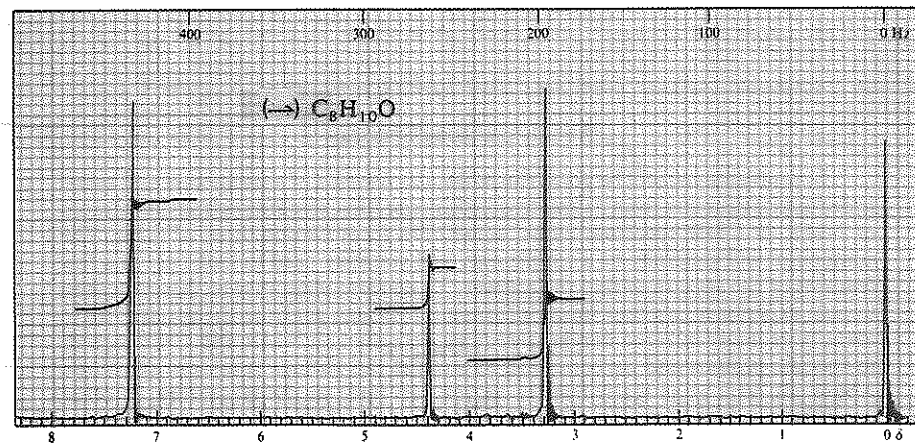
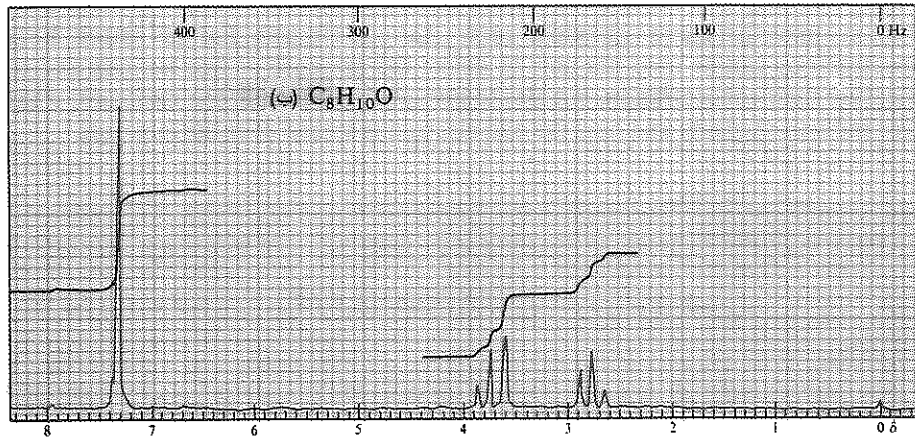
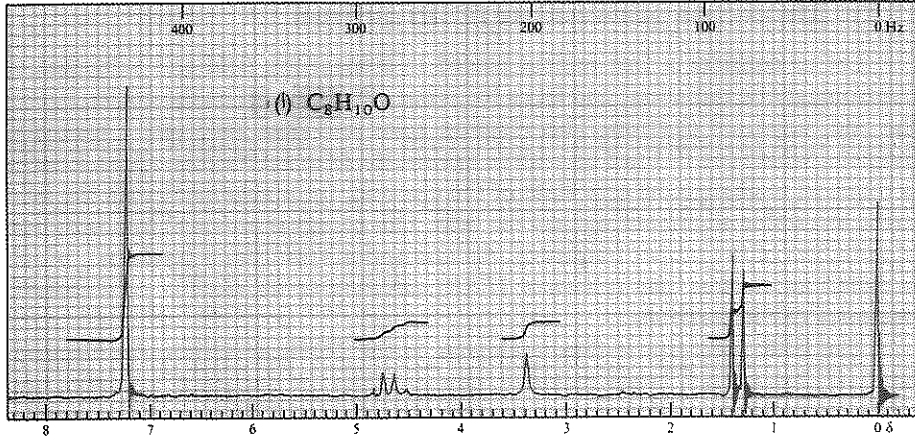


ويمكن التسليم بأن الأكسجين في كحول أو إيتري يسبب، عبر تأثيره التحريضي، انزياحاً نحو الحقل المنخفض لإشارة البروتونات المجاورة: انزياحاً بالحجم نفسه تقريباً كالذرات الكهرسلبية الأخرى (الجدول 4.17).

مسألة 27.17 هل تستطيع اقتراح عملية يمكن أن تزيح قمة O-H المخفية إلى قمة مكشوفة؟

مسألة 28.17 (أ) تظهر عينات جافة جداً ونقية من الكحولات تفرقاً سبين - سبينياً في إشارات O-H. ما هو التفريق الذي تتوقعه من أجل كحول أولي؟ وكحول ثانوي؟ وكحول ثالثي؟ (ب) ويختفي هذا التفريق عند إضافة آثار من حمض أو أساس. اكتب معادلات تبين كيف يتسرع التبادل البروتوني بالحمض (H:B)؛ وبالأساس (B:).

مسألة 29.17 أعط بنية أوبنى تتلاءم مع كل من أطيف NMR المبنية في الشكل 30.17.



الشكل 30.17 : طيف NMR البروتوني من أجل المسألة 29.17

تمارس الزمرة الهيدروكسيلية، في طيف CMR، تأثيرات قوية متبعة النمط العام الذي تتبعه المتبادلات الكهرسلبية: تأثيرات α - في المجال +40 حتى +50 ppm؛ وتأثيرت β - في المجال +7 حتى +10 ppm؛ وتأثيرات γ - في المجال 2- حتى -6 ppm.

23.17 طيف الطنين السبيني الإلكتروني (ESR) spectrum

دعونا نأخذ بعين الاعتبار جذراً حراً موضوعاً في حقل مغناطيسي ويخضع لإشعاع كهرومغناطيسي؛ وركز انتباهنا، ليس على النوى، بل على الإلكترون الفردي غير المتزوج. فهذا الإلكترون يلف (له سبين) ومن ثم يولد عزمًا مغناطيسيًا يمكن أن يرتصف مع الحقل المغناطيسي الخارجي أو يكون معاكساً له. ويلزم طاقة لتغيير الحالة السبينية للإلكترون من الإرتصاف مع الحقل إلى الإرتصاف الأقل استقراراً المعاكس للحقل. وتأمين هذه الطاقة من امتصاص إشعاع ذو تواتر معين. فينتج طيف امتصاص يدعى طيف الطنين السبيني الإلكتروني (ESR) أو طيف الطنين البارامغناطيسي الإلكتروني (EPR).

وهكذا فإن طيف ESR يشبه طيف NMR. لكن الإلكترون يمتلك عزمًا مغناطيسيًا أكبر بكثيرًا من العزم المغناطيسي لنواة البروتون وتلزم طاقة أكبر لعكس السبين. ففي حقل قوته NMR عند 14 ميغا هرتز تقريباً فإن امتصاص ESR يحدث عند تواتر أعلى كثيراً: 9000 ميغا هرتز أي في منطقة الأمواج الميكروية. تظهر إشارات ESR تفرقاً كما في إشارات NMR، وللسبب نفسه تماماً، التزوج مع بعض سبينات النوى المجاورة: على سبيل المثال، بروتونات قرب ذرات الكربون التي تحمل - أو تساعد على حمل - الإلكترون فردي. ولهذا السبب يمكن استخدام مطيافية ESR ليس فقط لكشف وجود الجذور الحرة ولقياس تركيزها، بل أيضاً، لإعطاء دليل حول بناها: ماذا تكون هذه الجذور الحرة وكيف ينتشر الإلكترون الفردي فوق الجزيء.

مسألة 30.17 على الرغم من أن جميع الإلكترونات لها سبين فإن الجزيئات التي تحتوي على إلكترونات فردية فقط - الجذور الحرة فقط - هي التي تعطي أطياف ESR. لماذا هذا الأمر؟ (إرشاد: خذ بالحسبان (أ) أن واحداً من الشفق الإلكتروني فقط هو الذي ينعكس سبينه أو (ب) أن كلا الإلكترونين في الشفق ينعكس سبينهما).

مسألة 31.17 اذكر، في كل من الحالات التالية، ما هو الجذر الحر المسؤول عن طيف ESR وبين كيف ينشأ التفرق الملاحظ. (أ) التشعيع X- ليوديد المتيل: إشارة ذات أربعة خطوط. (ب) التشعيع γ - عند 77K للبروبان ونظامي البوتان: إشارات متناظرة ذات 8 خطوط و 7 خطوط. (ج) كلوريد ثلاثي فنييل المتيل + توتياء: إشارة معقدة جداً.

حول تحليل الأطياف

سوف تعطى، في المسائل، الصيغة الجزيئية للمركب ويطلب منك استخراج بنيتة من صفاته الطيفية؛ في بعض الأحيان من طيف تحت الأحمر وحده أو من طيف NMR وحده أو من طيف CMR وحده، وفي بعض الأحيان من طيفين أو ثلاثة من هذه الأطياف. وسوف يكون المركب، على وجه العموم، بسيطاً ولا تحتاج إلا إلى أن تنظر في بعض ملامح الأطياف لتجد الجواب. لتثبيت إجابتك واكتساب خبرة ابحت عن أكثر ما تستطيع الحصول عليه من

المعلومات من الأطياف؛ حاول أن تتعرف على أكثر ما تستطيع من عصابات تحت الأحمر و حاول أن تنسب جميع إشارات NMR و CMR لبروتونات وذرات كربون معينة و حاول تحليل التفريقات السبين - السبينية المختلفة. و فوق كل ذلك انظر في كل ما تستطيع إيجاده من الأطياف: في المختبر أو في الكتب الأخرى أو في مصورات الأطياف في المكتبة.

و ثمة أطياف إضافية من أجلك لتحليلها في نهاية الفصل 17 من مرشد الدراسة.

مسائل

1. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من مجموعات معطيات NMR التالية:

$C_{10}H_{13}Cl$	(ز)	$C_3H_3Cl_5$	(أ)
δ 1.57، 6H، أحادية،	آ	δ 4.52، 1H، ثلاثية،	آ
δ 3.07، 2H، أحادية،	ب	δ 6.07، 2H، ثنائية،	ب
δ 7.27، 5H، أحادية،	ج	$C_3H_5Cl_3$	(ب)
$C_{10}H_{12}$	(ح)	δ 2.20، 3H، أحادية،	آ
δ 0.65، 2H، متعددة،	آ	δ 4.02، 2H، أحادية،	ب
δ 0.81، 2H، متعددة،	ب	C_4H_9Br	(ج)
δ 1.37، 3H، أحادية،	ج	δ 1.04، 6H، ثنائية،	آ
δ 7.17، 5H، أحادية،	د	δ 1.95، 1H، متعددة،	ب
$C_9H_{11}Br$	(ط)	δ 3.33، 2H، ثنائية،	ج
δ 2.15، 2H، خماسية،	آ	$C_{10}H_{14}$	(د)
δ 2.75، 2H، ثلاثية،	ب	δ 1.30، 9H، أحادية،	آ
δ 3.38، 2H، ثلاثية،	ج	δ 7.28، 5H، أحادية،	ب
δ 7.22، 5H، أحادية،	د	$C_{10}H_{14}$	(هـ)
$C_3H_5ClF_2$	(ي)	δ 0.88، 6H، ثنائية،	آ
δ 1.75، 3H، ثلاثية،	آ	δ 1.86، 1H، متعددة،	ب
δ 3.63، 2H، ثلاثية،	ب	δ 2.45، 2H، ثنائية،	ج
		δ 7.12، 5H، أحادية،	د
		C_9H_{10}	(و)
		δ 2.04، 2H، خماسية،	آ
		δ 2.91، 4H، ثلاثية،	ب
		δ 7.17، 4H، أحادية،	ج

2. أعط بنية أو بني تتلاءم مع كل من مجموعات معطيات CMR التالية:

(أ)	C_3H_5Cl	(د)	C_3H_5Br
آ	ثلاثية، δ 45.3	آ	ثلاثية، δ 32.6
ب	ثنائية، δ 59.0	ب	ثلاثية، δ 118.8
(ب)	C_4H_9Br	ج	ثنائية، δ 134.2
آ	رباعية، δ 20.9	(هـ)	C_6H_{10}
ب	ثنائية، δ 30.7	آ	ثلاثية، δ 22.9
ج	ثلاثية، δ 42.2	ب	ثلاثية، δ 25.3
(ج)	$C_3H_6Cl_2$	ج	ثنائية، δ 127.2
آ	رباعية، δ 22.4	(و)	$C_4H_8Br_2$
ب	ثلاثية، δ 49.5	آ	رباعية، δ 10.9
ج	ثنائية، δ 55.8	ب	ثلاثية، δ 29.0
		ج	ثلاثية، δ 35.5
		د	ثنائية، δ 54.3

3. حدد هوية المماكبات الفراغية 1،3-ثنائي برومو-1،3-ثنائي ميثيل حلقي البوتانات اعتماداً على أطيافها.

مماكب X:	أحادية، 6H، δ 2.13	مماكب Y:	أحادية، 6H، δ 1.88
	أحادية، 4H، δ 3.21	ثنائية، 2H، δ 2.84	
		ثنائية، 2H، δ 3.54	

ثنائيات تمتلك تباعداً متساوياً

4. عندما يعالج المستييلين (طيف NMR، الشكل 10.17) بـ HF و SbF_5 في محلول SO_2 السائل، لوحظت في طيف NMR القمم التالية، وكلها أحادية: 6H، δ 2.8، 3H، δ 2.9، 2H، δ 4.6؛ و 2H، δ 7.7. إلى أي مركب يعزى هذا الطيف؟ انسب جميع القمم الموجودة في الطيف.

ما هي أهمية مثل هذه الملاحظة بالنسبة لنظرية كيميائية؟

5. ما هو الشرح الممكن للاختلافات التالية في انزياح الكيميائي من أجل البروتونات العطرية؟ البنزين δ 7.37، التولوين δ 7.17، بارا الزيلين δ 7.05، المستييلين δ 6.78؟

6. (أ) أعطى المركب A، C_5H_8 ، عند الهدرجة الحفزية مقرون-1،2-ثنائي ميثيل حلقي البروبان. وقد اعتبرت ثلاث بني متماكية ممكنة من أجل A، اعتماداً على ذلك. ما هي هذه البنية؟ (ب) غياب الامتصاص تحت الأحمر عند 890 سم^{-1} جعل إحدى البني غير مرغوبة، ما هي هذه البنية؟ (ج) أظهر طيف NMR لـ A إشارتين عند δ 2.22 و δ 1.04 نسبة شدتهما 1:3. أي من البني الثلاث في (أ) تتلاءم مع هذا؟ (د) وجدت القمة الرئيسية في طيف الكتلة عند m/e 67. ما هو الأيون الذي يمكن أن تعزى إليه هذه القمة، وكيف تعلق وفرته؟ (هـ) اصطنع المركب A بخطوة واحدة من مركبات مفتوحة السلسلة. كيف ترى حدوث ذلك؟

7. يظهر التحليل بأشعة-X أن الـ [18]-أنولن [18]-annulene (المسألة 9، من مسائل نهاية الفصل 14، $n = 9$) يكون مسطحاً. كما يظهر طيف NMR عصابتين عريضتين: τ 1.1 و τ 11.8 نسبة مساحتهما 1:2. (أ) هل تتلاءم هذه الخواص مع العطرية؟ اشرح ذلك. (ب) هل تتوقع عطرية من أجل هذا المركب؟ اشرح ذلك. (إرشاد: ارسم بحذر صيغة بنيوية للمركب متذكراً الزوايا بين الروابط ومبيناً جميع ذرات الهيدروجين).

8. يظهر طيف NMR في درجة حرارة الغرفة لـ 3،3،2،2-رباعي كلوروبوتان قمم حادة وحيدة. ويسبب انخفاض درجة الحرارة ازدياد عرض هذه القمة حتى تنفصل نهائياً عند -45°C ، إلى قمتين (أحاديتين) غير متساويتي الشدة: (أ) علل تأثير درجة الحرارة، (ب) ما أهمية عدم تساوي الشدتين في طيف درجة الحرارة المنخفضة؟ (ج) تكون القمة الأكبر في طيف درجة الحرارة المنخفضة في الحقل المنخفض بالنسبة للقمة الأصغر. إذا أعطيت أن الهالوجينات تمارس تأثير نزع الحجب من الموضع يساري (gauche) هل تستطيع أن تكون أكثر نوعية في إجابتك عن (ب)؟

9. أعطى الهيدروكربون B، C_6H_6 طيف NMR فيه إشارتان: δ 6.55 و δ 3.84 نسبة مساحتهما 1:2. وعندما سخن B في البيريدين مدة ساعتين تحول كميّاً إلى البنزين.

وأعطت هدرجة B اللطيفة المركب C الذي أظهرت أطيفاه ما يلي: طيف الكتلة وزناً جزيئياً 82؛ لا يوجد روابط مزدوجة في الطيف تحت الأحمر؛ توجد قمة عريضة واحدة عند δ 2.34 في طيف NMR.

(أ) ما هو عدد الحلقات الموجودة في C (انظر المسألة 29.13)؟ (ب) ما هو عدد الحلقات التي (ربما) توجد في B؟ (ج) هل تستطيع اقتراح بنية من أجل B؟ ومن أجل C؟ (د) في طيف NMR لـ B كانت الإشارة الموجودة في الحقل العالي خماسية والإشارة الموجودة في الحقل المنخفض ثلاثية. كيف ينبغي أن تفسر هذا التفريق؟

10. يمكن شرح 1،2،3،4،5،6-سداسي كلورو حلقي الهكسانات الخمسة المعروفة بعبارات الترتيب الاستوائي (e) أو المحوري (a) لذرات الكلور المتعاقبة: eeeeeee و eeeeee و eeeeee و eeaeaa و eaeaaa و eaeaaa لها.

أي من هذه سوف يعطي (أ) قمة واحدة فقط (مماكين)؛ (ب) قمتين، 1H:5H (مماكب واحد)؛ (ج) قمتين، 2H:4H (مماكين)؟

(د) أي واحد من المماكين في (أ) تتوقع أن لا يظهر تغيراً في طيف NMR عند درجة حرارة منخفضة؟ وأي واحد سوف يظهر تفریقاً إلى قمتين؟ تباً بالمساحات النسبية للقمم من أجل الحالة الأخيرة.

11. على الرغم من أن طيف NMR لـ مفروق-4-ثلاثي بوتيل-1-برومو حلقي الهكسان يكون معقداً فإن إشارة أحد البروتونات تكون واضحة (δ 3.83) في الحقل المنخفض بعيداً عن الإشارات الأخرى. ما هو هذا البروتون ولماذا يعطي هذه الإشارة؟ (ب) يظهر الماكب المقرون قمة مقابلة لكنها تكون عند δ 4.63؛ وعلى فرض أن زمرة ثلاثي البوتيل لا تمارس أي تأثير مغناطيسي مباشر، إلى ماذا تنسب هذا الفرق في الانزياحات الكيميائية بين الطيفين؟ هذه المعطيات نموذجية وتعد أساساً لمبدأ عام يربط التهايز بالانزياح الكيميائي. ما هو هذا المبدأ العام؟

12. يظهر طيف NMR لبرومو حلقي الهكسان قمة في الحقل المنخفض (1H) عند δ 4.16. وتكون هذه الإشارة قمة وحيدة في درجة حرارة الغرفة، ولكن عند -75°C تنفصل هذه القمة إلى قمتين غير متساويتي المساحة (لكنها تمثل بمجمليها بروتوناً واحداً): δ 3.97 و δ 4.64. نسبة مساحتهما 1.0:4.6. كيف تفسر انفصال القمتين؟ على ضوء المبدأ العام في المسألة السابقة أي تهايو للجزء يكون مسيطراً وما هي النسبة المئوية (عند -75°C) للجزئيات التي تعطي هذه التهايو؟

13. يظهر طيف CMR، عند الدرجة 90°C ، لمقرون الديكاليين (المسألة 6) ثلاث قمم ذات شدة نسبية 1:2:2. وعند -50°C يظهر الطيف خمس قمم متساوية الشدة.
(أ) علل تأثير درجة الحرارة.

(ب) لم تنزاح القمة الأصغر في طيف درجة الحرارة العالية عند هبوط درجة الحرارة؛ لكن القمتين الأخرين تفعلان ذلك. إلى أي كربون تعزى هذه القمة الأصغر؟
(ج) انسب، نسباً نهائياً بقدر ما تستطيع، القمم الموجودة في كلا الطيفين إلى ذرات الكربون الموجودة في مقرون الديكاليين.

14. (أ) أعطى فلوريد ثالثي البوتيل وفلوريد إيزو البروبيل طيفي NMR التاليين:

فلوريد ثالثي البوتيل: ثنائية، δ 1.30، $J = 20$ هرتز

فلوريد إيزو البروبيل: ثنائيتان، δ 1.23 6H، $J = 23$ هرتز و 4 هرتز

متعددتان، δ 4.64 1H، $J = 48$ هرتز و 4 هرتز

كيف تفسر كلاً من هذين الطيفين؟ (إرشاد: انظر الفقرة 13.17).

(ب) عندما حل فلوريدا الألكيل السابقان في SbF_5 السائل، استحصل على طيفي NMR التاليين:

من فلوريد ثالثي البوتيل: أحادية، δ 4.35

من فلوريد إيزو البروبيل: ثنائية، δ 5.06 6H، $J = 4$ هرتز

متعددة، δ 13.5 1H، $J = 4$ هرتز

إلى أي جزء يعزى كل من هذين الطيفين؟ (إرشاد: ماذا يستنتج من اختفاء ما يقرب من نصف القمم الملاحظة من الجزء (أ)؟). هل الانزياح الكبير جداً نحو الحقل المنخفض هو ما توقعه من جزئيات تشبه هذه الجزئيات؟ ما هي الأهمية الجوهرية لهذه الملاحظات بالنسبة لنظرية عضوية؟

15. تعطي معالجة كلوريد نيو البنثيل بالأساس القوي أميد الصوديوم (NaNH_2) هيدروكربون له الصيغة C_5H_{10} ، ينحل بسهولة في حمض الكبريت المركز، لكنه لا يتأكسد بالبرمنغنات المعتدلة الممددة والباردة. يظهر طيف NMR له امتصاصاً عند δ 0.20 و δ 1.05 وتكون نسبة مساحتي القمتين 3:2. وعندما يجرى التفاعل نفسه باستخدام هاليد ألكيل موسوم، $(\text{CH}_3)_3\text{CCD}_2\text{Cl}$ ، يمتلك المنتج المستحصل قمة M^+ عند m/e 71. ما هي البنية المرغوبة لهذا الهيدروكربون وكيف يحتمل تشكله؟ هل تتلاءم نتيجة تجربة الوسم مع آليتك؟ (إرشاد: انظر الفقرة 17.13).

16. عندما عولج كلوريد الميتاليل $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ بأميد الصوديوم في محلول رباعي هيدرو الفوران، استحصل على هيدروكربون، C_4H_6 أعطى طيف NMR التالي:

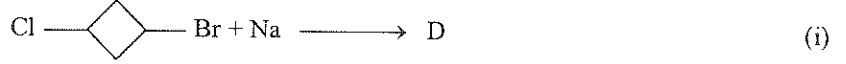
أ ثنائية، 2H، δ 0.83، $J = 2$ هرتز

ب ثنائية، 3H، δ 2.13، $J = 1$ هرتز

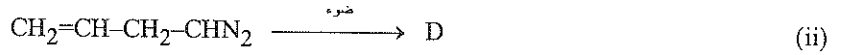
ج متعددة، 1H، δ 6.40

(أ) ما هي البنية المرغوبة لهذا الهيدروكربون، وبأي آلية يحتمل تشكله؟ (ب) ما المنتج المتوقع الحصول عليه من كلوريد الأليل بالتفاعل نفسه؟

17. حضر هيدروكربون D بطريقتين مختلفتين:



1-برومو-3-كلورو حلقي البوتان



ديازوميثان الأليل

تظهر مقياسية طيف الكتلة وزناً جزيئياً مقداره 54 من أجل D. (ما هي صيغته الجزيئية؟).

وقد وجد أن D يمتلك زمن احتفاظ، في الكروماتوغرافيا الغازية، مختلفاً عن حلقي البوتن أو البوتادين أو ميتيلين حلقي البروبان. وكان D مستقراً عند 180°س (على عكس حلقي البوتن) لكنه قد تحول إلى البوتادين عند 225°س. وأظهر طيف NMR لـ D: آ، أحادية، 2H، δ 0.45؛ ب، متعددة، 2H، δ 1.34؛ ج، متعددة، 2H، δ 1.44.

(أ) ما هي البنية الوحيدة من أجل D، التي تكون متلائمة مع جميع هذه الحقائق؟ (إرشاد: عند تحليل طيف NMR، خذ الكيمياء الفراغية بعين الاعتبار). (ب) بأي تفاعل مشهور يتشكل D في (i) وفي (ii)؟

18. يعطي ثلاثي حلقي البروبيل الميثانول (R_3COH ، R = حلقي البروبيل) طيف NMR معقداً جداً في المنطقة 1.1 - 0.2 δ ، وهو شفاف في منطقة فوق البنفسجي القريب. ويمتلك محلول من الكحول السابق في حمض الكبريت المركز الخواص التالية:

(1) انخفاض نقطة التجمد يقابل أربعة جسيمات من أجل كل جزيء مذاب.

(2) امتصاص فوق بنفسجي شديد (λ_{max} 270 ن م، ϵ_{max} 22000).

(3) طيف NMR ذو قمة واحدة، أحادية، δ 2.26.

وعندما يمدد المحلول ويعادل فإن الكحول الأصلي يستعاد.

(أ) ما هي المادة التي تتشكل في محلول حمض الكبريت؟ بين كيف أن تشكلها يعلل كلاً من الحقائق (1) - (3). كيف تفسر الاستقرار العالية لهذه المادة؟ (إرشاد: انظر الفقرتين 6.13 و 17.16).

(ب) يعطي محلول 2-حلقي بروبييل-2-البروبانول في حمض قوي طيف NMR التالي:

أ أحادية، 3H، δ 2.60

ب أحادية، 3H، δ 3.14

ج متعددة، 5H، δ 3.5 - 4

ويعطي محلول مشابه من 2-حلقي بروبييل-1،1،1-ثلاثي ديترتو-2-البروبانول طيفاً مشابهاً باستثناء نقصان مساحة أ و ب إلى نصف ما كانت عليه.

ما هو الاستنتاج العام حول المواضيع النسبية لزمري الميثيلين الذي ينبغي عليك استنتاجه؟ هل تستطيع اقتراح هندسة نوعية للجزء تكون متلائمة ليس فقط مع هذا الطيف، بل مع جوابك عن الجزء (أ) أيضاً؟ (إرشاد: استخدم محسمات).

19. حدد هوية كل من المماكين التاليين الذين لهما الصيغة $C_{20}H_{18}O$:

المماكب E (ن. 1.88°س) آ أحادية، 1H، δ 2.23

ب ثنائية، 1H، δ 3.92، $J = 7$ هرتز

ج ثنائية، 1H، δ 4.98، $J = 7$ هرتز

د أحادية، 10H، δ 6.81

هـ أحادية، 5H، δ 6.99

المماكب F (ن. 1.88°س) آ أحادية، 1H، δ 2.14

ب أحادية، 2H، δ 3.55

ج قمة عريضة، 15H، δ 7.25

ما هو الاختبار الكيميائي البسيط الوحيد الذي يميز بين هذين المماكين؟

20. يمتلك الطيف تحت الأحمر مقرون-1،2-حلقي البنتان ديول عصابة امتطاط O-H عند تواتر أخفض من تواتر الزمرة OH- الحرة ولا تختفي هذه العصابة حتى عند التمديد الشديد. لا يظهر مفروق-1،2-حلقي البنتان ديول مثل هذه العصابة. هل تستطيع اقتراح شرح ممكن؟

21. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطيايف NMR البروتوني الموجودة في الشكل 31.17.

22. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطيايف CMR الموجودة في الشكل 32.17.

23. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطيايف NMR البروتوني الموجودة في الشكل 33.17.

24. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطيايف CMR الموجودة في الشكل 34.17.

25. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع طيف CMR الموجود في الشكل 35.17.

26. أعط بنية أو بنى من أجل المركب G المبين طيفاه CMR و NMR البروتوني في الشكل 36.17.

27. أعط بنى المركبات H و I و J اعتماداً على أطيايف تحت الأحمر لها (الشكل 37.17) وعلى أطيايف NMR البروتوني لها (الشكل 38.17).

28. الجيرانيول germaiol، $C_{10}H_{18}O$ ، تربين وجد في زيت الورد ويعطي أطيايف تحت الأحمر و CMR و NMR البروتوني الميينة في الشكل 39.17. وثمة شواهد معطاة في المسألة التالية يمكن استخراج بنيتها منها؛ ولكن قبل حل تلك المسألة، دعونا نرى حجم المعطيات التي يمكن الحصول عليها من الأطيايف وحدها.

(أ) تفحص الطيف تحت الأحمر. هل الجيرانيول أليفاتي أم عطري؟ ما هي الزمرة الوظيفية الموجودة بوضوح؟ استنتج من الصيغة الجزئية ما هي الزمر التي ينبغي أن تكون موجودة في الجزئية؟ هل يتأكد وجود هذه الزمر من الطيف

تحت الأحمر؟

(ب) تفحص طيف CMR. كم عدد الإشارات الموجودة فيه؟ كيف يتقارن هذا مع عدد ذرات الكربون المعطى في الصيغة الجزيئية؟ ماذا ينبؤك هذا عن جزئيء الحيرانبول؟

(ج) انظر الآن إلى تعددية الإشارات المدونة من أجل إشارات CMR. ما هو عدد الهيدروجينات المرتبطة بكل كربون؟ ما هو عدد الزمر المتيلية (إن وجدت) التي يدل عليها الطيف؟ ما هو عدد زمر الميثيلين؟ ما هو عدد ذرات الهيدروجين التي تحمل هيدروجيناً واحداً فقط؟ وما هو عدد الذرات التي لا تحمل أي هيدروجين؟

(د) عند هذه النقطة، كم عدد ذرات الكربون والهيدروجين التي يمكنك تفسير وجودها من خلال طيف CMR؟ ما هي الذرات (إذا كان ثمة أي منها) التي لا تزال مفقودة؟ ما هي الزمرة الوظيفية التي يكون وجودها الأكثر استحساناً؟ هل هذا يتفق مع ما قد رأيته في الطيف تحت الأحمر؟ اعتماداً على قيم δ بين أي كربون في طيف CMR يحمل هذه الزمرة الوظيفية؟ وما هو عدد ذرات الهيدروجين الموجودة على ذلك الكربون؟

(هـ) يبدو جلياً أن الإشارات g و h و i و z في طيف CMR تكون بعيدة عن الإشارات الست الأخرى. بأخذ الصيغة الجزيئية للحيرانبول بالحسبان وكذلك قيم δ والاستنتاجات التي استخرجتها حتى الآن من طيف CMR، هل الحيرانبول أليفاتي أم عطري؟ إذا كان عطرياً كم عدد الحلقات؟ وإذا كان أليفاتياً ما هو عدد (إذا كان ثمة أي منها) الروابط المزدوجة؟ هل ثمة أي روابط مزدوجة كربون - أكسجين؟

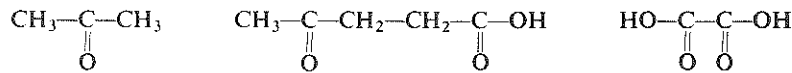
(و) حدد، في طيف NMR البروتوني، عدد الهيدروجينات المقابل لكل إشارة اعتماداً على منحنى التكامل. اعتماداً على قيم الانزياحات الكيميائية وعلى ما هو محفوظ في ذاكرتك من معطيات تحت الأحمر، ما نوع البروتون الذي يمكن أن يعطي كل إشارة؟

(ز) عندما يخض الحيرانبول مع D_2O تختفي قمة NMR البروتوني الموجودة عند 3.32 δ ، لماذا تختفي؟

(ح) اكتب الزمر التي يكون وجودها في الجزئيء مستحباً كما هو محدد في طيف NMR البروتوني. كم عدد الزمر المتيلية الموجودة (إذا كان ثمة أي منها)؟ وكم عدد زمر الميثيلين؟ وكم عدد البروتونات الفينيلية أو الأليلية؟ ما هي العلاقات المقترح وجودها بين هذه الزمر استناداً إلى قيم الانزياحات الكيميائية والتفريق وإلخ...؟

(ط) حاول الآن، باستخدام جميع المعلومات التي بحوزتك، وضع القطع بعضها مع بعض، وارسم بنى محتملة للحيرانبول. بأخذ مصدر الحيرانبول بالحسبان هل تكون بعض هذه البنى مستحبة أكثر من غيرها؟

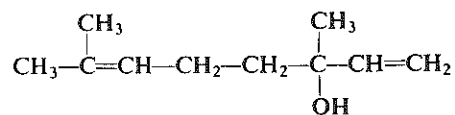
29. الحيرانبول، $C_{10}H_{18}O$ ، تريين وجد في زيت الورد ويضم جزئيين من البروم ويعطي رباعي بروميد، $C_{10}H_{18}OBr_4$. يمكن أن يتأكسد إلى ألدهيد ذي عشر ذرات كربون وإلى حمض كربوكسيلي ذي عشر ذرات كربون. ويعطي بالأكسدة العنيفة:



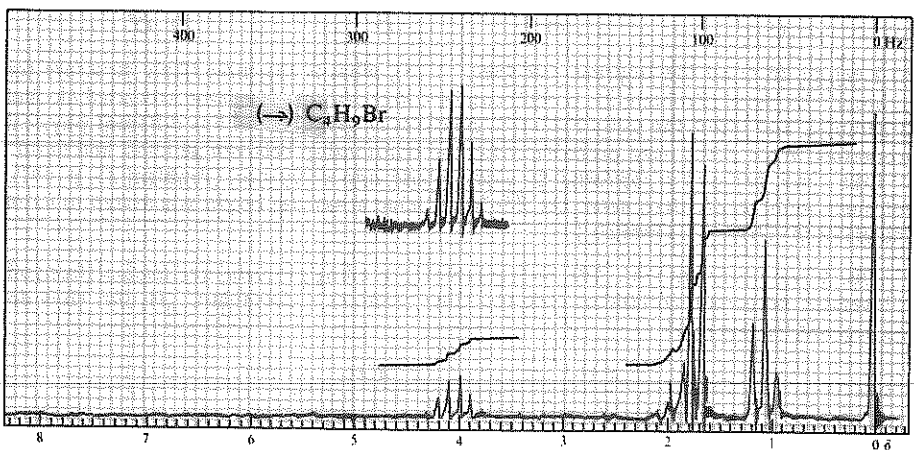
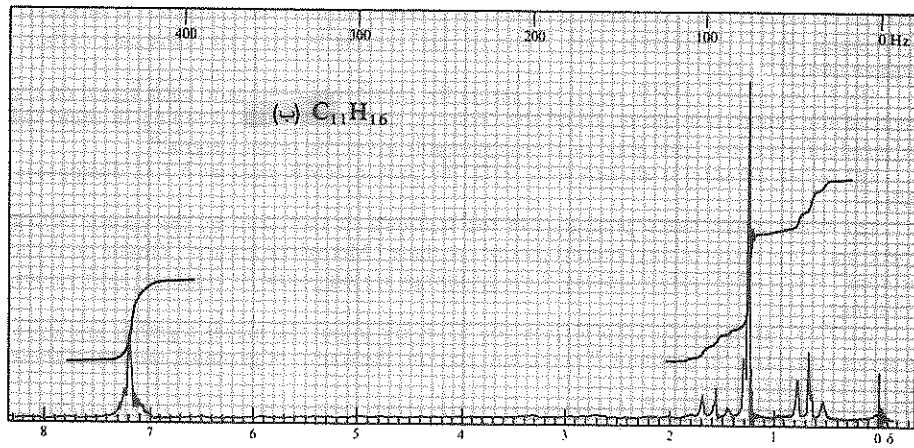
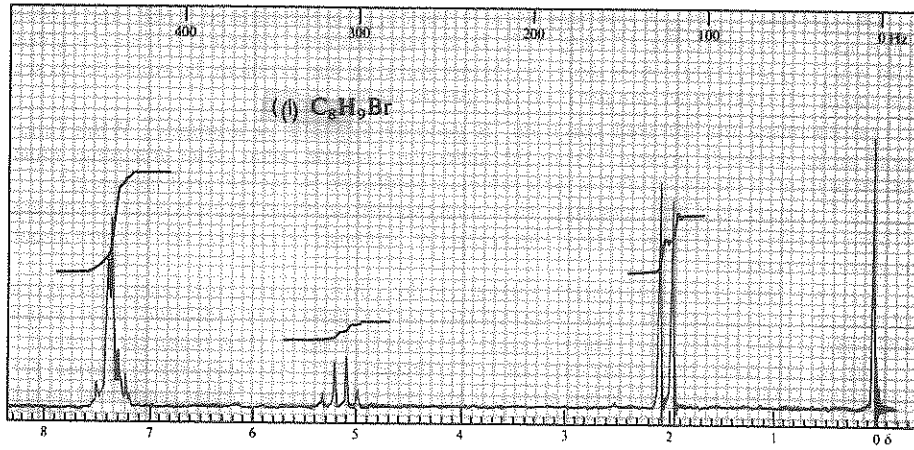
(أ) باستذكار قاعدة الإزوبرن (الفقرة 25.11) ما هي البنية الأكثر استحساناً للحيرانبول؟ (ب) يمكن أن يحول النيرول (المسألة 25، من مسائل نهاية الفصل 13) مثل الحيرانبول إلى الكحول المشبع نفسه ويعطي كالحيرانبول منتحات الأكسدة نفسها، لكنه يمتلك خواصاً فيزيائية مختلفة. ما هي العلاقة البنوية الأكثر احتمالاً بين الحيرانبول والنيرول؟ (ج) الحيرانبول مثل النيرول يتحول بحمض الكبريت إلى α -تريينول (المسألة 25، من مسائل نهاية الفصل 13) لكنه

يتحول ببطء أكثر كثيراً من النيروول. اعتماداً على هذا، ما هي البنى التي يمكن أن تحددها للنيروول والجيرانبول؟
(إرشاد: استخدم مجسمات).

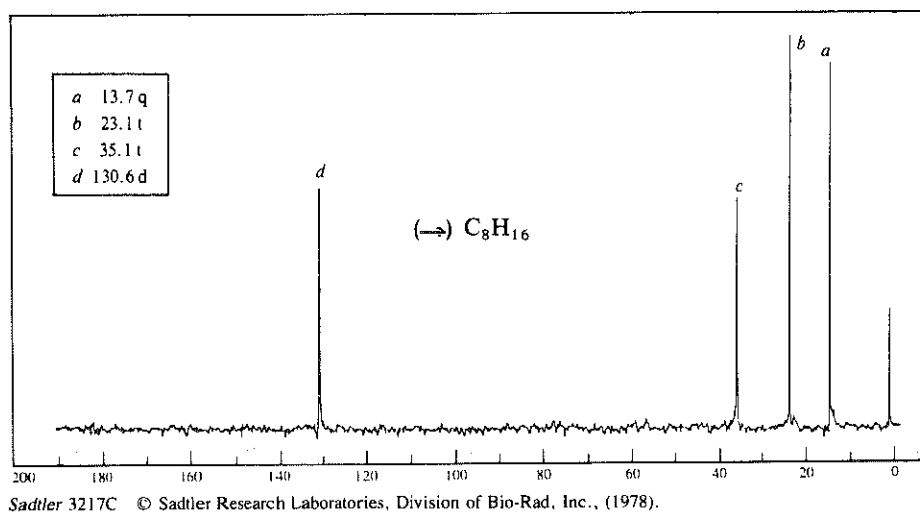
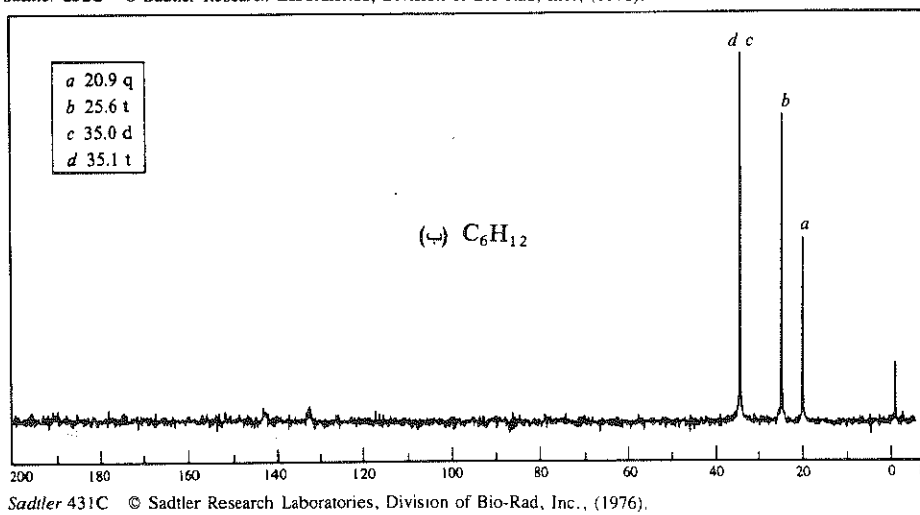
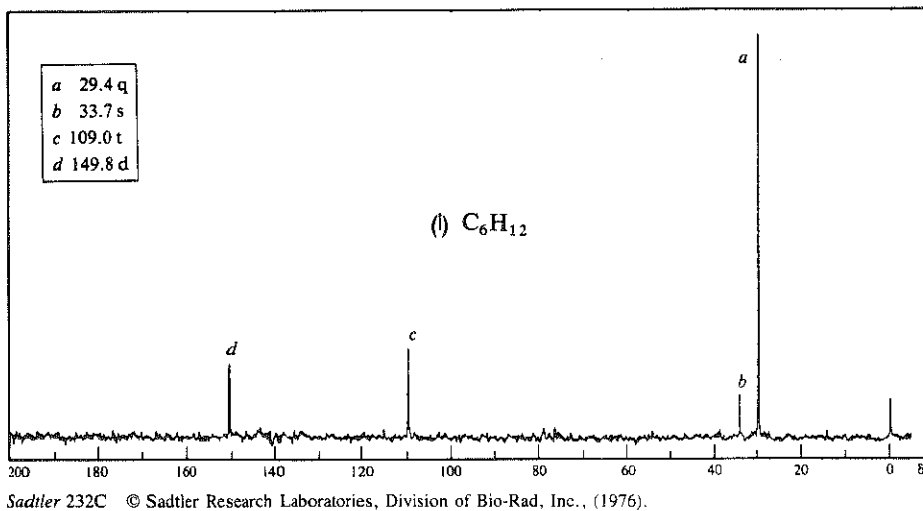
30. عند معالجة كلا الجيرانبول (المسألة السابقة) واللينالول linalool (من زيت اللافاندر والبيرغاموت والكزبرة) بـ HBr ينتج البروميد ذو الصيغة $C_{10}H_{17}Br$ نفسه. كيف تفسر هذه الحقيقة؟



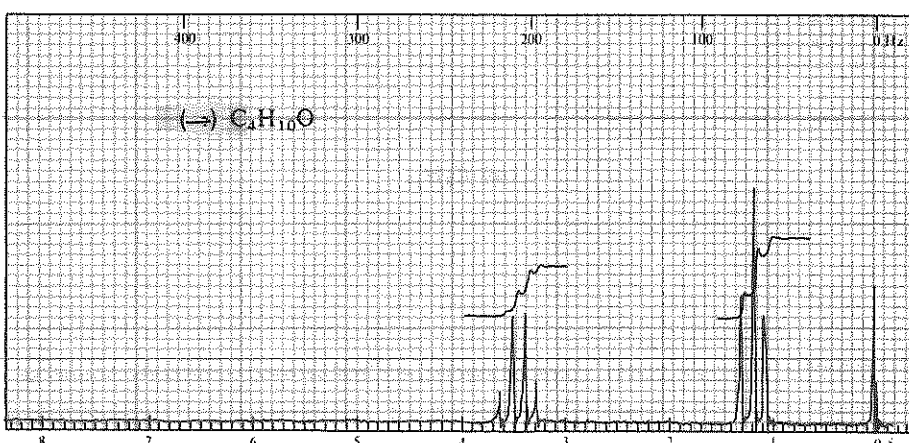
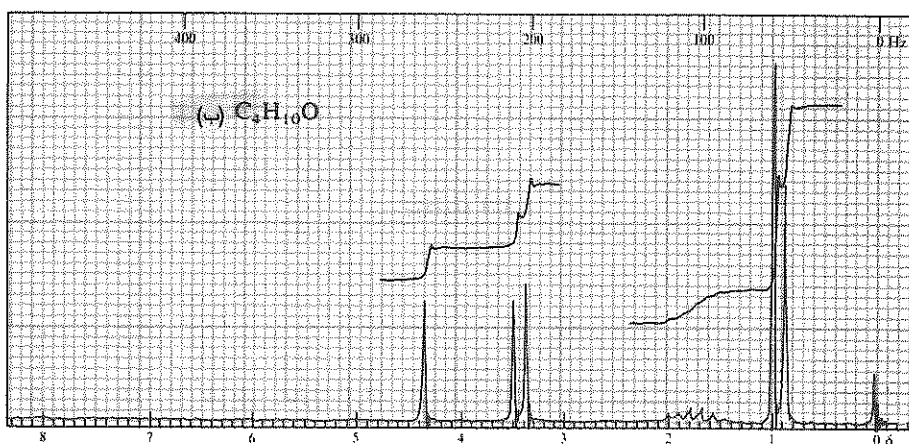
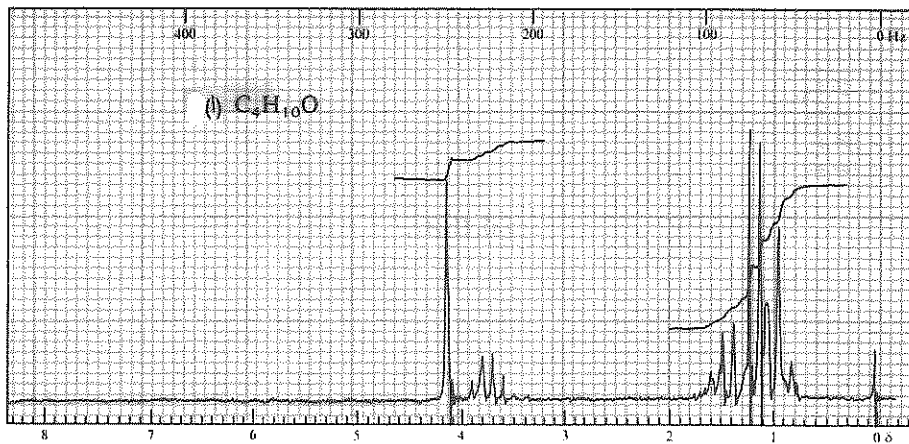
اللينالول



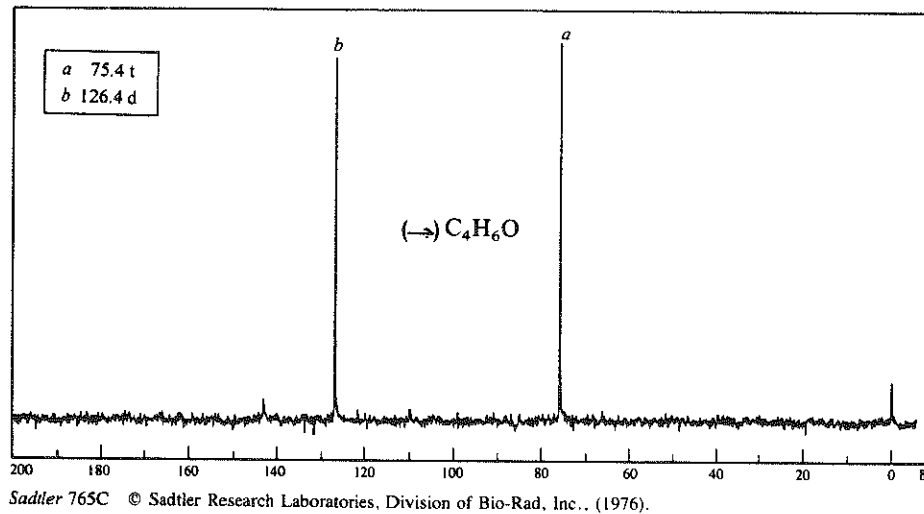
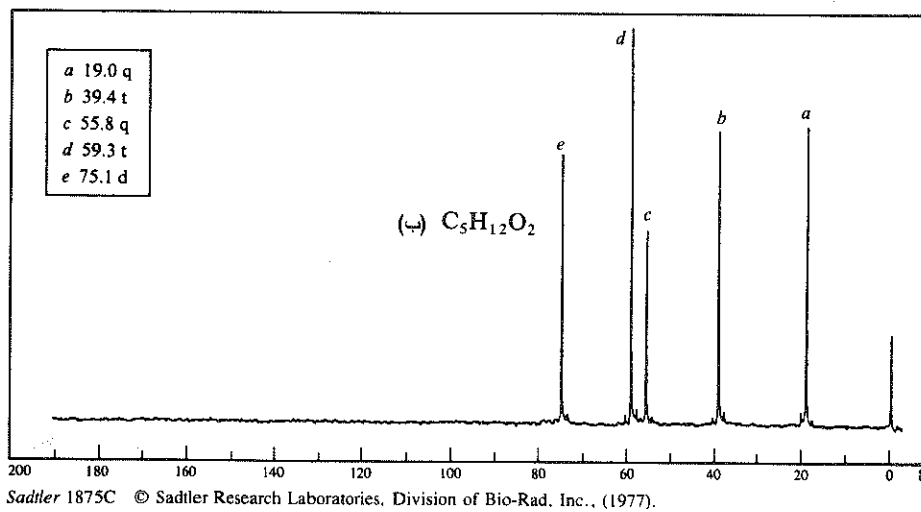
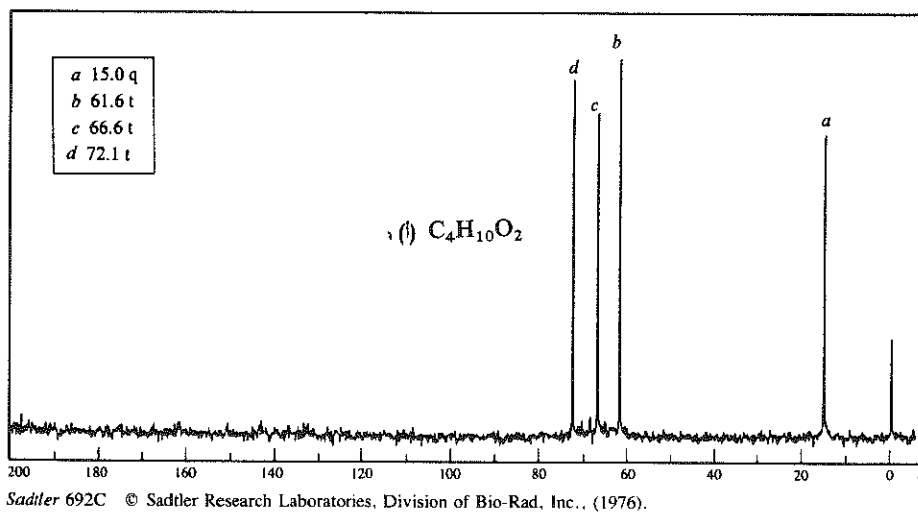
الشكل 31.17 : أطياف NMR البروتوني من أجل المسألة 21



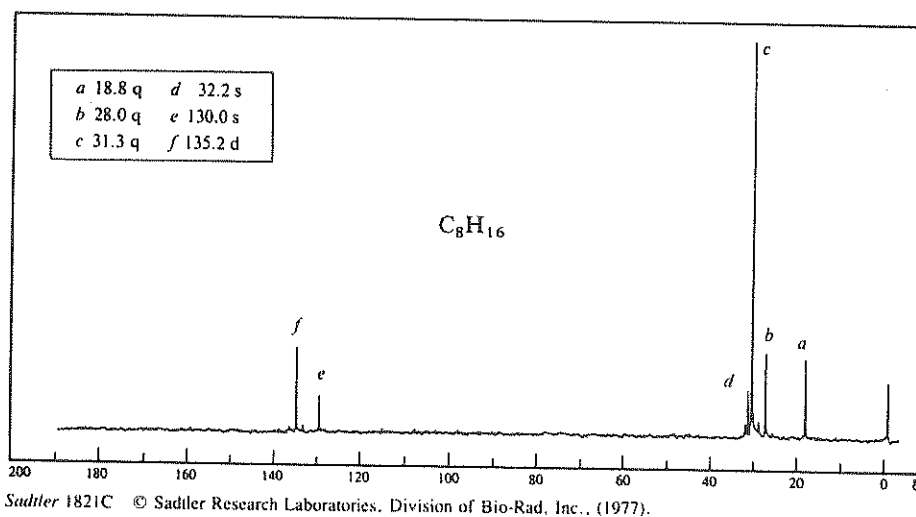
الشكل 32.17 : أطياف CMR من أجل المسألة 22



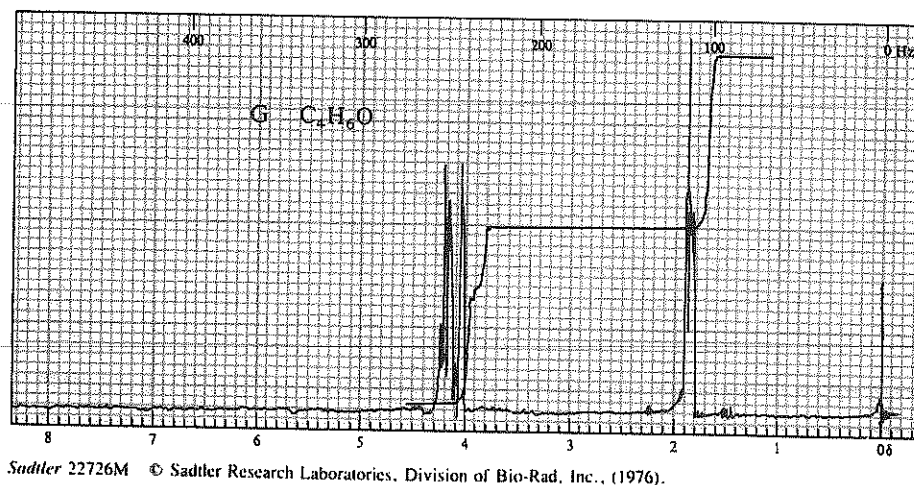
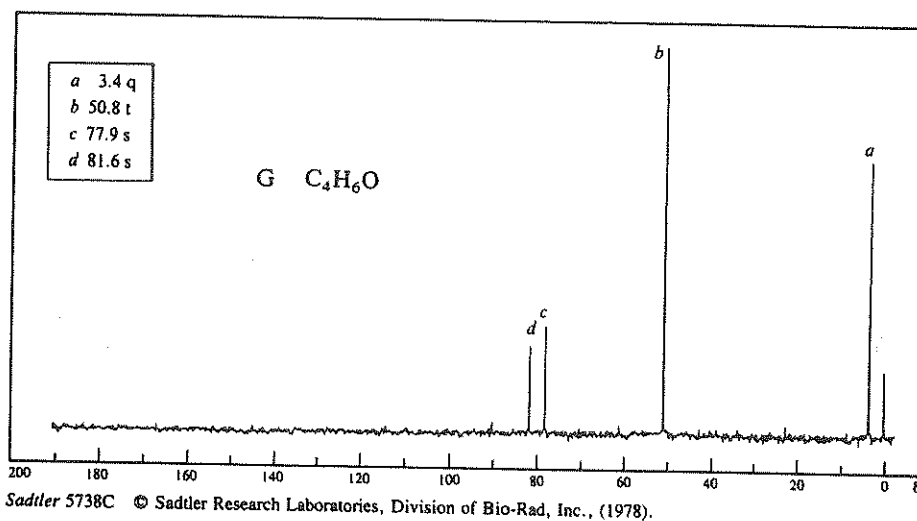
الشكل 33.17 : أطياف NMR البروتوني من أجل المسألة 23



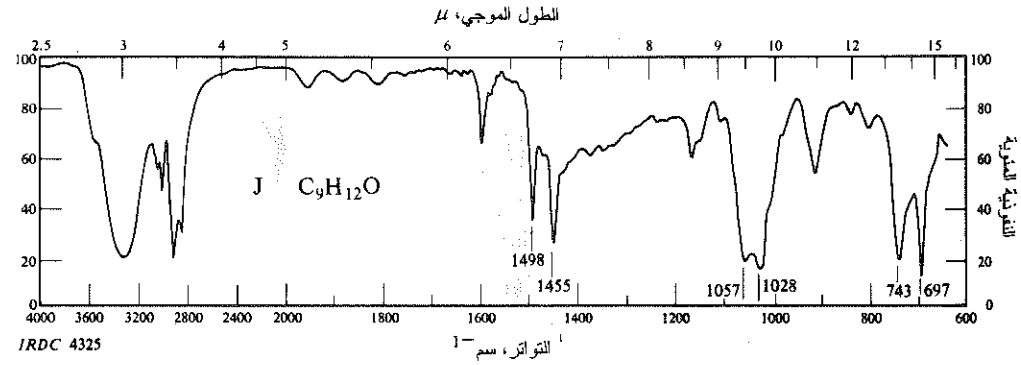
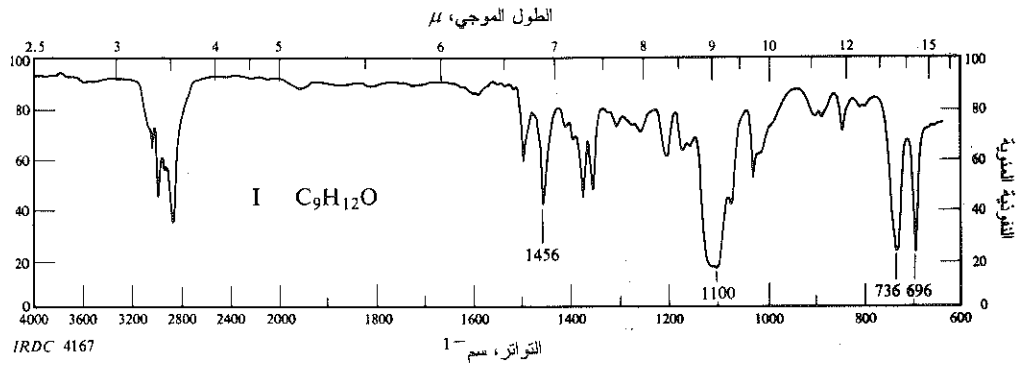
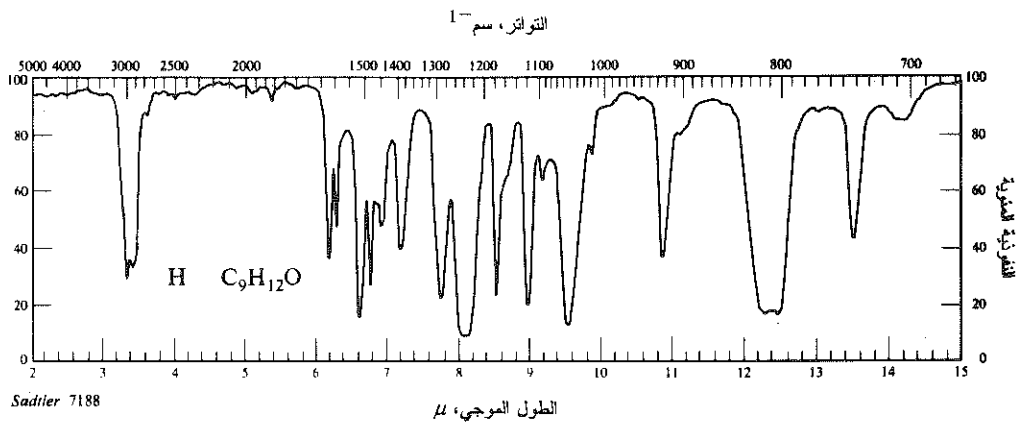
الشكل 34.17 : أطياف CMR من أجل المسألة 24



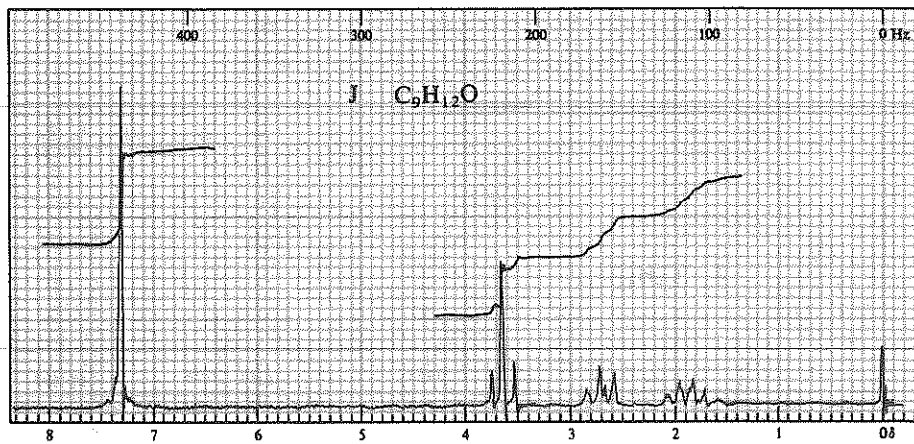
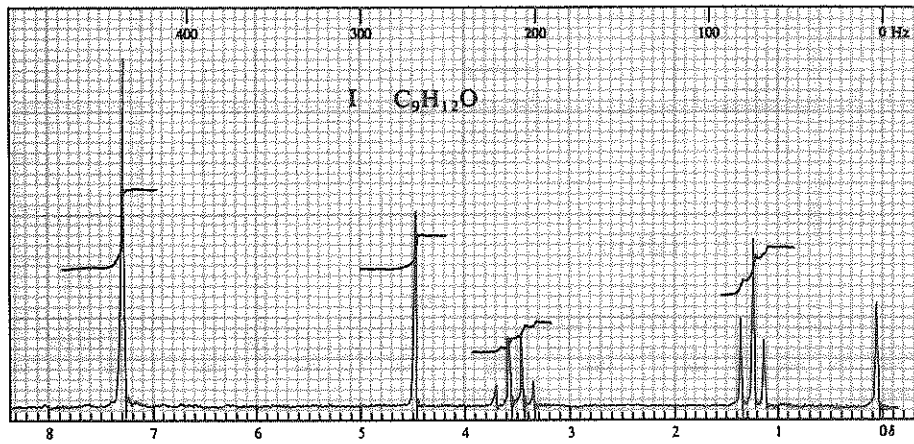
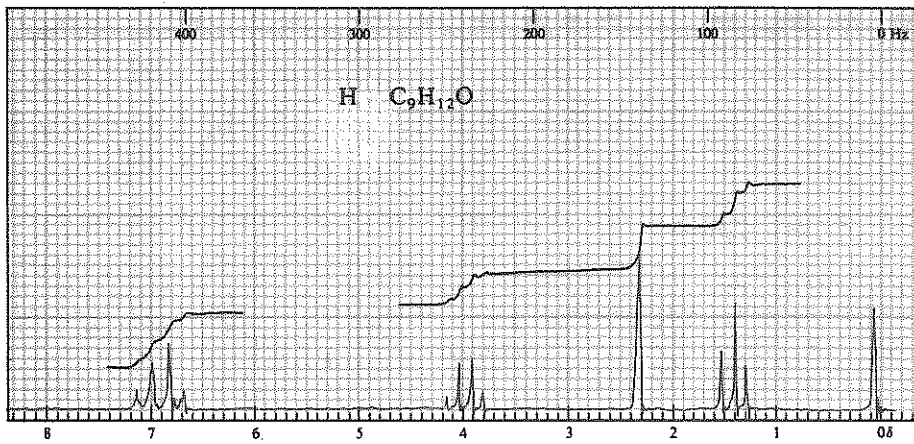
الشكل 35.17 : طيف CMR من أجل المسألة 25



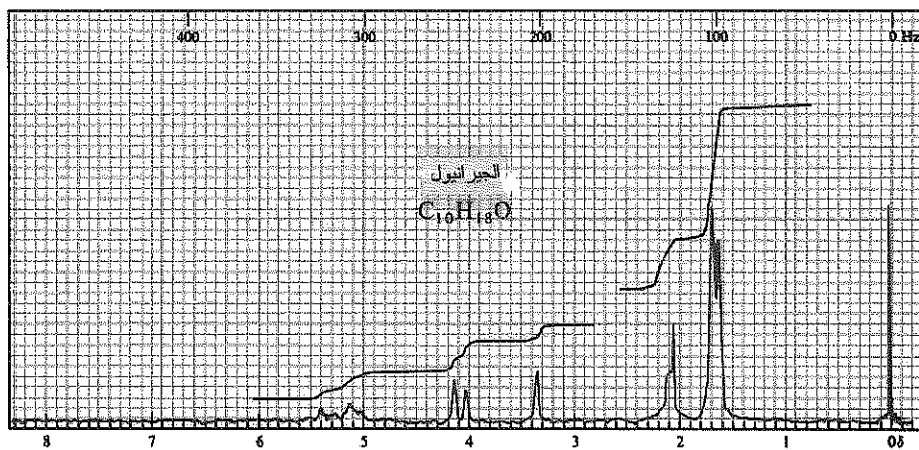
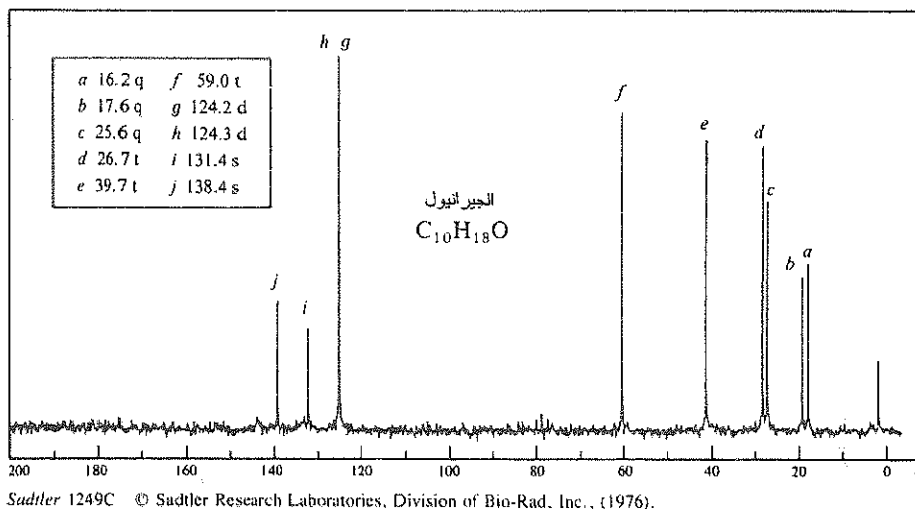
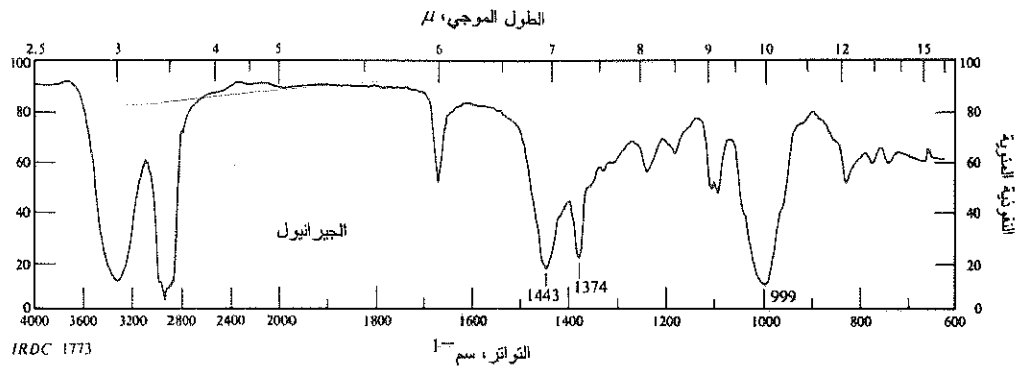
الشكل 36.17 : طيف CMR و NMR البروتوني من أجل المسألة 26



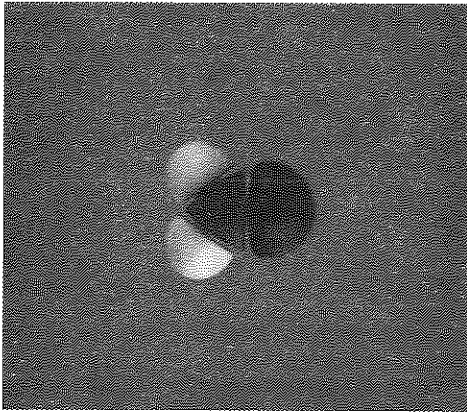
الشكل 37.17 : أطيف تحت الأحمر من أجل المسألة 27



الشكل 38.17 : أطياف NMR من أجل المسألة 27



الشكل 39.17 : أطياف تحت الأحمر و CMR و NMR البروتوني من أجل المسألة 28



Aldehydes and Ketones

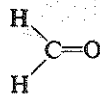
الألدهيدات والكيوتونات

Nucleophilic Addition

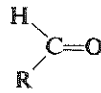
الإضافة النوكليوفيلية

1.18 البنية Structure

الألدهيدات مركبات صيغتها العامة RCHO، والكيوتونات مركبات صيغتها العامة RR'CO، ويمكن للزمر R، R' أن تكون أليفاتية أو عطرية. (في الألدهيد الذي صيغته HCHO، R تكون H).



ألدهيدات



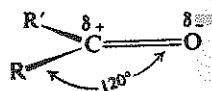
كيوتون

تحتوي كل من الألدهيدات والكيوتونات زمرة كربونيل، C=O، وتدعى إجمالاً في معظم الأحيان مركبات الكربونيل. وتحدد زمرة الكربونيل بشكل كبير كيمياء الألدهيدات والكيوتونات.

ليس من المستغرب أن نجد أن الألدهيدات والكيوتونات تشابه بعضها إلى حد بعيد في معظم خواصها. على كل حال، توجد ذرة هيدروجين مرتبطة إلى زمرة الكربونيل في الألدهيد، وزمرتان عضويتان مرتبطتان إلى زمرة الكربونيل في الكيوتونات. يؤثر هذا الفرق في البنية في خواصهما بطريقتين: (أ) تتأكسد الألدهيدات بسهولة، بينما تتأكسد الكيوتونات بصعوبة فقط، (ب) الألدهيدات، عادة، أكثر تفاعلية من الكيوتونات تجاه الإضافة النوكليوفيلية، وهو التفاعل المميز لمركبات الكربونيل.

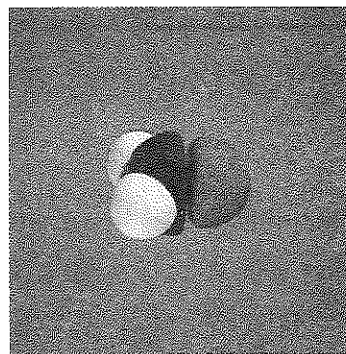
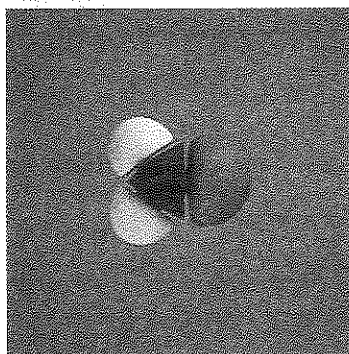
دعنا نفحص بنية زمرة الكربونيل. يرتبط كربون الكربونيل إلى ثلاث ذرات أخرى بالروابط σ : حيث تستخدم هذه الروابط المدارات sp^2 (الفقرة 10.1) وهي تقع في مستوى واحد وتتباعد عن بعضها بـ 120° . إن المدار p الباقي لذرة الكربون يتراكب مع المدار p لذرة الأكسجين مشكلاً رابطة π ؛ وبالتالي يرتبط الكربون والأكسجين برابطة مزدوجة. ويكون جوار الجزيء المحيط مباشرة بكربون الكربونيل مستويماً أي يقع الأكسجين وكربون الكربونيل، والذرتان

المرتبطتان إلى كربون الكربونيل في مستوى واحد.



تمسك الكترولونات رابطة الكربونيل معاً ذرات مختلفة تماماً في الكهرسلبية، لهذا السبب تحدث المشاركة مع الالكترولونات بالتساوي؛ وعلى وجه الخصوص فإن الكترولونات السحابة π القابلة للحركة تسحب بقوة باتجاه الذرة الأكثر كهرسلبية، أي الأكسجين.

توافق هذه الحقائق مع الصورة المدارية لزمرة الكربونيل. ويبين الانعراج الالكتروني، والدراسات الطيفية للألدهيدات والكيثونات أن الكربون والأكسجين والذرتين الأخريين المرتبطتين إلى كربون الكربونيل تقع في مستوى واحد، وأن زوايا الروابط الثلاثة إلى الكربون قريبة جداً من 120° (انظر الشكل 1.18). ويدل عزم ثنائي القطب الكبير (D 2.3 - 2.8) للألدهيدات والكيثونات على أن الكترولونات زمرة الكربونيل تتشارك بها بشكل غير متساوٍ تماماً. وسوف نرى كيف تحدد بنية زمرة الكربونيل الخواص الفيزيائية والكيميائية للألدهيدات والكتهنات.



الشكل 1.18 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي: زمرة الكربونيل. طراز الفورم ألدهيد، HCHO: من وجهتين.

2.18 التسمية Nomenclature

تشتق الأسماء العامة للألدهيدات من أسماء الحموض الكربوكسيلية الموافقة باستبدال -ألدهيد بحمض -إيك» (لمعرفة الأسماء العامة للحموض الكربوكسيلية انظر الفقرة 2.19). وتسمى ألدهيدات السلسلة المتفرعة بصفحتها مشتقات لألدهيدات السلسلة المستقيمة، وللإشارة إلى موضع الارتباط نستعمل الأحرف اليونانية α ، β ، γ ، δ ... إلخ. والكربون α هو الذي يرتبط مع الزمرة -CHO.

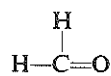
δ γ β α

تستعمل في التسميات العامة

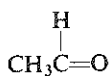
C - C - C - C - CHO

وتتبع تسمية ال IUPAC للألدهيدات النموذج المعتاد، وتعد السلسلة الأطول التي تحمل الزمرة -CHO البنية الأساس وتسمى بإضافة -ال إلى الألكان الموافق، ويشار إلى موضع التبادل برقم، ويراعى أن يكون كربون الكربونيل دائماً هو C-1.

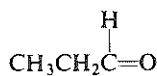
نلاحظ أن الـ C-2 في تسمية IUPAC توافق ألفا في التسمية العامة.



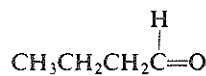
الفورم ألدهيد
الميثانال



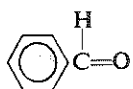
الأسيت ألدهيد
الإيثانال



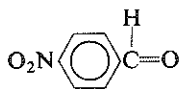
البروبيون ألدهيد
البروبانال



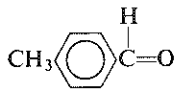
نظامي البيوتير ألدهيد
البيوتانال



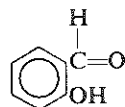
البنز ألدهيد



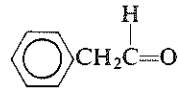
بارا نترو البنز ألدهيد



بارا تولو ألدهيد

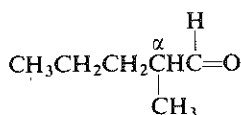


الساليسيل ألدهيد

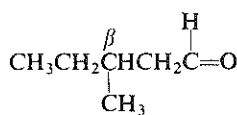


فيل الأسيت ألدهيد
فيل الإيثانال

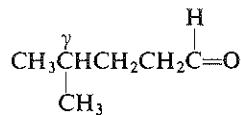
أورتو هيدروكسي البنز ألدهيد



α-مethyl الفالير ألدهيد
2-مethyl البنثانال



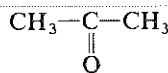
β-مethyl الفالير ألدهيد
3-مethyl البنثانال



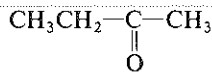
إيزو الكابرو ألدهيد
γ-مethyl لافالير ألدهيد
4-مethyl البنثانال

يكون لأبسط كيتون أليفاتي الاسم العام: أسيتون، وفي معظم الكيتونات الأليفاتية الأخرى نسمي الزمرتين المرتبطتين إلى كربون الكربونيل تتبع ذلك بكلمة كيتون. نسمي الكيتون الذي يرتبط فيه كربون الكربونيل إلى حلقة بنزين-الفينون كما هو موضح أدناه.

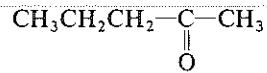
وحسب نظام الـ IUPAC، تعد السلسلة الأطول التي تحمل زمرة الكربونيل البنية الأساسية، وتسمى بإضافة -ون إلى الألكان الموافق، ويشار إلى مواضع الزمر المختلفة بأرقام، ويعطى كربون الكربونيل أخفض رقم ممكن. في بعض المركبات المتعددة الزمر الوظيفية، يمكن أن يشار إلى وجود زمرة الكربونيل بالسابقة أو كسو- مع رقم يظهر موضعها في الجزيء.



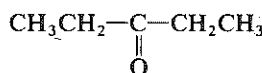
الأسيتون
البروبانون



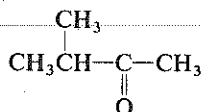
إيثيل ميثيل الكيتون
البيوتانون



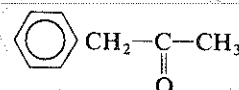
ميثيل نظامي بروبييل الكيتون
2-البينتانون



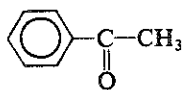
ثنائي إيثيل الكيتون
3-البينتانون



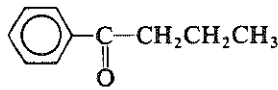
إيزوبروبييل ميثيل الكيتون
3-مethyl-2-البيوتانون



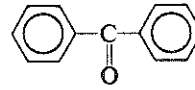
بنزيل ميثيل الكيتون
1-فيل-2-البروبانون



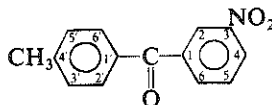
الأسيتوفينون



نظامي البوتيروفينون



البنزوفينون



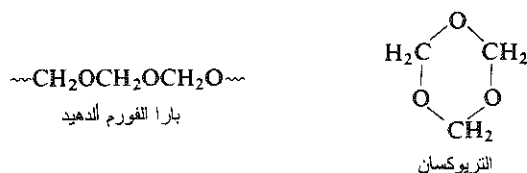
4-مethyl-3-نترو البنزوفينون

3.18 الخواص الفيزيائية Physical properties

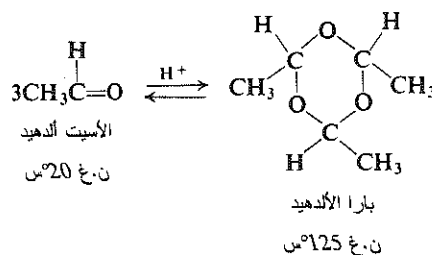
إن قطبية زمرة الكربونيل تجعل الألدهيدات والكي-tonات مركبات قطبية، وبالتالي تملك نقاط غليان أعلى من المركبات اللاقطبية التي لها نفس الوزن الجزيئي. وتكون هذه المركبات وحدها غير قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية بين الجزيئات فهي تحتوي على هيدروجين مرتبط إلى الكربون. وبالنتيجة فهي تملك نقاط غليان أخفض من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية المشابهة. فمثلاً، قارن بين نظامي البوتير ألدهيد (ن. غ 76°س) وإثيل متيل الكيتون (ن. غ 80°س) مع نظامي البنتان (ن. غ 36°س) وثنائي إيثيل الإيتر (ن. غ 35°س) من ناحية وبين الكحول نظامي البوتيل (ن. غ 118°س) ومع حمض البروبيونيك (ن. غ 141°س) من ناحية أخرى.

إن ذوبان الألدهيدات والكي-tonات الأخفض في الماء من المحتمل أن يكون بسبب الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات المذيب والمذاب. ويمكن الوصول إلى ذوبان حدي في المركبات التي تحوي خمس ذرات كربون. تذوب الألدهيدات والكي-tonات في المذيبات العضوية العادية.

إن الفورم ألدهيد غاز (ن. غ 21°س)، ويستعمل إما على شكل محلول مائي (فورمالين) أو على شكل أحد بوليمراته الصلبة: البارافورم ألدهيد $(CH_2O)_n$ والتريوكسان $(CH_2O)_3$. وعندما يطلب الفورم ألدهيد الجاف للتفاعل مع كاشف غرينيار، نحصل عليه بتسخين البارافورم ألدهيد أو التريوكسان.



ويتحرر الأسيت ألدهيد (ن. غ 20°س) غالباً من التريمر الأعلى غلياناً بتسخين التريمر مع حمض.



الجدول 1.18 : الألدهيدات والكيثونات

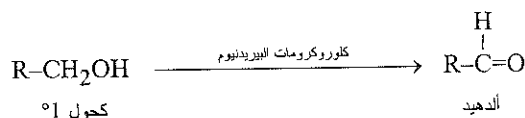
الدوائية	ن.غ °س	ن.ا °س	
ذواب جداً	21-	92-	الفورم ألدهيد
∞	20	121-	الأسيت ألدهيد
16	49	81-	البرويون ألدهيد
7	76	99-	نظامي البوتير ألدهيد
قليل الذوبان	103	91-	نظامي الفالير ألدهيد
قليل الذوبان	131		الكابرو ألدهيد
0.1	155	42-	الهيتا ألدهيد
قليل الذوبان	194		فنيل الأسيت ألدهيد
0.3	178	26-	البنز ألدهيد
	196		أورتو التولو ألدهيد
	199		ميتا التولو ألدهيد
	205		بارا التولو ألدهيد
1.7	197	2	الساليسيل ألدهيد (أورتو هيدروكسي البنز ألدهيد)
1.4		116	بارا هيدروكسي البنز ألدهيد
0.2	248	3	الأنيس ألدهيد
1	285	82	الفانيلين
0.2	263	37	البيرونال
∞	56	94-	الأسيتون
26	80	86-	إتيل متيل الكيتون
6.3	102	78-	2-البتانول
5	101	41-	3-البتانول
2.0	150	35-	2-الهكسانول
قليل الذوبان	124		3-الهكسانول
1.9	119	85-	إيزوبوتيل متيل الكيتون
	202	21	الأسيتوفينون
	218	21	البريوفينون

4.18 التحضير Preparation

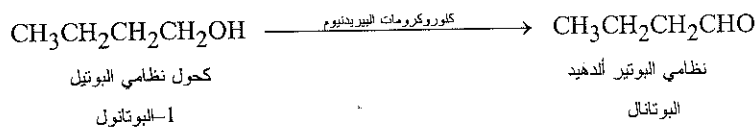
نوضح أدناه بعض الطرائق المخبرية الكثيرة لتحضير الألدهيدات والكيثونات، والكثير منها معروف لدينا مسبقاً. تتضمن بعض هذه الطرائق عمليات أكسدة وإرجاع يتحول فيها الكحول أو الهيدروكربون أو كلوريد الحمض إلى ألدهيد أو كيثون يحوي نفس العدد من ذرات الكربون. تتضمن طرائق أخرى تشكل روابط كربون - كربون جديدة وتنتج ألدهيدات أو كيثونات تحوي عدداً أكبر من ذرات الكربون بالمقارنة مع المواد الابتدائية. يستخدم في الإنتاج الصناعي، غالباً طرائق خاصة أو يجري بتطوير الطرائق المخبرية باستخدام كواشف رخيصة: يصنع الفورم ألدهيد والأسيتون بأكسدة الميثانول والكحول الإيزوبروبيلي على التوالي بواسطة الهواء بوجود حفاز. نحصل على بعض الألدهيدات بطريقة أو كسو، وهذه الألدهيدات تعد منتجات أولية (الفقرتان 6.6 و 8.29).

تحضير الألدهيدات

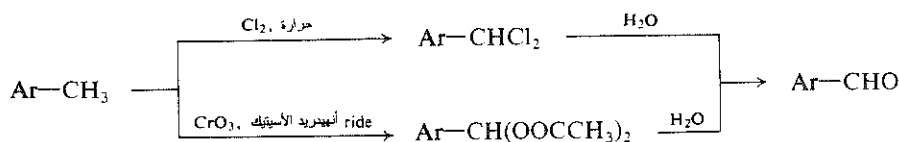
1. أكسدة الكحولات الأولية. نوقشت في الفقرتين 15.6 و 4.18.



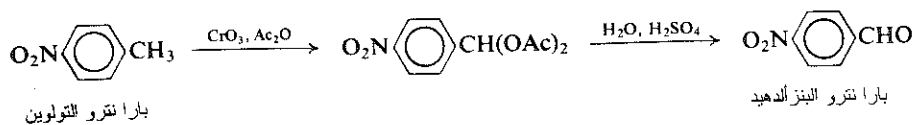
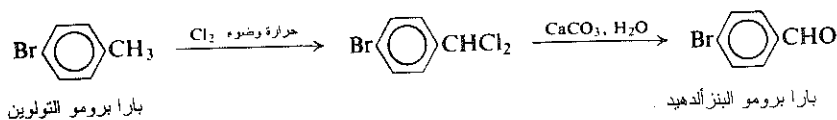
أمثلة:



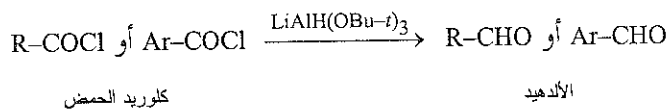
2. أكسدة متيلات البنزين. نوقشت في الفقرة 4.18.



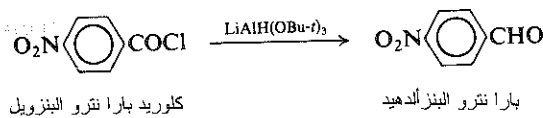
أمثلة:



3. إرجاع كلوريدات الحمض. نوقش في الفقرة 4.18.



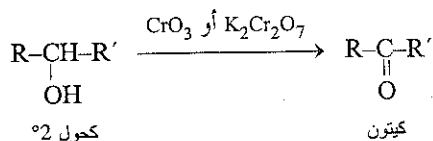
أمثلة:



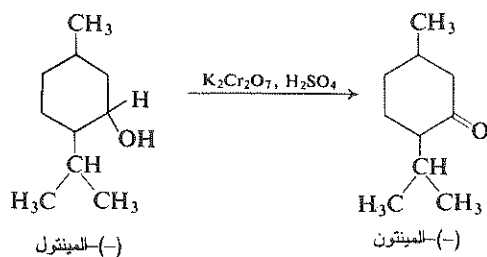
4. تفاعل ريمر - تيمان. الألدهيدات الفينولية. نوقش في الفقرة 13.24.

تحضير الكيتونات

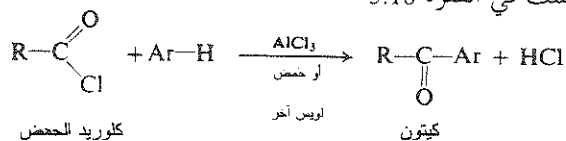
1. أكسدة الكحولات الثانوية. نوقشت في الفقرتين 15.6 و 4.18.



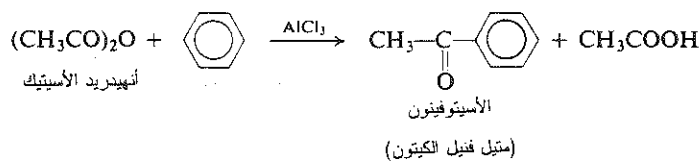
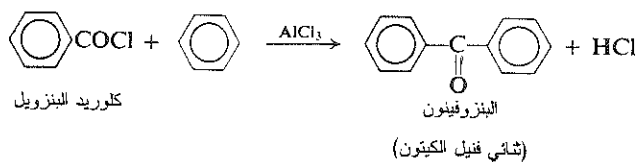
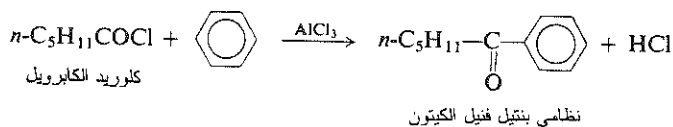
أمثلة:



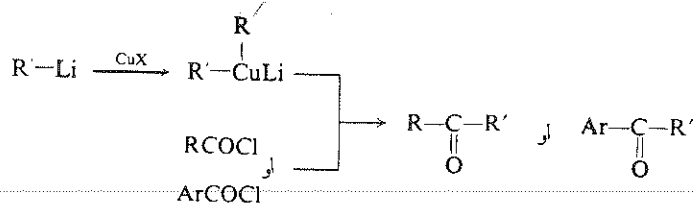
2. أسيلة فريدل - كرافت. نوقشت في الفقرة 5.18



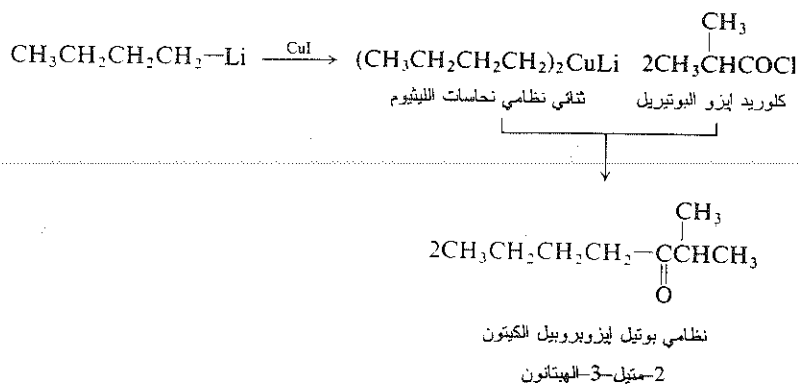
أمثلة:

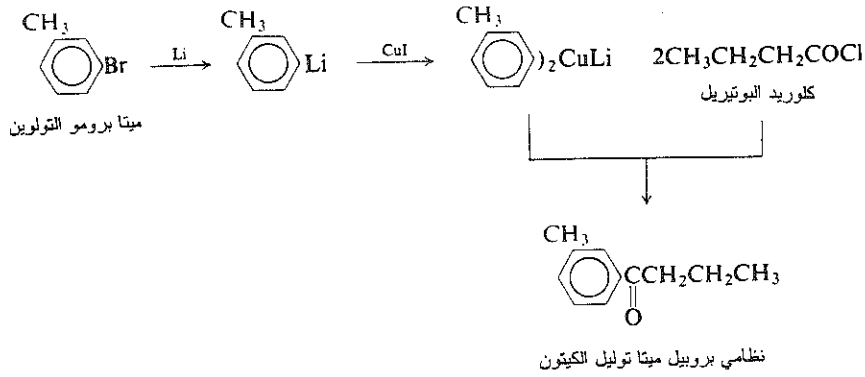


3. إرجاع كلوريدات الحمض بوجود مركبات النحاس العضوية. نوقش في الفقرة 6.18.



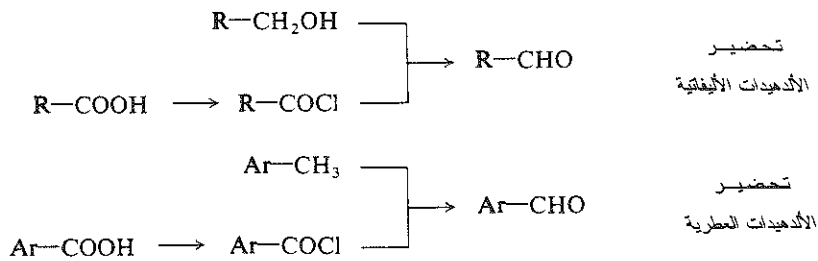
أمثلة:



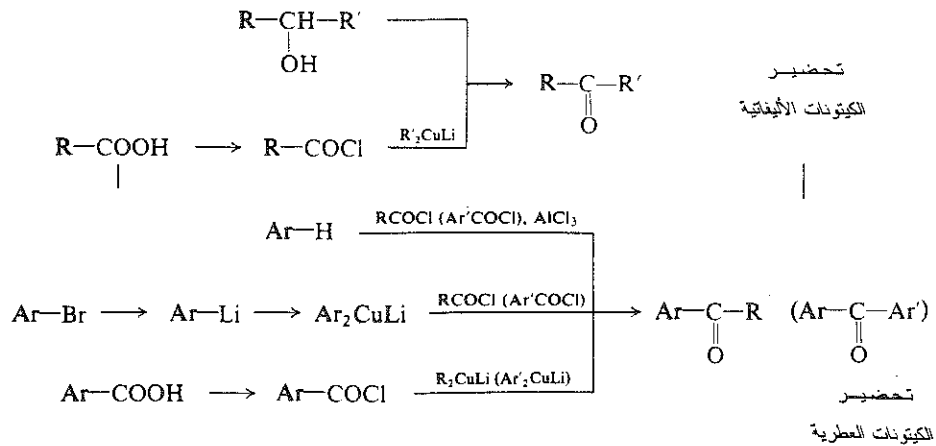


4. اصطناع إستر أسيتو الأسيتيك. نوقش في الفقرة 3.25.

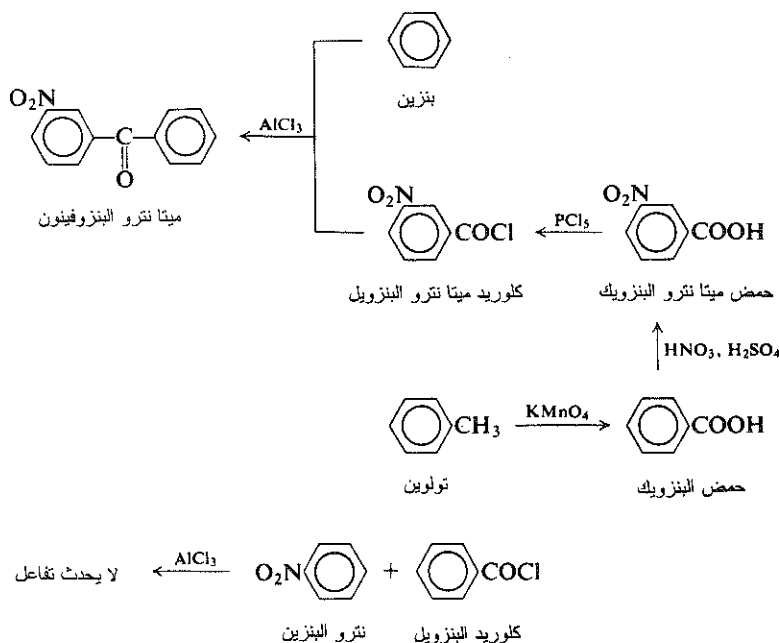
وحسب توافر المواد البدئية، يمكن أن تحضر الألدهيدات الأليفاتية من الكحولات أو كلوريدات الحمض التي لها نفس الهيكل الكربوني، وتحضر الألدهيدات العطرية من ميثلات البنزين أو من كلوريدات الحمض العطري. بالإضافة إلى ذلك، يوجد عدد من الطرائق التي تُدخل فيها زمرة ألدهيدية إلى الحلقة العطرية: على سبيل المثال، اصطناع ريمر - تيمان للألدهيدات الفئوية العطرية (الفرقة 13.24).



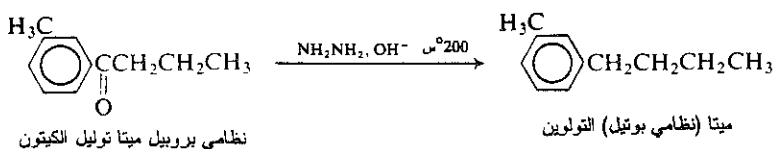
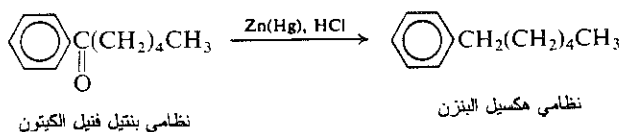
تحضر الكيتونات الأليفاتية بسهولة من الكحولات الثانوية الموافقة إذا كانت متوافرة. وتحضر الكيتونات الأليفاتية الأكثر تعقيداً بتفاعل كلوريدات الحمض مع المركبات العضوية النحاسية. وهناك طريقة مفيدة بخاصة في صنع الكيتونات الأليفاتية وهي اصطناع إستر أسيتو الأسيتيك الذي سيناشر لاحقا (الفرقة 3.25). وتحضر الكيتونات العطرية التي تحوي زمرة كربونيل متصلة مباشرة بالحلقة العطرية بشكل مناسب بأسيلة فريدل - كرافت (الفرقة 5.18).



في هذه الحالة، ومن وجهة نظر كلوريد الحمض، فإن التفاعل استبدال أسيل نوكلوفيلي بحفز حمضي وهو من النوع المناقش في الفقرة 4.20 حيث الحلقة العطرية تسلك سلوك النوكليوفيل.
عند الرغبة في اصطناع كيتونات ثنائية الأريل Ar-CO-Ar، فإن من المهم خصوصاً الاختيار الصحيح للمجموعات عند الرغبة في اصطناع كيتونات ثنائية الأريل Ar-CO-Ar، وكما هو مبين أدناه، مثلاً، عند تحضير ميتا نثرو البنزوفينون، فإن زمرة النثرو يمكنها أن توجد مع كلوريد الحمض ولكن ليس مع الحلقة الخاضعة للاستبدال، حيث أن وجود زمرة مخملة قوية تمنع حدوث تفاعل فريدل - كرافت (الفقرة 9.16).



تعد أسيلة فريدل - كرافت أحد أكثر الطرائق أهمية في تحضير الكيتونات التي تكون زمرة الكربونيل فيها مرتبطة إلى حلقة عطرية. وفور تشكيلها، فإن هذه الكيتونات يمكن أن تتحول إلى كحولات ثانوية بالإرجاع، وإلى كحولات ثالثة بالتفاعل مع كاشف غرينيار، وإلى كثير من أصناف المركبات المهمة، كما سترى مستقبلاً.
ومن التفاعلات ذات الأهمية الخاصة تفاعلات تحويل زمرة الأسيل إلى زمرة ألكيل. ويمكن لإنجاز ذلك بإرجاع كليمنسن Clemmensen reduction (ملغمة التوتياء ومحلول مركز من حمض الهيدروكلوريك)، أو إرجاع وولف - كيشنر Wolff-Kishner reduction (الهيدرازين وأساس). فمثلاً:

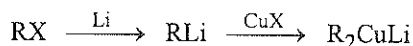


لا يمكن عادة ربط زمرة ألكيل ذات سلسلة مستقيمة أطول من الإثيل إلى حلقة عطرية بمرود جيد بوساطة تفاعل ألكلة فريدل - كرافت بسبب إعادة الترتيب (الفقرة 8.16). وعلى كل حال، يمكن إدخال مثل تلك الزمر بسهولة وفق خطوتين: (1) تشكل الكيتون بأسيلة فريدل - كرافت (أو بإرجاع مركبات النحاس العضوية مع كلوريد الأسيل والمشروحة في الفقرة القادمة). (2) إرجاع كليمنسن أو إرجاع وولف - كيشنر للكيتون.

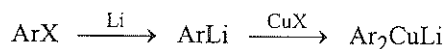
6.18 تحضير الكيتونات باستخدام مركبات النحاس العضوية

Preparation of ketones by use of organocopper compounds

تعطي معالجة هاليدات الألكيل أو الأريل بالليثيوم مركبات الليثيوم العضوية (الفقرة 14.18) التي تشكل عند المعالجة بهاليد النحاسي، نحاسات الليثيوم العضوية R_2CuLi أو Ar_2CuLi . ومنذ نهاية الستينات ازدادت تطبيقات الاصطناع العضوي لمركبات النحاس العضوية، وذلك بسبب قدرتها الفائقة على تشكيل الروابط كربون - كربون. وقد تعرضنا سابقاً (الفقرة 17.3) إلى تفاعلاتها مع هاليدات الألكيل لتشكيل الألكانات.

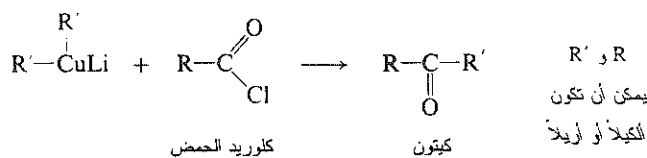


ثنائي ألكيل نحاسات الليثيوم



ثنائي أريل نحاسات الليثيوم

تتفاعل نحاسات الليثيوم العضوية بسهولة مع كلوريدات الحمض لتنتج الكيتونات. هنا، كما في تفاعلاته الأخرى (الفقرة 4.20) يخضع كلوريد الحمض إلى استبدال نوكلوفيلي، يكون النوكلوفيل فيه هو الألكيل الأساسي أو زمرة الأريل في المركبات المعدنية العضوية.

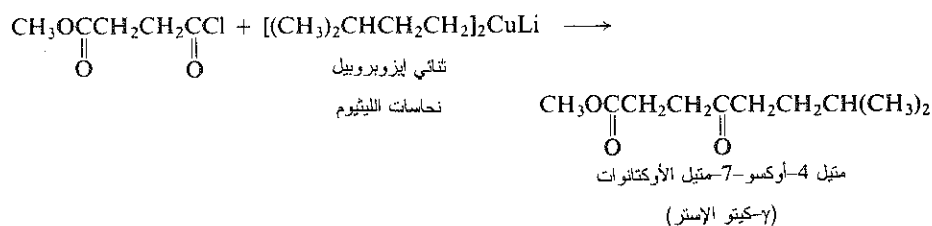
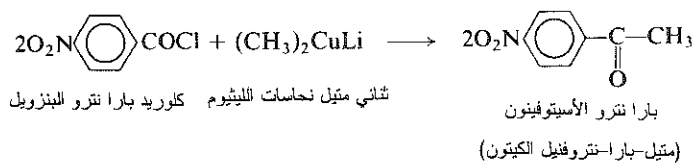


تتفاعل كواشف غينيارد (أو الليثيوم العضوية) بسهولة مع كلوريدات الحمض أيضاً، ولكن المنتجات تكون كمحولات ثنائية تتشكل بتفاعل الكيتونات الابتدائية المتشكلة مع كواشف غرينيار المضافة (الفقرة 14.18). (إذا كان المطلوب كمحولات ثنائية، فإنه من الأفضل تحضيرها من الإسترات بدلاً من كلوريدات الحمض (الفقرة 21.20)). تكون كواشف النحاس العضوية أقل تفاعلية من كواشف غرينيار تجاه زمرة كربونيل الكيتونات. ويتوقف التفاعل عند مرحلة تشكل الكيتون.

من المدهش أن تكون مركبات النحاس أكثر تفاعلية من كواشف غرينيار تجاه أنواع كثيرة من المركبات. فمثلاً لا تهاجم كواشف غرينيار هاليدات الألكيل عموماً، ولكن مركبات النحاس العضوية ذات انتقائية عالية تجاه زمر وظيفية مختلفة. وهذه الانتقائية هي العامل الرئيس في تحديد أهميتها.

إن انخفاض تفاعلية مركبات النحاس العضوية لا تجعل فقط من اصطناع الكيتونات ممكناً، ولكن بالإضافة إلى

ذلك فهي توسع من إمكانية تطبيق هذه الطريقة. لا تتفاعل كواشف النحاس العضوية مع كثير من الزمر الوظيفية التي تتفاعل مع كواشف غرينيار ومركبات الليثيوم العضوية، مثل: $-\text{NO}_2$ ، $-\text{CN}$ ، $-\text{CO}-$ ، $-\text{COOR}$. وبناء على ذلك، فإن وجود إحدى هذه الزمر في كلوريد الحمض لا يتداخل مع إخضاع الكيتون (قارن مع الفقرة 18.18). فمثلاً:



مسألة 1.18 هل من الملائم أن نصنع بارا نيترو الأستوفينون بواسطة التفاعل بين ثنائي (بارا النيتروفينيل) نحاسات الليثيوم $(p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CuLi}$ وكلوريد الأسيتيل؟

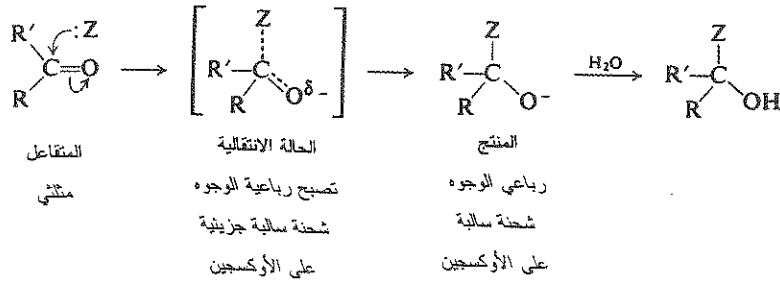
7.18 انتفاعلات. الإضافة النوكليوفيلية Reactions. Nucleophilic addition

تتحكم زمرة الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ في كيمياء الألدهيدات والكيتونات. وتفاعل ذلك بطريقتين: (أ) بتقديم موقع للإضافة النوكليوفيلية و (ب) بزيادة حموضة ذرات الهيدروجين المرتبطة إلى الكربون ألفا. إن كلا التأثيرين متوافقان تماماً مع بنية زمرة الكربونيل. وفي الحقيقة، يعزى إلى نفس الشيء: قابلية الأكسجين على توطين الشحنة السالبة. وفي هذه الفقرة، سوف نهتم بزمرة الكربونيل بوصفها موقعاً للإضافة النوكليوفيلية، وفي الفقرة 1.21 سوف نرى كيفية نشوء تأثير تقوية الحمض.

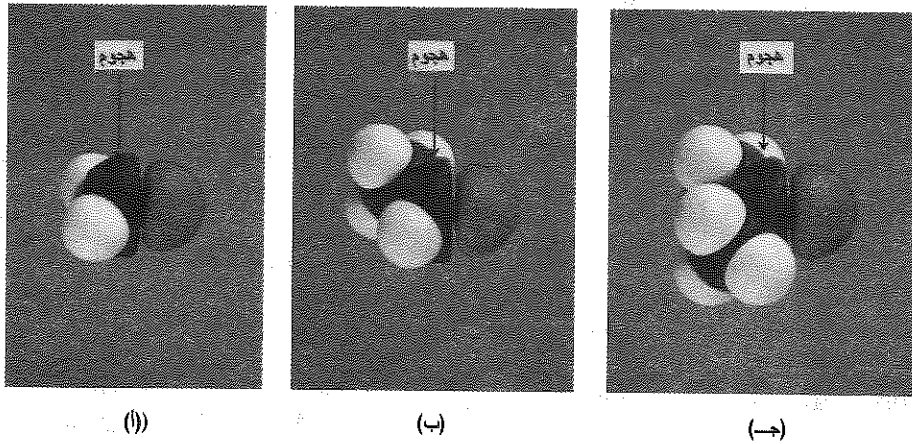
تحتوي زمرة الكربونيل على رابطة مزدوجة كربون - أكسجين، ولما كانت الالكترونات π المتحركة تسحب بقوة باتجاه الأكسجين، لذلك يكون كربون الكربونيل معوزاً للالكترونات وأكسجين الكربونيل غنياً بالالكترونات. وبسبب كون زمرة الكربونيل مستوية، فإن هذا القسم من الجزيء يكون مفتوحاً للهجوم غير معاق نسبياً من الأعلى أو من الأسفل، وباتجاه محوري مع مستوي الزمرة. وليس من المستغرب أن يكون ذلك سهل المنال، والزمرة المستقطبة ذات تفاعلية عالية.

ما هو نوع الكواشف التي يمكن أن تهاجم مثل هذه الزمرة؟ لما كانت الخطوة المهمة في هذه التفاعلات هي تشكل رابطة مع المركز المعوز للالكترونات في (الالكتروفيل) كربون الكربونيل، لذلك تكون زمرة الكربونيل مهيأة في معظم الأحيان للهجوم من قبل كواشف نوكليوفيلية غنية بالالكترونات مثل الأسس، وتكون الإضافة النوكليوفيلية للألدهيدات والكيتونات كما يلي:

إضافة نوكلوفيلية



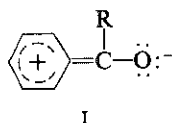
وكما هو متوقع هنا، يمكننا الحصول على صورة أكثر واقعية لتفاعلية زمرة الكربونيل بالنظر إلى الحالة الانتقالية عند هجوم النوكليوفيل. يكون الكربون في المادة المتفاعلة مثلثاً. وفي الحالة الانتقالية يبدأ الكربون باكتساب التشكيل رباعي الوجوه، الذي سوف يتخذه في المنتج. وهكذا تبدأ الزمر المرتبطة بالاقتراب من بعضها. ويمكن أن نتوقع في هذا التفاعل إعاقة فراغية معتدلة بسبب أن الزمر الأكبر (R' و R) سوف تميل إلى مقاومة الازدحام بشدة أكبر من الزمر الأصغر. ولكن في الحالة الانتقالية يوجد متسع نسبي إذا ما قورنت ولنقل مع الحالة الانتقالية للتفاعل S_N2 يكون الكربون خماسي التكافؤ، وهذا ما رغبتنا أن نشير إليه عندما قلنا أن زمرة الكربونيل سهلة التعرض للهجوم (انظر الشكل 2.18).



شكل 2.18 : البنية الجزيئية التفاعلية: الهجوم النوكليوفيلي على زمرة الكربونيل. النماذج (أ) فورم ألدهيد HCHO، (ب) أسيت ألدهيد CH₃CHO، (ج) أسيتون CH₃COCH₃. تكون زمرة الكربونيل مستوية ومفتوحة أمام الهجوم من الأعلى (أو من الأسفل). عند استبدال زمرة متيل الأكبر بالهيدروجين، فإن الازدحام المعتدل يخفض التفاعلية.

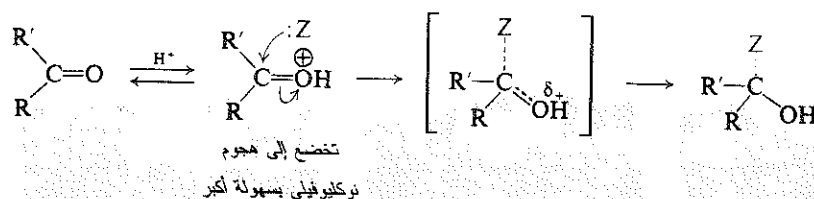
يبدأ الأكسجين في الحالة الانتقالية باكتساب الإلكترونات - والشحنة السالبة - التي سوف تظهر في المنتج. إن ميل الأكسجين لاكتساب الإلكترونات - قابليته على حمل شحنة سالبة - هو السبب الحقيقي لتفاعلية زمرة الكربونيل تجاه النوكليوفيلات (إن قطبية زمرة الكربونيل ليست السبب في التفاعلية، إنما هي ببساطة توضيح لكهرسلبية الأكسجين). تخضع الألدهيدات عموماً إلى الإضافة النوكليوفيلية بسهولة أكبر من الكيتونات. إن هذا الاختلاف في التفاعلية متوافق مع الحالات الانتقالية المتضمنة، ويبدو أنه ناشئ عن اتحاد عوامل الكترونية وفراغية. تحتوي الكيتونات على

الأكيل أو أريل ثانٍ بينما تحتوي الألدهيدات على ذرة هيدروجين. فالأكيل أو الأريل الثاني في الكيتونات أكبر من الهيدروجين الموجود في الألدهيدات، وبالتالي يقاوم الازدحام بقوة في الحالة الانتقالية (الشكل 2.18). تدفع زمرة الأكيل الإلكترونيات وبالتالي تنقص استقرار الحالة الانتقالية بزيادة الشحنة السالبة المتكونة على الأكسجين. تكون زمرة الأريل ذات تأثير تحريضي ساحب للإلكترونات (الفقرة 14.19) ومن المتوقع أن الحالة الانتقالية مستقرة وبالتالي يتسرع التفاعل. ولكن يبدو أن هذه الزمرة تجعل المتفاعلات مستقرة أكبر بالطين (إسهام I) وتكون المحصلة النهائية انعدام التفاعلية.



إذا وجد الحمض، فإن أيون الهيدروجين يصبح مرتبطاً إلى أكسجين الكربونيل. تنخفض هذه البرتنة المبكرة الـ E_{act} للهجوم التوكليوفيلي، حيث تسمح للأكسجين بالحصول على الإلكترونيات π دون أن يلزم بقبول الشحنة السالبة. تحفز هذه الإضافة التوكليوفيلية إلى الألدهيدات والكيتونات بالحموض (أحياناً بحموض لويس).

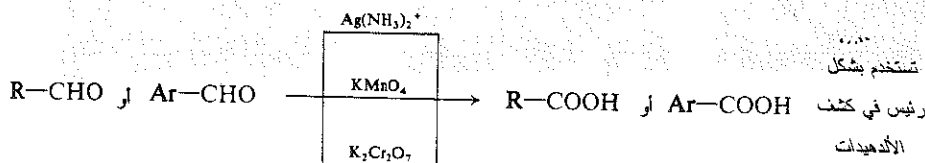
إضافة توكليوفيلية محفزة بالحمض



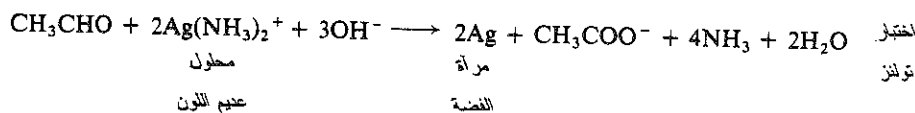
تفاعلات الألدهيدات والكيتونات

1. الأكسدة.

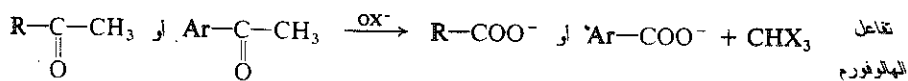
(أ) الألدهيدات. نوقشت في الفقرة 8.18.



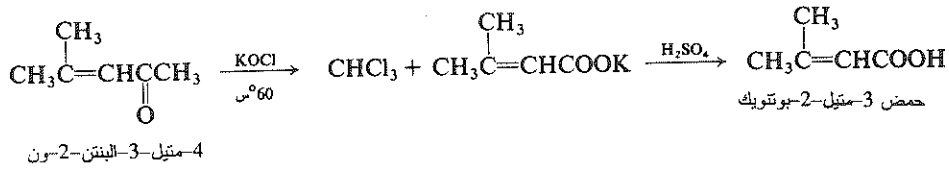
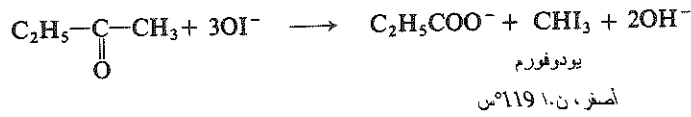
أمثلة:



(ب) متيلات الكيتون. نوقشت في الفقرة 21.18.

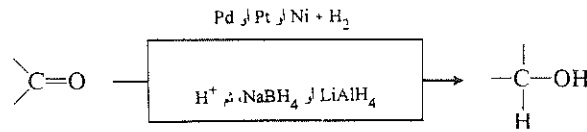


أمثلة:

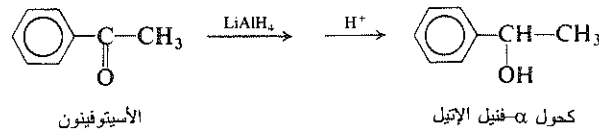
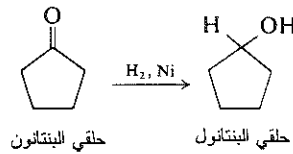


2. الإرجاع.

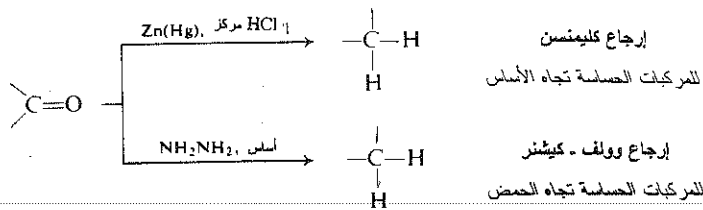
(أ) الإرجاع إلى الكحولات. نوقش في الفقرة 9.18.



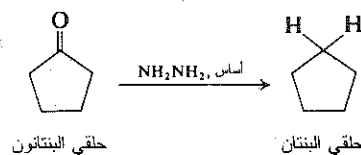
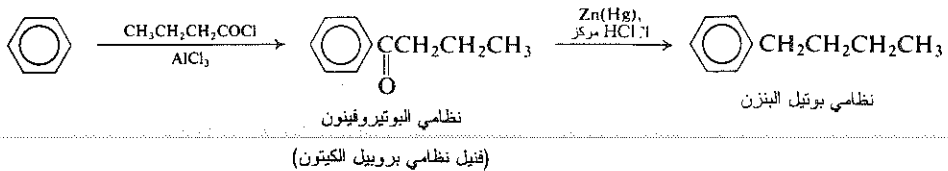
أمثلة:



(ب) الإرجاع إلى الهيدروكربونات. نوقش في الفقرة 9.18.

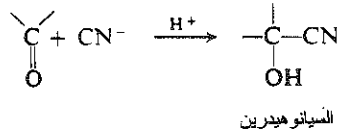


أمثلة:

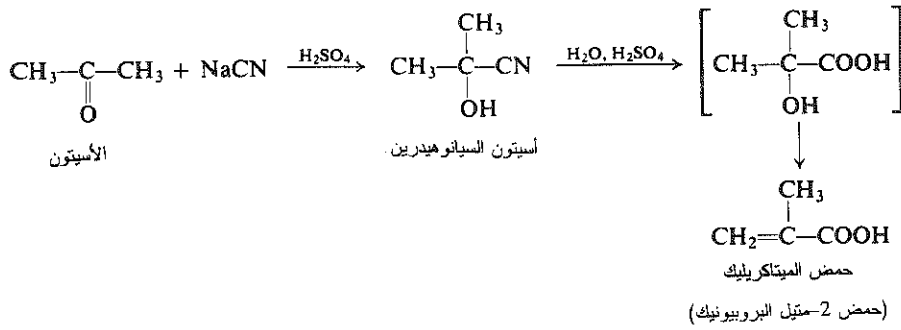
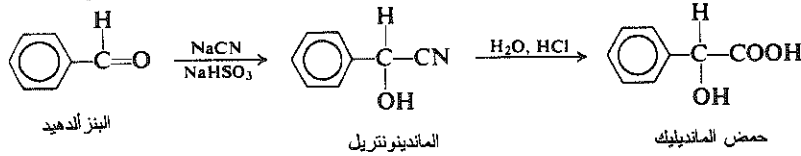


(ج) الأمثلة الإرجاعية. نوقشت في الفقرة 11.22.

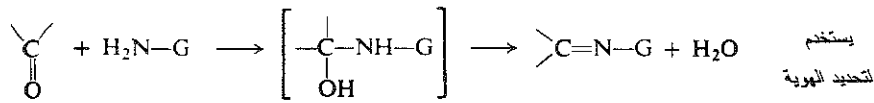
3. إضافة السيانيد. تشكل السيانوهيدرين. نوقشت في الفقرة 10.18.



أمثلة:

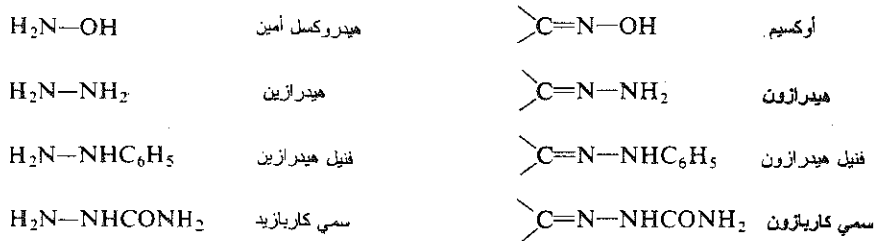


4. إضافة مشتقات الأمونيا. نوقشت في الفقرة 11.18.

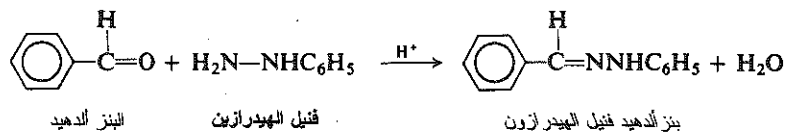
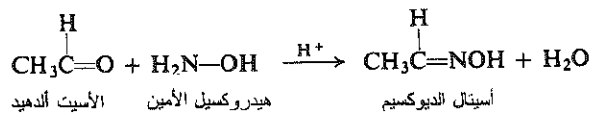


H₂N-G

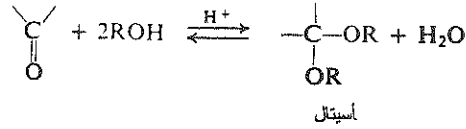
المنتج



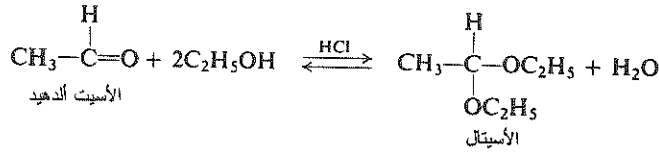
أمثلة:



5. إضافة الكحولات. تشكل الأستيتال. نوقشت في الفقرة 12.18.



أمثلة:



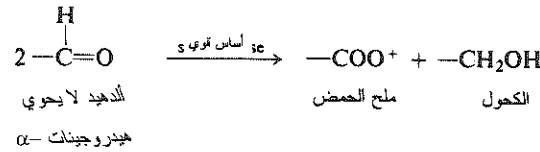
الأسيت ألدهيد

الأسيتال

(أسيت ألدهيد ثنائي)

(إثيل الأسيتال)

6. تفاعل كانيزارو. نوقشت في الفقرة 13.18.



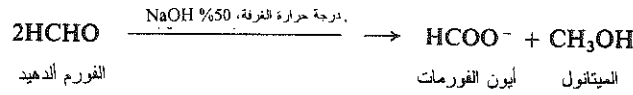
ألدهيد لا يحوي

ملح الحمض

الكحول

هيدروجينات α -

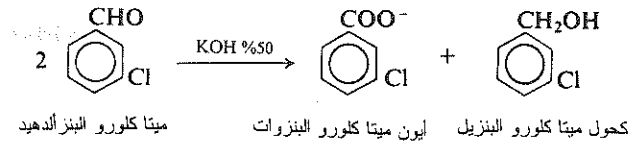
أمثلة:



الفورم ألدهيد

أيون الفورمات

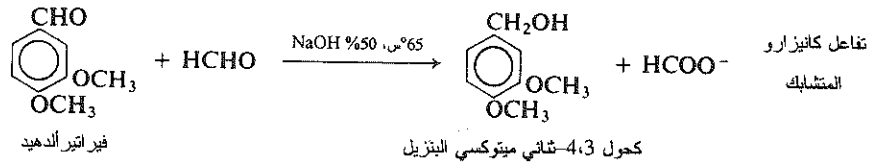
الميتانول



ميثا كلورو البنزالدهيد

أيون ميثا كلورو البنزوات

كحول ميثا كلورو البنزيل



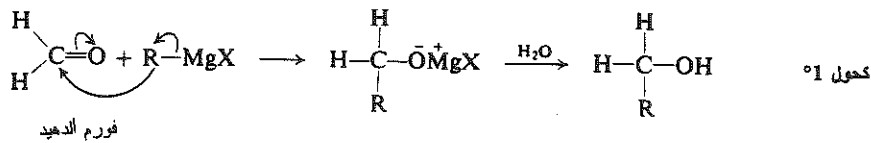
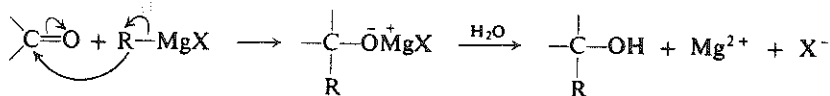
فير اتير ألدهيد

كحول 4,3-ثنائي ميتوكسي البنزيل

تفاعل كانيزارو المتشابه

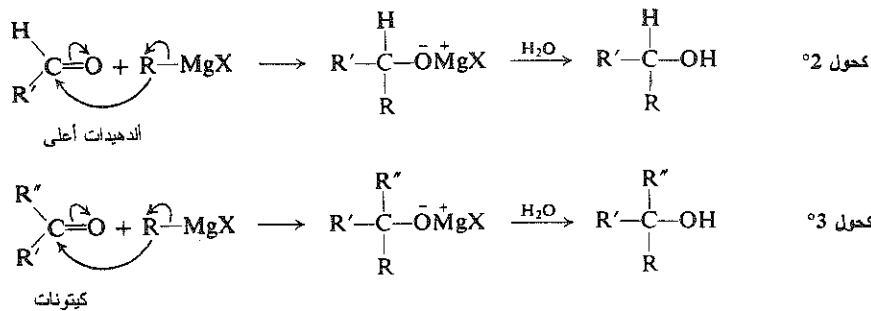
4,3-ثنائي ميتوكسي البنزالدهيد

7. إضافة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرات 14.18 - 17.18.

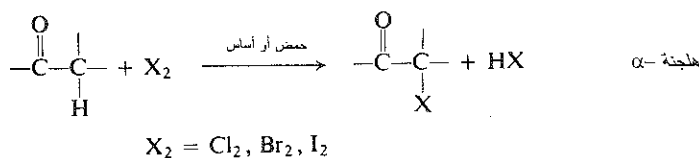


فورم ألدهيد

كحول 1°



8. هلجنة الكيتونات. نوقشت في الفقرتين 3.21، 4.21.



9. إضافة الكربانيونات.

(أ) التكايف الألدولي. نوقش في الفقرات 5.21 - 8.21.

(ب) التفاعلات المرتبطة بالتكايف الألدولي. نوقشت في الفقرة 9.21.

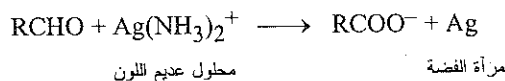
(ج) تفاعل فيتينغ. نوقش في الفقرة 10.21.

8.18 الأوكسدة Oxidation

تتأكسد الألدهيدات إلى حموض كربوكسيلية بسهولة، في حين أن الكيتونات لا تفعل ذلك. والأوكسدة هي التفاعل الذي تختلف فيه الألدهيدات إلى حد بعيد عن الكيتونات. ينجم هذا الاختلاف مباشرة عن الاختلاف في البنية: وبالتعريف، تملك الألدهيدات ذرة هيدروجين مرتبطة إلى كربون الكربونيل، في حين لا يملك الكيتون ذلك. بغض النظر عن الآلية الفعلية فإن هذا الهيدروجين يجرى عند الأوكسدة، إما على شكل بروتون أو على شكل ذرة، ولكن التفاعل المشابه في الكيتون - تحريد زمرة ألكيل أو أريل - لا يحدث.

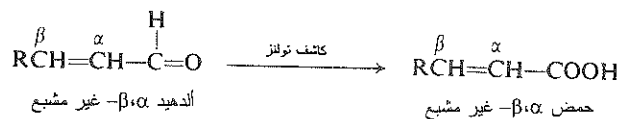
لا تتأكسد الألدهيدات فقط باستخدام نفس الكواشف التي تؤكسد الكحولات الأولية والثانوية - البرمنغنات وثاني الكرومات - ولكن أيضاً بكاشف الأوكسدة اللطيفة: أيون الفضة. تتطلب الأوكسدة بأيون الفضة وسط قلوي لمنع ترسب أكسيد الفضة غير القابل للذوبان، ويضاف كاشف معقد: الأمونيا (النشادر).

يحتوي كاشف تولنز **Tollenz** على أيون الفضة النشادري $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. ويرافق أوكسدة الألدهيد إرجاع أيون الفضة إلى الفضة الحرة (على شكل مرآة في شروط مناسبة).

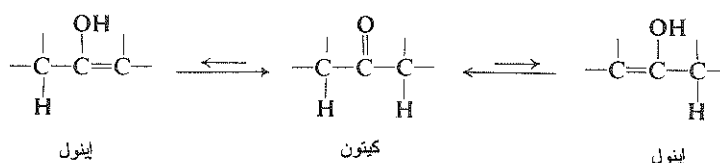


(تميز الأوكسدة بمعقد أيون النحاسيك بعضاً من متبادلات مركبات الكربونيل، وسوف نتبنى ذلك في الكربوهيدرات في الفقرة 6.34).

إن الأكسدة بكاشف تولنز مفيدة بشكل رئيس لكشف الألدهيدات وبشكل خاص لتمييزها عن الكحولات (انظر الفقرة 20.18). يصبح التفاعل ذا نتيجة في حالات الاصطناع عندما تكون الألدهيدات أكثر سهولة في توافرها من الحموض الموافقة، وفي الخصوص، في اصطناع الحموض غير المشبعة من الألدهيدات غير المشبعة الناتجة من التكاثف الألدولي (الفرقة 6.21) حيث يستفاد من ميزة أن كاشف تولنز لا يهاجم الروابط المزدوجة كربون - كربون.



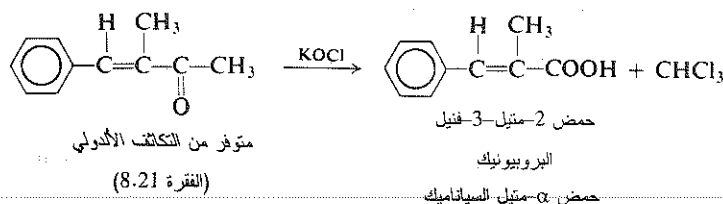
تتطلب أكسدة الكيتونات كسر الروابط كربون - كربون (فيما عدا تفاعل الهالوفورم) وتحدث فقط في شروط قاسية. ويحدث التشطر على الرابطة المزدوجة في الشكل الإينولي (الفرقة 10.12)، حيث تسمح البنية في حدوث ذلك في أي من طرفي زمرة الكربونيل.



وعموماً نحصل بعد ذلك على مزائج من الحموض الكربوكسيلية (انظر الفقرة 26.9).

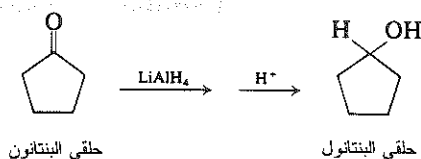
مسألة 2.18 تنبأ بمنتج (منتجات) الأكسدة الشديدة لـ (أ) 3-الهكسانون، (ب) حلقي الهكسانون.

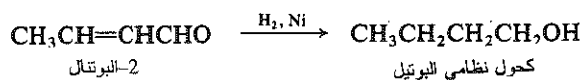
تتأكسد متيل الكيتونات بلطف بوساطة تحت الهاليت في تفاعل الهالوفورم. بالإضافة إلى استخدام هذا التفاعل بشكل عام لكشف الكيتونات (الفرقة 20.18) فإنه مفيد عادة في الاصطناع حيث يملك تحت الهاليت ميزة خاصة هي عدم هجومه على الروابط المزدوجة كربون - كربون. فمثلاً:



9.18 الإرجاع Reduction

يمكن أن ترجع الألدهيدات إلى كحولات أولية، والكيتونات إلى كحولات ثانوية، إما بالدرجة الحفزية أو باستخدام كواشف كيميائية مرجعة مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم، LiAlH_4 ، ومثل هذا الإرجاع مفيد في تحضير بعض الكحولات الأقل توافراً من مركبات الكيتون الموافقة، وبالخصوص مركبات الكربونيل التي يمكن الحصول عليها من التكاثف الألدولي (الفرقة 7.21). فمثلاً:





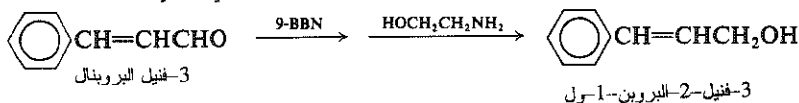
2-البوتنال

كحول نظامي البوتيل

كربون الأدهيد

من التكتاف الألدولي

للأسيت الأدهيد



3-فيل البرينال

3-فيل-2-البرين-1-ول

السيناميد

من لتكتاف الألدولي

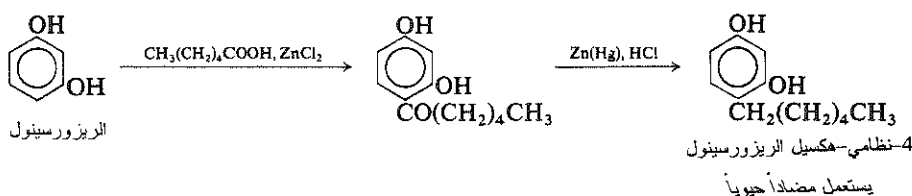
للينز الأدهيد مع الأسيت الأدهيد

(الفقرة 8.21)

يتطلب إرجاع زمرة كربونيل مترافقة مع رابطة مزدوجة كربون - كربون دون إرجاع الرابطة المزدوجة كربون -

كربون كاشف إرجاع انتقائي الناحية regioselective، ويظهر أحدها في الأعلى وسوف يناقش في الفقرة 7.21.

يمكن إرجاع الألهيدات والكتونات إلى الهيدروكربونات بفعل (أ) ملغمة الزئبق في محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك، إرجاع كليمنسن أو (ب) بالهيدرازين $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ بوجود أساس قوي مثل KOH أو ثالثي-بوتوكسيد البوتاسيوم، إرجاع وولف - كيشنر، وهي ذات أهمية خاصة عندما تطبق على ألكيلات أو أريلات الكيتون الناتجة عن أسيلة فريدل - كرافت، حيث يسمح هذا التفاعل المتعاقب، وبشكل غير مباشر، في ربط سلسلة ألكيلية مستقيمة إلى حلقة البنزين. فمثلاً :



الريزورسينول

4-نظامي-هكسيل الريزورسينول

يستعمل مضاداً حيوياً

ويعد تفاعل كانيزارو نوعاً خاصاً من الأكسدة والإرجاع وسوف يناقش في الفقرة 13.18.

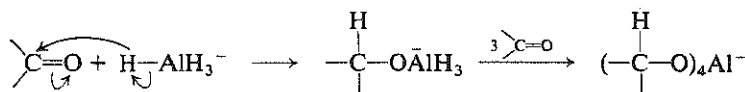
دعنا ننظر قليلاً وبقرب أكبر إلى الإرجاع بهيدريدات المعدن. تتشكل الكحولات من مركبات الكربونيل، بشكل

لطيف وبمردود مرتفع، بفعل مركبات مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH_4 .



نرى هنا، مرة ثانية، إضافة نوكلوفيلية: الهيدروجين هو النوكلوفيل الذي ينتقل مع شفع الالكترونات على شكل

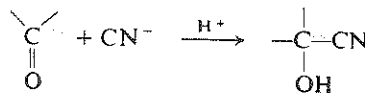
أيون الهيدريد من المعدن إلى كربون الكربونيل:



10.18 إضافة السيانيد Addition of cyanide

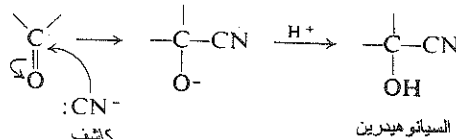
تضاف عناصر المركب HCN إلى زمرة الكربونيل في الألهيدات والكتونات معطية مركبات تعرف

بالسيانوهيدرينات:



السيانوهيدرين

يجري هذا التفاعل غالباً بإضافة حمض معدني إلى مزيج مركب الكربونيل ومحلول مائي من سيانيد الصوديوم. وتظهر الإضافة على أنها تشمل هجوماً نوكليوфильياً على كربون الكربونيل من قبل أيون السيانيد، وبالنتيجة (أو من المحتمل بصورة متزامنة) فإن الأكسجين يقبل أيون هيدروجين ليشكل سيانوهيدرين:

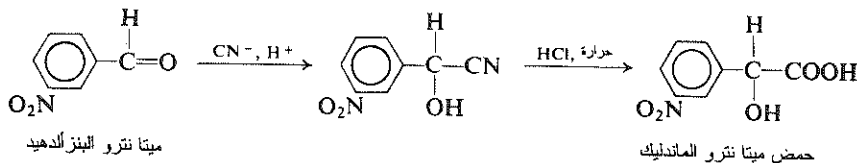


السيانوهيدرين

نوكليوфильي

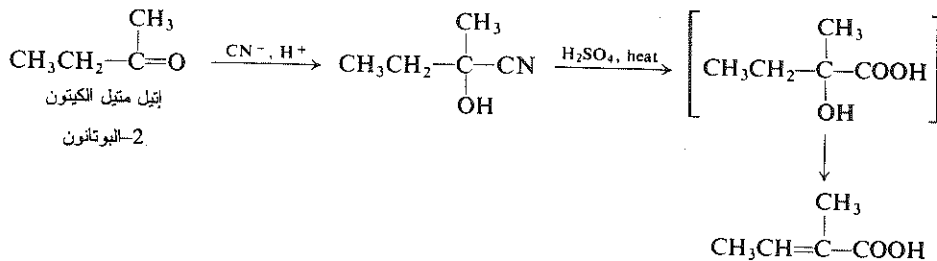
وعلى الرغم من أن العناصر HCN تصبح مرتبطة إلى زمرة الكربونيل فإن وجود حفاز عالي الحموضة يكون فيه تركيز HCN غير المتأين عالياً يؤخر فعلياً التفاعل. وهذا متوقع، حيث أن الحمض HCN الضعيف جداً يعد مصدراً فقيراً لأيون السيانيد.

السيانوهيدرينات هي نتريلات (انظر الفقرة 8.19) ويستند استعمالها عملياً على حقيقة أنها (مثل كل النتريلات) تخضع إلى الحلمهة؛ وفي هذه الحالة تكون المنتجات حمض α-هيدروكسي أو حموضاً غير مشبعة، فمثلاً:



ميثا نثرو البنزالدهيد

حمض ميثا نثرو المانديك



إثيل ميثيل الكيتون

2-البوتانون

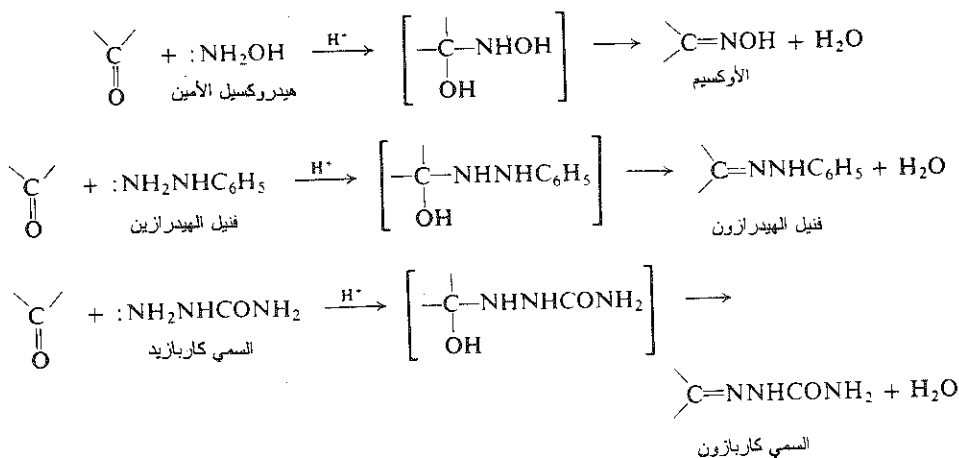
2-ميتيل-2-البوتانيك

مسألة 3.18 يتحول كل مما يلي إلى سيانوهيدرين، وتفصل المنتجات بالتقطير المجزأ، أو إعادة البلورة، أو بالكروماتوغرافيا. ما هو عدد القطفات التي يمكن جمعها في كل تفاعل، هل كل قطعة، متجمعة، ستكون فعالة ضوئياً أو غير فعالة، قابلة للتفريق أو غير قابلة للتفريق.

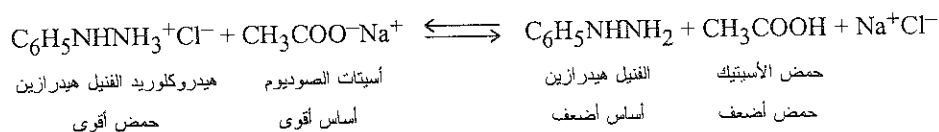
(أ) الأسيت ألدهيد، (ب) البنز ألدهيد، (ج) الأسيتون، (د) R-(+) -الجليسر ألدهيد $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ ، (هـ) (+) -الجليسر ألدهيد، (و) كيف سيكون جوابك لكل تغير مذكور سابقاً إذا خضع كل مزيج إلى الحلمهة إلى حموض هيدروكسيلية قبل التجزئة.

11.18 إضافة مشتقات الأمونيا

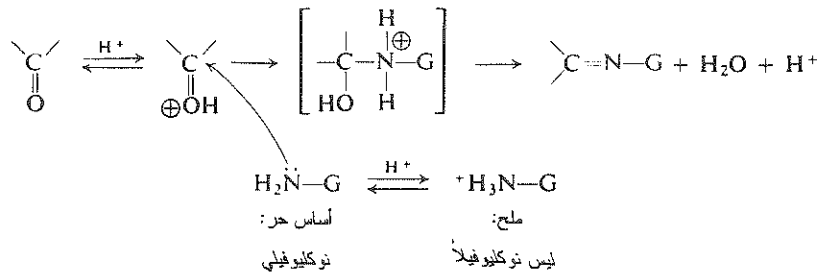
تضاف بعض المركبات المشتقة من الأمونيا إلى زمرة الكربونيل لتشكيل مشتقات مهمة، بشكل رئيس، لتمييز وتحديد هوية الألدهيدات والكيونات (الفقرة 20.18). تحتوي المنتجات على رابطة مزدوجة كربون - نتروجين ناتجة عن حذف جزيء ماء من منتجات الإضافة الابتدائية. وفيما يلي بعض هذه الكواشف ومنتجاتها:



تكون مشتقات الأمونيا هذه، مثل الأمونيا، أساسية، ولذلك تتفاعل مع الحموض لتشكيل الأملاح: هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين $\text{HONH}_3^+\text{Cl}^-$ ، وهيدروكلوريد الفيل هيدرازين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3^+\text{Cl}^-$ وهيدروكلوريد نصف الكاربازيد $\text{NH}_2\text{CONHNH}_3^+\text{Cl}^-$. تتأكسد الأملاح بالهواء وبسهولة أقل من الأسس الحرة، ولذلك تحفظ الكواشف وتستهمل بشكل أفضل، وعند الحاجة، تحرر الكواشف الأساسية من أملاحها بوجود مركبات الكربونيل وبإضافة أساس، عادة، أسيتات الصوديوم.



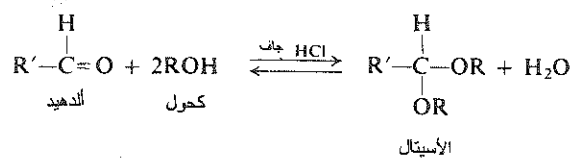
وتشمل الإضافة النوكليوفيلية هجوماً لمركب النتروجين الأساسي على كربون الكربونيل. إن برتنة أكسجين الكربونيل يجعل كربون الكربونيل أكثر عرضة للهجوم النوكليوفيلي، ويقدر ما يكون مركب الكربونيل مشغولاً، عندئذ، فإن الإضافة تفضل الحموضة العالية. تخضع مشتقات الأمونيا $\text{H}_2\text{N-G}$ أيضاً إلى البرتنة لتشكيل الأيون $\text{H}_3\text{N-G}^+$ الذي يفتقر إلى الإلكترونات غير المشاركة بحيث لا تعد ذلك نوكليوفيلياً. ويقدر ما يكون مركب النتروجين مشغولاً تفضل الإضافة الحموضة المنخفضة وتكون الشروط التي تحدث فيها الإضافة بسرعة نتيجة حل وسط: يجب أن يكون المحلول حمضياً بشكل كافٍ لتقدير جزء مركب الكربونيل القابل للبرتنة، ولكن ليس عالي الحموضة بحيث يصبح تركيز مركب النتروجين منخفضاً جداً. تعتمد الشروط الدقيقة المستخدمة على أساسية الكاشف وعلى تفاعلية مركب الكربونيل.



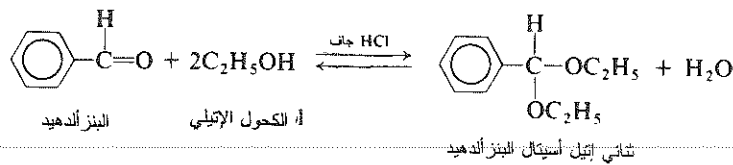
مسألة 4.18 يضاف نصف الكاربازيد (1 مول) إلى مزيج حلقي الهكسانون (1 مول) والبنز ألدهيد (1 مول). وإذا عزل المنتج مباشرة نجد أنه يتألف في معظمه من نصف الكاربازون لحلقي الهكسانون، وإذا عزل المنتج بعد عدة ساعات فيتألف عندئذ في غالبته من نصف الكاربازون للبنز ألدهيد. كيف تفسر هذه الملاحظات؟ (تلميح: انظر الفقرة 23.11).

12.18 إضافة الكحولات. تشكل الأسييتال

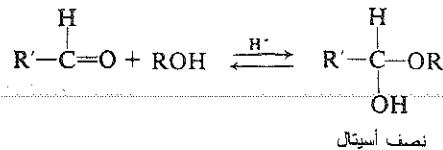
تضاف الكحولات إلى زمرة الكربونيل في الألدهيدات بوجود حموض جافة لتعطي الأسييتالات:



يحدث التفاعل بترك الألدهيد مع كمية زائدة من الكحول الجاف وقليل من الحمض الجاف، عادة، كلوريد الهيدروجين، وعند اصطناع أسييتالات الإثيل يزال الماء فور تشكله، غالباً بواسطة ازيوتروب الماء والبنزين، والكحول الإثيلي (ن. غ 64.9°س، الفقرة 9.6). (من الصعب، عادة، تحضير الكيتالات البسيطة ketals بتفاعل الكيتونات مع الكحولات وتصنع بطرق أخرى).

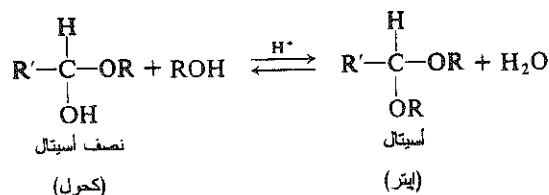


هنالك برهان واضح على وجود الألدهيد في المحلول الكحولي المتوازن مع مركب نصف أسييتال hemiacetal:

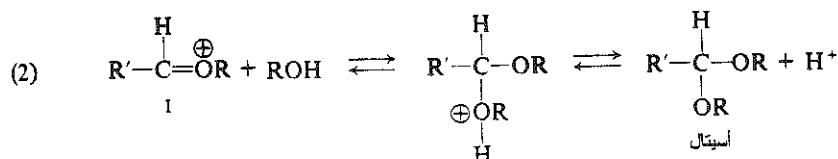
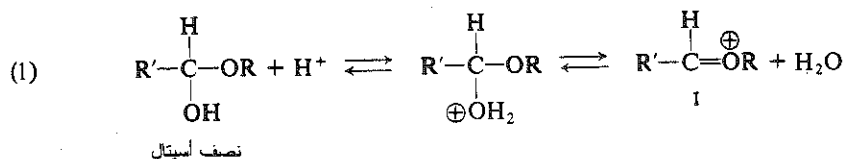


يتشكل نصف الأسييتال بإضافة جزيء الكحول نوكلوفيلي إلى زمرة الكربونيل، فهو إيثير وكحول معاً. ومع بعض الاستثناءات فإن نصف الأسييتال غير مستقر بحيث لا يمكن عزله.

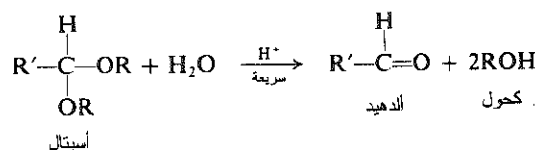
عند وجود حمض يسلك نصف الأستيتال سلوك الكحول، فلا يتفاعل مع المذيب الذي هو الكحول لتشكل الأستيتال، الإيترا.



يشمل التفاعل تشكل (الخطوة 1) الأيون I، الذي يتحد بعدئذ (الخطوة 2) مع جزيء الكحول ليعطي أستيتالاً مبرتناً. كما يمكننا أن نرى الآلية مشابهة تماماً إلى المسار S_N1 المصادف سابقاً (الفقرة 18.6) عند تشكل الإيترا.



بذلك يتضمن تشكل الأستيتال (أ) إضافة نوكلوفيلية إلى زمرة الكربونيل و(ب) تشكل الإيترا عبر الكربوكاتيون. تملك الأستيتالات بنية الإيترا، وهي تتشطر بالحموض مثل الإيترا، ولكنها مستقرة بالنسبة للأسس. وعلى كل حال، تختلف الأستيتالات عن الإيترا في سهولة خضوعها المفرط للتشطر الحمضي. فهي تتحول بسرعة وحتى عند درجة حرارة الغرفة إلى الألدريد والكحول بالحموض المعدنية الممددة. إن آلية الحلمة هي تماماً عكس الآلية التي تتشكل وفقها الأستيتالات.



مسألة 5.18 فسر حقيقة أن الحموض اللامائية تؤدي إلى تشكل الأستيتالات بينما تؤدي الحموض المائية إلى حلمة الأستيتالات.

إن صميم كيمياء الأستيتالات هو «الكربوكاتيونات»:



مستقر بشكل خاص:

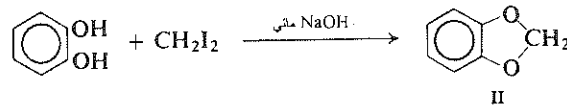
كل ذرة تملك ثمانية إلكترونات

التي هي هجينة للبنيتين Ia و Ib. إن إسهام الشكل Ib الذي تملك فيه كل ذرة ثمانية الككترونات يجعل هذا الأيون أكثر استقراراً بشكل واضح من الكربوكاتيونات العادية. (وبالتأكيد، يمكن أن تملك Ib الأيون بشكل جيد، وفي كل الحالات فهو ليس كربوكاتيوناً أبداً وإنما هو أيون أو كسونيوم).

الآن، إن الخطوة المحددة للسرعة تولد الكاتيون في كل من حالتي تشكل الأستيالات (نقرأ باتجاه اليمين في المعادلة 1) وعند حلمتها (نقرأ باتجاه اليسار في المعادلة 2). يكون العامل - توفير الالكترونات من قبل الأكسجين - الذي يجعل الأيون مستقرًا هو نفسه الذي يجعل أيضاً الحالة الانتقالية مستقرة، والذي يقود إلى تشكلها. ويسرع تحرير الأيون، على طول مسار العملية من تشكل أو حلمة الأستيال.

(من الغريب تماماً، أن يكون الأكسجين هنا سبب الفعالية تجاه الاستبدال النوكليوفيلي بنفس الطريقة تماماً التي يفصل فيها الإيترات العظرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (الفقرة 18.15)، السمة العامة، هي تشكل شحنة موجبة في الحالة الانتقالية التابعة للخطوة المحددة للسرعة). سوف نرى لاحقاً أن كيمياء نصف الأستيالات جوهرياً لدراسة الكربوهيدرات (الفصلان 34 و 35).

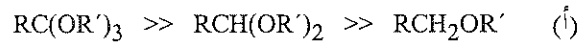
مسألة 6.18 (أ) أي اصطناع مألوف يعد التفاعل التالي مثلاً عليه؟



(ب) ما هو العامل البنوي الذي يجعل مسار هذا التفاعل مفضلاً؟ (ج) إلى أي طائفة من المركبات يتبع II؟
(د) ما هو ناتج II عندما يعالج مع حمض؟ أو مع أساس؟

مسألة 7.18 يصنع الغليسر ألدheid $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ ، عموماً من أستيال الأكرولين $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$. بين كيفية حدوث ذلك، لماذا لا يستخدم الأكرولين وحده؟

مسألة 8.18 كيف تفسر الاختلافات في سهولة الحلمة؟



أورتو إستر أستيال إستر



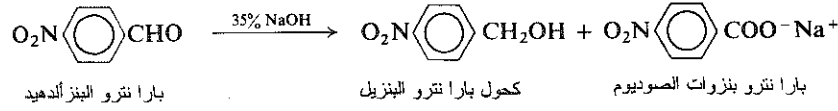
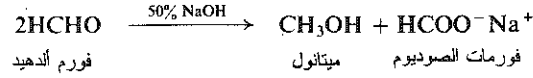
كيتال أستيال فورمال

مسألة 9.18 إن أفضل طريقة لتحضير ألدheid RCH^{18}O موسوم عند أكسجين الكربونيل هي ترك الألدheid العادي مع H_2^{18}O بوجود قليل من الحمض. اقترح آلية مفصلة لهذا التبادل الأكسجيني.

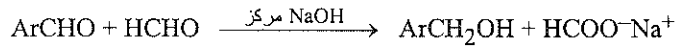
13.18 تفاعل كانيزارو Cannizzaro reaction

تخضع الألدheids المحتوية على هيدروجين- α بوجود قلوي مركز إلى أكسدة وإرجاع ذاتيين منتجة مزيجاً من الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي. يعرف هذا التفاعل، بتفاعل كانيزارو، ويحدث عادة بترك الألدheid على تماس مع محلول هيدروكسي مائي أو كحولي وفي درجة حرارة الغرفة (في هذه الشروط فإن الألدheid المحتوي على

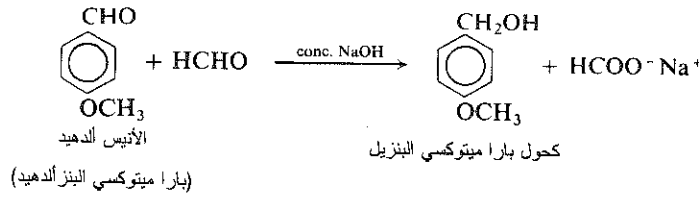
هيدروجين- α يخضع إلى تكاثف ألدولي بشكل أسرع).



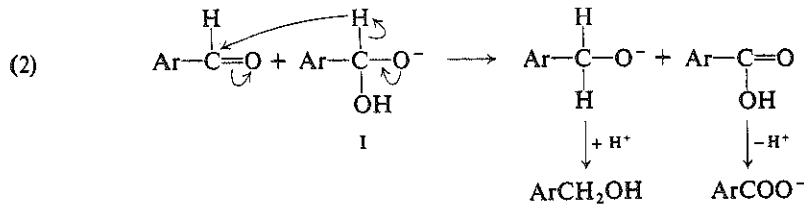
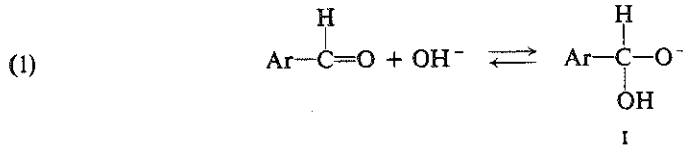
عموماً، يخضع مزيج من ألدهيدين إلى تفاعل كانيزارو، ويعطي كل المنتجات المحتملة. على كل حال، إذا كان أحد هذه الألدهيدات هو الفورم ألدهيد، فإن التفاعل ينتج في الأغلب فورمات الصوديوم والكحول الموافق للألدهيد الآخر:



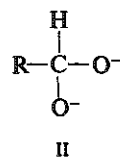
ويدعى هذا التفاعل بتفاعل كانيزارو المتصالب. فمثلاً:



هنالك دليل يشتق بشكل رئيس من الكيمياء الحركية عن التجارب المحررة على مركبات موسومة نظرياً، يشير إلى أنه حتى هذا الفرق الواضح في التفاعل يتبع نموذجاً معروفاً لمركبات الكربونيل: الإضافة النوكليوفيلية. حيث يتضمن إضافتين متتاليتين: إضافة أيون الهيدروكسيد (الخطوة 1) ليعطي المركب المتوسط I، وإضافة أيون الهيدريد من I (الخطوة 2) إلى جزيء الألدهيد الثاني. إن وجود شحنة سالبة على I يساعد على فقد أيون الهيدريد.



مسألة 10.18 في حالة بعض الألدهيدات، هنالك برهان على أن المركب المتوسط II هو الهيدريد المانع في تفاعلات كانيزارو. (أ) كيف يتشكل II من I؟



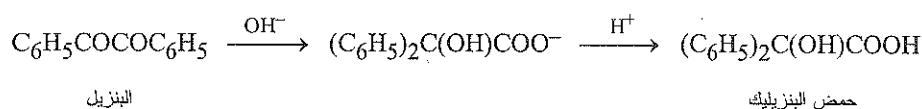
(ب) لماذا نتوقع أن يكون II هيدريداً مانحاً أفضل من I؟ (تلميح: ما هو المنتج الحاصل عند انتقال الهيدريد من II؟).

مسألة 11.18 اقترح تجربة تبرهن فيها أن انتقال الهيدريد يشمل فعلياً النوع المبين في الخطوة (2)، والذي يبين أن الهيدروجين ينتقل من I وليس من المذيب.

مسألة 12.18 استناداً إلى الآلية، هل يمكنك اقتراح عامل قادر على إحداث تفاعل كانيزارو المتصالب المتضمن الفورم ألدهيد الذي يقوم بشغل مكان خاص في الطريقة؟

مسألة 13.18 يتحول فنييل الغليوكسال C_6H_5COCHO بوجود محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم إلى مانديلات الصوديوم $C_6H_5CHOHCOONa$. اقترح الآلية المحتملة لهذا التحول.

مسألة 14.18 في إعادة ترتيب حمض البنزليك، يتحول بنزيل ثنائي الكيتون باستعمال هيدروكسيد الصوديوم إلى حمض البنزليك.



وإذا استخدم ميتوكسيد الصوديوم عوضاً عن هيدروكسيد الصوديوم نحصل على الإستر $(C_6H_5)_2C(OH)COOCH_3$. اقترح الآلية المحتملة لإعادة الترتيب هذه.

14.18 إضافة كواشف غرينيار Addition of Grignard reagents

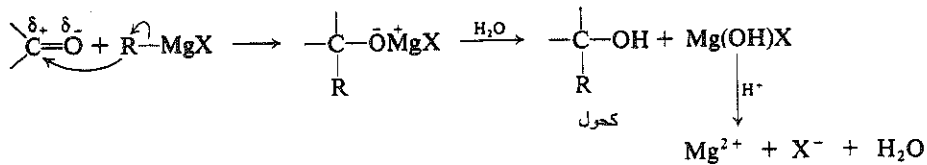
لنتذكر أن كواشف غرينيار تملك الصيغة $RMgX$ وتحضر بتفاعل المغنزيوم المعدني مع هاليد عضوي مناسب (الفقرة 16.3). يمكن أن يكون هذا الهاليد ألكيل (1°، 2°، 3°)، أليليك، أو ألكيل عطري (مثل البنزيل) أو أريل (فنييل، فنييل مستبدل).



كاشف غرينيار

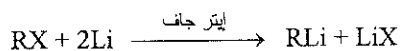
والهالوجين يمكن أن يكون $-CO$ أو $-Br$ أو $-I$. (يجب أن يصنع كلوريد أريل المغنزيوم في الإثير الحلقي رباعي هيدرو الفوران عوضاً عن ثنائي إيثيل الإثير).

إن أحد الاستخدامات المهمة جداً لكاشف غرينيار هي تفاعله مع الألدهيدات والكيتونات. تكون الرابطة كربون-مغنزيوم في كاشف غرينيار ذات قطبية عالية. ويكون الكربون سالباً بالنسبة إلى كهربائية المغنزيوم. ليس من المستغرب، عندئذ، عند الإضافة إلى مركبات الكربونيل، أن ترتبط الزمرة العضوية إلى الكربون والمغنزيوم إلى الأكسجين. ويكون المنتج هو ملح المغنزيوم للكحول الضعيف الحموضة والذي يتحول بسهولة إلى الكحول نفسه بإضافة حمض أقوى وهو الماء.

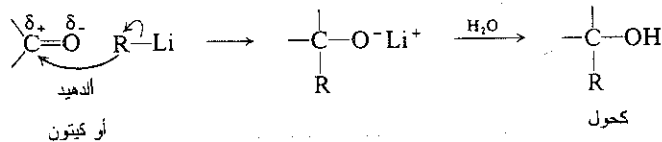


لما كان Mg(OH)X المتشكل عبارة عن مادة لزجة فمن الصعب التعامل بها. ويستخدم عموماً حمض معدني ممدد (HCl، H₂SO₄) عوضاً عن الماء، وبالتالي تتشكل أملاح المغنزيوم الذوابة في الماء.

إن كواشف غرينيار هي كواشف تقليدية في الاصطناعات، ويزداد استخدام مركبات الليثيوم العضوية بشكل رئيس لأنها أقل ميلاً إلى إحداث تفاعلات جانبية غير مرغوبة، يمكن أن تحضر مركبات الليثيوم العضوية بنفس طريقة كواشف غرينيار، بالتفاعل بين المعدن والهاليدات العضوية. لما كان الليثيوم أكثر كهربية من المغنزيوم، تكون الروابط ليثيوم - كربون أكثر قطبية من الرابطة كربون - مغنزيوم، ويكون الكربون أكثر كهربية - أكثر شبيهاً بالكربانيون -، وعموماً تكون مركبات الليثيوم العضوية إلى حد ما أكثر تفاعلية من كواشف غرينيار.



تفاعل مركبات الليثيوم العضوية مع الألدهيدات والكيبتونات وفق نفس النمط الذي رأيناه في كواشف غرينيار، وتعطي نفس الأنواع من المنتجات. سوف ندرس هذا التفاعل بالإضافة إلى اصطناع كواشف غرينيار الأساسية. وسوف نعود إلى الطريقة العامة باصطناع غرينيار للكحولات، وناقشها في بنود كواشف المغنزيوم العضوية. على كل حال يجب علينا أن نفهم أن معظم ما قلناه ينطبق على الاصطناعات المشابهة التي تستخدم مركبات الليثيوم العضوية.

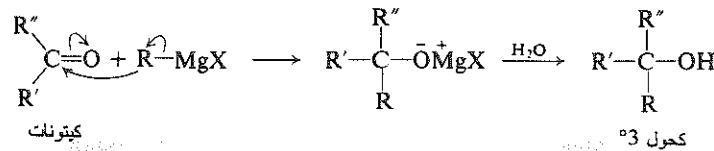
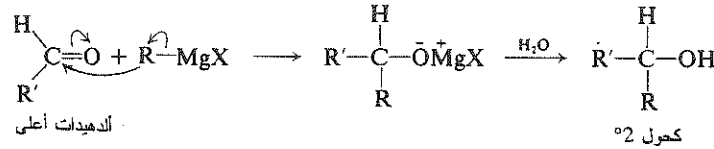
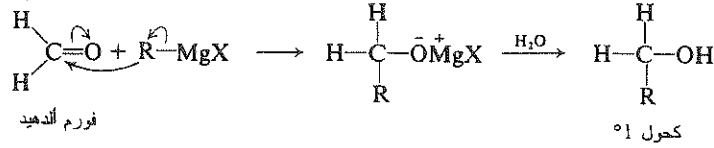


مسألة 15.18 اكتب معادلات تفاعل نظامي بوتيل الليثيوم مع (أ) H₂O (ب) D₂O، (ج) C₂H₅OH، (د) CH₃NH₂، (هـ) C₂H₅C≡CH، (و) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$.

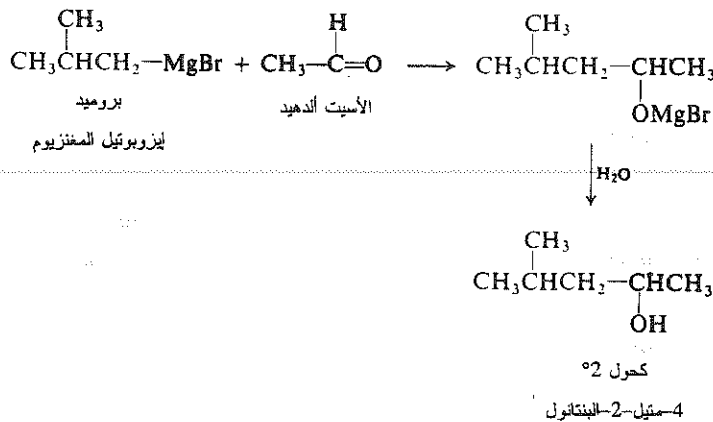
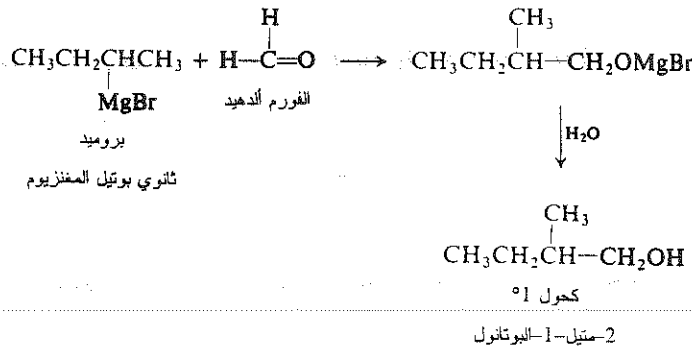
والآن، لماذا يعد اصطناع غرينيار كبير الأهمية؟ لأنه يمكننا من أخذ جزئين عضويين وتحويلهما إلى جزيء أكبر. ولحدوث ذلك تتشكل رابطة كربون - كربون. ومرة ثانية (الفقرة 13.12) نربط معاً كربوناً الكتروليفيلاً وكربوناً نوكليفيلاً. في هذه المرة، يزود الكربون النوكليفيلي بزمرة كربونيل. ومن أجل الكربون النوكليفيلي فإننا نعود ثانية إلى الزمرة العضوية الشبيهة بالكربانيون في المركب المعدني العضوي: كاشف غرينيار أو مركب الليثيوم العضوي. لذلك يكون تفاعل غرينيار مثلاً على التفاعل النموذجي للألدهيدات والكيبتونات: الإضافة النوكليفيلية. ولكن ليس هذا الأمر سوى نصف القصة، فلا يتضمن اصطناع غرينيار تشكيل رابطة كربون - كربون فقط، إنما نجد أيضاً أن المنتج يحتوي على الزمرة متعددة الاستعمالات -OH. والآن، وكما سنرى لاحقاً، إن الطريق مفتوح لاصطناع لاحق والبناء الأكبر لبنى أكثر تعقيداً.

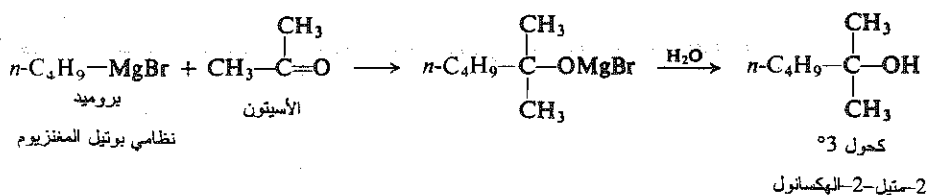
15.18 منتجات اصطناع غرينيار Products of the Grignard synthesis

يعتمد نوع الكحول الناتج من اصطناع غرينيار على طبيعة زمرة الكربونيل المستخدمة: ينتج الفورم ألدهيد HCHO كحولاً أولياً، وتنتج الألدهيدات الأخرى RCHO كحولات ثانوية، وتنتج الكيتونات R₂CO كحولات ثالثة.

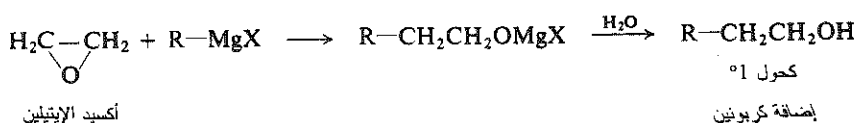


تنشأ العلاقة مباشرة من تعريفنا للألدهيدات والكيتونات، ومن تعريفنا للكحولات الأولية والثانوية، والثالثة. يحدد عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكاربون الكربونيل مركب الكربونيل، مثل الفورم ألدهيد والألدهيد الأعلى، أو الكيتون. ويكون كاربون الكربونيل هو الذي يحاور الزمرة -OH في المنتج النهائي؛ ويحدد عدد الهيدروجينات هنا الكحول، أولي أو ثانوي أو ثالثي.

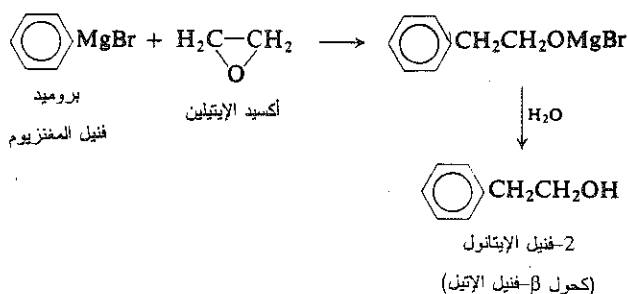




من المناسب في هذه النقطة أن نذكر باصطناع ذي صلة وهو اصطناع يستخدم فيه أكسيد الإيتيلين (الفقرة 21.13) لصنع كحولات أولية تحتوي على كربونين أكثر من كاشف غرينيار. هنا أيضاً، تصبح الزمرة العضوية مرتبطة إلى الكربون، والمغنزيوم إلى الأكسجين، لكن هذه المرة عن طريق كسر الرابطة σ كربون - كربون في حلقة ثلاثية عالية الإجهاد (الفقرة 21.13).

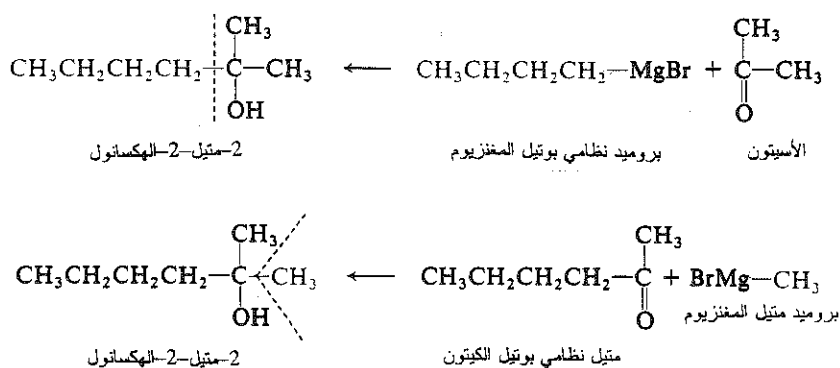


فمثلاً:



16.18 تخطيط اصطناع غرينيار Planning a Grignard synthesis

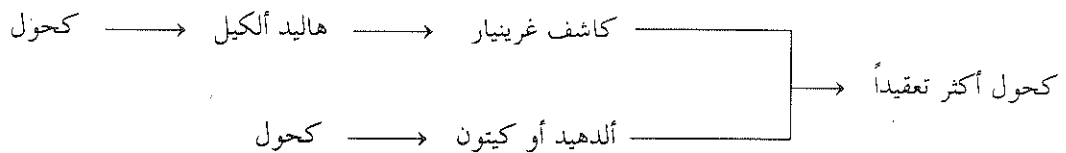
كيف يمكننا أن نحكم أي كاشف غرينيار وأي مركب كربونيل يجب أن نستخدم في اصطناع كحول معين؟ يجب علينا فقط النظر إلى بنية الكحول الذي نرغب باصطناعه وإلى الزمر المرتبطة إلى الكربون المجاور للزمرة -OH، يجب أن يأتي إحداها من كاشف غرينيار، والأخرى (متضمنة أية هيدروجينات) من مركب الكربونيل. يمكن أن نحصل على معظم الكحولات من أكثر من اتحاد واحد للكواشف، ونختار عادة الاتحاد الأكثر سهولة وتوافراً. لندرس على سبيل المثال اصطناع 2-متيل-2-الهكسانول:



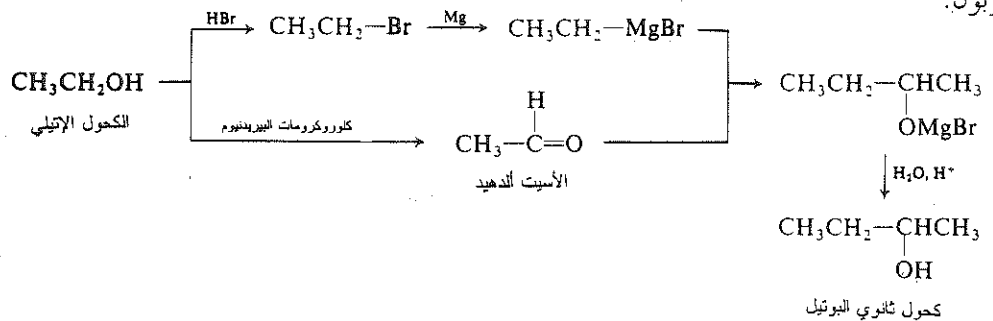
كما نرى، يمكننا أن نصنع ذلك إما من كاشف غرينيار يحوي أربع ذرات كربون وأسيتون أو من كاشف غرينيار المتبيلي وكيتون أليفاتي يحوي ست ذرات كربون. ولكن أي اتحاد تختار؟ كما سنرى أدناه، يعتمد ذلك على التفاعلات الأكثر سهولة وتوافراً.

مسألة 16.18 أعطِ بنية كاشف غرينيار والركيزة (ألدهيد، كيتون، أو أكسيد الإيتيلين) التي تتفاعل معطية مماكبات الكحول البتيلي الثمانية في المسألة 1 (أ)، إذا كان هنالك أكثر من احتمال واحد لاتحاد التفاعلات. بين كل الاحتمالات.

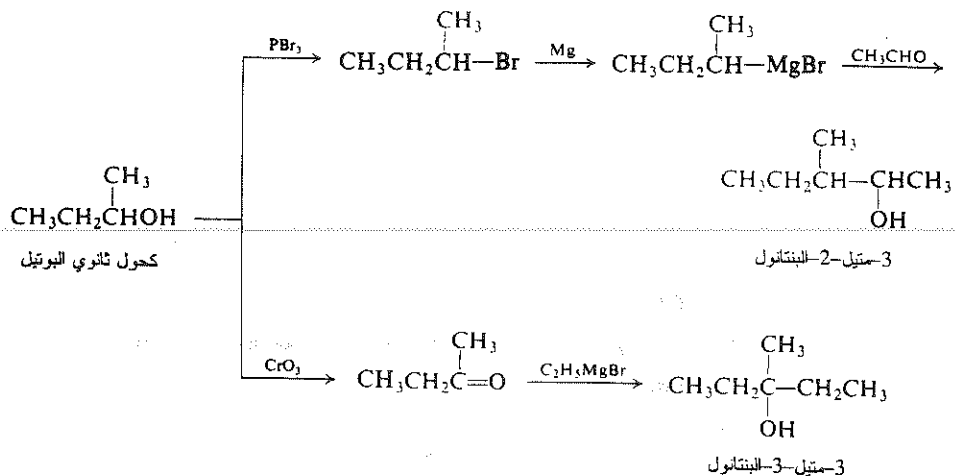
دعنا ننظر في هذه المسألة وكيفية حصولنا على المتفاعلات لاصطناعات غرينيار. إننا نعلم أن معظم الألدھيدات والكيتونات تصنع غالباً من الكحولات. نعلم أن كواشف غرينيار تصنع من هاليدات عضوية، وهذه بدورها تصنع في أغلب الأحيان من الكحولات. وفي النهاية، نعلم أن معظم الكحولات البسيطة هي من بين أغلب المركبات المتوافرة بسهولة. وبالتالي فإن المسار يقود إلى اصطناع كحولات أكثر تعقيداً من كحولات بسيطة.



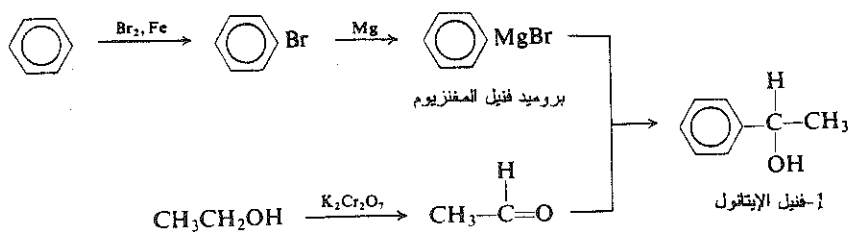
وكمثال بسيط، لندرس تحول الكحول الإيتيلي الذي يحوي كربونين إلى كحول ثانوي البوتيل الذي يحوي أربع ذرات كربون.



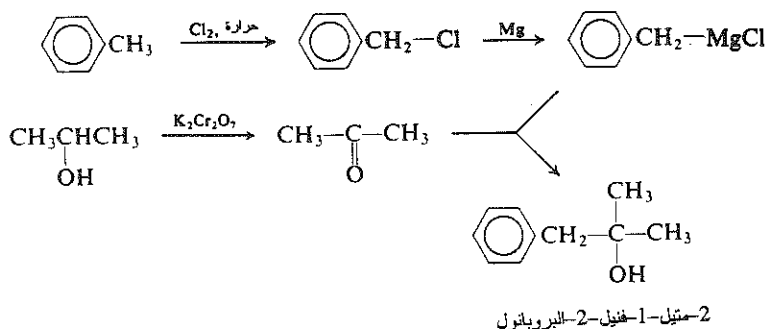
وباستخدام كحول ثانوي البوتيل الناتج، يمكننا أن نحضر كحولات أكبر:



وبجمع معلوماتنا عن الكحولات مع ما نعرفه عن الكيالات البنزين والاستبدال العطري، يمكننا أن نوسع الاصطناع ليشمل الكحولات العطرية. مبتدئين من البنزين، ويمكننا أن نصنع على سبيل المثال 1-فينيل الإيتانول:

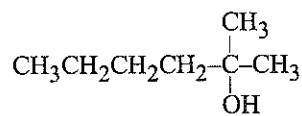


ومن التولوين يمكننا أن نصنع 2-مethyl-1-فينيل-2-البروبانول.



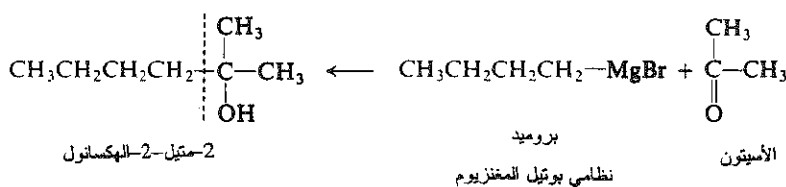
وبفرض أننا نعلم كيمياء كل خطوة من هذه الخطوات، فكيف نشرع في تخطيط مسار هذه الكحولات الأكثر تعقيداً؟ في كل اصطناع عضوي تقريباً من الأفضل أن نعمل بشكل تراجع من المركب الذي نرغب. هنالك طرائق قليلة نسبياً لتصنع كحول معقد، وهنالك طرائق قليلة نسبياً لتصنع كاشف غرينيار أو الألدريد أو الكيتون، بالعودة إلى المواد الأولية التي ننتقل منها. من ناحية أخرى، يمكن أن تخضع الكحولات إلى كثير من التفاعلات المختلفة، وإذا أردنا أن نعالج المسألة بطريقة غير مباشرة، نجد عدداً مدهلاً من الطرائق، ولكن القليل منها يمكن أن يوصلنا إلى حيث نرغب.

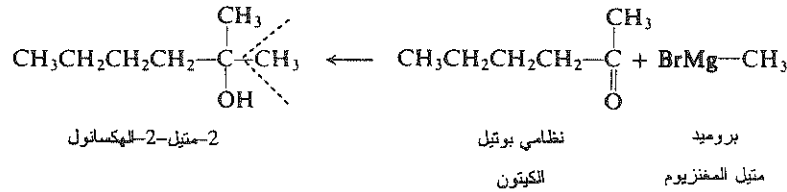
دعنا نفترض (وهذا معقول تماماً) أنه تتوافر لدينا كل الكحولات التي تتألف من أربع ذرات كربون أو أقل. ولنقل أننا نرغب في صنع 2-مethyl-2-الهكسانول. دعنا نضع الجزء الهدف ونرى ما نحتاج لتصنعه.



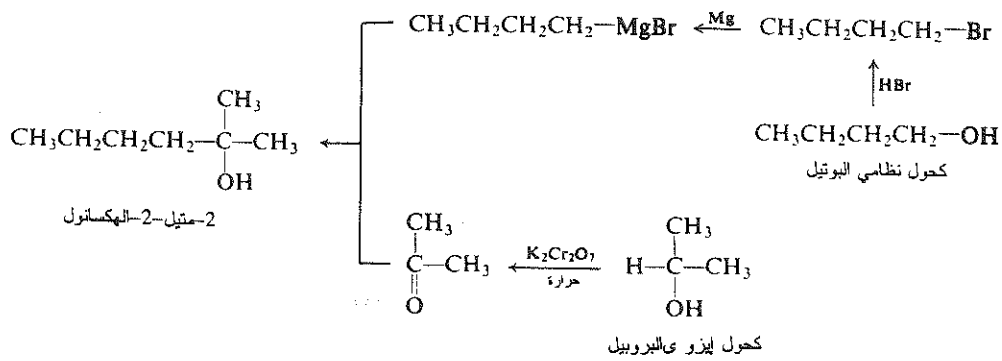
2-مethyl-2-الهكسانول

ولأنه كحول ثالثي، يجب أن نستخدم كاشف غرينيار وكيتوناً. ولكن أي كاشف غرينيار؟ وأي كيتون؟ باستخدام نفس الطريقة السابقة نصادف احتمالين:

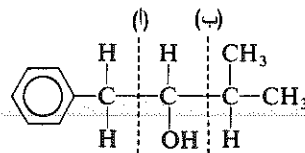




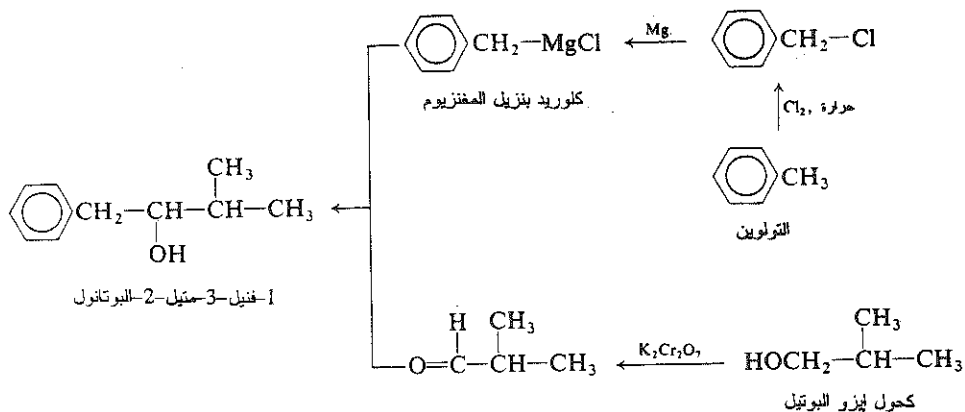
نختار من هذين الاحتمالين الاحتمال الذي يتضمن كاشف غرينيار الذي يحوي أربع ذرات كربون، والكيتون الذي يحوي ثلاث ذرات كربون. الآن كيف يمكن صنعهما؟
 يمكن صنع كاشف غرينيار فقط من هاليد الألكيل الموافق بروميد نظامي البوتيل، وبالتالي يصنع على الأغلب من الكحول، وهو كحول نظامي البوتيل. ويتطلب الأستيون طبعاً، كحول إيزو البروبيل، وبوضع المتفاعلات الداخلة في الاصطناع مع بعضها نحصل على التسلسل التالي:



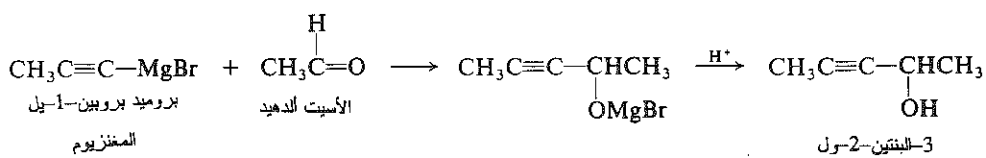
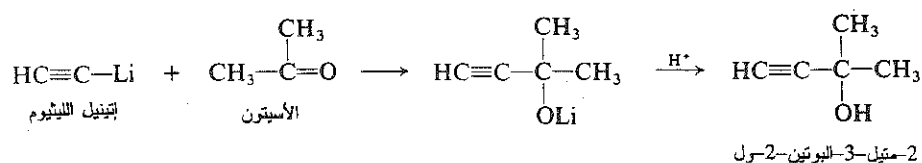
دعنا نهتم بفرضية معقولة أخرى هي أنه بالإضافة إلى الكحولات التي تحوي أربع ذرات كربون أو أقل، يتوافر لدينا البنزين والتولوين، وأتينا نرغب في اصطناع لنقل 3-مئيل-1-فئيل-2-البوتانول مرة ثانية نضع بنية الكحول الذي نريده ونعمل بشكل تراجمي نحو المواد الأولية. لصنع كحول ثانوي، نستخدم كاشف غرينيار وألدهيداً، وكما اعتدنا هنالك خياران: يمكن دراسة تكوين الحزبيء عن طريق الجمع إما (أ) بين C-1 و C-2 أو (ب) بين C-2 و C-3. ونختار من بين هذين الاحتمالين الاحتمال الأول لأنه يتطلب مركباً يحوي ذرة كربون واحدة مرتبطة إلى حلقة بنزينية وهذا الأمر متوافر في التولوين. لذلك، نحتاج إلى ألدهيد يحتوي على أربع ذرات كربون وكلوريد بنزئيل المغنزيوم. يمكن صنع الألدهيد من كحول إيزو البوتيل.



ويصنع كلوريد بنزئيل المغنزيوم، طبعاً، من كلوريد البنزئيل والذي يصنع من التولوين بالكلورة الحذرية الحرة. ويكتمل اصطناعنا:



يمكن أن يتغير اصطناعنا الأساسي إلى أبعد من ذلك. حيث من الممكن أن يضاف كل من أستيليد الليثيوم وكواشف غرينيار الألكيلية، مثل شبيهاتها من الألكيل والأريل، إلى الألدهيدات والكيثونات لتعطي الكحولات. فمثلاً:



لقد شكّلنا الآن مركبات لا تحتوي على -OH فقط، ولكن تحتوي أيضاً على زمرة ثنائية عالية التفاعلية وهي الرابطة الثلاثية كربون - كربون. كما ناقشنا (الفقرة 13.12) فإن الرابطة الثلاثية يمكن أن تتحول وبدرجة عالية من الانتقائية الفراغية إلى رابطة مزدوجة؛ ويمكن أن تحدث على هذه الرابطة المزدوجة تفاعلات إضافة مختلفة وانتقائية عالية لتنتج مركبات متعددة يحوي كل منها الزمرة -OH أيضاً.

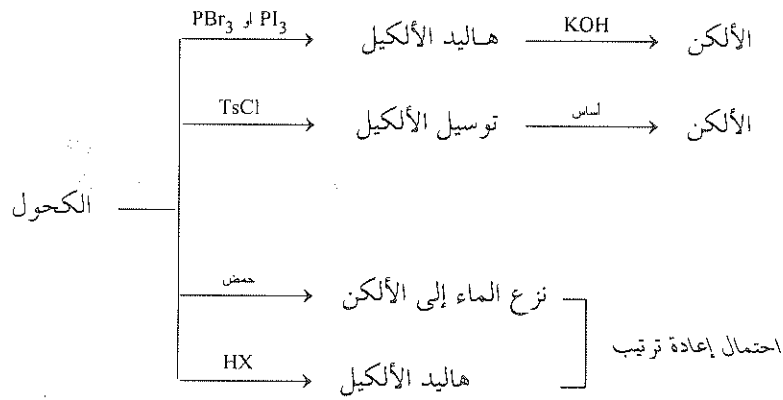
الآن وبعد معرفتنا لكيفية صنع كحولات معقدة من كحولات أبسط، يمكن أن نتساءل عن استخدام هذه المركبات.

17.18 الاصطناع باستخدام الكحولات Syntheses using alcohols

يمكن أن تتحول الكحولات التي تعلمنا صنعها إلى أنواع أخرى من المركبات لها نفس الهيكل الكربوني؛ ويمكننا ضمن الكحولات المعقدة صنع ألدهيدات معقدة، وكيثونات، وحموض، وهاليدات، وألكانات، وألكينات، وألكانات، إلخ...

تحضّر هاليدات الألكيل من الكحولات باستخدام هاليدات الهيدروجين أو هاليدات الفسفور، وتفضل أحياناً هاليدات الفسفور لأنها أقل ميلاً لحدوث إعادة ترتيب (الفقرة 13.6).

تحضّر الألكانات من الكحولات إما بنزع الماء مباشرة أو بنزع هالوجين الهيدروجين من هاليدات الألكيل المتوسطة، لتجنب إعادة الترتيب غالباً ما نختار نزع هالوجين الهيدروجين من الهاليدات على الرغم من أن هذا المسار يتضمن خطوة إضافية. أو، من الأفضل في بعض الأحيان استخدام الحذف من سلفونات الألكيل.

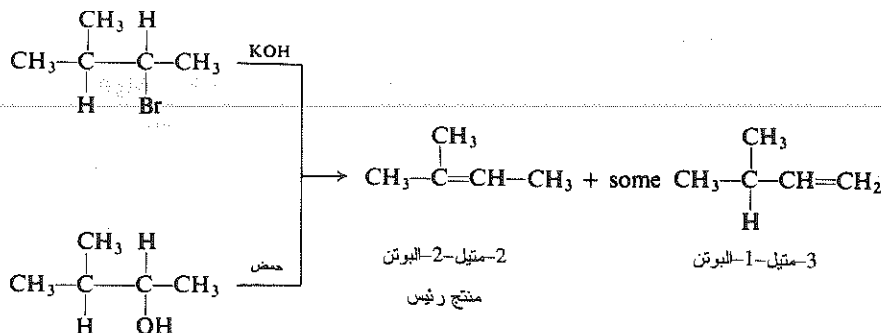
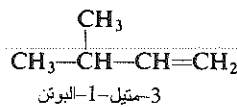


لقد تعلمنا (الفقرة 15.3) أنه من الأفضل أن تحضر الألكانات من الألكينات الموافقة بالهدرجة. لذلك، لدينا الآن مسار من الكحولات المعقدة إلى الألكانات المعقدة. تصنع الألدهيدات والكتونات المعقدة بأكسدة الكحولات المعقدة. وعند التفاعل مع كاشف غرينيار، فإن هذه الألدهيدات والكتونات يمكن أن تتحول إلى كحولات أعقد، وهكذا.

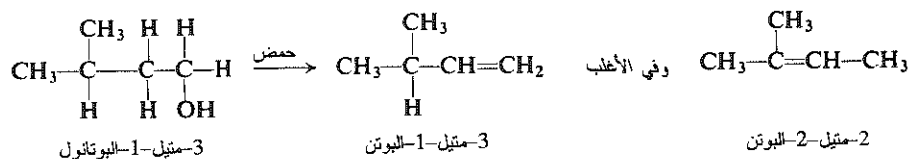
ويمكن بإتاحة الوقت، والكواشف اللاعضوية الضرورية، وكحول الإيثانول، اصطناع كل المركبات الأليفاتية الواردة في الفقرة 1.6 والتي لم تصنع أبداً بما فيها العطرية، أيضاً.

ويمكن في تخطيط اصطناع هذه الأنواع المختلفة من المركبات أن تتبع مرة ثانية نظام العمل التراجعي. ونحاول أن نحدد الاصطناع في خطوات قليلة قدر الإمكان، ومع ذلك يجب أن لا ننسى بالنقاوة مقابل الوقت. فمثلاً، عند احتمال حدوث إعادة ترتيب فإننا نحضر الألكن وفق خطوتين من الهاليدات أو السلفونات عوضاً عن نزع الماء في خطوة واحدة.

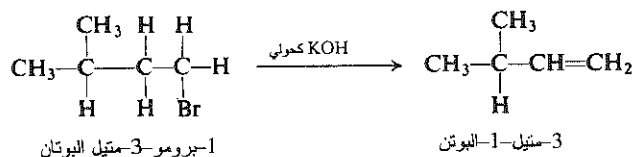
لنفترض ثانية، أنه يتوافر لدينا البنزين، والتولوين وكحولات تحوي أربع ذرات كربون أو أقل، دعنا نأخذ هدفاً لنا 3-متيل-1-بوتن. يمكن أن يصنع بنزع هالوجين الهيدروجين من هاليد ألكيل له نفس الهيكل الكربوني أو بنزع الماء من الكحول. إذا ارتبط هالوجين أو زمرة هيدروكسيل إلى C-2 فإننا نحصل على القليل من المنتج المطلوب، ولكن على كمية أكبر من مماكبه 2-متيل-2-بوتن:



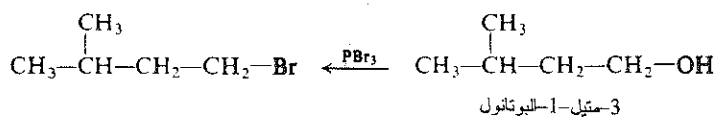
عندئذ سوف نختار مركباً مع زمرة فعالة مرتبطة إلى C-1. رغم ذلك، إذا استخدمنا الكحول، سيكون هناك إعادة ترتيب شاملة وينتج مرة أخرى المركب الأكثر استقراراً 2-متيل-2-البوتانول:



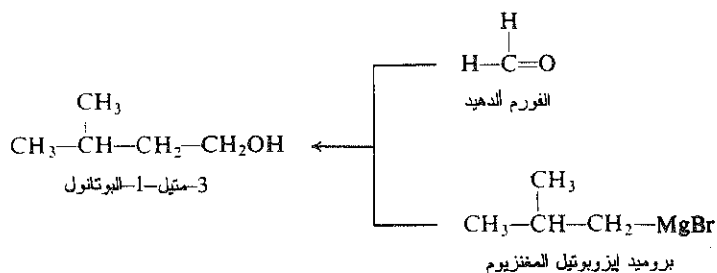
وعند نزع هالوجين الهيدروجين من 1-برومو-3-متيل البوتان أن نحصل على المنتج المطلوب في شكله النقي:



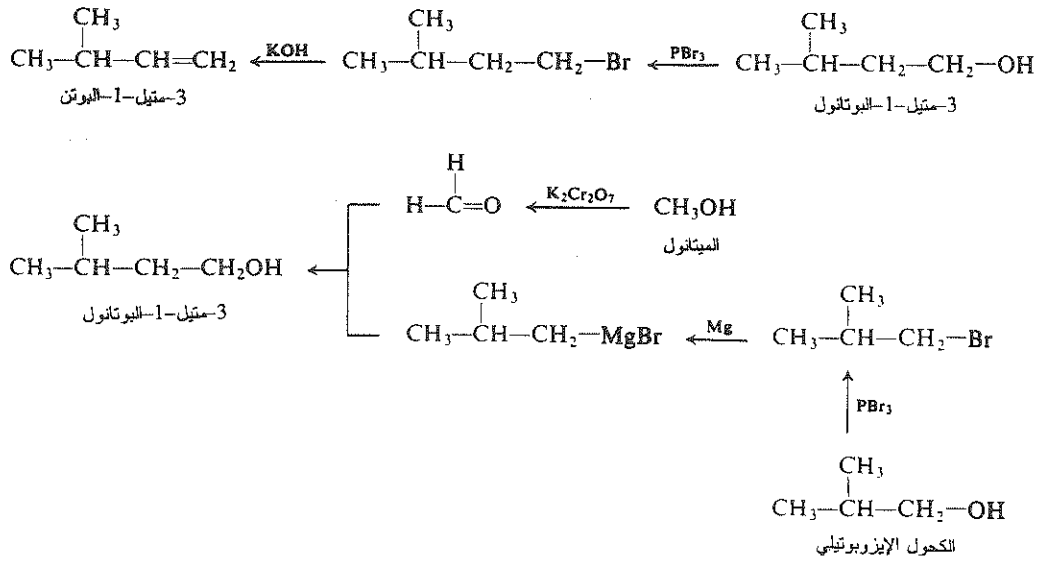
كيف يمكننا تحضير هاليد الألكيل الضروري؟ حتماً ليس بيروم الألكان. حتى ولو استطعنا أن نصنع الألكان المطلوب بطريقة ما، فإن البيروم تحدث غالباً بشكل كامل عند الموقع الثالث لتعطي المنتج الخطأ. (تعطي الكلورة الكلوريد المطلوب، ولكن على شكل مكون صغير ضمن مزيج كبير) عندئذ، وكالمعتاد، نحضر الهاليد من الكحول الموافق، في هذه الحالة 3-متيل-1-البوتانول، ولأن هذا المركب كحول أولي (بدون تفرع قرب الزمرة -OH) لذلك لا يتشكل الهاليد عبر الكربوكاتيون، وإعادة الترتيب غير واردة؛ ويمكن أن نستخدم عندئذ إما بروميد الهيدروجين أو PBr_3 .



الآن كيف يمكننا أن نصنع 3-متيل-1-البوتانول؟ وهو كحول أولي يحتوي على ذرة كربون واحدة أكثر من أكبر كحول متوافر؛ نستخدم تفاعل كاشف غرينيار مع الفورم ألدهيد. وكاشف غرينيار الضروري هو بروميد إيزوبوتيل المغنزيوم الذي يمكن أن يحضر من بروميد إيزو البروبيل والذي بدوره يحضر من كحول إيزو البوتيل.



يصنع الفورم ألدهيد من أكسدة الميثانول. والتسلسل الإجمالي الذي من المتوقع أن نحصل فيه على 3-متيل-1-البوتانول نقياً تماماً يكون وفق ما يلي:



18.18 حدود اصطناع غرينيار Limitation of the Grignard synthesis

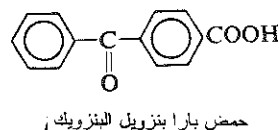
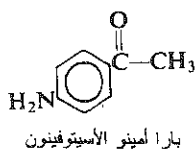
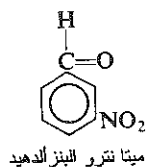
إن التفاعلية الحقيقية التي تجعل كاشف غرينيار مفيداً محدداً تماماً في كيفية استخدامه. يجب أن نقى هذه التفاعلية في مخيلتنا عندما نخطط الشروط التجريبية للاصطناع، وعندما نختار الهاليد الذي سيصبح جزءاً من كاشف غرينيار، وعندما نختار المركب الذي سيتفاعل معه.

إن أول مواجهة مع كاشف غرينيار (الفقرة 16.3) هي سماحنا له بالتفاعل مع الماء ليشكل الألكان. يزيح الحمض الأقوى، الماء، الحمض الضعيف جداً، الألكان، من أملاحه. وبنفس الطريقة فإن أي مركب يحتوي هيدروجيناً مرتبطاً إلى عنصر كهرسلبى - أكسجين أو نتروجين أو كبريت أو حتى كربون مرتبط برابطة ثلاثية - يكون حمضياً إلى درجة تكفي لتفكيك كاشف غرينيار. يتفاعل كاشف غرينيار بسرعة مع الأكسجين وثاني أكسيد الكربون وتقريباً مع كل مركب عضوي يحتوي رابطة متعددة كربون - أكسجين أو كربون - نتروجين.

كيف تؤثر هذه العوامل في تفاعلنا بين كاشف غرينيار وبين الألدهيد مثلاً؟ قبل كل شيء، تستخدم هاليدات الألكيل والألدهيد والإثير كمذيبات، ويجب أن تكون بدون شك جافة (مطلقة) وخالية من الكحول الذي قد تكون على الأرجح قد صُنعت منه. لا يمكن أن يتشكل كاشف غرينيار بوجود الماء. يجب أن نجفف أجهزتنا المستعملة تماماً قبل البدء بالعمل. ويجب أن نحمي منظومة التفاعل من بخار الماء والأكسجين وثاني أكسيد الكربون الموجودة في الهواء. يستخدم لتجنب دخول بخار الماء أنبوب تحفيف يحتوي على كلوريد الكالسيوم، أما الأكسجين وثاني أكسيد الكربون فيجرفان من المنظومة بالنتروجين الجاف. يمكن أن نأمل، وبعد إجراء كل ذلك، في الحصول على مردود جيد من المنتج - شريطة الاختيار الصحيح للهاليد والألدهيد.

لا يمكن تحضير كاشف غرينيار من مركب (مثل $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) مثلاً الذي يحتوي بالإضافة إلى الهالوجين، بعض الزمر (مثل $-\text{OH}$) التي يمكن أن تتفاعل مع كاشف غرينيار، وإذا حاولنا ذلك، فإن مركب كاشف غرينيار المتشكل سيتفاعل مع الزمرة الفعالة ($-\text{OH}$) الموجودة في جزئ آخر ليعطي المنتج غير المرغوب $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$. يجب أن نراقب بشكل يقظ، خصوصاً عند تحضير هاليد أريل المغنزيوم، بالنظر إلى المتبادلات المختلفة التي قد توجد في حلقة البنزين. يحتوي كل من الكربوكسيل ($-\text{COOH}$)، والهيدروكسيل ($-\text{OH}$)، والأمينو ($-\text{NH}_2$)

و SO_3H - على هيدروجين مرتبط إلى أكسجين أو نتروجين، لذلك ستكون هذه الزمر حمضية وستفكك كاشف غرينيار. لقد تعلمنا للتو أن كاشف غرينيار يضاف إلى زمرة الكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) وسوف نتعلم أنه يضاف بشكل مشابه إلى الزمر COOR - و $\text{C}\equiv\text{N}$ - . تؤكسد زمرة النترو (NO_2) - كاشف غرينيار. وبالتيجة، فإن زمراً قليلة نسبياً فقط يسمح لها أن توجد في جزيء الهاليد الذي صنع منه كاشف غرينيار؛ من بينها R -، Ar -، OR -، و Cl - (أو كلوريد أريل). وللأسبب نفسه، فإن الألدهيد (أو مركب آخر) الذي يتفاعل معه كاشف غرينيار، ربما كان يحتوي زمراً أخرى فعالة تجاه كاشف غرينيار. فمثلاً، يتفكك كاشف غرينيار قبل أن يضاف إلى زمرة الكربونيل في المركبات التالية:



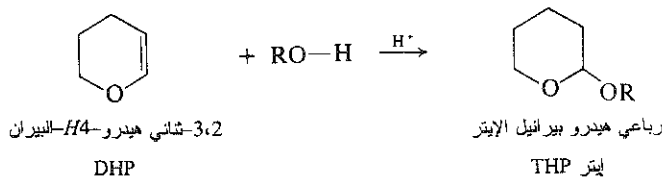
وعلى الأرجح تبدو هذه القيود قاسية، وهي بالفعل كذلك. ورغم ذلك، فإن عدد التطبيقات المقبولة كبير جداً بحيث يعد كاشف غرينيار أحد أفضل وسائط الاصطناع القيمة. وإن طبيعة المحاذير الواردة هنا يجب أن تؤخذ بالحسبان في أي نوع من أنواع الاصطناع: يجب ألا نركز انتباهنا على الزمرة المهمتها، ولكن يجب أن ننظر إلى التداخل المحتمل من الزمرة الفعالة الأخرى.

وحتى عندما نرى التداخل المحتمل، هنالك دوماً شيء ما إيجابي يمكننا فعله. فمن المحتمل أن نكون قادرين على إدخال - مؤقتاً - زمرة حماية لمنع التفاعل غير المرغوب. دعنا ننظر بالتحديد إلى مثال واحد هو زمرة يعتمد استخدامها على بعض كيمياء الكربونيل التي سندرسها في هذا الفصل.

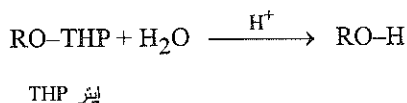
19.18 إيترات رباعي هيدروبيرانيل (THP): استخدام زمرة الحماية

Tetrahydropyranyl (THP) ethers: the use of a protecting group

يتفاعل الإيتير الحلقي غير المشبع 3،2-ثنائي هيدرو-4-بيران (DHP) بسهولة مع الكحولات (ROH) بوجود حمض، ليعطي إيترات رباعي هيدروبيرانيل الألكيل (RO-THP):



يقاوم الإيتير THP، مثل الإيترات الأخرى، الوسط الأساسي، وكثيراً من الكواشف، ولكنه يتشطر بالحمض. وعلى كل حال، بسبب بنيته الخاصة - هنالك أكسجينان إيتريان مرتبطان إلى نفس الكربون يجعلانه أسيتالاً (الفقرة 12.18) - ويتشطر إيتير THP بسهولة كبيرة بالحموض المائية الممددة.



لذلك، فالزمرة THP تملك الصفات الضرورية لحماية الزمرة، فهي ترتبط بسهولة وتزاح بسهولة، وفي شروط لا تؤثر في الزمر الفعالة الأخرى في الجزيء. وعند وجودها تكون مقاومته لبعض الكواشف التي في حالات أخرى تهاجم الزمر التي تحميها. فمثلاً، الزمرة -OH حمضية وتخرّب بسرعة المركبات المعدنية العضوية مثل كاشف غرينيار، أو مركبات الليثيوم العضوية (الفقرة 18.18). لذلك، لا يمكننا أن نحضر كاشف غرينيار من هاليد عضوي يحتوي على -OH، أو نسمح لكاشف غرينيار بأن يتفاعل مع ألدهيد أو كيتون يحتوي على -OH. ولكن إذا حوّلت -OH إلى -OTHP، يمكننا أن نجري التفاعلات، بعدئذ، وعندما ننتهي نزيل الزمرة THP بسهولة.

مسألة 17.18 (أ) إلى أي نوع من التفاعلات يتبع تشكل الإيتر THP؟ (انظر ببساطة إلى البنى المستخدمة).

(ب) أظهر كل الخطوات في الآلية المحتملة للتفاعل.

(ج) لماذا يحدث ذلك بسهولة كبيرة؟ ولماذا يعطي المنتج الحاصل ولا يعطي مماكب هذا المنتج؟ (تلميح: انظر الفقرة 18.15).

(د) مبتدئاً من الإيتانول ومستخدماً الـ DHP. أوضح كل الخطوات في الاصطناع المحتمل لـ 1،3-البوتان ديول.

20.18 تحليل الألدهيدات والكيتونات Analysis of aldehydes and ketones

تتميز الألدهيدات والكيتونات من خلال الإضافة إلى زمرة كربونيل الكواشف النوكليوفيلية، وخصوصاً مشتقات الأمونيا (الفقرة 11.18). يتفاعل الألدهد أو الكيتون على سبيل المثال مع 2،4-ثنائي تروفييل الهيدرازين مشكلاً مركباً صلباً أصفر أو أحمر اللون غير ذواب.

تتميز الألدهيدات، خصوصاً في تباينها عن الكيتونات في سهولة الأكسدة. وتعطي الألدهيدات اختباراً إيجابياً مع كاشف تولنز (الفقرة 8.18)، بينما لا تفعل الكيتونات ذلك. يعطي كاشف تولنز أيضاً اختباراً إيجابياً مع أنواع قليلة أخرى من المركبات التي تتأكسد بسهولة، ولكن بعض الفينولات والأمينات لا تتأكسد ولكنها على كل حال تعطي اختباراً إيجابياً مع 2،4-ثنائي تروفييل الهيدرازين.

وطبعاً تتأكسد الألدهيدات أيضاً بواسطة كثير من الكواشف المؤكسدة: محلول ممدد وبارد ومعتدل من $KMnO_4$ وبواسطة Cr_2O_3 في H_2SO_4 (الفقرة 22.6).

يعد اختبار شيف Schiff للألدهيدات اختباراً عالي الحساسية. ويتفاعل الألدهد مع كاشف فوكسين الألدهد fuchsin aldehyde ليشكل لون الفوكسين المميز.

تفاعل الألدهيدات والكيتونات الأليفاتية والتي تحوي هيدروجين- α مع Br_2 في CCl_4 . ويعد هذا التفاعل بطيئاً جداً بحيث يمكن أن يلتبس مع اختبار عدم الإشباع، علاوة على أنه يحرر HBr .

تحدد هوية الألدهيدات والكيتونات عموماً بواسطة نقاط انصهار مشتقاتها مثل 2،4-ثنائي تروفييل الهيدرازون، والأوكسيمات، وسمي الكاربازونات.

تتميز كيتونات المتبل بواسطة اختبار اليودفورم (الفقرة 21.18).

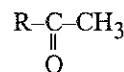
مسألة 18.18 ضع جدولاً يظهر استجابة كل نوع من المركبات التي درسنا حتى الآن للكواشف التالية:

(أ)	H ₂ SO ₄ مركز وبارد	(هـ)	حمض كبريت مدخن وبارد
(ب)	KMnO ₄ معتدل، ممدد وبارد	(و)	AlCl ₃ و CHCl ₃
(جـ)	Br ₂ في CCl ₄	(ز)	معادن الصوديوم
(د)	CrO ₃ في H ₂ SO ₄		

21.18 اختبار اليودوفورم Iodoform test

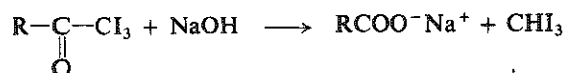
يتبين هل الكيتون المختبر هو متيل كيتون أم لا بواسطة اختبار اليودوفورم. يعالج الكيتون مع اليود وهيدروكسيد الصوديوم (تحت يوديت الصوديوم، NaOI)؛ ويعطي الكيتون الذي بنيته:

حيث R هي H أو زمرة الكيل أو أريد



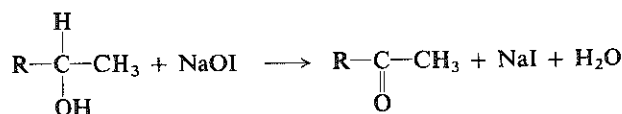
راسباً أصفر من اليودوفورم (CHI₃، ن.ا 119°س).

ويتضمن التفاعل هلجنة وانشطاراً:

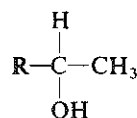


راسب أصفر

لا يقتصر عمل تحت الهاليدات على الهلجنة فقط، ولكن يشمل أيضاً الأكسدة:



وبالنتيجة فإن كحولاً له البنية:



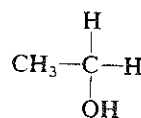
حيث R هي H أو زمرة الكيلية أو زمرة أريدية

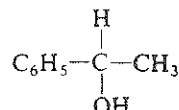
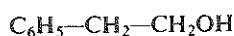
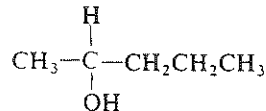
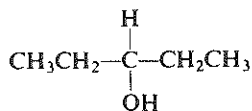
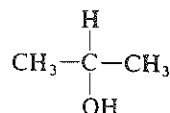
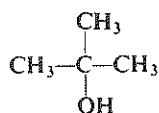
يتأكسد إلى متيل كيتون، ولهذا السبب يعطي اختباراً إيجابياً. فمثلاً:

تعطي اختباراً
سلبياً لليودوفورم

تعطي اختباراً
موجباً لليودوفورم

أي كحول أولي آخر



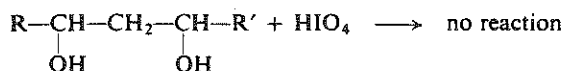
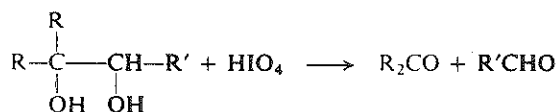
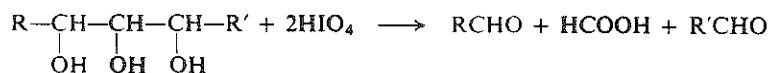
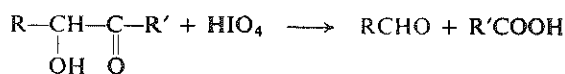
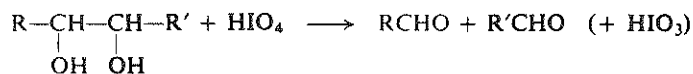
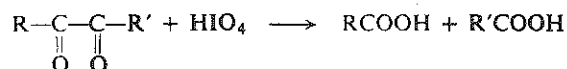


يستعمل هذا التفاعل في بعض الحالات الخاصة، ليس للاختبار، ولكن لصنع الحموض الكربوكسيلية، RCOOH. يستعمل تحت البروميت أو ربما تحت كلوريت، لأنه رخيص الثمن. في المسألة 18، من مسائل نهاية الفصل 21، سوف نقوم بتفسير الهلجنة انتقائية الناحية، - أي لماذا يكون الكربون الذي يعاني استبدالاً أولاً هو الناحية المفضلة على الاستبدال اللاحق - وسهولة التشرط.

22.18 تحليل 1،2-ديولات. أكسدة الحمض فوق اليوديك

Analysis of 1,2-diols. Periodic acid oxidation

عند المعالجة مع حمض فوق اليوديك، HIO₄، فإن المركبات المحتوية على زميرتين أو أكثر من =O أو -OH مرتبطين إلى ذرتي كربون متجاورتين تخضع إلى أكسدة مع انشطار للروابط كربون-كربون. فمثلاً:

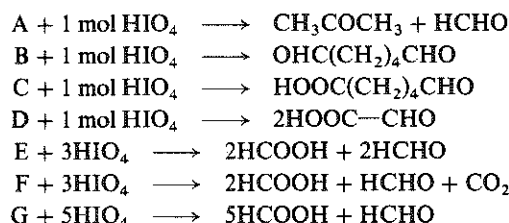


تكون الأكسدة مفيدة وخاصة عند تعيين البنية، كما سنرى ذلك عند دراستنا للكربوهيدرات (الفصلان 34 و 35). يستدل على الأكسدة بـ HIO_4 كيميائياً من تشكل الراسب الأبيض (AgIO_3) عند إضافة نترات الفضة. ونظراً لكون التفاعل، عادة، كميًا، فإنه يعطي معلومات قيمة عن طبيعة وكمية المنتج وعن كمية حمض فوق اليوديك المستهلكة.

مسألة 19.18 عند معالجة مول واحد من كل من المركبات التالية مع HIO_4 ، ماذا ستكون المنتجات؟ وما هو عدد جزيئات HIO_4 التي سوف تستهلك؟

- | | |
|--|---|
| (أ) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ | (هـ) مقرون-1،2-حلقي البنتان ديول |
| (ب) $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$ | (و) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$ |
| (ج) $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OCH}_3$ | (ز) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ |
| (د) $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | |

مسألة 20.18 أوضح بنية كل من المركبات التالية:



23.18 التحليل الطيفي للألدهيدات والكيونات

Spectroscopic analysis of aldehydes and ketones

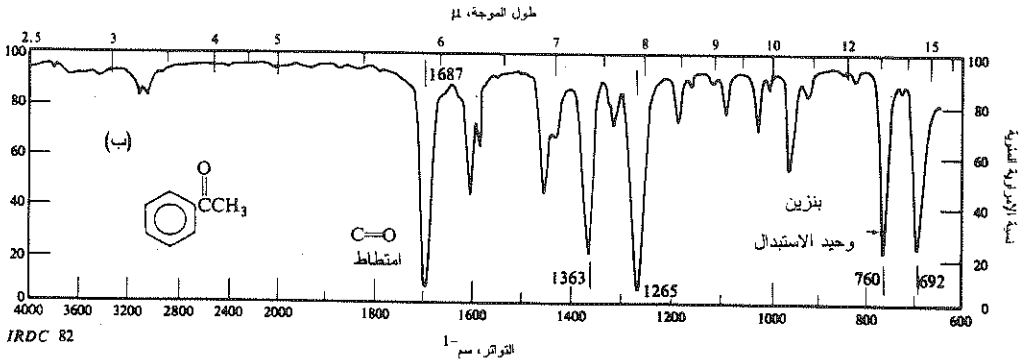
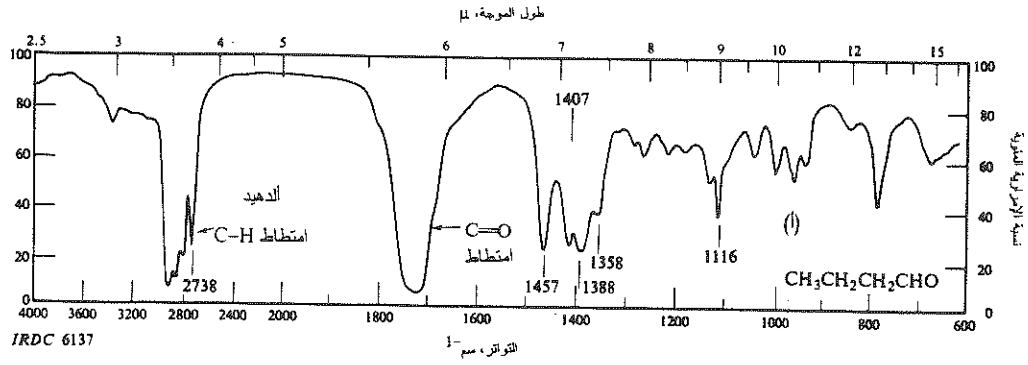
تحت الأحمر: تعد مطيافية تحت الأحمر إلى حد بعيد جداً أفضل الطرق للكشف عن وجود الكربونيل في جزيء. وتظهر العصابة الشديدة التي تعزى إلى $\text{C}=\text{O}$ الامتطاطية عند حوالي 1700 سم⁻¹. ونادراً ما تكون مجموعة من امتصاصات قوية أخرى، وهي من أفضل العصابات المفيدة في الطيف تحت الأحمر، وأول ما ينظر إليه غالباً (انظر الشكل 3.18).

$\text{C}=\text{O}$ الامتطاطية، شديدة

1725 سم ⁻¹	RCHO	1710 سم ⁻¹	R_2CO	1780 سم ⁻¹	حلقي البيوتانات
1700 سم ⁻¹	ArCHO	1690 سم ⁻¹	ArCOR	1740 سم ⁻¹	حلقي البنتانوات
1685 سم ⁻¹	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}=\text{C}-\text{CHO} \end{array}$	1675 سم ⁻¹	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	1640 - 1540 سم ⁻¹	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$

(البنولات)

لا تعطي الألدهيدات والكيونات فقط عصابة الكربونيل، وإنما تعطيها أيضاً الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها. وعند معرفة أنها تنشأ من ألدهيد وكيون (انظر أدناه) فإن تواترها الدقيق يعطي معلومات وافرة عن بنية الجزيء. يكون للزمرة -CHO في الألدهيدات عصابة امتطاطية $\text{C}-\text{H}$ مميزة قرب 2720 سم⁻¹. وعند إقران ذلك مع عصابة الكربونيل نحصل على دليل أكيد عن الألدهيدات (انظر الشكل 3.18).



الشكل 3.18 : أطياف تحت الأحمر لـ (أ) نظامي البوتير ألدهيد و (ب) الأسيتوفينون.

تظهر الحموض الكربوكسيلية (الفقرة 22.19) والإسترات (الفقرة 25.20) امتصاصاً كربونيلياً، وفي نفس مجال الألدهيدات والكي-tonات. وعلى كل حال، تظهر الحموض عصابة الـ O-H عريضة. وتظهر الإسترات عادة عصابة الكربونيل عند قيمة تواتر أعلى إلى حد ما من الذي تظهر فيه عموماً الكي-tonات التي لها نفس البنية، بالإضافة إلى ذلك، تظهر الإسترات عصابات امتطاطية لـ C-O مميزة (للمقارنة مع بعض مركبات الأوكسجين، انظر الجدول 3.20).

NMR: يمتص بروتون الزمرة -CHO في الألدهد عند الحقل المنخفض جداً، أي عند 9-10 δ إن اقتران هذا البروتون مع البروتونات المجاورة ذو ثابت صغير (J = 3-1 Hz)، وإن الانقسام الدقيق يظهر غالباً متراكباً مع انفصامات أخرى.

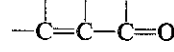
CMR: يكون كربون الكربونيل ذا تهجين sp^2 مرتبطاً إلى أكسجين كهرسليبي، وبالنتيجة يكون لذلك محجوباً بشدة. ويمتص الكربون في الحقل المنخفض البعيد أكثر من أي نوع آخر في المجال 190-220 δ في الألدهيدات والكي-tonات.

تحتوي الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها على كربون كربونيل أيضاً، ويكون الامتصاص هنا أيضاً في الحقل المنخفض البعيد، ولكن ليس إلى الحد المصادف في الألدهيدات والكي-tonات: في المجال 150-185 δ.

ونتيجة كون زمرة الكربونيل متبادلاً كهرسليبياً، فإنها تحجب بقوة الكربونات المجاورة.

فوق البنفسجي: يمكن أن يمدنا الطيف فوق البنفسجي بمعلومات جيدة عن بنية مركبات الكربونيل، وخصوصاً، كما توقعنا عند مناقشتنا السابقة (الفقرة 8.17)، ترافق زمرة الكربونيل مع الرابطة المزدوجة كربون - كربون.

تمتص الألكهيدات والكتونات المشبعة بشكل ضعيف في المجال فوق البنفسجي القريب. ويحرك الترافق هذه العصابة الضعيفة (العصابة R) إلى الأطوال الموجية الأطول (لماذا؟)، والأهم من ذلك فهو يحرك العصابة الشديدة جداً (العصابة K) من فوق البنفسجي البعيد إلى فوق البنفسجي القريب.



λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
270 - 300 نانومتر	10 - 20	300 - 350 نانومتر	10 - 20	215 - 250 نانومتر	10000 - 20000

والموضع الدقيق لهذه العصابة K يعطي معلومات عن عدد وموضع المتبادلات في الجملة المترافقة.

مسائل

- بإهمال التخايل، أعط الصيغ البنوية، والأسماء الشائعة، وأسماء الـ IUPAC لكل من:
 - مركبات الكربونيل السبعة التي لها الصيغة $C_5H_{10}O$.
 - مركبات الكربونيل الخمسة التي لها الصيغة C_8H_8O والتي تحتوي على حلقة البنزين.
- أعط الصيغة البنوية لكل من:

(أ) الأسيون	(ي) 3-متيل-2-البننتانول
(ب) البنز ألدheid	(ك) 2-البوتينال
(ج) إيزوبوتيل متيل الكيتون	(ل) 4-متيل-3-البنتن-2-ون
(د) ثلاثي متيل الأسييت ألدheid	(م) 1،3-ثنائي فنيل-2-البرون-1-ون
(هـ) الأسيوتوفينون	(ن) 3-هيدروكسي البننتانال
(و) 4-متيل البننتانال	(س) بنزيل فنيل الكيتون
(ز) فنيل الأسييت ألدheid	(ع) p, p' -ثنائي هيدروكسي البنزوفينون
(ح) البنزوفينون	(ف) ميتا التولوألدheid
(ط) γ, α -ثنائي متيل الكابرو ألدheid	
- اكتب المعادلات المتوازنة، مسمى كل المنتجات العضوية، لتفاعل (إن وجد) فنيل أسييت ألدheid مع:

(أ) كاشف تولنز	(ط) كلوريد إيزوبروبيل المغنزيوم، ثم H_2O
(ب) CrO_3/H_2SO_4	(ي) $HC \equiv CLi$ ، ثم H_2O
(ج) $KMnO_4$ ممدد وبارد	(ك) H^+ ، CN^-
(د) $KMnO_4$ ، H^+ ، حرارة	(ل) الهيدروكسيل أمين
(هـ) H_2 ، Ni ، 20 ليبرة/بوصة ² ، 30°س	(م) الفينيل هيدرازين
(و) $LiAlH_4$	(ن) 2،4-ثنائي نثرو الفينيل هيدرازين
(ز) $NaBH_4$	(س) السمي كاربازيد
(ح) C_6H_5MgBr ، ثم H_2O	(ع) الكحول الإيتيلي، $HCl(g)$ جاف

4. أجب عن المسألة 3 من أجل حلقي الهكسانون.

5. اكتب المعادلات المتوازنة، مسمى كل المنتجات العضوية، لتفاعل (إن وجد) البنزالدهيد مع:

- | | |
|--|---|
| (أ) NaOH المركز | (هـ) CH_3MgI ، ثم H_2O |
| (ب) الفورم ألدهيد، NaOH مركز | (و) منتج (هـ) $+\text{H}^+$ ، حرارة |
| (جـ) H^+ ، CN^- | (ز) $(\text{CH}_3)_2^{14}\text{CHMgBr}$ ، ثم H_2O |
| (د) منتج (جـ) $+\text{H}_2\text{O}$ ، H^+ ، حرارة | (ح) H^+ ، H_2^{18}O |

6. أعط بني كاشف غرينيار والركيزة (ألدهيد، أو كيتون، أو أكسيد الإيتيلين) التي يمكن أن تتفاعل لتنتج كلاً من الكحولات التالية. إذا كان هناك أكثر من احتمال للمتفاعلات، بين كل الاحتمالات:

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| (أ) 1-فينيل-1-البروبانول | (ز) 1-حلقي الهكسيل الإيتانول |
| (ب) 2-فينيل-2-البروبانول | (ح) 2،4-ثنائي متيل-3-البتانول |
| (جـ) 1-فينيل-2-البروبانول | (ط) 1-بارا توليل الإيتانول |
| (د) 3-فينيل-1-البروبانول | (ي) 1-البتين-3-ول |
| (هـ) 1-متيل حلقي الهكسانول | (ك) 3-البتين-2-ول |
| (و) حلقي هكسيل الميثانول | |

7. اكتب معادلات كل الخطوات في اصطناع المركبات التالية من البروبيون ألدهيد مستخدماً أي كواشف أخرى ضرورية:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| (أ) كحول نظامي البروبيل | (هـ) 1-فينيل-1-البروبانول |
| (ب) حمض البروبيونيك | (و) إيتيل متيل الكيتون |
| (جـ) حمض α -هيدروكسي البوتيريك | (ز) 2-متيل-3-البتانول |
| (د) كحول ثانوي البوتيل | |

8. اكتب معادلات كل الخطوات في اصطناع المركبات التالية من الأسيتوفينون مستخدماً أي كواشف أخرى ضرورية:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| (أ) إيتيل البنزين | (د) 2-فينيل-2-البوتانول |
| (ب) حمض البنزويك | (هـ) 1،1-ثنائي فينيل الإيتانول |
| (جـ) كحول α -فينيل الإيتيل | (و) حمض α -هيدروكسي- α -فينيل البروبيونيك |

9. أوضح كل الخطوات المخبرية المحتملة لاصطناع كل من المركبات التالية من البنزين أو التولوين أو من كحولات تحوي أربع ذرات كربون أو أقل مستخدماً أي كواشف لاعضوية ضرورية:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| (أ) إيزو البوتير ألدهيد | (و) بارا نترو البنزوفينون |
| (ب) فينيل الأسيت ألدهيد | (ز) 2-متيل-3-البتانول |
| (جـ) بارا برومو البنزالدهيد | (ح) بنزيل متيل الكيتون |
| (د) إيتيل متيل الكيتون | (ط) ميتا نترو البنزوفينون |
| (هـ) 2،4-ثنائي نترو البنزالدهيد | (ي) نظامي بروبيول بارا توليل الكيتون |

- (ك) α -متيل البوتير ألدheid
(ل) نظامي بوتيل إيزوبوتيل الكيتون
(م) بارا نترو الأسيتوفينون
(ن) 3-نترو-4-متيل البنزوفينون
(س) بارا نترو البروبيوفينون

10. أوضح كل الخطوات المخبرية المحتملة لاصطناع كل من المركبات التالية من البنزين أو من التولوين أو من كحولات تحوي أربع ذرات كربون أو أقل.

- (أ) 2،3-ثنائي متيل-2-بوتانول
(ب) 2-فنييل-2-البروبانول
(ج) 2-فنييل البروين
(د) 2-متيل-البوتن
(هـ) إيزو البنتان
(و) 1،2-ثنائي برومو-2-متيل البوتان
(ز) 3-الهكسانول
(ح) 3-الهكسانون
(ط) 4-إتيل-4-الهيبتانول
(ي) 2-برومو-2-متيل الهكسان
(ك) 1-كلورو-1-فنييل الإيتان (كلوريد α -فنييل الإيتيل)
(ل) نظامي بوتيل البنزن
(م) حمض α -هيدروكسي نظامي الفاليريك
(ن) 2-متيل الهيبتان
(س) 2،3،5-ثلاثي متيل-3-الهكسانول
(ع) حمض بارا نترو- α -هيدروكسي فنييل الأسيتيك
(ف) 1،2-ثنائي فنييل-2-البروبانول
(ص) 1-بارا-بروموفنييل-1-فنييل-1-البروبانول
(ق) حمض 3-متيل-2-البوتنويك

11. تعد المركبات «الموسومة» عند مواضع مختلفة بذرات النظير مفيدة في شرح آليات التفاعل ومتابعة قدرة المركبات في المنظومات البيولوجية. أوضح الاصطناع المحتمل لكل من المركبات الموسومة التالية مستخدماً ^{14}C كمصدر لـ ^{14}C و D_2O كمصدر للديتريوم:

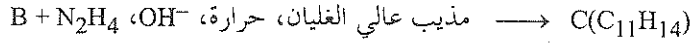
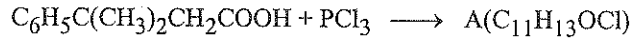
- (أ) 2-متيل-1-البروبانول- ^{14}C -1، $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{14}\text{CH}_2\text{OH}$
(ب) 2-متيل-1-البروبانول- ^{14}C -2، $(\text{CH}_3)_2^{14}\text{CHCH}_2\text{OH}$
(ج) 2-متيل-1-البروبانول- ^{14}C -3، $^{14}\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
(د) البروين-1- ^{14}C -1، $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
(هـ) البروين-2- ^{14}C -2، $\text{CH}_3^{14}\text{CH}=\text{CH}_2$
(و) البروين-3- ^{14}C -3، $^{14}\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
(ز) $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$
(ح) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHD}^{14}\text{CH}_3$

12. عند معالجة مفروق-2-متيل حلقي البنتانول مع كلوريد التوسيل ثم معالجة المنتج مع ثالثي بوتكسيد الصوديوم، فإن الألكن الوحيد الناتج هو 3-متيل حلقي البنتن. (أ) كيف تكون الكيمياء الفراغية لهذا التفاعل؟ (ب) وهذه هي الخطوة النهائية من مسار اصطناع عام إلى 3-ألكيل حلقي البنتنات مبتدئين من حلقي البنتانول.



أوضح كل الخطوات في هذا المسار مختاراً كواشفك بحذر في كل خطوة. (جـ) ما ميزة هذا التسلسل عن التسلسلات المشابهة المتضمنة هاليداً متوسطاً عوضاً عن التوسيل؟

13. (أ) ماذا تكون A، B، و C؟



يعطي طيف NMR لـ C البروتونات التالية:

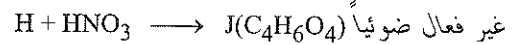
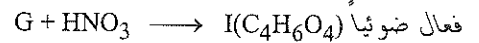
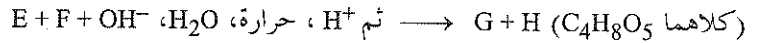
6H، δ 1.22	أحادية، a
2H، δ 1.85، J = 7 هرتز	ثلاثية، b
2H، δ 2.83، J = 7 هرتز	ثلاثية، c
4H، δ 7.02	أحادية، d

(ب) تشكل C أيضاً عند معالجة الكحول $D(C_{11}H_{16}O)$ مع حمض الكبريت المركز. ما هي بنية D؟

14. أعط الصيغ الكيميائية للمركبات E - J:



(كل من E و F لهما الصيغة $C_4H_7O_3N$)

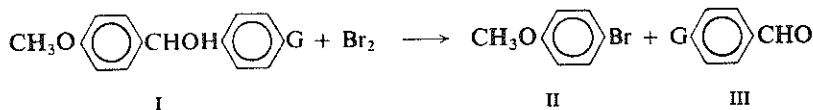


15. (أ) يتفاعل مقرون-1،2-حلقي البنثانديول مع الأسيتون بوجود HCl الجاف ليعطي المركب K، $C_8H_{14}O_2$ الذي يقاوم الغليان في قلوي، ولكنه يتحول بسهولة إلى المواد الأولية بالحموض المائية. ما هي نسبة K الأكثر احتمالاً؟ وإلى أي نوع من المركبات يتبع؟ (ب) لا يشكل مفروق-1،2-حلقي البنثانديول مركباً مشابهاً لما هو مذكور أعلاه. كيف تفسر هذه الحقيقة؟

16. يمكن أن يجري تبادل الأكسجين المشروح في المسألة 9.18 باستخدام أيون الهيدروكسيد كحفاز عوضاً عن أيون الهيدروجين. اقترح آلية مفصلة للتبادل في هذه الشروط (تلميح: انظر الفقرة 13.18).

17. تتحلل إترات الفينيل ألكيل، $RCH=CHOR'$ بسرعة كبيرة في محاليل الحموض الممددة وتشكل الكحول $R'OH$ والألدهيد RCH_2CHO . تعطي الحلمهة في $H_2^{18}O$ الكحول $R'OH$ الذي يحتوي فقط على الأكسجين العادي. أوضح كل الخطوات في الآلية المحتملة للحلمهة. بين كيف أن هذه الآلية لا تفسر فقط نتائج التجربة المخططة ولكن أيضاً السهولة المفرطة في الحلمهة الحاصلة.

18. يتحول بعض ثنائي أريل الميثانولات (I) عند المعالجة مع البروم إلى مزيج مؤلف من 50:50 من بروميد الأريل (II) والألدهيد (III).



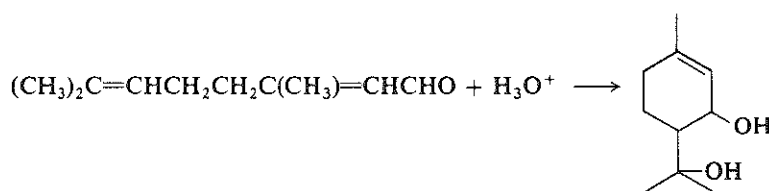
عندما تكون G $-\text{NO}_2$ أو $-\text{H}$ أو $-\text{Br}$ أو $-\text{CH}_3$ فإن البروم يظهر فقط في الحلقة التي تحوي الزمرة $-\text{OCH}_3$. تتأثر سرعة التفاعل نسبياً بطبيعة G، وتتناقص وفق التسلسل $-\text{NO}_2 < -\text{Br} < -\text{H} < -\text{CH}_3 = \text{G}$. وتباًطاً سرعة التفاعل بوجود أيون البروميد المضاف. أوضح كل الخطوات للآلية المحتملة لهذا التفاعل، وبين كيف تفسر آتيتك كل الحقائق أعلاه؟

19. احتاج طالب دراسات عليا ساذج كمية من البنزوهيدروكربون، $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ ، وقرر تحضيره بالتفاعل بين بروميد فينيل المغنزيوم والبنزالدهيد. حضر مولاً واحداً من كاشف غرينيار. ولضمان مردود جيد، أضاف مولين عوضاً عن مول واحد من الألدheid. وعند تشكيل مزيج التفاعل، كان في الأول مسروراً حيث وجد أنه حصل على مردود جيد من بلورات المنتج، ولكن خاب أمله عندما أظهر الفحص الدقيق أنه لم يحصل على البنزوهيدروكربون ولكن على الكيتون بنزوفينون.

ذهل الطالب وقام بعدة جولات إلى مكتب مدير البحث عاد بعدها إلى المخبر محمراً الوجه وقام بإجراء التفاعل مرة ثانية مستخدماً كميات متساوية من المتفاعلات وحصل على مردود جيد من المركب الذي يرغب. ما الخطأ الذي حصل في محاولته الأولى؟ كيف ضلله استعمال الكثير من البنزالدهيد؟ (تلميح: انظر الفقرة 13.18، افحص بنية ناتج الإضافة الابتدائي). (في المسألة 20 من مسائل نهاية الفصل 21، سوف نتابع اكتشافاته اللاحقة).

20. (أ) كيف تفسر السهولة المفرطة التي تخضع لها إترات رباعي هيدرو البيرانيل (الفقرة 19.18) إلى الحلمة في وسط حمضي ممدد؟ (ب) توقع منتجات حلمة مثل $\text{EtO}-\text{THP}$.

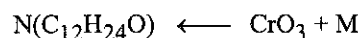
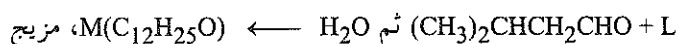
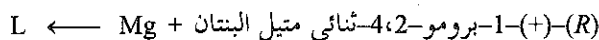
21. اقترح آلية التفاعل التالي:

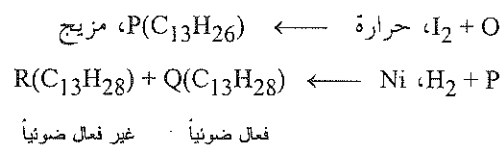


8:3-الكارفونتين ديول

يمكن لإغلاق الحلقة أن يكون إما بإضافة نوكليوфильية أو بإضافة الكتروفيلية معتمدين على وجهة نظر واحدة. بين كيفية ذلك، موضحاً كلاً من الالكتروفيل والنوكليوфиль.

22. حدد بني المركبات L - R:





23. اشرح اختصاراً كيميائياً بسيطاً، يخدم التفريق بين:

- (أ) نظامي الفالير ألدهيد وثنائي إيتيل الكيتون
(ب) فليل الأسيت ألدهيد وكحول البنزول
(ج) حلقي الهكسانون وحلقي هكسيل متيل الإيتير
(د) 2-البنتانول و3-البنتانول
(هـ) البروبيون ألدهيد وثنائي إيتيل الإيتير
(و) ثنائي إيتيل الأسيتال ونظامي الفالير ألدهيد
(ز) ثنائي إيتيل الأسيتال وثنائي نظامي بروبيول الإيتير
(ح) متيل ميتا توليل الكيتون والبروبيوفينون
(ط) 2-البنتانول و2-البنتانول
(ي) بارا الألدهيد وثنائي إيزوبوتيل الإيتير
(ك) الديوكسان والتريوكسان

اشرح تماماً ماذا ستفعل وترى.

24. يكون الثربين، سترال $C_{10}H_{16}O$ المكون الرئيس في زيت عشب الليمون. فهو يتفاعل مع الهيدروكسيل أمين يعطي مركباً صيغته المحملة $C_{10}H_{17}ON$ ومع كاشف تولنز ليعطي مرآة الفضة ومركباً صيغته المحملة $C_{10}H_{16}O_2$. ويعطي عند الأكسدة القوية، الأسيتون، وحمض الأوكزاليسك (HOOC-COOH) وحمض الليفولينيك $(CH_3COCH_2CH_2COOH)$.

(أ) اقترح بنية السترال المناسبة مع هذه الحقائق ومع قواعد الإيزوبرين (الفقرة 25.11).

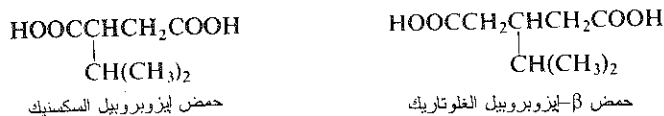
(ب) يبدو فعلياً أن السترال مؤلف من مماكبين: البسترال a (الحيرانولي) والسترال b (النيرولي) والتي تعطي نفس منتجات الأكسدة. ما هو الاختلاف في البنية المحتملة بين هذين المماكبين؟

(ج) نحصل على السترال a من الأكسدة المعتدلة للحيرانول (المسألة 29 من مسائل نهاية الفصل 17)، ونحصل على السترال b بنفس الطريقة من النيرول. على هذا الأساس أوضح بنى كل من السترال a والسترال b.

25. وجد الثربين، (+)-كارفوناتاسيتون $C_{10}H_{16}O$ في زيت شجرة الحياة الصنوبرية (thuja = aborvitac). يتفاعل مع الهيدروكسيل أمين، والسمي كاربازيد ليشكل مشتقات بلورية. يعطي اختباراً سلبياً مع كاشف تولنز، ولكن يزيل لون $KMnO_4$ في محلول بارد وممدد.

يمكن أن يرجع كارفوناتاسيتون تبعاً إلى كارفوميثون، $C_{10}H_{18}O$ ، ثم إلى كارفوميثول $C_{10}H_{20}O$. يتفاعل كارفوميثون مع الهيدروكسيل أمين، ولكن ليس مع محلول ممدد وبارد من $KMnO_4$. لا يتفاعل كارفوميثول مع الهيدروكسيل أمين ولا مع محلول ممدد وبارد من $KMnO_4$ ، ولكنه يعطي اختباراً إيجابياً مع CrO_3/H_2SO_4 . وجد

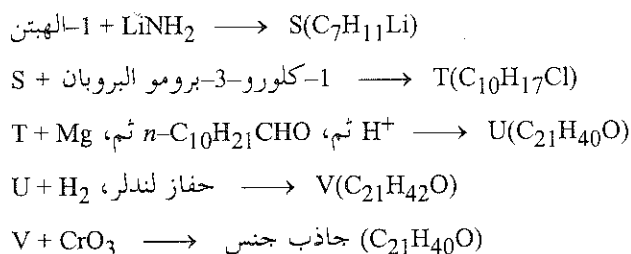
مجموعة من الباحثين أن أكسدة كارفوتاناسيتون تعطي حمض إيزوبروبيل السكسينيك وحمض البيروفيك،
 $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ ، فصل مجموعة من الباحثين الآخرين حمض الأستيك وحمض β -إيزوبروبيل الغلوتاريك.



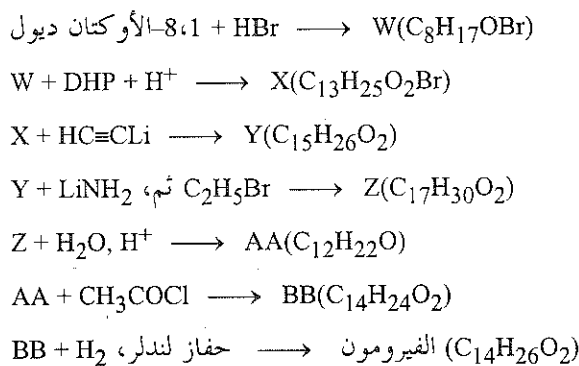
ما هي البنية الوحيدة لكارفوتاناسيتون التي تتضمن كل هذه الحقائق؟

26. عند المعالجة مع الحموض المعدنية، يتحول 3،2-ثنائي ميثيل-3،2-البوتان ديول (البيناكول) إلى ثلاثي-بوتيل ميثيل الكيتون. مستخدماً خطوات معروفة فقط، اقترح الآلية المحتملة لهذا التفاعل، والتي إحداها مثلاً إعادة ترتيب البيناكول. (تلميح: هنالك أربع خطوات، تكون اثنتان منها متوازنتين).

27. تم اصطناع جاذب جنس فراشة عثة الملابس التي على عشب شجرة تنوب دوغلاس حسب الطريقة التالية. أعط بنية هذا الجاذب الجنسي وبنى كل المركبات المتوسطة:



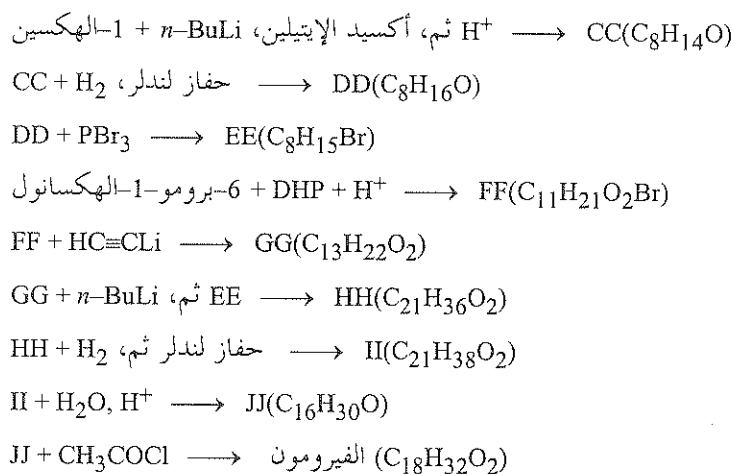
28. صنع فيرومون الحشرات التي واجهنا سابقاً وفق الطريقة التالية. (معلومة مفيدة: يمكن تحويل الكحول ROH أحياناً إلى الأسيتات CH_3COOR بمعالجته مع كلوريد الأستيل CH_3COCl).



(أ) أعط بنية الفيرومون وكل المركبات المتوسطة.

(ب) من أجل فعالية بيولوجية عظيمة من المفروض وجود 4% من المماكب الفراغي. كيف يمكنك تطوير الاصطناع أعلاه للحصول على هذا المماكب؟

29. جاذب الجنس عند دودة القطن القرنفلية عبارة عن مزيج مكون من مماكبين هندسيين بنسبة 50:50، ويعرف بالغوسي بلور gossyplure. صنع أحد المكونات وفق الطريقة التالية. (معلومة مفيدة: يمكن تحويل الكحول ROH أحياناً إلى الأسيتات CH_3COOR بمعالجته مع كلوريد الأستيل CH_3COCl).



(أ) ما هي بنية الفيرومون الدقيق المتشكل؟

(ب) طور هذا الاصطناع للحصول على كل من المماكبات الهندسية للمركب في (أ) إحداهما ذاك المكون الطبيعي للفيرومون. بين كيف فعل ذلك.

30. بين أي (إن وجد) المركبات التالية يمكن أن يعطي طيوف ما تحت الأحمر للبنية في الشكل 4.18:

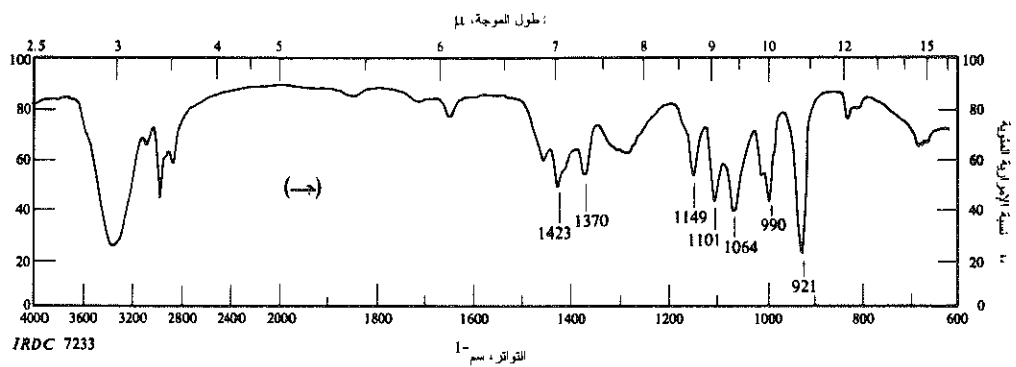
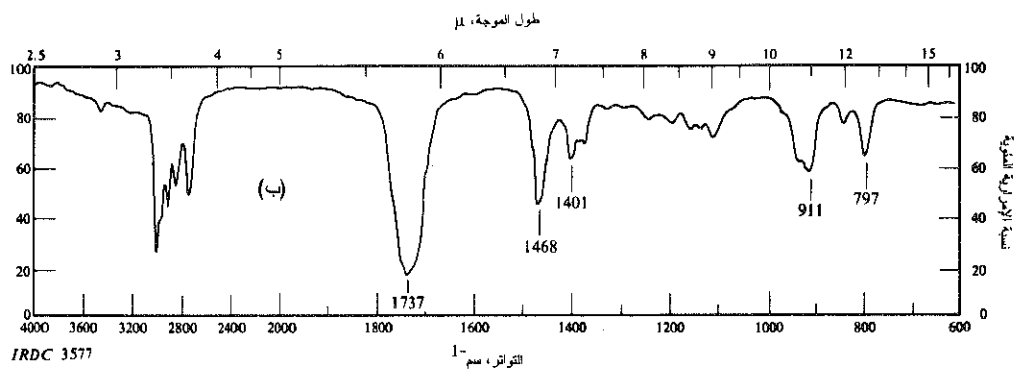
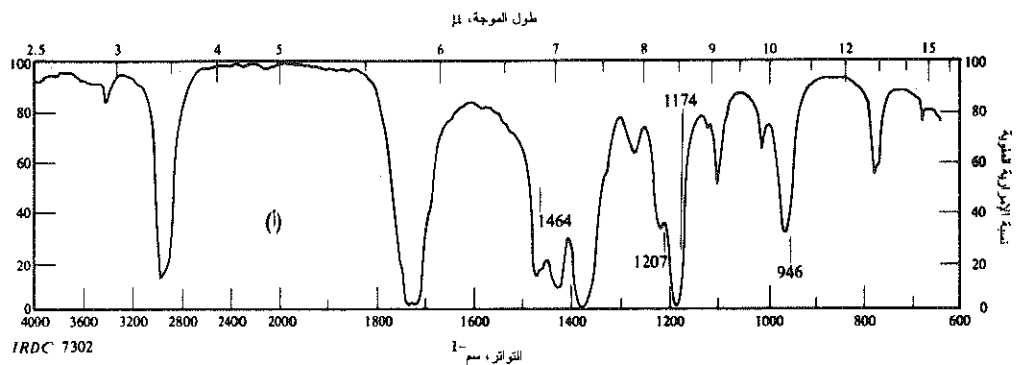
إيتيل فينيل الإيتر	إيزو البوتير ألدهيد
حلقي بروبييل الميثانول	2-البوتانول
3-البوتن-2-ول	رباعي الهيدروفوران

31. أعط البنية أو البنى المتضمنة في كل أطيف CMR في الشكل 5.18.

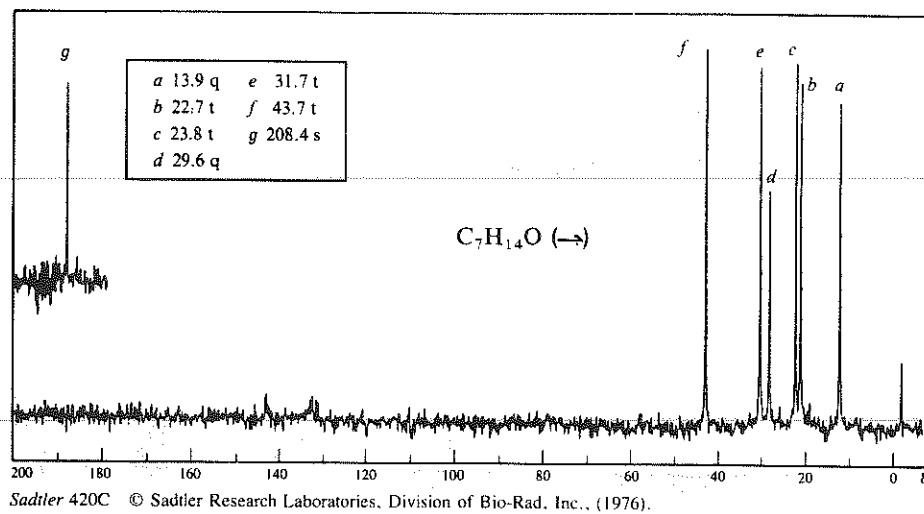
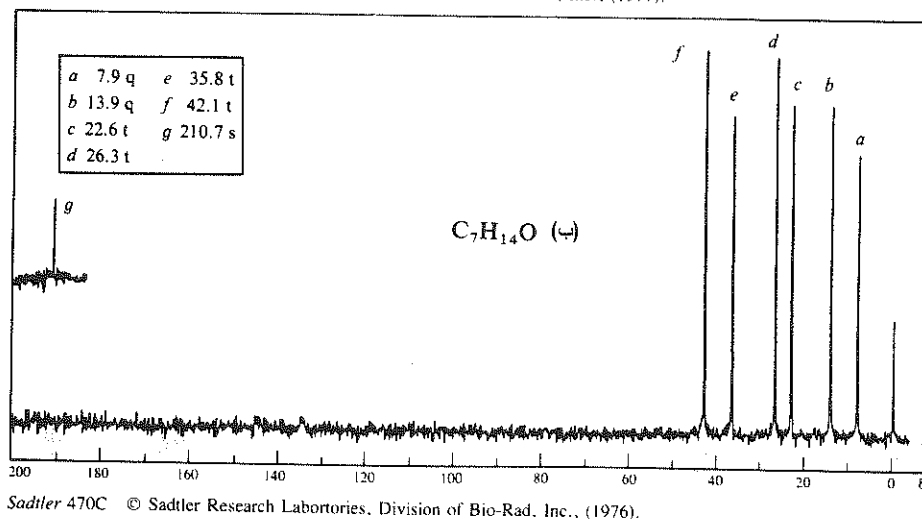
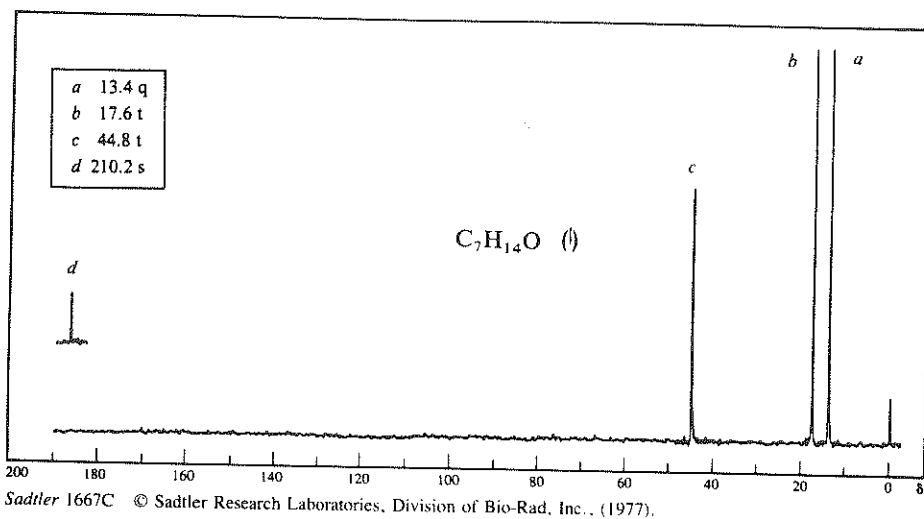
32. أعط البنية أو البنى المتضمنة في كل أطيف NMR البروتوني في الشكل 6.18.

33. أعط بنى المركبات KK، LL، و MM على أساس أطيف ما تحت الأحمر في الشكل 7.18، وأطيف NMR لهما في الشكل 8.18.

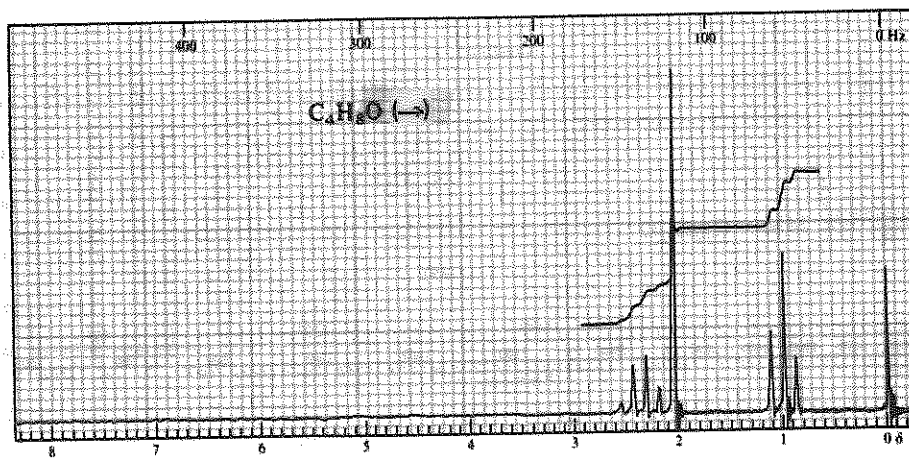
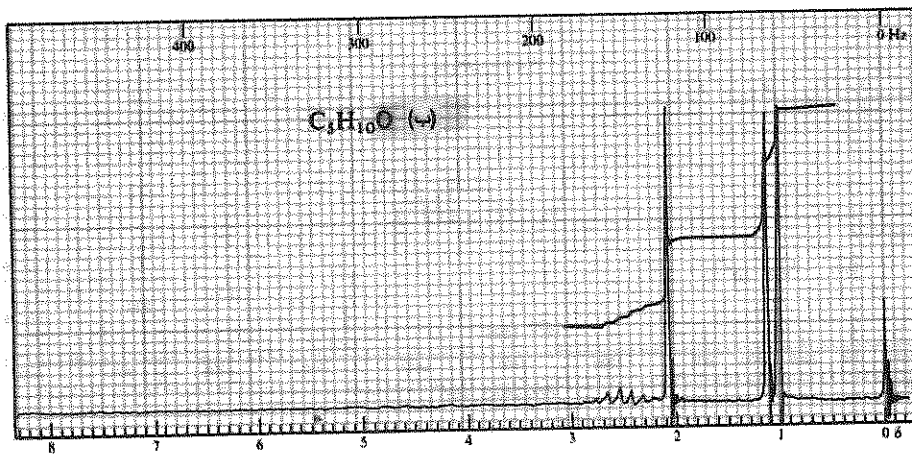
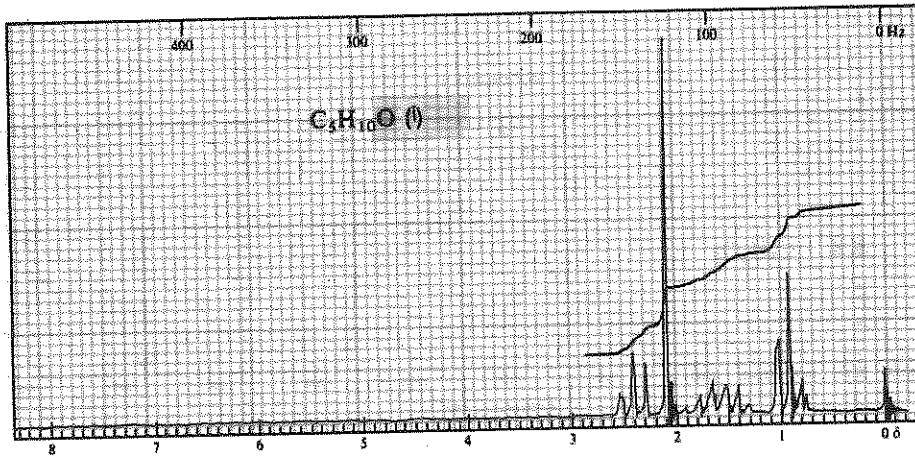
34. أعط بنية المركب NN على أساس أطيف تحت الأحمر و CMR و NMR البروتوني (الشكل 9.18).



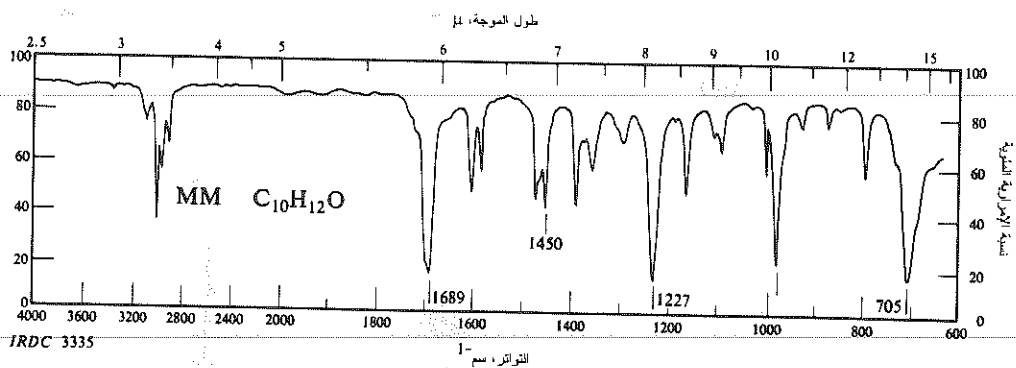
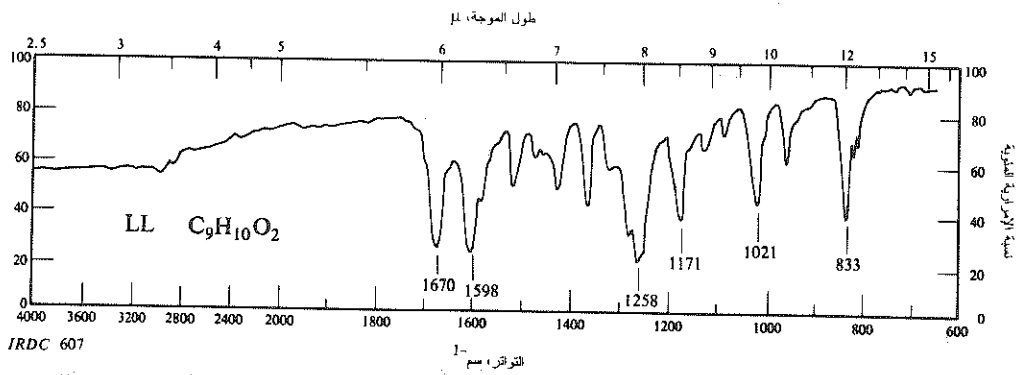
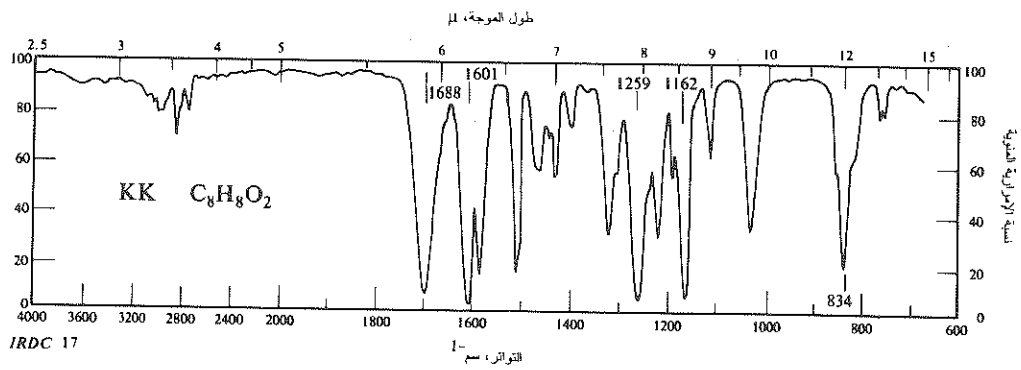
الشكل 4.18 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 30



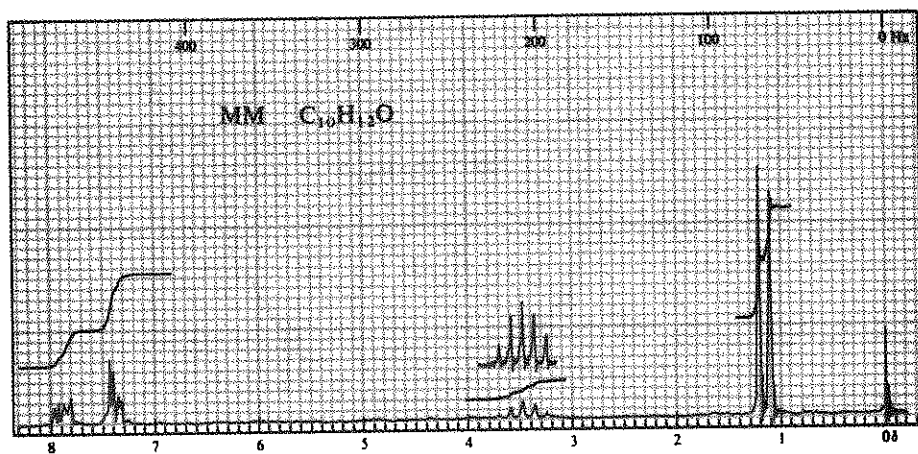
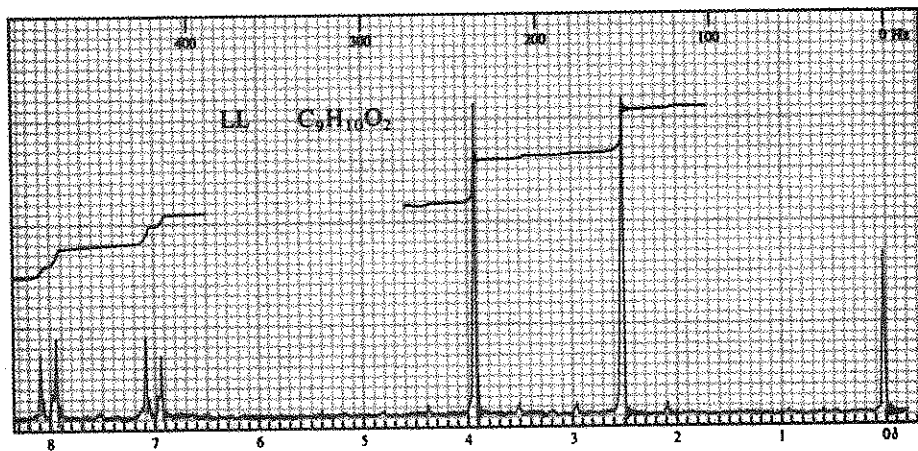
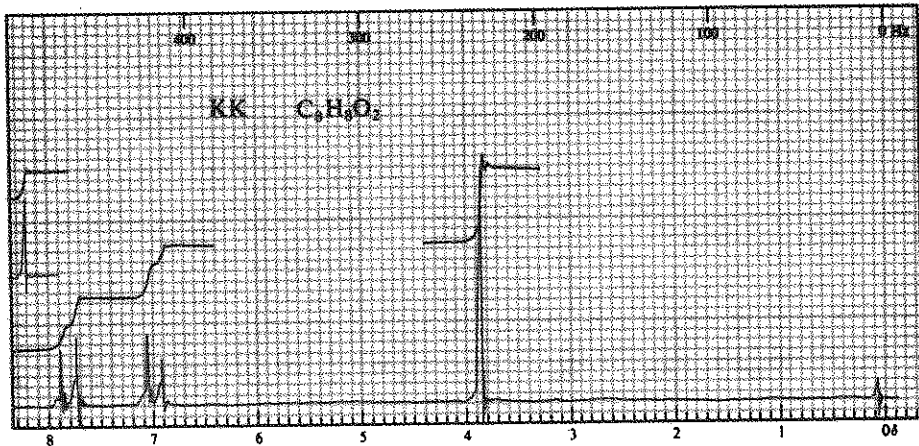
الشكل 5.18 : أطياف CMR للمسألة 31



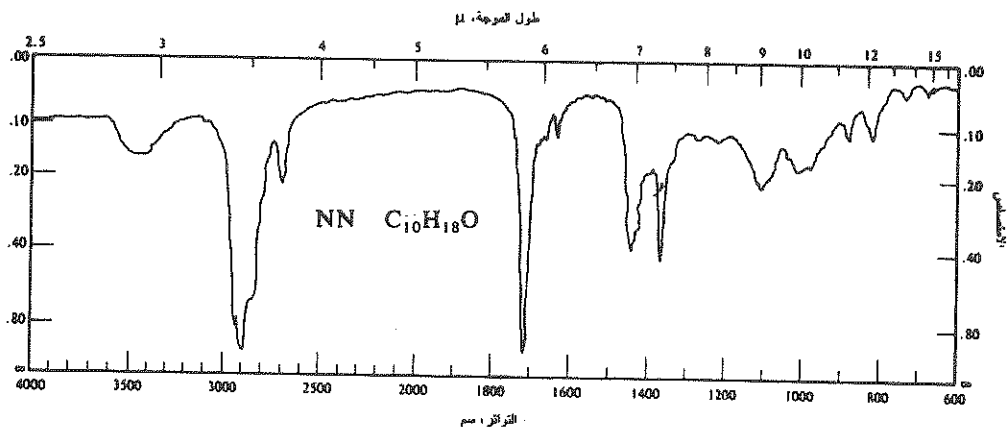
الشكل 6.18 : أطياف NMR البروتوني للمصنعة 32



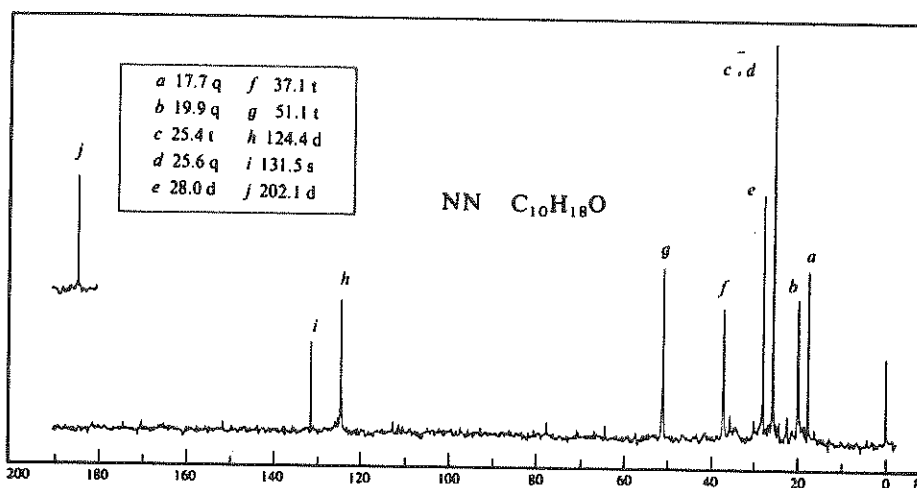
الشكل 7.18 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 33



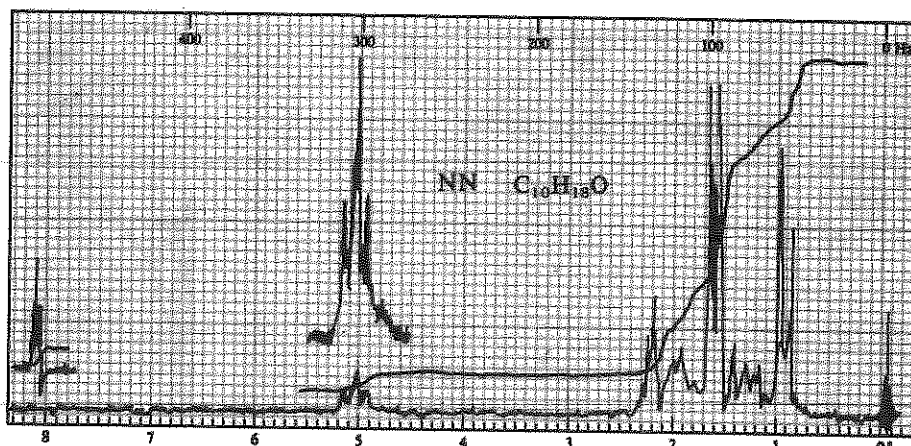
الشكل 8.18 : أطياف NMR البروتوني للمسألة 33



Sadtler 15514K © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1969).

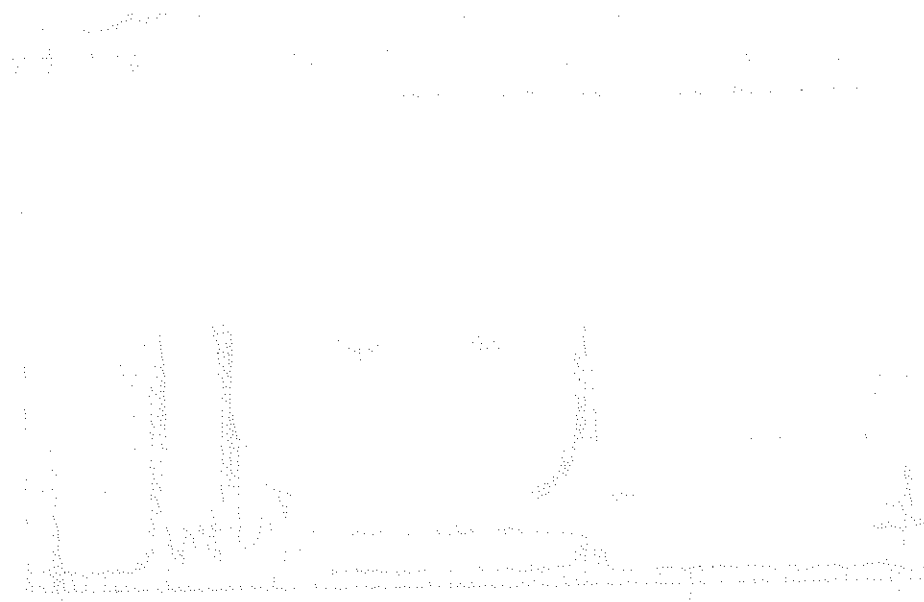


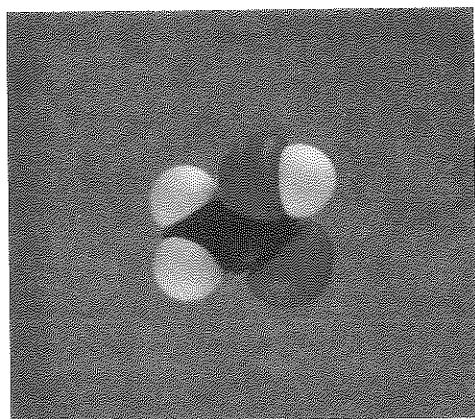
Sadtler 2918C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



Sadtler 10936M © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1971).

الشكل 9.18 : أطراف تحت الأحمر، CMR، و NMR البروتوني للمسالمة 34



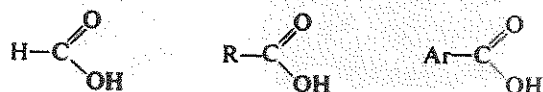


Carboxylic Acids

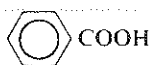
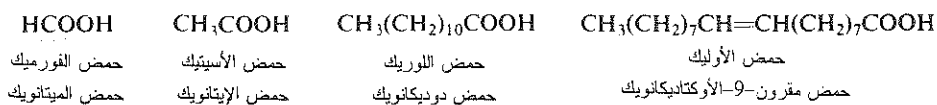
الحموض الكربوكسيلية

Structure البنية 1.19

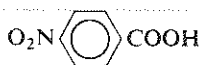
تعد الحموض الكربوكسيلية إلى حد بعيد، الأكثر أهمية، من بين المركبات العضوية التي تظهر حموضة ملحوظة.



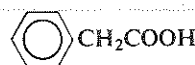
وتحتوي هذه المركبات على زمرة كربوكسيلية مرتبطة إلى هيدروجين (HCOOH)، أو زمرة الكيل (RCOOH)، أو زمرة أريل (ArCOOH) (انظر الشكل 1.19) نورد على سبيل المثال:



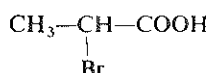
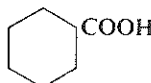
حمض البنزويك



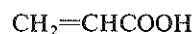
حمض بارا نيترو البنزويك



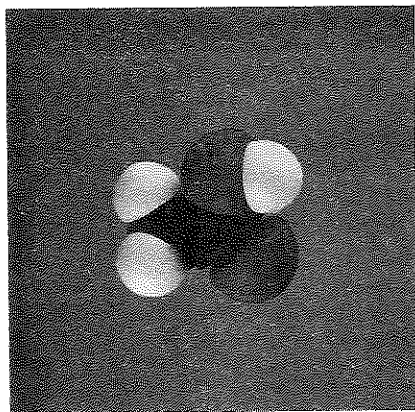
حمض الفينيل أسيتيك

حمض α-برومو البروبيونيك
حمض 2-برومو البروبيونيك

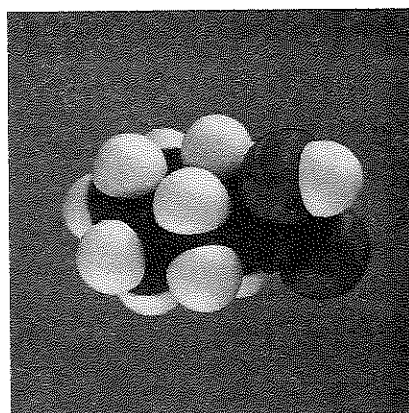
حمض حلقي الهكسان كربوكسيليك

حمض الأكريليك
حمض البروبيونيك

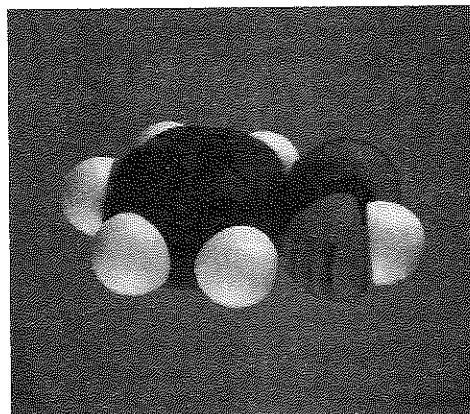
وتكون خواص الزمرة الكربوكسيلية هي نفسها، بشكل أساسي، سواء كانت هذه الزمرة أليفاتية أم عطرية، مشبعة أم غير مشبعة، مستبدلة أم غير مستبدلة.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 1.19 : نماذج بعض الحموض الكربوكسيلية: (أ) حمض الأسيتيك CH_3COOH , (ب) حمض حلقي الهكسان الكربوكسيلي $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, (ج) حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

2.19 التسمية Nomenclature

لقد عرفت الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية منذ زمن طويل، فهي لذلك تمتلك أسماء شائعة تشير إلى مصادرها أكثر مما تشير إلى بنيتها الكيميائية. وترى في الجدول 1.19 الأسماء الشائعة لمعظم الحموض الهامة. فحمض الفورميك، على سبيل المثال، هو سبب اللسعة التي نشعر بها عند عضه نملة (في اللاتيني فورميكا تعني نملة). وحمض البوتيريك يعطي الزبدة الفاسدة رائحتها المميزة (في اللاتيني: بوتيروم تعني زبدة)؛ وحموض الكابرويك والكابريليك والكابريك توجد جميعها في دهن الماعز (في اللاتيني: كابر تعني ماعز).

تسمى الحموض المتفرعة السلسلة والحموض المستبدلة بوصفها مشتقات للحموض المستقيمة السلسلة. وتستخدم الأحرف اليونانية، α - β - γ - δ ... الخ، للإشارة إلى مواضع الارتباط و الكربون α - هو الكربون الذي يحمل الزمرة الكربوكسيلية.

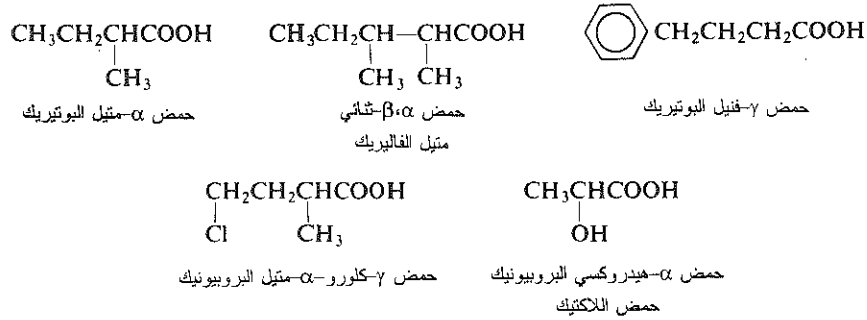
$$\delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha$$

تستخدم في الأسماء الشائعة $\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{COOH}$

الجدول 1.19 : الحموض الكربوكسيلية

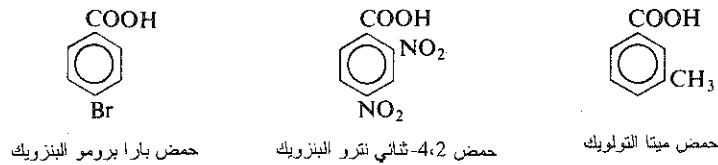
الذوبانية H ₂ O غ/100 غ	ن. غ س°	ن. ا. س°	الصيغة	الاسم
∞	100.5	8	HCOOH	الفورميك
∞	118	16.6	CH ₃ COOH	الأسيتيك
∞	141	22-	CH ₃ CH ₂ COOH	البروبيونيك
∞	164	6-	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	البوتيريك
3.7	187	34-	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	الفاليريك
1.0	205	3-	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	الكابرويك
0.7	239	16	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	الكابريك
0.2	269	31	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	الكابريك
لا ينحل	100225	44	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	اللوريك
لا ينحل	100251	54	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	الميريستيك
لا ينحل	100269	63	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	البالميتيك
لا ينحل	100287	70	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	الستيريك
لا ينحل	10223	16	مقرون-9-الأوكناديكانويك	الأوليك
لا ينحل	16230	5-	مقرون، مقرون-12،9-الأوكناديكانويك	اللينوليك
لا ينحل	17232	11-	مقرون، مقرون، مقرون-15،12،9-الأوكناديكانويك	اللينولينيك
0.20	233	31	cyclo-C ₆ H ₁₁ COOH	حلقي الهكسان كاربوكسيليك
1.66	266	77	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	الفنيل أسيتيك
0.34	250	122	C ₆ H ₅ COOH	البنزويك
0.12	259	106	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	أورتو التوليك
0.10	263	112	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	ميثا التوليك
0.03	275	180	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	بارا التوليك
0.22		141	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	أورتو كلورو البنزويك
0.04		154	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	ميثا كلورو البنزويك
0.009		242	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	بارا كلورو البنزويك
0.18		148	<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	أورتو برومو البنزويك
0.04		156	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	ميثا برومو البنزويك
0.006		254	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	بارا برومو البنزويك
0.75		147	<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	أورتو نترو البنزويك
0.34		141	<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	ميثا نترو البنزويك
0.03		242	<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	بارا نترو البنزويك
0.70		231	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	الفتاليك
0.01		348	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	الإيزوفتاليك
0.002		300	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	التيريفتاليك
0.22		159	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄ COOH	الساليسيليك
0.65		213	<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ COOH	بارا هيدروكسي البنزويك
0.52		146	<i>o</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	الأنترانيليك
0.77		179	<i>m</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	ميثا أمينو البنزويك
0.3		187	<i>p</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	بارا أمينو البنزويك
0.5		101	<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	أورتو ميتوكسي البنزويك
متحلل بالساحن		110	<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	ميثا ميتوكسي البنزويك
0.04		184	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	بارا ميتوكسي البنزويك (الأنيسيك)

نذكر على سبيل المثال:

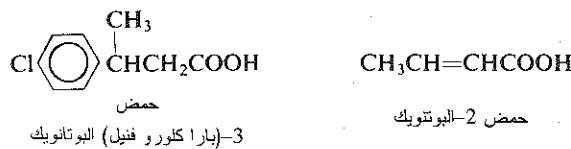
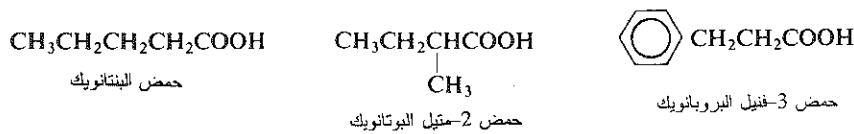


يؤخذ، عموماً الحمض الأطول سلسلة كربونية على أنه الحمض الوالد، علماً أن بعض المركبات تسمى بوصفها مشتقات حمض الأسيتيك.

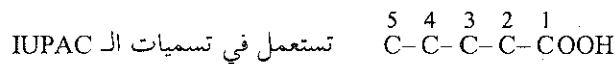
وتسمى الحموض العطرية، ArCOOH ، عادة بوصفها مشتقات الحمض الوالد، حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. وتعطى حموض متيل البنزويك اسماً خاصاً هو حموض التولويك.



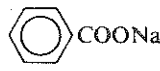
تتبع أسماء الـ IUPAC النمط العادي. تعد السلسلة الأطول الحاملة للزمرة الكربوكسيلية البنية الوالدة. وتسمى بإضافة -ويك إلى الألكان الموافق مسبقاً بكلمة «حمض». نذكر على سبيل المثال:



يشار إلى موضع المتبادل برقم، كما هي العادة. وينبغي أن نلاحظ أن كربون الكربوكسيل يعد دائماً C-1 ومن ثم فإن C-2 يقابل α في الأسماء الشائعة و C-3 يقابل β وهكذا. (تنبيه: لا تخلط الأحرف اليونانية بأسماء الـ IUPAC ولا الأرقام العربية بالأسماء الشائعة).



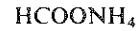
يسمى ملح الحمض الكربوكسيلي بإلغاء كلمة حمض واستبدال النهاية -ات بالنهاية -ويك، مع إضافة اسم الكاتيون (الصوديوم، البوتاسيوم، الأمونيوم، ... إلخ). نذكر على سبيل المثال:



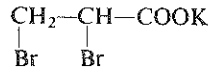
بنزوات الصوديوم



أسيتات الكالسيوم



فورمات الأمونيوم



β ، α -ثنائي برومو بروبيونات البوتاسيوم

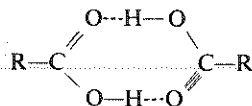
3،2-ثنائي برومو بروبيونات البوتاسيوم

3.19 الخواص الفيزيائية Physical properties

تكون جزيئات الحمض الكربوكسيلي، كما يمكن أن تتوقع، قطبية مثل جزيئات الكحول وتستطيع أن تشكل روابط هيدروجينية بعضها مع بعض أو مع جزيئات أنواع أخرى. لذلك فالحموض الأليفاتية تظهر تشابهاً كبيراً في سنوك الذوبان بالكحولات:

فالأربعة الأولى منها تكون قابلة للامتزاج مع الماء، ويكون الحمض الخماسي الكربون ذوياً جزئياً بينما تكون الحموض الأعلى غير ذوابة، عملياً. وتنشأ الذوبانية في الماء، يقيناً، من الربط الهيدروجيني بين الحمض الكربوكسيلي والماء. يحتوي أبسط حمض عطري، حمض البنزويك، على العديد من ذرات الكربون ومع ذلك فهو يظهر ذوبانية محسوسة في الماء.

وتكون الحموض الكربوكسيلية ذوابة في مذيبات أقل قطبية مثل الإيثير والكحول والبنزين، الخ... نستطيع أن نرى من الجدول 1.19 أن الحموض الكربوكسيلية بوصفها صنفاً من المركبات، تكون نقطة غليانها أعلى من الكحولات. فعلى سبيل المثال يغلي حمض البروبيونيك (ن.غ 141°س) أعلى بكثير من 20°س من الكحول ذي الوزن الجزيئي القابل للمقارنة معه، كحول نظامي البوتيل (ن.غ 118°س). وتعزى نقباط الغليان العالية هذه إلى حقيقة أن زوجين من جزيئات الحمض الكربوكسيلي يكونان متماسكين بعضيهما ببعض ليس برابطة هيدروجينية واحدة بل برابطتين:

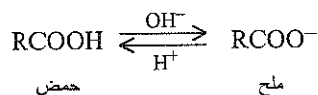


مسألة 1.19 يشغل، عند الدرجة 110°س والضغط 454 ملم، 0.11 غ من حمض الأسيتيك 63.7 مل؛ وعند الدرجة 156°س والضغط 458 ملم يشغل 0.081 غ منه 66.4 مل. احسب الوزن الجزيئي لحمض الأسيتيك في الطور البخاري عند كل درجة. كيف تفسر هذه النتائج؟

تتراوح روائح الحموض الأليفاتية المنخفضة من الروائح الحادة المخرشة لحمضي الفورميك والأسيتيك إلى الروائح غير المستحبة المميزة لحموض البوتيريك والفاليريك والكابرويك؛ وتمتلك الحموض الأعلى رائحة خفيفة بسبب تطايريتها المنخفضة.

4.19 أملاح الحموض الكربوكسيلية Salts of carboxylic acids

على الرغم من أن الحموض الكربوكسيلية أضعف كثيراً من الحموض المعدنية (الكبريت والهيدروكلوريك والنيتريك) فإنها أقوى حموضة بكثير من الحموض العضوية الضعيفة (الكحولات والأسيتيلين) التي درسناها من قبل، هناك حمض أقوى من الماء. لذلك تحول الهيدروكسيدات المائية الحموض الكربوكسيلية بسهولة إلى أملاحها؛ وتحول الحموض المعدنية المائية بسهولة الأملاح ثنائية إلى الحموض الكربوكسيلية. وبما أننا لا نستطيع فعل إلا القليل بالحموض الكربوكسيلية من غير الأخذ بالحساب هذا التحول إلى أملاحها ومنها، فإنه يجدر بنا تفحص خواص هذه الأملاح.



تكون أملاح الحموض الكربوكسيلية - مثل جميع الأملاح - مركبات صلبة بلورية وغير طيارة. متكونة من أيونات موجبة وأخرى سالبة؛ وتكون خواصها هي ما نتوقه من مثل هذه البنى. ولا يمكن التغلب على القوى الكهربائية الساكنة القوية إلا بالتسخين إلى درجة حرارة عالية أو بمذيب قطبي جداً. وتكون درجة الحرارة اللازمة للانصهار عالية جداً حيث تنكسر الروابط كربون - كربون، قبل الوصول إليها وتفكك الجزئي، على وجه العموم، قرب 300 - 400°س.

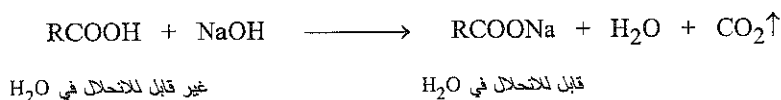
تكون أملاح المعادن القلوية (الصوديوم أو البوتاسيوم أو الأمونيوم) للحموض الكربوكسيلية ذوابة في الماء ولكنها غير ذوابة في المذيبات اللاقطبية؛ كما تكون معظم أملاح المعادن الثقيلة (الحديد أو الفضة أو النحاس... الخ) غير ذوابة في الماء.

وهكذا نرى أنه، فيما عدا الحموض التي فيها أربع ذرات كربونية أو أقل والتي تكون ذوابة في الماء وفي المذيبات العضوية، تظهر الحموض الكربوكسيلية وأملاح المعادن القلوية لها تعاكساً تاماً في سلوك الذوبان. وبسبب التحول السهل بين الحموض وأملاحها فإن هذا الاختلاف في سلوك الذوبان يمكن استخدامه بطريقتين مهمتين: لتحديد الهوية ومن أجل الفصل.

المركب العضوي غير الذواب في الماء والذي ينحل في هيدروكسيد الصوديوم المائي الممدد والبارد ينبغي أن يكون إما حمضاً كربوكسيلياً أو واحداً من الأنواع الأخرى القليلة من المركبات العضوية الأكثر حموضة من الماء؛ ويمكن أن نبين هل المركب فعلاً حمضاً كربوكسيلياً أم لا بطرائق أخرى.



فبدلاً من هيدروكسيد الصوديوم نستطيع استخدام بيكربونات الصوديوم؛ حتى لو كان المحلول ذواباً في الماء فإن حموضته تظهر من انبثاق فقاعات CO₂.



نستطيع فصل حمض كربوكسيلي من المركبات غير الحمضية بالاعتماد على ميزة ذوبانه وعدم ذوبانه في أساس مائي؛ وعندما ينجز الفصل يمكننا إعادة توليد الحمض وذلك بتحريض المحلول المائي. وإذا كنا نتعامل مع مواد صلبة، فإننا ببساطة نحرك المزيج مع الأساس المائي ثم نرشح المحلول من المواد غير الحمضية؛ وتؤدي إضافة حمض معدني للرشاحة إلى ترسب الحمض الكربوكسيلي الذي يمكن أن يجمع بالترشيح. وإذا كنا نتعامل مع سوائل فإننا نخض المزيج مع أساس مائي في قمع فصل ونفصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية غير الذوابة؛ وتحرر إضافة حمض إلى الطبقة المائية ثانية الحمض الكربوكسيلي الذي يمكن عندئذ فصله من الماء.

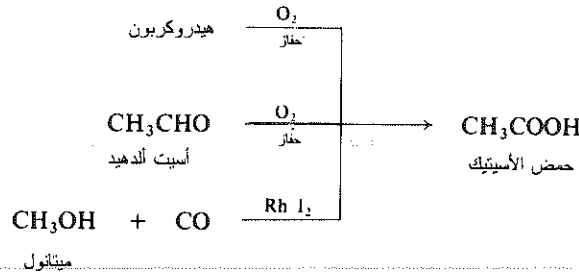
ولإتمام الفصل وسهولة التعامل نضيف، في أغلب الأحيان، مذيباً غير ذواب في الماء مثل الإيثير إلى المزيج الحمضي. فالحمض الكربوكسيلي يستخلص من الماء بوساطة الإيثير الذي يكون أكثر ذوباناً فيه؛ ويزاح الإيثير الطيار بسهولة بالتقطير من الحمض الأعلى غلياناً مقارنة مع الإيثير.

فعلى سبيل المثال يمكن أن يكون الألدheid المحضر بأكسدة الكحول الأولي (الفقرة 15.6) ملوثاً كثيراً بالحمض الكربوكسيلي ويمكن ببساطة غسل هذا الحمض بأساس مائي ممدد.

كما أن الحمض الكربوكسيلي المحضر بأكسدة ألكيل بنزين (الفقرة 11.16) يمكن أن يكون ملوثاً كثيراً بالمادة الأولية غير المتفاعلة؛ ويمكن أن يذاب الحمض الكربوكسيلي في أساس مائي ويفصل عن الهيدروكربون غير الذواب ويعاد توليده بإضافة حمض معدني.

5.19 المصدر الصناعي Industrial source

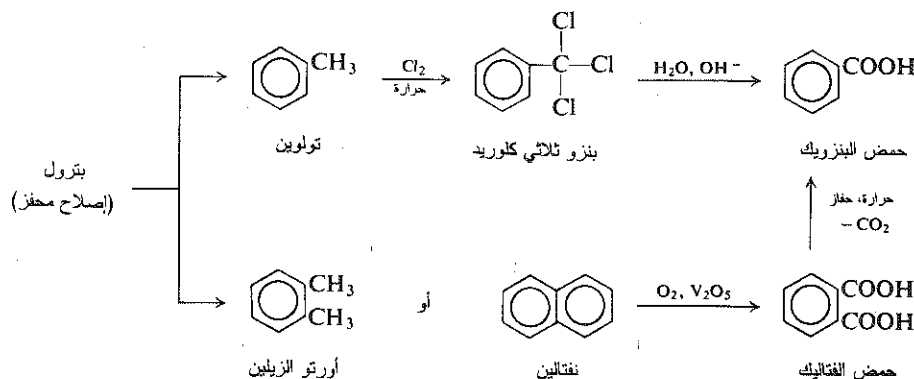
يحضر حمض الأسيتيك، الأكثر أهمية من جميع الحموض الكربوكسيلية منذ زمن بعيد، بشكل رئيس بالأكسدة الهوائية الحفزية لمختلف الهيدروكربونات أو من الأسيت ألدheid. وثمة طريقة جديدة تتضمن التفاعل بين الميتانول وأحادي أكسيد الكربون بوجود حفاز يود - روديوم.



وتنتج كميات ضخمة أيضاً من حمض الأسيتيك على شكل محلول ممدد يعرف بالخل vinegar. وهنا أيضاً يحضر حمض الأسيتيك بالأكسدة الهوائية؛ والمركب الذي يتأكسد هو الكحول الإيثيلي والحفاز هو أنزيمات بكتيرية (أسيتو بكتير acetobacter).

إن المصادر الأكثر أهمية للحموض الكربوكسيلية الأليفاتية هي الدهون الحيوانية والنباتية (الفقرات 3.33 - 5.33). ويمكن من الدهون الحصول، وبنقاوة تتجاوز 90%، على حموض كربوكسيلية مستقيمة السلسلة ذات رقم كربوني يتراوح ما بين ست إلى ثماني عشرة ذرة كربونية. ويمكن تحويل هذه الحموض إلى الكحولات الموافقة (الفقرة 18.19)، التي يمكن عندئذ استخدامها في الطرائق التي درسناها سابقاً (الفقرة 17.18) لصنع عدد كبير من المركبات الأخرى التي تحتوي على وحدات سلسلة مستقيمة طويلة.

تحضر الحموض الكربوكسيلية العطرية الأكثر أهمية، حمض البنزويك وحمض الفثاليك، على نطاق صناعي بتفاعل شرحناه سابقاً: أكسدة بنزينات الألكيل (الفقرة 11.16). ويستحصل التولوين والزيلينات اللازمة بسهولة من البترول بالإصلاح الحفزي للهيدروكربونات الأليفاتية (الفقرة 5.16). كما تعزل كميات أقل كثيراً مباشرة من قطران الفحم. وثمة سلف آخر لحمض الفثاليك (الماكب أورتو) هو الهيدروكربون العطري، النفثالين، الذي يوجد أيضاً في قطران الفحم. وتستخدم عوامل أكسدة رخيصة مثل الكلور أو حتى الهواء (بوجود حفاز).



مسألة 2.19 تتفاعل الحموض الكربوكسيلية (أو الإسترات) مع 1-ألكنات بوجود البيروكسيدات وتعطي حموضاً أكثر تعقيداً. نذكر على سبيل المثال:



حمض 2-إثيل الأركتاتويك
(المرنود 70%)

(أ) اكتب جميع خطوات آلية مقبولة لهذا التفاعل. (إرشاد: انظر الفقرة 23.9) تنبأ بمنتجات تفاعلات مماثلة بين:
(ب) 1-الأوكتن وحمض البروبيونيك؛ (ج) 1-الديكن وحمض إيزو البوتيريك؛ (د) 1-الأوكتن ومالونات الإثيل $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

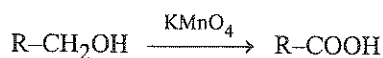
مسألة 3.19 (أ) يحول أحادي أكسيد الكربون محلول حمض الكبريت لكل من المركبات التالية: 2-مethyl-2-بوتن، كحول ثالثي البنثيل، كحول نيو البنثيل إلى حمض 2،2-ثنائي ميثيل البوتانويك. اقترح آلية مقبولة لهذه الطريقة في اصطناع الحموض الكربوكسيلية. (ب) يعطي كحول نظامي البوتيل وكحول ثانوي البوتيل المنتج نفسه. ماذا تتوقع أن يكون هذا المنتج؟

6.19 التحضير Preparation

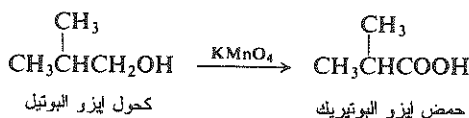
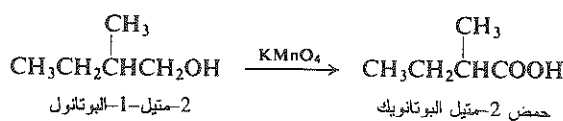
تكون الحموض الأليفاتية المستقيمة السلسلة حتى C_6 وتلك التي لها عدد كربون يصل حتى C_{18} متوافرة تجارياً كما هي حال الحموض العطرية البسيطة. ويمكن تحضير الحموض الكربوكسيلية الأخرى بالطرائق المسطرة فيما يلي:

تفاعلات الحموض الكربوكسيلية

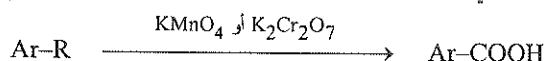
1. أكسدة الكحولات الأولية. نوقشت في الفقرة 15.6.



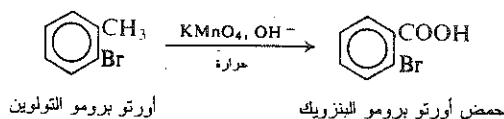
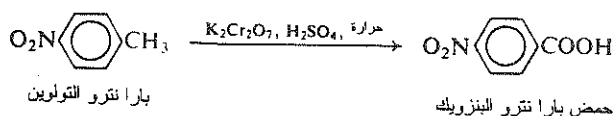
أمثلة:



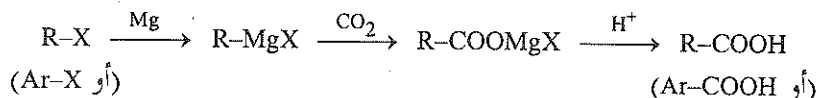
2. أكسدة ألكيلات البنزين. نوقشت في الفقرة 11.16.



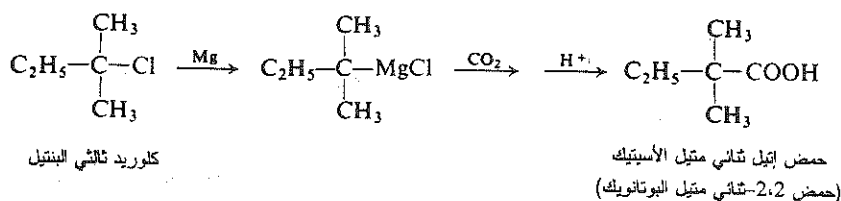
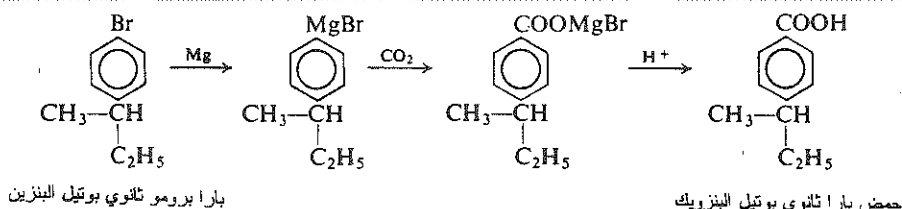
أمثلة:



3. كربنة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرة 7.19.



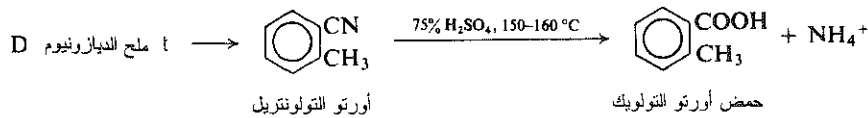
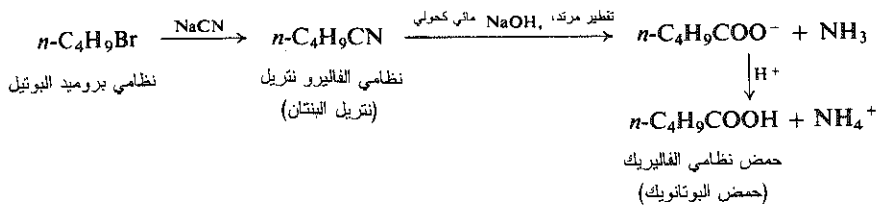
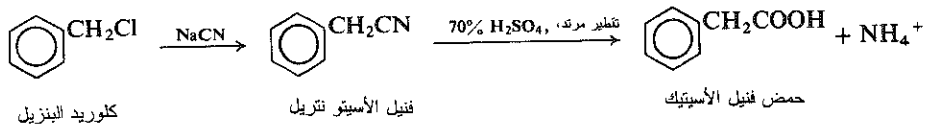
أمثلة:



4. حلمهة النتريلات. نوقشت في الفقرة 8.19.



أمثلة:

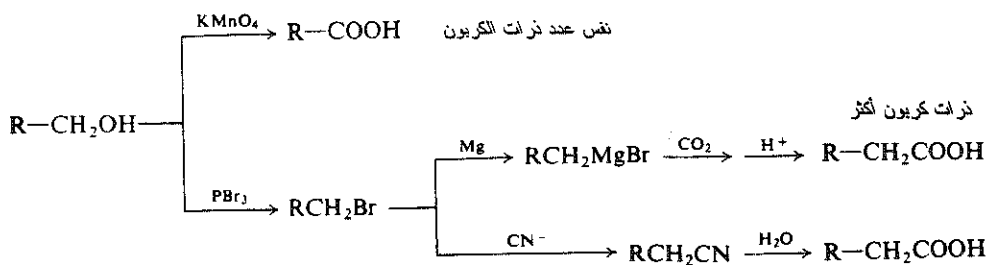


5. اصطناع إستر مالونيك. نوقشت في الفقرة 2.25.

6. طرائق خاصة لحموض الفينولييك. نوقشت في الفقرة 12.24.

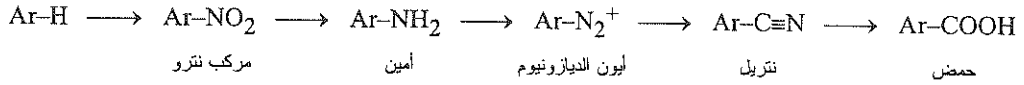
إن جميع الطرائق المدونة أعلاه مهمة؛ واختيارنا للطريقة يكون محكوماً بتوافر المواد الأولية. والأكسدة هي الطريقة الأكثر مباشرة وتستخدم، عموماً، عندما يكون ذلك ممكناً. وقد اصطنعت بهذه الطريقة بعض الحموض الأليفاتية الأخفض من الكحولات المتاحة وكذلك اصطنعت بها الحموض العطرية المستبدلة من التولوينات المستبدلة.

يمتاز اصطناع غرينيار واصطناع النتريل بميزة خاصة هي زيادة طول السلسلة الكربونية وهما بالتالي يوسعان مجال المواد المتاحة. ففي السلاسل الأليفاتية تحضر كواشف غرينيار والنتريلات من الهاليدات التي تحضر بدورها عادة من الكحولات. لذلك فإن هذه الاصطناعات تعد اصطناعاً للحموض من الكحولات التي تحتوي على ذرة كربون أقل.



مسألة 4.19 ما هو الحمض الكربوكسيلي الذي يمكن تحضيره من بارا برومو التولوين: (أ) بالأكسدة المباشرة؟
(ب) بالكلورة الجذرية الحرة المتبوعة باصطناع النتريل؟

لا يمكن تحضير النتريلات العطرية، عموماً، من هاليدات الأريل غير الفعالة (الفقرة 5.26). وبدلاً من ذلك فإنها تحضر من أملاح الديازونيوم بتفاعل سنناقشه لاحقاً (الفقرة 14.23). وتحضر أملاح الديازونيوم في الأمينات العطرية التي تحضر بدورها من مركبات النتر. وهكذا فإن الزمرة الكربوكسيلية تشغل في نهاية المطاف الموضع في الحلقة الذي أدخلت إليه النتر في الأصل بالنترتة المباشرة (الفقرة 8.15).

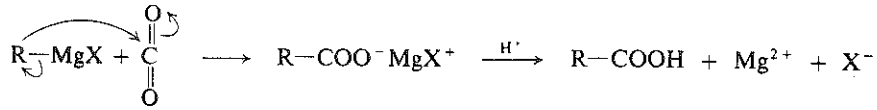


ولتحضير الحموض المعقدة فعلاً تستخدم الطريقة الأكثر براعة وهي اصطناع إستر المالنوك (الفقرة 2.25).

7.19 اصطناع غرينيارد Grignard synthesis

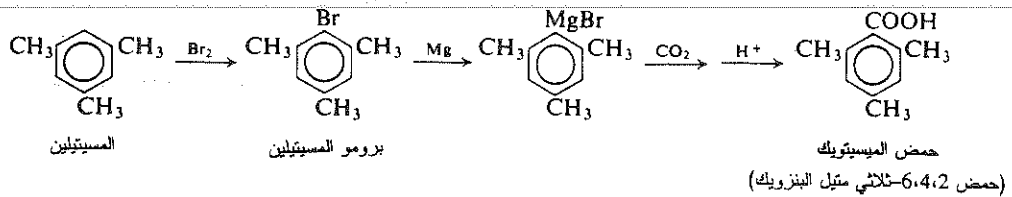
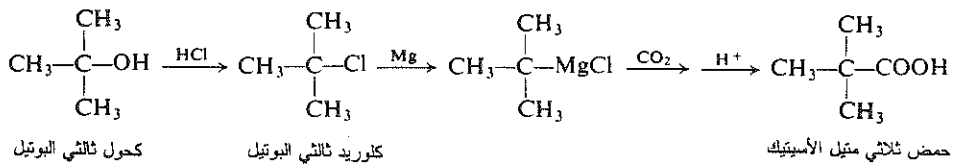
يجري اصطناع غرينيارد للحموض الكربوكسيلية بقرقرة غاز CO₂ في المحلول الإيثري لكاشف غرينيارد أو بصب كاشف غرينيارد على الجليد الجاف المجروش (CO₂ الصلب)؛ وفي هذه الطريقة الأخيرة لا يكون الجليد الجاف كاشفاً فقط بل عميل تبريد أيضاً.

ينضم كاشف غرينيارد إلى الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين تماماً كما في التفاعل مع الألدهيدات والكيبتونات (الفقرة 14.18). ويكون المنتج ملح المغنزيوم للحمض الكربوكسيلي الذي يحرر منه الحمض الحر بمعالجته بحمض معدني.



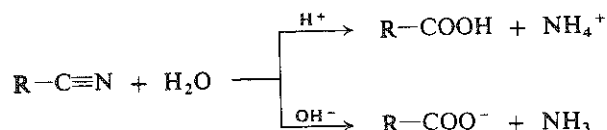
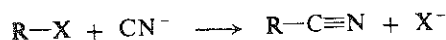
يمكن أن يحضر كاشف غرينيارد من الهاليدات الأولية أو الثانوية أو الثالثية أو العطرية؛ وتكون هذه الطريقة معقدة فقط عند وجود زمر أخرى فعالة في الجزيء (الفقرة 18.18).

وتوضح الاصطناعات التالية تطبيق هذه الطريقة:

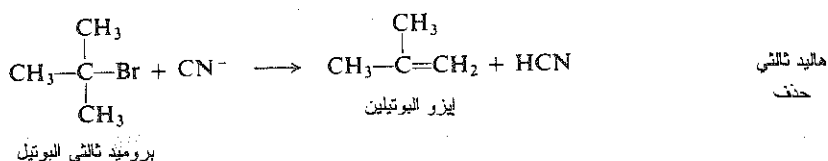
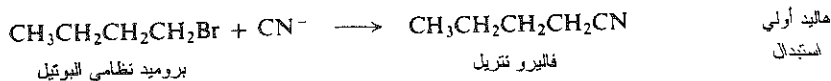


8.19 اصطناع نتريل Nitrile synthesis

يمكن أن تحضر النتريلات الأليفاتية بمعالجة هاليدات الألكيل بسيانيد الصوديوم في مذيب يمكن أن يذيب كلا المتفاعلين؛ ففي ثنائي متيل سلفوكسيد يكون التفاعل سريعاً وناشراً للحرارة في درجة حرارة الغرفة. يحلمه النتريل الناتج بعد ذلك إلى الحمض بغليه في محلول أساسي مائي أو حمضي مائي.

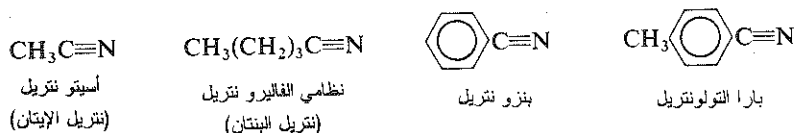


يتضمن تفاعل هاليد الألكيل مع أيون السيانيد استبدالاً نوكلوفيلياً (الفقرة 7.5). وحقيقة أن HCN حمض ضعيف تدلنا على أن أيون السيانيد أساس قوي؛ وكما يمكن أن نتوقع فإن هذا الأيون الأساسي القوي يمكن أن ينتزع أيون هيدروجين ومن ثم يسبب حذف إضافة إلى الاستبدال. وبالفعل فإنه في حالة الهاليدات الثالثية يكون الحذف هو التفاعل الرئيس؛ وحتى في حالة الهاليدات الثانوية فإن مردود منتج الاستبدال يكون ضعيفاً. ونجد هنا ثانية أن تفاعل الاستبدال النوكلوفيلي يكون ذا أهمية اصطناعية فقط عندما تستخدم الهاليدات الأولية.



لقد ذكرنا آنفاً أن النتريلات العطرية لا تصنع من هاليدات الأريل غير الفعالة بل من أملاح الديازونيوم (الفقرة 14.23).

على الرغم من أن النتريلات تسمى في بعض الأحيان سيانيدات أو مركبات سيانو، فإنها تأخذ اسمها عموماً من الحموض التي تعطيها عند الحلمة. فهي تسمى بإسقاط كلمة حمض والنهية -يك من الاسم الشائع للحمض وإضافة نتريل-؛ وتحشر «و» من أجل عذوبة اللفظ بين الجذر والنهية (مثلاً الأستيتونتريل acetonitrile). وفي نظام الـ IUPAC تسمى النتريلات بإضافة نتريل إلى اسم الهيدروكربون الوالد (مثلاً الإيثان نتريل). نذكر على سبيل المثال:

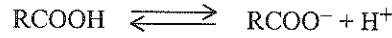


9.19 التفاعلات Reactions

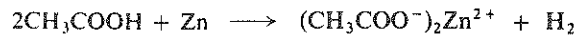
يتحدد السلوك الكيميائي المميز للحموض الكربوكسيلية بزمرتها الوظيفية، الكربوكسيل، -COOH. وتتألف هذه الزمرة من زمرة كربونيلية (C=O) وزمرة هيدروكسيلية (-OH). وكما سنرى لاحقاً إنها الزمرة -OH التي تدخل في

كل تفاعل تقريباً - تفقد H^+ أو تستبدل بزمير أخرى - لكنها تقوم بذلك بطريقة تكون ممكنة فقط بسبب تأثير $C=O$.
وتخضع بقية الجزئ إلى التفاعلات المميزة لبنيته؛ قد تكون أليفاتية أو عطرية، مشبعة أو غير مشبعة، وقد تحتوي على نوع من الزمر الوظيفية الأخرى.
تفاعلات الحموض الكربوكسيلية

1. الحموضة وتشكل الأملاح. نوقشت في الفقرات 4.19، 10.19 - 14.19.

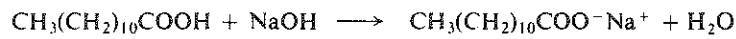


أمثلة:



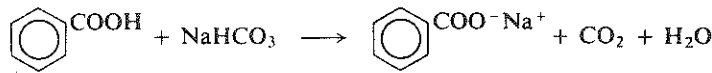
حمض الأسيتيك

أسيتات الزنك



حمض اللوريك

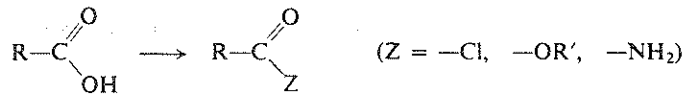
لاورات الصوديوم



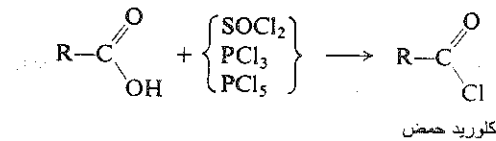
حمض البنزويك

بنزوات الصوديوم

2. التحول إلى مشتقات وظيفية.

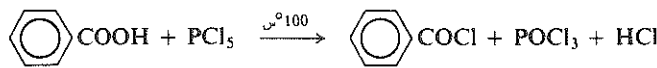


(أ) التحول إلى كلوريدات الحمض. نوقشت في الفقرة 15.19.



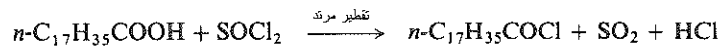
كلوريد حمض

أمثلة:



حمض البنزويك

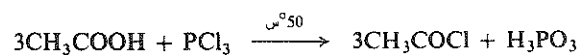
كلوريد البنزويل



حمض الستيريك

كلوريد التيونيل

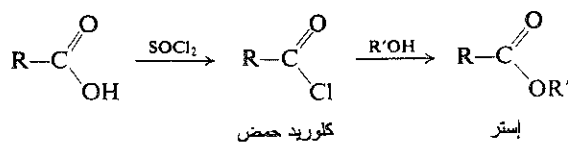
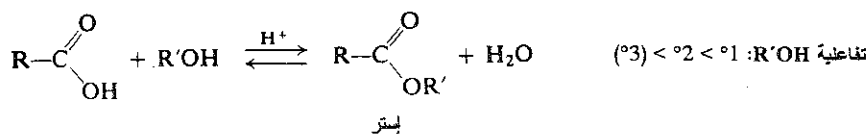
كلوريد الستيريول



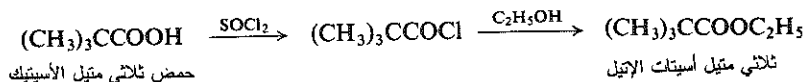
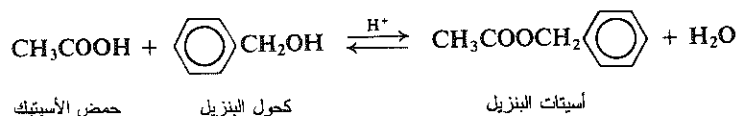
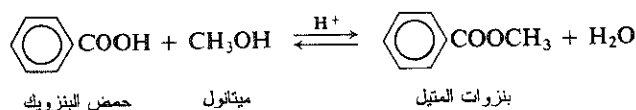
حمض الأسيتيك

كلوريد الأسيتيل

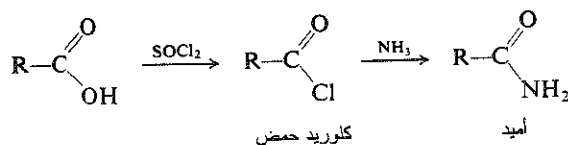
(ب) التحول إلى إسترات. نوقشت في الفقرتين 16.19 و 15.20.



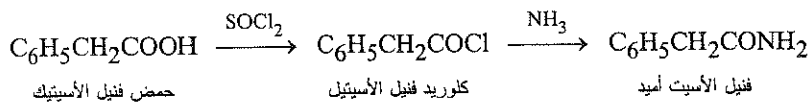
أمثلة:



(ج) التحول إلى أميدات. نوقشت في الفقرة 17.19.



أمثلة:

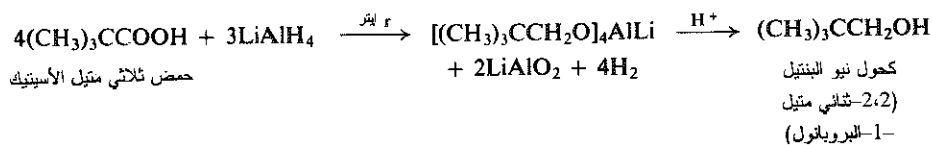


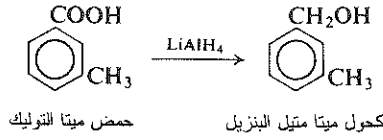
3. الإرجاع. نوقش في الفقرة 18.19.



يرجع أيضاً من خلال الإستر (الفقرة 22.20)

أمثلة:



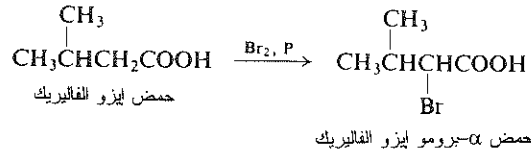
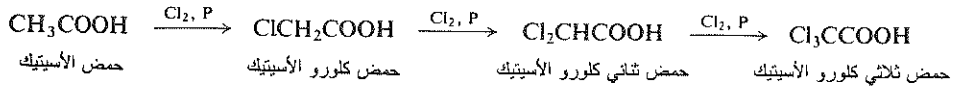


4. الاستبدال في الزمرة الألكيلية أو الأريلية.

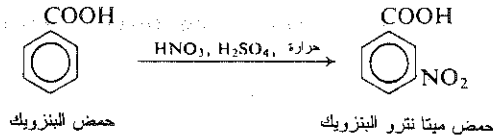
(أ) هلجنة - ألفا للحموض الأليفاتية. تفاعل هيل - فولهارد - زيلينسكي. نوقشت في الفقرة 19.19.



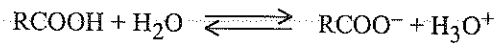
أمثلة:



(ب) الاستبدال في الحلقة في الحموض العطرية. نوقش في الفقرتين 5.15 و 15.15.



إن الخاصية الأكثر تميزاً للحموض الكربوكسيلية والتي تعطي تلك الحموض اسمها هي: الحموضة، فميل الحموض الكربوكسيلية إلى إعطاء أيون هيدروجين يحدث بحيث يؤدي إلى توازن قابل للقياس في محلول مائي، بين الحمض والأيونات؛ وهي بذلك تكون أكثر حموضة بكثير من أي صنف آخر من المركبات العضوية التي درسناها حتى الآن.



ويمكن استبدال Cl أو OR' أو NH₂ بـ OH الحمض، فنحصل على كلوريد الحمض أو إستره أو أميده. وتدعى هذه المركبات بالمشتقات الوظيفية للحموض؛ وهي جميعها تحتوي على زمرة الأسيل:



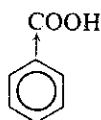
وتتحول جميع المشتقات الوظيفية بسهولة إلى حمض بحلمهة بسيطة، وفي أغلب الأحيان تتحول بعضها إلى بعض.

يعد هيدريد الليثيوم والألمنيوم LiAlH₄ واحداً من الكواشف القليلة المرجعة القادرة على إرجاع الحمض مباشرة

إلى كحول.

ويمكن أن يخضع الجزء الهيدروكربوني من حمض أليفاتي إلى الهلجنة الجذرية الحرة المميزة للألكانات ولكنها نادراً ما تستخدم بسبب الطبيعية العشوائية للاستبدال. ولكن وجود كمية صغيرة من الفسفور يجعل الهلجنة تحدث (بألية لامتنجاسة) على وجه الحصر في الموضع ألفا. يعرف هذا التفاعل بتفاعل - هيل - فولهارد - زيلينسكي، وهو ذو قيمة عظيمة في الاصطناع.

تخضع الحلقة العطرية التي تحتوي على زمرة كربوكسيلية إلى تفاعلات الاستبدال الإلكتروني العطري المتوقع من حلقة تحمل زمرة موجهة للميتا ومحملة. ويكون التحميل قوياً إلى درجة أن تفاعل فريدل - كرافت لا يحدث. وقد فسرنا سابقاً هذا التأثير للزمرة -COOH - اعتماداً على ميلها للسحب الإلكتروني القوي (الفقرة 16.15).



-COOH زمرة سالحة للإلكترونات:

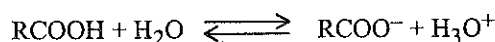
مخملة، توجه نحو الميتا في الاستبدال الإلكتروني

ويكون نزع الكربوكسيل، وهو حذف الزمرة -COOH - على شكل CO_2 ، ذو أهمية محدودة بالنسبة للحموض العطرية، ولكنه ذو أهمية كبيرة بالنسبة لحموض الأليفاتية مستبدلة معينة؛ حموض المالونيك (الفقرة 2.25) وحموض β -كيتو (الفقرة 3.25). وهو عديم الجدوى بالنسبة لمعظم الحموض الأليفاتية البسيطة التي تعطي مزيجاً معقداً من الهيدروكربونات.

10.19 تأين الحموض الكربوكسيلية. ثابت الحموضة

Ionization of carboxylic acids. Acidity constant

يوجد الحمض الكربوكسيلي، في محلول مائي، في توازن مع أيون الكربوكسيلات وأيون الهيدروجين (فعلياً، طبعاً، أيون الهيدرونيوم H_3O^+).



وتكون تراكيز المكونات، كما في أي توازن، مرتبطة بالعلاقة الجبرية:

$$K_{eq} = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[H_2O][RCOOH]}$$

وبما أن تركيز الماء، المذيب، يبقى جوهرياً ثابتاً فإننا نستطيع جمعه مع K_{eq} لنحصل على العلاقة الجبرية:

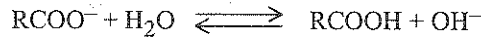
$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

التي يكون فيها K_a مساوياً $K_{eq} [H_2O]$. ويدعى هذا الثابت الجديد، K_a ، بثابت الحموضة.

يملك كل حمض كربوكسيلي K_a المميز له، ويشير إلى مدى قوة الحمض. وبما أن ثابت الحموضة هو نسبة المادة المتأينة على المادة غير المتأينة، فإنه كلما كبر K_a كبر مدى التأين (في مجموعة معينة من الشروط) وكان الحمض أقوى. ونحن نستخدم قيم K_a لمقارنة قوة الحموض المختلفة، بطريقة دقيقة.

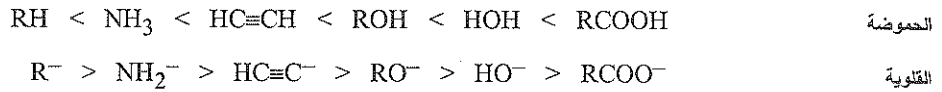
نرى في الجدول 2.19 أن الحموض الأليفاتية والعطرية غير المستبدلة تمتلك قيم K_a قريبة من 10^{-4} إلى 10^{-5}

(0.0001 إلى 0.00001). ويعني هذا أنها ضعيفة حمضياً، مع ميل خفيف إلى إعطاء بروتونات. وتكون أنيونات الكربوكسيلات، للسبب نفسه، معتدلة الأساسية مع ميل مقبول للاتحاد مع البروتونات. فهي تتفاعل مع الماء وتزيد تركيز أيونات الهيدروكسيد ويشار إلى هذا التفاعل، في أغلب الأحيان، باسم الحلمهة.



ونتيجة لذلك تكون المحاليل المائية لأملح الكربوكسيلات قلوية قليلاً. (تعزى أساسية المحلول المائي لملح الكربوكسيلات بشكل رئيس، طبعاً إلى أنيونات الكربوكسيلات، وليس إلى أيونات الهيدروكسيد التي تتولد، والقليلة نسبياً).

ونستطيع الآن أن نوسع سلاسل الحموضات والقلويات النسبية:

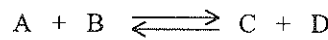


تكون مجموعة من الحموض المعينة أكثر قوة أو ضعفاً من حمض نموذجي مثل CH_3COOH . وسوف نرى أن تأثير المبادل المقوي للحمض أو المضعف له يمكن تفسيره بطريقة مقبولة؛ وعلى أية حال، ينبغي علينا أولاً أن نتعلم أكثر قليلاً عن التوازن على وجه العموم.

11.19 التوازن Equilibrium

لم نهتم حتى الآن إلا قليلاً بمسألة التوازن. ففي الشروط المستخدمة، كانت معظم تفاعلاتنا غير عكوسة؛ أي أنها ذات اتجاه واحد. ومع بعض استثناءات الإضافة $4,1-$ مثلاً (الفقرة 23.11) - تتحدد المنتجات المستحصلة ومراديدها النسبة بمدى سرعة التفاعلات وليس بمدى قربها من التمام قبل بلوغ التوازن. وبالتالي فقد كنا مهتمين بالعلاقة بين البنية والسرعة؛ وسوف نعود الآن إلى العلاقة بين البنية والتوازن.

دعونا نأخذ بالحسبان التفاعل العكوس بين A و B لتشكيل C و D. لا يعتمد مردود C و D على سرعة تفاعل A و B.



تكون تراكيز المكونات المختلفة مرتبطة ببعضها بالعلاقة الجبرية المشهورة.

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

التي فيها K_{eq} ثابت التوازن. وكلما كان التفاعل قريباً من التمام، كان $[\text{C}][\text{D}]$ أكبر مقارنة مع $[\text{A}][\text{B}]$ من ثم كان K_{eq} أكبر. لذلك تعد قيمة K_{eq} معياراً لميل التفاعل إلى الحدوث حتى التمام.

وتحدد قيمة K_{eq} بتغير الطاقة الحرة، G ، عند التقدم من المتفاعلات إلى المنتجات (الشكل 2.19). وتعطى العلاقة

الدقيقة بالعبارة الجبرية.

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{eq}}$$

حيث ΔG° هو تغير الطاقة الحرة المعياري.

ويكون تغير الطاقة الحرة مرتبطاً بالكمية المشهورة ΔH (وعلى وجه الدقة بـ ΔH° ، التي لا تتغير إلا تغيراً طفيفاً)

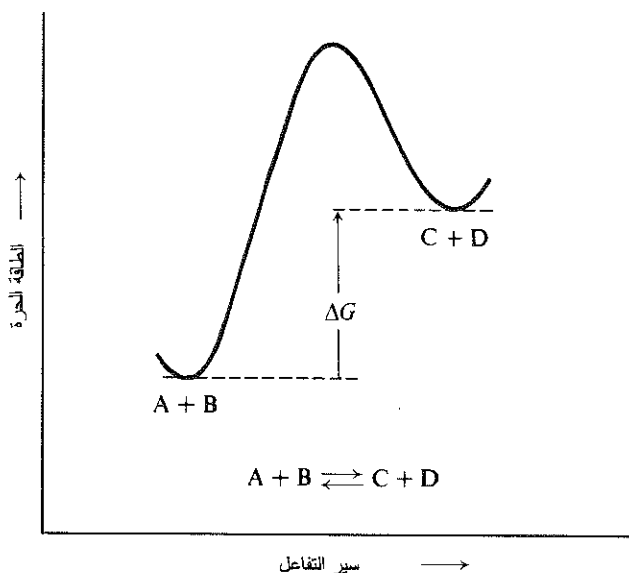
بالعبارة التجريبية.

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

حيث ΔS° هو التغير المعياري للأنثروبية. والأنثروبية تقابل، بشكل تقريبي، عشوائية المنظومة. وبمقدار إسهام $T\Delta S^\circ$ يميل التوازن للانزياح نحو الجهة التي تكون فيها المعينات أقل في مواضع الذرات والجزيئات. (طاقة العالم ثابتة، لكن انثروبية العالم تتجه نحو نهاية عظمى - كلاوزيوس، 1865).

وفي شروط تحريية نفسها يملك تفاعلان عكوسان قيمتين لـ K_{eq} مختلفتين بسبب الاختلاف في ΔG° . وفي محاولة لفهم تأثير البنية في موضع التوازن، سوف نقدر الفروق في استقراريات المتفاعلات والمنتجات. وما نقدره بهذه الطريقة ليست الفروق في تغير الطاقة الحرة بل الفروق في تغير الطاقة الكامنة. وينجم عن ذلك أنه في أغلب الأحيان تكون هذه الفروق متناسبة مع الفروق في ΔG° . وطالما أننا نقارن مركبات مرتبطة ارتباطاً وثيقاً فإن الاستنتاجات التي نستنتجها بطريقة الفهم هذه تكون على وجه العموم جيدة.

تكون الاستنتاجات جيدة على الرغم من حقيقة أن تغيرات الطاقة الحرة، التي استندت إليها هذه الاستنتاجات مؤلفة، بدرجات مختلفة، من ΔH و ΔS° . فعلى سبيل المثال يكون حمض بارا نثرو البنزويك حمضاً أقوى من حمض البنزويك. ونحن نرجع هذا الأمر (الفقرة 14.19) إلى استقرارية أنيون بارا نثرو البنزوات (نسبة إلى أنيون البنزوات). عبر تبعثر الشحنة بواسطة زمرة النثرو الساحة للالكترونات. ولكن تعزى، في هذه الحالة، الحموضة الأكبر، وبالمقدار نفسه تقريباً، إلى ΔS° الأفضل و ΔH الأفضل. كيف يمكن للاستقرار البسيط بسبب تبعثر الشحنة أن يكون مسؤولاً عن تأثير يتضمن عشوائية المنظومة؟



الشكل 2.19 : منحنى الطاقة الحرة لتفاعل عكوس.

فالاستقرارية معنية بالأمر لهذا السبب وتظهر جزئياً في ΔS° ، ويكون تأين حمض ممكناً فقط بسبب تحلل الأيونات المنتجة. تقدم الروابط العديدة أيون - ثنائية القطب الطاقة اللازمة للتفارق. لكن الإذابة تتطلب من جزيئات

المذيب أن تترك ترتيبها غير المنتظم نسبياً كي تتعقد في بعض النماذج المنتظمة حول الأيونات. ويكون هذا الأمر جيداً لـ ΔH ولكنه سيء لـ ΔS° . والآن بسبب استقرارته الفعلية الأكبر، لا يحتاج أيون بارا نترو البنزوات إلى العديد من جزيئات المذيب لتساعده على الاستقرار، كما يحتاج أيون البنزوات. وهكذا تكون ΔS° أكثر تفضيلاً. ويمكننا تخيل أيون بارا نترو البنزوات مستقبلاً ما يكفيه من جزيئات المذيب ومتوقفاً عن ذلك عندما لا يستحق الربح في الاستقرار (نقصان الأنتالبية) بعد ذلك الثمن الذي تقدمه الأنتروبية.

(وبالطريقة نفسها وجد أنه، في أغلب الأحيان، يسرع المذيب الأكثر قطبية التفاعل - كما، على سبيل المثال، في تفاعل S_N1 لهاليدات الالكيل (الفقرة 5.7) - بخلق أنتروبية تنشيط أكثر تفضيلاً فالمذيب الأكثر قطبية يكون أصلاً منتظماً جيداً ولا يؤدي تعقده حول الجزيء المتأين إلا إلى ضياع قليل جداً في العشوائية - وبالفعل قد ينتهي الأمر إلى زيادة في العشوائية).

عند التعامل مع السرعة، نحن نقارن استقرارية المتفاعلات مع استقرارية الحالة الانتقالية. وعند التعامل مع التوازنات سنقارن استقرارية المتفاعلات مع استقرارية المنتجات.

ففي تفاعلات معينة نكون عادلين في افتراض أنه كلما كانت المنتجات أكثر استقراراً نسبة إلى المتفاعلات يتقدم التفاعل أكثر نحو التمام.

نستطيع بوساطة الطريقة التي يفهم بها الكيميائي العضوي الأشياء أن نضع تنبؤات جيدة فعلاً. لا نستطيع فقط تعليل الحموضات النسبية لمجموعة من الحموض بل نستطيع ربط هذه الحموضات كميّاً بالحموضات النسبية لمجموعة أخرى من الحموض أو حتى مع السرعة النسبية لمجموعة من التفاعلات. تختصر هذه العلاقات بمعادلة هامت Hammett (المسماة باسم لويس. ب. هامت من جامعة كولومبيا).

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma \quad \text{أو} \quad \log \frac{K}{K_0} = \rho\sigma$$

حيث K أو k يرمز إلى تفاعل ميتا أو بارا مركب فنيلى مستبدل (لنقل تأين حمض البنزويك المستبدل) و K_0 أو k_0 يرمز إلى التفاعل نفسه مع مركب غير مستبدل (لنقل تأين حمض البنزويك).

وترمز (سيمغا σ) إلى ثابت المبادل وهو عدد (+ أو -) يشير إلى التأثير النسبي للسحب الإلكتروني أو المنح الإلكتروني لمبادل معين. كما يرمز (ρ) إلى ثابت التفاعل وهو عدد (+ أو -) يشير إلى العوز النسبي لتفاعل معين من أجل السحب الإلكتروني أو المنح الإلكتروني.

وقد بينت مقادير ضخمة من الأبحاث أن علاقة هامت تكون محققة في مئات من مجموعات التفاعلات (تأين أربعين فرداً من حموض بارا البنزويك، على سبيل المثال، واحدة من المجموعات).

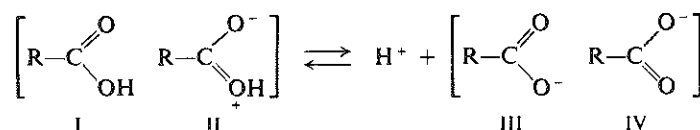
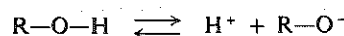
ونستطيع باستخدام جدولين فقط - واحد للتوابت σ وآخر للتوابت ρ - أن نحسب قيم K_{eq} التوازن النسبية أو السرعة النسبية لآلاف التفاعلات المستقلة. فعلى سبيل المثال من قيمة σ لـ $m\text{-NO}_2$ (+0.710)، وقيمة ρ لتأين حموضة البنزويك في الماء في الدرجة 25[°]س (+1.000) نستطيع حساب K_a لحمض ميتا نترو البنزويك وهي 5.13 مرة أكبر من K_a لحمض البنزويك. وباستخدام قيمة σ نفسها وقيمة ρ للحلمهة بتحفيز حمضي للبنزأميد في الإيثانول 60% عند الدرجة 80[°]س (-0.289) نستطيع حساب وإيجاد أن ميتا نترو البنزأميد سوف يتحلّمه بسرعة تعادل 0.615 مرة من

سرعة تحلله البنزأميد.

وتدعى علاقة هامت بعلاقة الطاقة الحرة الخطية - حيث أنها تستند - وتوحي - بحقيقة أن هناك علاقة خطية بين تغير الطاقة الحرة والتأثير المبدول من المبادل. وثمة علاقات طاقة حرة خطية معروفة تأخذ بالحسبان التأثيرات الفراغية والالكترونية وتطبق على مركبات الفينيل المستبدلة في الموقع أورثو كما تطبق على المركبات ميتا وبارا وكذلك تطبق على المركبات الأليفاتية والعطرية. وكل هذه العلاقات ربما كانت تولف أعظم إنجازات الكيمياء العضوية الفيزيائية.

12.19 حموضة الحموض الكربوكسيلية Acidity of carboxylic acids

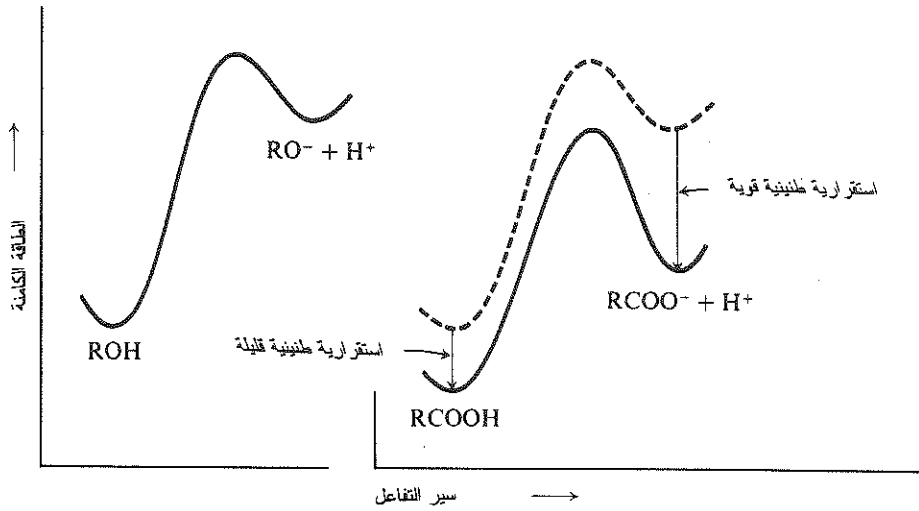
دعونا نرى كيف تكون حموضة الحموض الكربوكسيلية مرتبطة مع البنية. ولإنجاز ذلك سوف نفترض أن الحموض تتحدد بشكل رئيس بالفرق في الاستقرارية بين الحمض وأنيونه. الأمر الأول والأكثر أهمية هو حقيقة أن الحموض الكربوكسيلية تكون حموضاً بمحملها. فكيف نستطيع تعليل حقيقة أن OH- الحمض الكربوكسيلي تميل إلى إعطاء أيون هيدروجين بسهولة أكبر بكثير من OH- الكحول؟ من أجل ذلك دعونا نتفحص بنى المتفاعلات والمنتجات في هاتين الحالتين. نرى أن كل من الكحول وأيون الألكوكسيد يكون ممثلاً تمثيلاً مرضياً ببنية وحيدة. ولكننا نستطيع رسم بنيتين مقبولتين (I و II) للحمض الكربوكسيلي وبنيتين مقبولتين (III و IV) لأيون الكربوكسيلات. فكل من الحمض والأنيون يكون هجيناً طنينياً. ولكن هل الطنين يكون متساوي الأهمية في الحالتين؟



غير متكافئتين:
الطنين أقل أهمية

متكافئتان:
الطنين أكثر أهمية

فحسب مبادئ الفقرة 10.11 نعرف أن الطنين يكون أكثر أهمية في البنيتين المتكافئتين تماماً III و IV مما في البنيتين غير المتكافئتين I و II. وينتج ذلك وعلى الرغم من أن الحمض وأنيونه يكونان مستقرين بالطنين، فإن استقرارية الأنيون تكون أكبر بكثير من استقرارية الحمض (انظر الشكل 3.19). فالتوازن يكون منزاحاً إلى جهة ازدياد التأين فتزداد K_a . وبكلام محدد يكون الطنين أقل أهمية للحمض لأن البنى المساهمة تكون مختلفة الاستقرارية، على حين من الضروري أن تكون البنى المتكافئة للأنيون متساوية الاستقرارية. ففي البنية II تحمل ذرتان متماثلتان في الكهرسلبية شحنتين متعاكستين؛ لذلك ينبغي بذل طاقة لفصل الشحنتين المتعاكستين، فالبنية II سوف تحتوي على طاقة أكبر فهي بالتالي أقل استقراراً من البنية I. وأخذ فصل الشحنة بالحسبان هو واحد من قواعد البصمة (الفرقة 10.11) التي يمكن استخدامها لتقدير الاستقرارية النسبية ومن ثم الأهمية النسبية لبنية مساهمة. وهكذا تكون حموضة الحمض الكربوكسيلي ناجمة عن الاستقرارية الطنينية القوية لأنيونه. وهذه الاستقرارية والحموضة الناتجة تكون ممكنة فقط بسبب وجود الزمرة الكربونيلية.



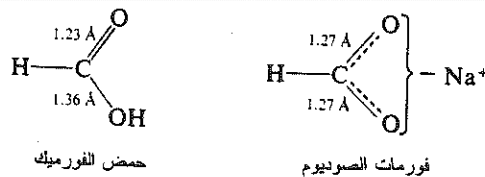
الشكل 3.19 : البنية الجزيئية وموضع التوازن يعطي الحمض الكربوكسيلي أنيوناً مستقراً بالطنين؛ فهو حمض أقوى من الكحول. (لقد وضع الرسمان بعضهما مع بعض لسهولة المقارنة).

13.19 بنية أيونات الكربوكسيلات Structure of carboxylate ions

طبقاً لنظرية الطنين يكون أيون الكربوكسيلات هجيناً من بنيتين متساويتي الاستقرارية ومساهميتين إسهاماً متساوياً. وتكون ذرة الكربون مرتبطة إلى كل من الأكسجينين برابطة ونصف. وتكون الشحنة السالبة متوزعة بوضوح فوق كلا ذرتي الأكسجين.

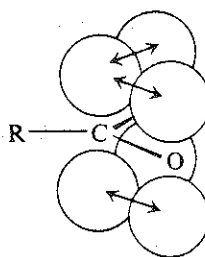


وتدعم فكرة كون الأنيون هو بالفعل هجين طنيني بدليل طول الرابطة. فحمض الفورميك (النمل)، على سبيل المثال، يحتوي على رابطة مزدوجة كربون - أكسجين وعلى رابطة أحادية كربون - أكسجين؛ ونتوقع أن يكون لهاتين الرابطين طولان مختلفان. ومن ناحية ثانية إذا كانت فورمات الصوديوم هجيناً طنينياً فينبغي أن تحتوي على رابطتين كربون - أكسجين متكافئتين؛ نتوقع أن يكون لهما الطول نفسه الذي يكون وسطاً بين الرابطة الثنائية والرابطة الأحادية. وقد بينت أشعة X- والانعراج الالكتروني أن هذه التوقعات صحيحة. فحمض الفورميك يحتوي على رابطة كربون - أكسجين طولها 1.36 Å (رابطة أحادية) وأخرى طولها 1.23 Å. (رابطة مزدوجة)؛ وتحتوي فورمات الصوديوم على رابطتين متساويتين كربون - أكسجين طول كل منهما 1.27 Å.



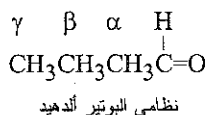
مسألة 5.19 كيف تعلق حقيقة أن الروابط الثلاث كربون - أكسجين في CaCO_3 لها الطول نفسه وأن هذا الطول (1.31 Å) أكبر من المصادف في فورمات الصوديوم؟

ماذا يعني هذا الطين بلغة المدارات؟ يكون كربون الكربوكسيل مرتبطاً إلى الذرات الثلاث الأخرى بروابط σ (الشكل 4.19)؛ وبما أن هذه الروابط تستخدم المدارات sp^2 (الفقرة 2.8)، فهي تقع في مستو واحد وتبتعد عن بعضها بمقدار 120° . وبتراكب المدار p المتبقي لدى الكربون تراكباً متساوياً مع المدارين p لدى كلا الأكسجينين ويشكل رابطة هجينة (قارن مع البنزين، الفقرة 8.14). وبهذه الطريقة لا تكون الالكترونات مرتبطة فقط مع نواة واحدة أو نواتين بل تكون مرتبطة مع ثلاث نوى (كربون واحد وأكسجينين)؛ وهي لذلك تكون مرتبطة ارتباطاً وثيقاً أكثر وتكون الروابط أقوى والأنيون أكثر استقراراً، إن هذا الإسهام للالكترونات في أكثر من رابطة وهذا الافتراض أو عدم التوضع للسحابة الالكترونية هو المقصود عند تمثيل الأنيون بوصفه هجيناً طينياً لبنينياً.



الشكل 4.19: أيون الكربوكسيلات. تراكب المدارات p في كلا الاتجاهين: عدم التوضع للالكترونات π وتشككت للشحنة.

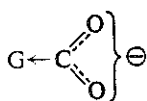
مسألة 6.19 كيف تعلق حقيقة أن الهيدروجينات α - في ألدهيد (مثل نظامي البوتير ألدهيد) تكون أكثر حمضية من أي هيدروجينات أخرى في الجزيء؟ (دقق جوابك بالرجوع إلى الفقرة 1.21).



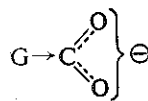
14.19 تأثير المبادلات في الحموضة Effect of substituents on acidity

دعونا نرى الآن كيف تؤثر التغيرات في بنية الزمرة الحاملة لـ COOH - في الحموضة. فأي عامل يثبت الأنيون أكثر مما يثبت الحمض ينبغي أن يزيد الحموضة؛ وأي عامل يجعل الأنيون أقل استقراراً سوف ينقص الحموضة. ومما تعلمناه عن الكربوكاتيونات فإننا نعرف ما نستطيع منطقياً توقعه. فالمبادلات الساحبة للالكترونات تشتت الشحنة السالبة وتثبت الأنيون ومن ثم تزيد الحموضة. والمبادلات المانحة للالكترونات تقوي الشحنة وتقلل من استقرارية الأنيون ومن ثم تنقص الحموضة.

قوة الحمض



G ساحبة للالكترونات:
أنيون مستقر، تقوي الحموضة



G مانحة للالكترونات:
أنيون قليل الاستقرار، تضعف الحموضة

وتوافق قيم K_a الواردة في الجدول 2.19 مع هذه التوقعات.

الجدول 2.19 : ثوابت الحموضة للحموض الكربوكسيلية

K_a		K_a	
$5^{-10} \times 8.9$	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	$5^{-10} \times 17.7$	HCOOH
$5^{-10} \times 2.96$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$5^{-10} \times 1.75$	CH_3COOH
$5^{-10} \times 260$	FCH_2COOH	$5^{-10} \times 136$	ClCH_2COOH
$5^{-10} \times 125$	BrCH_2COOH	$5^{-10} \times 5530$	Cl_2CHCOOH
$5^{-10} \times 67$	ICH_2COOH	$5^{-10} \times 23200$	Cl_3CCOOH
$5^{-10} \times 4.9$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	$5^{-10} \times 1.52$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
$5^{-10} \times 14.1$	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$	$5^{-10} \times 139$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$

الجدول 3.19 : ثوابت الحموضة لحموض البنزويك المستبدلة

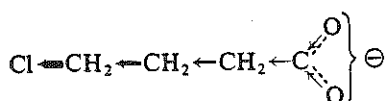
K_a حمض البنزويك = 6.3×10^{-5}					
K_a		K_a		K_a	
$5^{-10} \times 670$	$o\text{-NO}_2$	$5^{-10} \times 32$	$m\text{-NO}_2$	$5^{-10} \times 36$	$p\text{-NO}_2$
$5^{-10} \times 120$	$o\text{-Cl}$	$5^{-10} \times 15.1$	$m\text{-Cl}$	$5^{-10} \times 10.3$	$p\text{-Cl}$
$5^{-10} \times 12.4$	$o\text{-CH}_3$	$5^{-10} \times 5.4$	$m\text{-CH}_3$	$5^{-10} \times 4.2$	$p\text{-CH}_3$
$5^{-10} \times 8.2$	$o\text{-OCH}_3$	$5^{-10} \times 8.2$	$m\text{-OCH}_3$	$5^{-10} \times 3.3$	$p\text{-OCH}_3$
$5^{-10} \times 105$	$o\text{-OH}$	$5^{-10} \times 8.3$	$m\text{-OH}$	$5^{-10} \times 2.6$	$p\text{-OH}$
$5^{-10} \times 1.6$	$o\text{-NH}_2$	$5^{-10} \times 1.9$	$m\text{-NH}_2$	$5^{-10} \times 1.4$	$p\text{-NH}_2$

لننظر أولاً إلى الحموض الأليفاتية فنرى أن الهالوجينات السالبة للإلكترونات تقوي الحموض: فحمض كلورو الأسيتيك أقوى 100 مرة من حمض الأسيتيك وحمض ثنائي كلورو الأسيتيك يظل أقوى وحمض ثلاثي كلورو الأسيتيك أقوى 10000 مرة من الحمض غير المستبدل. وتبذل الهالوجينات الأخرى تأثيرات مماثلة.

مسألة 7.19 (أ) ماذا تنبؤنا قيم K_a لحموض أحادي هالو الأسيتيك عن القوى النسبية للتأثيرات التحريضية للهالوجينات المختلفة؟ (ب) اعتماداً على الجدول 2.19 ما نوع التأثير التحريضي الذي يبدو أن زمرة الفينيل C_6H_5 تمتلكه؟

تكون قوة حمض α -كلورو البوتيريك مماثلة لقوة حمض كلورو الأسيتيك تقريباً. وعندما يتعد الكلور عن COOH - فإن تأثيره يتضاءل بسرعة؛ فحمض β -كلورو البوتيريك يكون أقوى ست مرات فقط من حمض البوتيريك وحمض γ -كلورو البوتيريك أقوى منه مرتين فقط. ويعد نموذجياً بالنسبة للتأثيرات التحريضية أن تتناقص القوة بسرعة

مع البعد ولا تكون مهمة إلا نادراً عندما تؤثر عبر أكثر من أربع ذرات.



تأثير تحريضي: ينقص مع البعد

وتأثر الحموض العطرية (الجدول 3.19) بصورة مشابهة بالمبادلات: فالزمر CH_3 و OH و NH_2 تجعل حمض البنزويك أضعف كما تجعل الزمر Cl و NO_2 حمض البنزويك أقوى. ونحن نميز الزمر المضعفة للحمض على أنها الزمر التي تنشط الحلقة تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (وتحملها تجاه الاستبدال النوكليوفيلي). والزمر المقوية للحمض على أنها الزمر التي تحمل الحلقة تجاه الاستبدال الالكتروفيلي. (وتنشطها تجاه الاستبدال النوكليوفيلي). وإضافة إلى ذلك فإن الزمر التي تمتلك أعظم التأثيرات في التفاعلية - سواء كانت منشطة أم مخملة - تمتلك أيضاً أعظم التأثيرات في الحموضة.

تبدي الزمر OH و OCH_3 كلا النوعين من التأثيرات المعزوة إليها (الفقرة 18.15): من الموضع ميتا تأثيراً تحريضياً مقوياً للحمض ساجباً للالكترونات؛ ومن الموضع بارا تأثيراً طنينياً (يفوق، في هذا الموضع التأثير التحريضي) مضعفاً للحمض مانحاً للالكترونات. قارن التأثيرين اللذين يبدلهما الهالوجين في الاستبدال العطري الالكتروفيلي (الفقرة 19.15).

لا تتوافق الحموض في الأورتو مع ما تقوم به بمماكباتها ميتا وبارا والحموض الأليفاتية. فجميع المبادلات أورتو تقريباً تبذل تأثيراً من النوع نفسه - مقوياً للحمض - سواء كانت ساحبةً للالكترونات أم مانحةً لها ويكون التأثير كبيراً بشكل غير عادي. (قارن، على سبيل المثال، تأثيرات CH_3 و NO_2 و كذلك تأثيرات NO_2 و m - أو p - NO_2). ويرجع هذا التأثير أورتو، من غير شك، إلى قرب الزمر المعنية، لكنه أكثر تأثيراً من العوائق الفراغية الناشئة عن ضخامة الزمر فقط.

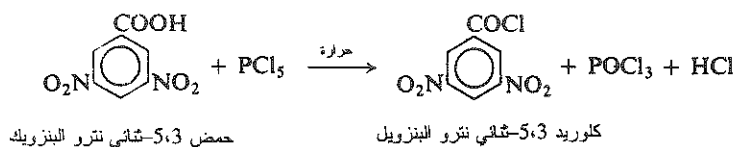
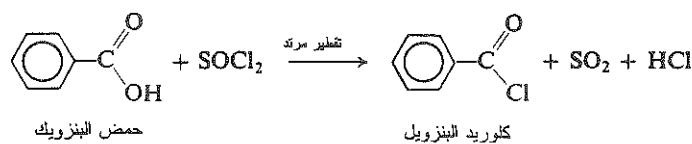
وهكذا نرى أن المفاهيم نفسها - التأثير التحريضي والتأثير الطيني - التي وجدناها مفيدة لمعالجة سرعة التفاعل هي مفيدة أيضاً في معالجة التوازن. فباستخدام هذه المفاهيم لتقدير استقراريات الأنيونات نكون قادرين على التنبؤ بالقوى النسبية للحموض؛ وبهذه الطريقة نستطيع تعليل ليس فقط تأثير المبادلات في قوة الحموض الكربوكسيلية بل تعليل حقيقة كون هذه المركبات حموضاً.

مسألة 8.19 يوجد دليل على أن زمراً معينة مثل p -ميتوكسي تضعف قليلاً حموضة حمض البنزويك بتقليل استقرار الأنيون وتثبيت الحمض. ارسم بني تين نوع الطنين الذي يمكن أن يكون موجوداً. لماذا تتوقع أن تكون أهمية مثل هذا الطنين للحمض أكثر من أهميته للأنيون؟

15.19 التحويل إلى كلوريدات الحمض Conversion into acid chlorides

لعل الحمض الكربوكسيلي يحول إلى كلوريد الحمض، في معظم الأحيان، أكثر مما يحول إلى أي مشتقات وظيفية أخرى من مشتقاته. ويمكن من كلوريد الحمض العالي التفاعلية عندئذ الحصول على العديد من أنواع المركبات الأخرى بما فيها الإسترات والأميدات (الفقرة 8.20).

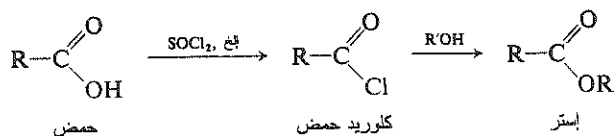
يحضر كلوريد الحمض باستبدال Cl- في الحمض الكربوكسيلبي بـ OH-. وثمة ثلاثة كواشف تستخدم لهذا الغرض: كلوريد التيونيل، SOCl₂، وثلاثي كلوريد الفسفور، PCl₃، وخماسي كلوريد الفسفور، PCl₅. (أي حموض لاعضوية هل يمكن لهذه الكواشف أن تعتبر كلوريدات حموض؟) فعلى سبيل المثال:



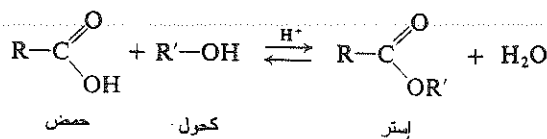
ويكون كلوريد التيونيل ملائماً بشكل خاص لأن المنتجات المتشكلة إلى جانب كلوريد الحمض تكون غازات ومن ثم يسهل فصلها عن كلوريد الحمض؛ وأية زيادة من كلوريد التيونيل المنخفض نقطة الغليان (79°س) تتراح بسهولة بالتقطير.

16.19 التحويل إلى إسترات Conversion into esters

تحول الحموض، في أغلب الأحيان، إلى إستراتها عبر كلوريدات الحموض:



يتحول الحمض الكربوكسيلبي مباشرة إلى إستر عندما يسخن مع كحول بوجود كمية صغيرة من حمض معدني، هو عادة حمض الكبريت المركز أو كلوريد الهيدروجين الجاف. ويكون هذا التفاعل عكوساً ونصل إلى التوازن، على وجه العموم، عندما توجد كميات ملموسة من كلا المتفاعلات والمنتجات.

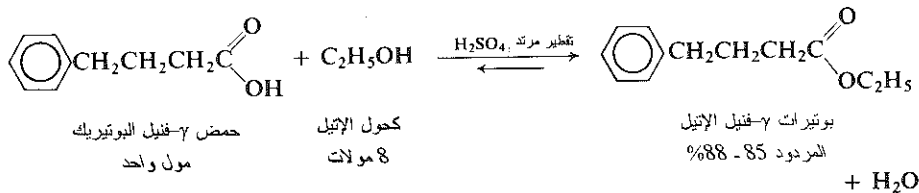


فعلى سبيل المثال عندما ندع مولاً من حمض الأسيتيك يتفاعل مع مول من كحول الإثيل بوجود قليل من حمض الكبريت حتى بلوغ التوازن (بعد بضع ساعات) فإننا نحصل على ثلثي مول من كل من الإستر والماء وعلى ثلث مول من كل من الحمض والكحول. ونحصل على مزيج التوازن نفسه، طبعاً، إذا بدأنا بمول من الإستر ومول من الماء، ومرة ثانية، بوجود حمض الكبريت، فالحفاظ نفسه، الذي يحفز التفاعل إلى الأمام، الأستر، يجب أن يحفز التفاعل العكسي، الحلمهة.

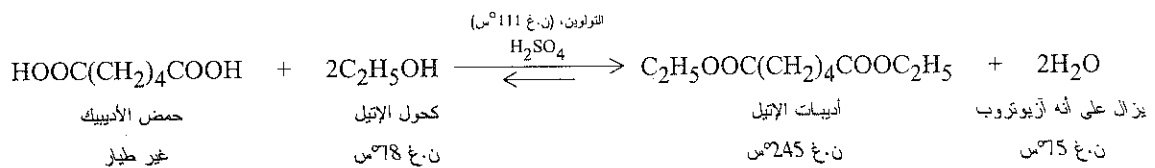
تعد هذه العكسية ضارة عند تحضير الإستر مباشرة من الحمض؛ وتعزى أفضلية طريقة كلوريد الحمض إلى حقيقة

أن كلا الخطوتين - تحضير كلوريد الحمض من الحمض وتحضير الإستر من كلوريد الحمض - تكونان جوهرياً غير عكوسيتين وتستمران حتى التمام.

وعلى أية حال تمتلك الأسترة المباشرة ميزة كونها اصطناعاً وحيد الخطوة؛ ويمكن، في أغلب الأحيان، جعله مفيداً بتطبيق معرفتنا عن التوازنات. فإذا كان أي من الحمض أو الكحول زهيد الثمن وفي متناول اليد بسهولة فإنه يمكن استخدام زيادة ضخمة منه لإزاحة التوازن نحو المنتجات ومن ثم زيادة مردود الإستر. فعلى سبيل المثال أنه لأمر ذو شأن استخدام ثمانية مولات من كحول الإثيل الزهيد الثمن لتحويل مول واحد من حمض γ -فيليل البوتيريك الثمين إلى إستر بشكل تام إلى حد بعيد:

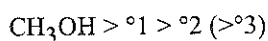


يزاح التوازن، في بعض الأحيان، بإزالة أحد المنتجات. والطريقة الرائعة لعمل ذلك توضح بتحضير أديبات الإثيل. يسخن حمض الاديبيك، الحمض الثنائي الكربوكسيل مع زيادة من كحول الإثيل والتولوين مع قليل من حمض الكبريت وباستعمال عمود التقطير. فالمكون الأخفض غلياناً (ن.غ 75 $^{\circ}$ س) في مزيج التفاعل هو آزوتروب من الماء وكحول الإثيل والتولوين (قارن الفقرة 9.6)؛ ونتيجة لذلك وحالما يتشكل الماء فإنه يزال بالتقطير على شكل آزوتروب. وبهذه الطريقة يستحصل الإستر بمردود 95 - 97%:



يكون هذا التوازن غير مفضل لدى استخدام الفينول (ArOH) عوضاً عن الكحول. تنتج الإسترات الفينولية (RCOOAr) بمردود عالٍ لدى إزالة الماء أثناء التفاعل.

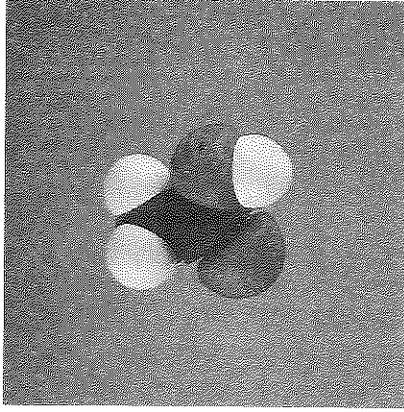
يبطئ وجود زمر كبيرة بالقرب من جهة التفاعل سواء في الكحول أو في الحمض تفاعل الأسترة (وكذلك عكسه، أي تفاعل الحلمهة).



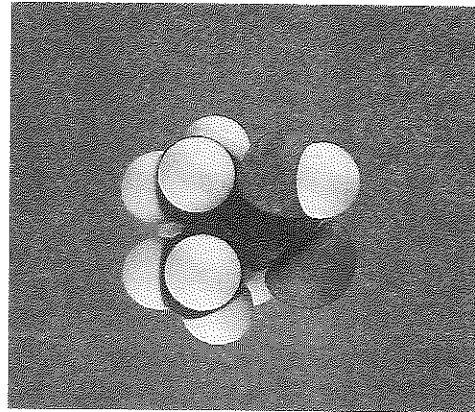
التفاعلية في الأسترة



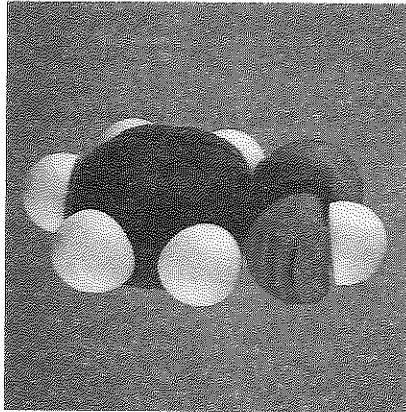
تظهر الإعاقة بشكل واضح بحيث تلزم طرائق خاصة لتحضير إسترات الكحول الثالثية أو إسترات الحموض مثل حمض 2،4،6-ثلاثي متيل البنزويك (حمض الميزيتويك) (انظر الشكل 5.19). تكون آلية الأسترة بالضرورة العكس الدقيق لآلية حلمهة الإسترات. وسوف نناقش كلتي الآليتين عندما ندرس كيمياء الإسترات (الفقرة 18.20) بعد أن نتعلم أكثر قليلاً عن الزمرة الكربونيلية.



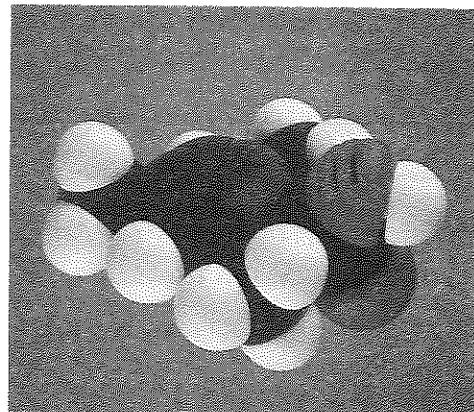
(أ)



(ب)



(ج)



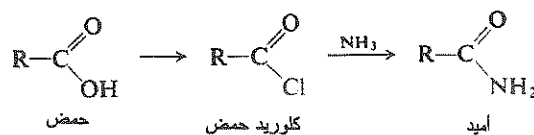
(د)

الشكل 5.19 : البنية الجزيئية والتفاعلية: العامل الفراغي في الأسترة. تزامم حول الزمرة الكربوكسيلية. قارن (أ) حمض الأسيتيك مع (ب) حمض ثلاثي متيل الأسيتيك و(ج) حمض البنزويك مع (د) حمض 2،4،6-ثلاثي متيل البنزويك.

مسألة 9.19 (أ) أي رابطة في الحمض الكربوكسيلي تنكسر C-OH أم CO-H عند تشكل كلوريد الحمض؟ (ب) عند ترك الميثانول الموسوم $CH_3^{18}OH$ يتفاعل مع حمض البنزويك العادي، وجد أن بنوات المثل المستحصلة تكون خصبة بـ ^{18}O ، على حين أن الماء المتشكل يحتوي على أكسجين عادي فقط. أي رابطة في الحمض الكربوكسيلي تنكسر في هذه الأسترة C-OH أم CO-H؟ وأي رابطة في الكحول؟

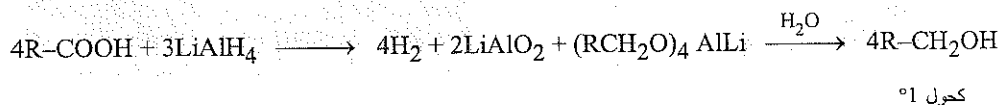
17.19 التحويل إلى أميدات Conversion into amides

الأميدات هي مركبات استبدلت فيها $-NH_2$ بـ $-OH$ الحمض الكربوكسيلي. وتحضر، على وجه العموم، بتفاعل الأمونيا مع كلوريدات الحموض.



18.19 إرجاع الحموض إلى كحولات Reduction of acids to alcohols

يكون تحول الكحولات إلى حموض (الفقرة 6.19) مهماً لأن الكحولات تكون، على وجه العموم، متاحة أكثر من الحموض. وليس هذا الأمر صحيحاً دوماً؛ فالحموض طويلة السلسلة المستقيمة التي تتوافر في الدهون تكون متاحة أكثر من الكحولات الموافقة وتصبح، هنا، العملية العكسية مهمة: وهي إرجاع الحموض إلى كحولات. ويعد هيدريد الليثيوم والالومنيوم، LiAlH_4 ، واحداً من الكواشف القليلة التي تستطيع إرجاع الحمض إلى كحول؛ ويكون المنتج الأولي الكوكسيد يحترق منه الكحول بالحلمة:



يستخدم LiAlH_4 ، بسبب المراديد الرائعة التي يعطيها، استخداماً واسعاً في المختبر لإرجاع ليس فقط الحموض بل لإرجاع العديد من أصناف المركبات الأخرى. وبما أنه مرتفع الثمن قليلاً فإنه يمكن أن يستخدم في الصناعة فقط لإرجاع كميات صغيرة من المواد الأولية المتاحة، كما في اصطناع بعض الأدوية المعينة والهرمونات. وكبديل عن الإرجاع المباشر، تحول الحموض، في أغلب الأحيان، إلى كحولات بعملية من خطوتين: أسترة ثم إرجاع الإستر. فالإسترات يمكن أن تزجج بعدد من الطرائق (الفقرة 22.20) المقبولة سواء في المختبر أم في الصناعة. لقد رأينا أننا (الفقرة 5.19) نمتلك، في الحموض الكربوكسيلية المستحصلة من الدهون، وحدات طويلة السلسلة المستقيمة متاحة من أجل الاستخدام في الاصطناع العضوي، ويعد إرجاع هذه الحموض إلى كحولات (إما مباشرة أو كإسترات) خطوة جوهرية في الاستفادة من هذه المواد الأولية، حيث نستطيع أن نحضر، من الكحولات، كما نعلم، مجموعة من المركبات الأخرى (الفقرة 17.18). وبما أن الحموض ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون تكون متاحة فقط، فإنه يمكن، طبعاً، زيادة طول السلسلة ومن ثم تحضير مركبات ذات عدد فردي من الكربون، (كمصدر بديل للكحولات الأولية الطويلة المستقيمة انظر الفقرة 6.31).

مسألة 10.19 أوجز اصطناع المركبات التالية من حمض اللوريك ($m\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ ، حمض دوديكانويك):

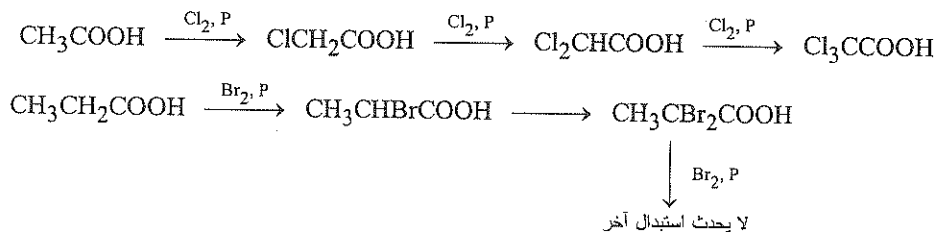
- | | |
|---|------------------------------|
| (أ) 1-برومو الدوديكان | (ز) نظامي ديسيل متيل الكيتون |
| (ب) حمض ثلاثي الديكانويك (حمض C_{13}) | (ح) 2-الدوديكانول |
| (ج) 1-تتراديكانول | (ط) حمض انديكانويك |
| (د) 1-الدوديكان | (ي) 2-رباعي الديكانول |
| (هـ) الدوديكان | (ك) 2-متيل-2-رباعي الديكانول |
| (و) 1-الدوديكانين | |

19.19 هلجنة الحموض الأليفاتية. الحموض المستبدلة

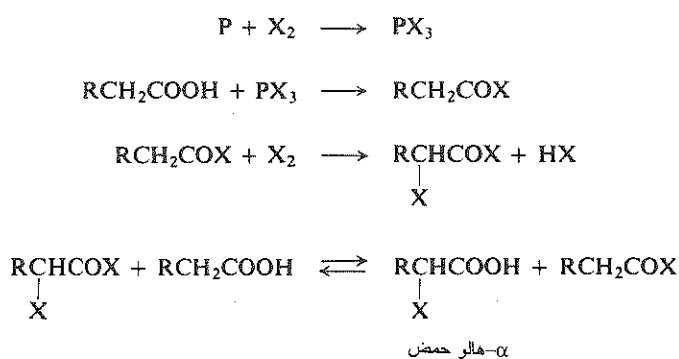
Halogenation of aliphatic acids. substituted acids

تفاعل الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية، بوجود كمية صغيرة من الفسفور، بلطف مع الكلور أو البروم وتعطي مركباً استبدل فيه هالوجين بهيدروجين α - . يدعى هذا التفاعل بتفاعل هيلي - فولهارد - زيلينسكي. ويعد ذا أهمية لأنه

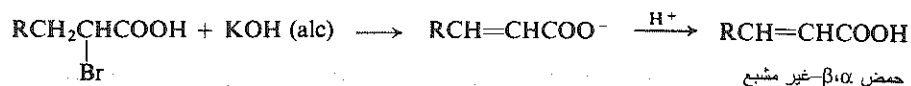
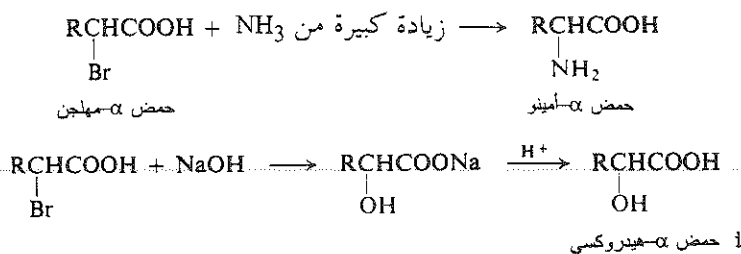
انتقائي الناحية - هالجنة α - فقط - وسهل الحدوث.



تكون الوظيفة الجوهرية للفسفور تحويل قليل من الحمض إلى هاليد الحمض. وبهذه الصيغة يخضع كل جزيء من جزيئات الحمض، إن عاجلاً أو آجلاً، إلى هالجنة α . (سوف نعمل في المسألة 10.21، انتقائية الناحية regioselectivity للهالجنة وستفترض سبباً لكون هاليد الحمض وليس الحمض نفسه هو الذي يخضع لهذا التفاعل).

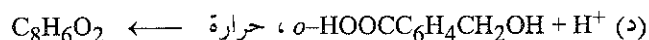
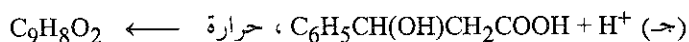


يخضع الهالوجين في هذه الحموض المهالجنة إلى إزاحة نوكلوفيلية وحذف أكثر مما يفعل ذلك في هاليدات الألكيل البسيطة (الفقرتان 7.5 و 13.8). لذلك تعد الهالجنة الخطوة الأولى في تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى العديد من الحموض الكربوكسيلية المستبدلة المهمة.



وتستطيع هذه المتبادلات الجديدة أن تقوم بدورها بتفاعلاتها المميزة لها.

مسألة 11.19 تتبأ بالمنتج في كل من التفاعلات التالية:

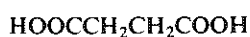


20.19 الحموض الثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acids

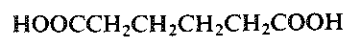
إذا كان المبادل زمرة كربوكسيلية ثانية، كان الحمض ثنائي الكربوكسيل. فعلى سبيل المثال:



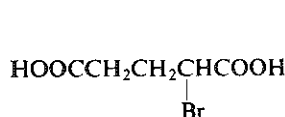
حمض المالونيك
حمض البروبان ديويك



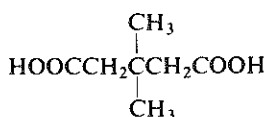
حمض السوكسينيك
حمض البوتان ديويك



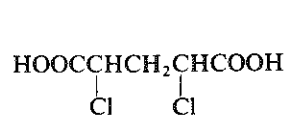
حمض الأديبيك
حمض الهكسان ديويك



حمض α -برومو الغلوتاريك
حمض 2-برومو البننتان ديويك



حمض β, β -ثنائي ميثيل الغلوتاريك
حمض 3,3-ثنائي ميثيل البننتان ديويك



حمض α, α -ثنائي كلورو الغلوتاريك
حمض 4,2-ثنائي كلورو البننتان ديويك

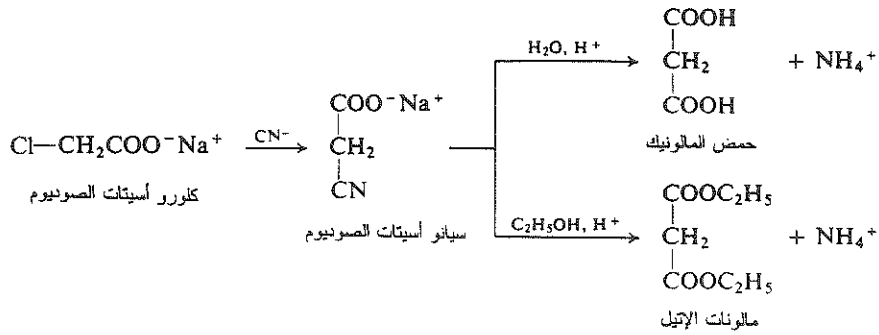
الجدول 4.19 : الحموض ثنائية الكربوكسيل

الاسم	الصيغة	ن.ا	الذوبانية	عند 20°س	
				K_1	K_2
الأوكساليك	HOOC-COOH	189	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 5400$	$5^{-10} \times 5.2$
المالونيك	HOOCCH ₂ COOH	136	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 140$	$5^{-10} \times 0.2$
السوكسينيك	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	185	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 6.4$	$5^{-10} \times 0.23$
الغلوتاريك	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	98	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 4.5$	$5^{-10} \times 0.38$
الأديبيك	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	151	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 3.7$	$5^{-10} \times 0.39$
الماليك	cis-HOOCCH=CHCOOH	130.5	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 1000$	$5^{-10} \times 0.055$
الفوماريك	trans-HOOCCH=CHCOOH	302	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 96$	$5^{-10} \times 4.1$
الفتاليك	1,2-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	231	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 110$	$5^{-10} \times 0.4$
إيزو الفتاليك	1,3-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	348.5	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 24$	$5^{-10} \times 2.5$
التيرفتاليك	1,4-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	300 يتصعد	غ/100 غ H ₂ O	$5^{-10} \times 29$	$5^{-10} \times 3.5$

وقد تعرضنا سابقاً لحموض البنزين ثنائية الكربوكسيل، التي هي حموض الفتاليك (الفقرة 11.16).

تحضر معظم الحموض ثنائية الكربوكسيل باعتماد الطرائق المستخدمة في تحضير الحموض الأحادية الكربوكسيل. فحللمهة النتريل تعطي حمضاً أحادي الكربوكسيل وكذلك تعطي حللمهة ثنائي نتريل أو حمض سيانو كربوكسيليك حمضاً ثنائي الكربوكسيل؛ كما تعطي أكسدة ميثيل بنزين حمض البنزويك وتعطي أكسدة ثنائي ميثيل البنزين حمض

الفتاليك. فعلى سبيل المثال:



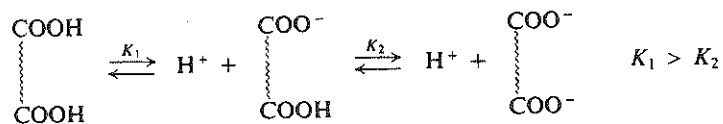
مسألة 12.19 لماذا يحول حمض كلورو الأسيتيك إلى ملحه قبل معالجته بالسيانيد في التحضير المسطر أعلاه؟
 مسألة 13.19 أوجز اصطناع: (أ) حمض البنتان ديويك من 1،3-البروبان ديول (المتاح من تخمير الغليسول؛
 (ب) حمض النونان ديويك من حمض مقرون-9-الأوكتا ديكنويك (حمض الأوليك المستحصل من الدهون)؛
 (ج) حمض السوكسينيك من 1،4-البوتان ديول (المتاح من الأسيتيلين والفورم ألدهيد).

تبدي الحموض الثنائية الكربوكسيل، على وجه العموم، السلوك الكيميائي نفسه الذي تبديه الحموض الأحادية الكربوكسيل. فمن الممكن تحضير مركبات فيها واحدة فقط من زمرتي الكربوكسيل تكون قد تحولت إلى مشتق؛ وكذلك يمكن تحضير مركبات تكون فيها زمرتا الكربوكسيل قد تحولتا إلى مشتقين مختلفين.

مسألة 14.19 تباً بمنتجات التفاعلات التالية:

(أ) حمض الأديبيك (146 غ) + إيتانول 95% (146 غ) + بنزين + حمض الكبريت المركز، 100°س
 (ب) حمض الأديبيك (146 غ) + إيتانول 95% (50 غ) + بنزين + حمض الكبريت المركز، 100°س
 (ج) حمض السوكسينيك + LiAlH_4
 (د) حمض البنتان ديويك + 1 مول Br_2 ، P
 (هـ) حمض التيرفتاليك + زيادة من SOCl_2
 (و) حمض المالمثيك (حمض مقرون-البوتان ديويك) + Br_2/CCl_4

مثل الحموض الأخرى المحتوية على أكثر من هيدروجين واحد قابل للتأين (H_2SO_4 و H_2CO_3 و H_3PO_4 الخ) يحدث تأين الزمرة الكربوكسيلية الثانية بسهولة أقل من تأين الأولى (قارن قيم K_1 مع قيم K_2 في الجدول 4.19). وتكون طاقة فصل أيون هيدروجين موجب من أيون مزدوج الشحنة أكبر من طاقة فصله من أيون أحادي الشحنة.

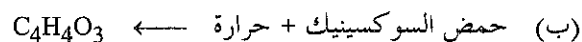
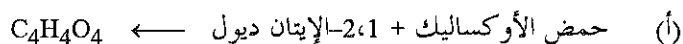


مسألة 15.19 قارن حموضة (التأين الأول) حمض الأوكساليك مع حموضة حمض الفورميك؛ وحموضة حمض المألونيك مع حموضة حمض الأسيتيك. كيف تعلق هذه الفروق؟

مسألة 16.19 رتب حموض الأوكساليك والمألونيك والسوكسينيك والغلوتاريك حسب حموضتها (التأين الأول). كيف تعلق هذا الترتيب؟

تؤدي بعض تفاعلات الحموض الثنائية الكربوكسيل إلى نتائج غير عادية، ببساطة، بسبب وجود زمرتي كربوكسيل في كل جزيء (الفقرة 7.31)، على الرغم من أن التفاعلات الأخرى تكون بشكل جوهري نفس التفاعلات التي يخضع لها أي حمض كربوكسيلي. إضافة لذلك تخضع بعض الحموض الكربوكسيلية إلى تفاعلات خاصة معينة لا تكون ممكنة إلا بسبب كون زمرتي الكربوكسيل متوضعتين بطريقة خاصة بالنسبة لبعضهما (الفقرة 4.25).

مسألة 17.19 أعط بنية مستحبة لمنتج كل تفاعل من التفاعلات التالية:



21.19 تحليل الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التعديل

Analysis of carboxylic acids. Neutralization equivalent

تميز الحموض الكربوكسيلية من حموضتها، فهي تذوب في هيدروكسيد الصوديوم المائي. ويحرر التفاعل مع البيكربونات فقاعات من ثنائي أكسيد الكربون (انظر الفقرة 4.19).

(تكون الفينولات، الفقرة 9.24، أكثر حموضة من الماء ولكنها أقل حموضة بشكل ملحوظ من الحموض الكربوكسيلية؛ فهي تذوب في هيدروكسيد الصوديوم المائي لكنها لا تذوب في بيكربونات الصوديوم المائية. وتكون حموض السلفونيك أكثر حموضة حتى من الحموض الكربوكسيلية، لكنها تحتوي على الكبريت الذي يمكن كشفه بالتحليل العنصري).

حاليا يميز مجهول على أنه حمض كربوكسيلي فإنه يحدد كحمض خاص اعتماداً على الأسس العادية لخواصه الفيزيائية والخواص الفيزيائية لمشتقاته التي هي على وجه العموم الأميدات (الفقرتان 11.20 و 7.23) والإسترات (الفقرة 15.20).

مسألة 18.19 وسع الجدول الذي نظمته في المسألة 18.18، ليشمل الحموض الكربوكسيلية.

يعد مكافئ التعديل: وهو الوزن المكافئ من الحمض كما هو محدد بالمعايرة كأساس عياري، مفيداً بشكل خاص في كل من تعيين الحموض المدروسة سابقاً وفي برهنة بنى الحموض الجديدة. تذاب عينة موزونة من الحمض في الماء أو في الكحول المائي ويقاس حجم الأساس العياري اللازم لتعديل المحلول. فعلى سبيل المثال، تحتاج عينة 0.224 غ من حمض مجهول (ن. 139 - 140°س) إلى 13.6 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.104 مول لتعديل (نقطة نهاية الفينول فتالين). وبما أن كل 1000 مل تحتوي 0.104 مكافئ، وبما أن عدد مكافئات الأساس اللازمة

يساوي عدد مكافئات الحمض الموجودة يكون:

$$0.104 \times \frac{13.6}{1000} \text{ مكافئ حمض} = 0.224 \text{ غ}$$

ويكون:

$$158 = \frac{1}{0.104} \times \frac{1000}{13.6} \times 0.224 \text{ غ مكافئ واحد من الحمض}$$

مسألة 19.19 أي من المركبين التاليين يمكن أن يكون الحمض المذكور فيما يلي: (أ) حمض أورثوكلورو بنزويك (ن. ا. 141°س) أو (ب) حمض 2،6-ثنائي كلورو البنزويك (ن. ا. 139°س)؟

مسألة 20.19 نحتاج عينة 0.187 غ من حمض (ن. غ. 203 - 205°س) إلى 18.7 مل من NaOH 0.0972 مول من أجل التعديل. (أ) ما هو مكافئ التعديل؟ (ب) أي من الحموض التالية يمكن أن يكون الحمض المذكور: حمض نظامي الكابروييك (ن. غ. 205°س) أو حمض ميتوكسي الأسيتيك (ن. غ. 203°س) أو حمض إيتوكسي الأسيتيك (ن. غ. 206°س)؟

مسألة 21.19 (أ) ما هو عدد مكافئات الأساس التي تتعدل بمول واحد من حمض الفثاليك؟ ما هو مكافئ التعديل لحمض الفثاليك؟ (ب) ما هي العلاقة بين مكافئ التعديل وعدد الهيدروجينات الحمضية في جزيء من الحمض؟ (ج) ما هو مكافئ التعديل لحمض 1،3،5-ثلاثي كربوكسيليك البنزين؟ ولحمض الميليتيك، $C_6H_4(COOH)_6$ ؟

تميز الأملاح المعدنية للحمض الكربوكسيليك من الحقائق التالية: (أ) تترك ثمالة عندما تسخن بقوة (تجربة الاحتراق)؛ (ب) تتفكك في درجات عالية جداً من الحرارة بدلاً من انصهارها؛ وتتحول إلى حمض كربوكسيليك عندما تعالج بحمض معدني ممدد.

مسألة 22.19 كانت الثمالة المتبقية عند حرق ملح الصوديوم لحمض كربوكسيليك بيضاء وذوابة في الماء وتحولت عباد الشمس الرطب إلى الأزرق، وتفاعلت مع حمض الهيدروكلوريك الممدد مع تشكل فقاعات. ما هو التركيب الكيميائي المحتمل لهذا الملح؟

22.19 التحليل الطيفي للحموض الكربوكسيلية تحت الأحمر

Spectroscopic analysis of carboxylic acids

تتألف الزمرة الكربوكسيلية من زمرة كربونيلية (C=O) وزمرة هيدروكسيلية (OH-)، ويعكس الطيف تحت الأحمر للحموض الكربوكسيلية كلا هاتين الوحدتين البنويتين.

فمن أجل الحموض المرتبطة بروابط هيدروجينية (الديميرية) يعطي امتطاط O-H عصابة قوية وعريضة في المجال

2500 - 3000 سم⁻¹ (انظر الشكل 6.19).

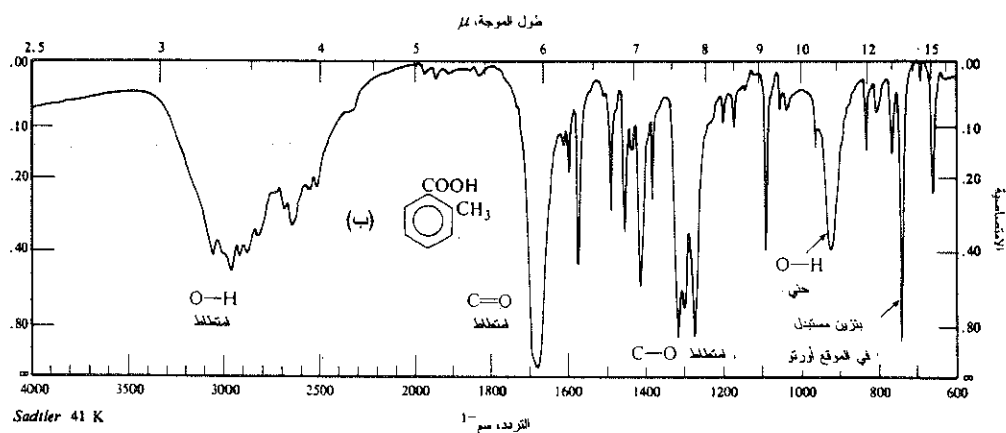
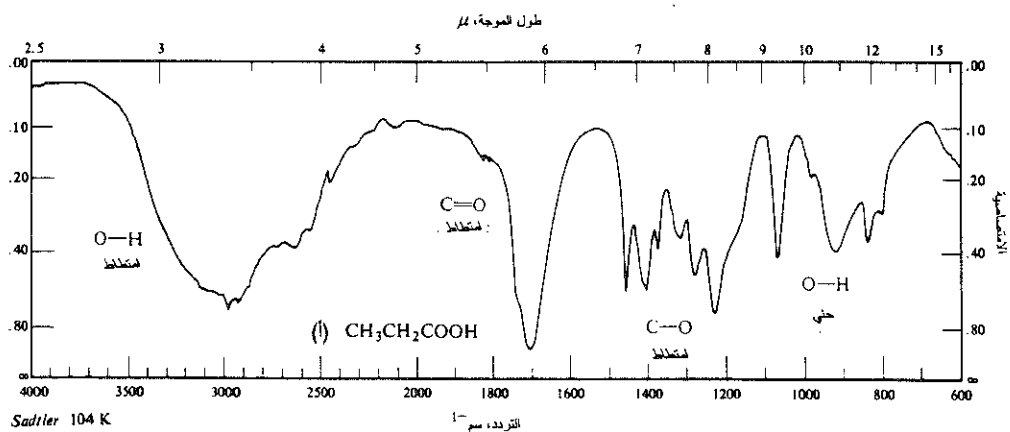
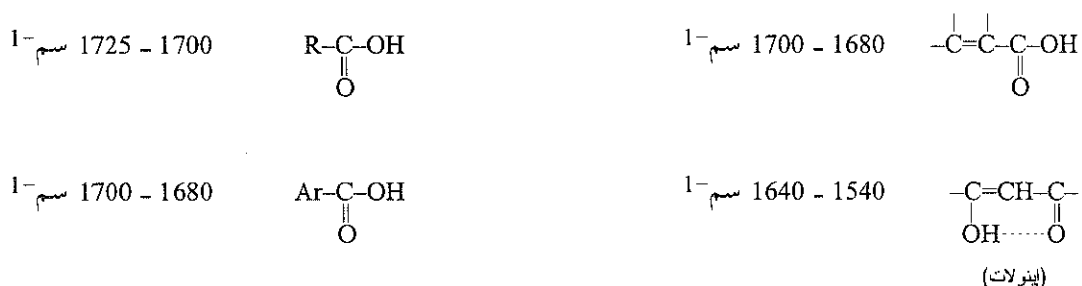
امتطاط O-H، قوي وعريض

COOH- والإينولات 2500 - 3000 سم⁻¹

ROH و ArOH 3200 - 3600 سم⁻¹

نصادف ثانية في حالة الحموض امتصاصاً يعزى إلى امتطاط الزمرة الكربونيلية. وكما رأينا في الألكهيدات والكتيونات (الفقرة 23.18) تظهر هذه العصابة القوية في مجال خال، على وجه العموم، من امتصاص قوي آخر وتعطي بتواترها الدقيق معلومات أكثر عن البنية. فمن أجل الحموض المرتبطة بروابط هيدروجينية تظهر عصابة $C=O$ قرب 1700 سم^{-1} .

امتطاط $C=O$ ، قري



الشكل 6.19 : طيف تحت الأحمر لـ (أ) حمض البروبيونيك و (ب) حمض أورثو التولويك

تظهر الحموض أيضاً عصابة امتصاص C-O قرب 1250 سم⁻¹ (قارن مع الكحولات، الفقرة 6.17 والإثيرات، الفقرة 7.17). وعصائب توافق حني O-H قرب 1400 سم⁻¹ و 920 سم⁻¹ (عريضة).

كذلك تظهر الإينولات امتصاصي O-H و C=O كليهما؛ ويمكن تمييز هذه الامتصاصات بالتواتر الخاص لعصابة C=O. وتظهر الألدهيدات والكتيونات والإسترات امتصاصاً كربونيلياً لكن عصابة الـ O-H تكون مفقودة. (انظر الجدول 3.20 لمقارنة مركبات أكسجينية معينة).

NMR إن السمة البارزة لطيف NMR للحمض الكربوكسيلي هي امتصاص بروتون COOH- بعيداً في الحقل المنخفض (10.5 - 12.8). (قارن هذا الامتصاص مع امتصاص البروتون الحمضي للفينولات، ArOH، في الفقرة 17.24).

CMR نرى في طيف CMR للحمض الكربوكسيلي الامتصاص البعيد في الحقل المنخفض لكربون الكربونيل، وهذا هو المجال العام نفسه للمشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية لكنه أعلى قليلاً من امتصاص الألدهيدات والكتيونات.

مسائل

1. أعط الأسماء الشائعة وأسماء الـ IUPAC للحموض الكربوكسيلية المشبعة المستقيمة السلسلة المحتوية على الأعداد التالية من ذرات الكربون: 1، 2، 3، 4، 5، 6، 8، 10، 12، 16، 18.

2. أعط الصيغة البنوية واسم آخر، كلما أمكن لكل مما يلي:

(أ)	حمض إيزو الفاليريك	(ي)	حمض إيزو الفتاليك
(ب)	حمض ثلاثي متيل الأسيتيك	(ك)	حمض التيرفتاليك
(ج)	حمض α , β -ثنائي متيل الكابروييك	(ل)	حمض بارا هيدروكسي البنزويك
(د)	حمض 2-متيل-4-إتيل الأوكتانويك	(م)	α -متيل بوتيرات البوتاسيوم
(هـ)	حمض فنييل الأسيتيك	(ن)	2-كلوروبروبانوات المغنزيوم
(و)	حمض فنييل البوتيريك	(س)	حمض الماليك
(ز)	حمض الأديبيك	(ع)	حمض α , α' -ثنائي برومو السوكسينيك
(ح)	حمض بارا التولويك	(ف)	إيزو البوتيروتريل
(ط)	حمض الفتاليك	(ص)	2،4-ثنائي نترو البنزوتريل

3. اكتب معادلات تبين كيف أن كلاً من المركبات التالية يمكن أن يحول إلى حمض البنزويك.

(أ)	التولوين	(د)	كحول البنزيل
(ب)	برومو البنزين	(هـ)	بنزو ثلاثي الكلوريد
(ج)	البنزوتريل	(و)	الأسيتوفينون (إرشاد: انظر الفقرة 21.18)

4. اكتب معادلات تبين كيف أن كلاً من المركبات التالية يمكن أن يحول إلى حمض نظامي البوتيريك:

(أ)	كحول نظامي البوتيل	(ج)	كحول نظامي البروبيل (طريقة ثانية)
(ب)	كحول نظامي البروبيل	(د)	متيل نظامي بروبييل الكيتون

أي طريقة من الطرائق السابقة يمكن استخدامها لتحضير حمض ثلاثي متيل الأسيتيك؟

5. اكتب معادلات تبين كيف أن رباعي هيدرو الفوران يمكن أن يحول إلى:

(أ) حمض السوكسينيك (ب) حمض الغلوتاريك (ج) حمض الأديبيك

6. اكتب معادلات تبين تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) حمض البنزويك مع:

PCl ₃	(ي)	KOH	(أ)
SOCl ₂	(ك)	Al	(ب)
Br ₂ / Fe	(ل)	CaO	(ج)
Br ₂ + P	(م)	Na ₂ CO ₃	(د)
HNO ₃ / H ₂ SO ₄	(ن)	NH ₃ (مائي)	(هـ)
حمض الكبريت المدخن	(س)	Ni، H ₂ ، 20°س، 1 جو	(و)
AlCl ₃ ، CH ₃ Cl	(ع)	LiAlH ₄	(ز)
كحول نظامي البروبيل، H ⁺	(ف)	KMnO ₄ الساخن	(ح)
		PCl ₅	(ط)

7. أجب عن المسألة 6 من أجل حمض نظامي الفاليريك.

8. اكتب معادلات تبين كيف أن حمض إيزو البوتيريك يمكن أن يحول إلى كل مما يلي، باستخدام أي

كواشف لازمة:

إيزوبوتيرات المغنيزيوم	(د)	إيزوبوتيرات الإثيل	(أ)
كحول الإيزوبوتيل	(هـ)	كلوريد إيزو البوتيريك	(ب)
		الإيزوبوتير أميد	(ج)

9. اكتب معادلات تبين فيها جميع خطوات تحويل حمض البنزويك إلى:

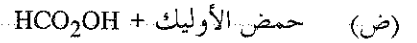
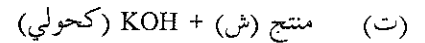
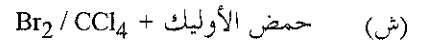
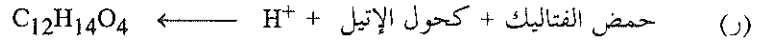
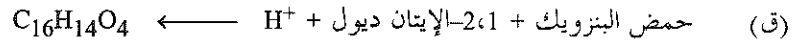
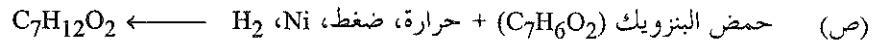
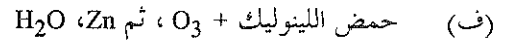
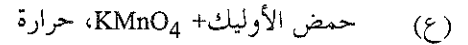
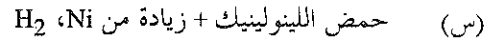
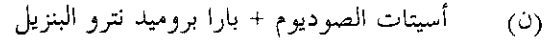
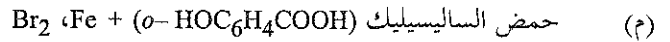
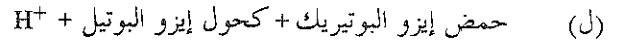
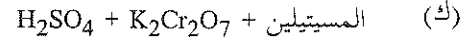
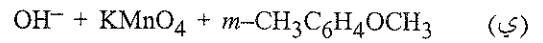
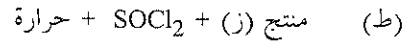
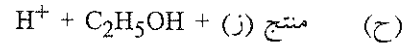
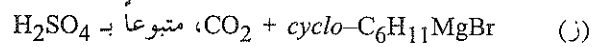
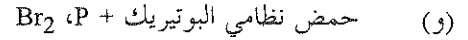
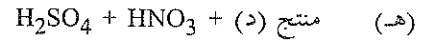
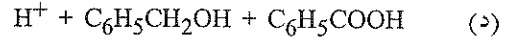
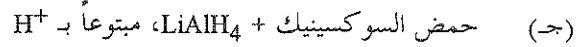
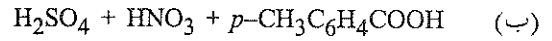
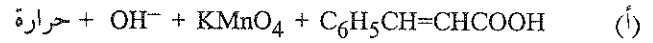
بنزوات بارا التوليل	(هـ)	بنزوات الصوديوم	(أ)
بنزوات ميتا برومو الفينيل	(و)	كلوريد البنزويل	(ب)
كحول البنزيل	(ز)	البنزاميد	(ج)
		بنزوات نظامي البروبيل	(د)

10. اكتب معادلات تبين كيف أن حمض فنييل الأسيتيك يمكن أن يحول إلى كل مما يلي باستخدام أي كواشف

لازمة:

كحول β-فنييل الإثيل	(ز)	فنييل أسيتات الصوديوم	(أ)
حمض α-بروموفنييل الأسيتيك	(ح)	فنييل أسيتات الإثيل	(ب)
حمض α-أمينو فنييل الأسيتيك	(ط)	كلوريد فنييل الأسيتيل	(ج)
حمض α-هيدروكسي فنييل الأسيتيك	(ي)	فنييل الأسيتاميد	(د)
حمض فنييل المالنونيك	(ك)	حمض بارا بروموفنييل الأسيتيك	(هـ)
C ₆ H ₅ CH(COOH) ₂		حمض بارا ترووفنييل الأسيتيك	(و)

11. أكمل ما يلي معطياً بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسية:



12. أوجز الاصطناع المخبري الممكن للمركبات الموسومة التالية مستخدماً $Ba^{14}CO_3$ أو $^{14}CH_3OH$

مصدراً لـ ^{14}C .



13. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من التولوين وأي كواشف أليفاتية

أو لاعضوية لازمة.



- (هـ) حمض بارا كلورو البنزويك
(و) حمض بارا بروموفينيل الأسيتيك

14. أوجز الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين والتولوين والكحولات ذات الأربع ذرات كربون أو أقل، مستخدماً أي كواشف لاعضوية لازمة.

- (أ) إيثيل بوتيرات- α -المتيل (ز) بارا التولواميد
(ب) كلوريد 3،5-ثنائي نترو البنزويل (ح) بنزوات نظامي الهكسيل
(ج) حمض α -أمينو بارا بروموفينيل الأسيتيك (ط) حمض 3-برومو-4-متيل البنزويك
(د) حمض α -هيدروكسي البروبيونيك (ي) حمض α -متيل فينيل الأسيتيك
(هـ) $p\text{-HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (ك) حمض 2-برومو-4-نترو البنزويك
(و) حمض 2-البننتويك حمض 1،2،4-بنزين ثلاثي الكربوكسيليك

15. من دون الرجوع إلى الجداول، رتب المركبات في كل مجموعة حسب حموضتها:

- (أ) حمض البوتانويك، حمض 2-برومو البوتانويك، حمض 3-برومو البوتانويك، حمض 4-برومو البوتانويك.
(ب) حمض البنزويك، حمض بارا كلورو البنزويك، حمض 2،4-ثنائي كلورو البنزويك، حمض 2،4،6-ثلاثي كلورو البنزويك.

(ج) حمض البنزويك، حمض بارا نترو البنزويك، حمض بارا التوليك.

- (د) حمض α -كلوروفينيل الأسيتيك، حمض بارا كلوروفينيل الأسيتيك، حمض فينيل الأسيتيك، حمض α -فينيل البروبيونيك.

(هـ) حمض بارا نترو البنزويك، حمض بارا نتروفينيل الأسيتيك، حمض β -بارا نتروفينيل البروبيونيك.

(و) حمض الأسيتيك، الأسيتيلين، الأمونيا، الإيتان، الإيتانول، حمض الكبريت، الماء.

(ز) حمض الأسيتيك، حمض المالونيك، حمض السوكسينيك.

16. رتب الأملاح أحادية الصوديوم للحموض في المسألة 15 (و) حسب أساسيتها.

17. يمكن فصل المركبين الصليبين غير الذوايين في الماء، حمض البنزويك وحمض أورثو كلورو البنزويك بالمعالجة بمحلول مائي من فورمات الصوديوم. ما هو التفاعل الحادث؟ (إرشاد: انظر إلى قيم K_a في الجدول 3.19).

18. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها في التفاعل المشار إليه:

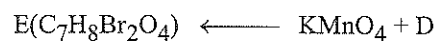
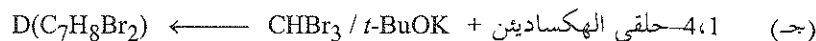
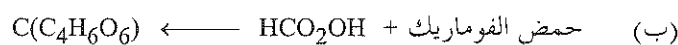
(أ) الأسترة بحمض البنزويك: كحول ثانوي البوتيل، الميثانول، كحول ثالثي البنثيل، كحول نظامي البروبيل.

(ب) الأسترة بكحول الإثيل: حمض البنزويك، حمض 2،6-ثنائي متيل البنزويك، حمض أورثو التوليك.

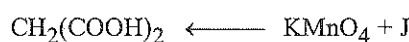
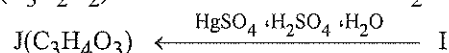
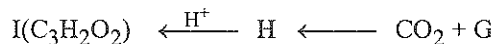
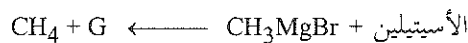
(ج) الأسترة بالميتانول: حمض الأسيتيك، حمض الفورميك، حمض إيزو البوتيريك، حمض البروبيونيك، حمض ثلاثي متيل الأسيتيك.

19. أعط الصيغ الكيميائية الفراغية للمركبات A - F:

(أ) حمض β -برومو البوتيريك الراسيمي + مولاً واحد Br_2 ، P \leftarrow B + A



20. أعط بني المركبات G - J:



21. اشرح الاختبارات الكيميائية البسيطة (غير تغير لون الكاشف) التي تفيد في التمييز بين:

(أ) حمض البروبيونيك وكحول نظامي البنثيل.

(ب) حمض إيزو الفاليريك ونظامي الأوكتان.

(ج) نظامي بوتيرات الإثيل وحمض إيزو البوتيريك.

(د) كلوريد البروبيونيل وحمض البروبيونيك.

(هـ) حمض بارا أمينو البنزويك والبنزأميد.

(و) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ و $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$.

اذكر بدقة ماذا تفعل وماذا ترى.

22. اذكر كيف تفصل المزائج التالية بوسائل كيميائية مسترجعاً كل مكون بشكل نقي معقول:

(أ) حمض الكابرويك وكابروات الإثيل.

(ب) إيثر ثنائي نظامي البوتيل وحمض البوتيريك.

(ج) حمض إيزو البوتيريك و 1-الهكسانول.

(د) بنزوات الصوديوم وثلاثي فينيل الميثانول.

اذكر بدقة ماذا تفعل وماذا ترى.

23. مركب مجهول يعتقد أنه واحد من المركبات التالية. اشرح كيفية ايجاد أن يكون فعلاً أحد تلك الاحتمالات،

استخدم اختبارات كيميائية بسيطة عندما يكون ذلك ممكناً؛ واستخدم طرائق كيميائية أكثر تطوراً مثل الهدرجة الكمية أو التشطر أو مكافئ التعديل، الخ. عندما يكون ذلك ضرورياً. استخدم أي جداول ثوابت فيزيائية لازمة.

(أ) حمض الأكريليك ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ، ن. غ 142°س) وحمض البروبيونيك (ن. غ 141°س)

(ب) حمض الماندليك ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$ ، ن. غ 120°س) وحمض البنزويك (ن. غ 122°س)

(ج) حمض أورثو كلورو البنزويك (ن. غ 141°س) وحمض ميزو الطرطريك (ن. غ 140°س) وحمض ميتا نثرو البنزويك

(ن. غ 141°س) وحمض السوبيريك ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ ، ن. غ 144°س)

(د) حمض كلورو الأستيك (ن. غ 189°س) وحمض α -كلورو البروبيونيك (ن. غ 186°س) وحمض ثنائي كلورو

الأسيتيك (ن. غ 194°س) وحمض نظامي الفاليريك (ن. غ 187°س)

(هـ) حمض 3-نترو الفتاليك (ن. ا 220°س) وحمض 2،4،6-ثلاثي نترو البنزويك (ن. ا 220°س)

(و) حمض بارا كلورو البنزويك (ن. ا 242°س) وحمض بارا نترو البنزويك (ن. ا 242°س) وحمض أورثو نترو السيناميك (ن. ا 240°س).

(ز) المركبات التالية، التي تغلي جميعها ضمن درجات قريبة من بعضها بعضاً:

أورثو كلورو الأنيسول إيزو الديورين

β-كلورو الستيرين اللينالول (انظر المسألة 30 من مسائل نهاية الفصل 17).

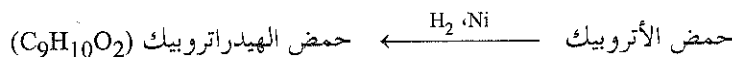
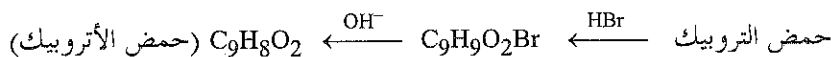
بارا كرزيل إيتيل الإيتر حمض 4-ميتيل البنتانويك

مقرون الديكالكين (انظر المسألة 6 من مسائل نهاية

الفصل 13).

4،2-ثنائي كلورو التولوين أورثو التوليدين ($o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$)

24. يعطي حمض التروبيك (المستحصل من الالكالويد أتروبين، الذي وجد في النبات المميت المسمى عنب الثعلب أو حشيشة ست الحسن أتروبا بيلادونا)، $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ ، اختباراً إيجابياً مع $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ويتأكسد بمحلول KMnO_4 الساخن إلى حمض البنزويك. يتحول حمض التروبيك إلى حمض الهيدراتروبيك وفق السياق التالي:



(أ) ما هي البنية أو البنى الممكنة، عند هذه النقطة، لحمض الهيدراتروبيك؟ لحمض التروبيك؟

(ب) عندما يعالج كلوريد α-فنييل الإيتيل بالمغنزيوم في الإيتر ويصب المحلول الناتج فوق الجليد الجاف ثم يحمض المزيج يحصل على حمض يمتلك أميده نقطة الانصهار نفسها التي تعود إلى أميد حمض الهيدراتروبيك. ولا يظهر تعيين نقطة انصهار مختلطة انخفاضاً. والآن ما هي بنية حمض الهيدراتروبيك؟ وما هي بنية حمض التروبيك؟

25. اذكر البنية أو البنى التي تتوافق مع المجموعات التالية من معطيات NMR البروتوني:

$\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$	(د)	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$	(أ)
3H, 1.08 δ, ثلاثية	أ	3H, 1.73 δ, ثنائية	أ
2H, 2.07 δ, خماسية	ب	1H, 4.47 δ, رباعية	ب
1H, 4.23 δ, ثلاثية	ج	1 H, 11.22 δ, أحادية	ج
1H, 10.97 δ, أحادية	د	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$	(ب)
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$	(هـ)	3H, 3.81 δ, أحادية	أ
3H, 1.27 δ, ثلاثية	أ	2H, 4.08 δ, أحادية	ب
2H, 3.66 δ, رباعية	ب	$\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$	(ج)
2H, 4.13 δ, أحادية	ج	3H, 1.30 δ, ثلاثية	أ
1H, 10.958 δ, أحادية	د	2H, 3.77 δ, أحادية	ب
		2H, 4.23 δ, رباعية	ج

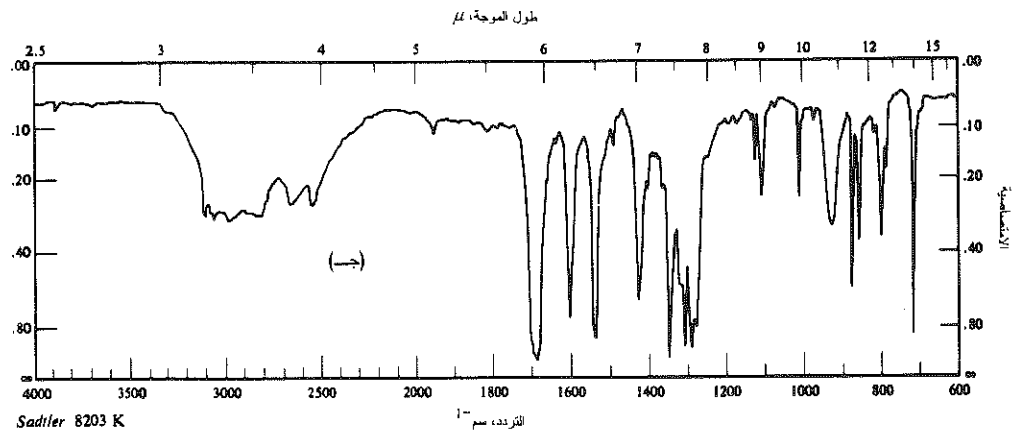
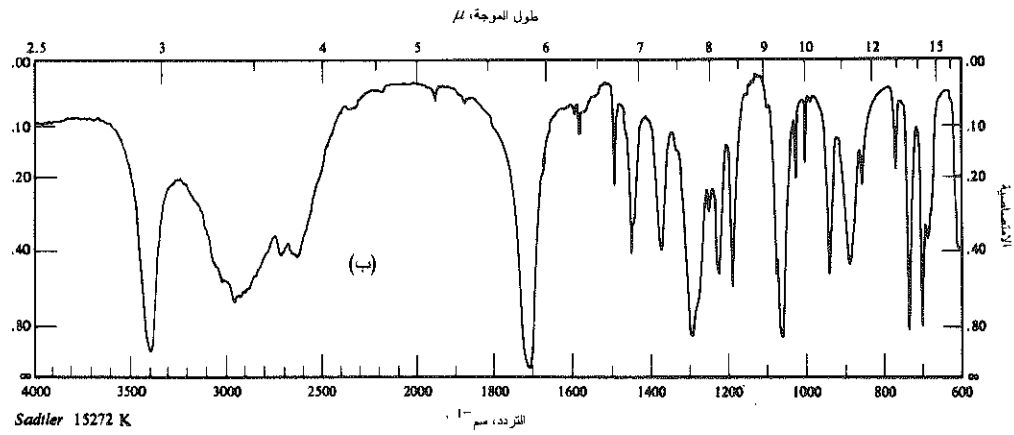
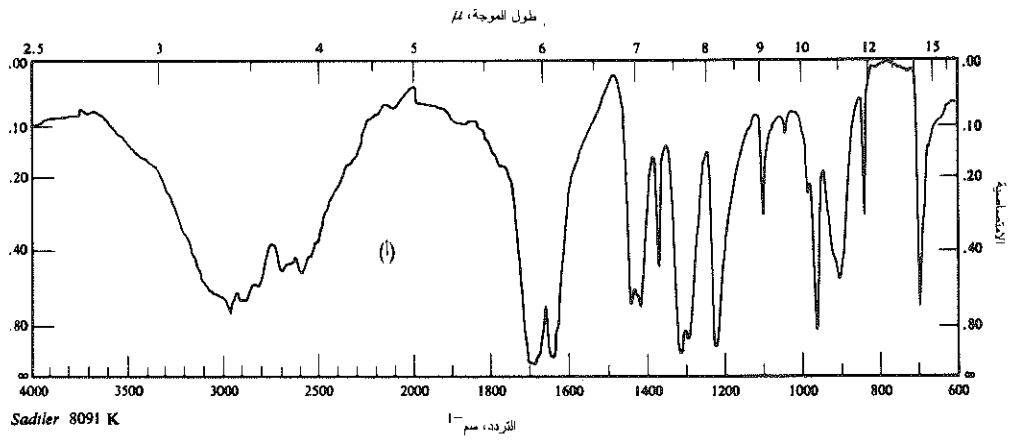
26. قارن حمض البنزويك مع بنزوات الصوديوم بالنسبة لـ:

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| (أ) التطايرية | (هـ) درجة تأين الصلب |
| (ب) نقطة الانصهار | (و) درجة التأين في الماء |
| (ج) الذوبانية في الماء | (ز) الحموضة الأساسية |
| (د) الذوبانية في الإيتر | |

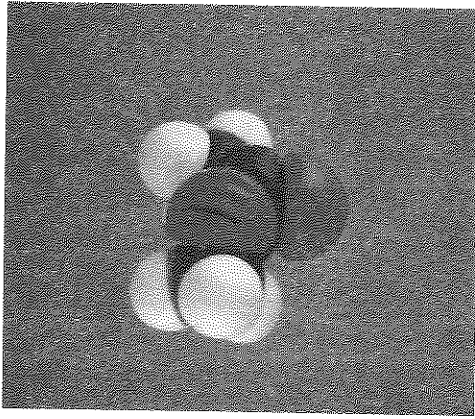
هل تعتمد هذه المقارنة، على وجه العموم، للحموض وأملاحها؟

27. أي من المركبات التالية (إذا كان ثمة أي منها) يمكن أن يؤدي إلى أطياف تحت الأحمر المبينة في الشكل 7.19؟

- | | |
|---|---|
| حمض نظامي البوتيريك | حمض بارا نترو البنزويك |
| حمض الكروتونيك ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$) | حمض الماندليك ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$) |
| حمض الماليك ($\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$) | كحول بارا نترو البنزويل |
| حمض البنزويك | |



الشكل 7.19 : أطياف تحت الأحمر (للمسألة 27)



Functional Derivatives of Carboxylic Acids

Nucleophilic Acyl Substitution

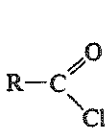
المشتقات الوظيفية للحموض

الكربوكسيلية

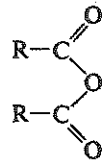
الاستبدال النوكليوفيلي الأسيلى

1.20 البنية Structure

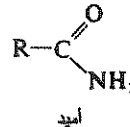
ثمة عدد من الطوائف الكيميائية المرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالحموض الكربوكسيلية وبعضها تعرف بالمشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية: كلوريدات الحموض والأنهيدريدات والأميدات والإسترات. وهذه المشتقات هي مركبات قد استبدل فيها $-Cl$ و $-OOCR$ و $-NH_2$ و $-OR'$ بـ $-OH$ الزمرة الكربوكسيلية.



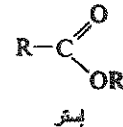
كلوريد حمض



أنهيدريد



أميد



إستر

يمكن أن تكون R
لكهلاً أو لرباً

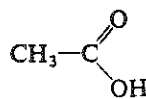
وتحتوي جميعها على زمرة أسيل. $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$

يكون مشتق الحمض، مثل الحمض الذي يتعلق به، اليفاتيا او عطريا، مستبدلاً أو غير مستبدل؛ وتبقى خواص الزمرة الوظيفية، جوهرياً، هي نفسها مهما كانت بنية بقية الجزيء.

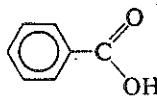
2.20 التسمية Nomenclature

تؤخذ أسماء مشتقات الحمض بطريقة بسيطة، إما من الاسم الشائع أو من اسم IUPAC للحمض الكربوكسيلي

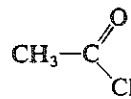
الموافق. فعلى سبيل المثال:



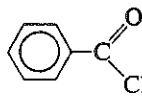
حمض الأسيتيك
حمض الإيتانويك



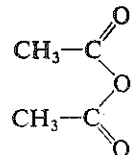
حمض البنزويك



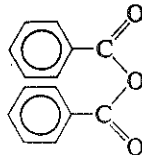
كلوريد الأسيتيل
كلوريد الإيتانويل



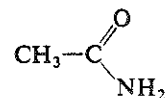
كلوريد البنزويل



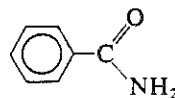
أنهيدريد الأسيتيك
أنهيدريد الإيتانويك



أنهيدريد البنزويك



أسيتاميد
إيتاناميد

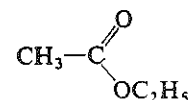


بنزاميد

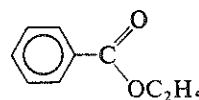
تغيير:
-يك إلى -يل
وحمض إلى كلوريد

حمض إلى أنهيدريد

حذف حمض من الاسم الشائع وتغيير
-يك إلى أميد (أو حذف حمض من اسم
IUPAC وتغيير -ويك إلى أميد)



أسيتات الإيثيل
إيتانوات الإيثيل

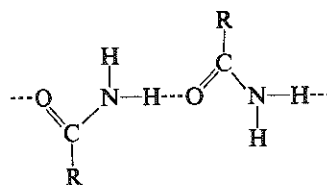


بنزوات الإيثيل

حذف حمض وتغيير -يك إلى -ات متبوعة
باسم الزمرة الكحولية أو الفينولية

3.20 الخواص الفيزيائية Physical properties

يجعل وجود الزمرة C=O مشتقات الحموض مركبات قطبية. فكلوريدات الحموض والأنهيدريدات (الجدول 1.20) والإسترات (الجدول 2.20) تمتلك نقاط غليان هي تقريباً نفس نقاط غليان الألكهيدات أو الكيتونات التي لها وزن جزيئي يمكن مقارنته بالوزن الجزيئي للمركبات السالفة الذكر (انظر الفقرة 3.18). كما تمتلك الأميدات (الجدول 1.20) نقاط غليان مرتفعة ارتفاعاً ملحوظاً وذلك لأنها قادرة على تشكيل ربط هيدروجيني بين جزيئي قوي.



وتتراوح حد الذوبانية في الماء من ثلاث إلى خمس ذرات كربونية في حالة الإسترات ومن خمس إلى ست ذرات كربونية في حالة الأميدات، لكن مشتقات الحموض تكون ذوابة في المذيبات العضوية العادية. وتمتلك الإسترات الطيارة روائح مميزة خاصة مستحبة، وهي تستخدم، في أغلب الأحيان، في تحضير العطور

والمركبات الاصطناعية. كما تمتلك كلوريدات الحموض روائح حادة ومخرشة تعزى، جزئياً على الأقل، إلى سهولة حلمتها وتحولها إلى HCl والحموض الكربوكسيلية.

الجدول 1.20 : كلوريدات الحموض والأنهيدريدات والأميدات

ن. غ	ن. ا	الاسم	ن. غ	ن. ا	الاسم
س°	س°		س°	س°	
—	120	أنهيدريد السوكسينيك	51	112—	كلوريد الأسيتيل
—	60	أنهيدريد المائيك	80	94—	كلوريد البروبيونيل
200	3	الفورماميد	102	89—	كلوريد نظامي البوتيريل
221	82	الأسيتاميد	128	110—	كلوريد نظامي الفاليريل
213	79	البروبيوناميد	15215	23	كلوريد الستيرويل
216	116	نظامي البوتيراميد	197	1—	كلوريد البنزويل
232	106	نظامي الفاليراميد	15154	72	كلوريد بارا نثرو البنزويل
12251	109	الستيراميد	12196	74	كلوريد 3،5-ثنائي نثرو البنزويل
290	130	البنزاميد	140	73—	أنهيدريد الأسيتيك
—	126	السوكسيناميد	284	131	أنهيدريد الفثاليك
—	238	الفتالاميد			

4.20 الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي. دور الزمرة الكربونيلية

Nucleophilic acyl substitution. Role of the carbonyl group

سيكون مساعداً لنا، قبل تناول كل نوع من مشتقات الحموض على حدة، وضع نماذج عامة معينة نستطيع مطابقة الحقائق الإفرادية الضخمة معها.

يحضر كل مشتق دائماً تقريباً - بطريقة مباشرة أو غير مباشرة - من الحمض الكربوكسيلي الموافق ويمكن أن يحول بسهولة إلى الحمض الكربوكسيلي بحلمهة بسيطة. وتتضمن معظم كيمياء مشتقات الحموض تحول الواحد إلى الآخر وإلى الحمض الوالد. كما أن كل مشتق يمتلك تفاعلات مميزة معينة خاصة به.

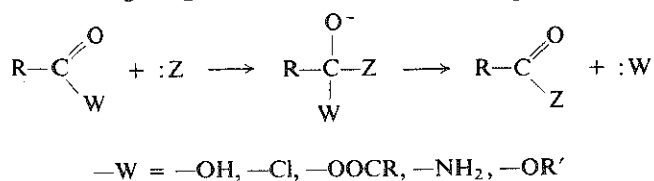
وتحتوي مشتقات الحموض الكربوكسيلية، مثل الحموض نفسها، على زمرة كربونيلية C=O. وتبقى هذه الزمرة موجودة في منتجات معظم التفاعلات التي تخضع لها هذه المركبات ولا تتعرض نفسها لأي تغييرات دائمة، لكنها تحدد بوجودها في الجزيء التفاعلي المميز لهذه المركبات وهي تعد مفتاح فهم كيميائها.

وتقوم الزمرة الكربونيلية، هنا أيضاً، كما في الألدهيدات والكيتونات بوظيفتين: (أ) تقدم موضعاً للهجوم النوكليوفيلي و (ب) تزيد من حموضة الهيدروجينات المرتبطة إلى الكربون ألفا.

(سنناقش التفاعلات الناجمة عن حموضة الهيدروجينات- α في الفقرات 11.21 - 12.21 و 1.25 - 3.25).

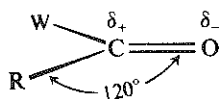
تخضع مركبات الأسيل - الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها - على نحو نموذجي إلى استبدال نوكليوفيلي تراخ من خلاله الزمر -OH أو -Cl أو -OOCR أو -NH₂ أو -OR' - بوساطة بعض الزمر الأساسية الأخرى. ويحدث هذا

الاستبدال بسهولة أكبر بكثير مما هو عند ذرة الكربون المشبعة، وفعلاً لا يحدث العديد من هذه الاستبدالات، مطلقاً عادة، عند غياب الزمرة الكربونيلية كما في إزالة -NH_2 بواسطة -OH ، على سبيل المثال:



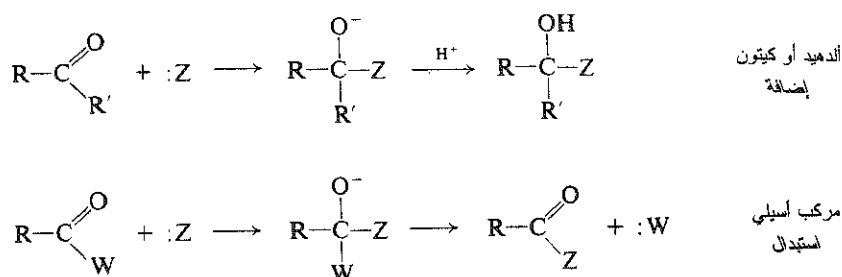
دعونا نعود إلى الزمرة الكربونيلية من أجل تحليل خواص مركبات الأسيل. لقد أخذنا هذه الزمرة بالحسبان عند دراستنا للألدهيدات والكي-tonات (الفقرتان 1.18 و 7.18) ونعرف ماذا تشبه هذه الزمرة وماذا نتوقع منها، على وجه العموم.

يرتبط الكربون الكربونيلي مع ثلاث ذرات أخرى بروابط σ : وبما أن هذه الروابط تستخدم المدارات sp^2 (الفقرة 10.1) فهي تقع في مستو واحد وبعيدة عن بعضها بعضاً ب 120° . ويتداخل المدار p المتبقي عند الكربون مع المدار p العائد للأكسجين ويشكلان رابطة π ؛ إذاً يكون الكربون والأكسجين مرتبطين برابطة مزدوجة. ويكون الجزء من الجزيء المحيط مباشرة بالكربون الكربونيلي منبسطاً؛ يقع الأكسجين والكربون الكربونيلي والذرتان المرتبطتان مباشرة إلى الكربون الكربونيلي في مستو واحد:



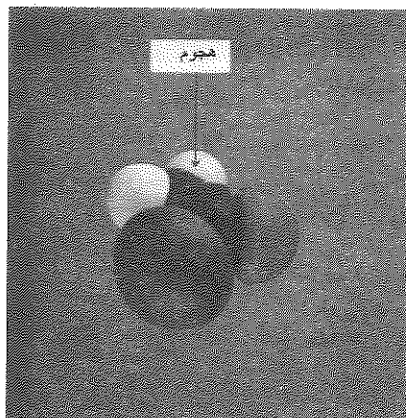
لقد رأينا سابقاً أن كلا العوامل الالكترونية والفراغية تجعل الزمرة الكربونيلية حساسة بشكل خاص للهجوم النوكليوفيلي عند الكربون الكربونيلي: (أ) ميل الأكسجين لاكتساب اللكترونات، ولو على حساب ربح شحنة سالبة؛ و (ب) الحالة الانتقالية غير المعاقة نسبياً والمؤدية من المتفاعل المثلي إلى المركب المتوسط رباعي الوجوه. تجعل هذه العوامل مركبات الأسيل شديدة الحساسية للهجوم النوكليوفيلي (الشكل 1.20).

تختلف مركبات الأسيل عن الألدهيدات والكي-tonات في الخطوة الثانية من التفاعل. فالمركب المتوسط رباعي الوجوه المتشكل من الألدهيدات والكي-tonات يكتسب بروتوناً وتكون النتيجة إضافة. أما المركب المتوسط رباعي الوجوه المتشكل من مركب أسيلي فإنه يطرح الزمرة W : عائداً إلى المركب المثلي ومن ثم تكون النتيجة استبدالاً.

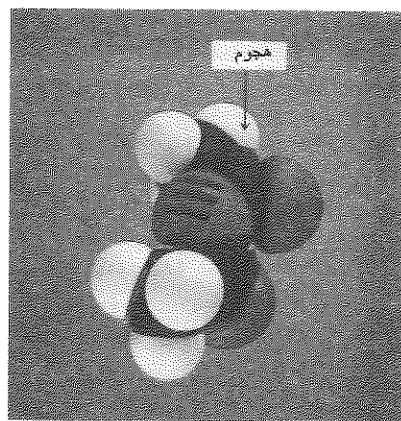


يمكننا أن نرى لماذا يختلف هذان الصنفان من المركبات: تعتمد سهولة فقدان W : على أساسيتها، فكلما كان الأساس أضعف كانت مغادرة الزمرة أفضل. فمن أجل كلوريدات الحموض وأنيديدات الحموض والإسترات

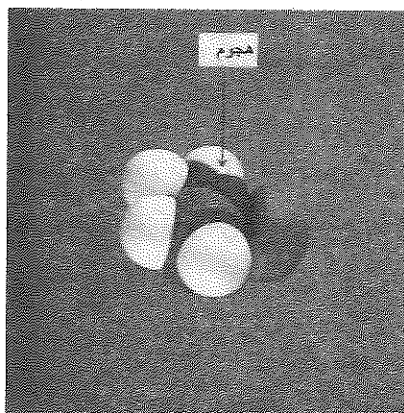
والأميدات تكون W: على التوالي: الأساس الضعيف جداً Cl^- والأساس الضعيف نسبياً $RCOO^-$ والأساسين القويين RO^- و NH_2^- . ولكي تتعرض الألدهيدات والكيتونات إلى استبدال ينبغي أن تكون الزمرة المغادرة أيون هيدريد (H^-) أو أيون ألكيد (R^-) اللذين، كما نعلم، هما الأساسان الأقوى منها جميعاً. (يشهد على ذلك الحموضة المنخفضة لـ H_2 و RH). وهكذا في الألدهيدات والكيتونات تحدث دائماً تقريباً إضافة بدلاً من الاستبدال.



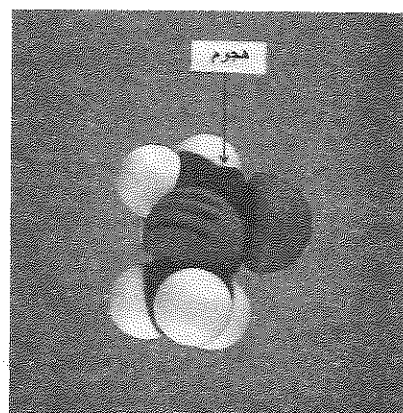
(أ)



(ب)



(ج)

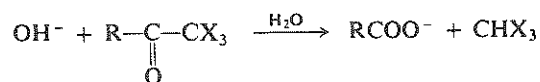


(د)

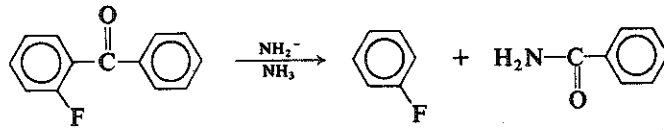
الشكل 1.20 : البنية الجزيئية والتفاعلية: الهجوم النوكليوفيلي على زمرة الأسيل، نماذج: (أ) كلوريد الأسيتيل، CH_3COCl ؛ (ب) أنهيدريد الأسيتيك، $(CH_3CO)_2O$ ؛ (ج) الأسيتاميد، CH_3CONH_2 ؛ (د) أسيتات المثيل، CH_3COOCH_3 . ويكون كربون زمرة الكربونيل المنبسط مفتوحاً للهجوم من الأعلى (أو من الأسفل).

مسألة 1.20 اقترح آلية من أجل كل من التفاعلين التاليين وعلل السلوك الملاحظ:

(أ) الخطوة الأخيرة في تفاعل الهالوفورم (الفقرة 21.18).

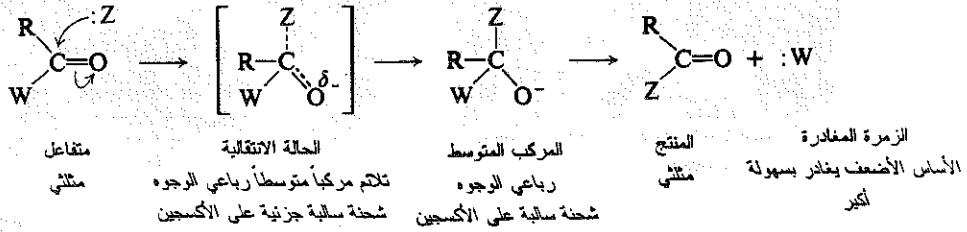


(ب) تفاعل أورتو فلورو البنزوفينون مع أيون الأميد.



وهكذا يجري الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي بخطوتين، مع تشكل مركب متوسط رباعي الوجوه. وتتأثر السرعة الكلية على وجه العموم، بسرعة كلتا الخطوتين، لكن الخطوة الأولى هي الأكثر أهمية.

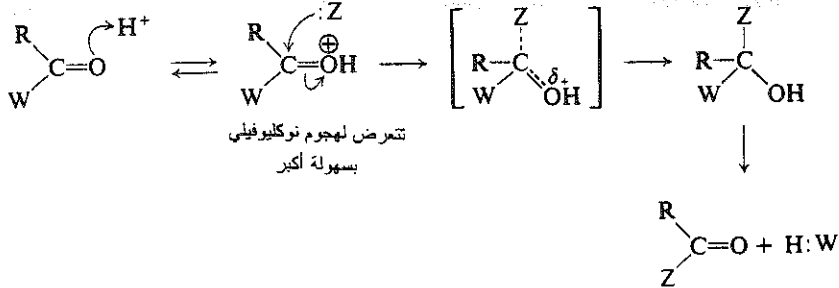
الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي



وتتأثر الخطوة الأولى، تشكل المركب المتوسط رباعي الوجوه، بالعوامل نفسها كما في الإضافة إلى الألديدات والكيونات (الفقرة 7.18): فهي مفضلة عند السحب الإلكتروني، الذي يثبت الشحنة السالبة المتنامية؛ وهي تكون معاقبة بوجود زمرة ضخمة فتصبح متزامحة مع بعضها البعض في الحالة الانتقالية. وتعتمد الخطوة الثانية، كما رأينا، على أساسية الزمر المغادرة W^- .

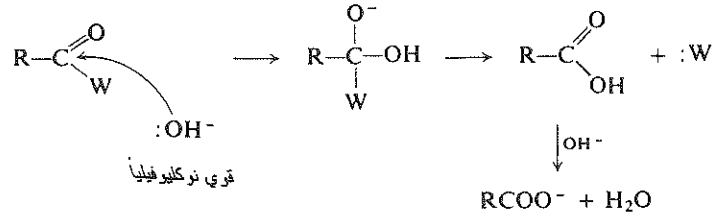
إذا كان ثمة حمض موجود، فإن H^+ يصبح مرتبطاً إلى الأكسجين الكربونيلي. وهكذا تصبح الزمرة الكربونيلية أكثر حساسية أيضاً للهجوم النوكليوفيلي؛ ويستطيع الأكسجين الآن أن يكتسب الإلكترونات π من غير أن يمتلك شحنة سالبة.

الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي المحفز بالحمض

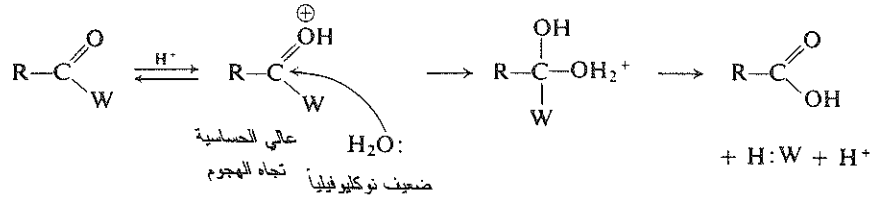


إنه أمر يمكن فهمه أن تتحلل مشتقات الحموض في محلول قلوي أو حمضي بسهولة أكبر من تحللها في محلول معتدل: فالمحاليل القلوية تقدم أيون الهيدروكسيد، الذي يفعل فعل كاشف نوكليوفيلي، كما تقدم المحاليل الحمضية أيون الهيدروجين، الذي يربط نفسه إلى الأكسجين الكربونيلي، وهكذا يجعل الجزء معرضاً لهجوم الكاشف النوكليوفيلي الضعيف (الماء).

الحمهة القلوية



الحمهة الحمضية

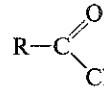


5.20 الاستبدال النووي فيلي: الألكيل مقابل الأسيل

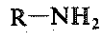
يحدث الاستبدال النووي فيلي، عند الكربون الأسيلي، كما قلنا، بسهولة أكبر بكثير مما يحدث عند الكربون المشبع. وهكذا تكون كلوريدات الحموض أكثر تفاعلية من كلوريدات الألكيل، والأميدات أكثر تفاعلية من الأمينات (RNH₂) والإسترات أكثر تفاعلية من الإيترات تجاه الهجوم النووي فيلي.



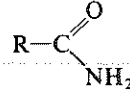
كلوريد الألكيل



كلوريد حمض



الأمين

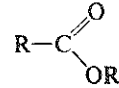


أميد

التفاعلية في
الإراحة النووي فيلية



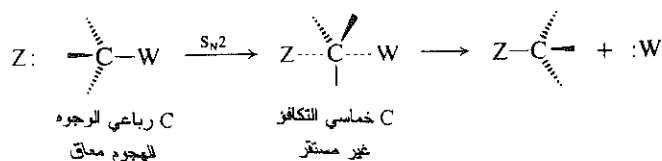
الإيتر



إستر

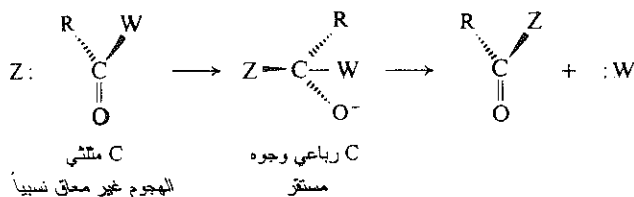
إنها الزمرة الكربونيلية التي تجعل مركبات الأسيل أكثر تفاعلية من مركبات الألكيل. يتضمن الهجوم النووي فيلي (S_N2) على كربون الألكيل الرباعي الوجوه حالة انتقالية مزدحمة ازدحاماً سيئاً والذي يحتوي على كربون خماسي التكافؤ؛ وينبغي كسر الرابطة جزئياً من أجل إنجاز ارتباط النووي فيل:

الاستبدال النوكليوفيلي الألكيلي



بينما يتضمن الهجوم النوكليوفيلي على مركب الأسيل المنبسط حالة انتقالية غير معاقة نسبياً تؤدي إلى مركب متوسط رباعي الوجوه هو مركب فعلي؛ وبما أن زمرة الكربونيل غير مشبعة فإن ارتباط النوكليوفيل يتطلب كسر الرابطة π الضعيفة فقط ووضع شحنة سالبة على ذرة ترغب حقاً في استقبالها هي ذرة الأكسجين.

الاستبدال النوكليوفيلي الأسيلي



كلوريدات الحموض ACID CHLORIDES

6.20 تحضير كلوريدات الحموض Preparation of acid chlorides

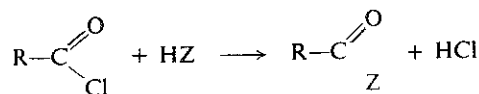
تحضر كلوريدات الحموض من الحموض الموافقة بتفاعلها مع كلوريد الثيونيل أو ثلاثي كلوريد الفسفور أو خماسي كلوريد الفسفور وقد نوقش هذا التفاعل في الفقرة 15.19.

7.20 تفاعلات كلوريدات الحموض Reactions of acid chlorides

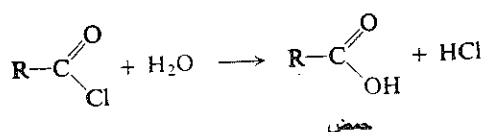
تخضع كلوريدات الحموض، مثل مشتقات الحموض الأخرى، بشكل نموذجي إلى استبدال نوكليوفيلي. يطرد الكلور على شكل أيون كلوريد أو كلوريد الهيدروجين وتحل محله بعض الزمر الأساسية الأخرى. وتحدث هذه التفاعلات، بسبب الزمرة الكربونيلية، بسرعة أكبر كثيراً من تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي الموافق في هاليدات الألكيل. وتكون كلوريدات الحموض هي الأكثر تفاعلية من بين مشتقات الحموض الكربوكسيلية.

تفاعلات كلوريدات الحموض

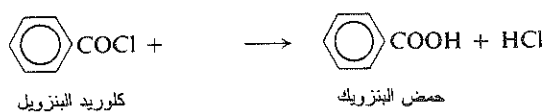
1. التحول إلى حموض ومشتقاتها. نوقش في الفقرة 8.20.



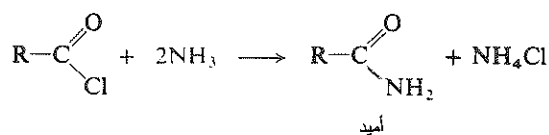
(أ) التحول إلى حموض. الحلمة.



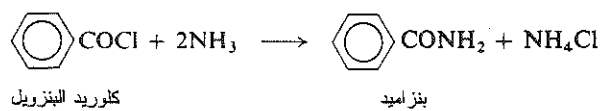
مثال:



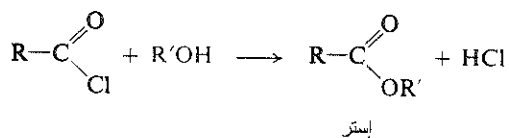
(ب) التحول إلى أميدات. التحلل بالأمونيا.



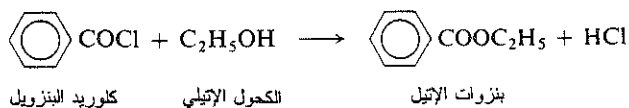
مثال:



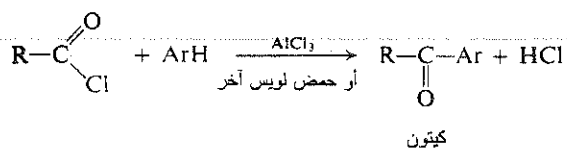
(ج) التحول إلى إسترات. التحلل بالكحول.



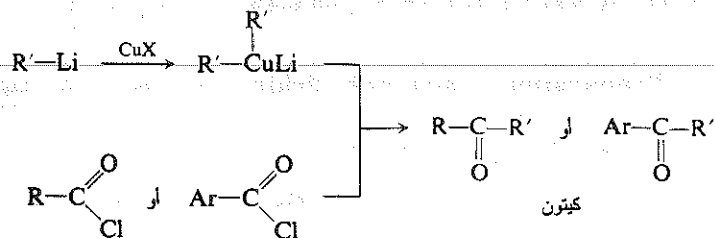
مثال:



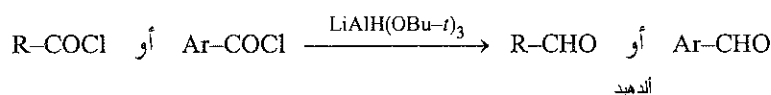
2. تشكل الكيتونات. أسيلة فريدل - كرافت. نوقش في المقطع 5.18.



3. تشكل الكيتونات. التفاعل مع مركبات النحاس العضوية. نوقش في الفقرة 6.18.



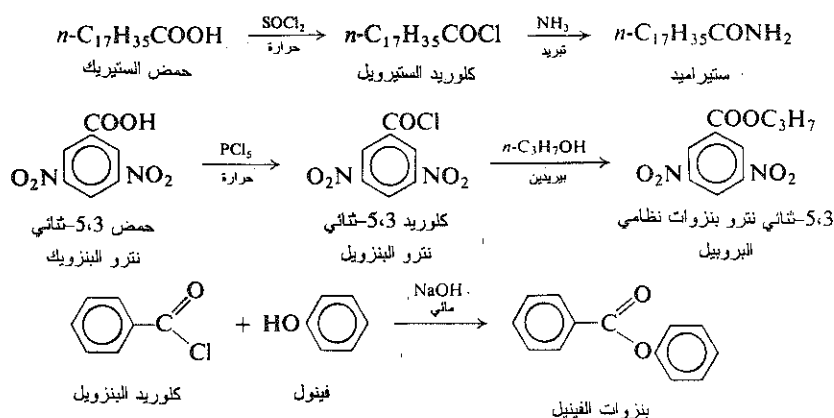
4. تشكل الألكهيدات بالإرجاع. نوقش في الفقرة 4.18.



8.20 تحول كلوريدات الحموض إلى مشتقات الحموض

Conversion of acid chlorides into acid derivatives

تحضر الأميدات والإسترات في المختبر، عادة، من كلوريد الحمض بدلاً من الحمض نفسه. ويكون كل من تحضير كلوريد الحمض وتفاعلاته مع الأمونيا أو الكحول تفاعلات سريعة وبشكل جوهري غير عكوسة. ويكون أكثر ملاءمة إجراء هاتين الخطوتين بدلاً من التفاعل الوحيد البطيء والعكوس مع الحمض. فعلى سبيل المثال:

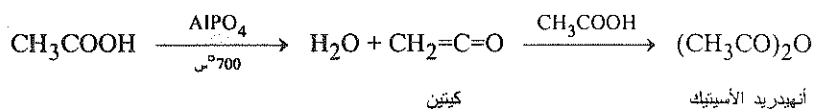


تكون كلوريدات الحموض العطرية أقل تفاعلية بشكل ملحوظ من كلوريدات الحموض الأليفاتية. فمع الماء البارد، على سبيل المثال، يتفاعل كلوريد الأسيتيل بشكل متفجر تقريباً، على حين أن كلوريد البنزويل يتفاعل ببطء شديد فقط. ويجري تفاعل كلوريدات الحموض العطرية مع الكحول أو الفينول في أغلب الأحيان، باستخدام تقنية شوتن - بومن: يضاف كلوريد الحمض على أجزاء (يليهما خض عنيف) إلى مزيج من مركب الهيدروكسي وأساس، يكون عادة هيدروكسيد الصوديوم المائي أو البيريدين (أساس عضوي، الفقرة 11.30). ويقوم الأساس ليس فقط بتعديل كلوريد الهيدروجين الذي يمكن أن ينطلق لولا وجودها بل تقوم أيضاً بتحفيز التفاعل. ويبدو أن البيريدين، على وجه الخصوص، يحول كلوريد الحمض إلى كاشف أسيلة أكثر قوة.

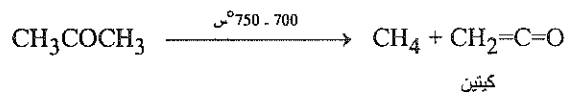
أنهيدريدات الحموض ACID ANHYDRIDES

9.20 تحضير أنهيدريدات الحموض Preparation of acid anhydrides

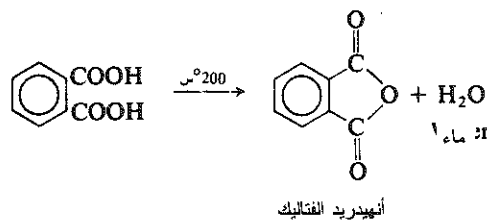
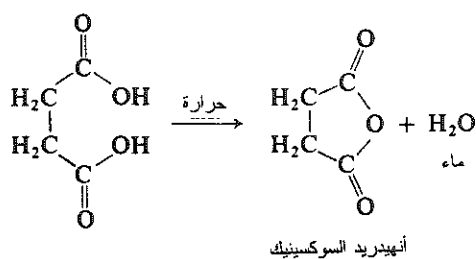
يؤخذ أنهيدريد حمض أحادي الكربوكسيل واحد فقط بالحسبان في أحيان كثيرة جداً. وأنهيدريد الحمض هذا هو أنهيدريد الأسيتيك العظيم الأهمية. وهو يحضر بتفاعل حمض الأسيتيك مع الكيتين، $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ، الذي يحضر هو نفسه بنزع الهيدروجين من حمض الأسيتيك في درجات عالية من الحرارة.



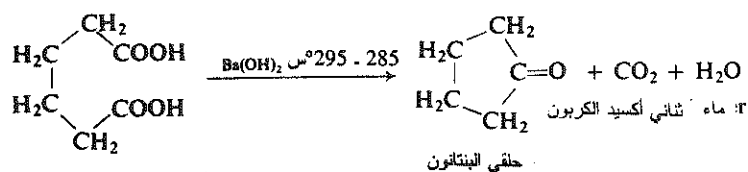
والكيتين مركب مشوق شديد التفاعلية جداً، وقد اهتمنا به سابقاً كمصدر للميتيلين (الفقرة 16.13). ويحضر الكيتين في المختبر بالتحلل الحراري للأسيتون ويستخدم، عادة، فور صنعه.



مقابل الحموض الأحادية الكربوكسيل، ثمة حموض ثنائية الكربوكسيل معينة تعطي أنهيدريدات عند التسخين البسيط: وتنتج في هذه الحالات حلقة خماسية أو سداسية الأطراف. فعلى سبيل المثال:



لا يكون حجم الحلقة كما هو متوقع دائماً، فعلى سبيل المثال يتوقع أن يعطي حمض الأديبيك حلقة سباعية الأطراف، لكن هذا لا يحدث. ينطلق، بدلاً من ذلك، ثنائي أكسيد الكربون ويتشكل حلقي البنثانون وهو كيتون ذو حلقة خماسية الأطراف:



مسألة 2.20 يمكن أن تتشكل الأنهيدريدات الحلقية فقط من حمض مقرون-1،2- حلقي البنثان ثنائي الكربوكسيل. لكنها تتشكل من كلا الحمضين مقرون- ومفروق-1،2- حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيل. كيف تعلق هذا؟

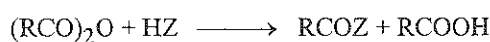
10.20 تفاعلات أنهيدريدات الحموض Reactions of acid anhydrides

تخضع أنهيدريدات الحموض إلى التفاعلات نفسها التي تخضع لها كلوريدات الحموض، لكن التفاعلات في هذه الحالة تحدث ببطء أكثر قليلاً؛ وعلى حين تعطي كلوريدات الحموض جزئياً من HCl فإن أنهيدريدات الحموض تعطي جزئياً من حمض كربوكسيل.

تحضر المركبات التي تحتوي على زمرة الأستيل من أنهيدريد الأستيك؛ فهو رخيص وسهل المنال وأقل تطايراً ويكون التعامل معه أكثر سهولة من كلوريد الأستيل ولا يشكل كلوريد الهيدروجين الأكال. وهو يستخدم استخداماً واسعاً في أسترة مركبات متعددة الهيدروكسي المعروفة بالكاربوهيدرات ولا سيما السيلولوز (الفصل 35).

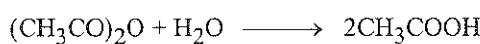
تفاعلات أنهيدريدات الحموض

1. التحول إلى حموض ومشتقات حموض. نوقش في الفقرة 10.20.



(أ) التحول إلى حموض. الحلمهة.

مثال:

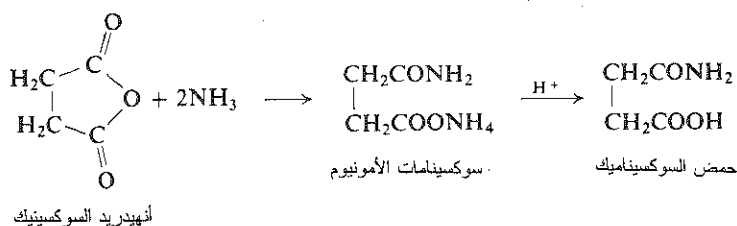


أنهيدريد الأستيك

حمض الأستيك

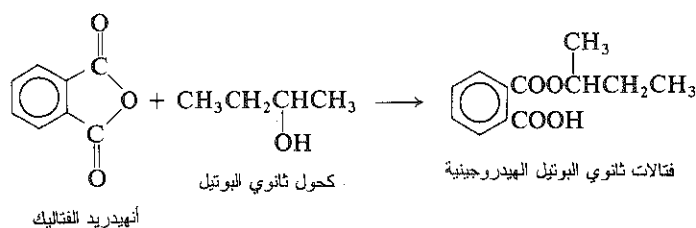
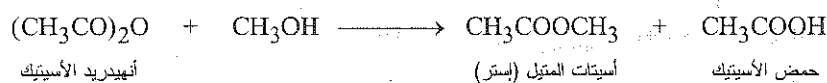
(ب) التحول إلى أميدات.

مثالان:

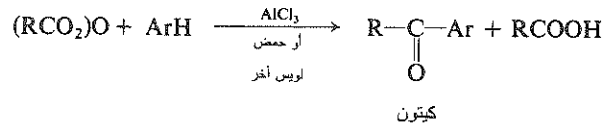


(ج) التحول إلى إسترات. التحلل بالكحول.

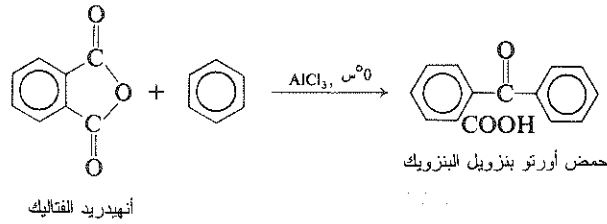
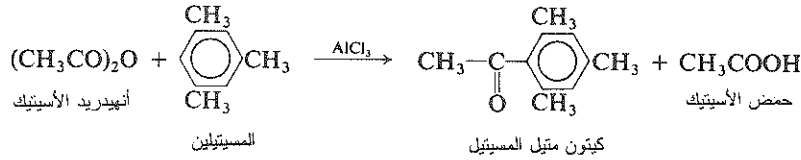
مثالان:



2. تشكيل الكيتونات. أسيلة فريدل - كرافت. نوقتت في الفقرة 5.18.



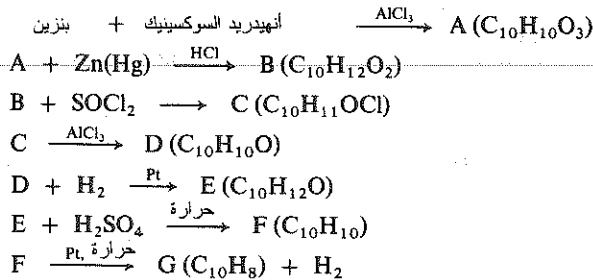
مثالان:



يظهر «نصف» الأنهيدريد فقط في المنتج الأسيلي؛ ويشكل «النصف» الآخر حمضاً كربوكسيمياً. ويخضع الأنهيدريد الحلقي، كما رأينا، إلى التفاعلات نفسها تماماً مثل أي أنهيدريد آخر. وبما أن كلا «نصفي» الأنهيدريد يرتبطان مع بعضهما البعض بروابط كربون - كربون فإن مركب الأسيل والحمض الكربوكسيلي المتشككين سوف يكونان جزءاً من الجزيء نفسه. وهكذا فإن الأنهيدريدات الحلقية يمكن أن تستخدم لصنع مركبات تحتوي على كل من زمرة الأسيل وزمرة الكربوكسيل. وتكون هذه المركبات، على سبيل المثال، حموضاً وأميدات على حد سواء أو حموضاً وإسترات،.... إلخ. وتعد هذه المركبات الثنائية الوظيفة عظيمة القيمة في الاصطناعات اللاحقة.

مسألة 3.20 (أ) لقد وضع تشكيلا الحمضين 3،1-حلقي البوتان ثنائي الكربوكسيل (الفقرة 13.13) استناداً إلى حقيقة أن واحداً منهما يستطيع أن يتحول إلى أنهيدريد والآخر لا يستطيع. أي تشكيل سوف تختار للحمض الذي يستطيع إعطاء أنهيدريد ولماذا؟ (ب) لا يمكن استخدام الطريقة (أ) لاختيار تشكيلي الحمضين 2،1-حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيل لأن كلاهما يعطي أنهيدريداً. لماذا يكون هذا؟ (ج) هل يمكن استخدام الطريقة (أ) لاختيار تشكيلي الحمضين 3،1-حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيل؟

مسألة 4.20 أعطِ الصيغ البنوية للمركبات A وحتى G:



مسألة 5.20 (أ) ما هو المنتج الذي يستحصل إذا عولج المركب D من المسألة السابقة بـ C_6H_5MgBr ومن ثم بالماء؟ (ب) ماذا ينتج في النهاية إذا حل المنتج من (أ) محل E في المسألة السابقة؟

مسألة 6.20 عندما يسخن حمض أورثو بنزويل البنزويك مع حمض (H_2SO_4 المركز، مثلاً) فإنه يعطي منتجاً له الصيغة $C_{14}H_8O_2$. ما هي بنية هذا المنتج وما هو النوع العام للتفاعل الذي حدث؟

مسألة 7.20 تنبأ بمنتجات التفاعلات التالية:

(أ) التولوين + أنهيدريد الفتاليك + $AlCl_3$

(ب) المنتج من (أ) + H_2SO_4 المركز + حرارة

مسألة 8.20 الكحولات هي صنف من المركبات تميز كثيراً، على وجه العموم، (الفقرة 27.4) على الرغم من حقيقة أنها ليست حمضية حموضة كافية أو أساسية كافية لتشكل أملاح (ثابتة). أوجز جميع خطوات عملية تمييز كحول ثانوي البوتيل مستخدماً الأساس B- (-) ككاشف مميز.

الأميدات AMIDES

11.20 تحضير الأميدات Preparation of amides

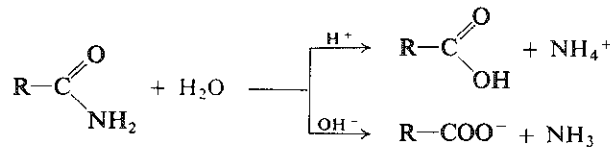
تحضر الأميدات في المختبر بتفاعل الأمونيا مع كلوريدات الحموض أو مع أنهيدريدات الحموض، عندما تكون متاحة (الفقرتان 8.20 و 10.20). بينما تحضر في الصناعة، وفي أغلب الأحيان، بتسخين أملاح الأمونيوم للحموض الكربوكسيلية.

12.20 تفاعلات الأميدات Reactions of amides

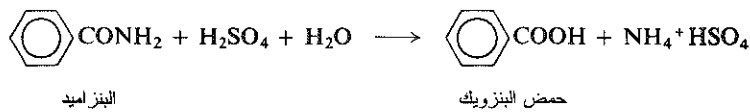
يتحلل amid عندما يسخن مع الحموض المائية أو الأسس المائية، وتكون المنتجات الأمونيا والحمض الكربوكسيلي، مع أن أحد المنتجات أو الآخر يستحصل على شكل ملح تبعاً لحموضة أو أساسية الوسط. وثمة تفاعل آخر ذو أهمية هو تدرك هوفمان في الأميدات الذي سوف يناقش لاحقاً (الفقرات 12.22 و 15.22 - 17.22).

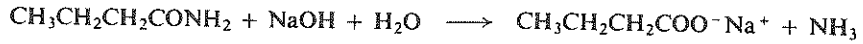
تفاعلات الأميدات

1. الحلمة. نوقشت في الفقرة 13.20.



مثالان:



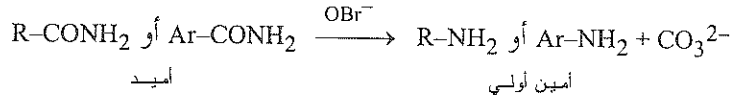


البوتيراميد

بوتيرات الصوديوم

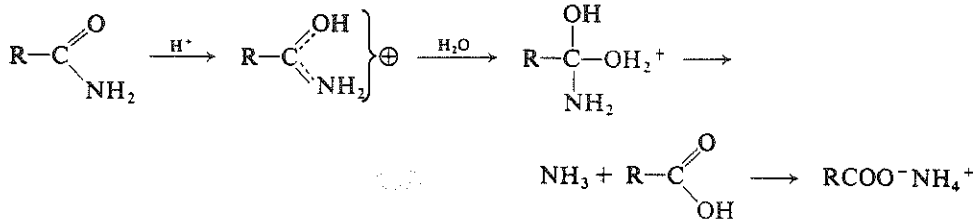
2. التحول إلى إيميدات. نوقش في الفقرة 14.20.

3. تدرك هوفمان في الأميدات. نوقش في الفقرات 12.22 و 15.22 - 17.22.

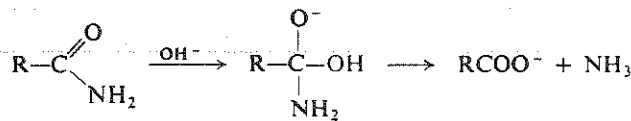


13.20 حلمهة الأميدات Hydrolysis of amides

تعد حلمهة الأميدات تفاعلاً نموذجياً من تفاعلات مشتقات الحموض الكربوكسيلية. وهو يشتمل على استبدال نوكلوفيلي تستبدل فيه الزمرة -OH بالزمرة -NH₂. وتتضمن الحلمهة، تحت شروط حمضية، هجوماً يقوم به الماء على الأميد المبرتن.

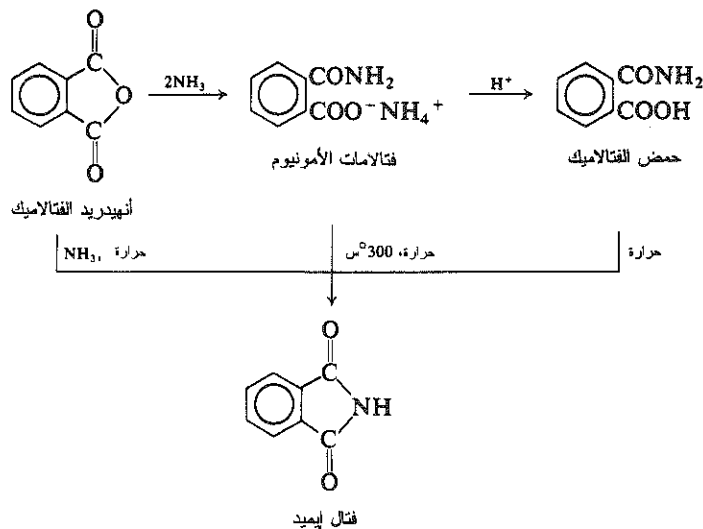


كما تتضمن الحلمهة، تحت شروط قلووية، هجوماً يقوم به أيون الهيدروكسيد القوي النوكلوفيلية على الأميد نفسه:



14.20 الإيميدات Imides

تفاعل الأنهيدريدات الحلقية، مثل الأنهيدريدات الأخرى، مع الأمونيا وتعطي الأميدات، ويحتوي المنتج في هذه الحالة على الزمرتين -CONH₂ و -COOH سوية. وإذا سخن هذا الأميد الحمضي فإنه يخسر جزيء ماء وتشكل حلقة ويستحصل منتج تكون زمرة الأسيل فيه مرتبطين إلى النتروجين. يدعى هذا النوع من المركبات بالإيميدات. يعطي أنهيدريد الفتاليك حمض الفتالاميك والفتال إيميد:



مسألة 9.20 أوجز جميع خطوات اصطناع السوكسين إيميد من حمض السوكسينيك.

مسألة 10.20 علل السياق التالي من الحموضات (تلميح: انظر المقطع 12.19).

الأمونيا: $33-10 = K_a$

البنزاميد: $14-10 = K_a$ إلى $15-10$

الفتال إيميد $9-10 \times 5 = K_a$

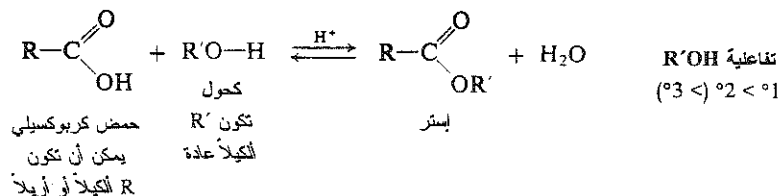
الإسترات ESTERS

15.20 تحضير الإسترات Preparation of esters

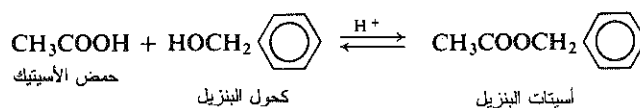
تحضر الإسترات عادة، بتفاعل الكحولات أو الفينولات مع الحموض أو مشتقات الحموض. والطرائق الأكثر شيوعاً موجزة أدناه.

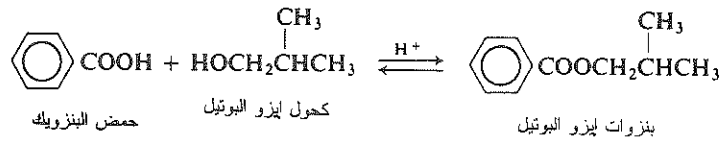
تحضير الإسترات

1. من الحموض. نوقش في الفقرتين 16.19 و 15.20.

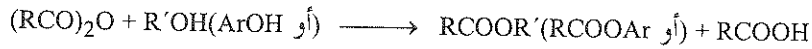


مثالان:

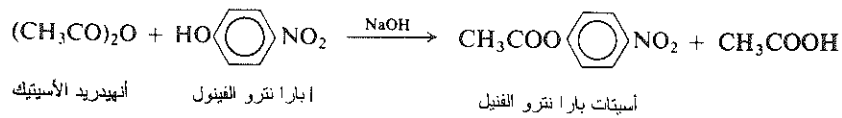
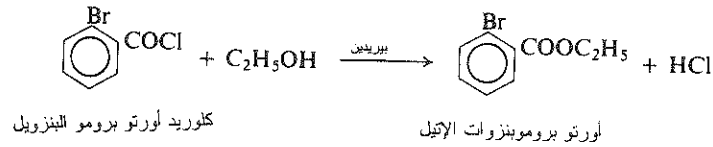




2. من كلوريدات أو أنهيدريدات الحموض. نوقش في الفقرتين 8.20 و 10.20.



مثالان:



3. من الإسترات. الأسترة التبادلية transesterification. نوقشت في الفقرة 20.20.

يتضمن التفاعل المباشر للكحولات والفينولات مع الحموض توازناً - ولا سيما في حالة الفينولات - يحتاج إلى جهد لدفعه نحو الاكتمال (انظر المقطع 16.19). وفي المختبر يكون التفاعل مع كلوريد الحمض أو أنهيدريد الحمض أكثر استخداماً على وجه العموم. ولقد نوقش سابقاً تأثير بنية الكحول والحمض في سهولة الأسترة (الفقرة 16.19).

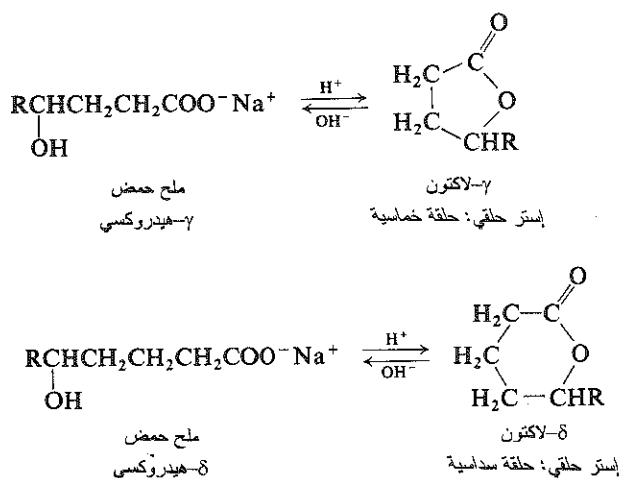
الجدول 2.20 : إسترات الحموض الكربوكسيلية

ن. غ	ن. ا	الاسم	ن. غ	ن. ا	الاسم
س°	س°		س°	س°	
54	80-	فورمات الإثيل	57.5	98-	أسيتات المثيل
77	84-	أسيتات الإثيل	77	84-	أسيتات الإثيل
99	74-	بروبيونات الإثيل	102	92-	أسيتات نظامي البروبيل
121	93-	نظامي بوتيرات الإثيل	126	77-	أسيتات نظامي البوتيل
146	91-	نظامي فاليرات الإثيل	148	-	أسيتات نظامي البنتيل
152	34	ستيرات الإثيل	142	78-	أسيتات الإيزوبنتيل
215	-	فنيل أسيتات الإثيل	214	51-	أسيتات البنزيل
226	-	بنزوات الإثيل	196	-	أسيتات الفينيل
213	35-				

وكما ذكر سابقاً، تجرى الأسترة التي تستخدم كلوريدات الحموض العطرية، ArCOCl ، بوجود أساس، على وجه العموم (تقنية شوتن - بومن، الفقرة 8.20).

مسألة 11.20 عند أسترة حمض البنزويك بالميتانول بوجود قليل من حمض الكبريت. يحتوي المزيج النهائي للتفاعل على خمس مواد: حمض البنزويك والميتانول والماء وبنزوات الميثيل وحمض الكبريت. أوجز طريقة لفصل الإستر النقي.

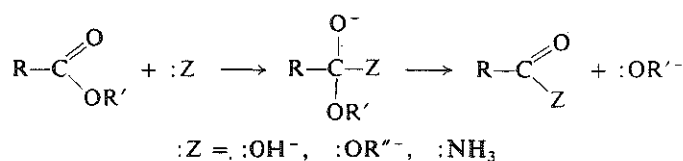
يكون هيدروكسي الحمض كحولاً وحمضاً في الوقت نفسه. وتحدث أسترة جزئية داخلية في تلك الحالات حيث يمكن أن تتشكل حلقات خماسية أو سداسية الأطراف. وهكذا فإن هيدروكسي الحمض γ - أو δ - يفقد الماء حالاً ويعطي إسترًا حلقياً يدعى لاكتون. وتؤدي المعالجة بأساس (عملية حلمهة إستر) إلى فتح الحلقة اللاكتونية بسرعة لتعطي الملح المفتوح السلسلة. وسوف نتعرف إلى لاكتونات في أثناء دراستنا هذه للكربوهيدرات (الفقرة 8.34).



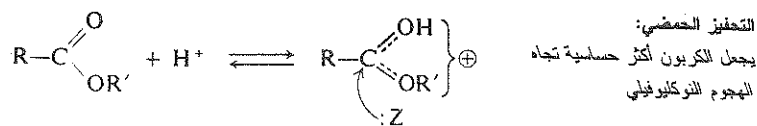
مسألة 21.20 اقترح بنية محتملة للمنتج المتشكل عند تسخين كل من الحمضين التاليين: (أ) حمض اللاكتيك $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ، الذي يعطي لاكتيداً $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. (ب) حمض 10-هيدروكسي الديكانويك الذي يعطي مادة ذات وزن جزيئي عالٍ (1000 - 9000).

16.20 تفاعلات الإسترات Reactions of esters

تخضع الإسترات إلى استبدال نوكلوفيلي نموذجي بالنسبة لمشتقات الحموض الكربوكسيلية. ويحدث الهجوم على الكربون الكربونيلي المعوز إلكترونياً ويؤدي إلى إحلال الزمر OH - أو OR'' - أو NH_2 - محل الزمرة OR' -:



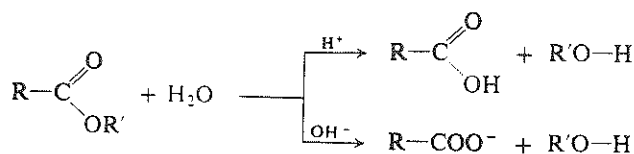
تجري هذه التفاعلات، أحياناً، بوجود حمض. وفي هذه التفاعلات المحفزة حمضياً يربط H^+ نفسه إلى أكسجين الزمرة الكربونيلية ويجعل بذلك الكربون الكربونيلي أكثر حساسية تجاه الهجوم النوكليوفيلي.



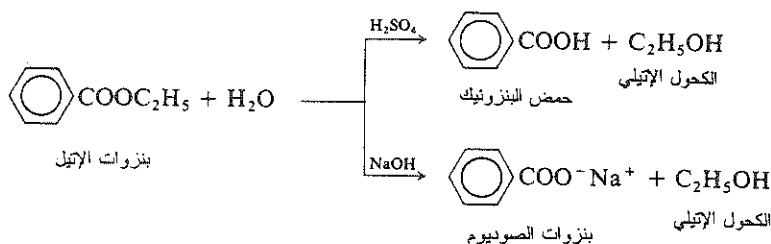
تفاعلات الإسترات

1. التحول إلى حموض ومشتقات حموض.

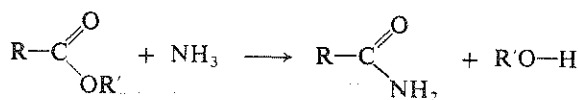
(أ) التحول إلى حموض. الحلمهة. نوقشت في الفقرتين 17.20 و 18.20.



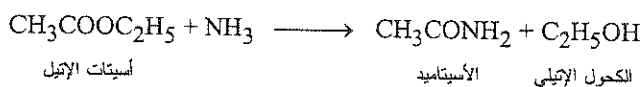
مثال:



(ب) التحول إلى أميدات. التحلل بالأمونيا. نوقشت في الفقرة 19.20.



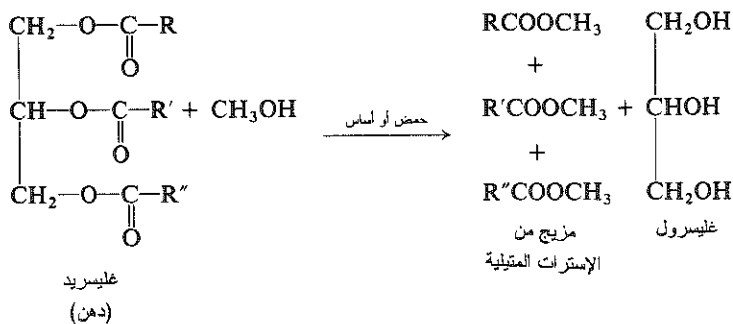
مثال:



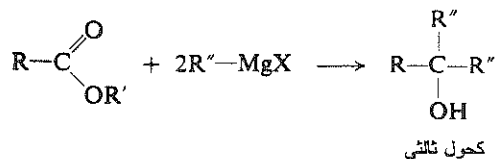
(ج) التحول إلى إسترات. الأسترة التبادلية. التحلل بالكحول. نوقشت في الفقرة 20.20.



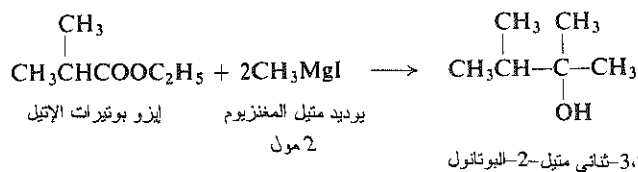
مثال:



2. التفاعل مع كواشف غرينيار. نوقش في الفقرة 21.20.

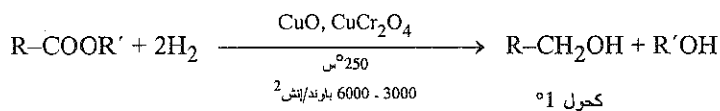


مثال:

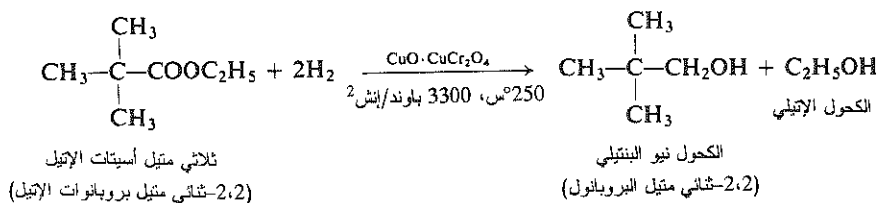


3. الإرجاع إلى كحولات. نوقش في الفقرة 22.20.

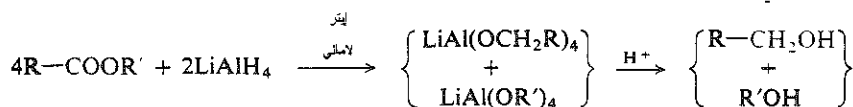
(أ) الهدرجة الحفزية. التحلل بالهيدروجين.



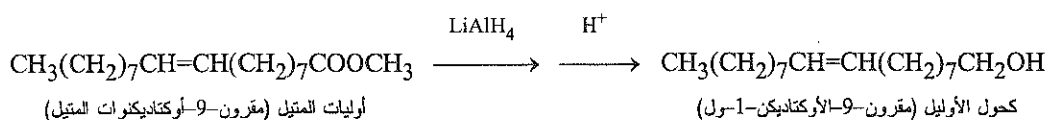
مثال:



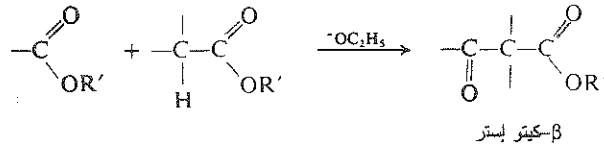
(ب) الإرجاع الكيميائي.



مثال:



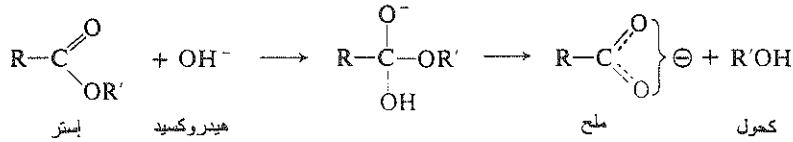
4. التفاعل مع الكربانيونات. تكاثف كلايزن. نوقش في الفقرتين 11.21 و 12.21.



17.20 الحلمهة القلوية للإسترات Alkaline hydrolysis of esters

يتحلّمه إستر الحمض الكربوكسيلي إلى حمض كربوكسيلي وكحول أو فينول وذلك عندما يسخن مع حمض مائي أو أساس مائي. وتحت شروط قلوية يستحصل الحمض الكربوكسيلي، طبعاً، على شكل ملح الذي يمكن أن يتحرر منه بإضافة حمض معدني.

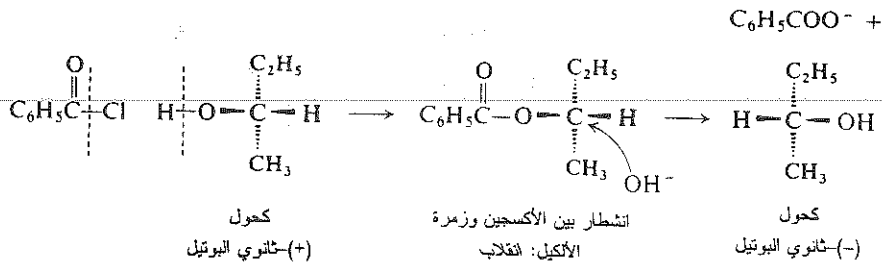
يساعد الأساس حلمهة الإسترات بإعطائها كاشفاً نوكلوفيلياً قوياً OH^- . ويكون هذا التفاعل غير عكوس لأن أنيون الكربوكسيلات المستقر بالطين (الفقرة 13.19) لا يبدي ميلاً للتفاعل مع الكحول.



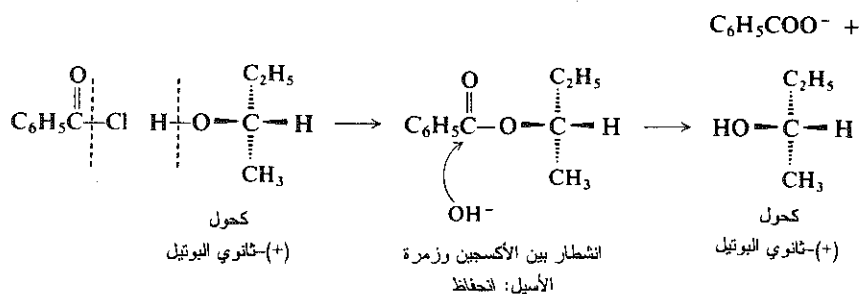
دعونا ننظر إلى مختلف نواحي الآلية التي كتبناها ونرى ما هو دليل كل من هذه النواحي. بداية يتضمن التفاعل هجوماً على الإستر يقوم به أيون الهيدروكسيد. يتوافق هذا مع الحركة التي هي من المرتبة الثانية، حيث تعتمد السرعة على تركيز كل من الإستر والهيدروكسيد.

يهاجم الهيدروكسيد، بعد ذلك، الكربون الكربونيلي ويزيح أيون الألكوكسيد. فنقول أن التفاعل يتضمن انشطار الرابطة بين الأكسجين وزمرة الأسيل، $\text{RCO}-\text{OR}'$. وثمة خطين من الأدلة على هذا الأمر، الأول منها هو الكيمياء الفراغية stereochemistry.

دعونا نبحث، مثلاً، تشكل ومن ثم حلمهة إستر كحول ثانوي البوتيل الفعال ضوئياً. ينبغي أن يتضمن تفاعل كحول (+)-ثانوي البوتيل مع كلوريد البنزويل تشطر الرابطة هيدروجين-أكسجين ومن ثم لا يستطيع هذا التفاعل أن يغير التشكيل حول المركز الكيرالي (انظر الفقرة 23.4). وإذا تضمنت حلمهة هذا الإستر تشطر الرابطة بين الأكسجين وزمرة ثانوي البوتيل، فإننا نتوقع انقلاباً أكيداً، تقريباً، للتشكيل (أو انقلاباً إضافة إلى رسمرة، إذا ما جرى التفاعل بآلية من نوع $\text{S}_{\text{N}}1$).

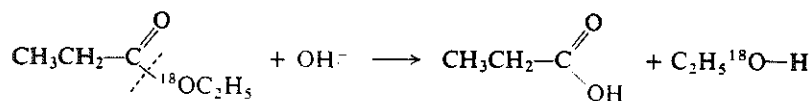


ومن ناحية أخرى، إذا ما بقيت الرابطة بين الأكسجين وزمرة ثانوي البوتيل سليمة في أثناء الحلمة، فإننا نتوقع، عندئذ، الحصول على كحول ثانوي البوتيل له تشكيل مادة البدء نفسها:



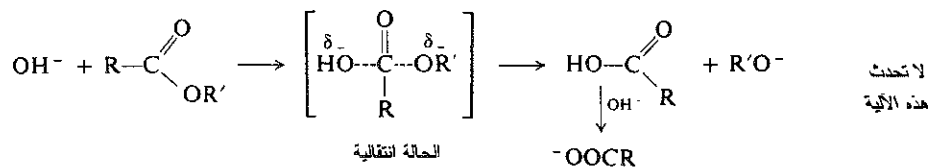
عندما حوّل، فعلياً، كحول ثانوي البوتيل ذو تدوير +13.8° إلى بنزوات ثم حلمة البنزوات في قلوي، فإنه تم الحصول على كحول ثانوي البوتيل ذي تدوير +13.8°. ويشير هذا الانحفاظ التام في التشكيل بقوة إلى أن تشطر الرابطة يحدث بين الأكسجين وزمرة الأسيل.

ولقد أكدت دراسات القائف نوع تشطر الرابطة الذي أشارت إليه أدلة الكيمياء الفراغية. فعندما حلمت بروبيونات الإثيل الموسومة بـ ^{18}O بأساس في الماء العادي، وجد أن الإيتانول المنتج يكون غنياً بـ ^{18}O ؛ أما حمض البروبيونيك فقد احتوى على الكمية العادية من ^{18}O :



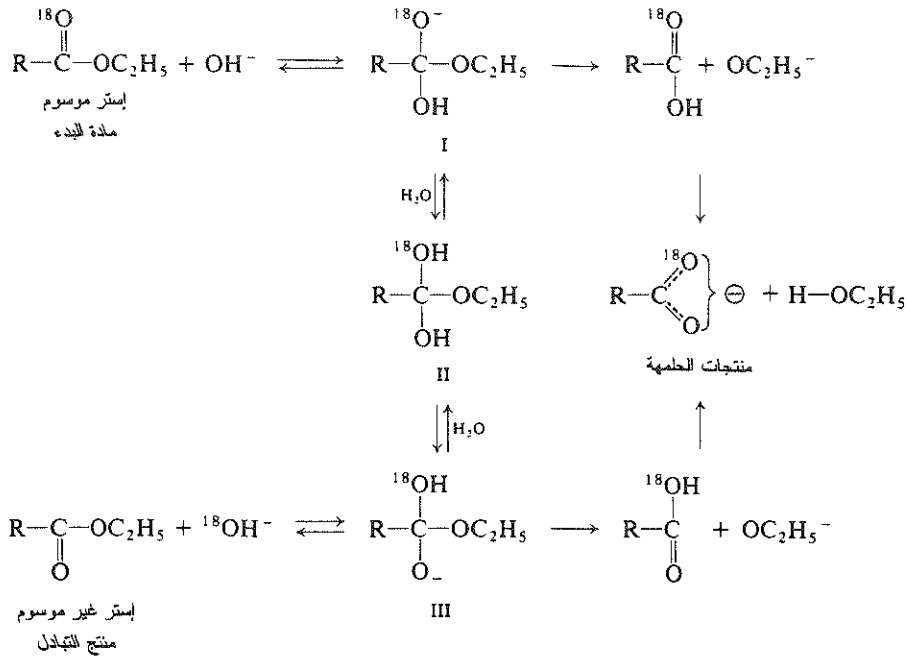
ولقد امتلكت زمرة الكحول الأكسجين الذي كان في الإستر؛ فالتشطر حدث بين الأكسجين وزمرة الأسيل. ولقد بينت دراسة عدد من تفاعلات الحلمة الأخرى بكل من طرائق الكيمياء الفراغية والقائف أن التشطر الذي يحدث بين الأكسجين وزمرة الأسيل هو التشطر المعتاد الذي يحدث عند حلمة الإستر. ويشير هذا السلوك إلى أن النقطة المفضلة للهجوم النوكليوفيلي هي كربون الكربونيل وليس كربون الألكيل؛ وهذا ما نتوقعه، طبعاً، من منظور التفاعلية الأعلى، عموماً، للكربون الكربونيلي (الفقرة 5.20).

وأخيراً، وفق الآلية السابقة، لا يزيح هجوم أيون الهيدروكسيد على الكربون الكربونيلي أيون الألكوكسيد بخطوة واحدة:



بل بخطوتين مع تشكل مركب متوسط رباعي الوجوه. وقد اعتبرت هذه الآليات الاختيارية مستحسنة استحساناً متساوياً، بشكل أو بآخر، حتى 1950 حينما سجل عمل رائع عن التبادل الإزوتوبي قام به ميرون بيندر (من جامعة نورث ويسترن).

لقد أجرى بيندر الحلمهة القلوية لبنزوات الإثيل موسومة الكربونيل، $C_6H_5C^{18}OOC_2H_5$ ، في الماء العادي وركز انتباهه ليس على المنتج بل على المتفاعل. فقد قطع التفاعل بعد فترات مختلفة من الزمن وعزل الإستر غير المستهلك وحلله لمعرفة محتواه من ^{18}O . ووجد أنه في المحلول القلوي كان الإستر يخضع ليس لحلمهة فقط بل أيضاً لتبادل في ^{18}O الموجود فيه، مع الأكسجين العادي الموجود في المذيب.



لا يتوافق تبادل الأكسجين مع آلية الخطوة الواحدة التي تهيئ طريقة لحدوث التبادل. لكن تبادل الأكسجين يتوافق مع آلية الخطوتين التي لا يتشكل، أثناءهما، المتوسط I فقط بل ينقلب جزئياً إلى مادة البدء ويتحول جزئياً (ربما من خلال النوع II) إلى III، وهو مركب متوسط يكافئ I فيما عدا موضع الوسم. وإذا كان الأمر كله كذلك فإن «انقلاب» المتوسط III إلى «مادة البدء» يعطي إستراً فقد ^{18}O الموجود فيه.

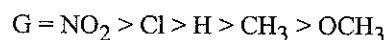
لا يبرهن عمل بيندر الآلية التي أوجزناها. فتبادل الأكسجين - ومن ثم المركب المتوسط رباعي الوجوه - يحتل ببساطة مساراً أعمى يغامر جزئي الإستر بالسير فيه ولكنه لا يؤدي إلى حلمهة. إن مثل هذا التزامن بين تبادل الأكسجين والحلمهة لا يكون، على أية حال، مستحياً لا سيما على ضوء علاقات حركية معينة.

لقد أشارت تجارب مماثلة إلى التشكل العكوس للمتوسطات رباعية الوجوه في حلمهة الإسترات الأخرى والأميدات والأنهيدريدات وكلوريدات الحموض وهي تعد أساس الآلية العامة التي بينها من أجل الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي.

تعد تجارب التبادل أيضاً الأساس لتقديرنا للأهمية النسبية للخطوتين: تعتمد الفروق في سرعة حلمهة مشتقات الأسيل اعتماداً رئيساً على مدى سرعة تشكل المتوسطات، كما تعتمد أيضاً على الجزء من المتوسط الذي يذهب إلى المنتج. وكما قلنا، تتأثر سرعة تشكل المتوسط بكل العاملين الإلكتروني والفراغي: تتنامى شحنة سالبة، في الحالة الانتقالية وتبدل الكربون من مثلي إلى رباعي وجوه.

لا نستطيع في تلك الحالات التي لا يمكن فيها كشف التبادل الأوكسجيني، ضبط إمكانية تشكل المتوسط أيضاً، فقد يكون الأمر، ببساطة، أن المتوسط يتحول إلى منتجات الحلمهة بسرعة أكبر من أي شيء آخر.

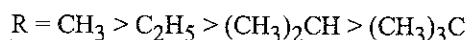
مسألة 13.20 تكون السرعة النسبية للحلمهة القلوية لبزوات الإثيل المستبدلة في الموقع بارا،
 $p\text{-GC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$:



110 4 1 0.5 0.2

(أ) كيف تعلق هذا الترتيب للتفاعلية؟ (ب) ما هو نوع التأثير، منشط أم مخمل، الذي تتوقعه من $p\text{-Br}$ ؟
 ومن $p\text{-NH}_2$ ؟ ومن $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ؟ (ج) تنبأ بترتيب التفاعلية بالنسبة للحلمهة القلوية لأسيتات بارا أمينو الفينيل
 وأسيتات بارا ميثيل الفينيل وأسيتات بارا نثرو الفينيل وأسيتات الفينيل.

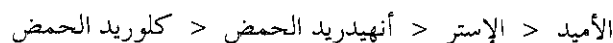
مسألة 14.20 تكون السرعة النسبية للحلمهة القلوية لأسيتات الألكيل، CH_3COOR :



1 0.6 0.15 0.008

(أ) ما العاملان اللذان يعملان هنا؟ (ب) تنبأ بترتيب التفاعلية تجاه الحلمهة القلوية لأسيتات الميثيل وفورمات
 الميثيل وإيزوبوتيرات الميثيل وبروبيونات الميثيل وثلاثي ميثيل أسيتات الميثيل.

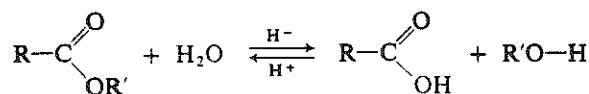
مسألة 15.20 تبين تجارب التبادل أن الجزء من المركب المتوسط رباعي الوجوه الذي يذهب إلى المنتجات يتبع
 السياق التالي:



ما هو العامل الذي قد يعمل هنا؟

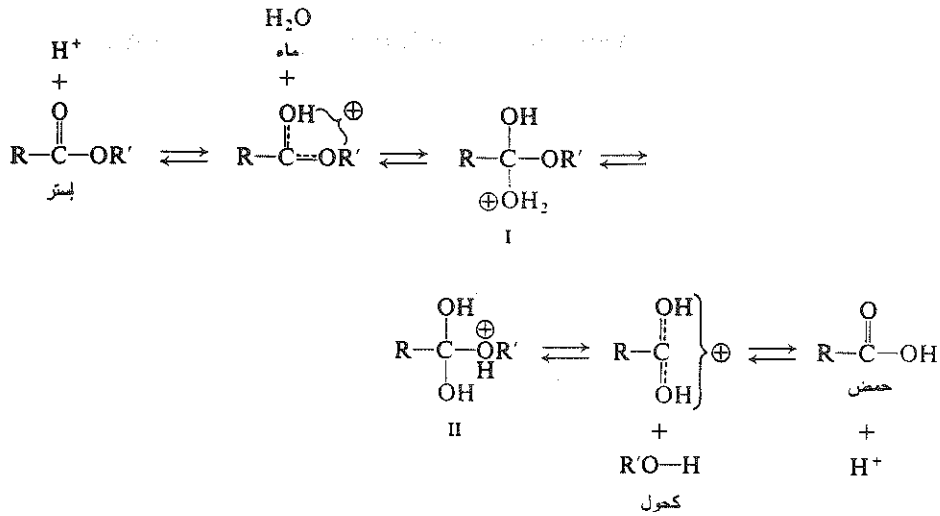
18.20 الحلمهة الحمضية للإسترات Acidic hydrolysis of esters

تحدث حلمهة الإسترات ليس بوجود أساس فقط بل بوجود حمض أيضاً. وتكون الحلمهة الحمضية عكوسة، كما
 رأينا سابقاً (الفقرة 16.19)، ولذلك فإن:



وآلية الحلمهة هي أيضاً آلية الأسترة - مأخوذة في الاتجاه المعاكس -. وأي بنية حول أحد التفاعلات ينبغي أن تطبق
 على الآليتين.

وتكون الحلمهة والأسترة المحفزتان بالحمض متضمنتين بالتوازنات التالية:



يسرع الحمض المعدني كلتا العمليتين وذلك ببرتنة أكسجين الكربونيل، ومن ثم جعل الكربون الكربونيلي أكثر حساسية تجاه الهجوم النوكليوفيلي (الفقرة 4.20). ففي الحلمهة يكون النوكليوفيل جزئياً ماء وتكون الزمرة المغادرة كحولاً؛ وتكون الأدوار معكوسة تماماً في الأسترة.

وكما في الحلمهة القلوية، يكون وجود المركب المتوسط رباعي الوجوه - أو على الأصح الكثير منه - أكيداً تقريباً. فوجود أكثر من مركب متوسط واحد يكون ضرورياً، من بين أشياء أخرى، بسبب الطبيعة العكوسة للتفاعل. فإذا نظرنا فقط إلى الحلمهة فإن المتوسط II يكون مرغوباً، لأنه ينجز انفصال جزئياً الكحول ضعيف الأساسية بدلاً من انفصال أيون الألكوكسيد قوي الأساسية؛ ولكن إذا أخذت الأسترة بالحسبان يتبين أن I ينبغي أن يكون متضمناً بشكل أكيد تقريباً وذلك لأنه هو منتج هجوم الكحول على الحمض المبرتن.

الدليل على الآلية هو نفسه، إلى حد كبير، كما في الحلمهة القلوية. فموضع التشطر، $\text{RCO}-\text{OH}$ و $\text{RCO}-\text{OR}'$ قد بين بدراسة ^{18}O في الحلمهة والأسترة على حد سواء. وقد استعرض وجود المتوسطات رباعية الوجوه، كما في التفاعل القلوي، من تبادل ^{18}O بين أكسجين كربونيل الإستر وأكسجين المذيب.

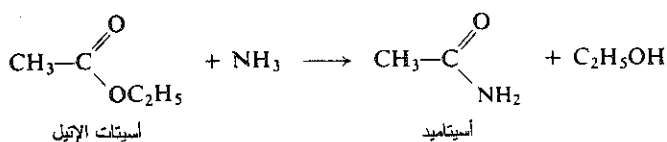
مسألة 16.20 اكتب الخطوات التي تعلق بها التبادل بين $\text{RC}^{18}\text{OOR}'$ والماء في محلول حمضي. وثمة سبب للاعتقاد بأن المتوسط المفتاح هنا يكون مماثلاً لذلك الموجود في الحلمهة القلوية. ما يمكن أن يكون هذا المتوسط؟

مسألة 17.20 علل حقيقة (الفقرة 16.19) أن وجود المتبادلات الضخمة سواء في زمرة الكحول أو في زمرة الحمض يبطئ كلا الأسترة والحلمهة.

مسألة 18.20 لقد وجد أن الحلمهة الحمضية لأستيات ثنائي البوتيل في الماء الغني بـ ^{18}O تعطي كحولاً ثنائي البوتيل غنياً بـ ^{18}O وحمض الأستيك يحتوي على أكسجين عادي. كما وجد أن الحلمهة الحمضية لأستيات 3،7-ثنائي ميثيل-3-أوكتانول الفعالة ضوئياً تعطي كحولاً ذا نقاوة ضوئية أخفض إلى حد كبير من كحول البدء، ويمتلك إشارة تدوير معاكسة. (أ) كيف تفسر هاتين المجموعتين من النتائج؟ (ب) هل يكون مستغرباً أن تبدي هذه الإسترات الخاصة هذا النوع من السلوك؟

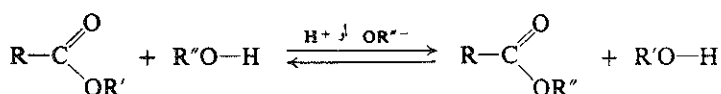
19.20 التحلل بالأمونيا للإسترات Ammonolysis of esters

تعطي معالجة إستر بالأمونيا، في محلول الكحول الإيتيلي عادة، الأמיד. ويشتمل هذا التفاعل على هجوم نوكلوفيلي يقوم به أساس، هو الأمونيا، على الكربون المعوز الكترونياً؛ تستبدل -NH_2 بـ $\text{-OR}'$. على سبيل المثال:

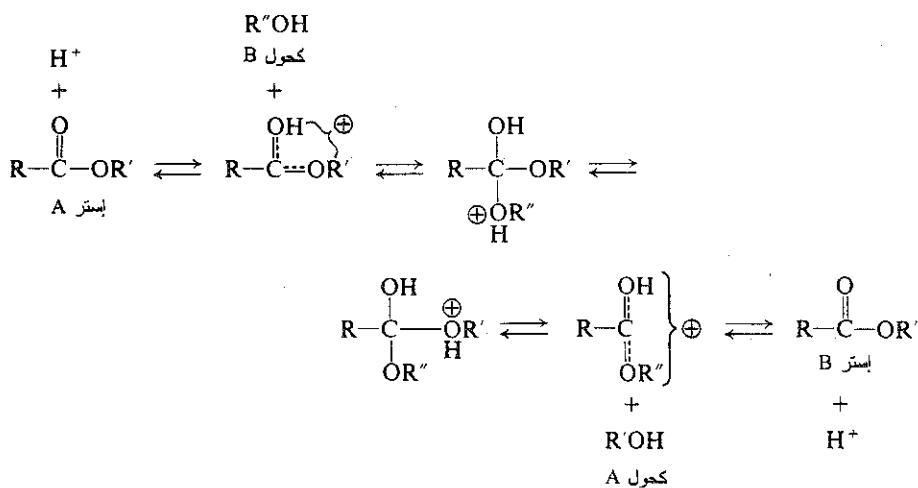


20.20 الأسترة التبادلية Transesterification

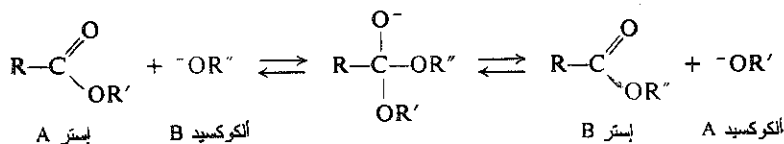
يفعل الكحول، عند أسترة حمض، فعل كاشف نوكلوفيلي؛ وعند حلمهة الإستر يزاح الكحول بكاشف نوكلوفيلي. ومعرفتنا بهذا الأمر تجعلنا لا نستغرب أن نجد كحولاً يكون قادراً على إزاحة كحول آخر من إستر. هذا التحلل بالكحول (التشطر بواسطة كحول) للإستر يدعى الأسترة التبادلية.



تنحفز الأسترة التبادلية بحمض (H_2SO_4 أو HCl الجاف) أو بأساس (أيون الألكوكسيد عادة). تكون آليتا هذين التفاعلين مماثلتين تماماً لتلك التي درسناها سابقاً. فمن أجل الأسترة المحفزة بحمض:



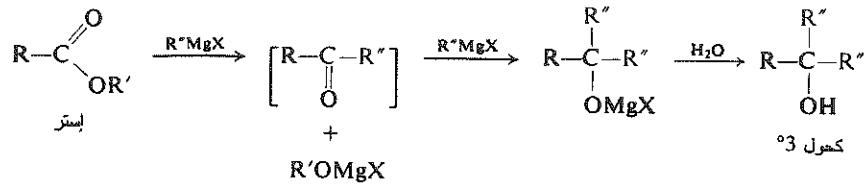
ومن أجل الأسترة التبادلية المحفزة بأساس:



الأسترة التبادلية تفاعل متوازن. وإزاحة التوازن نحو اليمين يكون ضرورياً استخدام زيادة ضخمة من الكحول الذي نرغب في صنع إستره أو بإزاحة أحد المنتجات من مزيج التفاعل. والطريقة الثانية هي الأفضل عندما تكون ممكنة، إذ يمكن بهذه الطريقة دفع التفاعل نحو الكمال.

21.20 تفاعل الإسترات مع كواشف غرينيار Reaction of esters with Grignard reagents

يعد تفاعل الإسترات الكربوكسيلية مع كواشف غرينيار طريقة رائعة لتحضير الكحولات الثالثية. وكما في التفاعل مع الألدهيدات والكي-tonات (الفقرة 14.18)، تربط زمرة الألكيل أو الأريل التوكليوفيلية (الأساسية) نفسها إلى كربون الكربونيل المعوز إلكترونياً. ويعطي خروج زمرة الألكوكسيد كيتوناً. وبالفعل تعزل الكي-tonات، في حالات خاصة معينة، من هذا التفاعل، وعلى أية حال، وكما نعلم تتفاعل الكي-tonات نفسها مع كواشف غرينيار وتعطي كحولات ثالثة (الفقرة 15.18)؛ وتقابل المنتجات، في الحالة الراهنة، إضافة كاشف غرينيار إلى مثل هذا الكي-ton:



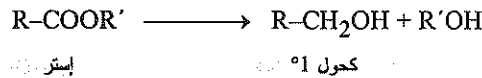
تأتي زمرتان من الزمر الثلاثة المرتبطة إلى الكربون الحامل لزمرة الهيدروكسيل من كاشف غرينيار ومن ثم فهما متماثلتان؛ وهذا الأمر يضع، بطبيعة الحال، حدوداً أمام الكحولات التي يمكن أن تحضر بهذه الطريقة. ولكن عندما يكون الأمر ممكناً يكون تفاعل كاشف غرينيار مع الإستر مفضلاً على التفاعل مع الكي-ton لأن الإسترات على وجه العموم أكثر وفرة.

مسألة 19.20 بدءاً من حمض الفاليريك واستخدام أية كواشف ضرورية، أوجز اصطناع 3-إتيل-3-الهيبتانول عبر تفاعل كاشف غرينيار مع: (أ) كي-ton، (ب) إستر.

مسألة 20.20 (أ) أي حمض سوف تعطي إستراته كحولات ثانوية عند التفاعل مع كواشف غرينيار؟ (ب) بدءاً من الكحولات ذات الأربع ذرات كربون أو أقل، أوجز جميع خطوات اصطناع 4-الهيبتانول.

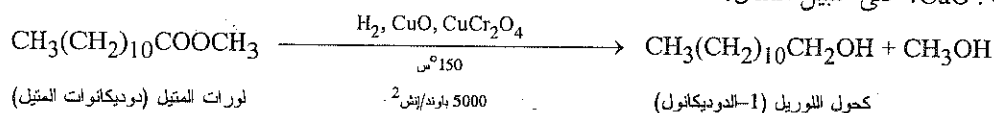
22.20 إرجاع الإسترات Reduction of esters

يمكن إرجاع الإسترات، مثل العديد من المركبات العضوية، بطريقتين: (أ) بالهدرجة الحفزية باستخدام الهيدروجين الجزيئي. أو (ب) بالإرجاع الكيميائي. ويتشطر الإستر، في كلتا الحالتين، ويعطي (إضافة إلى الكحول الذي اشتق منه هذا الإستر) كحولاً أولياً موافقاً للجزء الحمضي من الإستر.

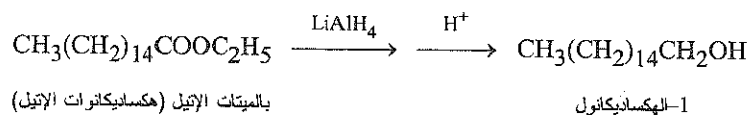


التحلل بالهيدروجين (التشطر بالهيدروجين) لإستر يتطلب شروطاً أقسى كثيراً من الهدرجة البسيطة (إضافة الهيدروجين) لرابطة مزدوجة كربون - كربون. ويحتاج الأمر إلى ضغط عال ودرجة حرارة مرتفعة: ويكون الحفاز المستخدم، في أغلب الأحيان مزيجاً من الأكاسيد المعروفة بـكروميت النحاس، ذات التركيب التقريبي

.CuO . CuCr₂O₄ على سبيل المثال:



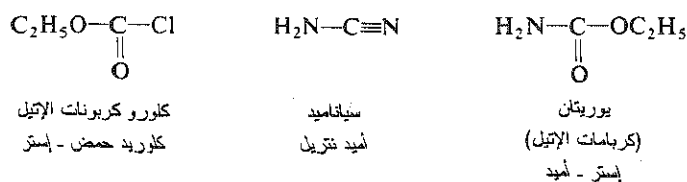
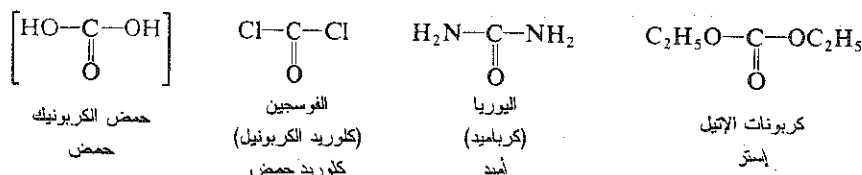
الإرجاع الكيميائي يجري باستخدام الصوديوم المعدني أو، في معظم الأحيان، باستخدام هيدريد الألمنيوم والليثيوم. على سبيل المثال:



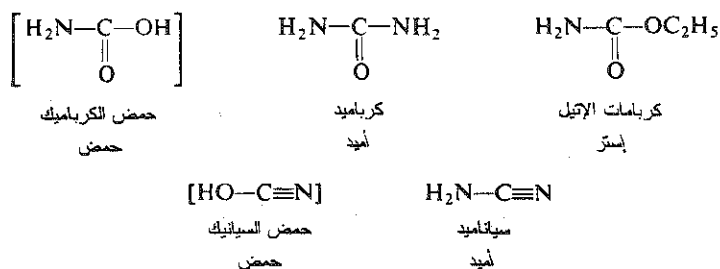
مسألة 21.20 تنبأ بمنتجات التحلل بالهيدروجين لأوليات نظامي البوتيل فوق كروميت النحاس.

23.20 المشتقات الوظيفية لحمض الكربونيك Functional derivatives of carbonic acid

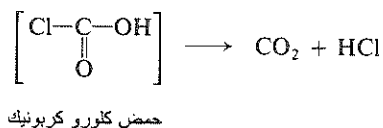
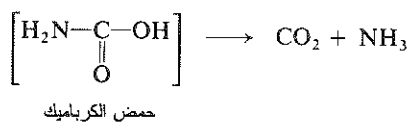
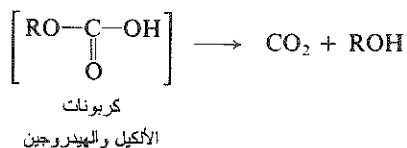
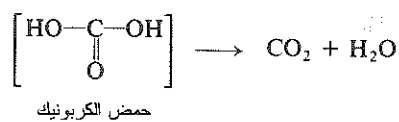
إن الكثير من كيمياء المشتقات الوظيفية لحمض الكربونيك مألوف لدينا من خلال دراستنا لحموض الكربوكسيليك. وتكون الخطوة الأولى في التعامل مع احد هذه المركبات هي معرفة كيفية علاقته مع الحمض الوالد. وبما أن حمض الكربونيك ثنائي الوظيفة فإن كلاً من هذه المشتقات يحتوي أيضاً على زميرتين وظيفيتين؛ ويمكن أن تكون هاتان الزمرتان متماثلتين أو مختلفتين. نذكر على سبيل المثال:



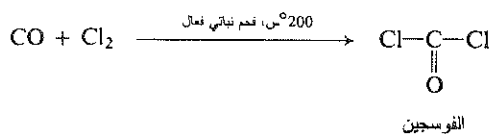
نحن نستخدم هذه العلاقات الوظيفية مع حمض الكربونيك، ببساطة، بسبب ملاءمتها. فالعديد من هذه المركبات يمكن اعتباره مشتقات لحموض أخرى، وهي في أغلب الأحيان تسمى كذلك. نذكر على سبيل المثال:



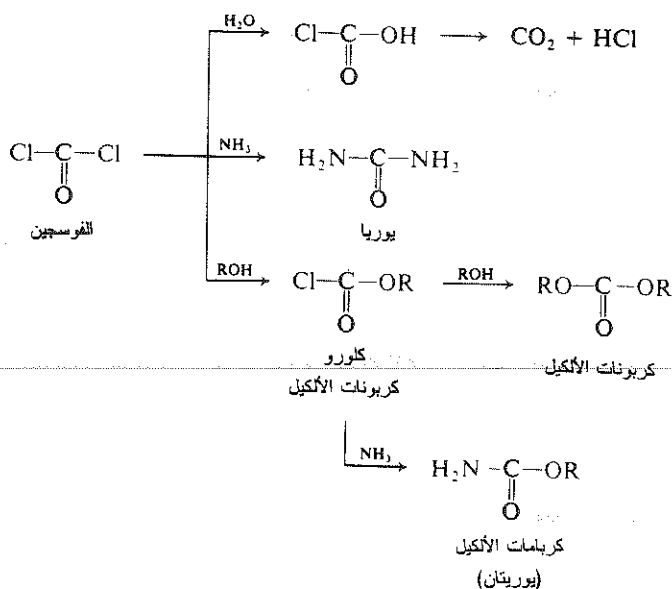
يكون مشتق حمض الكربونيك المحتوي على زمرة -OH غير مستقر، عموماً، ويتفكك إلى ثنائي أكسيد الكربون.
نذكر على سبيل المثال:



تصنع معظم مشتقات حمض الكربونيك من إحدى ثلاثة مركبات متوافرة صناعياً: الفوسجين واليوريا والسياناميد.
الفوسجين COCl_2 هو غاز عالي السمية يصنع من التفاعل بين أحادي أكسيد الكربون والكلور.



يخضع الفوسجين لتفاعلات كلوريد الحمض العادية:

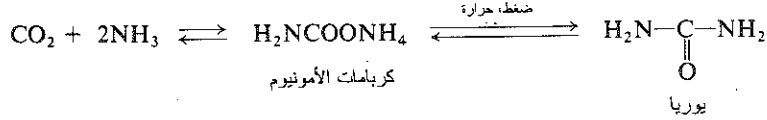


مسألة 22.20 اقترح اصطناعاً ممكناً لـ:

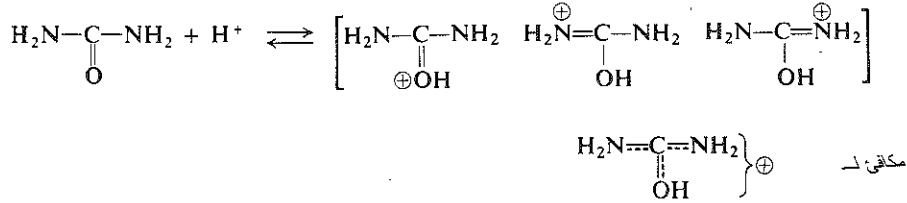
(أ) 2-فينيل اليوريتان، $H_2NCOOCH(CH_3)(n-C_3H_7)$ ، المستخدم منوماً.

(ب) كلورو كربونات البنزيل (كلورو فورمات البنزيل)، $C_6H_5CH_2OCOCl$ ، المستخدم في اصطناع البيبتيدات (الفقرة 10.36).

اليوريا H_2NCONH_2 . تطرح اليوريا في البول باعتبارها المنتج الرئيس النهائي (المحتوي على النتروجين) للاستقلاب البروتيني، وهي تصنع بكميات ضخمة من أجل استعمالها كسماد وكمادة أولية في صنع لدائن اليوريا - فورم ألدهيد والعقاقير.

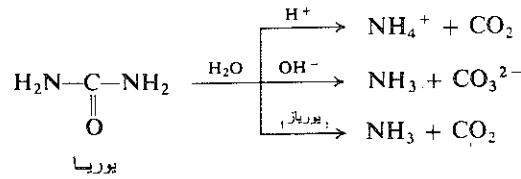


اليوريا أساس ضعيف ويشكل أملاحاً مع الحموض القوية، وتعزى حقيقة أنها أساس أقوى من الأميدات العادية إلى الاستقرار الطيني للكاتيون.

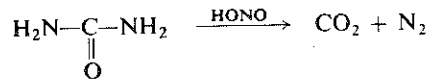


مسألة 23.20 علل حقيقة أن الغوانيدن، $(H_2N)_2C=NH$ ، أساس قوي.

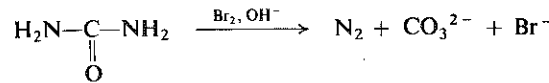
تخضع اليوريا إلى حلمهة بوجود الحموض أو الأسس أو أنزيم اليورياز (الذي يمكن عزله من لوبياء جاك، التي تولدها العديد من البكتريا مثل ميكروكوكوس يوريا).



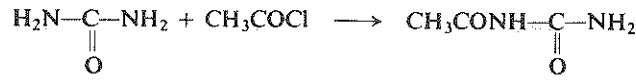
تتفاعل اليوريا مع حمض النتروزو وتعطي ثنائي أكسيد الكربون ونتروجين؛ ويعد هذا التفاعل طريقة مفيدة لتحطيم حمض النتروزو الفائض في تفاعلات الديأزة (الفقرة 12.23).



كما تتحول اليوريا بالهيوهاليتات إلى نتروجين وكربونات.

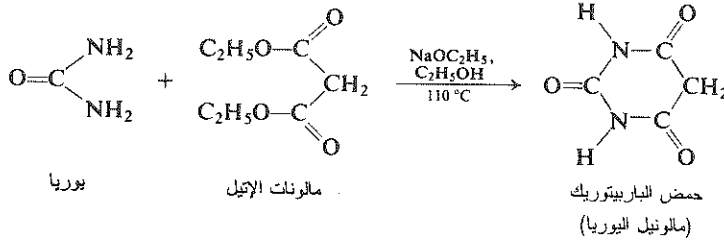


تعطي معالجة اليوريا بكلوريدات الحموض أو أنهيدريدات الحموض، اليوريدات.

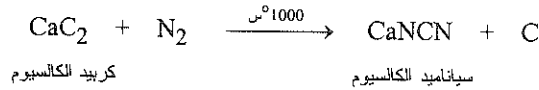


أستيل اليوريا
يوريد

وتعد اليوريدات الحلقية التي تتشكل من تفاعل اليوريا مع إسترات المالنوك ذات أهمية خاصة؛ تعرف هذه اليوريدات بالباربيتورات وهي منومات هامة (تسبب النوم). على سبيل المثال:



السياناميد $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$. يستحصل السياناميد على شكل ملح الكالسيوم بالتفاعل، عند درجة حرارة عالية، بين كربيد الكالسيوم والنتروجين. ويعد هذا التفاعل طريقة هامة لتثبيت النتروجين؛ وقد استخدم سياناميد الكالسيوم كسماد يحرر الأمونيا بفعل الماء.



مسألة 24.20 أعطِ البنية الإلكترونية لأنيون السياناميد $(\text{NCN})^{2-}$. ناقش شكله الجزيئي وأطوال الروابط وموقع الشحنة.

مسألة 25.20 أعطِ معادلات من أجل الخطوات المستقلة التي ربما كانت متضمنة في تحول سياناميد الكالسيوم إلى أمونيا بوجود الماء. ما هو المنتج أو المنتجات التي تتشكل في هذه العملية؟ رمز كل خطوة باسم نوع التفاعل الأساسي الذي تنتمي إليه.

مسألة 26.20 يتفاعل السياناميد بوجود حمض أو أساس ويعطي يوريا؛ ويتفاعل مع الميتانول بوجود حمض ويعطي إيزويوريا الميثيل، $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{OCH}_3$ ؛ ويتفاعل مع سلفيد الهيدروجين ويعطي تيويوريا، $\text{H}_2\text{NC}(=\text{S})\text{NH}_2$ ؛ ويتفاعل مع الأمونيا ويعطي الغوانيدين، $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}_2$. (أ) ما هي الزمرة الوظيفية في السياناميد التي تشارك في كل تفاعل من هذه التفاعلات؟ (ب) إلى أي صنف عام من التفاعلات تنتمي هذه التفاعلات؟ (ج) بين الآلية الأكثر احتمالاً لهذه التفاعلات، مشيراً إلى وظيفة الحمض أو الأساس حيثما شارك.

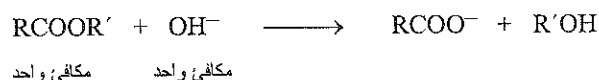
24.20 تحليل مشتقات الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التصبن

Analysis of carboxylic acid derivatives. Saponification equivalent

يتم التعرف على المشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية من حلمتها - تحت شروط كثيرة أو قليلة العنف - إلى حموض كربوكسيلية. كما يعرف أيضاً نوع المشتق من المنتجات الأخرى للحلمة.

مسألة 27.20 ما نوع (أو أنواع) المشتق الحمضي الذي: (أ) يشكل بسرعة راسباً أبيض (غير ذواب في HNO_3) عند المعالجة بنترات الفضة الكحولية؟ (ب) يتفاعل مع NaOH المائي، في درجة الغليان، ويحرر غازاً يحول لون ورقة عباد الشمس الرطبة إلى اللون الأزرق؟ (ج) يتفاعل حالاً مع NaOH البارد ويحرر غازاً يحول لون ورقة عباد الشمس الرطبة إلى اللون الأزرق؟ (د) يعطي حمضاً كربوكسيمياً فقط عند الحلمة؟ (هـ) يعطي كحولاً عندما يسخن مع حمض أو أساس؟

يتضمن تحديد هوية أو برهان بنية المشتق الحمضي على تحديد هوية أو برهان بنية الحمض الكربوكسيلي المتشكل عند الحلمة. (الفقرة 21.19). وفي حالة الإستر تحدد هوية الكحول المستحصل أيضاً (الفقرة 22.6). (تحديد هوية الأمين المستحصل، الفقرة 19.23، في حالة الأמיד المستبدل، الفقرة 7.23).
إذا حلمه إستر بكمية معلومة من أساس (مأخوذة بكمية زائدة)، فإن كمية الأساس المستخدمة يمكن أن تقاس وتستخدم لتحديد مكافئ التصبن: الوزن المكافئ من الإستر، الذي يشبه مكافئ التعديل في حالة الحمض (انظر الفقرة 21.19).



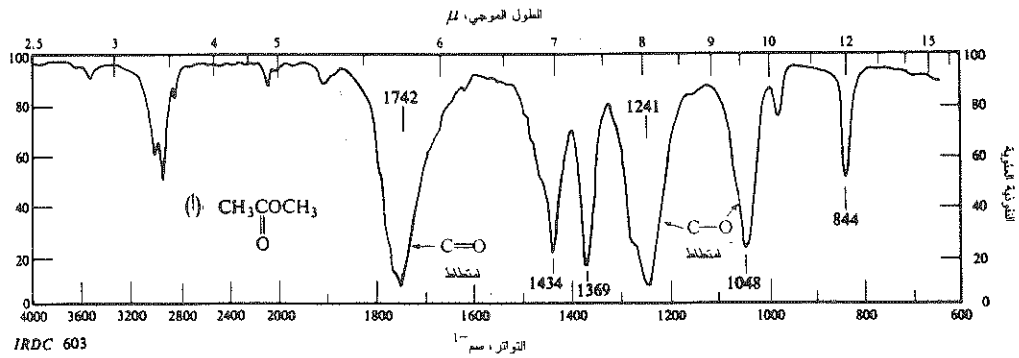
مسألة 28.20 (أ) ما هو مكافئ التصبن لأستيات نظامي البروبيل (ب) ثمة ثمانية إسترات أليفاتية بسيطة أخرى تمتلك مكافئ التصبن نفسه ما هي هذه الإسترات؟ (ج) ما هو بالمقابل عدد الحموض الأليفاتية البسيطة التي تمتلك هذا الوزن المكافئ؟ (د) هل مكافئ التصبن يساعد في تحديد الهوية بالقدر نفسه الذي يفعل ذلك مكافئ التعادل؟

مسألة 29.20 (أ) ما هو عدد المكافئات من أساس يستخدم من أجل مول واحد من فتالات المثيل، $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ ؟ ما هو مكافئ التصبن لفتالات المثيل؟ (ب) ما هي العلاقة بين مكافئ التصبن وعدد الزمر الإسترية في الجزيء؟ (ج) ما هو مكافئ التصبن لسترات الغليسرين (ثلاثي ستيرويل الغليسرين)؟

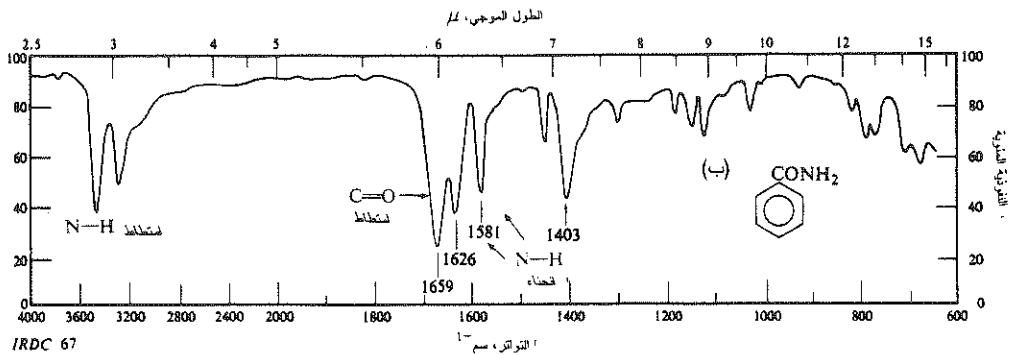
25.20 التحليل الطيفي لمشتقات الحموض الكربوكسيلية

Spectroscopic analysis of carboxylic acid derivatives

تحت الأحمر. يظهر الطيف تحت الأحمر لمركب أسيلي عصابة قوية بجوار 1700 سم⁻¹ نتوقع أنها ترجع إلى امتطاط $\text{C}=\text{O}$ (انظر الشكل 2.20).



IRDC 603

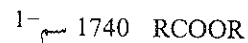
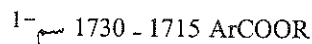
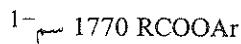


IRDC 67

الشكل 2.20 : طيفاً تحت الأحمر لـ (أ) أستات الميثيل و (ب) البنزاميد.

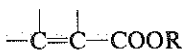
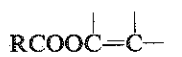
يعتمد الطيف الدقيق على الطائفة التي ينتمي إليها المركب (انظر الجدول 3.20)، كما يعتمد، من أجل فرد من أفراد طائفة، خاصة، على بنيته الدقيقة. فمن أجل الإسترات، على سبيل المثال:

امتطاط قوي C=O



أو

أو



تتميز الإسترات عن الحموض الكربوكسيلية بغياب العصابة O-H. كما تتميز عن الكيتونات بالعصابتين الامتطاطيتين C-O القويتين في المنطقة 1050 - 1300 سم⁻¹؛ كما يعتمد موضع هذه العصابات، كثيراً، على بنية الإستر.

تبدي الأميدات (RCONH₂)، إلى جانب العصابة الكربونيلية، امتصاصاً يعزى إلى امتطاط N-H في المنطقة 3050 - 3550 سم⁻¹. (يعتمد عدد العصابات وموقعها على درجة الربط الهيدروجيني)، وآخر يعزى إلى انحناء N-H في المنطقة 1600 - 1640 سم⁻¹.

الجدول 3.20 : الامتصاص تحت الأحمر لبعض المركبات الأوكسجينية

المركب	O-H سم ⁻¹	C-O سم ⁻¹	C=O سم ⁻¹
الكحولات	3600 - 3200	1200 - 1000	-
الفينولات	3600 - 3200	1230 - 1140	-
الإيترات الأليفاتية	-	1150 - 1060	-
الإيترات العطرية	-	1275 - 1200	-
		1075 - 1020	
الألدهيدات والكيتونات	-	-	1725 - 1675
الحموض الكربوكسيلية	3000 - 2500	1250	1725 - 1680
الإسترات	-	1300 - 1050 (عصابتان)	1740 - 1715
كلوريدات الحموض	-	-	1810 - 1750
الأميدات (RCONH ₂)	(3550 - 3050 N-H)	-	1690 - 1650

NMR. تمتص بروتونات الجزء الألكيلي من الإستر (RCOOCH₂R)، كما نرى في الجدول 4.17، بعيداً في

الحقل المنخفض أكثر من بروتونات الجزء الأسيلي (RCH₂COOR).

كما يظهر امتصاص بروتونات الأميد CO-NH- في المجال δ 5 - 8، على شكل سنام عريض نموذجي.

CMR. يمتص كربون الكربونيل في هذه المشتقات الوظيفية في المجال δ 150 - 180، أي في المنطقة نفسها،

على وجه التقريب، التي يمتص فيها كربون الكربونيل في الحموض الكربوكسيلية.

مسائل

1. ارسم بني وأعطِ أسماء:

(أ) الإسترات المتماكية التسعة ذات الصيغة C₅H₁₀O₂.

(ب) الإسترات المتماكية الستة ذات الصيغة C₈H₈O₂.

(ج) إسترات المثيل المتماكية الثلاثة ذات الصيغة C₇H₁₂O₄.

2. اكتب معادلات متوازنة، مسمياً جميع المنتجات العضوية، من أجل تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) كلوريد نظامي

البوتيريل مع:

(أ) H ₂ O	(و) النتروبينزين، AlCl ₃	(ك) (CH ₃) ₃ N
(ب) الكحول الإيزوبروبيلي	(ز) NaHCO ₃ (مائية)	(ل) C ₆ H ₅ NH ₂
(ج) بارا نترو الفينول	(ح) AgNO ₃ الكحولية	(م) (C ₆ H ₅) ₂ CuLi
(د) الأمونيا	(ط) CH ₃ NH ₂	(ن) C ₆ H ₅ MgBr
(هـ) التولوين، AlCl ₃	(ي) (CH ₃) ₂ NH	

(تأكد من إجاباتك من أجل (ط) حتى (ل) في الفقرة 7.23).

3. أجب عن المسألة 2 من (أ) حتى (ل) من أجل أنهيدريد الأسيتيك.

4. اكتب معادلات تبيين تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) أنهيدريد السوكسينيك مع:

- (أ) NaOH المائي والساخن
(ب) الأمونيا المائية
(ج) الأمونيا المائية ثم HCl الممدد والبارد
(د) الأمونيا المائية ثم تسخين شديد
(هـ) الكحول البنزيلي
(و) التولوين و $AlCl_3$ وحرارة

5. اكتب معادلات متوازنة وسمِّ جميع المنتجات العضوية لتفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) فيل الأسيتاميد مع:
(أ) HCl (المائي) والساخن، (ب) NaOH (المائي) والساخن.

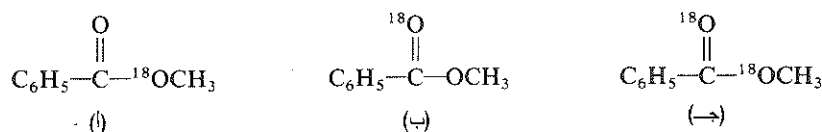
6. أجب عن المسألة 5 من أجل فيل الأسيتونتريل.

7. اكتب معادلات متوازنة وسمِّ جميع المنتجات العضوية من أجل تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) نظامي بوتيرات المثيل

مع:

- (أ) H_2SO_4 (المائي) والساخن
(ب) KOH (المائي) والساخن
(ج) الكحول الإيزوبروبيلي + H_2SO_4
(د) الكحول البنزيلي + $C_6H_5CH_2ONa$
(هـ) الأمونيا
(و) بروميد فيل المغنزيوم
(ز) بروميد إيزوبوتيل المغنزيوم
(ح) $LiAlH_4$ ثم حمض

8. أوجز اصطناع كل من المركبات الموسومة التالية مستخدماً $H_2^{18}O$ مصدراً لـ ^{18}O .



تنبأ بالمنتجات التي يمكن استحصالها من كل من المركبات السابقة عند الحلمة القلوية في الماء العادي H_2O .

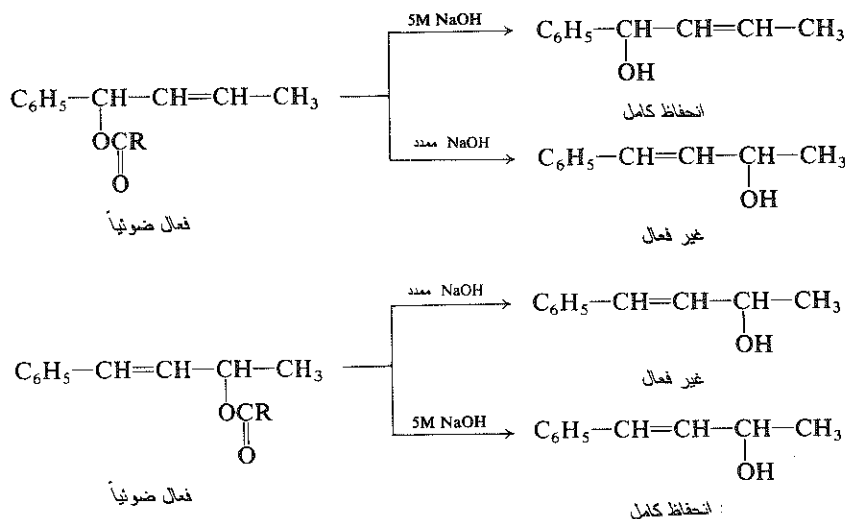
9. أوجز اصطناع كل من المركبات الموسومة التالية مستخدماً $^{14}CO_2$ أو $^{14}CH_3OH$ و $H_2^{18}O$ مصدراً للذرات «الموسومة».

- (أ) $CH_3CH_2^{14}COCH_3$
(ب) $CH_3CH_2CO^{14}CH_3$
(ج) $CH_3^{14}CH_2COCH_3$
(د) $^{14}CH_3CH_2COCH_3$
(هـ) $C_6H_5^{14}CH_2CH_3$
(و) $C_6H_5CH_2^{14}CH_3$
(ز) $CH_3CH_2C^{18}OCH_3$

10. تنبأ بمنتج تفاعل γ -بوتيرو اللاكتون مع (أ) الأمونيا و (ب) $LiAlH_4$ و (ج) $H_2SO_4 + C_2H_5OH$.

11. عولج كحول ثانوي البوتيل ذو التدوير +13.8° بكلوريد التوزيل ثم تركت التوزيلات الناتجة لتتفاعل مع بنزوات الصوديوم تم الحصول على بنزوات ثانوي البوتيل. وقد أعطت الحلمة القلوية لهذا الإستر كحولاً ثانوي البوتيل ذا تدوير +13.4°. في أية خطوة قد حدث الانقلاب؟ كيف تعلق ذلك؟

12. علل المشاهدات التالية:



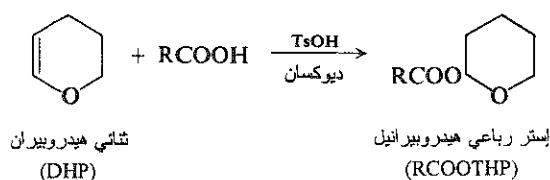
13. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة تكون مفيدة في التمييز بين:

- حمض البروبيونيك وأستات الميثيل
 - نظامي البوتيريل وكلوريد نظامي البوتيل
 - بارا نetro البنزاميد وبارا نetro بنزوات الإثيل
 - ثلاثي ستيرات الغليسريد وثلثي أوليات الغليسريد
 - البنزوترييل و نetro البنزين
 - أنهيدريد الأستيك وكحول نظامي البوتيل
 - أحادي بالميتات الغليسريد وثلثي بالميتات الغليسريد
 - بنزوات الأمونيوم والبنزاميد
 - حمض بارا برومو البنزويك وبروميدي البنزويل
- أخبر بدقة ما تفعله وما تراه.

14. أخبر كيف يمكن فصل المزائج التالية بوسائل كيميائية، مستعيداً كل مكون بشكل نقي معقول:

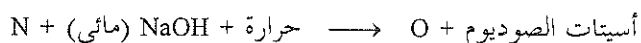
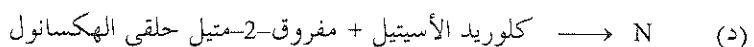
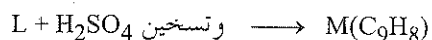
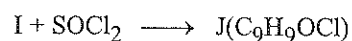
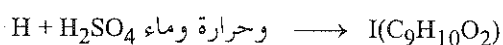
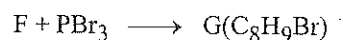
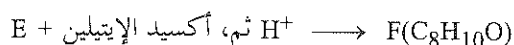
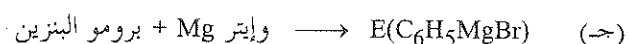
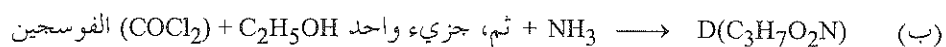
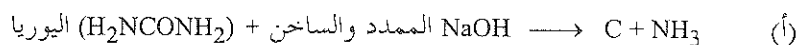
- حمض البنزويك وبنزوات الإثيل، (ب) نظامي الفاليريونتريل وحمض نظامي الفاليريك، (ج) بنزوات الأمونيوم والبنزاميد. أخبر بدقة ما تفعله وما تراه.

15. تحجب الزمر الكربوكسيلية، في أغلب الأحيان، بالتفاعل مع ثنائي الهيدروبيران (الفقرة 19.18)، الذي يعطي إسترات مستقرة تجاه الأسس لكنها تتحلل بسهولة بالحموض المائية المحددة. علل بالتفصيل تشكل هذه الإسترات وسهولة حلمتها.



16. تعطي معالجة 4،2-البنتان ديون بـ KCN وحمض الأسيتيك متبوعة بحلمهة منتجين A و B. ويكون كلا A و B حمضاً ثنائي كربوكسيليك له الصيغة $C_7H_{12}O_6$. ينصهر A عند 98°C . وعندما يسخن B فإنه يعطي في البداية حمضاً لاكتونياً ($C_7H_{10}O_5$ ، ن.ا. 90°C) ثم يعطي في النهاية ثنائي لاكتوناً ($C_7H_8O_4$ ، ن.ا. 105°C). (أ) ما هي بنية B التي تتيح تشكل كلا أحادي اللاكتون وثنائي اللاكتون بسهولة؟ (ب) ما هي بنية A؟ (تلميح: استخدم نماذج).

17. أعطِ بنى (بما فيها التشكيلات عندما تكون ذات صلة وثيقة بالموضوع) المكونات C حتى O:



18. (أ) يعطي (-)-الأريتروز erythrose-(-)، $C_4H_8O_4$ ، نتيجة إيجابية مع كاشف تولنز ومحللول بينيديكت (الفقرة 6.34) ويتأكسد بماء البروم ويتحول إلى حمض فعال ضوئياً، $C_4H_8O_5$. وينتج عندما يعالج بأنهيدريد الأسيتيك المركب $C_{10}H_{14}O_7$. كما يستهلك الأريتروز ثلاثة جزيئات من HIO_4 وينتج ثلاثة جزيئات من حمض الفورميك وجزيء واحد من الفورم ألدهيد. وعند أكسدة الأريتروز بحمض النتريك يعطي مركباً غير فعال ضوئياً يمتلك الصيغة $C_4H_6O_6$.

ييدي (-)-الثرروز threose-(-)، وهو مماكب للأريتروز، سلوكاً كيميائياً مشابهاً باستثناء الأكسدة بحمض النتريك التي تعطي مركباً فعالاً ضوئياً له الصيغة $C_4H_6O_6$.

في ضوء هذه الشواهد ما هي البنية أو البنى الممكنة من أجل (-)-الأريتروز؟ ومن أجل (-)-الثرروز؟

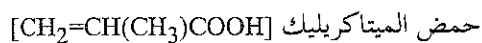
(ب) عندما يعالج R-الجليسر ألدهيد، $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ ، بسيانيد ويحلّمه المركب الناتج فإنه يتشكل حمضان أحاديا الكربوكسيل (انظر المسألة 14 من مسائل نهاية الفصل 18). هذان الحمضان مماثلان للحمضين المستحصلين عند أكسدة (-)-الثرروز و (-)-الأريتروز بماء البروم.

ضع بنية وحيدة ل (-)-الأريتروز ولد (-)-الثرروز.

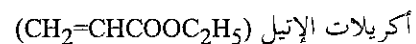
19. يعطي N,N-ثنائي مثيل الأسيتاميد، في درجة حرارة الغرفة، ثلاث أحاديات حادة متساوية المساحة في طيف

NMR البروتوني. وعندما ترفع درجة الحرارة يزداد عرض قممتين من هذه القمم (ولا يتغير عرض الثالثة) وأخيراً عند الدرجة 110°س تصبحان أحادية واحدة حادة. (أ) كيف تعلق ذلك؟ ما دلالة ذلك بالنسبة لبنية الأميد؟ (ب) ماذا تتوقع أن ترى في طيف CMR لهذا المركب في درجة حرارة الغرفة؟ وفي الدرجة 110°س؟

20. أي من المركبات التالية (إذا كان ثمة أي منها) يسبب كل من الأطياف تحت الحمراء المبينة في الشكل 3.20؟



أستات الإثيل



فنييل الأسيتاميد

حمض إيزو البوتيريك

21. أعط بنية أو بني تتوافق مع أطياف NMR البروتونية المبينة في الشكل 4.20.

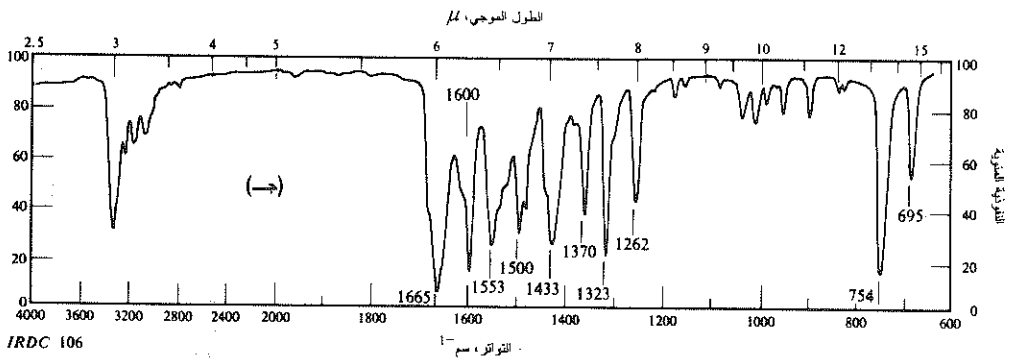
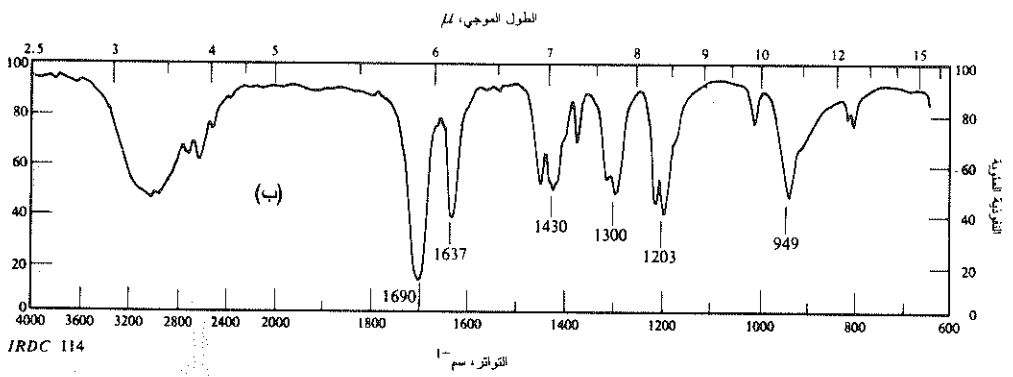
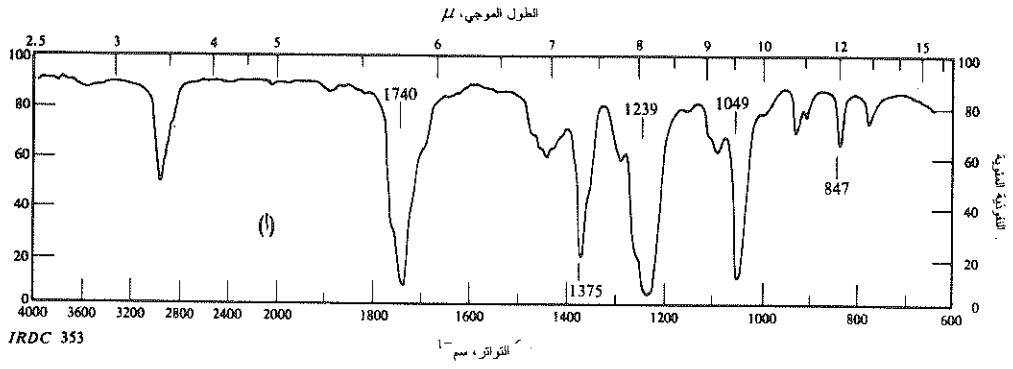
22. أعط بنية أو بني تتوافق مع أطياف NMR البروتوني المبين في الشكل 5.20.

23. أعط بنية أو بني تتوافق مع طيفي CMR المبينين في الشكل 6.20.

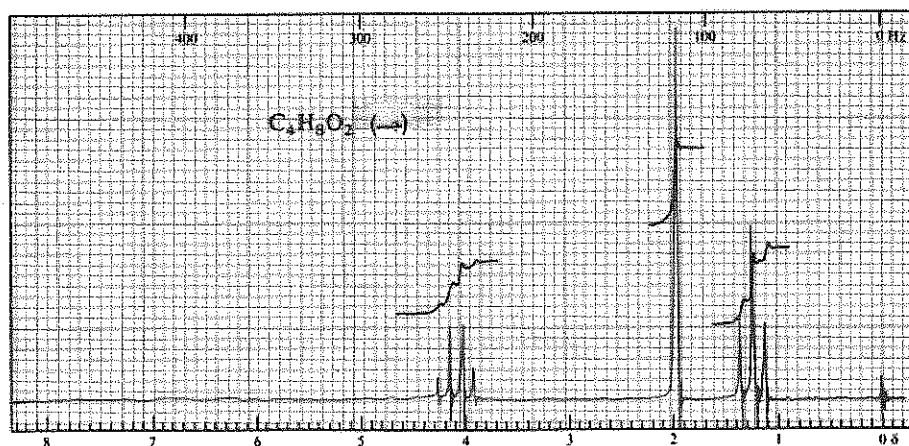
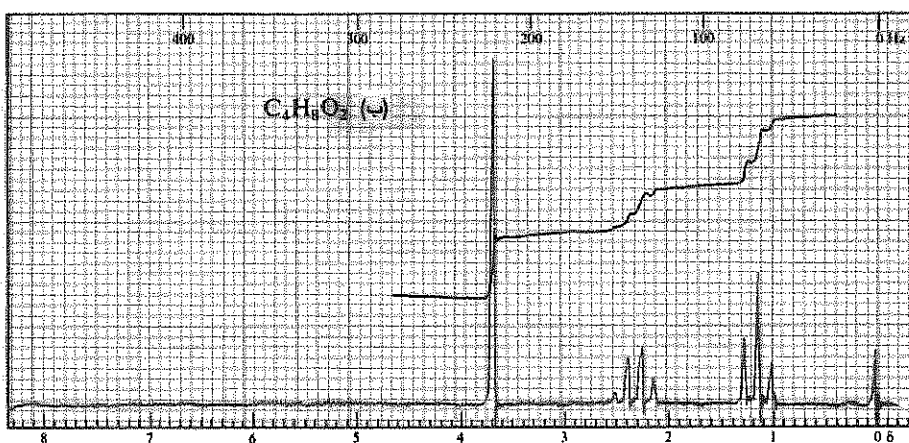
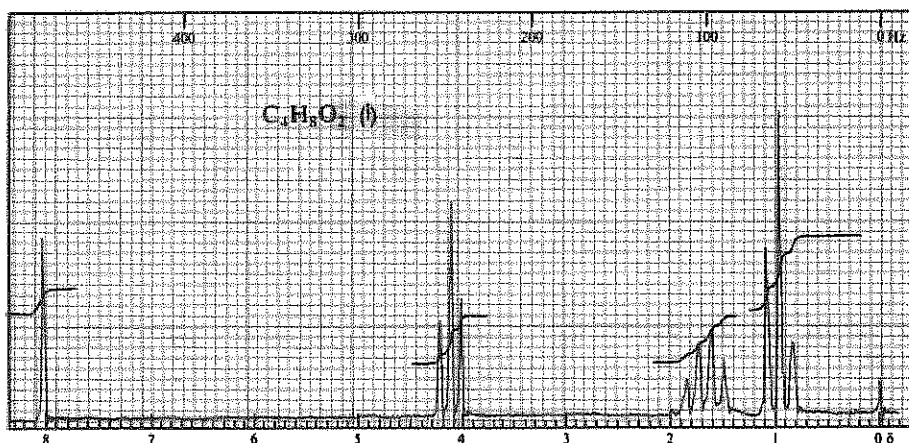
24. أعط بنية أو بني تتوافق مع كل من أطياف CMR المبينة في الشكل 7.20.

25. أعط بني المركبات P و Q و R اعتماداً على أطيافها تحت الحمراء (الشكل 8.20) وعلى أطياف NMR البروتونية لها (الشكل 9.20).

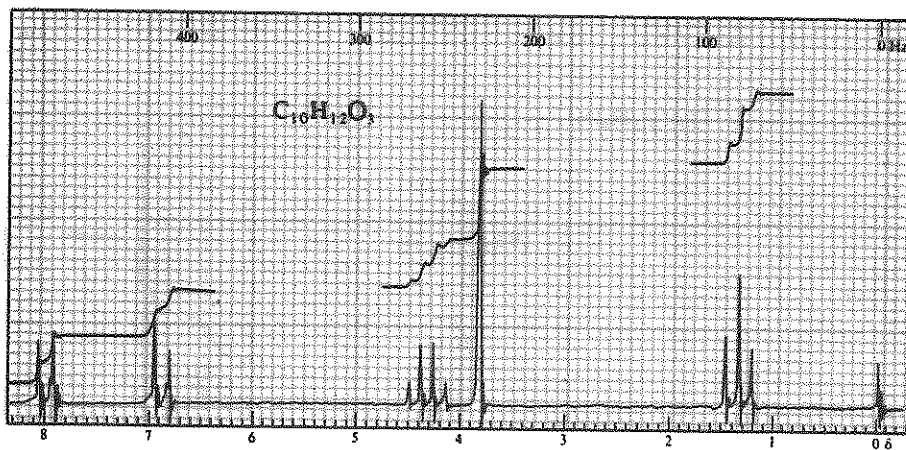
26. أعط بنية المركب S اعتماداً على طيفه تحت الأحمر وطيفي CMR و NMR السبروتوني له المبينين في الشكل 10.20.



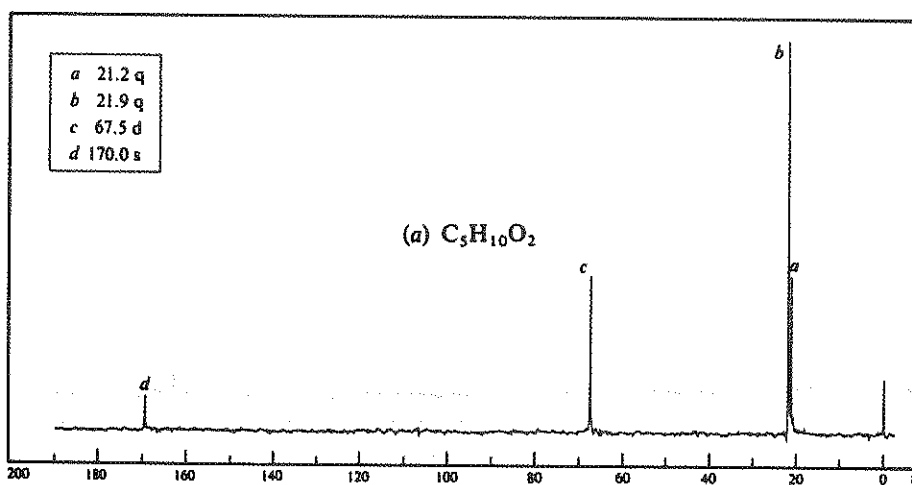
الشكل 3.20 : الأطياف تحت الحمراء من أجل المسألة 20



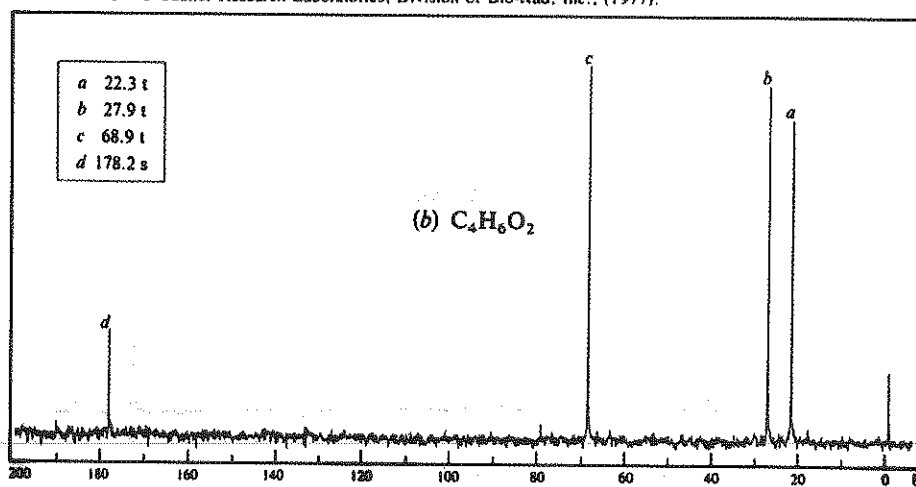
الشكل 4.20 : أطياف NMR البروتونية من أجل المسألة 21.



الشكل 5.20 : طيف NMR البروتوني من أجل المسألة 22.

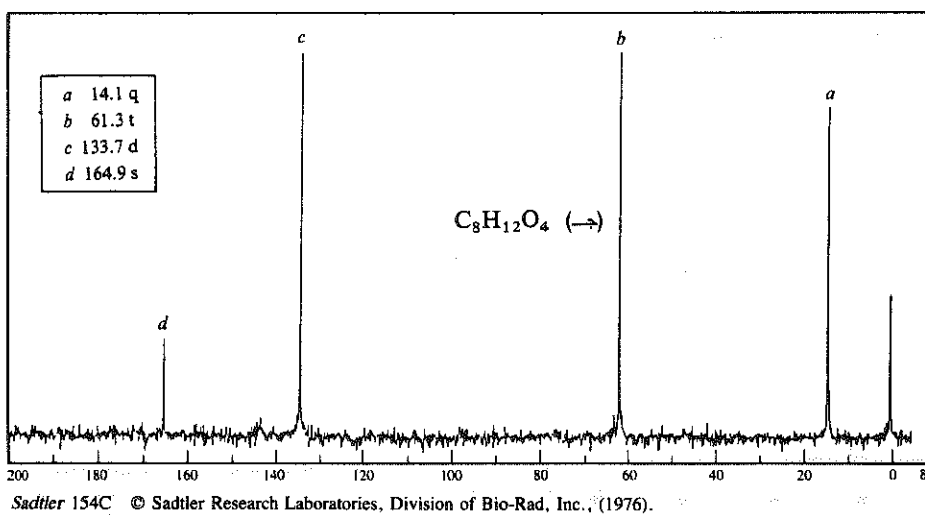
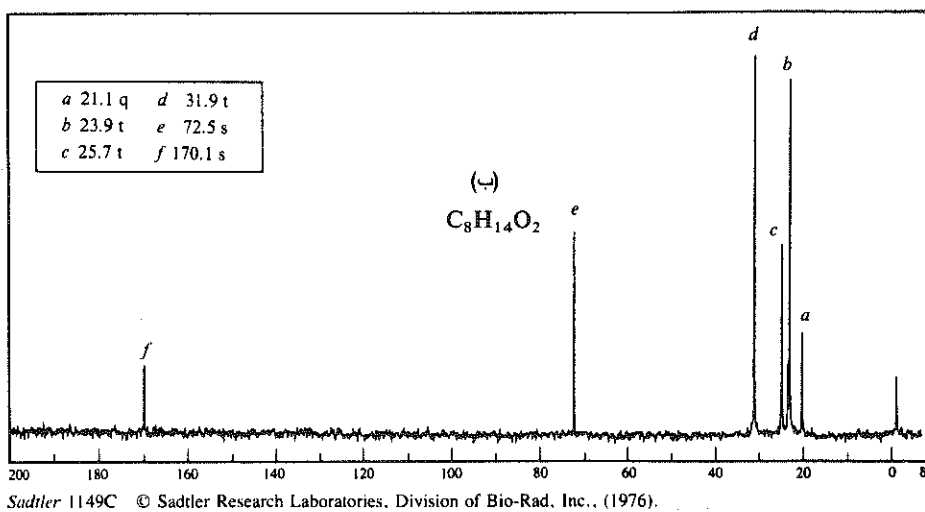
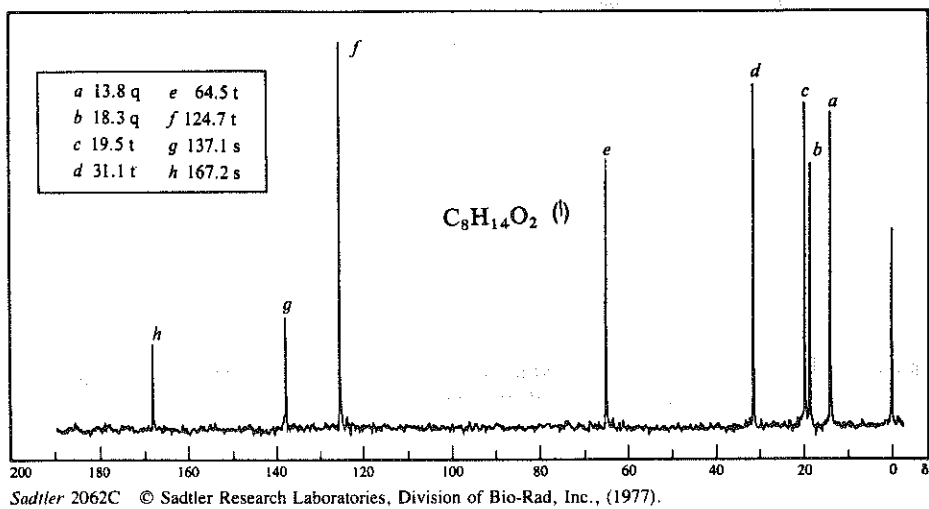


Sadtler 2830C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).

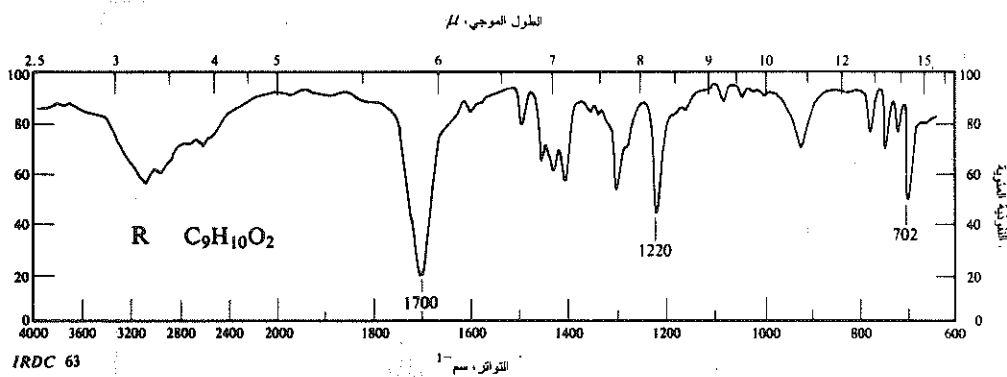
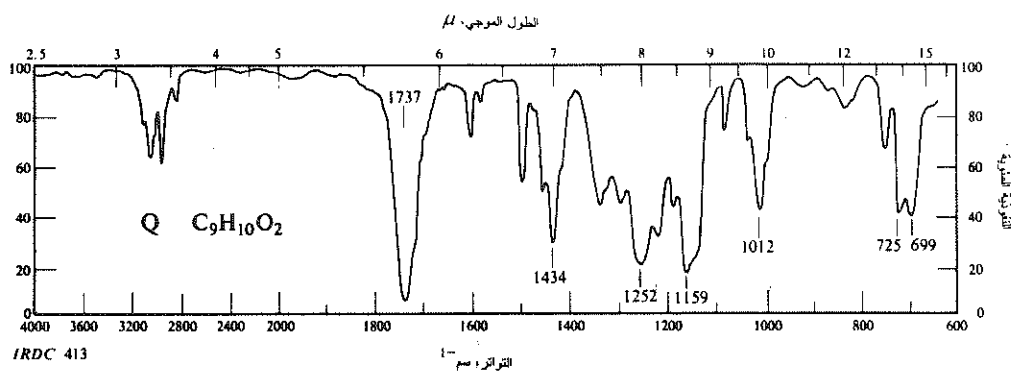
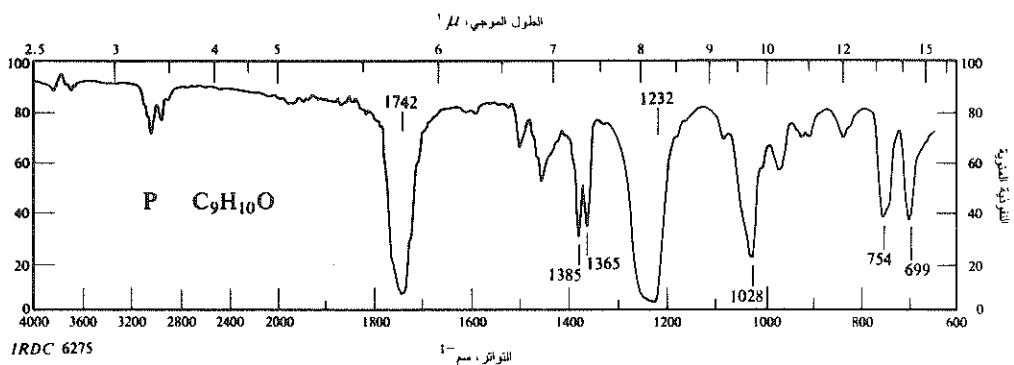


Sadtler 706C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

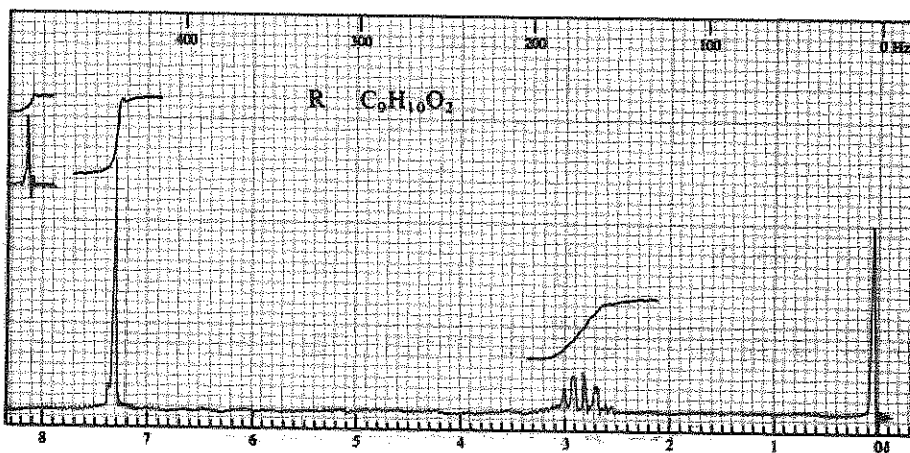
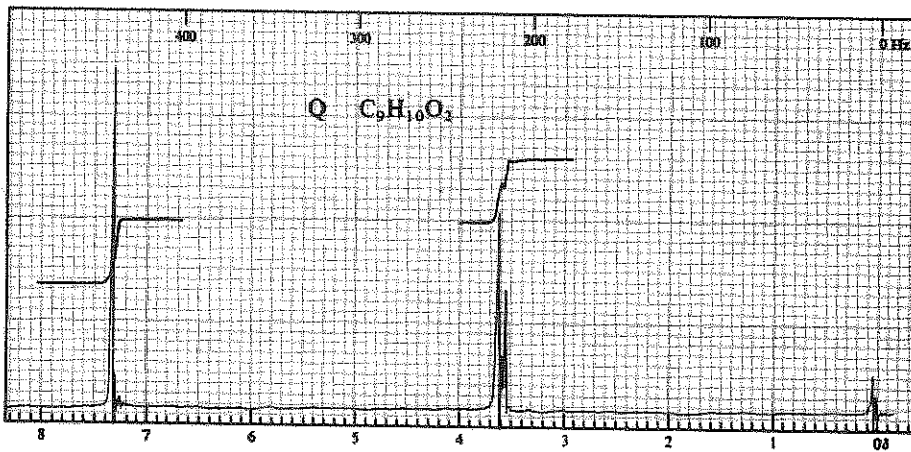
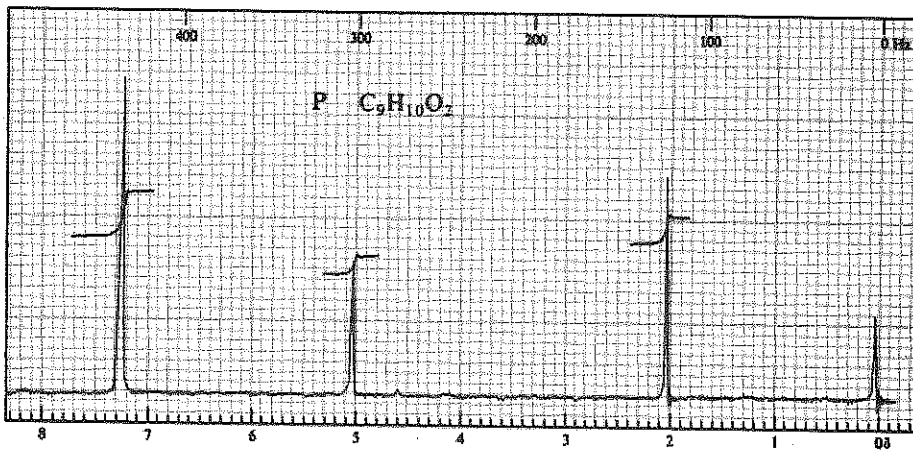
الشكل 6.20 : طيفا CMR من أجل المسألة 23.



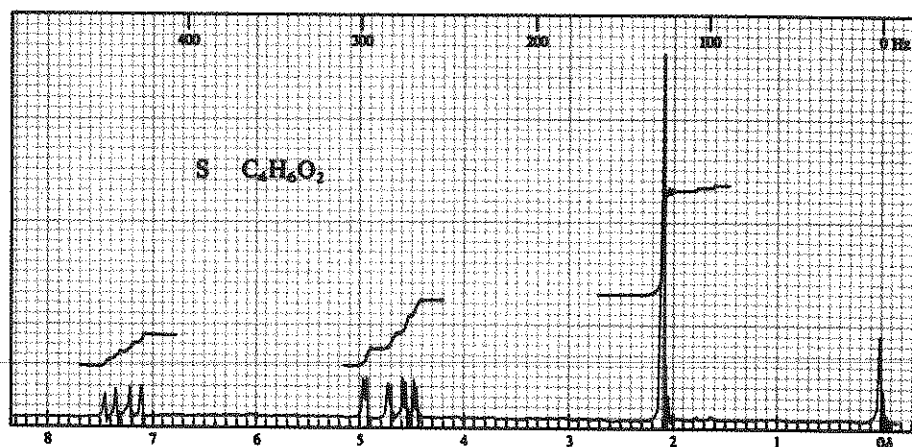
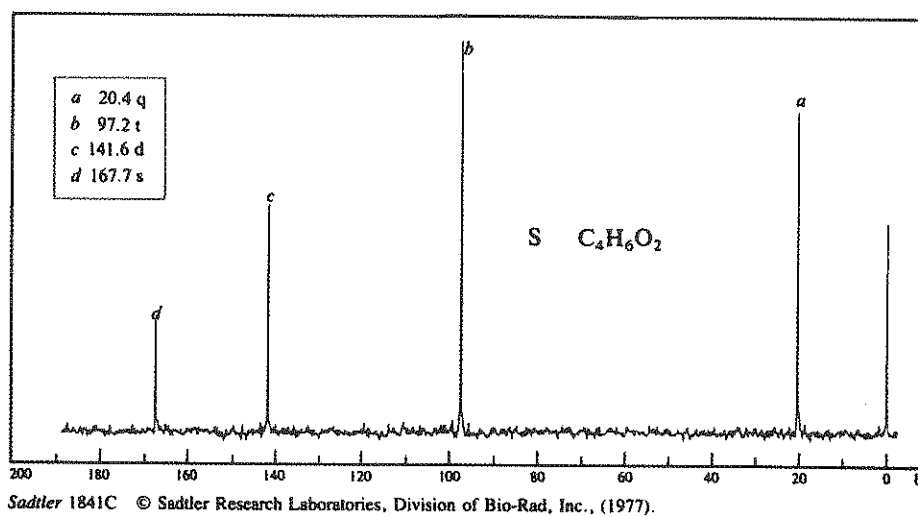
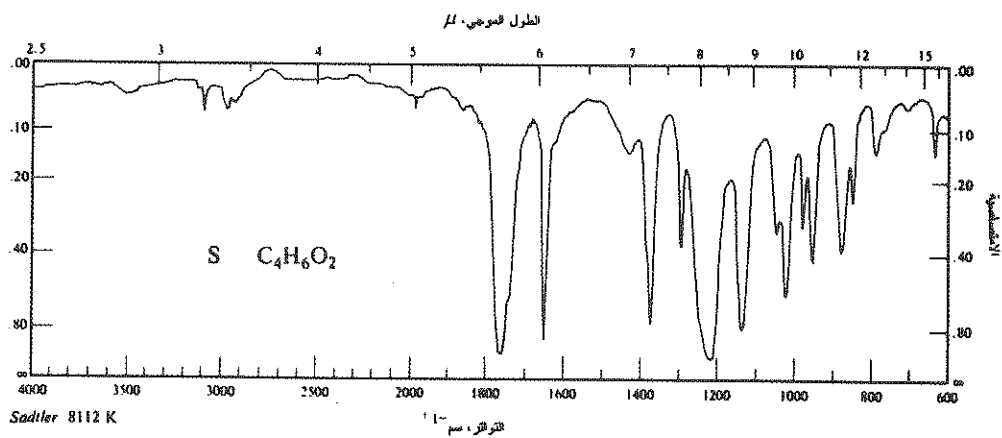
الشكل 7.20 : أطياف CMR من أجل المسألة 24.



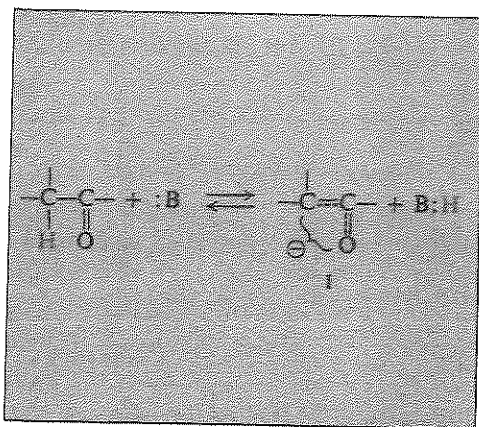
الشكل 8.20 : الأطياف تحت الحمراء من أجل المسألة 2.5.



الشكل 9.20: أطياف NMR البروتونية من أجل المسألة 25.



الشكل 10.20 : أطراف تحت الأحمر و CMR و NMR البروتوني من أجل المسألة 26.



Carbanions I

الكربانيونات I

Aldol and Claisen Condensation

التكاثف الألدولي وتكاثف كلايزن

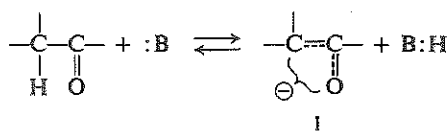
1.21 حموضة هيدروجينات- α Acidity of α -hydrogens

عرضنا في مقدمتنا عن الألدهيدات والكتونات أن الزمرة الكربونيلية هي التي تعين إلى حد كبير كيمياء هذه المركبات. وقد رأينا جزئياً في حينه كيف تقوم الزمرة الكربونيلية بذلك بتقديمها الموقع الذي تحدث عليه الإضافة النوكلوفيلية.

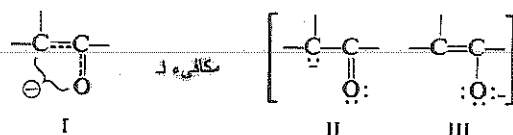
ولا يقتصر دور الزمرة الكربونيلية على كونها زمرة وظيفية إذ تلعب أيضاً دور المبادل، مثلها في ذلك مثل كل من الرابطة المزدوجة كربون - كربون وحلقة البنزين.

سوف نستعرض الآن الدور الآخر للزمرة الكربونيلية في تمتين حموضة ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون- α مما يؤدي إلى إنتاج فئة كاملة من التفاعلات الكيميائية.

يؤدي تأين هيدروجين α -



إلى تشكل الكربانيون I وهو هجين طنيني resonance hybrid للبنيتين II و III.

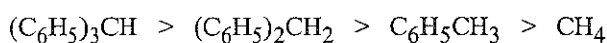


لا يكون هذا الطنين ممكناً إلا باشتراك الزمرة الكربونيلية، ولا تستطيع الكربانيونات المتشكلة بتأين هيدروجينات- β ، هيدروجينات- σ ... إلخ. في المركبات المشبعة أن تبدي مثل هذا النوع من الطنين.

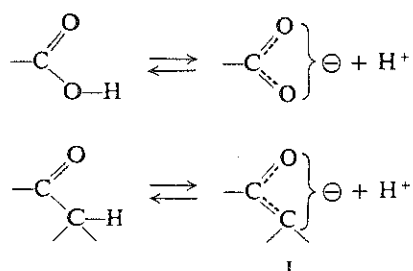
مسألة 1.21 أي البنيتين II أو III يتوقع أن يكون إسهامها أكبر في تشكيل الكربانيون I؟ ولماذا؟

مسألة 2.21 علل حقيقة أن حموضة المركب ثنائي الكيتون 2،4-البتننديون مماثلة تقريباً لحموضة الفينول وتتفوق كثيراً على حموضة الأسيتون مثلاً، بين أي الهيدروجينات هي الأكثر حموضة؟

مسألة 3.21 كيف يمكن تعليل التسلسل التالي في الحموضة؟



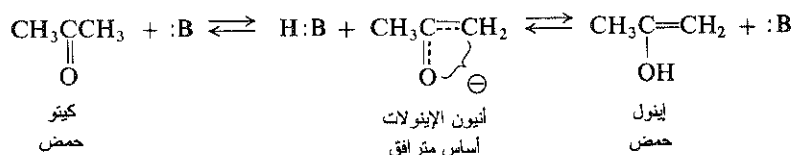
وهكذا تؤثر الزمرة الكربونيلية في حموضة هيدروجينات- α بالطريقة ذاتها التي تؤثر فيها في حموضة الحموض الكربوكسيلية أي بمساعدتها على حيابة شحنة الأنيون السالبة.



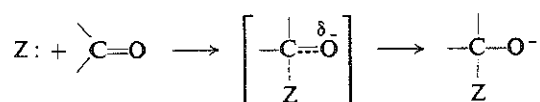
يتضمن الطنين في I بنيتين (II و III) مختلفتين تماماً في استقرائتهما وبالتالي فهو أقل أهمية بكثير من الطنين المتضمن بنيتين متكافئتين المصادف في أيون الكربوكسيلات.

يلاحظ وبالمقارنة مع هيدروجين زمرة -COOH أن ذرات الهيدروجين في الموقع α في الألدريد أو الكيتون ذات حموضة ضعيفة جداً، والشيء المهم هنا هو أنها أكثر حموضة من ذرات الهيدروجين في أي موقع آخر في الحزب، وهي ذات حموضة كافية لتوليد تراكيز ذات قيمة - لكن متدنية - من الكربانيونات.

يدعى المركب (I) كربانيوناً نظراً لأنه الأساس المترافق conjugate base لحمض كربوني، أي الذي يفقد بروتونه من الكربون. تعزى الاستقرار التي تعطي هذه الأيونات أهميتها من ناحية ثانية إلى الحقيقة المؤكدة أن معظم الشحنة يحملها الأكسجين وليس الكربون. وغالباً ما يسمى الكربانيون من هذا النوع والذي يستمد ثباته من مجارته زمرة الكربونيل أنيون إنولات enolate anion نظراً لأن الأنيون هو الأساس المترافق ليس للشكل الكيتوني للمركب الكربونيلي فحسب، بل للشكل الإنولي أيضاً (الفقرة 10.12). مثال:

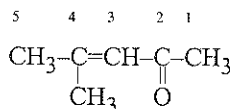


وقد رأينا آنفاً (الفقرة 7.18) أن طواعية الزمرة الكربونيلية للهجوم النوكليوفيلي يعود إلى مقدرة الأكسجين على حيابة الشحنة السالبة التي تنشأ نتيجة لهذا الهجوم.



وهذه هي خاصة الأوكسجين ذاتها التي هي أساس حموضة هيدروجينات- α . لقد بدأنا بخاصتين كيميائيتين غير متصلتين ظاهرياً للمركبات الكربونيلية وعزيناها إلى منشأ مشترك واحد دلالة على البساطة التي تبرز التشويش الظاهري للكيمياء العضوية.

مسألة 4.21 لدى تفاعل محلول مائي من سيانيد الصوديوم NaCN مع مركب كيتوني من الشكل β, α -غير المشبع مثل:



تضاف CN^- إلى الكربون C-4 وليس إلى الكربون C-2. (أ) كيف تفسر هذا السلوك؟ (ب) ما هو المنتج المتوقع عزله من مزيج التفاعل؟ (انظر الفقرتين 10.18 و 22.11) (تحقق من إجابتك من الفقرة 5.27).

2.21 التفاعلات المتضمنة للكربانيونات Reactions involving carbanions

توجد الزمرة الكربونيلية في مركبات غير الألدهيدات والكيتونات مثلاً في الإسترات. وحيثما وجدت تجعل الهيدروجينات- α ذات خواص حمضية وتساعد بالتالي على تشكل الكربانيونات. ونظراً لأن هيدروجينات- α ذات حموضة ضعيفة تكون الأنونات الكربونية ذات أساسية عالية وبالتالي تكون جسيمات تفاعلية جيدة حيث تسلك في تفاعلاتها كما هو متوقع على أنها نوكلوفيلات. تستطيع الكربانيونات بوصفها نوكلوفيلات أن تهاجم الكربون وتشكل بذلك روابط كربون-كربون. تعد تقوية الحموض بواسطة الزمر الكربونيلية على الأرجح ومن وجهة نظر الاصطناع واحداً من أهم التأثيرات البنوية في الكيمياء العضوية. سوف نبرز أولاً سلوك الكيتونات تجاه الهالوجينات ونتحقق في الوقت نفسه بالدليل من وجود الكربانيون، كما وسوف نرى مثلاً رائعاً على تطبيق الحركة، والكيمياء الفراغية والقوائم النظائرية isotopic tracers في فهم آليات التفاعل. وسوف نعرض بهذا الصدد أيضاً بعضاً من الدور الذي تلعبه التوتوميرية كيتو-إنول keto-enol tautomerism في كيمياء المركبات الكربونيلية. وسنخرج بعد ذلك على تفاعلات تقوم فيها الزمرة الكربونيلية بكلا دورها: - التكاثر الألدولي حيث يضاف الكربانيون المتولد من أحد جزيئات الألدريد أو الكيتون بوصفه نوكلوفيلاً إلى الزمرة الكربونيلية في جزئي آخر.

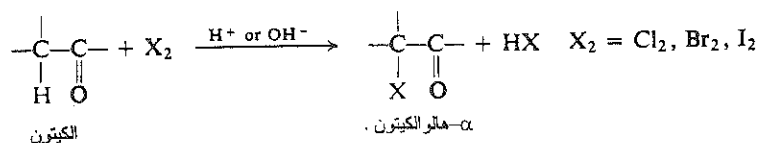
- تكاثر كلايزن حيث يهاجم الكربانيون المتولد في جزئي إستر واحد الزمرة الكربونيلية في جزئي آخر حيث يكون الحاصل النهائي استبدال زمرة الأسيل acyl substitution.

ولكن كما نعلم لا تهاجم نوكلوفيلات الكربون الكربونيلي فحسب بل كربون هاليدات الألكيل والمركبات ذات الصلة بها محدثة استبدالاً نوكلوفيلياً أليفاتياً (الفصل 5).

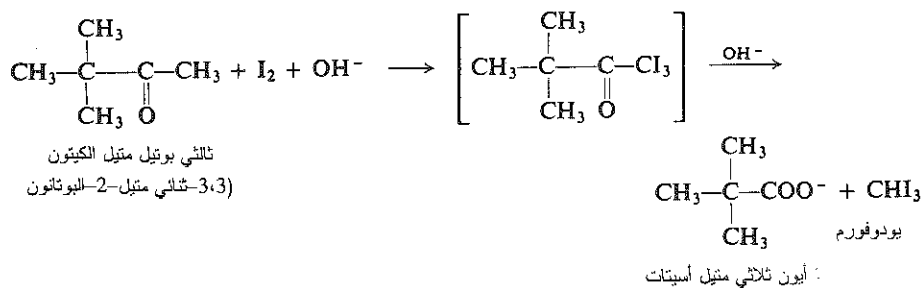
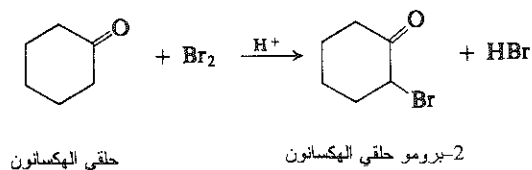
يقوم الكربانيون بذلك أيضاً كما سنرى في اصطناعات إستر المالونيك وإستر الأستيو أستيتيك malonic ester and Anytheses acetoacetic ester (الفصل 25). سنصادف بعدها في إضافة مايكل Michael addition (الفقرة 7.27) أن ثمة كربانيونات، مثلها في ذلك مثل نوكلوفيلات الأخرى، تقوم بإضافة نوكلوفيلي مترافق إلى المركبات الكربونيلية β, α -غير المشبعة (الفصل 27).

التفاعلات المتضمنة كربانيونات

1. هلجنة الكيتونات. الفقرتين 3.21، 4.21.

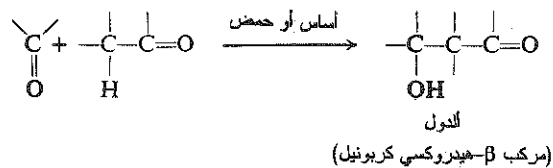


أمثلة:

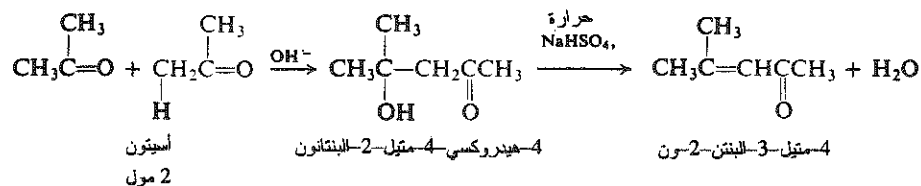
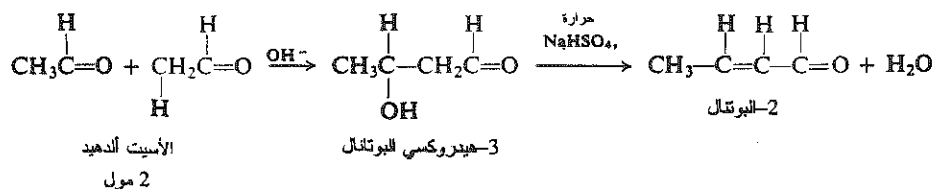


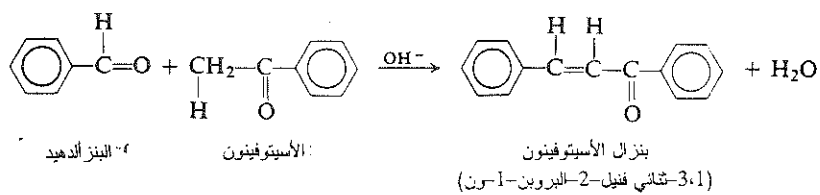
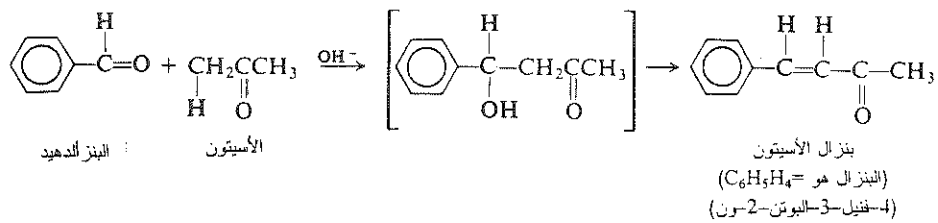
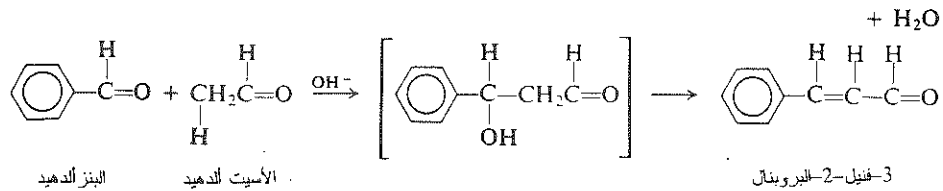
2. الإضافة النوكليوفيلية إلى المركبات الكربونيلية.

(أ) التكايف الألدولي. فقرات 5.21 - 8.21.



أمثلة:

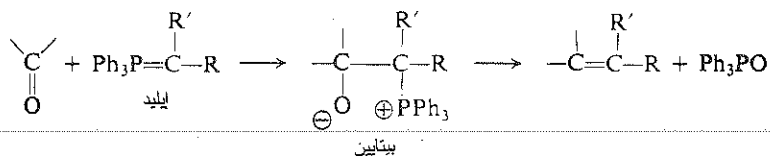




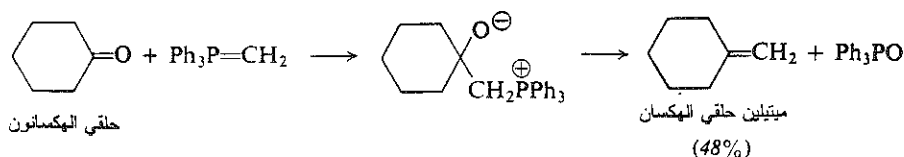
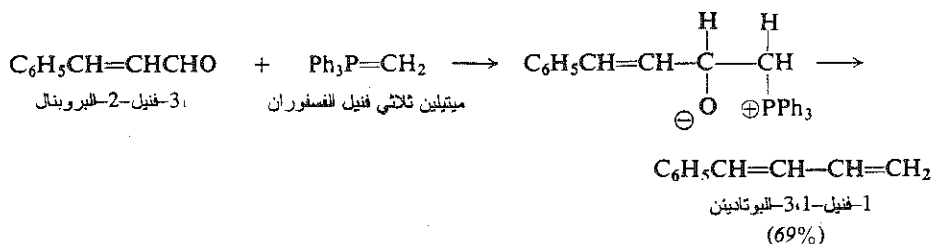
(ب) التفاعلات ذات الصلة بالكاثف الألدولي. نوقشت في الفقرة 9.21.

(ج) إضافة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرة 14.18.

(د) تفاعل فيتغ. نوقش في الفقرة 10.21.

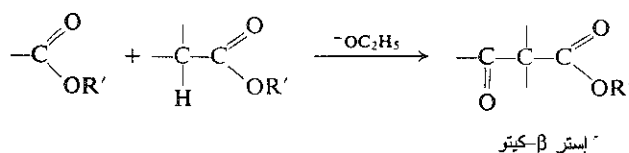


أمثلة:

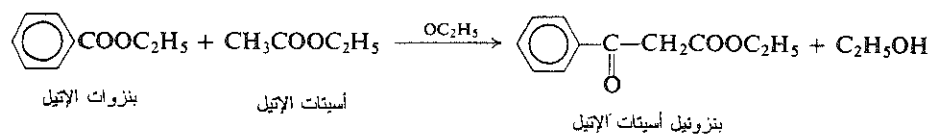
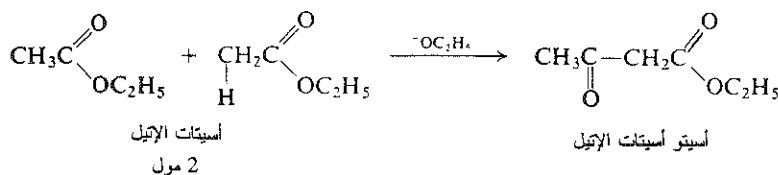


3. الاستبدال الأسيلى النوكلوفيلى.

(أ) تكاثف كلايزن. نوقش فى الفقرتين 11.21، 12.21.



أمثلة:



(ب) أسيلة مركبات النحاس العضوية. نوقش فى الفقرة 6.18.

4. الاستبدال الأليفاتى النوكلوفيلى.

(أ) تراوج هاليدات الألكيل مع مركبات عضوية معدنية. نوقش فى الفقرة 17.3.

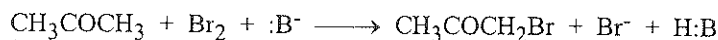
(ب) اصطناع الأسيتيليدات. نوقش فى الفقرة 13.12.

(ج) ألكلة إستر المالنوك وإستر أسيتو الأسيتيك. نوقش فى الفقرتين 2.25، 3.25.

5. الإضافة إلى مركبات الكربونيل β،α-غير المشبعة. الإضافة حسب مايكل. نوقش فى الفقرة 7.27.

3.21 تفاعل هلجنة الكيتونات المعزز بالأساس Base-promoted halogenation of ketones

يتفاعل الأسيتون مع البروم مشكلاً برومو الأسيتون. يسرع هذا التفاعل بوجود الأسس (مثل أيون الهيدروكسيل وأيون الأسيتات،... إلخ). تبين الدراسة الحركية أن:



أسيتون

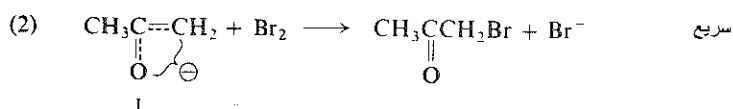
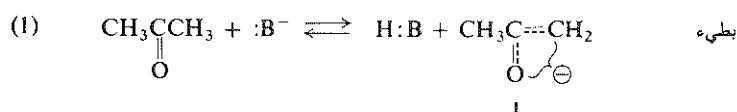
برومو الأسيتون

تتعلق سرعة التفاعل بتركيز كل من الأسيتون، [أسيتون]، والأساس [B]، ولكنها مستقلة عن تركيز البروم:

$$\text{[B]} [\text{أسيتون}] = k \text{ السرعة}$$

وقد واجهتنا سابقاً مثل هذه الحالة (الفقرة 15.5) ونعلم بشكل عام أن استقلال سرعة التفاعل عن تركيز البروم [Br₂]، لا يفسر إلا بأن علاقة سرعة التفاعل التي نحن بصدد قياسها لا تتضمن Br₂. تنسجم الحركية تماماً مع الوقائع التالية:

يسحب الأساس ببطء بروتوناً (خطوة 1) من الأسيتون ويكون الكربانيون I الذي يتفاعل بسرعة مع البروم (خطوة 2) معطياً برومو الأسيتون. إن خطوة تشكل الكربانيون (1) هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وذلك لأن سرعتها تحدد إجمالي سرعة التتالي التفاعل. تنزع جزيئات البروم الكربانيونات فور تشكلها.



يبين الآلية المذكورة آنفاً أن الأساس B: يحمل غالباً شحنة سالبة، وقد يكون الأساس أحياناً معتدلاً، وفي هذه الحالة يكون الحمض المترافق عندها مشحوناً بشحنة موجبة.

يأتي الدعم الكبير لهذا التفسير في حركية تفاعل اليوددة iodination إذ أن سرعة التفاعل هنا أيضاً تتعلق بتركيز الأسيتون [أسيتون] والأساس [B] ومستقلة عن تركيز I₂ [I₂]. علاوة على ذلك، وهو الأشد دلالة، يسير تفاعل البرومة واليوددة وفق سرعتي تفاعل متساويتين عند تركيز واحد من [الأسيتون] و [الأساس B]، أي أنه في علاقة سرعة التفاعل:

$$\text{[أساس]} [\text{أسيتون}] = k \text{ السرعة}$$

تكون قيمة k ذاتها بصرف النظر عن الهالوجين المتفاعل.

وبالطبع، ينبغي أن يكون التفاعل نزع بروتون من الكيتون، وذلك بحسب الآلية المقترحة، ونظراً لأنه في كلتا

الحالتين تكون k هي ثابت السرعة للتفاعل نفسه.

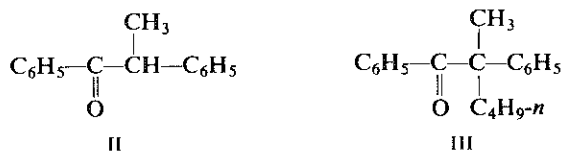
أجرى لابورث A. Lapworth (من جامعة مانشستر) عام 1904 دراسة برومة الأسيتون، بين أول مرة كيفية

استعمال الحركية في تفسير آلية تفاعل عضوي.

عُززت آلية الكربانيون ليس فقط بتفاعل اليوددة إنما أيضاً بدراسات الكيمياء الفراغية stereochemistry والتبادل النظائري isotopic exchange.

مسألة 5.21 بين بالتفصيل وبدقة كيف تقدم كل حالة من الحالات التالية دليلاً على آلية الكربانيون في تفاعل هلجنة الكيتونات المعزز بوجود أساس:

(أ) يخضع المركب (+)-ثنائي بوتيل فنييل الكيتون في محلول أساسي لتفاعل رسمزة racemization. إن ثابت سرعة فقد الفاعلية الضوئية optical activity يساوي سرعة تفاعل برومة هذا الكيتون.
(ب) يخضع الكيتون II في محلول أساسي لتفاعل رسمزة بينما لا يخضع الكيتون III لذلك.



(ج) عندما يُترك (+)-ثنائي بوتيل فنييل الكيتون في D_2O المحتوي على OD^- لا يخضع فقط لتفاعل رسمزة، إنما يصبح موسوماً بالديتريوم deuterium في الموقع α ، يساوي ثابت سرعة تفاعل الرسمزة ثابت سرعة تفاعل تبادل الهيدروجين.

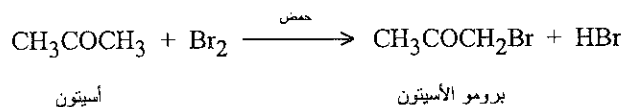
مسألة 6.21 (أ) اقترح آلية الرسمزة المحفزة بوجود أساس للإستر الفعّال ضوئياً، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOC}_2\text{H}_5$ ؟ (ب) كيف يمكنك تفسير حقيقة أن المركب الفعّال ضوئياً $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$ يخضع في وسط أساسي لتفاعل رسمزة أكثر بطئاً من الإستر (إرشاد: انظر الفقرة 20.19)؟ (ج) ماذا تنتبأ بشأن سرعة تفاعل الرسمزة المحفزة بوجود أساس المركب α -مethyl حمض الماندليك $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{COOH}$ ؟

مسألة 7.21 افترض بديلاً عن آلية الكربانيون، أن كلاً من تبادل الهيدروجين والرسمزة يحدثان عبر بعض أنواع الإحلال المباشر direct displacement لهيدروجين واحد (H) بآخر (D) مع انقلاب التشكيل. ما هي العلاقة المتوقعة بين سرعتي التبادل والرسمزة؟ (إرشاد: خذ جزيئاً واحداً كل مرة وانظر ما يحدث عند استبدال D بـ H مع الانقلاب).

4.21 تفاعل هلجنة الكيتونات المحفز بالحمض. التأنول

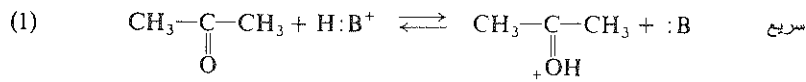
Acid-catalyzed halogenation of ketones. Enolization

تسرع الحموض كما هو الحال في الأسس تفاعل هلجنة الكيتونات. ولأن الحموض من ناحية ثانية لا تستهلك لهذا السبب يمكننا الحديث عن تفاعل الهلجنة المحفز بالحمض (المقابل لتفاعل الهلجنة المعزز بالأساس).



ومع أن هذا التفاعل بالمعنى الدقيق للكلمة ليس جزءاً من كيمياء الكربانيون إلا أن هذا هو المكان الأفضل للتكلم عنه نظراً لأنه يظهر توازياً لافتاً للنظر في كل الأوجه مع التفاعل المعزز بالأساس. تبين الحركة هنا أيضاً أن سرعة

تفاعل الهلجنة مستقلة عن تركيز الهالوجين وتعلق بتركيز الكيتون وتركيز الحمض. وهنا أيضاً نجد التطابق البارز بين ثوابت سرعة تفاعلات مختلفة ظاهرياً: برومة الأسيتون ويودده، واستبدال الديتريوم بالهيدروجين فيه ويوددة ثانوي بوتيل فنييل الكيتون ورسمته. لا يختلف التفسير هنا عن سابقه: إذ تسبق الخطوة التي تتضمن الهالوجين، خطوة محددة لتفاعل التي يمكن أن تؤدي ليس إلى الهلجنة فحسب بل إلى الرسمزة واستبدال الديتريوم بالهيدروجين أيضاً. يعد تشكل الإينول هنا هو المحدد لسرعة التفاعل ويتضمن خطوتين: سريعة، وهي برتنة عكوسة لأكسجين الكربونيل (خطوة أولى) يتبعها فقد بطيء لهيدروجين- α (خطوة ثانية).



لقد بينا الحمض مشحوناً بشحنة موجبة (على سبيل المثال H_3O^+) ولكن يمكن أن يكون معتدلاً، وفي هذه الحالة يكون الأساس المترافق ذا شحنة سالبة.

وحالما يتشكل الإينول يتفاعل بسرعة مع الهالوجين (خطوة ثالثة) ولعلنا توقعنا أن يخضع الإينول غير المشبع إلى إضافة، وبالفعل، يبدأ التفاعل تماماً كما لو كان الذي سيحدث كما يلي: يرتبط الهالوجين الموجب ليشكل كاتيوناً. وكالعادة (الفقرة 11.9) يحصل الارتباط بالطريقة التي تعطي الكاتيون الأكثر استقراراً.

يكون الأيون المتشكل في هذه الحالة شديد الاستقرار ويعزى استقراره إلى كونه بالكاد «كربوكاتيون» نظراً لأن الأكسجين يستطيع حمل الشحنة ومع ذلك يبقى يملك الثمانية الإلكترونية. إن هذا الأيون هو في الواقع كيتون مبرتن حيث يعطي فقد البروتون المنتج، برومو الأسيتون.

لعله من المستغرب، ونحن ندعو هذا التفاعل «محفز بالحمض» أن الخطوة الثانية المحددة للسرعة، هي في الواقع نفسها في التفاعل المعزز بالأساس: نزع هيدروجين- α بأساس، ونعني هنا بالأساس المترافق للحمض المحفز. إن ما نراه هنا فعلاً يجب أن يكون صحيحاً دائماً: لأي تفاعل يُحفز بحمض أو بأساس، يُحفز أيضاً بالحمض والأساس معاً. يجعل انتقال البروتون من الحمض $\text{H}:\text{B}$ إلى أكسجين الكربونيل (خطوة 1) الكيتون أكثر تفاعلية ويسرع بالتالي تشكل الإينول. يجب ألا يستهلك الحمض إذا كان التفاعل حفزياً بالفعل. يحتاج إعادة تجديد الحمض $\text{H}:\text{B}$ أن يستولي الأساس المترافق $\text{B}:$ على بروتون من مكان ما حيث يأخذه من كربون- α (خطوة 2) وهكذا يتم تشكل الإينول. يسرع كل من الحمض والأساس الخطوة (2) المحددة للسرعة، إذ يؤثر الأساس مباشرة بوصفه أحد المواد المتفاعلة بينما يؤثر الحمض بشكل غير مباشر عن طريق زيادة تركيز المتفاعل الآخر وهو الكيتون المبرتن. لا يمكن إدراك الدور الذي يلعبه الأساس لدى استعمال حمض لا عضوي في محلول مائي، إذ يكون الحمض هو H_3O^+ والأساس المترافق H_2O هو المذيب.

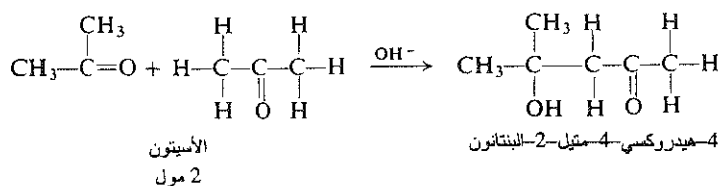
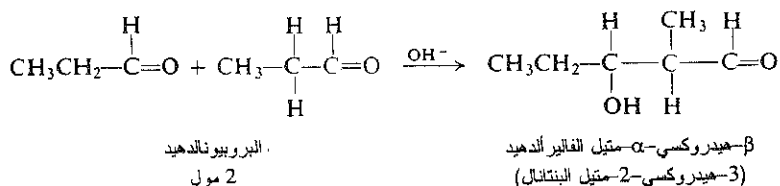
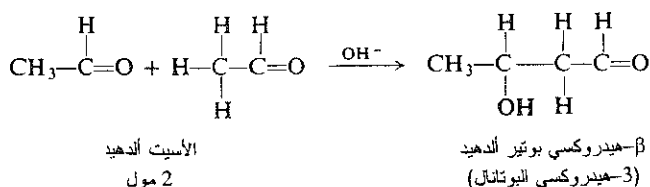
مسألة 8.21 بين بالتفصيل كيفية تفسير آلية تشكل الإينول في الحالات التالية: (أ) تماثل ثابت سرعة تفاعل تبادل الديتريوم المحفز بحمض مع ثابت سرعة تفاعل برومة الأسيتون. (ب) تماثل ثابت سرعة تفاعل الرسمزة المحفز بحمض مع ثابت سرعة تفاعل يوددة ثانوي-بوتيل فنييل الكيتون.

مسألة 9.21 (أ) ما هو الأساس المتضمن في تفاعل نزع الماء من الأغوال والمحفز بحمض؟ (ب) ما هو الحمض المتضمن في كل من تفاعل الرسمزة بأساس وتفاعل تبادل الهيدروجين في ثانوي-بوتيل فنييل الكيتون؟

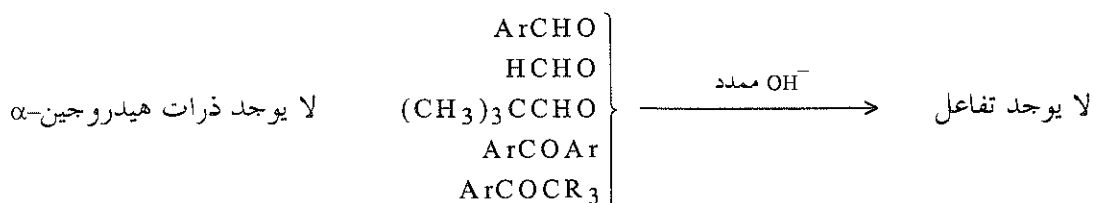
مسألة 10.21 (أ) اقترح آلية هلجنة بالموقع α لبروميد حمض في تفاعل هيل — فولهارد — زيلنسكي Hell-Volhard-Zelinsky وبين كيف أن هذه الآلية تتعلق بالانتقائية الموضعية regioselectivity لتفاعل الهلجنة. (ب) كيف تعلق أن هاليد الحمض هو الذي يخضع للتفاعل وليس الحمض نفسه؟

5.21 التكاثف الألدولي Aldol condensation

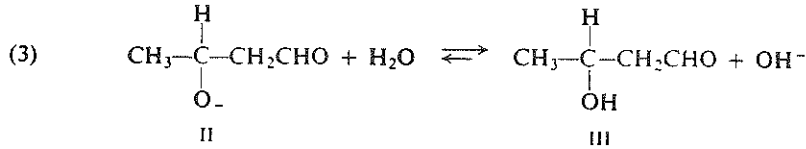
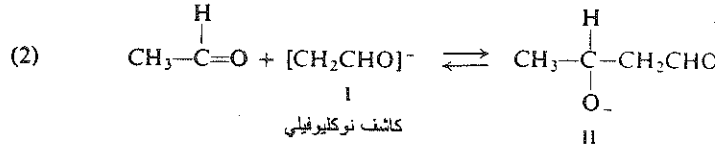
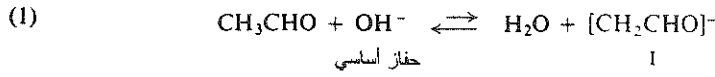
يتحد جزيئان من ألدهيد أو كيتون تحت تأثير أساس ممدد أو حمض ممدد مكونين β -هيدروكسي ألدهيد أو β -هيدروكسي كيتون. يدعى هذا التفاعل التكاثف الألدولي. يكون المنتج في كل حالة هو حاصل إضافة جزيء واحد من ألدهيد (أو كيتون) إلى جزيء ثان بشكل يرتبط فيه الكربون- α من الجزيء الأول بالكربون الكربونيلي من الجزيء الثاني. على سبيل المثال:



عندما لا يحوي الألدريد أو الكيتون على هيدروجين- α لا يمكن أن يحدث أي تكاثف ألدولي. مثال:



يمكن أن تخضع الألدهيدات المذكورة آنفاً بوجود أساس مركز إلى تفاعل كانيزارو Cannizzaro (الفقرة 13.18). تتضمن الآلية العامة للتكاثف المحفز بالأساس الخطوات التالية (نستخدم الأسيت ألدهيد مثالاً):



ينزع أيون الهيدروكسيد (خطوة 1) أيون هيدروجين من الكربون- α في الألدهيد مكوناً الكربانيون I الذي يهاجم (خطوة 2) كربون الكربونيل مشكلاً الأيون II. ينزع الأيون II (أيون الكوكسيد alkoxide) (خطوة 3) أيون الهيدروجين من الماء وينتج β -هيدروكسي الألدهيد III ويتولد أيون الهيدروكسيد. وهكذا فإن الغرض من أيون الهيدروكسيد هو إنتاج الكربانيون I وهو الكاشف النوكليويفيلي الفعلي.

تلعب زمرة الكربونيل دورين في التكاثف الألدولي هما: توفير الوصلة غير المشبعة التي يحدث عندها تفاعل الإضافة (خطوة 2) وجعل حموضة هيدروجينات- α كافية لتشكيل الكربانيون (خطوة 1).

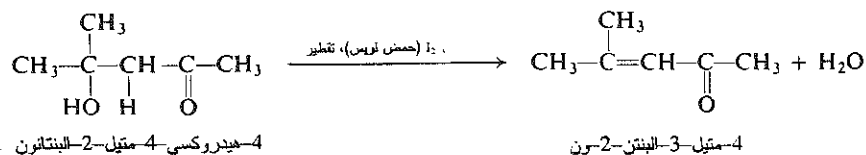
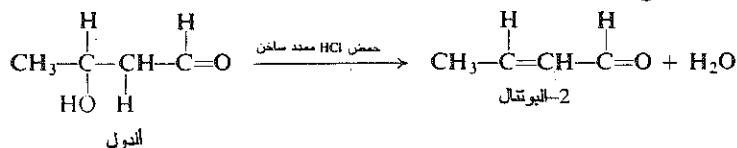
مسألة 11.21 أوضح الخطوات السابقة في المركبات التالية:

- (أ) البيروبيون ألدهيد
(ب) الأسيتون
(ج) الأسيتوفينون
(د) حلقي الهكسانون
(هـ) فئيل الأسيت ألدهيد

مسألة 12.21 (أ) وجد لدى إخضاع الأسيت ألدهيد بتركيز عالٍ للتكاثف الألدولي المحفز بأساس في وسط من الماء الثقيل (D_2O) عدم احتواء المنتج على رابطة ديتريوم - كربون. أخذ هذا الاكتشاف دليلاً على أن تشكل الكربانيون هو الخطوة البطيئة في التكاثف الألدولي المعني. كيف تبرر هذا الاستنتاج؟ (ب) تدعم الحركة هذا الاستنتاج. ما هي الحركة المتوقعة في هذه الحالة؟ (تذكر: يدخل جزيئا أسيت ألدهيد في التكاثف الألدولي). (ج) وجد عند إجراء التجربة المبينة في القسم (أ) وفي تركيز منخفض من الأسيت ألدهيد احتواء المنتج على الرابطة ديتريوم - كربون. كيف تعلق هذا؟ (إرشاد: انظر الفقرة 18.8). (د) وجد أن الأسيتون وعلى النقيض من الأسيت ألدهيد يخضع لتفاعل تبادل هيدروجين - ديتريوم محفز بالأساس أسرع كثيراً من التكاثف الألدولي. ما هو العامل الأهم الذي يسهم في هذا التباين في السلوك؟

6.21 نزع الماء من المنتجات الألدولية Dehydration of aldol products

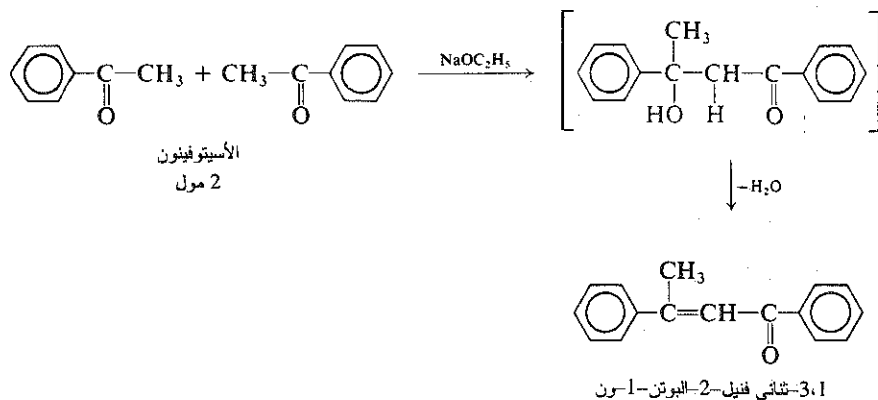
يُنزع الماء بسهولة من مركبات β -هيدروكسي الألديدات و β -هيدروكسي الكيتونات الناتجة عن التكاثف الألدولي. تعد المركبات المحتوية على رابطة مزدوجة كربون - كربون بين ذرات الكربون في الموقع α والموقع β المنتجات الرئيسية في تفاعل نزع الماء هذا.



تتعلق كل من سهولة وتوجيه تفاعل الحذف بحقيقة أن الألكن الناتج مستقر بسبب ترافق الرابطة المزدوجة كربون - كربون مع الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين في الزمرة الكربونيلية (قارن مع ما ورد في الفقرة 18.11).

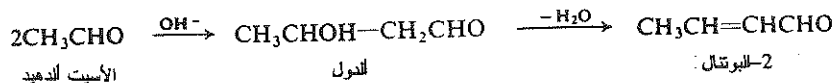
مسألة 13.21 ارسم البنى الطينية لتعليل الاستقرار الاستثنائي للألدهيد أو الكيتون β - α غير المشبع. ما هو مغزى هذه البنى بدلالة المدارات؟ (انظر الفقرة 19.11).

كما نعلم، يكون الألكن المحتوي على الرابطة المزدوجة كربون - كربون المترافق مع حلقة عطرية مستقرًا (الفقرة 19.16)، ففي مثل هذه الحالات حيث يمكن أن يؤدي نزع الماء من منتج الألدول إلى تشكل مثل هذا الألكن المترافق، يكون الكيتون أو الألدهيد غير المشبع هو المنتج المعزول من التفاعل. مثال:



7.21 استعمال التكاثف الألدولي في الاصطناع Use of aldol condensation in synthesis

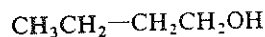
تعطي الهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation في الألديدات والكيتونات β - α غير المشبعة كحولات مشبعة. تحدث إضافة الهيدروجين إلى الروابط المزدوجة كربون - كربون و كربون - أكسجين معاً. ويجري تفاعل التكاثف الألدولي، عادة، بهدف تحضير الكحولات المشبعة في نهاية المطاف. مثلاً يُحضّر كل من نظامي بوتيل الكحول و 2-إثيل-1-الهكسانول صناعياً وفق هذه الطريقة:



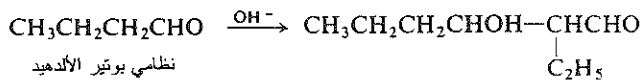
الأسيت الدهيد

للدول

2-البوتنل



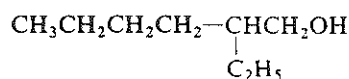
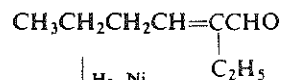
كحول نظامي البوتنل



نظامي بوتير الالدهيد

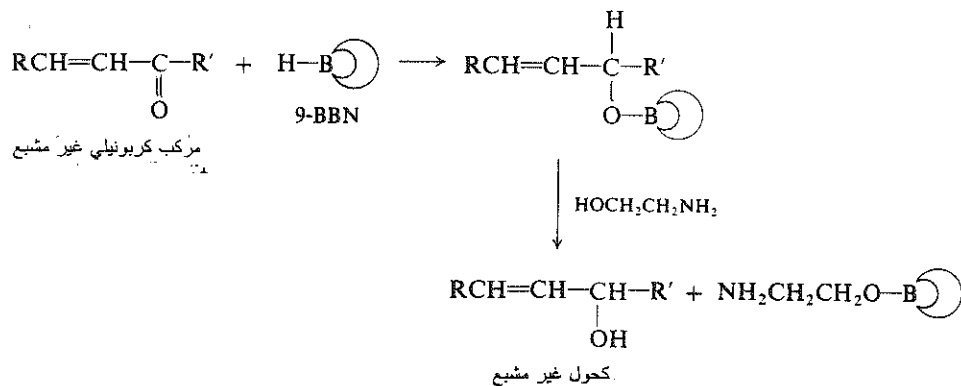


كحول نظامي البوتنل



2-بوتنل-1-الهكسانول

نحتاج بهدف تحضير كحولات غير مشبعة من ألدهيدات أو كيتونات α, β -غير مشبعة إلى كاشف يُرجع الزمرة الكربونيلية فقط ويدع الرابطة المزدوجة كربون - كربون سليمة. يدعى الكاشف الذي يقوم، أثناء أداء وظيفته، بمهاجمة انتقائية لزمرة واحدة من عدة زمرة وظيفية مختلفة، كاشفاً ذا انتقائية كيميائية chemoselective. إن الغاية الرئيسة للاصطناع الكيميائي حالياً هي إيجاد كواشف ذات انتقائية موضعية وفراغية وكيميائية عالية وتظهر هذه الغاية في أوضح صورة في تطوير كواشف الأكسدة والإرجاع. تنجز المهمة الدقيقة هنا بمركب الهيدروبوران المعروف باسم 9-BBN:



وكما في حالة إضافة مركبات البوران إلى الروابط المزدوجة كربون - كربون (الفقرة 18.9) يضاف الهيدروبوران إلى رابطة الكربونيل المزدوجة، ومن الواضح أنه بسبب الزمرة العضوية الضخمة المرتبطة بالبورون تجري هذه الإضافة إلى رابطة الكربونيل المزدوجة أسرع من الإضافة إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون. وتكون النتيجة الوصول إلى درجة عالية من الانتقائية. (سوف نتعرض للـ 9-BBN ثانية في الفقرة 7.25).

مسألة 14.21 أوجز اصطناع الكحولات التالية انطلاقاً من كحولات ذات عدد ذرات كربون أقل:

(أ) 2-متيل-1-البتانول (د) 4،2-ثنائي فنييل-1-البوتانول

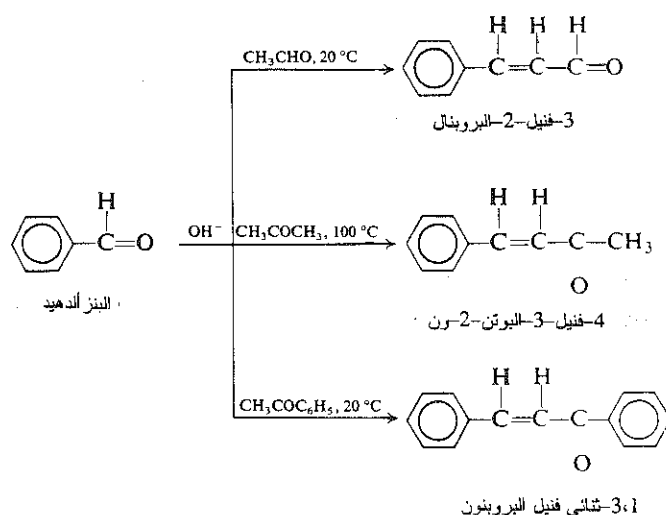
(ب) 4-متيل-2-البتانول (هـ) 4-متيل-3-البتن-2-ول

(ج) 2-حلقي هكسيل حلقي الهكسانول

8.21 التكاثف الألدولي المتشابك Crossed aldol condensation

إن التكاثف الألدولي بين مركبين كربونيليين مختلفين، والذي يدعى التكاثف الألدولي المتشابك، غير ذي جدوى دوماً في المختبر. بسبب احتواء حاصل التفاعل على مزيج من أربعة منتجات ممكنة. قد يحظى مثل هذا الاصطناع تجارياً باهتمام كبير عند توافر إمكانية فصل مكونات المزيج وتسويقها.

يمكن وتحت شروط معينة الحصول من تكاثف ألدولي متشابك على محصول جيد من منتج واحد وتلخص هذه الشروط وفق ما يلي: (أ) عدم احتواء أحد المواد المتفاعلة على هيدروجينات- α وبالتالي غير قادر على التكاثف الذاتي (مثال: الألدهيدات العطرية أو الفورم ألدهيد). (ب) مزج هذه المادة المتفاعلة مع الحفاز. (ج) ثم إضافة المركب الكربونيلي الحاوي هيدروجينات- α ببطء إلى المزيج.



وهكذا يكون، على الدوام، تركيز المركب الكربونيلي القادر على التآين منخفضاً جداً بحيث يتفاعل فيه الكربانيون المتشكل حصراً مع المركب الكربونيلي الآخر والمتوافر بزيادة كبيرة.

مسألة 15.21 لخص مخطط اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من البنزين أو التولوين وأي من الكحولات

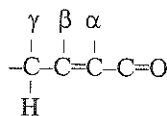
المتوافرة:

(أ) 4-فنييل-2-البوتانول (د) 3،2-ثنائي فنييل-1-البروبانول

(ب) 3،1-ثنائي فنييل-1-البروبانول (هـ) 5،1-ثنائي فنييل-1-4-البنناديفن-3-ون

(ج) 3،1-ثنائي فنييل البروبان

مسألة 16.21 (أ) ماذا تتنبأ بشأن حموضة هيدروجينات γ في المركبات الكربونيلية α, β -غير المشبعة، مثلاً 2-بوتنال؟



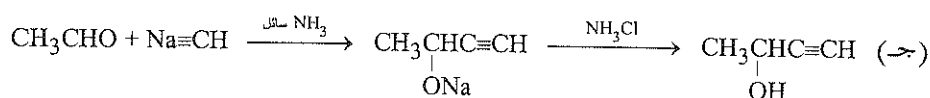
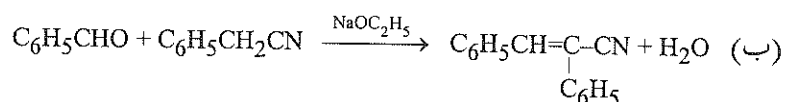
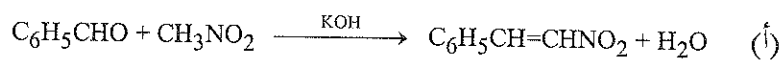
(ب) اقترح في ضوء إجابتك على الفقرة (أ) طريقة لاصطناع 5-فينيل-2،4-بنتادينال، $C_6H_5CH=CH-CH=CH-CHO$.

9.21 التفاعلات ذات الصلة بالتكاثف الألدولي Reactions related to the aldol condensation

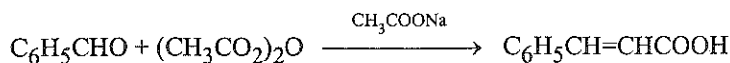
ثمة العديد من تفاعلات التكاثف المتصلة بشكل وثيق بالتكاثف الألدولي ولكل تفاعل منها اسمه الخاص به، مثلاً Dieckmann، Claisen، Doebner، Knoevenagel، Perkin، ويبدو كل تفاعل، للهولة الأولى، مختلفاً عن التفاعلات الأخرى. بين التحري الدقيق، كما هو الحال في التكاثف الألدولي، أن كل تفاعل من التفاعلات المشار إليها يتضمن هجوماً بواسطة الكربانيون على زمرة كربونيل، يتولد الكربانيون في كل حالة والى حد كبير بالطريقة نفسها: نزع أيون هيدروجين من الموقع α بالنسبة لزمرة الكربونيل بواسطة اساس. يستعمل لهذا الغرض أنواع مختلفة من الأسس، هيدروكسيد الصوديوم أو إيتوكسيد الصوديوم أو أسيتات الصوديوم أو الأمينات. وتنوع الزمرة الكربونيلية المجاورة للهيدروجين- α كأن تكون ألدهيداً أو كيتوناً أو أنهيدريداً أو إستراً، أما الكيمياء فلا تتغير في جوهرها عن كيمياء التكاثف الألدولي. سوف نستعرض في المسائل والفقرات التالية بعض تفاعلات التكاثف هذه وعلينا، إبان ذلك، أن لا نفقد رؤية أوجه التشابه الرئيسة لكل تفاعل من التفاعلات مع التكاثف الألدولي.

مسألة 17.21 يمكن للإسترات أن تتكاثف مع الألدهيدات العطرية بوجود الألكوكسيدات. استناداً لما سبق يتكاثف البنزالدهيد مع أسيتات الإثيل بوجود إيتوكسيد الصوديوم مشكلاً 3-فينيل بروبنوات الإثيل $C_6H_5-CH=CHCOOC_2H_5$. بين كل الخطوات في الآلية الأكثر احتمالاً لهذا التكاثف.

مسألة 18.21 فسر التفاعلات التالية:

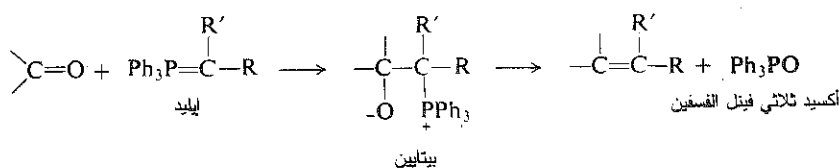


(د) تكاثف بركين Perkin:

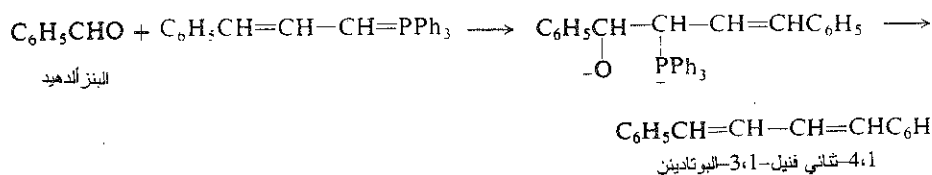
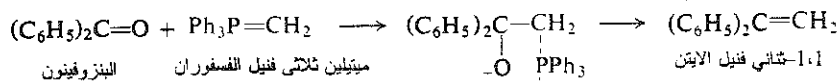


10.21 تفاعل فيتيج Wittig reaction

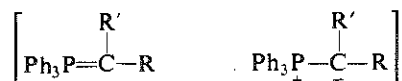
نشر جورج فيتيج Georg Wittig عام 1954 (آنذاك في جامعة Tübingen) طريقة لاصطناع الألكينات من المركبات الكربونيلية تعتمد على استبدال زمرة =CRR' بأكسجين الكربونيل =O. يعد الهجوم النوكليوفيلي لمركب إيليد ylide على كربون الكربونيل لتكوين بيتاين betaine لب طريقة الاصطناع هذه، حيث يعاني هذا الأخير تلقائياً عادة تفاعل حذف معطياً المنتج.



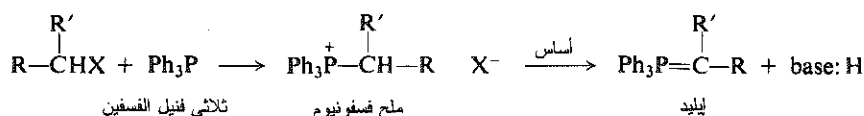
مثال:



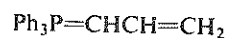
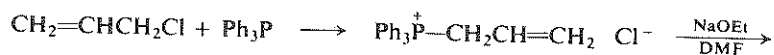
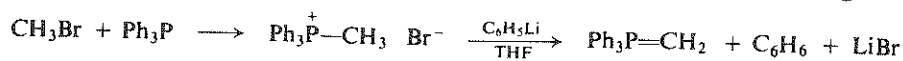
يجري هذا التفاعل تحت شروط معتدلة لم يكن هناك أي شك بشأن موقع الرابطة المزدوجة كربون - كربون. يمكن أن تحوي المركبات الكربونيلية على تنوع كبير من المبادلات وكذلك الأمر في الإيليد (بالفعل يتضمن تفاعل فيتيج، بشكله الأوسع، متفاعلات أخرى غير المركبات الكربونيلية ويشكل بذلك منتجات غير الألكينات المستبدلة). تملك إيليدات الفسفور بني هجينة:



وتعد الشحنة السالبة التي على الكربون - الصفة لكاربانيونية للإيليدات - المسؤولة عن تفاعلاتها المميزة التي هي في هذه الحالة هجوم نوكليوفيلي على كربون الكربونيل. تحضر المركبات الإيليدية وفق عملية مؤلفة من مرحلتين، تنتمي كل مرحلة منهما إلى نمط تفاعل مألوف: هجوم نوكليوفيلي على هاليد الألكيل ونزع بروتون بواسطة أساس:



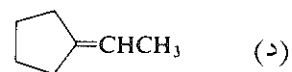
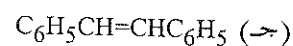
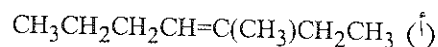
استعمل لهذا الغرض العديد من الأسس المختلفة وخصوصاً الكوكسيدات ومركبات عضوية معدنية في وسط من مذيبات متنوعة. على سبيل المثال:



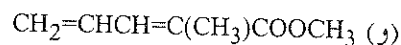
منحت جائزة نوبل عام 1979 لكل من فيتيج وبراون تقديراً لإسهامهما البارز في كيمياء الاصطناع العضوي. وتركزت أعمال براون على عنصر البورون أما أعمال فيتيج فكانت على عنصر الفسفور.

مسألة 19.21 ما هي التفاعلات الجانبية التي تتوقع مواجهتها أثناء تحضير إيليد مثل $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ؟

مسألة 20.21 اكتب بنية كل من الإيليد والمركب الكربونيلي الموافقين لاصطناع المركبات التالية:

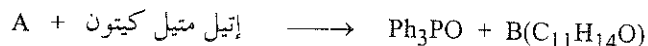
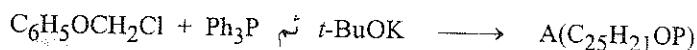


(هـ) 1،4-ثنائي فنيـل-3،1-البوتاديين (بمثلة بديل عن مجموعة الكواشف المستعملة آنفاً).



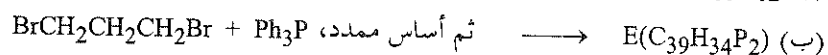
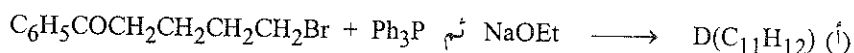
مسألة 21.21 أوجز كل خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل إيليد ومركب كربونيلي في المسألة السابقة انطلاقاً من البنزين والتولوين والأغوال المؤلفة من أربع ذرات أو أقل من الكربون وأنهيدريد الأسيتيك وثلاثي فنيـل الفسفين وحلقي البنتانول وباستعمال أي كاشف لاعضوي تحتاجه.

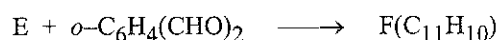
مسألة 22.21 اكتب بني المركبات العضوية A إلى C:



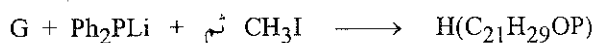
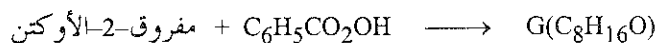
تعرض السلسلة آنفة الذكر طريقة اصطناع عامة، ما هي المركبات التي تصطنع وفق هذه الطريقة؟

مسألة 23.21 اكتب بني المركبات D إلى F:





مسألة 24.21 اكتب بنى المركبات G و H وفسر البنى الفراغية الكيميائية لكل خطوة:



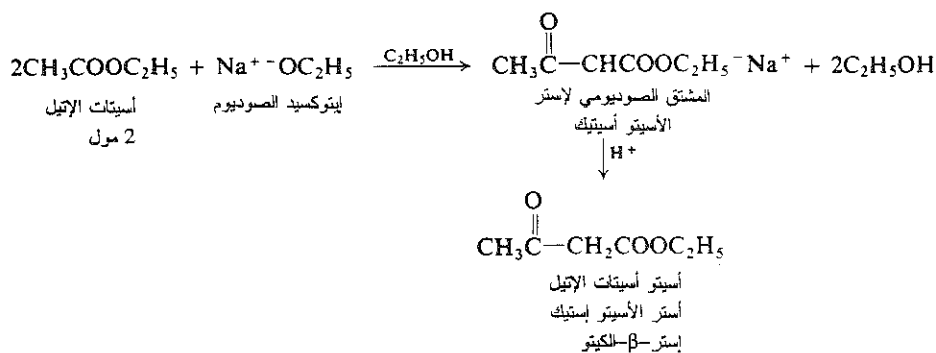
11.21 تكاثف كلايزن. تشكل إسترات β -الكيتو

Claisen condensation. Formation of β -keto esters

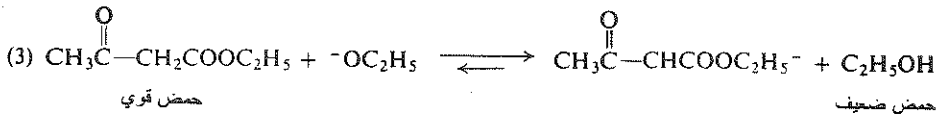
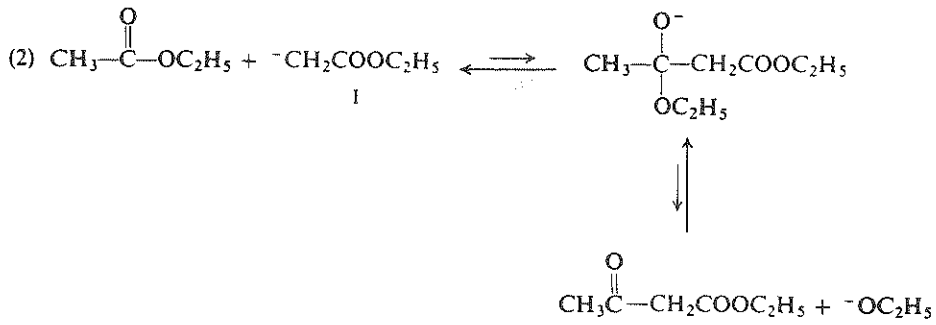
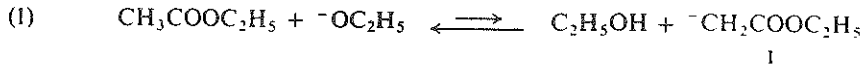
يتصف هيدروجين- α في الإستر بخواص حمضية ضعيفة، مثله في ذلك مثل هيدروجين- α في الألدheid أو الكيتون، ولهذا السبب نفسه تساعد الزمرة الكربونيلية عبر الطنين على حيازة الشحنة السالبة في الكربانيون. لندرس في الإسترات أحد أهم التفاعلات التي تعتمد على حموضة هيدروجينات- α ، ويمثل في الإسترات التفاعل النقيض للتكاثف الألدولي. يأخذ هذا التفاعل في النهاية منحى مختلفاً ولكنه نموذجي لكيمياء مركبات الأسيل.

يتضمن تكاثف كلايزن هجوماً نوكليو فيلياً للكربانيون على كربون الكربونيل المعوزّ الكرونيّاً يشبه في ذلك التكاثف الألدولي والتفاعلات ذات الصلة به. يؤدي الهجوم نوكليو فيلي في التكاثف الألدولي إلى تفاعل إضافة وهو تفاعل خاص بالألدheids والكيتونات أما في تكاثف كلايزن فيؤدي الهجوم إلى تفاعل استبدال وهو تفاعل خاص بمركبات الأسيل (الفقرة 4.20).

عندما تعالج أسيتات الإثيل بإيتوكسيد الصوديوم ويحمض المزيج ونحصل على β -كيتو بوتيرات الإثيل (3-أكسو بوتانوات الإثيل) المعروفة باسم أسيتو أسيتات الإثيل أو إستر الأسيتو أسيتيك.



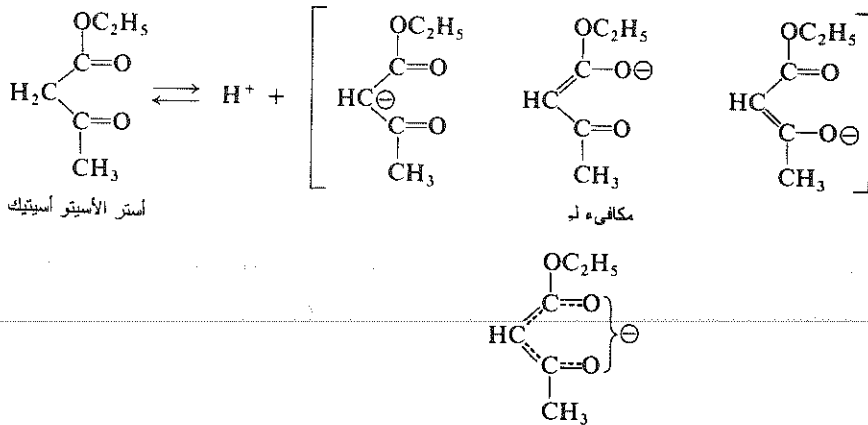
يعد أسيتو أسيتات الإثيل إستر حمض β -كيتو وتوضح طريقة اصطناعه التفاعل المعروف بتكاثف كلايزن. تعد الآلية التالية (مثال أسيتات الإثيل) الآلية العامة المقبولة لتكاثف كلايزن:



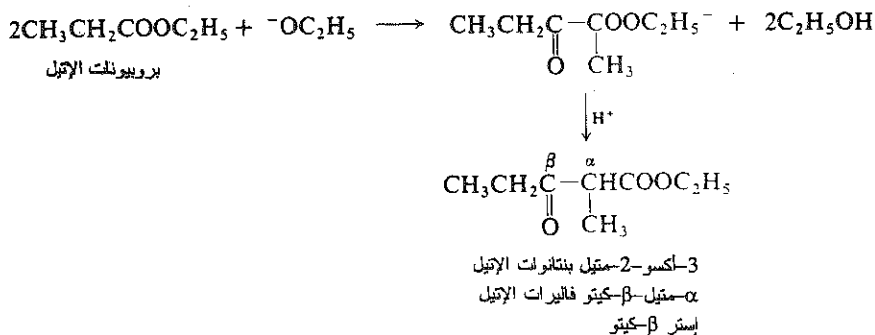
ينزع أيون الإيتوكسيد (خطوة 1) أيون هيدروجين من كربون- α في الإستر ويتشكل الكربانيون I. يهاجم الكربانيون ذو النوكليوفيلية العالية (خطوة 2) كربون الكربونيل العائد لجزء إستر آخر ويزيح أيون الإيتوكسيد منتجاً كيتو الإستر keto ester.

عند انتهاء التفاعل لا يكون الموجود إستر الأستيو أستيتيك بل ملح الصوديومي sodioacetoacetic ester. تتوضع هيدروجينات- α في إستر الأستيو أستيتيك في الموقع ألفا α بالنسبة لمرتي الكربونيل وبالتالي يعطي التآين كربانيوناً مستقراً بشكل خاص تساعد فيه زمرة الكربونيل على حيافة الشحنة. نتيجة لذلك يتميز إستر الأستيو أستيتيك بخواص حمضية أقوى بكثير من الإسترات العادية أو في الحموض الكربونية الأخرى الحاوية زمرة كربونيل واحدة. وهو أيضاً يزيد في قوته عن الكحول الإيتيلي ولهذا السبب يتفاعل (خطوة 3) مع أيون الإيتوكسيد مشكلاً الكحول الإيتيلي وأنيون إستر الأستيو أستيتيك الصوديومي.

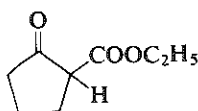
يعد تشكل ملح إستر الأستيو أستيتيك أساسياً في نجاح التفاعل، ومن بين التوازنات المتنوعة التي يتضمنها التفاعل يعد التوازن في الخطوة (3) مواتياً لتشكيل المنتج المنشود.



وكما هو متوقع، يعطي تكافؤ كلايزن في الإسترات الأكثر تعقيداً منتجات ناجمة عن تآين هيدروجين- α في الإستر وبالنتيجة يرتبط دائماً كربون- α من جزء مع كربون الكربونيل من جزء آخر. على سبيل المثال:



مسألة 25.21 يحول إيتوكسيد الصوديوم مركب أدييات الإيثيل إلى 2-كربو إيتوكسي حلقي البنتانون (II). يعد هذا التفاعل مثلاً على تكاثف ديكمان Dieckmann.

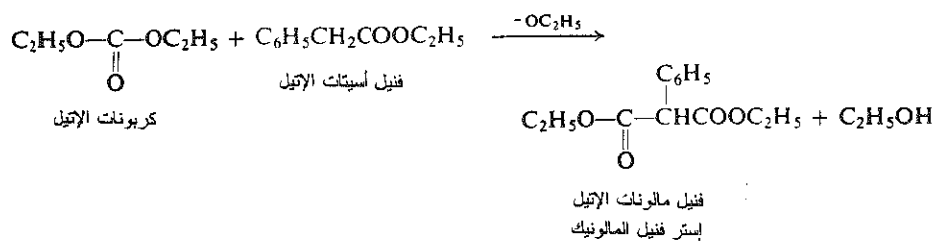
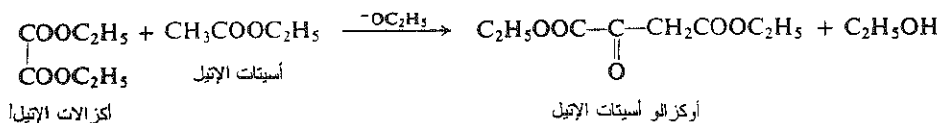
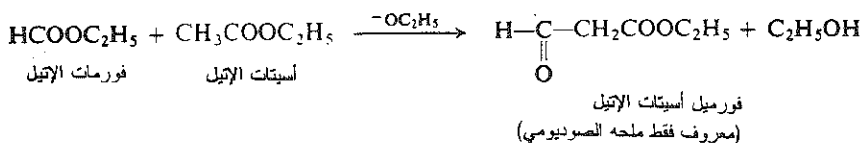
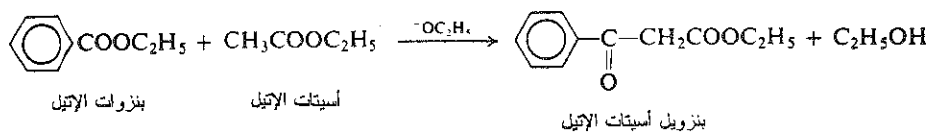


II

(أ) كيف تعلق تشكل المركب II؟ (ب) ما هو المنتج المتوقع من تأثير إيتوكسيد الصوديوم على بيميلات الإيثيل (هبتانديوات الإيثيل)؟ (ج) هل تتوقع سلوكاً مشابهاً لكل من غلوتارات الإيثيل أو سكسينات الإيثيل؟ يتفاعل سكسينات الإيثيل مع إيتوكسيد الصوديوم مشكلاً مركباً صيغته $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ يحوي حلقة سداسية. ما هي البنية المحتملة لهذا المنتج الأخير؟

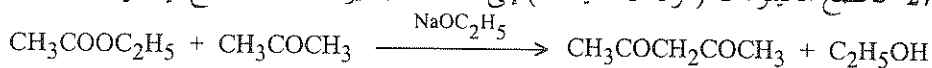
12.21 تكاثف كلايزن المتشابهة Crossed Claisen condensation

لا يجري تكاثف كلايزن المتشابهة عامة إلا عند احتواء أحد المتفاعلات على هيدروجينات-α وبالتالي يكون غير قادر على التكاثف الذاتي، يشبه ذلك التكاثف الألدولي المتشابهة (الفقرة 8.21). على سبيل المثال:



مسألة 26.21 ما هو الترتيب الذي يجب مزج المواد المتفاعلة وفقه، في كل من تفاعلات تكاثف كلايزن المتشابه المذكورة آنفاً؟ (إرشاد: انظر الفقرة 8.21).

مسألة 27.21 تخضع الكيتونات (دون الألدهيدات) إلى تكاثف كلايزن المتشابه مع الإسترات. مثلاً:



أسترات الإثيل

الأسيتون

4،2-البننتانديون

(أ) بين كل خطوات هذا التفاعل وفق أكثر الآليات احتمالاً.

(ب) ما هي المنتجات الرئيسية المتوقعة من تفاعل بروبيونات الإثيل مع الأسيتون بحضور إيتوكسيد الصوديوم؟

(ج) ومن تفاعلات بنزوات الإثيل مع الأسيتوفينون؟

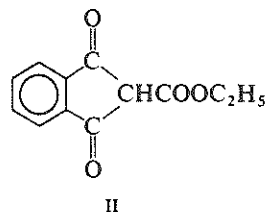
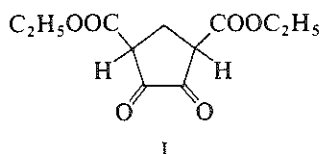
(د) ومن تفاعل أكرالات الإثيل مع حلقي الهكسانون.

مسألة 28.21 بين طريقة اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من أبسط الإسترات:

(أ) α -فينيل بنزويل أسيتات الإثيل $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$

(ب) 2،3-ثنائي أكسو-4،1-حلقي بنتان ثنائي كربوكسيلات الإثيل (I) (إرشاد: استعمل أوكزالات الإثيل بوصفها أحد الإسترات).

(ج) 1،3-ثنائي أكسو-2-إيندان كربوكسيلات الإثيل (II).



مسائل

1. اكتب المعادلات الموازنة معيناً كل المنتجات العضوية من تفاعل فنيال الأسيت ألدهيد (إن وجد) مع:

(أ) NaOH ممدد (د) Br_2/CCl_4

(ب) HCl ممدد (هـ) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$

(ج) كربونات الصوديوم المائية

2. أجب عن المسألة (1) في حالة حلقي الهكسانون.

3. اكتب المعادلات الموازنة معيناً كل المنتجات العضوية لتفاعل البنزألدهيد (إن وجد) مع:

(أ) NaOH ممدد (د) البروبيون ألدهيد، NaOH ممدد

(ب) NaOH مركز (هـ) الأسيتون، NaOH ممدد

(ج) الأسيت ألدهيد، NaOH ممدد (و) المنتج من (هـ)، NaOH ممدد

(ل) 2-البوتنال، NaOH	(ز) الأستيوفينون، NaOH
(م) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	(ح) أنهيدريد الأستيتيك، أسيتات الصوديوم، حرارة
(ن) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)$	(ط) أسيتات الإثيل، إيتوكسيد الصوديوم
(س) المنتج من (ن)، حمض ممدد	(ي) فنييل أسيتات الإثيل، إيتوكسيد الصوديوم
	(ك) الفورم ألدهيد، NaOH مركز

4. اكتب المعادلات المعبرة عن كل خطوات اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من البروبيون ألدهيد باستعمال أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) β -هيدروكسي- α -متيل ألكالير ألدهيد	(د) 2-متيل-2-البتن-1-ول
(ب) 2-متيل-1-البتنول	(هـ) 2-متيل-1،3-البتن ديول
(ج) 2-متيل-2-البتنال	(و) حمض α - متيل الفاليري
(ز) 2-متيل-3-فنييل البرونال	(ط) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{18}\text{O}$
(ح) $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CHO}$	(ي) 2-متيل-3-الهكسن

5. اكتب المعادلات المعبرة عن كل خطوات اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من الأستيوفينون باستعمال أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) حمض البنزويك	(د) 1،3-ثنائي فنييل-2-البوتن-1-ول
(ب) 1،3-ثنائي فنييل-2-البوتن-1-ون	(هـ) 1،3-ثنائي فنييل-2-البرون-1-ون
(ج) 1،3-ثنائي فنييل-1-البوتانول	(و) α -فنييل البروبيون ألدهيد

(إرشاد: انظر المسألة 22.21).

6. عين بنى المنتجات الرئيسة المتوقعة من التفاعل بوجود إيتوكسيد الصوديوم لكل مما يلي:

(أ) نظامي بوتيرات الإثيل	(و) بنزوات الإثيل وفنييل أسيتات الإثيل
(ب) فنييل أسيتات الإثيل	(ز) بروبيونات الإثيل وحلقي الهكسانون
(ج) إيزوفاليرات الإثيل	(ح) فنييل أسيتات الإثيل والأستيوفينون
(د) فورمات الإثيل وبروبيونات الإثيل	(ط) كربونات الإثيل والأستيوفينون
(هـ) أوكزالات الإثيل وسوكسينات الإثيل	

7. يضاف إيتوكسيد الصوديوم إلى مزيج من أسيتات الإثيل وبروبيونات الإثيل. (أ) عين بنى المنتجات المتوقعة. (ب) هل يمكن أن يكون هذا التفاعل طريقة اصطناع جيدة لأي من هذه المنتجات؟

8. بين كل الخطوات في اصطناع ممكن لكل مما يلي بواسطة تكاثف كلايزن باستعمال أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	(هـ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$
(ب) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COCH}_3$	(و) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
(ج) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	(ز) 2-بنزويل حلقي الهكسانون
(د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CHO})\text{COOC}_2\text{H}_5$	(ح) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}(\text{CHO})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

9. يستعمل المماكب المفروق لمركب حمض 3-فنييل البروبنويك الناتج عن تكاثف بركين، الأكثر استقراراً. اقترح طريقة لتحضير الحمض المقرون.

10. بين جميع الخطوات في اصطناع مخبري ممكن لكل مما يلي انطلاقاً من البنزين والتولوين وأنهيدريد الأسيتيك وثلاثي فنييل الفسفين وكحولات مؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل باستعمال أي كواشف لاعضوية ضرورية أخرى:

(أ) 4-هيدروكسي-4-متيل-2-البتانول

(ب) 4-متيل-2-البتانول

(ج) 2-البوتانول

(د) 3-فنييل-2-البروبين-1-ول

(هـ) 3-(p-نتروفنييل) البروبانل

(و) 1،3-البوتان ديول

(ز) حمض 3-متيل-2-البوتنويك (عبر تكاثف ألدولي)

(ح) 3-متيل-1-البتين-3-ول (منوم oblivon)

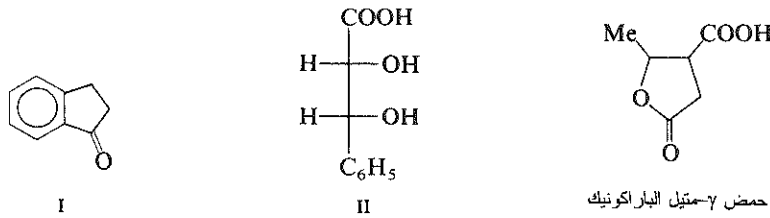
(ط) 1-فنييل-1،3،5-الهكساترين

(ي) 1،6-ثنائي فنييل-1،3،5-الهكساترين

(ك) حمض 2،3-ثنائي متيل-2-البتنويك

(ل) الإيندانول (I)

(م) الحمض الراسيمي إريترو-2،3-ثنائي هيدروكسي-3-فنييل البروبانويك (II ومنتحايه)



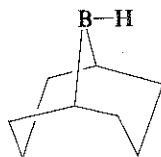
11. كيف تفسر تشكل حمض γ-متيل الباراكونيك من تفاعل الأسيت ألدهيد مع حمض السكسينك؟

12. يعد التكاثر الألدولي للكيتونات غير المتناظرة (على سبيل المثال إيتيل متيل الكيتون) ذا أهمية ضئيلة في الاصطناع. علل ذلك.

13. يستعمل مركب خماسي الأريتريتول، $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ، في صناعة المتفجرات ويصطنع من تفاعل الأسيت ألدهيد والفورم ألدهيد بوجود هيدروكسيد الكالسيوم. بين الخطى المحتملة لهذا الاصطناع.

14. حضر الألكن الموسوم، 1،3،3-ثلاثي ديتريو حلقي الهكسن للاستعمال في دراسة كيميائية فراغية خاصة، من حلقي الهكسانون. بين جميع خطوات هذا الاصطناع.

15. يحضر الكاشف 9-BBN ذو البنية الموضحة أدناه من تفاعل ثنائي البوران مع ديين. هل يمكنك اقتراح بنية ممكنة لهذا الديين؟



9-بورا ثنائي حلقي [1.3.3] النونان

9-BBN

16. يؤدي الحمض في التكاثر الألدولي دوزين: أحدهما تحفيز تحويل مركب الكربونيل إلى الشكل الإنولي والآخر تقديم المركب الكربونيلي المبرتن الذي يمكنه التفاعل مع الإنول. يعد هذا التفاعل الحاصل إما تفاعل إضافة نوكلوفيلية محفزة بالحمض إلى الزمرة الكربونيلية أو إضافة الكروفيلية إلى ألكن. اكتب استناداً إلى ما سبق جميع خطوات آلية التكاثر الألدولي المحفز بالحمض لمركب الأسيت ألدريد وعين النوكلوفيل والالكترول في خطوة التكاثر الفعلية.

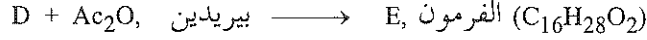
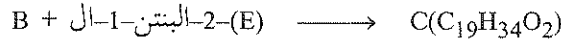
17. يحول مركب 4-هيدروكسي-4-متيل-2-البنتانون في محلول قلوي جزئياً إلى أسيتون. إلام ينتهي هذا التفاعل؟ يبين جميع خطوات الآلية الأكثر احتمالاً. (إرشاد: انظر الفقرة 26.8).

18. (أ) يعتمد اختبار الهالوفورم haloform (الفقرة 21.18) على استبدال متتابع للهالوجين بالهيدروجينات الثلاثة على ذرة الكربون نفسها. بين، باستخدام مثال الأسيتون، لماذا يكون الكربون الذي يعاني تفاعل الاستبدال المبدئي هو الموقع المفضل لمزيد من تفاعلات الاستبدال (إرشاد: انظر الفقرة 14.19). (ب) يعتمد اختبار الهالوفورم أيضاً على سهولة تشكل ثلاثي هالومتيل الكيتون (أ) الذي يتشطر بوجود أساس. ما هي الآلية الأكثر احتمالاً لهذا التشطر cleavage؟ ما هو العامل الذي يجعل مثل هذا التفاعل ممكناً في هذه الحالة الخاصة؟

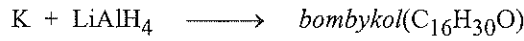
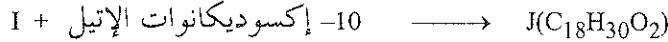
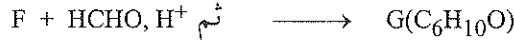
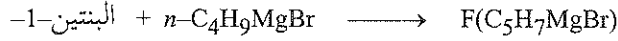
19. ينتج لدى معالجة 3-متيل-2-البوتنال $(CH_3)_2C=CHCHO$ منتج صيغته $C_{10}H_{24}O$ ويدعى ثنائي هيدروسيترال dehydrocitrال. ما هي البنية المحتملة لهذا المنتج وكيف يتشكل؟ (إرشاد: انظر المسألة 24، من مسائل نهاية الفصل 18).

20. احتاج أحد الطلاب التخرج البسطاء (مسألة 19، من مسائل نهاية الفصل 18) مركب الهيدروكسي إستر التالي $(CH_3)_2C(OH)CH_2COOC_2H_5$. وبالعودة مرة ثانية إلى تفاعل غرينيار حضر يوديد متيل المغنزيوم وأضاف له إستر الأسيتو أسيتيك. بدأ المزيج بالحيشان تلقائياً دون تسخين واستطاع الطالب بمهارة عالية وعمل متقن عزل مردود ممتاز من المادة التي بدأ بها إستر الأسيتو أسيتيك، التي سكبها في «البالوعة» ثم هرع متشككاً باكياً إلى مكتب مدير البحث مستجدياً الحصول على مسألة بحث جديدة. ما هو التفاعل الحاصل؟ ما هو سبب الحيشان؟ (وسنرى في المسألة 15، من مسائل نهاية الفصل 23، كيف تدبر الطالب المسألة الجديدة).

21. يحضر الجاذب الجنسي sex attractant لدودة ورقة القطن المصري وفق الطريق المعطاة أدناه. بين استناداً إلى الاصطناع المعطى: (أ) ما هي البنية أو البنى الممكنة إعطاؤها لهذا الفرمون pheromone (وجميع المركبات الوسيطة). (ب) يتوجب في إحدى مراحل الاصطناع فصل زوجين من المماكبات؟ في أي مرحلة، وما هما هذان المماكبان؟

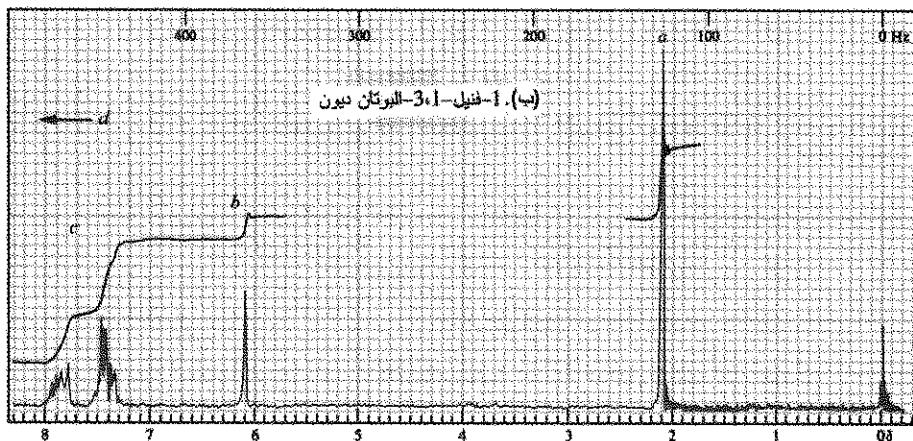
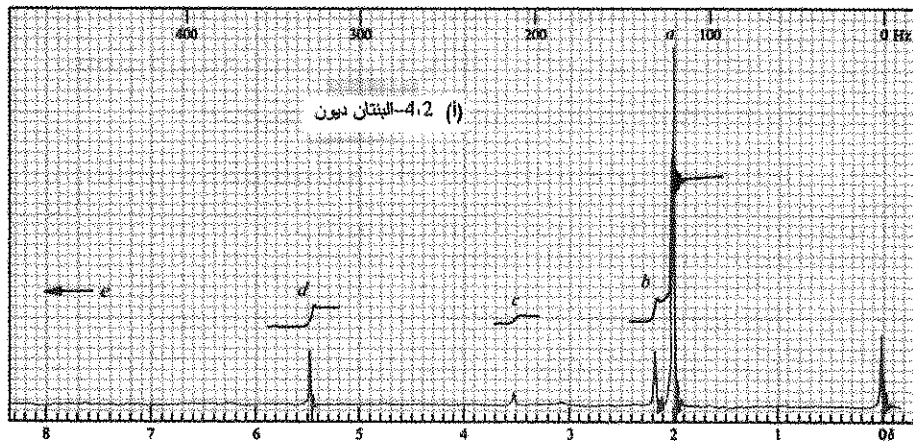


22. يحضر البومبيكول bombykol الحاذب الجنسي لفراشة دودة القز وفق الطريق المبين أدناه. ما هي بنية مركب البومبيكول؟ وما هي الشكوك في إجابتك إن وجدت؟

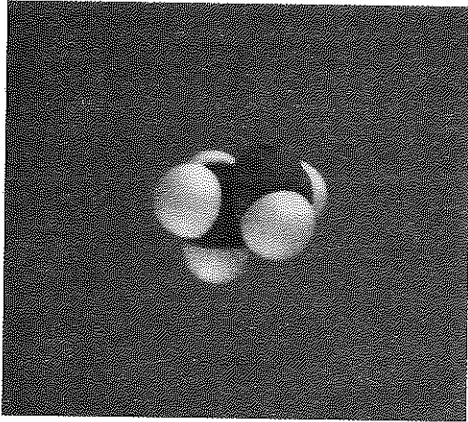


23. خلافاً لمركبات الكربونيل البسيطة توجد، وبمقدار محسوس، مركبات 1،3-ثنائي الكربونيل، مثلاً إستر الأستيو أسيتيك أو 2،4-بتتان ديون بالشكل الإينولي. (أ) عزلت عينات نقية من مركب إستر الأستيو أسيتيك بشكله الكيتوني والإينولي، تحتفظ هذه المركبات بهويتها مدة أسابيع عدة لدى استبعاد الحموض والأسس. اكتب المعادلات التي تبين كيف تستطيع الحموض والأسس تسريع تحويل البيني interconversion كيتو-إنول. (ب) ارسم بنية الشكل الإينولي لمركب 2،4-بتتان ديون مثلاً. هل يمكنك اقتراح عامل واحد يخدم استقرار الشكل الإينولي في هذا المركب؟ (ج) يكون الشكل الإينولي لإستر الأستيو أسيتيك كحولاً. لا يملك هذا الكحول درجة غليان أعلى من الشكل الكيتوني (يغلي إلى حد ما في درجات حرارة أخفض). هل يمكنك اقتراح عامل ثانٍ يخدم استقرار الشكل الإينولي لمركب 1،3-ثنائي الكربونيل؟

24. (أ) يبين الشكل 1.21 أ طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لمحلول 2،4-بتتان ديون $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ، في الكلوروفورم، إضافة إلى الذروات المبينة، تظهر حدة صغيرة e عند δ 15 لها تقريباً نفس مساحة الذروة d عند δ 5.5. كيف تفسر هذا الطيف؟ وما هو الاستنتاج الكمي الذي يمكنك التوصل إليه؟ (ب) يبين الشكل 1.21 ب طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لمركب 1-فينيل-3،1-بوتان ديون $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$. تظهر ذروة إضافية d الجوار δ 16 لها تقريباً نفس مساحة الذروة b عند δ 6.1. كيف تفسر هذا الطيف؟ كيف تعلق الفرق بين هذا الطيف وسابقه (أ)؟



الشكل 1.21 : طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني (أ) 4,2-البنتان ديون، (ب) 1-فنيل-3,1-البوتان ديون.



Amines I. Preparation

الأمينات I.

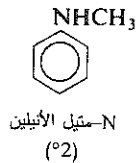
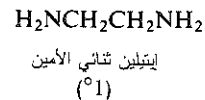
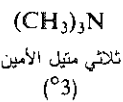
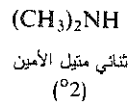
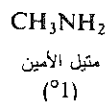
and Physical Properties

تحضيرها وخواصها الفيزيائية

1.22 البنية Structure

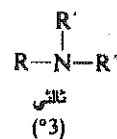
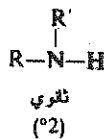
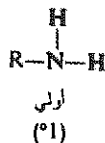
تعد جميع المركبات العضوية التي درسناها حتى الآن تقريباً أسساً لكنها ضعيفة جداً. فالكثير من كيمياء الكحولات والإثيرات والإسترات وحتى الألكينات والهيدروكربونات العطرية يمكن فهمها بلغة الأساسية لهذه المركبات.

وتكون الأمينات هي الأكثر أهمية من بين المركبات العضوية التي تظهر أساسية يمكن تقديرها (نذكر على سبيل المثال تلك القوية قوة كافية لتحويل عباد الشمس إلى الأزرق). وتمتلك الأمينات الصيغ العامة R_2NH و RNH_2 و R_3N حيث R أي زمرة ألكيلية أو أربيلية. نذكر على سبيل المثال :



2.22 التصنيف Classification

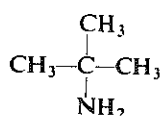
تصنف الأمينات إلى أولية وثانوية وثالثية وفقاً لعدد الزمر المرتبطة بذرة النروجين.



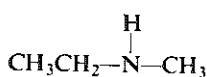
وتكون الأصناف المختلفة من الأمينات متشابهة جداً في خواصها الرئيسية - الأساسية - والنوكليوفيلية المصاحبة لها، ولكن في العديد من تفاعلاتها، تكون المنتجات النهائية معتمدة على عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة إلى ذرة النتروجين، لذلك تكون هذه المنتجات مختلفة في الأصناف المختلفة.

3.22 التسمية Nomenclature

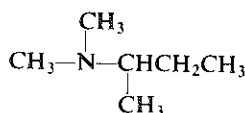
تسمى الأمينات الأليفاتية باسم الزمرة أو الزمر الألكيلية المرتبطة إلى ذرة النتروجين يلي ذلك كلمة -أمين. أما الأمينات المعقدة فإنها تسمى في أكثر الأحيان بوضع السابقة أمينو (أو-N-متيل أمينو-، أو N,N-ثنائي متيل أمينو-... إلخ) قبل اسم السلسلة الأصلية. نذكر على سبيل المثال:



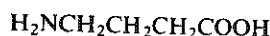
ثلاثي بوتيل الأمين
(¹)



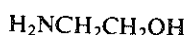
إثيل متيل الأمين E
(²)



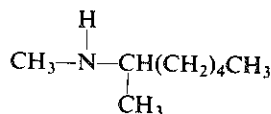
: ثنائي بوتيل ثنائي متيل الأمين
(³)



حمض γ-أمينو البوتيريك
(¹)

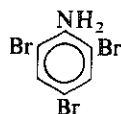


2-أمينو الإيثانول
(الإيثانولامين)
(¹)

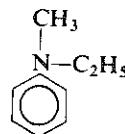


2-N-متيل أمينو الهبتان
(²)

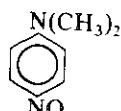
تسمى الأمينات العطرية - تلك التي يكون النتروجين فيها مرتبطاً إلى حلقة عطرية - عموماً بوصفها مشتقات لأبسط أمين عطري، الأنيلين. ويعطى الأمينوتولوين الاسم الخاص تولويدين. نذكر على سبيل المثال:



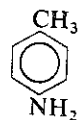
2,4,6-ثلاثي برومو الأنيلين
(¹)



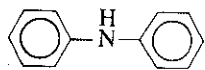
N-إيثيل-N-متيل أنيلين
(³)



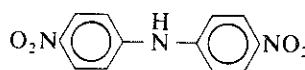
بارا نترزو-N,N-ثنائي
متيل الأنيلين
(³)



بارا تولويدين
(¹)

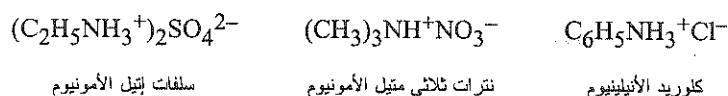


ثنائي فثيل أمين
(²)



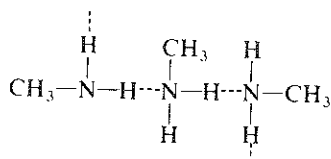
4,4'-ثنائي نترو ثنائي
فثيل أمين
(²)

تسمى أملاح الأمينات، عموماً، بوضع أمونيوم بدلاً من أنيلين ثم إضافة اسم الأنيون (كلوريد أو نترات أو سلفات... إلخ). ونذكر على سبيل المثال:



4.22 الخواص الفيزيائية للأمينات Physical properties of amines

الأمينات، كالأمونيا، مركبات قطبية وهي باستثناء الأمينات الثالثية تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين الجزيئات. وتكون نقاط غليان الأمينات أعلى من نقاط غليان المركبات غير القطبية التي لها الوزن الجزيئي نفسه ولكن أخفض من نقاط غليان الكحولات والحموض الكربوكسيلية.



جميع الأصناف الثلاثة من الأمينات تكون قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء. ولذلك تكون الأمينات الأصغر جيدة الذوبان في الماء ويكون الحد الفاصل للذوبانية عند نحو ست ذرات كربونية. وتذوب الأمينات أيضاً في المذيبات الأقل قطبية مثل الإيتر والكحول والبنزين... إلخ. وتشبه رائحة الميثيل أمينات والإيثيل أمينات كثيراً رائحة الأمونيا، ويكون للألكيل أمينات الأعلى، بصورة أكيدة، نفس رائحة السمك. وتكون الأمينات العطرية سامة جداً، فهي تمتص بسهولة من خلال الجلد وتكون نتائج ذلك قاتلة في أكثر الأحيان. وتتأكسد الأمينات العطرية بسهولة كبيرة بالهواء، ومع أن معظم الأمينات تكون عديمة اللون عندما تكون نقية فإنها في أكثر الأحيان تصبح ملونة بسبب نواتج الأكسدة.

5.22 أملاح الأمينات Salts of amines

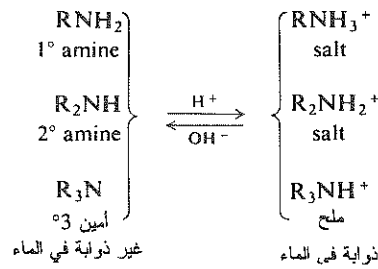
تكون الأمينات الأليفاتية قريبة في أساسيتها من الأمونيا، أما الأمينات العطرية فهي أقل أساسية بشكل ملحوظ. ومع أن الأمينات أسس أضعف كثيراً من أيون الهيدروكسيد أو أيون الإيتوكسيد فإنها أسس أقوى بكثير من الكحولات والإيترات والإسترات... إلخ. وهي بصفقتها أسساً أقوى بكثير من الماء. وتحول الحموض المعدنية المائية أو الحموض الكربوكسيلية الأمينات إلى أملاحها، ويحول أيون الهيدروكسيد المائي الأملاح معيداً إياها إلى الأمينات الحرة. وكما مع الحموض الكربوكسيلية، فإنه لا يمكن عمل الكثير مع الأمينات دون الأخذ بالحسبان هذا التحول من وإلى أملاحها، ولذلك يجدر دراسة خواص هذه الأملاح.

لقد أظهرنا في الفقرة 4.19 التباين بين الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية وأملاحها، وتظهر الأمينات وأملاحها مثل هذا التباين. فأملاح الأمينات مركبات أيونية نموذجية وتكون صلبة غير طيارة وعندما تسخن تنفكك، عموماً، قبل أن تبلغ درجة الحرارة اللازمة لانصهارها. كما تكون الهاليدات والنترات والسلفات ذوابة في الماء ولكنها غير ذوابة في المذيبات غير القطبية.

الجدول 1.22 : الأمينات
(على الصفحة التالية)

K_b	الدوبانية غ/100 غ H_2O	ن. غ مس	ن. ا. مس	الاسم
$4^{-10} \times 4.5$	ش. الذوبان	-7.5	92-	متيل الأمين
$4^{-10} \times 5.4$	ش. الذوبان	7.5	96-	ثنائي متيل الأمين
$4^{-10} \times 0.6$	91	3	117-	ثلاثي متيل الأمين
$4^{-10} \times 5.1$	∞	17	80-	إثيل الأمين
$4^{-10} \times 10.0$	ش. الذوبان	55	39-	ثنائي إيثيل الأمين
$4^{-10} \times 5.6$	14	89	115-	ثلاثي إيثيل الأمين
$4^{-10} \times 4.1$	∞	49	83-	نظامي بروبييل الأمين
$4^{-10} \times 10$	ق. الذوبان	110	63-	ثنائي نظامي بروبييل الأمين
$4^{-10} \times 4.5$	ق. الذوبان	157	93-	ثلاثي نظامي بروبييل الأمين
$4^{-10} \times 4$	∞	34	101-	إيزو بروبييل الأمين
$4^{-10} \times 4.8$	ش. الذوبان	78	50-	نظامي بوتيل الأمين
$4^{-10} \times 3$	∞	68	85-	إيزو بوتيل الأمين
$4^{-10} \times 4$	∞	63	104-	ثانوي بوتيل الأمين
$4^{-10} \times 5$	∞	46	67-	ثالثي بوتيل الأمين
$4^{-10} \times 5$	ق. الذوبان	134	18-	حلقي هكسيل الأمين
$4^{-10} \times 0.2$	∞	185	10	بنزيل الأمين
$4^{-10} \times 1.2$	4.2	187	33	α -فنيل إيثيل الأمين
$4^{-10} \times 1.5$	ق.	195		β -فنيل إيثيل أمين
$4^{-10} \times 0.85$	ق.	117	8	إيثيلين ثنائي الأمين
$4^{-10} \times 5$	ش. الذوبان	158	27	رباعي ميثيلين ثنائي الأمين $[H_2N(CH_2)_4NH_2]$
أساس قوي	ش. الذوبان	196	39	سداسي ميثيلين ثنائي الأمين
$10^{-10} \times 4.2$	220	135d	63	هيدروكسيد رباعي متيل الأمونيوم
$10^{-10} \times 7.1$	3.7	184	6-	أنيلين
$10^{-10} \times 11.7$	ج.ض. الذوبان	196	57-	متيل الأنيلين
$10^{-10} \times 0.0006$	1.4	194	3	ثنائي متيل الأنيلين
$10^{-10} \times 2.6$	غ	302	53	ثنائي فنيل الأمين
$10^{-10} \times 5$	غ	365	127	ثلاثي فنيل الأمين
$10^{-10} \times 12$	ق. الذوبان	200	28-	أورتو التولويدين
$10^{-10} \times 3$	ق. الذوبان	203	30-	ميثا التولويدين
$10^{-10} \times 2$	0.7	200	44	بارا التولويدين
$10^{-10} \times 20$	ق. الذوبان	225	5	أورتو الانزيدين $(o-CH_3OC_6H_4NH_2)$
$10^{-10} \times 0.05$	ج.ض. الذوبان	251	57	ميثا الانزيدين
$10^{-10} \times 0.3$	غ	244	2-	بارا الانزيدين
$10^{-10} \times 1$	غ	209	10-	أورتو كلورو الأنيلين
$10^{-10} \times 0.03$	ق. الذوبان	236	70	ميثا كلورو الأنيلين
$10^{-10} \times 0.4$	ج.ض. الذوبان	232	32	بارا كلورو الأنيلين
$10^{-10} \times 0.7$	غ	229	19	أورتو برومو الأنيلين
$10^{-10} \times 0.00006$	غ	251	66	ميثا برومو الأنيلين
$10^{-10} \times 0.029$	0.1	يتفكك	71	بارا برومو الأنيلين
$10^{-10} \times 0.001$	0.1	284	71	أورتو نترو الأنيلين
	0.05	307d	114	ميثا نترو الأنيلين
	ق. الذوبان	332	148	بارا نترو الأنيلين
	0.1		187	2،4-ثنائي نترو الأنيلين
	3	252	188	2،4،6-ثلاثي نترو الأنيلين (البكراميد)
$10^{-10} \times 3$	3	287	104	أورتو فنيلين ثنائي الأمين $[o-C_6H_4(NH_2)_2]$
$10^{-10} \times 10$	25	267	63	ميثا فنيلين ثنائي الأمين
$10^{-10} \times 140$	3.8	401	142	بارا فنيلين ثنائي الأمين
$10^{-10} \times 9$	0.05		127	البنزيدين
$10^{-10} \times 0.023$	0.3		187	حمض بارا أمينو البتريك
$10^{-10} \times 17$	1		288d	حمض السلفانيليك
	0.4		163	سلفانيل الأميد

ش: شديد، ق: قوي، ج: جداً، ض: ضعيف، غ: غير ذواب.



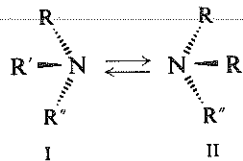
يمكن استخدام الاختلاف في الذوبانية بين الأمينات وأملاحها سواء لكشف الأمينات أو لعزلها عن المركبات غير الأساسية. فالمركب العضوي الذي يذوب في محلول حمض الهيدروكلوريك المائي الممدد والبارد ينبغي أن يكون أساساً بشكل ملحوظ، الأمر الذي يعني بشكل أكيد تقريباً أنه أمين، فالأمين يمكن عزله عن المركبات غير الأساسية بذوبانيته في الحمض؛ ويمكن استعادته، عندما يعزل، بجعل المحلول المائي أساسياً. (أنظر الفقرة 4.19 حيث ثمة وضع مماثل للحموض الكربوكسيلية).

مسألة 1.22 اشرح على نحو دقيق كيف يمكنك عزل السوائل الثلاثة التالية غير الذوابة في الماء، الأنيلين (ن.غ 184° س) وحمض نظامي بوتيل بنزين (ن.غ 183° س) وحمض نظامي الفاليريك (ن.غ 187° س)، واستعادة كل مركب نقياً وبمردود كمي. قم بالشيء نفسه من أجل مزيج من المواد الصلبة الثلاث التالية غير الذوابة في الماء، بارا التولويدين، وحمض أورثو بروموبنزويك، وبارا أنيزول.

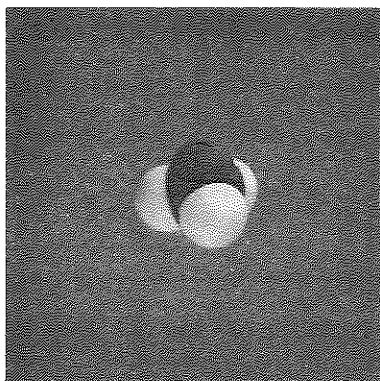
6.22 الكيمياء الفراغية للنيتروجين Stereochemistry of nitrogen

لقد كرسنا في دراستنا للكيمياء العضوية، حتى الآن، وقتاً كبيراً من أجل الترتيب المكاني للذرات والزممر المرتبطة إلى ذرات الكربون، أي الكيمياء الفراغية للنيتروجين. أمونيا استبدلت فيها زمرة عضوية أو أكثر بذرات الهيدروجين، فالنيتروجين يستخدم المدارات sp^3 التي تكون متجهة نحو رؤوس رباعي وجوه وتتراكب ثلاثة من هذه المدارات مع المدارات s من الهيدروجين أو الكربون؛ أما المدار الرابع فإنه يحتوي على زوجين مشتركين بهما من الإلكترونات (أنظر الشكل 12.1). فالأمينات إذاً كالأمونيا هرمية بزوايا رابطة قريبة جداً من الزوايا الرابطة في الأمونيا؛ فهي مساوية 108° في ثلاثي متيل الأمين، على سبيل المثال (انظر الشكل 1.22).

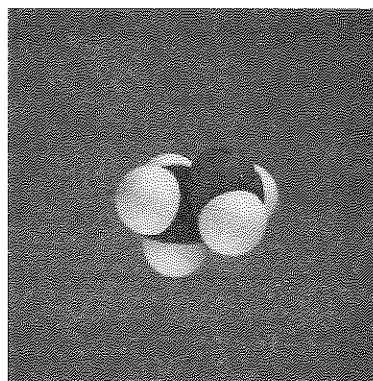
نستطيع من تفحص النماذج أن نرى أن الجزيء الذي يحمل فيه النيتروجين ثلاث زممر مختلفة لا ينطبق على خياله في المرآة؛ فهو جزيء كيرالي وينبغي أن يكون موجوداً بشكلين متماثلين (I و II) يمكن أن يظهر كل منهما - بمعزل عن الآخر- فعالية ضوئية.



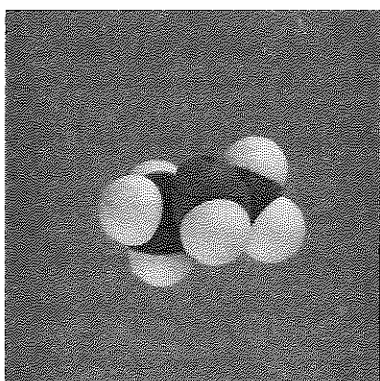
لم يتم عزل مثل هذه المتخاليات حتى الآن - في الأمينات البسيطة - وقد بينت الدراسات الطيفية السبب؛ إن حاجز الطاقة بين الترتيبين الهرميين حول النتروجين منخفضاً انخفاضاً كبيراً فيتحولان بسرعة بعضهما إلى بعض. فكما أن الدوران السريع حول الرابطة الأحادية كربون-كربون يمنع عزل المتخاليات التهايوية (الفقرة 20.4)، فإن الانقلاب السريع حول النتروجين يمنع عزل المتخاليات من أمثال I و II. ويبدو واضحاً أن شفع الإلكترونات غير المشترك بهما لا يستطيع أن يقوم مقام زمرة رابعة تحافظ على التشكيل.



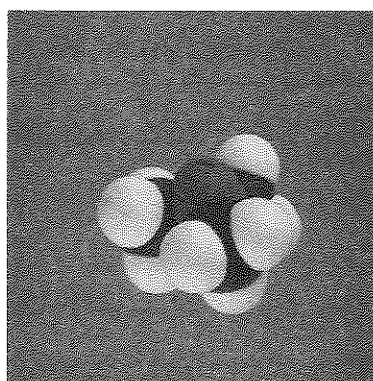
(أ)



(ب)



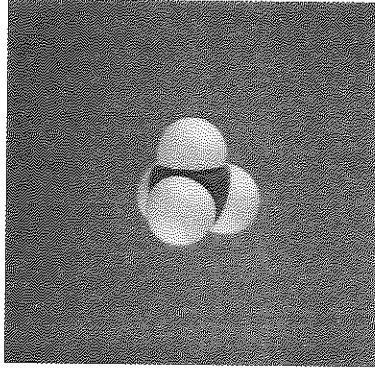
(جـ)



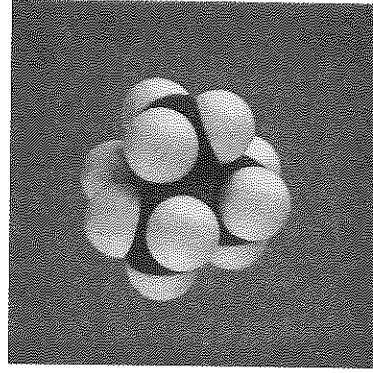
(د)

الشكل 1.22 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي. نماذج (أ) الأمونيا، NH_3 ؛ (ب) متيل الأمين، CH_3NH_2 ؛ (جـ) ثنائي متيل الأمين، $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ؛ (د) ثلاثي متيل الأمين، $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. فالأمينات كالأمونيا هرمية ويشكل شفع الإلكترونات غير المشترك بهما المدار الرابع sp^3 للنتروجين.

دعونا الآن نهتم بأملاح الأمونيوم الربعية، وهي مركبات تكون فيها أربع زمر ألكيلية مرتبطة إلى النتروجين. وفي هذه الحالة تستخدم جميع المدارات الأربعة sp^3 لتشكيل الروابط ويكون النتروجين الرباعي (رباعي الوجوه) (أنظر، على سبيل المثال، الشكل 2.22). ولقد وجد أن أملاح الأمونيوم الربعية، التي يحمل النتروجين فيها أربع زمر مختلفة، تكون موجودة كمتخاليات تشكيلية قادرة على إظهار فعالية ضوئية؛ نذكر على سبيل المثال يوديد أليل بنزيل متيل فنييل الأمونيوم.



(أ)

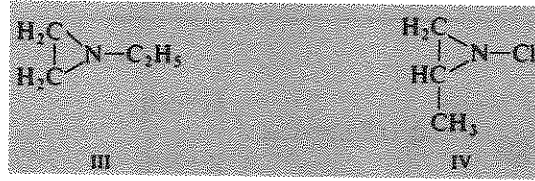


(ب)

الشكل 2.22 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي. نماذج (أ) أيون الأمونيوم، NH_4^+ ؛ (ب) أيون رباعي ميثيل الأمونيوم، $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. وتكون أيونات الأمونيوم الرباعية (رباعية الوجوه)، كأيون الأمونيوم، ويستخدم النتروجين المدارات الأربعة sp^3 .

مسألة 2.22 تعزى الرسمزة في بعض الجذور الحرة وتفاعلات الكربوكايتونات (الفقرتان 28.4 و 18.5) إلى ضياع التشكيل في المركب المتوسط المسطح. فسر كيف أن تشكل كربانيونات الألكيل R^- التي يعتقد أنها هرمية - يمكن أن يؤدي إلى الرسمزة أيضاً.

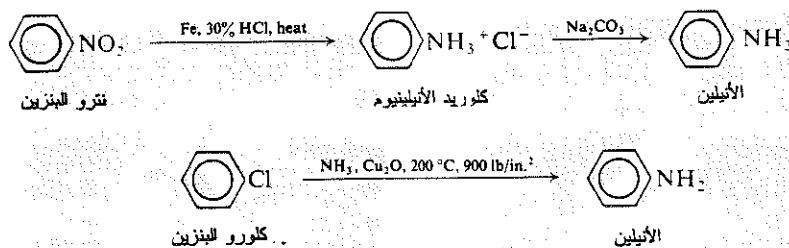
مسألة 3.22 يظهر طيف NMR لـ 1-إثيل الآزيريدين (III) في درجة حرارة الغرفة ثلاثية ورباعية الزمرة الإيتيلية وإشارتين أخريتين لهما مساحتا قمة متساويتين. وعند رفع درجة الحرارة إلى 120°C تندمج القمتان الأخريان في قمة واحدة. كيف تفسر هذه المشاهدات؟



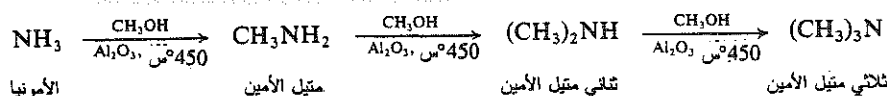
مسألة 4.22 علل ما يلي برسم جميع الصيغ الكيميائية الفراغية. (أ) حضر 1-كلورو-2-مethyl الآزيريدين (IV)، أعلاه) بشكليين متماكين يمكن فصلهما، في الدرجة 25°C ، بالكروماتوغرافيا الغازية العادية. (ب) أعطى تفاعل الإيمين $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NCH}_3$ مع حمض $(R)-(+)-2$ -فنيل بيروكسي البروبيونيك المنتج $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$ الذي له $[\alpha]_D^{25} +12.5$ ولا يفقد فعاليته الضوئية حتى الدرجة 90°C (على الأقل).

7.22 المصدر الصناعي Industrial source

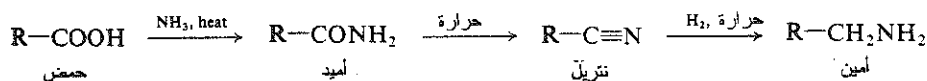
تحضر بعض أبسط الأمينات وأكثرها أهمية على نطاق صناعي بعمليات لا تعد طرائق مخبرية. يحضر الأنيلين وهو الأكثر أهمية من بين جميع الأمينات بطرائق عديدة: (أ) بإرجاع نيتروالبنزين، بالكواشف الرخيصة الثمن، الحديد وحمض هيدروكلوريك الممدد (أو بالهدرجة الحفزية، الفقرة 9.22)؛ (ب) بمعالجة كلوروالبنزين، بالأمونيا عند درجات حرارة مرتفعة وضغوط عالية وبوجود حفاز. وتتضمن العملية (ب)، كما سئرى (الفصل 26)، استبدالاً عطرياً نوكلوفيلياً.



يصطنع ثنائي متيل الأمين وثلاثي متيل الأمين على نطاق صناعي، من الميثانول والأمونيا:



تستخدم هاليدات الألكيل لصنع بعض ألكيل الأمينات عالية، كما في المختبر تماماً (المقطع 10.22). ويمكن تحويل الحموض المستخلصة من الدهون (الفقرة 5.33) إلى 1-أمينو الألكانات طويلة السلسلة ذات عدد زوجي من الكربون وذلك بإرجاع النتريلات (الفقرة 8.22).

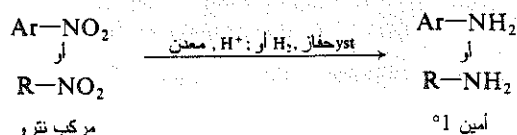


8.22 تحضير الأمينات Preparation

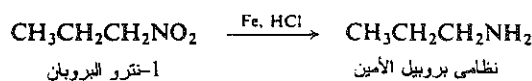
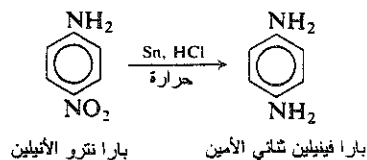
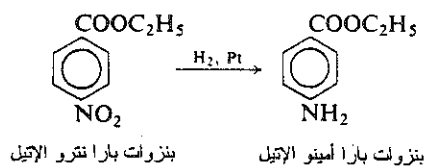
توجز في الصفحات التالية بعض الطرائق المستخدمة في المختبر لتحضير الأمينات.

تحضير الأمينات

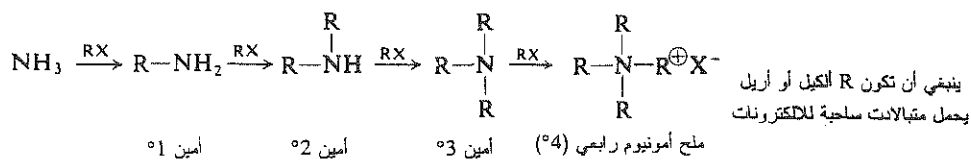
1. بإرجاع مركبات النترو. نوقش في الفقرة 9.22.



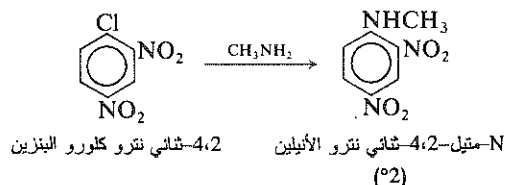
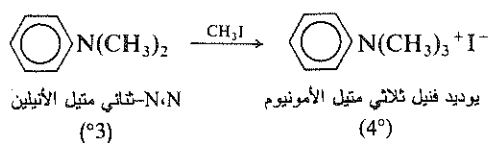
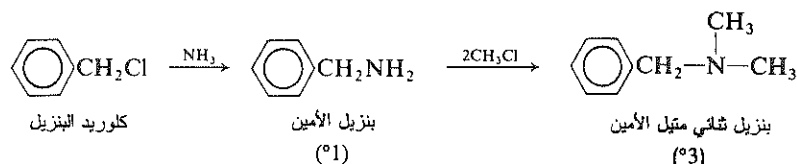
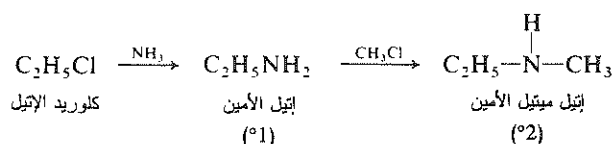
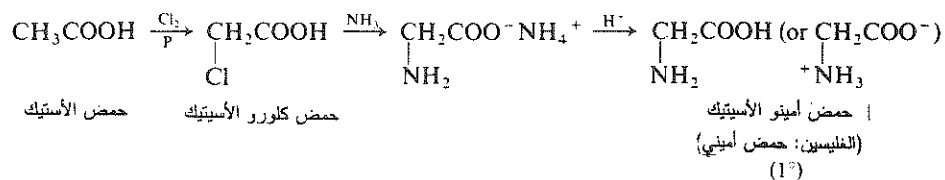
أمثلة:



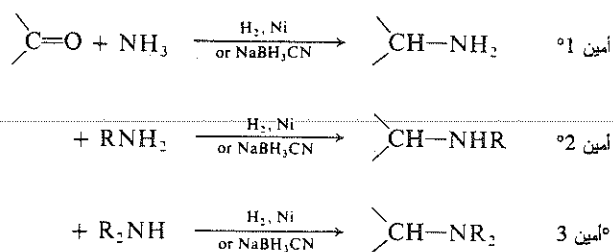
2. تفاعل الهاليدات مع الأمونيا أو الأمينات. نوقش في الفقرتين 10.22 و 13.22



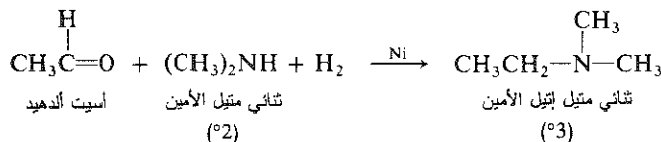
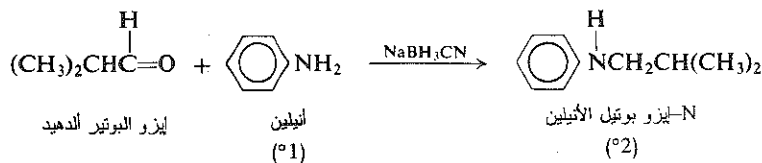
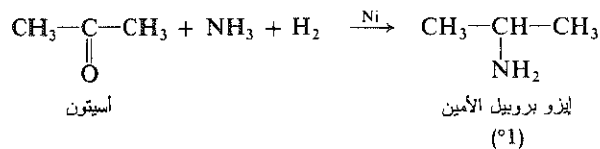
أمثلة:



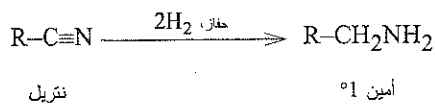
3. الأمانة الإرجاعية. نوقشت في الفقرة 11.22.



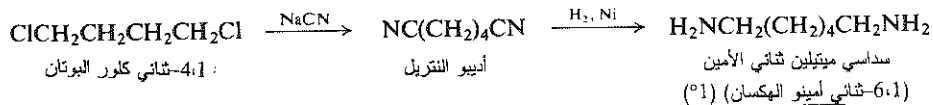
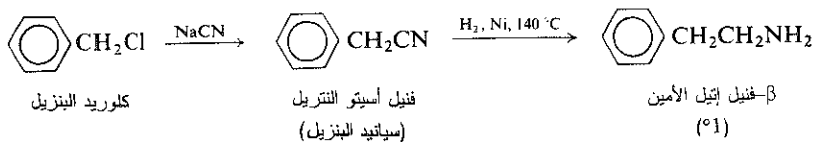
أمثلة:



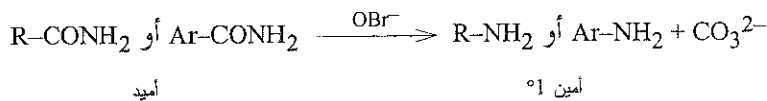
4. إرجاع النتريلات. نوقش في الفقرة 8.22.



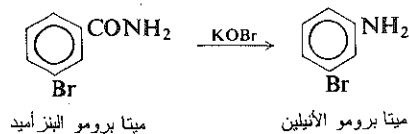
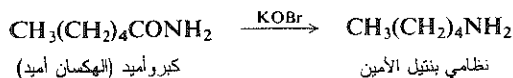
أمثلة:



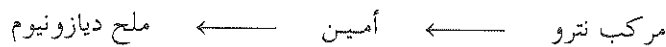
5. تدرك هوفمان في الأميدات. نوقش في الفقرات 15.22 - 17.22.



أمثلة:



إرجاع مركبات النترو العطرية وتعد الطريقة الأكثر فائدة إلى حد بعيد، لتحضير الأمينات، إذ أنها تستخدم مواد أولية متاحة بسهولة ويسر وتعطي الأمينات العطرية الأولية التي تعد أكثر أنواع الأمينات أهمية. فهذه الأمينات يمكن أن تحول إلى أملاح الديازونيوم العطرية، التي تعد من بين أكثر أصناف المركبات العضوية المعروفة استعمالاً (أنظر الفقرات 12.23 - 18.23) ويعطي السياق التالي الطريق الأفضل لعشرات المركبات العطرية:

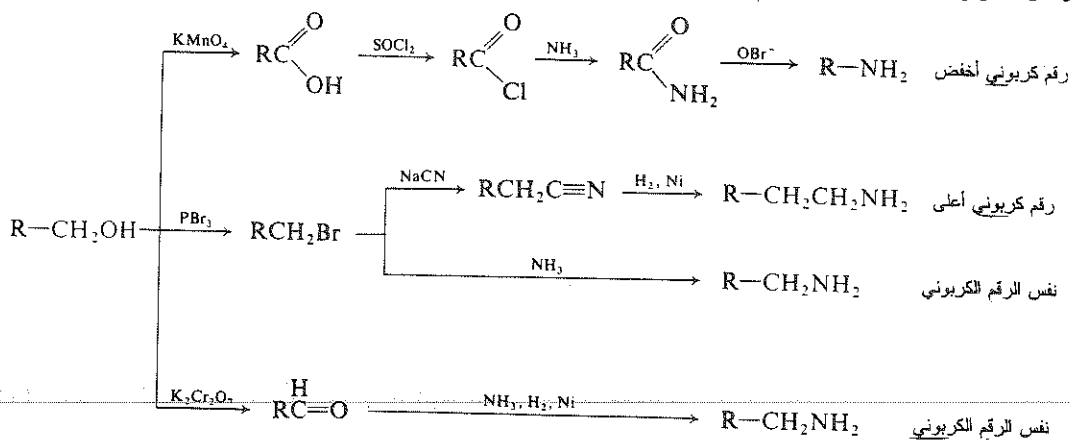


ويكون إرجاع مركبات النترو الأليفاتية محدوداً بتوافر المواد الأولية.

تحلل الهاليدات بالأمونيا يكون محصوراً، عادة، بالسلاسل الأليفاتية، بسبب انخفاض تفاعلية الهاليدات العطرية، عموماً، تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. (انظر، على أي حال، الفصل 26). وسيئة التحلل بالأمونيا هي إعطاء مزيج من أصناف الأمينات المختلفة، ويعد مهماً بالنسبة لنا لأنه واحد من الطرائق الأكثر شيوعاً لإدخال زمرة الأمينو ($-NH_2$) إلى جزيئات من جميع الأنواع؛ إذ يمكن استخدامه، على سبيل المثال، لتحويل حموض البرومو إلى الحموض الأمينية. ويسمح التفاعل المشابه تماماً بين الهاليدات والأمينات بتحضير أي صنف من المشتقات من الأمين (وأملاح الأمونيوم الرباعية $R_4N^+X^-$ أيضاً).

الأمينة الإرجاعية، أي الإرجاع الكيميائي الحفزي للألدهيدات ($RCHO$) والكتيونات (R_2CO) بوجود الأمونيا أو الأمين، تحقق الأغراض نفسها التي يحققها التفاعل مع الهاليدات. إذ يمكن استخدامها أيضاً لتحضير أي صنف من الأمين، كما أنها أفضل من تفاعل الهاليدات، ففي الأمينة الإرجاعية، يمكن التحكم بسهولة أكبر، بتشكيل المزيج، مما في حالة تحلل الهاليدات بالأمونيا. وتعطي الأمينة الإرجاعية للكتيونات أمينات تحتوي على زمرة الألكيلية-ثانوية؛ فمثل هذه الأمينات يصعب تحضيرها بالتحلل بالأمونيا بسبب ميل الهاليدات الألكيلية الثانوية للخضوع إلى الحذف بدلاً من الاستبدال.

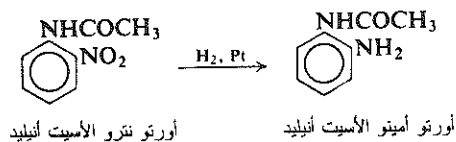
يتمتع الاصطناع بإرجاع النتريلات بخاصية زيادة طول السلسلة الكربونية وإعطاء أمين فيه ذرة كربونية أكثر من الهاليد الذي صنع منه النتريل. كما أن تدرك هوفمان في الأميدات يمتلك خاصية إنقاص طول السلسلة الكربونية بمقدار ذرة كربونية واحدة؛ وهو مهم أيضاً إذ أنه يعد مثلاً على صنف مهم من التفاعلات التي تتضمن إعادة ترتيب.



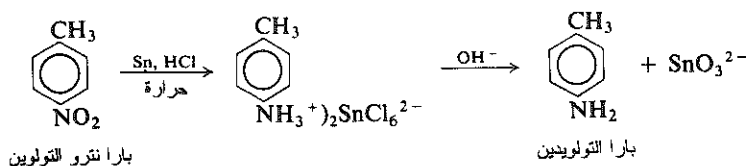
مسألة 5.22 بين كيف يمكن اصطناع نظامي بنتيل الأمين من مواد متاحة بالطرق الأربعة الموجزة أعلاه.

9.22 إرجاع مركبات النيترو Reduction of nitro compounds

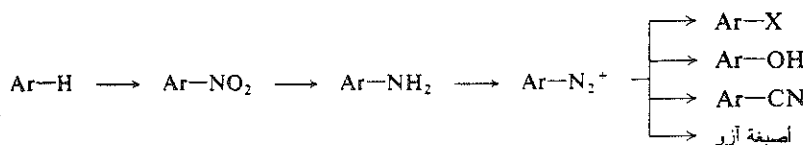
يمكن إرجاع مركبات النيترو، مثل العديد من المركبات العضوية بطريقتين عامتين: (أ) بالهدرجة الحفزية باستخدام الهيدروجين الحزيمي أو (ب) بالإرجاع الكيميائي باستخدام معدن وحمض، عادة. تحدث هدرجة مركب النيترو إلى أمين بلطف عندما يخض محلول مركب النيترو في الكحول مع نيكول أو بلاتين ناعم جداً ضمن غاز الهيدروجين، على سبيل المثال:



ولا يمكن استخدام هذه الطريقة عندما يحتوي الجزيء على زمرة أخرى تتهدرج بسهولة، كالرابطة المزدوجة كربون-كربون. يجري الإرجاع الكيميائي في المختبر، بإضافة حمض الهيدروكلوريك إلى مزيج من مركب النيترو ومعدن، هو على الأغلب القصد من الحبيبي. ويكون الأمين في المحلول الحمضي على هيئة ملح، أو يحرر الأمين الحر بإضافة أساس ويحرف بالبخار من مزيج التفاعل.



ويكون الأمين الخامل ملوثاً ببعض مركب النيترو غير المرجح، ويمكن فصله عنه بالاستفادة من الخواص الأساسية للأمين؛ فالأمين يذوب في حمض معدني مائي، في حين أن مركب النيترو لا يذوب. يعد إرجاع مركبات النيترو إلى أمينات خطوة جوهرية فيما يعتقد أنه أهم طريق اصطناع في الكيمياء العطرية. فمركبات النيترو تحضر بسهولة بالنترة المباشرة؛ وعندما يتشكل مزيج من المماكين أورتو وبارا، فإنه يمكن عموماً، فصلهما، والحصول على المماكين النقيين. ويحول الأمين العطري الأول الناتج من إرجاع مركبات النيترو بسهولة إلى أملاح الديازونيوم؛ وزمرة الديازونيوم، بدورها، يمكن أن تستبدل بعدد ضخم من الزمر الأخرى (الفقرة 12.23). ويعد هذا السياق في معظم الحالات أفضل طريقة لإدخال تلك الزمر إلى الحلقة العطرية. ويمكن، إضافة إلى ذلك، أن تستخدم أملاح الديازونيوم لتحضير صف من المركبات المهمة إلى حد بعيد، هي أصبغة الأزو.

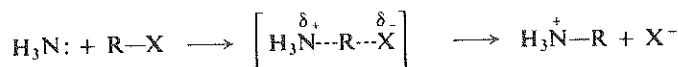


10.22 تحلل الهاليدات بالأمونيا Ammonolysis of halides

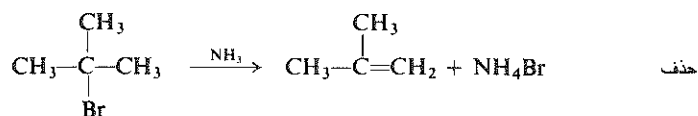
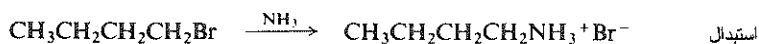
تحول كثير من المركبات الهالوجينية العضوية إلى أمينات بالمعالجة بمحاليل الأمونيا المائية أو الكحولية. ويجري التفاعل، عموماً، بترك المتفاعلات بعضها مع بعض في درجة حرارة الغرفة أو بتسخينها تحت الضغط. وتعطي إزاحة الهالوجين بواسطة NH_3 ملح الأمين حيث يمكن تحرير الأمين الحر منه بالمعالجة بأيون الهيدروكسيد.



ينتمي تحلل الهاليدات بالأمونيا إلى صنف التفاعلات التي تدعى الإستبدال النوكليوفيلي، حيث يهاجم جزيء الأمونيا النوكليوفيلي الهاليد العضوي بالطريقة نفسها التي يهاجم بها أيون الهيدروكسيد وأيون الألكوكسيد وأيون السيانيد وأيون الأستيليد والماء:

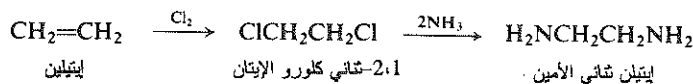
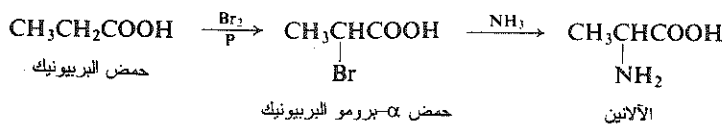
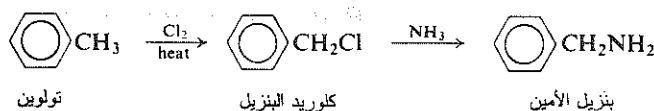


والتحلل بالأمونيا مثل تفاعلات الإستبدال النوكليوفيلية الأخرى ينحصر، في المقام الأول، بهاليدات الألكيل أو بهاليدات الألكيل المستبدلة. وكما هي الحال مع التفاعلات الأخرى التي هي من هذا النوع، يتنافس الحذف (الفقرة 25.8) والاستبدال: تستطيع الأمونيا أن تهاجم الهيدروجين وتشكل ألكن كما تهاجم الكربون وتشكل أمين. وهكذا فالتحلل بالأمونيا يعطي أعلى المراديد في الهاليدات الأولية (حيث يكون الإستبدال مهيمناً) ولكنه في الواقع يكون عديم الجدوى، في حالة الهاليدات الثالثية (حيث يكون الحذف مهيمناً).

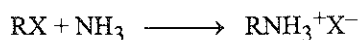


بسبب انخفاض تفاعلية هاليدات الأريل، عموماً، فإنها تتحول إلى أمينات فقط (أ) إذا كانت الحلقة تحمل زمرة $-NO_2$ أو زمرة أخرى قوية السحب الإلكتروني في الموضعين أورثو وبارا بالنسبة إلى الهالوجين، أو (ب) إذا كانت درجات الحرارة عالية أو كاشف قوي الأساسية (الفصل 26).

ونذكر فيما يلي بعض الأمثلة على تطبيق التحلل بالأمونيا في الاصطناع:



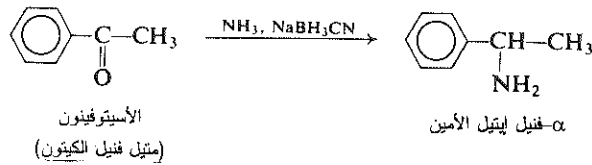
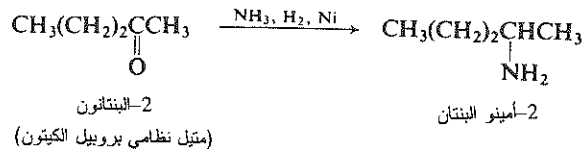
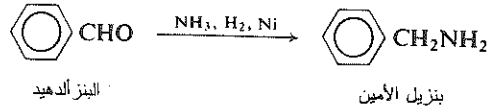
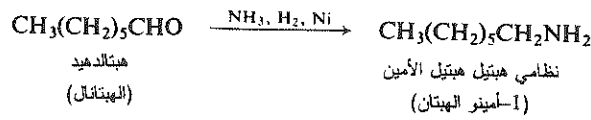
وثمة سيئة جدية لاصطناع الأمينات بالتحلل بالأمونيا هي تشكل أكثر من نوع واحد من الأمين. فأملاح الأمينات



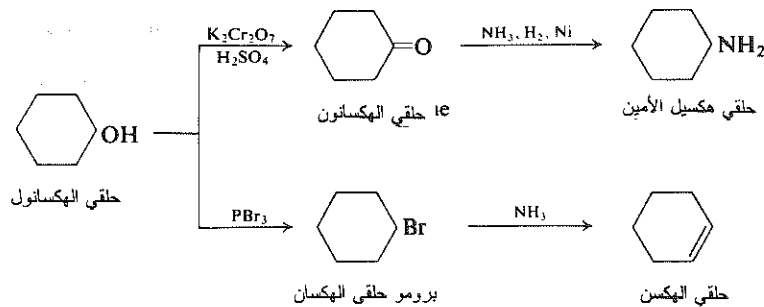
ملح أمين¹

وقد استخدمت الأمانة الإرجاعية بنجاح في مجال واسع من الألدهيدات والكي-tonات، الأليفاتية والعطرية. نذكر

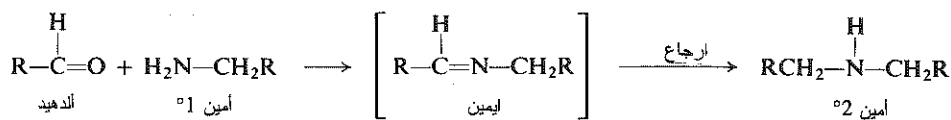
على سبيل المثال:



تعطي الأمانة الإرجاعية للكي-tonات أمينات تحتوي على زمرة ألكيلية ثانوية؛ ويكون صعباً الحصول على مثل هذه الأمينات بالتحلل بالأمونيا بسبب ميل هاليدات الألكيل الثانوية. فعلى سبيل المثال يتحول حلقي الهكسانون إلى حلقي هكسيل الأمين بمرود جيد، في حين أن تحلل برومو حلقي هكسان بالأمونيا يعطي فقط حلقي الهكسان.

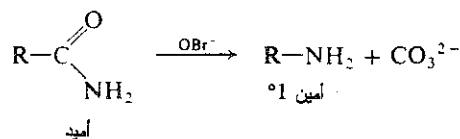


يستطيع الألدهيد أو الكيتون أن يتفاعل، في أثناء الأمانة الإرجاعية، ليس فقط مع الأمونيا بل أيضاً مع الأمين الأولي الذي يكون قد تشكل فعلاً، ويعطي بذلك كمية معينة من أمين ثانوي. ويمكن كبح ميل التفاعل للحدوث وراء المرحلة المرغوبة كبحاً جيداً بأخذ المتفاعلات المستخدمة بنسب محددة ولا تكون هذه العقبة جدياً إلا نادراً.

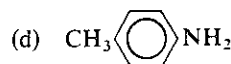
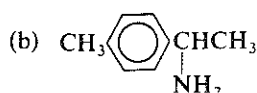
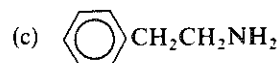
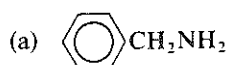


12.22 تدرک هوفمان في الأميدات Hofmann degradation of amides

يمتاز تدرک هوفمان في الأميدات، إذا نظرنا إليه على أنه طريقة لاصطناع الأمينات، بإعطائه منتجاً يحتوي على ذرة كربون أقل مما هي في مادة البدء. ويتضمن التفاعل، كما نرى، هجرة زمرة من الكربونيل إلى ذرة النتروجين المجاورة ولهذا يعد مثلاً على إعادة الترتيب الجزيئي. (سوف نعود إلى تدرک هوفمان في الفقرات 15.22 - 17.22 وسناقش آليته بالتفصيل).

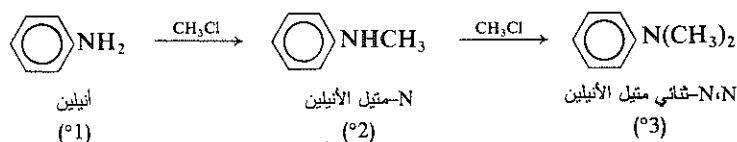
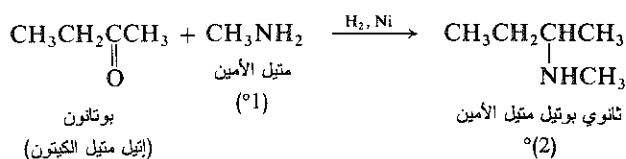
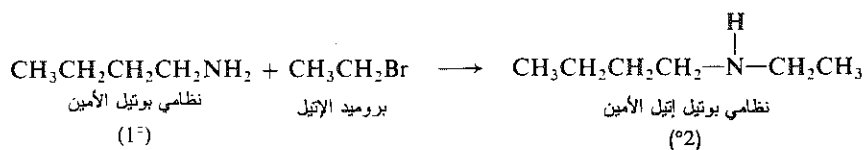


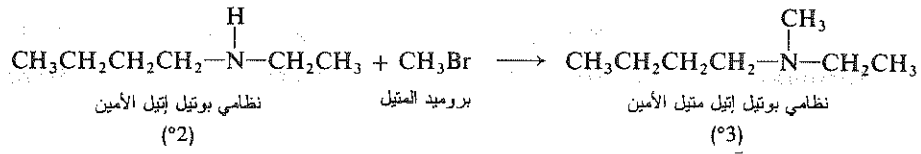
مسألة 6.22 بين، باستخدام طريقة مختلفة في كل حالة، كيف يمكن تحضير الأمينات التالية من التولوين وأي كواشف أليفاتية لازمة.



13.22 اصطناع الأمينات الثانوية والثالثية Synthesis of secondary and tertiary amines

كنا، حتى الآن، مهتمين باصطناع الأمينات الأولية. ويمكن تحضير الأمينات الثانوية والثالثية باعتماد واحدة من العمليات التي شرحت: تحليل الهاليدات بالأمونيا أو الأمانة الإرجاعية. نذكر على سبيل المثال:





في حين أن الأمونيا استخدمت لإنتاج الأمين الثانوي ويمكن استخدام الأمين الثانوي لإنتاج الأمين الثالثي. ويميل التفاعل في كل من هذه الاصطناعات للحدوث إلى ما وراء المرحلة الأولى وإعطاء أمين من صنف أعلى من الأمين المراد تحضيره.

مسألة 7.22 إذا سخن الأمين الثالثي مع هاليد ألكيل وعلج المنتج بأكسيد الفضة المائي ورشح، يكون المحلول الناتج قوي الأساسية كقوة محلول هيدروكسيد الصوديوم. ماذا في المحلول ولماذا يكون أساسياً هكذا؟

14.22 الأمينات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic amines

ثمة نوع ذو أهمية خاصة من المركب الأميني هو المركب الذي يتضمن النتروجين كجزء من الحلقة. وبما أن مثل هذه الحلقة تحتوي على أكثر من نوع واحد من الذرات - النتروجين إضافة إلى الكربون المعتاد - فإن المركب الذي فيه هذه الحلقة يدعى حلقي غير متجانس heterocyclic (قارن على سبيل المثال، بمركبات الأكسجين غير المتجانسة في الفقرات 18.13 - 20.13). وسوف ناقش موضوع المركبات الحلقية غير المتجانسة بالتفصيل في الفصل 30. ولكن يصعب الذهاب بعيداً جداً في الكيمياء العضوية دون التعرض لمركبات النتروجين غير المتجانسة - وقد تعرضنا لها فعلاً ككواشف - وسوف نبحث هنا بعضاً منها باختصار.

يمكن أن تكون هذه الأمينات غير المتجانسة مشبعة أو غير مشبعة، أليفاتية أو عطرية؛ وقد يتقاسم النتروجين، الحلقة مع نتروجين آخر أو مع ذرة غير متجانسة من نوع آخر - كالأكسجين أو الكبريت على سبيل المثال:



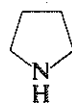
البيروول



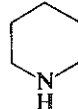
البيريدين



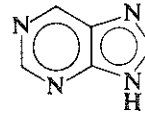
البيريميدين



البيروليدين



البيريدين



البورين

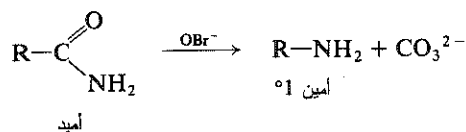
والأمر المهم لنا هو أن نتأكد، عند هذا الحد، أن النتروجين سواء كان جزءاً من الحلقة أو لم يكن، يبقى نتروجيناً. وتبقى الأساسية أهم صفاته، وإن هذه الأساسية، كما سنرى في الفصل التالي، هي الصفة التي تحدد السلوك الكيميائي للأمينات.

وقد سمعنا جميعاً عن الأسس التي يكون تواليها على طول جزيء الـ DNA الرمز الوراثي. فهذه الأسس هي أسس حلقي غير متجانسة وتأتي أساسيتها من النتروجين.

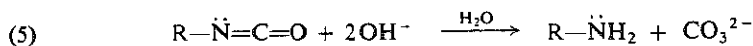
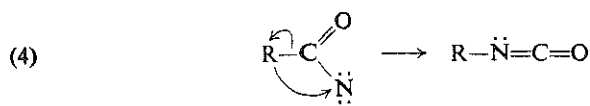
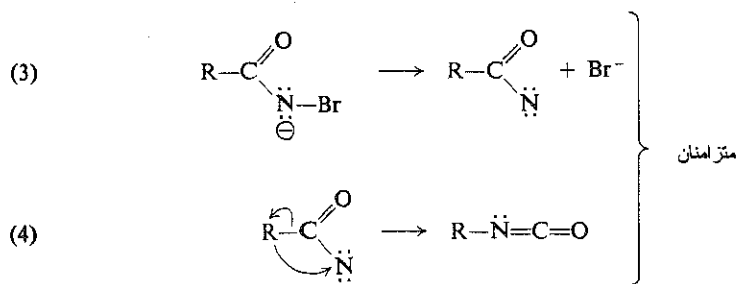
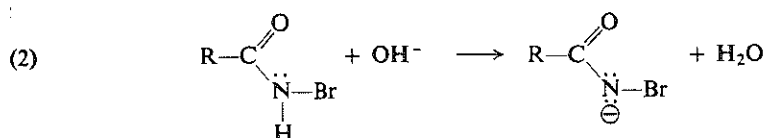
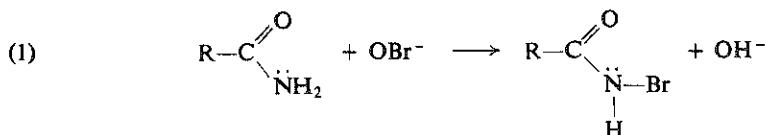
15.22 إعادة ترتيب هوفمان. الهجرة إلى النتروجين المعوز إلكترونياً

Hofmann rearrangement. Migration to electron-deficient nitrogen

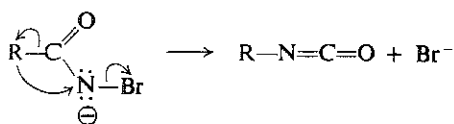
دعونا نعود إلى تفاعل تعرضنا له سابقاً بوصفه طريقة من طرق اصطناع الأمينات: تدرك هوفمان في الأميدات. فمهما كانت آلية التفاعل، فإنه من الواضح أن إعادة ترتيب قد حدثت، فالزمرة المرتبطة إلى الكربون الكربونيلي في الأميد أصبحت مرتبطة إلى النتروجين في المنتج.



يعتقد أن التفاعل يسير وفق الخطوات التالية:



الخطوة (1) هي هليجنة الأميد. وهذا التفاعل معروف حيث يمكن عزل N-هالو الأميد إذا لم يكن هناك أساس موجود. وعلاوة على ذلك، إذا عزل N-هالو الأميد بهذه الطريقة ثم عولج بأساس فإنه يتحول إلى أمين. الخطوة (2) هي استخلاص أيون الهيدروجين بواسطة أيون الهيدروكسيد، ولاسيما أن وجود البروم الساحب للإلكترونات يزيد حموضة الأميد. وقد عزلت فعلاً أملاح غير مستقرة في بعض من هذه التفاعلات. الخطوة (3) تتضمن انفصال أيون الهاليد، يترك وراءه ذرة نتروجين معوزة إلكترونياً. وتحدث إعادة الترتيب الفعلية في الخطوة (4). ويعتقد، عموماً، أن الخطوتين (3) و (4) تكونان مترامنتين، ويساعد ارتباط R إلى النتروجين في دفع أيون الهاليد خارجاً.

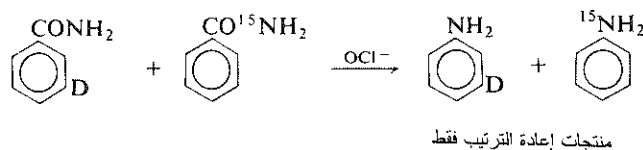


الخطوة (5) هي حلقة الإيزوسيانات (R-N=C=O) لتشكيل الأمين وأيون الكربونات. وهذا التفاعل معروف للإيزوسيانات. وإذا ما أجري تدرك هوفمان بغياب الماء فإنه يمكن عزل الإيزوسيانات. تتضمن إعادة ترتيب هوفمان انزياحاً 1،2، كما في إعادة ترتيب الكاربوكاتيونات التي تعرضنا لها سابقاً (الفقرة 22.5). ففي إعادة ترتيب الكاربوكاتيونات تهاجر زمرة مع إلكتروناتها إلى الكربون المعوز إلكترونياً؛ وتهاجر الزمرة في التفاعل الحالي مع إلكتروناتها إلى النتروجين المعوز إلكترونياً حيث يحتمل أن يفقد إلكترونات أكثر - إلى أيون البروميد - أثناء حدوث الهجرة.

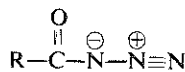
وبأتي الدعم القوي للآلية التي أوجزت من حقيقة أن العديد من المركبات المتوسطة المقترحة قد عزلت وتبين أن هذه المركبات المتوسطة تعطي منتجات تدرك هوفمان. كما تدعم هذه الآلية من حقيقة أن الآليات المشابهة تعد مرضية للملاحظات في عدد كبير من إعادة الترتيب ذات العلاقة. وعلاوة على ذلك، تلائم خطوة إعادة الترتيب الفعلية الطراز الواسع من الانزياحات 1،2 إلى الذرات المعوزة إلكترونياً.

إضافة إلى الشواهد المشيرة إلى ماهية الخطوات المختلفة في تدرك هوفمان، ثمة شاهد آخر يعطينا فكرة صحيحة عن كيفية حدوث خطوة إعادة الترتيب. وسوف نهتم بهذه الشواهد ليس فقط من أجل ماتعطينا من معلومات عن تدرك هوفمان بل لأنها سوف تعطينا فكرة عما نستطيع فعله في دراسة إعادة الترتيب من أنواع عديدة.

مسألة 8.22 إن تدرك هوفمان لمزيج من ميتا ديتريو البنزأميد والبنزاميد- N^{15} ، يعطي ميتا ديتريو الأنيلين والأنيلين- N^{15} فقط. ماذا يبين هذا الأمر فيما يتعلق بطبيعة خطوة الهجرة؟



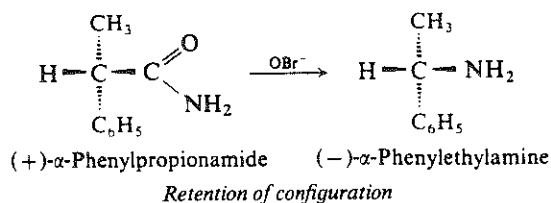
مسألة 9.22 إن تفاعل كلوريدات الحمض مع أزيد الصوديوم، NaN_3 ، يعطي أسيلات الأزيد، RCON_3 . وعندما تسخن تخضع هذه الأسيلات إلى إعادة ترتيب كورتيوس وتحويل إلى أمينات، RNH_2 ، أو تتحول، في مذيب غير هيدروكسيلي، إلى إيزوسيانات، RNCO . اقترح آلية من أجل إعادة الترتيب، مستخدماً البنية التالية من أجل الأزيد. (تلميح: اكتب معادلات موزونة).



16.22 إعادة ترتيب هوفمان. الكيمياء الفراغية في الزمرة المهاجرة

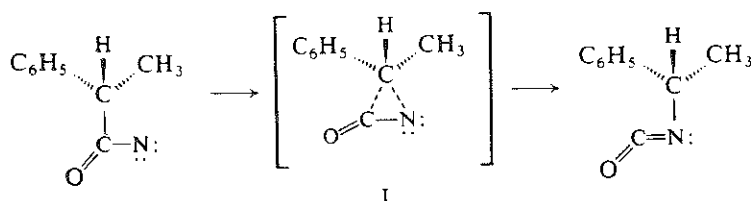
Hofmann rearrangement. Stereochemistry at the migrating group

عندما يخضع α -فنييل بروبيوناميد الفعال ضوئياً إلى تدرك هوفمان فإنه يحصل على α -فنييل إيتيل الأمين له التشكيل نفسه وله، عموماً، النقاوة الضوئية نفسها:



وتحدث إعادة الترتيب بانحفاظ تام للتشكيل حول المركز الكيرالي للزمرة المهاجرة. تدلنا هذه النتائج على شيئين. أولاً يأخذ النتروجين الموضع النسبي نفسه، على الكربون الكيرالي، الذي كان يشغله الكربون الكربونيلي. ثانياً، لا يغادر الكربون الكيرالي بعيداً عن الكربون الكربونيلي قبل أن يبدأ بربط نفسه إلى النتروجين. فإذا أصبحت الزمرة حرة، فعلاً، في أثناء هجرتها فإننا نتوقع فقداً ملموساً للتشكيل ومن ثم منتجاً راسيمياً جزئياً.

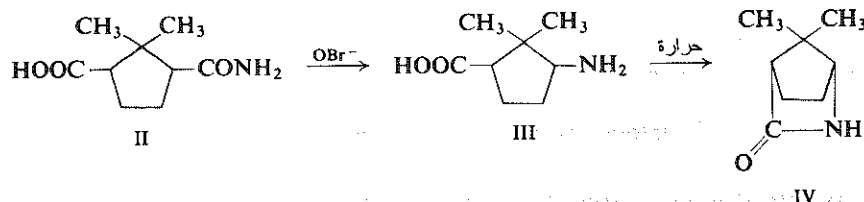
ويمكننا تصوير هجرة الزمرة عند انتقالها من الكربون إلى النتروجين عبر حالة انتقالية، I، يكون الكربون فيها خماسي التكافؤ:



تخطو الزمرة المهاجرة من ذرة إلى ذرة؛ ولا تقفز.

وثمة شواهد كثيرة تجعلنا نقترح أن الكيمياء الضوئية لكل الانزياحات 1-2، تمتلك هذه الملامح العامة: انحفاظ تام للتشكيل في الزمرة المهاجرة.

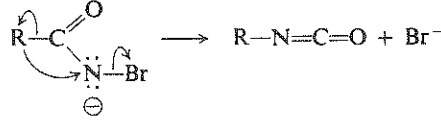
مسألة 10.22 منذ عدة سنوات درس تدرک هوفمان في α -فیتیل البریبونامید وكانت المشاهدات كالتالي: عندما عولج مشتق حلقي البنتان II، الذي تكون فيه الزمرتان COOH و CONH_2 في وضع مقرون (*cis*) بالنسبة لبعضهما بیهیوبرومیت، حصل علی المركب III؛ والمركب III يتحول بالحرارة إلى الأمید IV (المسمى لاكتام). ما هي النواحي التي تبينها هذه النتائج عن آلية إعادة الترتيب؟ (استخدم النماذج).



17.22 إعادة ترتيب هوفمان. توقيت الخطوات

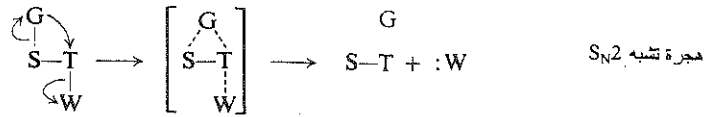
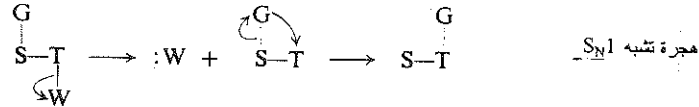
Hofmann rearrangement. Timing of the steps

لقد قلنا أنه يعتقد أن الخطوتين (3) و(4) تكونان متزامنتين، أي أن فقدان البروميد والهجرة تحدثان في الخطوة نفسها:



إن أحد الأسباب لهذا الاعتقاد هو، ببساطة، الصعوبة المتوقعة في تشكيل مركبات متوسطة غير مستقرة إلى درجة كبيرة فيها عنصر الكترولسلي مثل النتروجين يمتلك فقط سداسية من الإلكترونات. فمثل هذا الجسم يكون حتى أقل استقراراً من الكاربوكاتيونات الأولية، التي تعرف أنها لا تتشكل إلا نادراً. وثمة سبب آخر هو تأثير البنية في التفاعلية. دعونا نتفحص هذا السبب الثاني.

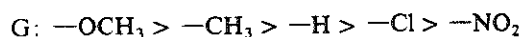
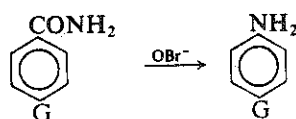
دعونا، كخلفية، ننظر إلى عملية إعادة الترتيب عن قرب أكثر، فالذرة المعوزة إلكترونياً تتولد عموماً، إلى حد بعيد، بخروج الزمرة المغادرة التي تأخذ معها الإلكترونات الرابطة. وتكون الزمرة المهاجرة، طبعاً، نوكلوفيلياً، ولذلك تعد إعادة الترتيب من هذا الصنف استبدالاً نوكلوفيلياً داخل جزئياً. وكما رأينا سابقاً يمكن أن يكون الاستبدال النوكلوفيلي على نوعين، $\text{S}_{\text{N}}1$ و $\text{S}_{\text{N}}2$. وتوجد الاحتمالات نفسها تماماً من أجل إعادة الترتيب التي تشبهه، كما شرحناها، حتى الآن $\text{S}_{\text{N}}1$ ، حيث تنتظر الزمرة المهاجرة خروج الزمرة المغادرة قبل أن تتحرك. ولكنها يمكن أن تشبه $\text{S}_{\text{N}}2$ حيث تساعد الزمرة المجاورة في دفع الزمرة المغادرة خارجاً، في تفاعل من خطوة واحدة. وتكون مسألة توقيت كسر رابطة وتشكل رابطة - كما هي في جميع التفاعلات - عظيمة الأهمية في دراسة إعادة الترتيب.



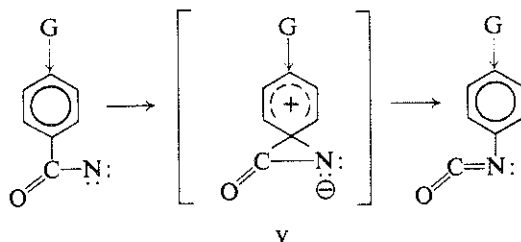
G = زمرة مهاجرة
S = مصدر الهجرة
T = نهاية الهجرة

عندما تساعد الزمرة المهاجرة في طرد الزمرة المغادرة يقال أنها تقدم مساعدة جوارية anchimeric assistance (في اليونانية: anchi+meros- تعني الأجزاء المجاورة).

نعود الآن، إلى تدرك هوفمان، فعندما تكون الزمرة المغادرة أريلاً فإن سرعة التدرك تزداد بوجود المتبادلات المانحة للإلكترونات في الحلقة العطرية؛ لذا فإن البنزاميدات المستبدلة تبدي الترتيب التالي من التفاعلية:



والآن كيف يسرع المنح الإلكتروني تدرك هوفمان؟ يمكن لطريقة واحدة أن تؤثر على معدل الهجرة. فهجرة الزمرة الألكيلية ينبغي أن تتضمن حالة انتقالية، تحتوي على كربون خماسي التكافؤ، مثل I في المقطع السابق. وهجرة الزمرة الأريلية، من ناحية أخرى، تحدث عبر بنية تشبه V. وهذه البنية مشهورة؛ من وجهة نظر زمرة الأريل المغادرة. تكون إعادة الترتيب، ببساطة، استبدالاً عطرياً إلكترونياً. حيث تقوم الذرة المعوزة إلكترونياً - النتروجين في هذه الحالة - مقام الكاشف المهاجم. ويوجد دليل، في بعض إعادة الترتيب على الأقل، على أن البنى التي تشبه V تكون مركبات متوسطة فعلية، كما في النوع العادي من الاستبدال العطري الإلكتروني (الفقرة 14.15). تبعثر الزمرة المانحة للإلكترونات الشحنة المتشكلة في الحلقة العطرية وتسرع بالتالي تشكل V.

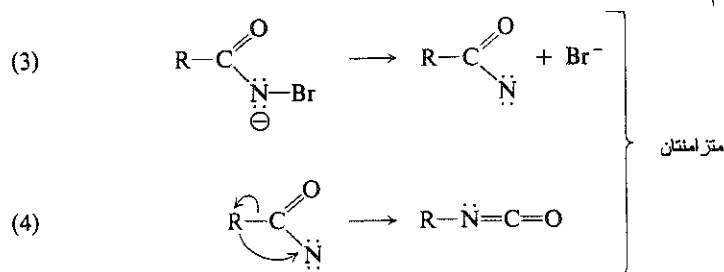


فإذا نظرنا إلى الأمر بهذه الطريقة فإن المتبادلات تؤثر في سرعة إعادة ترتيب - الاستعداد للهجرة - زمرة الأريل بالطريقة نفسها تماماً التي تؤثر بها في سرعة النترنة أو الهلجنة أو السلفنة العطرية. (على أي حال، وفي بعض الحالات، قد تفوق التأثيرات التهاوية في أهميتها هذه التأثيرات الإلكترونية).

وثمة طريق أخرى يمكن بها أن يسرع التفاعل بالمنح الإلكتروني: وذلك بتسريع تشكل الأنواع المعوزة إلكترونياً في المعادلة (3). لكن التأثير الملاحظ يكون قوياً وأكثر تناغماً مع تطور الشحنة الموجبة، في الحلقة نفسها، أثناء إعادة الترتيب.

وينبغي أن نوضح ما هو السؤال الآن. ليس الأمر هل تهاجر بعض الزمر أسرع من الأخرى - فثمة قليل من الشك في ذلك - لكن الأمر هو هل تؤثر سرعة إعادة الترتيب في السرعة الكلية - السرعة المقاسة - لتدرك هوفمان.

ويكون من المحتمل أن تسرع المتبادلات المانحة للإلكترونات تدرك هوفمان وذلك بتسريعها إعادة الترتيب. والآن ما هي الشروط التي يحدث فيها هذا الأمر. لنأخذ الخطوتين (3) و(4)، حيث يمكن أن يكون فقدان أيون البروميدي (3) سريعاً وعكوساً، يليه إعادة ترتيب بطيئة (4). فإعادة الترتيب، إذاً، هي المحددة للسرعة ولكن في تلك الحالة يبقى شيء غير ملائم.



يكون عكس (3) اتحاداً بين ArCON والحسيم ArCON وأيون البروميد؛ فإذا كان الأمر كذلك فإنه ينبغي حدوث اتحاد بين ArCON والمذيب، الذي هو الماء - الأكثر وفرة ونيوكلوфильية - وتشكيل حمض الهيدروكساميك ArCONHOH. لكن حموض الهيدروكساميك لا تتشكل في تدرك هوفمان.

إذا كان ArCON مركبات متوسطة فعلاً، فإنه سوف يخضع لإعادة ترتيب، بالسرعة التي يتشكل بها؛ أي أن (4) سوف تكون سريعة مقارنة بـ (3). ولكن في تلك الحالة ستكون السرعة الكلية مستقلة عن سرعة إعادة الترتيب وهذا مخالف للحقيقة.

نقى مع الآلية المتناغمة (3 و 4). فارتباط الزمرة المهاجرة يساعد على دفع أيون البروميد، وتكون السرعة الكلية متعلقة بسرعة إعادة الترتيب. وبما أن حجم المساعدة الجوارية يختلف فإن سرعة التفاعل الملاحظة سوف تختلف أيضاً.

تكون إعادة الترتيب عند الزمرة المهاجرة معادلة لاستبدال الكتروفيلي. ولكن عند النتروجين المعوز إلكترونياً تكون إعادة الترتيب معادلة لاستبدال نوكلوفيلي: الزمرة المهاجرة (مع إلكتروناتها) تكون نوكلوفيلياً، وأيون البروميد زمرة مغادرة. ويتوافق التعاقب (3) و(4) مع الآلية S_N2 . ويكون تعلق السرعة الكلية بطبيعة النوكليوفيل منسجماً مع الآلية الشبيهة بالآلية S_N1 .

مسائل

1. اكتب بنى وأسماء وصنف إلى أولي وثانوي وثالثي:

(أ) أمينات الثمانية المتماكية ذات الصيغة $C_4H_{11}N$.

(ب) الأمينات الخمسة المتماكية ذات الصيغة $C_7H_{15}N$ والتي تحتوي على حلقة بنزينية.

2. أعط الصيغ البنوية للمركبات التالية:

(أ) ثانوي بوتيل الأمين	(ح) N,N-ثنائي متيل الأنيلين
(ب) أورثو التولويدين	(ط) 2-أمينو الإيتانول
(ج) كلوريد الأنيلينيوم	(ي) β-فنيل إيتيل الأمين
(د) ثنائي إيتيل الأمين	(ك) N,N-ثنائي متيل أمينو حلقي الهكسان
(هـ) حمض بارا أمينو البنزويك	(ل) ثنائي فنيل الأمين
(و) بنزيل الأمين	(م) 4,2-ثنائي متيل الأنيلين
(ز) بنزوات إيزوبروبيل الأمونيوم	(ن) يوديد رباعي نظامي بوتيل الأمونيوم

3. بين كيف يمكن تحضير نظامي بروبييل الأمين من كل مما يلي:

(أ) بروميد نظامي البروبييل	(هـ) البريونتريل
(ب) الكحول نظامي البروبييل	(و) نظامي البوتيراميد
(ج) البريون الدهيد	(ز) كحول نظامي البوتيل
(د) 1-نتروالبروبان	(ح) الكحول الإيتيلي

أي من هذه الطرائق يمكن تطبيقها لتحضير الأنيلين؟ ولتحضير بنزيل الأمين؟

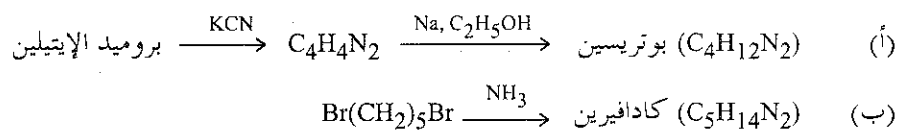
4. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين أو التولوين أو الكحولات التي تحتوي على أربع ذرات كربونية أو أقل مستخدماً أي كواشف غير عضوية ضرورية.

- | | | | |
|------|------------------------|-----|--|
| (أ) | إيزوبروبيل الأمين | (ح) | حمض بارا أمينو البنزويك |
| (ب) | نظامي بنتيل الأمين | (ط) | 3-أمينو الهبتان |
| (جـ) | بارا التولويدين | (ي) | N-إثيل الأنيلين |
| (د) | إثيل إيزوبروبيل الأمين | (ك) | 4,2-ثنائي نثرو الأنيلين |
| (هـ) | α-فنييل إثيل الأمين | (ل) | مستحضر بنزيدرين (2-أمينو-1-فنييل البروبان) |
| (و) | β-فنييل إثيل الأمين | (م) | بارا نثرو بنزيل الأمين |
| (ز) | ميثا كلورو الأنيلين | (ن) | 2-أمينو-1-فنييل الإيتانول |

5. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن من حمض البالميتيك $n-C_{15}N_{31}COOH$ للمركبات التالية:

- | | | | |
|-----|----------------------|------|---|
| (أ) | $n-C_{16}H_{33}NH_2$ | (جـ) | $n-C_{15}H_{31}NH_2$ |
| (ب) | $n-C_{17}H_{35}NH_2$ | (د) | $n-C_{15}H_{31}CH(NH_2)-n-C_{16}H_{33}$ |

6. أعط على أساس الاصطناعين التاليين بنيتي البوتريسين والكادافيرين الذين وجدوا في اللحم الفاسد:



7. إحدى المواد اللازمة لاصطناع النايلون-6,6 هي سداسي الميثيلين ثنائي الأمين $NH_2(CH_2)_6NH_2$. ويصطنع معظم هذا الأمين بعملية تبدأ بإضافة الكلور إلى 1,3-البوتاديين. ما هي، باعتقادك، الخطوات المتعاقبة في هذه العملية؟

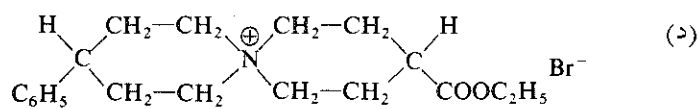
8. أوجز جميع خطوات الاصطناع الممكن ل-β-آلانين (حمض أمينو β-أمينو البروبيونيك) من أنهيدريد السوكسينيك.

9. باستخدام النماذج ومن ثم رسم الصيغ، بين الأشكال المتماكبة الفراغية التي يمكن أن يوجد بها كل من المركبات التالية:

(أ) α-فنييل إثيل الأمين

(ب) N-إثيل-N-متيل الأنيلين

(جـ) بروميد إثيل متيل فنييل نظامي بروبييل الأمونيوم



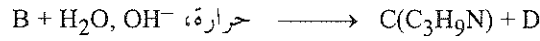
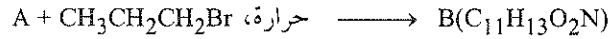
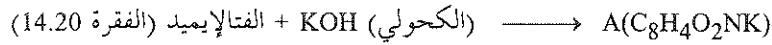
(هـ) أو أكسيد إثيل متيل فنييل الأمين $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)N-O$

10. يعرف مماكبان هندسيان لبنزألدوكسيم، $C_6H_5CH=NOH$. (أ) اكتب بنيتي هذين المماكبين مبنياً هندسة

الجزئيين. (ب) بين كيف تستنتج هذه الهندسة من تشكيليهما الإلكترونيين. (جـ) هل تتنبأ بوجود تماكب هندسي

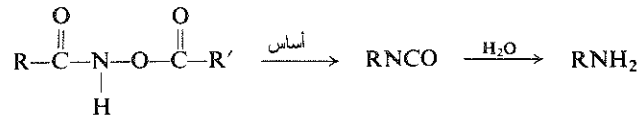
لأوكسليم البنزفينون؛ $(C_6H_5)_2C=NOH$ ؟ ولأوكسليم الأسيتوفينون، $C_6H_5C(CH_3)=NOH$ وآزو البنزين، $C_6H_5N=NC_6H_5$ ؟

11. (أ) أعط الصيغ البنوية للمركبات من A حتى D.



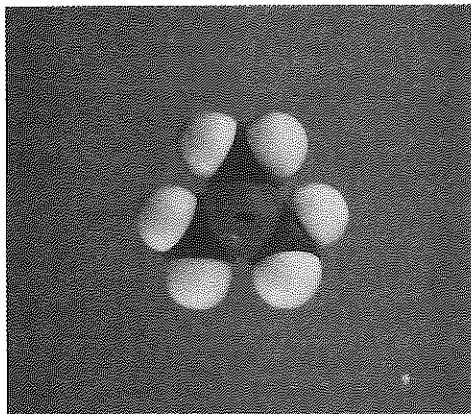
(ب) يوضح هذا التعاقب اصطناع غابرييل. ما نوع المركبات التي يعطيها؟ ما هي الميزة الخاصة التي يمتاز بها عن الطرائق الأخرى لإنتاج هذه المركبات؟ على أية صفة خاصة للفتالإيميد يعتمد هذا الاصطناع؟

12. تخضع المشتقات الأسيلية لحموض الهيدروكساميك، بوجود أساس، إلى إعادة ترتيب لوسن وتعطي الإيزوسيانات والأمينات.



(أ) اكتب آلية مفصلة لإعادة الترتيب.

(ب) ادرس سلسلة من المركبات يكون R و R' فيها زمراً فنيلية مستبدلة ميثا وبارا مبيناً أن التفاعل يتسرع بالمتبادلات المانحة للإلكترونات في R وبالمتبادلات الساحبة للإلكترونات في R'. كيف تفسر هذه التأثيرات؟



Amines II. Reactions

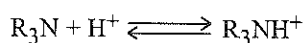
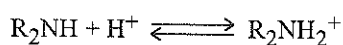
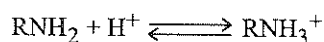
الأمينات II. تفاعلاتها

1.23 تفاعلات الأمينات Reactions

تحتوي الأصناف الثلاثة من الأمينات، مثل الأمونيا، على نتروجين يمتلك زوجين من الإلكترونات غير مشترك بهما؛ ونتيجة لذلك تشبه الأمينات الأمونيا كثيراً في خواصها الكيميائية (الشكل 1.23)، ويشكل ميل النتروجين إلى مشاركة هذين الزوجين من الإلكترونات أصل السلوك الكيميائي للأمينات: أساسيتها وفعالها كنوكليوفيلات - في كلا الاستبدالين الأسيلي والأليفاتي - والتفاعلية العالية غير المألوفة للحلقات العطرية الحاملة زمر أمينو أو أمينو مستبدل. ويمكن أن يختلف المنتج المتشكل فعلاً، مع كواشف معينة، حسب صنف الأمين. ومنذ الآن سوف نجد أن التفاعل يأخذ المسار الأساسي نفسه في البدء، أما ما يحدث في النهاية فيعتمد، بالضبط، على عدد الهيدروجينات التي يحملها النتروجين، أي على صنف الأمين.

تفاعلات الأمينات

1. الأساسية. تكوّن الأملاح. نوقشت في الفقرات 5.22 و 2.23 - 4.23.

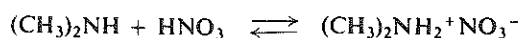


أمثلة:



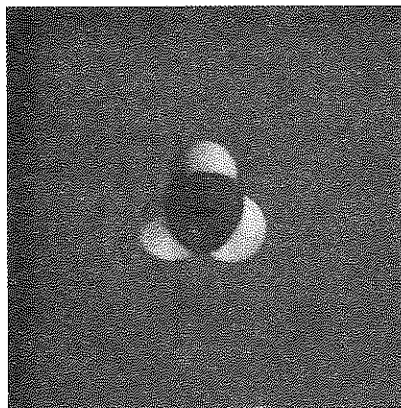
الأنيلين

كلوريد الأنيلينيوم
(هيدروكلوريد الأنيلين)

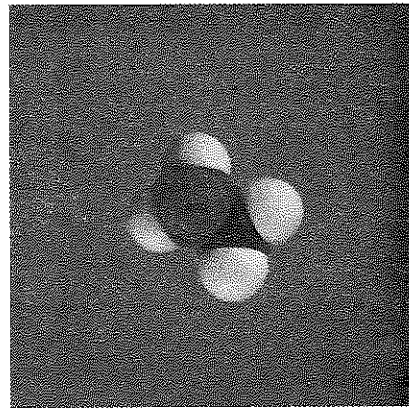


ثنائي ميثيل الأمين

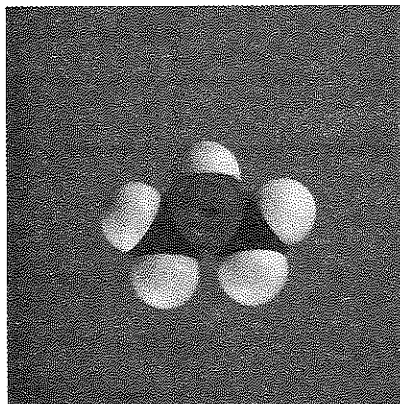
نترات ثنائي ميثيل الأمونيوم



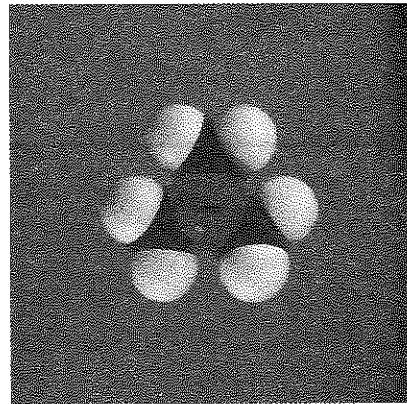
(أ)



(ب)

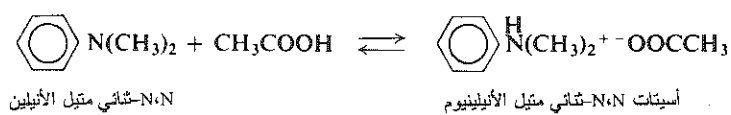


(ج)

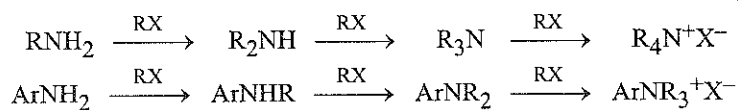


(د)

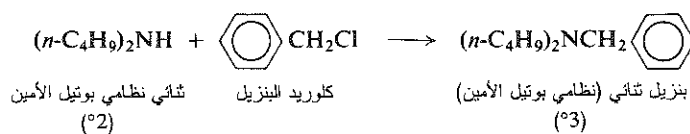
الشكل 1.23 : البنية الجزيئية والتفاعلية الكيميائية. نماذج: (أ) الأمونيا، NH_3 ؛ (ب) ميثيل الأمين CH_3NH_2 ؛ (ج) ثنائي ميثيل الأمين $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ؛ (د) ثلاثي ميثيل الأمين $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. يعتمد السلوك الكيميائي للأمينات على ميل النتروجين إلى مشاركة زوجين من الإلكترونات غير المشترك بهما، المواجهين لنا في كل نموذج.

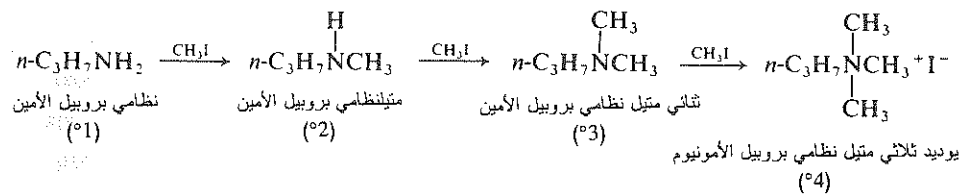


2. الألكلة. نوقشت في الفقرتين 13.22 و 5.23.

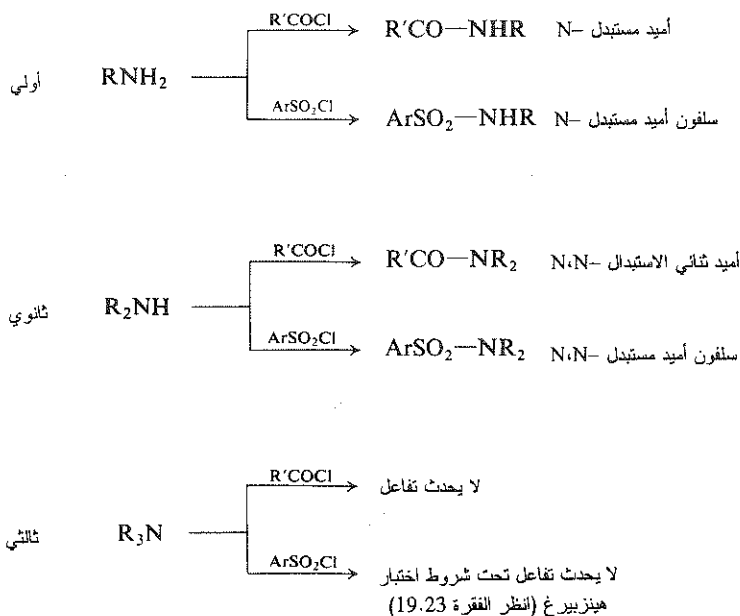


أمثلة:

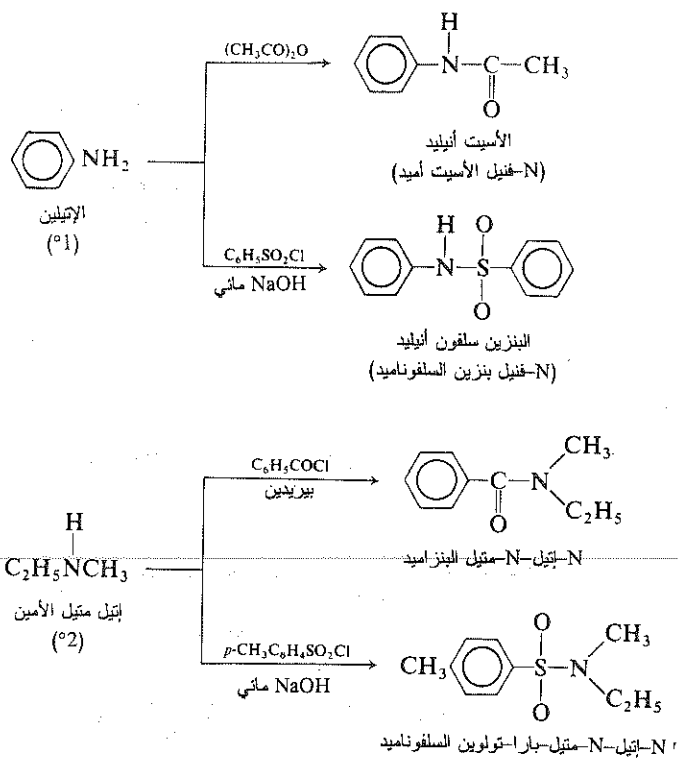




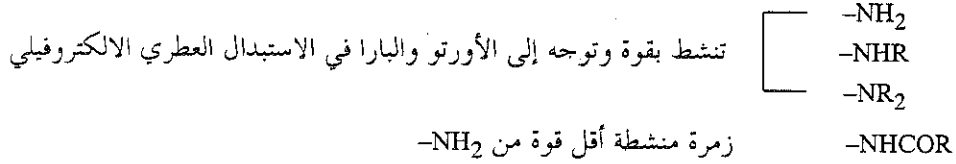
3. التحول إلى أميدات. نوقش في الفقرة 7.23.



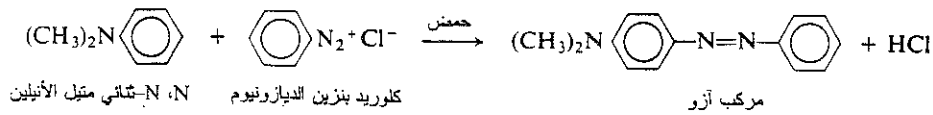
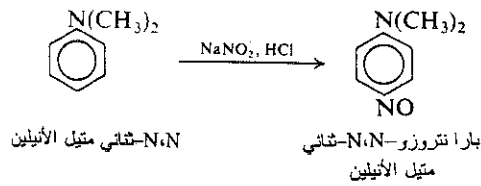
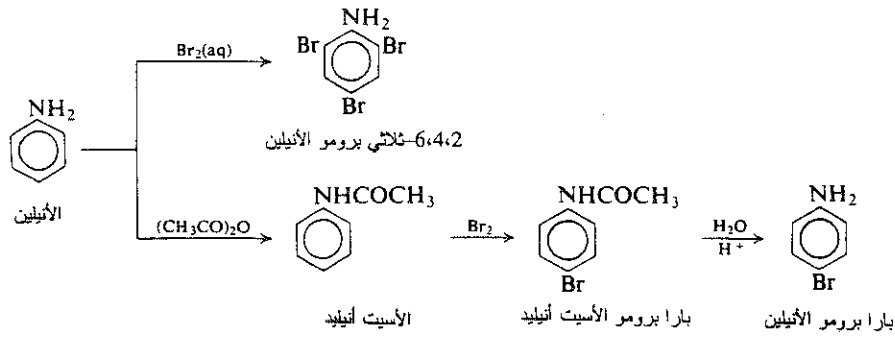
أمثلة:



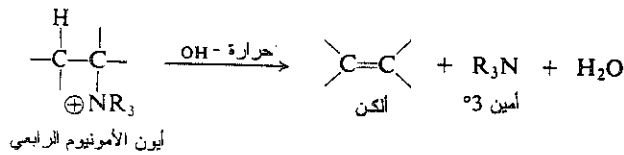
4. الاستبدال في حلقة الأمينات العطرية. نوقش في الفقرات 8.23 و 11.23 و 18.23.



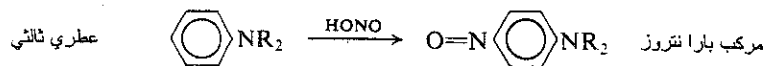
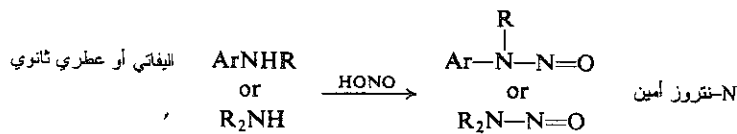
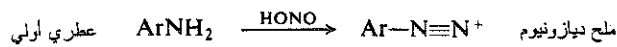
أمثلة:



5. حذف هوفمان من أملاح الأمونيوم الرباعية. نوقش في الفقرتين 5.23 و 6.23.

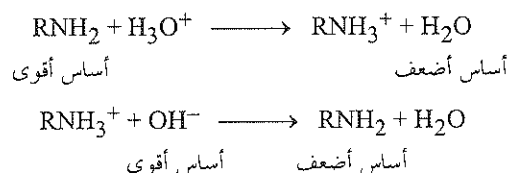


6. التفاعل مع حمض النتروزو. نوقش في الفقرتين 11.23 و 12.23.

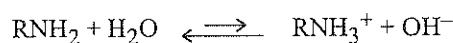


2.23 أساسية الأمينات. ثابت الأساسية Basicity of amines. Basicity constant

الأمينات، مثل الأمونيا، تتحول إلى أملاحها بالحموض المعدنية المائية وتحرر من أملاحها بالهيدروكسيدات المائية. وهي، لذلك، أكثر أساسية من الماء وأقل أساسية من أيون الهيدروكسيد:



لقد وجدنا من الملائم مقارنة حموضة الحموض الكربوكسيلية بمدى إعطائها أيون الهيدروجين إلى الماء؛ وجمعنا ثابت التوازن لهذا التفاعل مع [H₂O] للحصول على ثابت الحموضة، K_a. ويكون من الملائم بالطريقة نفسها مقارنة أساسية الأمينات بمدى تقبل أيون الهيدروجين من الماء، نجمع ثابت التوازن لهذا التفاعل مع [H₂O] للحصول على ثابت الأساسية K_b.



$$K_b = K_{\text{توازن}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

إن كل أمين يمتلك K_b المميز له؛ وكلما كان K_b أكبر كانت الأساسية أقوى.

وينبغي ألا نغفل عن رؤية حقيقة أن الأساسية المسؤولة في المحلول المائي للأمين (أو الأمونيا، في تلك الحالة) هي الأمين نفسه وليس أيون الهيدروكسيد. وليس قياس [OH⁻] ببساطة، إلا طريقاً ملائمة لمقارنة الأساسية.

نرى في الجدول 1.22 أن الأمينات الأليفاتية من جميع الأصناف الثلاثة تمتلك قيم K_b تتراوح ما بين 10⁻³ و 10⁻¹⁰ (0.001 إلى 0.0001)؛ فهي بذلك تكون أسساً أقوى قليلاً من الأمونيا (K_b = 1.8 × 10⁻⁵). وتكون الأمينات العطرية، من ناحية أخرى، أسساً أضعف ضعفاً ملموساً من الأمونيا، وتتملك قيماً K_b من مرتبة 10⁻⁹ أو أقل. وتتملك المتبادلات الموجودة في الحلقة تأثيراً ملحوظاً في أساسية الأمينات العطرية، فأساسية نترولأنيلين، على سبيل المثال، تكون فقط 4000/1 من أساسية الأنيلين (الجدول 1.23).

الجدول 1.23 : ثوابت أساسية الأنيلينات المستبدلة

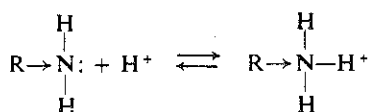
K _b الأنيلين = 4.2 × 10 ⁻¹⁰					
K _b		K _b		K _b	
10 ⁻¹⁰ × 3	<i>o</i> -NH ₂	10 ⁻¹⁰ × 10	<i>m</i> -NH ₂	10 ⁻¹⁰ × 140	<i>p</i> -NH ₂
10 ⁻¹⁰ × 3	<i>o</i> -OCH ₃	10 ⁻¹⁰ × 2	<i>m</i> -OCH ₃	10 ⁻¹⁰ × 20	<i>p</i> -OCH ₃
10 ⁻¹⁰ × 2.6	<i>o</i> -CH ₃	10 ⁻¹⁰ × 5	<i>m</i> -CH ₃	10 ⁻¹⁰ × 12	<i>p</i> -CH ₃
10 ⁻¹⁰ × 0.05	<i>o</i> -Cl	10 ⁻¹⁰ × 0.3	<i>m</i> -Cl	10 ⁻¹⁰ × 12	<i>p</i> -Cl
10 ⁻¹⁰ × 0.00006	<i>o</i> -NO ₂	10 ⁻¹⁰ × 0.029	<i>m</i> -NO ₂	10 ⁻¹⁰ × 0.001	<i>p</i> -NO ₂

3.23 البنية والأساسية Structure and basicity

دعونا ننظر كيف ترتبط أساسية الأمينات ببنيتها. وسوف نعالج الأساسية، بالضبط، كما عالجت الحموضة؛ وسنقارن استقرار الأمينات مع استقرار أيوناتها؛ فكلما كان الأيون المتعلق بالأمين المتشكل منه أكثر استقراراً كانت أساسية الأمين أكبر.

أولاً، تكون الأمينات أكثر أساسية من الكحولات والإثيرات والإسترات... إلخ، للسبب نفسه الذي يجعل الأمونيا أكثر أساسية من الماء؛ فالنتروجين أقل كهرسلبية من الأوكسجين ويستطيع أن يستوعب، بشكل أفضل، الشحنة الموجبة للأيون.

تكون الأمينات الأليفاتية أكثر أساسية من الأمونيا لأن الزمر الألكيلية المانحة للإلكترونات تميل إلى تشتيت الشحنة الموجبة لأيون الأمونيوم المستبدل وبالتالي جعله مستقراً بطريقة لا تكون ممكنة في أيون الأمونيوم غير المستبدل. ولذلك فإن أيون الأمونيوم يكون مستقراً بالمنح الإلكتروني بالطريقة نفسها التي يصبح فيها الكربوكاتيون مستقراً (الفقرة 20.5). ويمكن، من وجهة نظر أخرى، أن نفكر في أن الزمرة الألكيلية تدفع الإلكترونات نحو النتروجين، وتجعل الزوجين الرابعين أكثر جاهزية للمشاركة مع حمض ما. (وتعزى الفروق في الأساسية بين الأمينات الأليفاتية الأولية والثانوية والثالثية إلى اتحاد العوامل القطبية والتدوّب).

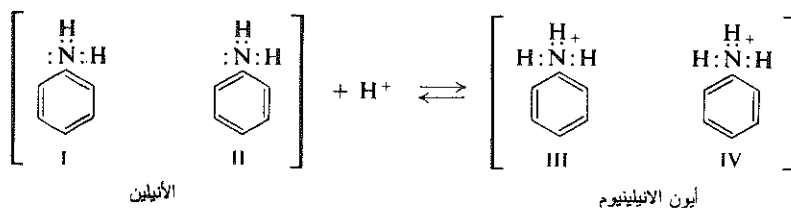


R مانحة للإلكترونات: تؤدي إلى استقرار الأيون وتزيد الأساسية
R مانحة للإلكترونات: تجعل الزوجين غير المشتركين بهما أكثر جاهزية.

كيف نستطيع تفسير حقيقة أن الأمينات العطرية أسس أضعف من الأمونيا؟ دعونا نقارن بنيتي الأنيلين وأيون الأنيلينيوم مع بنيتي الأمونيا وأيون الأمونيوم. نرى أن كلا من الأمونيا وأيون الأمونيوم ممثل تمثيلاً مرضياً ببنية وحيدة:

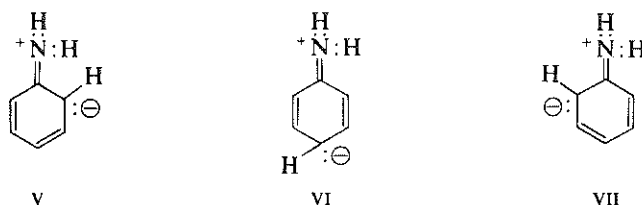


يحتوي الأنيلين وأيون الأنيلينيوم على حلقة بنزينية لذلك فهما هجين بُنى كيكوليه I و II، III و IV. يجعل هذا الطنين كلا الأمين والأيون مستقرين إلى الحد نفسه.

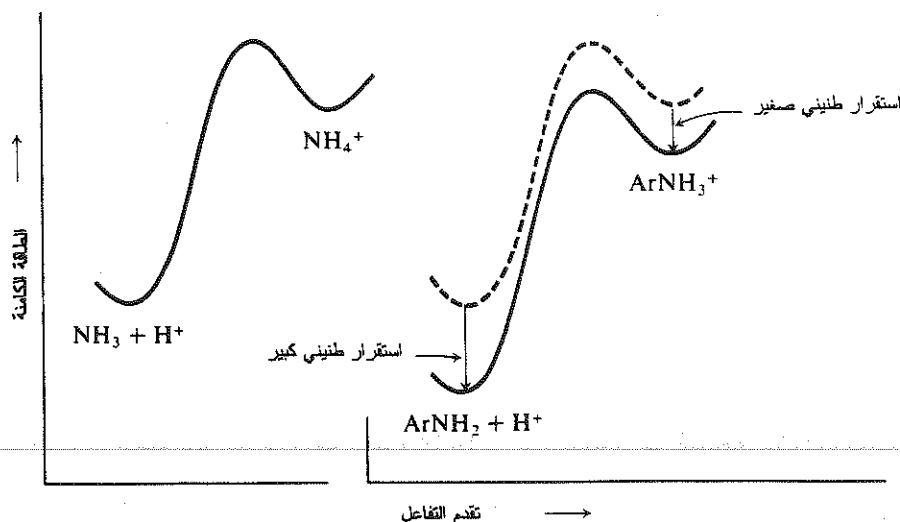


فهو يخفض محتوى طاقة كل منهما بالمقدار نفسه من الكيلوحريرات للمول، ومن ثم لا يؤثر الفرق في محتوى طاقتيهما، أي لا تتأثر ΔG التآين. وإذا لم يكن ثمة عوامل أخرى موجودة فإننا قد نتوقع أن تكون أساسية الأنيلين تقارب أساسية الأمونيا نفسها.

وعلى أي حال، توجد بُنى إضافية ينبغي أخذها بالحسبان. فلتفسير التأثير المنشط القوي للزمرة $-NH_2$ في الاستبدال العطري الالكتروفيلي (الفقرة 18.15) رأينا أن الكربوكاتيون المتوسط يكون مستقراً بالبنى التي فيها رابطة مزدوجة بين النتروجين والحلقة؛ والإسهام من هذه البنى هو، ببساطة، طريقة للدلالة على ميل النتروجين إلى مشاركة زوجيه الرابعيين من الالكترونات واستقبال شحنة موجبة. فالزمرة $-NH_2$ تميل إلى مشاركة الالكترونات مع الحلقة ليس فقط في الكربوكاتيون، الذي يكون متوسطاً في الاستبدال الالكتروفيلي بل في جزيء الأنيلين نفسه أيضاً. وعليه فإن الإنيلين ليس هجيناً للبنيتين I و II فقط بل هو هجين للبنين V و VI و VII. ولا نستطيع كتابة بنى، في حالة أيون الأنيلينيوم، يمكن مقارنتها مع البنى المذكورة.



يؤدي إسهام البنى الثلاث V و VI و VII إلى استقرار الأمين بطريقة لا تكون ممكنة بالنسبة لأيون الأمونيوم؛ لذلك يخفض الطنين محتوى طاقة الأنيلين أكثر مما يخفض محتوى طاقة أيون الأنيلينيوم. والتأثير الإجمالي يكون انزياح التوازن إلى جهة التآين الأقل، أي التي تجعل K_b أصغر (الشكل 2.23). انظر، على أي حال، المناقشة في الفقرة (11.19).



الشكل 2.23 : البنية الجزيئية وموضع التوازن. يكون الأمين العطري المستقر بالطنين أساساً أضعف من الأمونيا. (وضع الرسمان إلى جانب بعضهما لسهولة المقارنة).

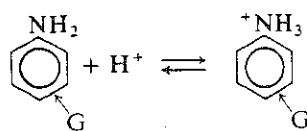
تعزى أساسية الأمينات العطرية المنخفضة، إذاً، إلى حقيقة أن الأمين مستقرًا بالطنين إلى حد أكبر من الأيون. يمكننا، من وجهة نظر أخرى، القول أن الأنيلين أساس أضعف من الأمونيا لأن الزوجين الرابعيين من الالكترونات يكون مشتركاً، جزئياً، مع الحلقة ومن ثم فهو أقل جاهزية للتشارك مع أيون الهيدروجين. وميل الزمرة $-NH_2$ لمنح الالكترونات إلى الحلقة العطرية (عبر الطنين) يجعل الحلقة أكثر تفاعلية تجاه الهجوم الالكتروفيلي؛ وفي الوقت نفسه يجعل هذا الميل الأمين أقل أساسية بالضرورة. وتطبق الأفكار نفسها على الأمينات العطرية الأخرى.

4.23 تأثير المتبادلات في أساسية الأمينات العطرية

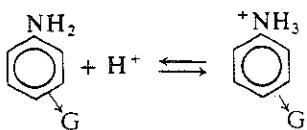
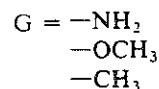
Effect of substituents on basicity of aromatic amines

كيف تتأثر أساسية الأمين العطري بالمتبادلات الموجودة في الحلقة؟

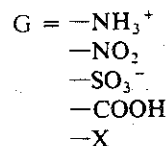
نرى في الجدول 1.23 أن المتبادل المانح للالكترونات مثل $-CH_3$ يزيد أساسية الأنيلين وأن المتبادل الساحب للالكترونات مثل $-X$ أو $-NO_2$ يقلل من الأساسية. وهذه التأثيرات مفهومة. فالمنح الالكتروني يؤدي إلى تشتيت شحنة أيون الأنيلينيوم الموجبة وهو لذلك يجعل الأيون مستقرًا نسبة إلى الأمين. ويؤدي السحب الالكتروني إلى تقوية شحنة أيون الأنيلينيوم الموجبة وهو لذلك يقلل من استقرار الأيون نسبة إلى الأمين.



G يمنح الالكترونات: تجعل الكاتيون مستقرًا؛ ويزيد الأساسية



G يسحب الالكترونات: يقلل من استقرار الكاتيون، وينقص الأساسية



نلاحظ أن المتبادلات المقوية للأساسية هي تلك التي تنشط الحلقة العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي؛ وأن المتبادلات المضعفة للأساسية هي تلك التي تخمد الحلقة العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (انظر الفقرة 5.15). تعتمد الأساسية على موضع التوازن ومن ثم على الاستقرار النسبي للمتفاعلات والمنتجات. وتعتمد التفاعلية في الاستبدال العطري الالكتروفيلي على السرعة وهي لذلك تعتمد على الاستقرار النسبي للمتفاعلات والحالة الانتقالية. ويكون تأثير متبادل معين نفسه في كلتا الحالتين، طالما أن العامل الضابط هي توطين الشحنة الموجبة. يؤثر متبادل معين في أساسية الأمين وحموضة الحمض الكربوكسيلي بطريقتين متعاكستين (قارن مع الفقرة 14.19). وهذا الأمر متوقع لأن الأساسية تعتمد على قابلية توطين الشحنة الموجبة أما الحموضة فإنها تعتمد على قابلية توطين الشحنة السالبة.

ونرى مرة أخرى عملية تأثير أورثو (انظر الفقرة 14.19). حتى المتبادلات المانحة للالكترونات تضعف الأساسية عندما تكون في الموضع أورثو بالنسبة لزمرة الأمينو، كما أن المتبادلات الساحبة للالكترونات تفعل الشيء نفسه ويكون فعلها من الموضع أورثو أكبر من فعلها من الموضعين ميتا أو بارا.

من وجهة نظر أخرى، نستطيع القول أن الزمرة المانحة للالكترونات تدفع الالكترونات نحو النتروجين وتجعل الزوجين الرابعيين أكثر جاهزية للتشارك مع حمض ما، على حين أن الزمرة الساحبة للالكترونات تساعد على سحب

الالكترونات بعيداً عن النتروجين وهي لذلك تجعل الزوجين الرابعيين أقل جاهزية للمشاركة.

مسألة 1.23 (أ) كيف يمكن أن تؤثر زمرة النترو في الأساسية، إضافة إلى تقليلها استقرار أيون الأيلينيوم؟ (إرشاد: انظر البنى VII - V). (ب) لماذا تبذل زمرة النترو تأثيراً مضعفاً للأساسية عندما تكون في الموضع بارا أكبر من عندما تكون في الموضع ميتا الأقرب؟

مسألة 2.23 اكتب الصيغة البنوية للمنتج المتوقع (إذا كان ثمة منتج) من تفاعل ثلاثي ميثيل الأمين مع BF_3 .

5.23 أملاح الأمونيوم الرباعية. حذف هوفمان

Quaternary ammonium salts. Hofmann elimination

يتفاعل الأمين، مثل الأمونيا، مع ألكيل الهاليد ويكون المنتج أميناً من الصنف الأعلى. ويخضع ألكيل الهاليد إلى استبدال نوكلوفيلي حيث يكون الأمين هو الكاشف النوكلوفيلي.

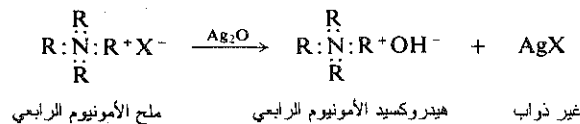


ونرى أن زمرة ألكيلية قد استبدلت بواحد من الهيدروجينات المرتبطة إلى النتروجين؛ لذلك يشار في أغلب الأحيان، إلى التفاعل على أنه ألكلة الأمينات. ويمكن أن يكون الأمين أليفاتياً أو عطرياً، أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً؛ أما الهاليد فإنه، عموماً، هاليد ألكيل.

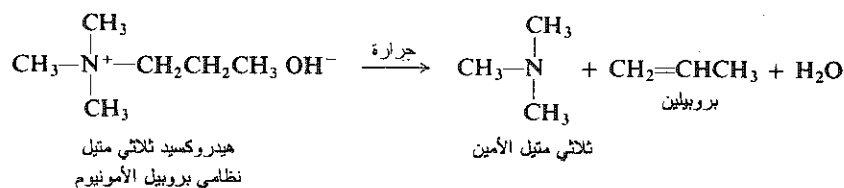
لقد عالجتنا سابقاً ألكلة الأمينات بصفحتها تفاعلاً جانبياً أثناء تحضير الأمينات الأولية بتحليل الهاليدات بالأمونيا (الفقرة 10.22)؛ وبوصفها طريقة لاصطناع الأمينات الأولية والثانوية والثالثية (الفقرة 13.22). لننظر الآن إلى سمة إضافية لهذا التفاعل هي تشكيل أملاح الأمونيوم الرباعية.

إن أملاح الأمونيوم الرباعية هي منتجات المرحلة النهائية لألكلة النتروجين، وتمتلك الصيغة $R_4N^+X^-$. تكون أربع زمر عضوية مرتبطة تكافؤياً إلى النتروجين وتكون شحنة هذا الأيون الموجبة متعادلة بوساطة بعض الأيونات السالبة. وعندما يعالج ملح الأمين الأولي أو الثانوي أو الثالثي بأيون الهيدروكسيد فإن النتروجين يعطي أيون هيدروجين ويتحرر الأمين. وبما أن أيون الأمونيوم الرباعي لا يمتلك بروتوناً فإنه لا يتأثر بأيون الهيدروكسيد.

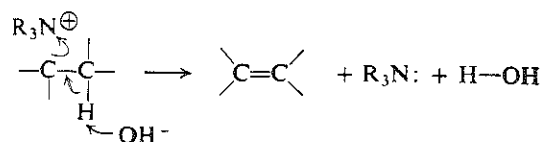
عندما يعالج الأمونيوم الرباعي بأوكسيد الفضة يترسب هاليد الفضة. وعندما يرشح المزيج وتبخر الرشاحة حتى الجفاف يحصل على مادة صلبة خالية من الهالوجين. ويكون المحلول المائي لهذه المادة أساساً قوياً، يمكن مقارنته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم. ويدعى هذا النوع من المركبات هيدروكسيد الأمونيوم الرباعي. وهو يملك البنية $R_3N^+OH^-$ ويكون محلوله المائي أساساً لنفس السبب الذي يجعل محاليل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم أساسية: فالمحلول يحتوي على أيونات الهيدروكسيد.



عندما يسخن هيدروكسيد الأمونيوم الرابعي تسخيناً قوياً (إلى الدرجة 125°س أو أعلى) فإنه يتفكك ويعطي ماءً وأميناً ثالثياً وألكناً. يعطي هيدروكسيد ثلاثي متيل نظامي بروبييل الأمونيوم، على سبيل المثال، ثلاثي متيل الأمين والبروبيلين:



يدعى هذا التفاعل بحذف هوفمان، وهو يماثل تماماً نزع هيدروهاالوجين من هاليد الألكيل (الفقرة 13.8). وهو عموماً تفاعل E2: يستخلص أيون الهيدروكسيد بروتوناً من الكربون ويطرد جزيئاً من الأمين الثالثي وتشكل الرابطة المزدوجة. يمكن استخدام أسس غير أيون الهيدروكسيد في هذا التفاعل:

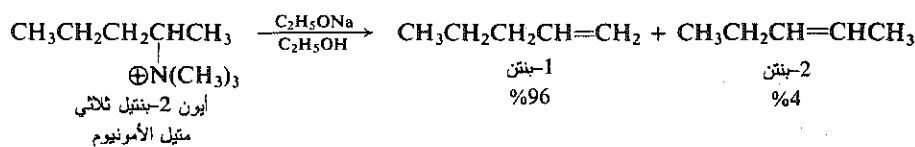


وثمة حذف E1 من أيونات الأمونيوم الرابعة معروف أيضاً. ويوجد، عادة، استبدال إما S_N2 أو S_N1 منافس لأي من الحذف E2 أو الحذف E1. (مسألة: ما هي المنتجات التي تتوقعها من الاستبدال). لقد كان تكوّن أملاح الأمونيوم الرابعة، المتبوع بحذف من النوع الذي شرح للتو وتحديد هوية الألكن والأمين الثالثي المتشكّلين، واحداً من التفاعلات التي استخدمت لتحديد بنية الأمينات المعقدة.

6.23 الحذف E2: توجيه هوفمان. الحالة الانتقالية E2 المتبدلة

E2 elimination: Hofmann orientation. The variable E2 transition state

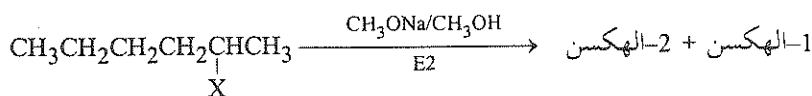
يمكن أن ينتج الحذف E2 مزيجاً من المماكبات، حيث تسمح البنية بذلك؛ ويكون واحد منها مسيطراً ويتحدد ذلك بتوجيه الحذف. فقد رأينا، عند نزع هيدروهاالوجين (الفقرة 20.8) أن التوجيه من نوع زايتسف Saytzeff: حيث يكون المنتج المفضل هو الألكن الأكثر تفرعاً، الذي رأينا أنه الأكثر استقراراً. وقلنا أن التوجيه يكون محكوماً بالخصائص الألكنية للحالة الانتقالية. ما هو التوجيه لحذف هوفمان؟ مثال واحد سوف يرينا نوع الأمر الملاحظ.



نرى أن المنتج المفضل هنا هو الألكن الأقل تفرعاً، وهو 1-بنين. يدعى مثل هذا التوجيه بتوجيه هوفمان، لأن هوفمان هو أول من لاحظته عند دراسة هذا النوع الخاص من التفاعلات.

لقد اقترحت العوامل الفراغية والقطبية لتكون مسؤولة عن توجيه هوفمان. ولكي نرى كيف يطبق العامل القطبي، دعونا نعود إلى نزع الهيدروهاالوجين ونأخذ، مثلاً، الحذف من هاليدات 2-الهكسيل الذي يمكن تحقيقه بواسطة الأساس القوي ميتوكسيد الصوديوم. فالبيوديد والبروميد والكلوريد تتفاعل حسب توجيه زايتسف، لكن الفلوريد يعطي

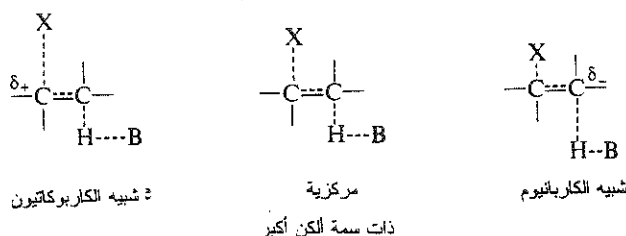
باستمرار الألكن الأقل استبدالاً، 1-الهكسن، أي يتفاعل حسب توجيه هوفمان. ويمكننا أن نرى، إضافة إلى ذلك، أنه توجد زيادة مطردة في جزء 1-الهكسن وفق السلسلة I و Br و Cl و F.



X = I	%81	%19
Br	72	28
Cl	67	33
F	30	70

يمكن فهم مثل هذه المشاهدات بشكل أفضل بدلالة ما دعاه بونيه Bunnett بنظرية الحالة الانتقالية المتبدلة للحذف E2. تذكر أننا نتكلم هنا عن الحذف ذي الخطوة الواحدة؛ حيث تنكسر الرابطان C-H و C-X في آن واحد في الحالة الانتقالية نفسها. ولكن ثمة طيف شامل من الحالات الانتقالية التي تختلف في المدى النسبي لكسر الرابطين.

الحالة الانتقالية E2 المتبدلة



وتكون الحالة الانتقالية التي شرحناها سابقاً، في الحذف من هاليدات الألكيل، في مركز الطيف؛ حيث تكون الرابطان C-H و C-X متحطمتين إلى حد ملموس وتمتلك الحالة الانتقالية خاصية ألكنية ملموسة ويكون التوجيه من نوع زايتسف.

لكن إذا تجاوز كسر الرابطة C-H، عموماً، كسر الرابطة C-X، فإن ثمة قليلاً من الخاصية الألكنية للحالة الانتقالية، وتتطور، بالمقابل، شحنة سالبة على الكربون الذي يفقد البروتون. وتمتلك الحالة الانتقالية، في هذه الحالة خاصة كرابانيونية، يكون استقرارها محكوماً، كما نتوقع، بتشتت أو تشديد الشحنة السالبة؛ فالزمر الساحبة للإلكترونات تكون مستقرة والزمر المانحة للإلكترونات تكون مخفضة للاستقرار. ومن ثم ففي إحدى نهايتي الطيف يكون لدينا حالة انتقالية شبه كرابانيونية.

تأمل الحذف من هاليدات 2-الهكسيل. ففي اليود يكون ثمة كسر لكلا الرابطين في الحالة الانتقالية وخاصة ألكنية كثيرة بشكل مفضل للألكن الأكثر استقراراً: حسب توجيه زايتسف. وعندما نتقدم عبر السلسلة I، Br، Cl، F فإن الرابطة C-X تصبح أقوى وينقص مدى تحطمتها في الحالة الانتقالية. ويزداد في الوقت نفسه تأثير X الساحب للإلكترونات مؤيداً تطور الشحنة السالبة. وفي الفلوريد يكون لدينا كسر رابطة C-H مسيطراً وقليلاً من الخاصية الألكنية، ولكن مع خاصية كرابانيونية ملموسة للحالة الانتقالية. ويكون استخلاص الهيدروجين الأولي مفضلاً بوساطة أساس، لأن ذلك يسمح للشحنة السالبة بأن تتطور على الكربون الأولي المرتبط معه زمرة ألكيلية واحدة فقط مانحة

للالكترونات. ويكون التوجيه حسب هوفمان.

يعتقد بوتييه أن كسر الرابطة C-F يتخلف عن كسر الرابطة C-H، بسبب قوة C-F، بشكل رئيس. كما اعتقد أنغولد Ingold، الذي اقترح أول مرة أن تكون الخاصية الكربانيونية سبب التوجيه حسب هوفمان، أن السحب الإلكتروني للفلور هو العامل الأعظم. كيف نفسر، على هذا الأساس، توجيه هوفمان في الحذف E2 من أملاح الأمونيوم الرباعية؟ تمتلك الحالة الانتقالية، هنا، خاصية كربانيونية ملموسة، جزئياً، على الأقل، بسبب السحب الإلكتروني القوي للنتروجين المشحون إيجاباً مما يؤدي تطور الشحنة السالبة. ويكون الاستيلاء على البروتون مفضلاً من الكربون الذي يستطيع، بشكل أفضل، توطين الشحنة السالبة الجزئية: يكون في المثال المعطى، من الكربون الأولي مفضلاً على الكربون الثانوي. وقد اقترح بديل لما سبق، هو أن العوامل الفراغية هي السبب الرئيس في التوجيه حسب هوفمان. فحجم الزمرة المغادرة، R_3N ، الضخم يسبب ازدحاماً في الحالة الانتقالية؛ حيث يكون البروتون عند الكربون الأقل استبدالاً، أسهل منالاً، والاستيلاء عليه مفضل بوساطة أساس.

ويبدو محتملاً أن يكون كلا العاملين، القطبي والفراغي، موجودين.

تكون الكيمياء الفراغية لحذف هوفمان، عموماً، من النوع المضاد (*anti*)، ولكن أقل مما اعتقد سابقاً. فالحذف المناضد (*syn*) مهم في مركبات حلقيّة معينة، ويمكن أن يكون مهماً حتى في المركبات مفتوحة السلسلة، وذلك باختيار مناسب للأساس وللמידب. فأيونات الأمونيوم الرباعية تكون أكثر ميلاً للحذف المناضد، من هاليدات الألكيل والسلفونات. ويكون التشكل المضاد للرابطة المزدوجة مفضلاً إلكترونياً في مختلف أنواع الحذف؛ ولكن عندما تكون الخاصية الألكينية للحالة الانتقالية طفيفة - كما هو الحال هنا - فإن العوامل الأخرى تقوم بدورها: افترض وجود العوامل التهاويّة.

تفاعل أيونات السلفونيوم، R_3S^+ ، بصورة مشابهة لتفاعل أيونات الأمونيوم الرباعية فيما يتعلق بالتوجيه والكيمياء الفراغية للحذف.

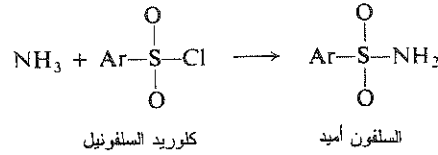
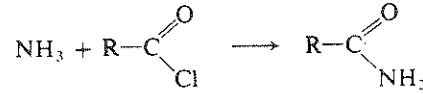
مسألة 3.23 تنبأ بالمنتجات الرئيسة للحذف E2 من (أ) أيون 2-متيل-3-بنتيل ثلاثي متيل الأمونيوم؛ (ب) أيون ثنائي إيتيل ثنائي نظامي بروبييل الأمونيوم؛ (ج) أيون ثنائي متيل إيتيل (2-كلوروايتيل) الأمونيوم؛ (د) أيون ثنائي متيل إيتيل نظامي بروبييل الأمونيوم.

مسألة 4.23 عندما يسخن إيتوكسيد ثنائي متيل -ثالثي-بنتيل السلفونيوم في الإيتانول، يكون الألكن المستحصل بشكل رئيس هو (86%) 2-متيل -1-بوتن؛ وعندما يسخن يوديد السلفونيوم المقابل في الإيتانول فإن الألكن المستحصل، بشكل رئيس هو (86%) 2-متيل -2-بوتن. (أ) كيف تفسر الاختلاف في المنتجات؟ (ب) من تفاعل يوديد السلفونيوم ثمة مادة ملموسة قد استحصلت أيضاً وحددت هويتها على أنها إيتير. ماذا تتوقع أن يكون هذا الإيتير وكيف تشكل؟ (ج) ما هو الإيتير الذي تتوقع تشكله في تفاعل إيتوكسيد السلفونيوم؟

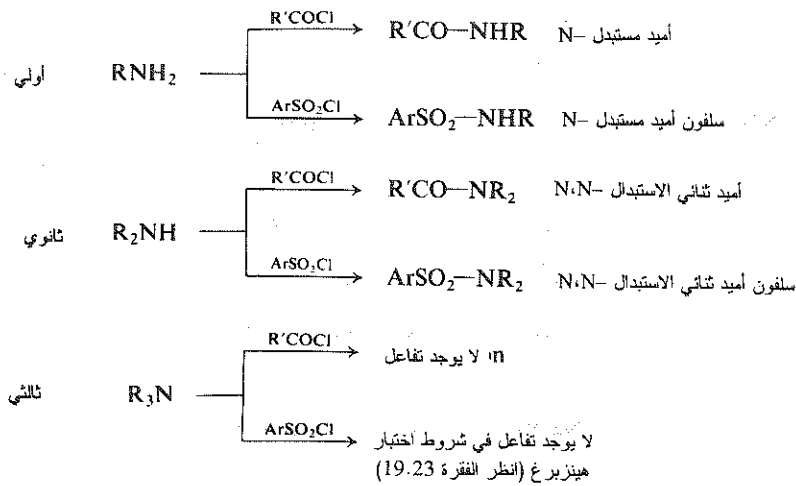
مسألة 5.23 يخضع بروميد 2-فينيل إيتيل للحذف E2 أسرع 10 مرات من بروميد 1-فينيل إيتيل، ورغم ذلك يعطي كلاهما الألكن نفسه. اقترح تفسيراً ممكناً لهذا الأمر.

7.23 تحويل الأمينات إلى أميدات مستبدلة Conversion of amines into substituted amides

لقد تعلمنا (الفقرة 11.20) أن الأمونيا تتفاعل مع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية وتعطي الأميدات وهي مركبات استبدلت فيها الزمرة $-NH_2$ بـ $-Cl$. وليس مستغرباً أن تتفاعل كلوريدات الحموض السلفونية بصورة مشابهة.

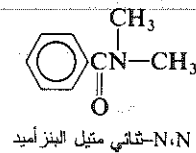
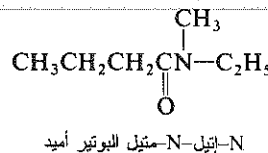


تقوم الأمونيا، في هذه التفاعلات، مقام كاشف نوكلوفيلي يهاجم كربون الكربونيل أو الكبريت مزيحاً أيون الكلوريد. ويفقد النتروجين في هذه العملية بروتوناً يعطيه إلى جزيء آخر من الأمونيا أو أي أساس آخر. وتستطيع الأمينات الأولية والثانوية والثالثية أن تتفاعل، بطريقة مماثلة، مع كلوريدات الحموض فتشكل أميدات مستبدلة، وهي مركبات استبدلت فيها الزمرة $-NHR$ أو الزمرة $-NR_2$ بـ $-Cl$:

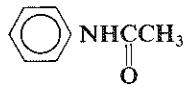


تفضل الأمينات الثالثية، على الرغم من أنها أساسية ومن ثم نوكلوفيلية، في إعطاء الأميدات، ربما لأنها لا تستطيع فقد بروتون (لتثبيت المنتج) بعد ربط نفسها إلى الكربون أو الكبريت. هنا إذاً تفاعل لا يتطلب فقط أن يكون الأمين نوكلوفيلياً، بل ينبغي أن يمتلك ذرة هيدروجين مرتبطة إلى النتروجين (انظر على أي حال الفقرة 19.23).

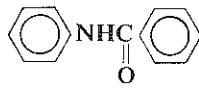
تسمى الأميدات المستبدلة، على وجه العموم، بصفتها مشتقات للأميدات غير المستبدلة. على سبيل المثال:



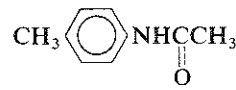
في العديد من الحالات، ولا سيما، عندما تكون الأمينات العطرية هي المقصودة، يكون اهتمامنا بالأمين الذي اشتق منه الأמיד أكثر من اهتمامنا بزمرة الأسيل. فتسمى الأמידات المستبدلة، في هذه الحالات بصفتها مشتقات أسيلية للأمين. على سبيل المثال:



الأسيت أنيليد

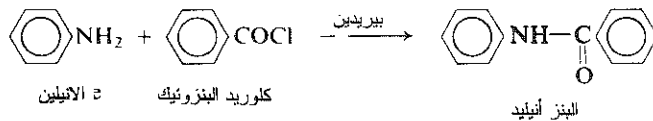


البنز أنيليد



أستوبارا التولويد

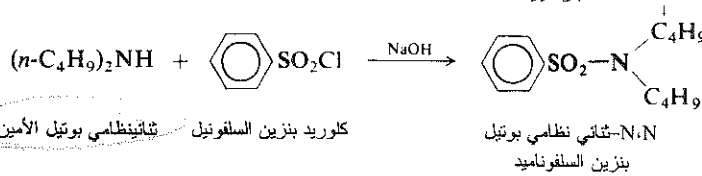
تحضر الأמידات المستبدلة للحموض الكربوكسيلية العطرية أو الحموض السلفونية بتقنية شوتن - بومان - Schotten - Baumann: حيث يضاف كلوريد الحمض إلى الأمين بوجود أساس، إما هيدروكسيد الصوديوم المائي أو البيريدين. على سبيل المثال:



الانيلين

كلوريد البنزويل

البنز أنيليد



ثنائيلامين

كلوريد بنزين السلفونيل

N,N-ثنائي نظامي بوتيل بنزين السلفوناميد

تجري الأستلة، على وجه العموم، باستخدام أنهيدريد الأسيتيك بدلاً من كلوريد الأسيتيل. على سبيل المثال:

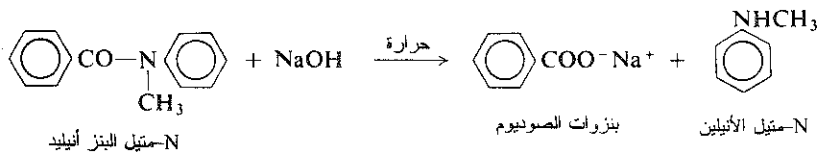


أورتو التولويدين

أنهيدريد الأسيتيك

أستوأورتو التولويدين

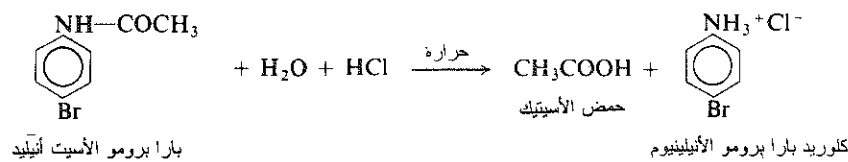
تخضع الأמידات المستبدلة، مثل الأמידات البسيطة، إلى الحلمهة؛ وتكون المنتجات الحمض والأمين، على الرغم من أن الأول أو الآخر يستخلص على شكل ملح، وذلك يعتمد على حموضة أو قلوية الوسط.



N-مethyl البنز أنيليد

بنزوات الصوديوم

N-مethyl الأنيلين



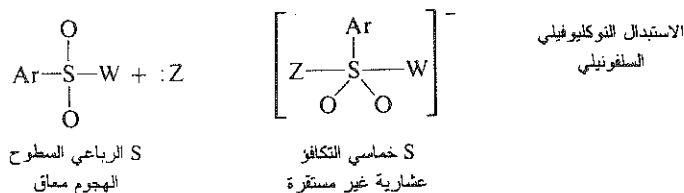
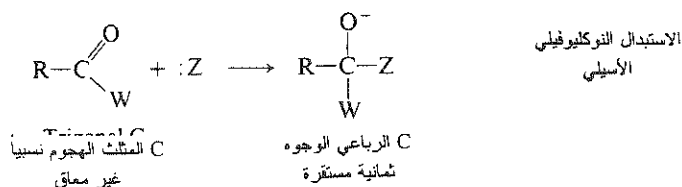
بارا برومو الأسيت أنيليد

حمض الأسيتيك

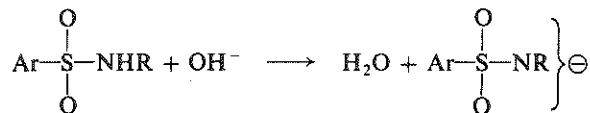
كلوريد بارا برومو الأنيلينيوم

تتحلمه السلفون أميدات ببطء أكثر من أميدات الحموض الكربوكسيلية؛ ويبين لنا تفحص البنى المعنية الأساس المحتمل لمثل هذا الاختلاف. فالهجوم النوكليوفيلي على كربون الأسيل المثلاثي trigonal (الفقرة 4.20) يكون نسبياً غير معاق؛ وهو يتضمن للارتباط المؤقت للزمرة الرابعة التي هي الكاشف النوكليوفيلي. أما الهجوم النوكليوفيلي على كبريت السلفونيل الرباعي الوجوه فيكون نسبياً معاقاً؛ وهو يتضمن الارتباط المؤقت للزمرة الخامسة. فالكربون الرباعي الوجوه لمركبات الأسيل المتوسطة تستفيد من الثمانية الإلكترونية المسموحة؛ والكبريت أيضاً يمكن أن يكون قادراً

على استخدام أكثر من ثمانية إلكترونات في الربط التكافؤي، وهذه المنظومة تكون أقل استقراراً من منظومة الثمانية. لذلك يحاول كلا العاملين الفراغي والالكتروني جعل مركبات السلفونيل أقل تفاعلية من مركبات الأسيلى.



وثمة تضاد آخر بين أميدات النوعين من الحموض. فالأميد المستبدل المشتق من الأمين الأولي ما يزال يمتلك هيدروجيناً مرتبطاً إلى النتروجين، فهو لذلك يكون حمضياً؛ وتكون هذه الحموضة ملموسة في حالة السلفون أميد، وأكثر بكثير مما هي في حالة أميد الحمض الكربوكسيلي. فالسلفون أميد أحادي الاستبدال يكون أقل حموضة من الحمض الكربوكسيلي لكنه كالفينول في حموضته (الفقرة 9.24)؛ فهو يتفاعل مع الهيدروكسيدات المائية ويشكل الأملاح.



وهذا الاختلاف في الحموضة مفهوم أيضاً. فحمض السلفونيك أكثر حموضة من الحمض الكربوكسيلي لأن شحنة الأنيون السالبة تكون متوزعة فوق ثلاثة أو كسجينات بدلاً من اثنين. وبالطريقة نفسها يكون السلفون أميد أكثر حموضة من أميد الحمض الكربوكسيلي لأن الشحنة السالبة تكون متوزعة فوق أو كسجينين و نتروجين بدلاً من أو كسجينين و نتروجين.

مسألة 6.23 (أ) على الرغم من أن أميدات الحموض الكربوكسيلية ضعيفة الحموضة جداً ($10^{-14} = K_a$) إلى 10^{-15}) فإنها تبقى أكثر حموضة بكثير من الأمونيا ($10^{-33} = K_a$) أو الأمينات (RNH_2). اشرح بالتفصيل هذا الأمر. (ب) يكون ثنائي الأسيت أميد، $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ ، أكثر حموضة بكثير ($10^{-11} = K_a$) من الأسيت أميد ($10^{-16} = 8.3 \times 10^{-16} = K_a$) ويقارن، تقريباً بينزين السلفون أميد ($10^{-10} = K_a$). كيف تفسر ذلك؟

مسألة 7.23 على عكس الإسترات الكربوكسيلية، تخضع الكيل السلفونات، كما نعلم، لهجوم نوكلوفيلي على الكربون الألكيلي. ما هما العاملان المسؤولان عن هذا الاختلاف في السلوك؟ (انظر الفقرة 8.5).



يستخدم تحويل أمين إلى السلفون أميد في تحديد نوع الأمين: نوقش في فقرة التحليل (الفقرة 19.23)

8.23 الاستبدال في الحلقة في الأمينات العطرية Ring substitution in aromatic amines

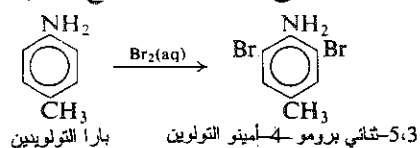
لقد رأينا سابقاً أن الزمر $-NH_2$ و $-NHR$ و $-NR_2$ تفعل فعل منشطات قوية وفعل موجه إلى الأورتو والبارا في الاستبدال العطري الإلكتروني. وقد فسرت هذه التأثيرات بافتراض أن الكربوكاتيون المتوسط يكون مستقراً بنى مثل I و II يكون النتروجين فيها مالكاً شحنة موجبة ومتصلاً مع الحلقة برابطة مزدوجة. وتكون مثل هذه البنى ذات استقرار خاص لأن كل ذرة فيها (باستثناء الهيدروجين) تملك الثمانية الإلكترونية؛ وفعلاً، ينبغي أن تمثل البنية I أو البنية II، بذاتها، المركب المتوسط تمثيلاً رائعاً.



يتشارك النتروجين، في هذه البنى، بأكثر من زوجين من الإلكترونات مع الحلقة. ومن ثم فهو يحمل شحنة «الكربوكاتيون». وعليه فإن أساسية النتروجين تكون مسؤولة عن خاصية أخرى من خواص الأمينات العطرية. تكون زمرة الأسيت أميدو $-NHCOCH_3$ أيضاً، منشطة وموجهة إلى الأورتو والبارا، لكنها أقل قوة من زمرة الأمينو الحرة. فالسحب الإلكتروني الذي يقوم به أكسجين الزمرة الكربونيلية يجعل نتروجين الأميد الذي هو مصدراً للإلكترونات أكثر فقراً من نتروجين الأمين. فالإلكترونات أقل جاهزية للتشارك مع أيون هيدروجين ومن ثم فإن الأميدات تكون أسساً أضعف كثيراً من الأمينات: فأמידات الحموض الكربوكسيلية لا تذوب في الحموض المائية الممددة. وكذلك تكون الإلكترونات أقل جاهزية للتشارك مع الحلقة العطرية، ومن ثم يكون تنشيط زمرة الأسيت أميدو للحلقة العطرية أقل قوة من تنشيط زمرة الأمينو.

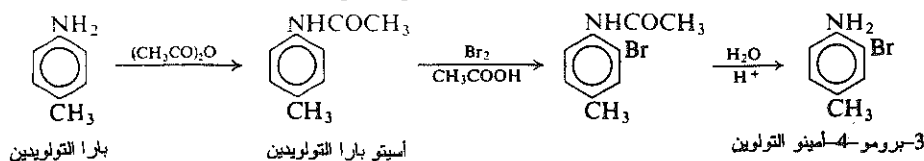
وبدقة أكبر، يؤدي السحب الإلكتروني الذي يقوم به الأكسجين الكربونيلي إلى تخفيض استقرار الشحنة الموجبة على النتروجين، سواء أتت هذه الشحنة من البرتنة أو من هجوم الكتروليفي على الحلقة. (لقد رأينا الفقرة 5.15، ان زمرة $-NR_3^+$ تكون محملة قوية وموجهة إلى الميتا، ففي أملاح الأمونيوم الربعية لم يعد النتروجين يملك الكترولونات ليشترك بها مع الحلقة. وعلى العكس من ذلك، تؤدي الشحنة الموجبة الكاملة النضج على النتروجين إلى جعل الزمرة قوية السحب للإلكترونات).

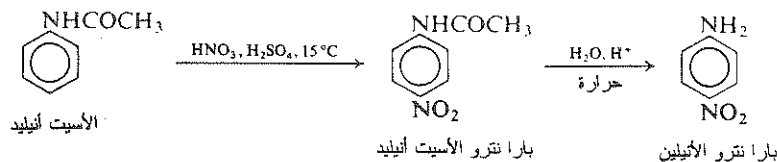
تكون المشكلة الرئيسة التي تواجه الأمينات العطرية، في الاستبدال الإلكتروني، هي كونها فائقة التفاعلية. ففي الهلجنة يميل الاستبدال إلى الحدوث عند كل موضع أورتو أو بارا متاح. فعلى سبيل المثال:



لا يتترب حمض النتريك الحلقة العالية التفاعلية، فقط، بل يؤكسدها أيضاً، مع فقدان كثير من المادة على شكل قطران. يضاف إلى ذلك أنه في وسط النترة القوي الحموضة يتحول الأمين إلى أيون الانيلينيوم: ولذلك لا يكون الاستبدال محكوماً بالزمرة $-NH_2$ بل بالزمرة $-NH_3^+$ التي بسبب شحنتها الموجبة، توجه معظم الاستبدال إلى الموضع ميتا.

ولحسن الحظ، ثمة طريقة بسيطة تبعدنا عن هذه الصعوبات، نحمي في البدء زمرة الأمينو: نؤستل الأمين ثم نحري الاستبدال ونحلّمه أخيراً الأميد إلى الأمين المستبدل المرغوب. فعلى سبيل المثال:



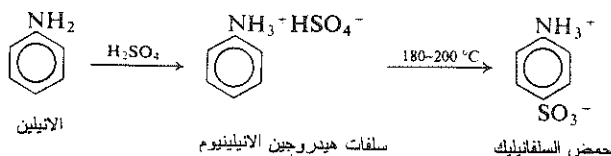


مسألة 8.23 تعطي نترتة الأنيلين غير المؤسّتل مزيجاً من نحو الثلثين من المنتج ميتا والثلث من المنتج باراً. وطالما ان معظم الأنيلين يكون على شكل أيون الانيلينيوم، كيف تفسر حقيقة عدم الحصول على المنتج ميتا بكمية أكثر من ذلك؟

9.23 سلفنة الأمينات العطرية. الأيونات الثنائية القطب

Sulfonation of aromatic amines. Dipolar ions

يتسلفن الأنيلين، عادة، بشي ملح سلفات الأنيلينيوم الهيدروجينية عند الدرجة 180 - 200°س: ويكون المنتج الرئيس المماكب بارا. ولا نستطيع في هذه الحالة مناقشة التوجيه اعتماداً على مبادئنا في أي المماكبات الأسرع تشكلاً. يعرف بأن السلفنة عكوسة وأن المماكب بارا هو المماكب الأكثر استقراراً، وقد يكون حسناً القول أن المنتج المستحصل، المماكب بارا، يتحدد بموضع التوازن وليس بسرعه التشكل النسبية (انظر الفقرة 23.11 والفقرة 12.16). يبدو مرغوباً أن تحدث سلفنة الأمينات، على الأقل في بعض حالات، بآلية مختلفة كلياً عن الاستبدال العطري العادي.

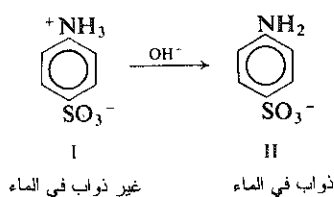


ومهما كانت الآلية التي يتشكل بها المنتج الرئيس لهذا التفاعل، فإن هذا المنتج الرئيس هو حمض بارا أمينو بنزين السلفونيك الذي يعرف بحمض السلفانيليك؛ وهو مركب مهم ومثير للانتباه.

بداية، لا تكون خواصه هي التي نتوقعها من مركب يحوي على زمرة الأمينو وزمرة حمض السلفونيك العطرية. فكلا الزمرتين تحتل نقط انصهار منخفضة، فحمض بنزين السلفونيك، على سبيل المثال، ينصهر عند الدرجة 66°س، كما ينصهر الأنيلين عند الدرجة 6°س. لكن حمض السلفانيليك يمتلك نقطة انصهار عالية حيث يتفكك عند تسخينه (عند الدرجة 280 - 300°س) قبل بلوغه نقطة انصهاره. كذلك تكون حموض السلفونيك، على وجه العموم، ذوابة جداً في الماء؛ وقد رأينا فعلاً أن زمرة حمض السلفونيك تدخل، في أغلب الأحيان، في جزئيء لجعلها ذوابة في الماء. لكن حمض السلفانيليك ليس فقط غير ذواب في المذيبات العضوية، بل إنه أيضاً تقريباً غير ذواب في الماء. تنحل الأمينات في الحموض المعدنية المائية لأنها تتحول إلى أملاح ذوابة في الماء. وحمض السلفانيليك ذواب في الأسس المائية لكنه غير ذواب في الحموض المائية.

تكون صفات حمض السلفانيليك هذه مفهومة عندما نتحقق من أنه يمتلك فعلاً البنية I التي تحوي على الزمرتين NH_3^+ و SO_3^- - فحمض السلفانيليك ملح، لكنه من نوع خاص، يدعى أيون ثنائي القطب (يدعى في بعض الأحيان زويتريون zwitterion، من الألمانية، زويتتر zwitter، أي خنثوي). فهو ناتج عن التفاعل بين زمرة حمضية وزمرة أساسية في الجزئيء نفسه. ويكون أيون الهيدروجين مرتبطاً بالنيتروجين بدلاً من الأكسجين لأن الزمرة NH_2^- ، ببساطة، أقوى

من الزمرة $-SO_3^-$ ونقطة الانصهار العالية وعدم الذوبانية في المذيبات العضوية هي صفات متوقعة للأملاح.



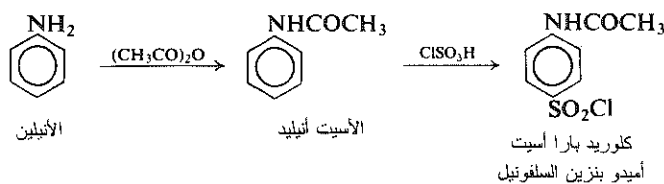
وعدم الذوبانية في الماء ليست مستغربة لأن العديد من الأملاح لا يكون ذواباً في الماء. أما في المحاليل القلوية فإن أيون الهيدروكسيد الأساسي القوي يسحب أيون الهيدروجين بعيداً عن الزمرة $-NH_2$ الضعيفة الأساسية ويعطي أيون بارا أمينو بنزين السلفونات (II)، الذي يكون ذواباً في الماء مثل معظم أملاح الصوديوم. ومن ناحية أخرى لا تتغير بنية حمض السلفانيليك في الحمض المائي، ومن ثم يبقى المركب غير ذواب. إن الحموض السلفونية حموض قوية وأنيوناتها (وهي أسس ضعيفة جداً) تبدي ميلاً قليلاً لقبول أيون الهيدروجين من H_3O^+ . ونحن نتوقع مصادفة أيونات ثنائية القطب كلما كان هناك جزيء يحتوي على كل من زمرة أمينو وزمرة حمض، شريطة أن يكون الأمين أكثر أساسية من أنيون الحمض.

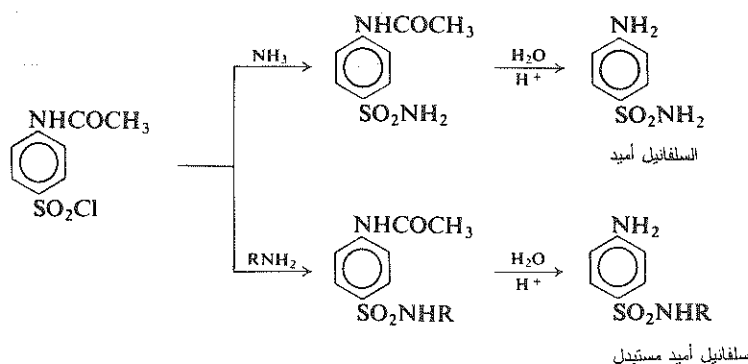
مسألة 9.23 لا يكون حمض بارا أمينو البنزويك أيوناً ثنائي القطب على حين أن الغليسرين (حمض أمينو الأستيك) يكون أيوناً ثنائي القطب. كيف تستطيع تحليل هذا؟

10.23 السلفانيل أميد. عقاقير السلفا Sulfanilamide. The sulfa drugs

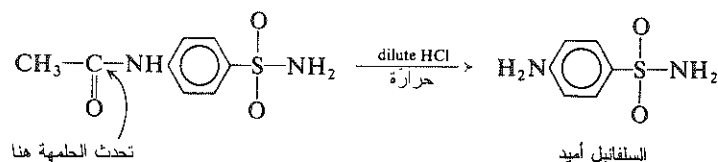
يتمتع أميد حمض السلفانيليك (السلفانيل أميد) وأميدات مستبدلة معينة مرتبطة به، بأهمية طبية ملموسة بصفاتها عقاقير السلفا. ومع أنها قد أزالها - إلى حد بعيد - المضادات الحيوية (مثل البنسيلين والتريميسين والكلورومايسيتين والأوربومايسين) فإن عقاقير السلفا ما تزال تملك استخداماتها الطبية، وتشكل جزءاً ملموساً من نتاج الصناعة الصيدلانية.

تحضر السلفون أميدات بتفاعل كلوريد السلفونيل مع الأمونيا أو الأمين. ويثير وجود زمرة أمينو في جزيء حمض السلفونيك مسألة خاصة: إذا حول حمض السلفانيليك إلى كلوريد الحمض، فإن زمرة السلفونيل في جزيء أول تستطيع أن تهاجم زمرة السلفونيل في جزيء آخر، وتشكل وصلة أميدية. وقد حُلَّت المسألة بحماية زمرة الأمينو بواسطة أسئلة سابقة لتحضير كلوريد السلفونيل. ويحضر السلفانيل أميد والمركبات المتعلقة به وفق الطريق التالية:





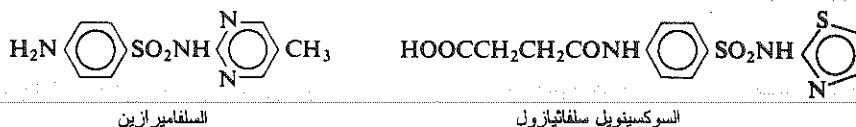
ويتوافق الإنزيم الإنتقائي لزمرة الأستيل في الخطوة النهائية مع المشاهدة العامة التي تبين أن أميدات الحموض الكربوكسيلية تتحلل بسهولة أكبر من أميدات حموض السلفونيك.



وتنشأ الفعالية المضادة للجراثيم - والسُّمية للسلفانيل أميد - من حقيقة بسيطة نسبياً هي أن الأنزيمات الموجودة في الجراثيم (وفي المرضى) لا يتفرق عن حمض بارا أمينو بنزويك، الذي هو أحد نواتج الاستقلاب الرئيسة. يتنافس السلفانيل أميد، فيما يعرف بالتنافر الاستقلابي metabolit antagorism، مع حمض بارا أمينو البنزويك على المواقع الفعالة في الأنزيم؛ وتفشل المتعضيات، التي تحرم من نواتج الاستقلاب الأساسية، في التكاثر فتموت.



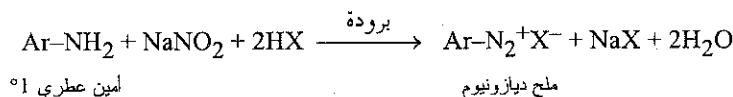
يعتمد السلفانيل أميد في جودته بوصفه عقاراً، على طبيعة الزمرة R المرتبطة إلى نتروجين الأميدو. ينبغي أن تقدم هذه الزمرة درجة الحموضة الصحيحة تماماً لهيدروجين الأميدو (انظر الفقرة 7.23)، لكن الحموضة تعد واحداً فقط من العوامل المعنية. فمن بين المئات من تلك المركبات التي اصطنعت فقط نحو ستة مركبات يملك الجمع المطلوب ما بين التفاعلية المضادة للجراثيم والسُّمية المنخفضة، تجاه الكائنات الحية، المطلوبة من العقار الفعال. وتكون الزمرة R في جميع هذه المركبات الفعالة تقريباً محتوية على حلقة لامتجانسة (الفصل 30).



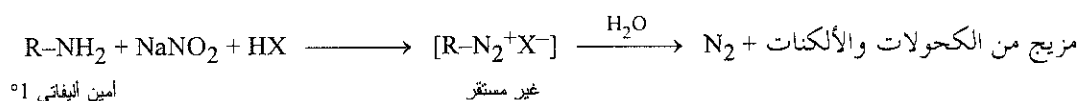
11.23 تفاعلات الأمينات مع حمض النتروزو Reactions of amines with nitrous acid

يعطي كل صنف من الأمين نوعاً مختلفاً من المنتج، عند تفاعله مع حمض النتروزو HONO. وينتج هذا الكاشف غير المستقر بوجود الأمين بواسطة فعل حمض معدني في تترت الصدويوم.

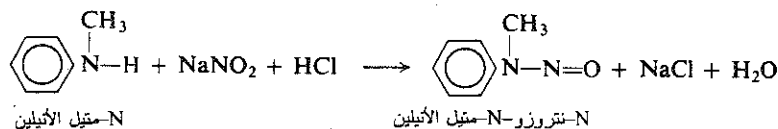
يتفاعل الأمين العطري الأولي مع حمض النتروزو ليعطي أملاح الديازونيوم؛ وهذا التفاعل واحد من أكثر التفاعلات أهمية في الكيمياء العضوية. والفقرات التالية مكرسة لتحضير وخواص أملاح الديازونيوم العطرية.



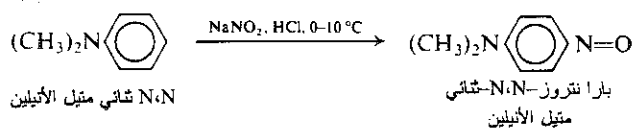
تتفاعل الأمينات الأليفاتية الأولية أيضاً مع حمض النتروزو وتعطي أملاح ديازونيوم؛ ولكن بما أن أملاح الديازونيوم الأليفاتية غير مستقرة وتتفكك إلى مزيج معقد من المنتجات العضوية (انظر المسألة 27 من مسائل نهاية هذا الفصل) فإن هذا التفاعل قليل القيمة الاصطناعية. وتحظى حقيقة كون النتروجين ينطلق كيميائياً ببعض الأهمية في التحليل ولا سيما تحليل الحموض الأمينية والبروتينات.



تتفاعل الأمينات الثانوية، بنوعها الأليفاتي والعطري، مع حمض النتروزو وتعطي N-نتروزوأمينات.

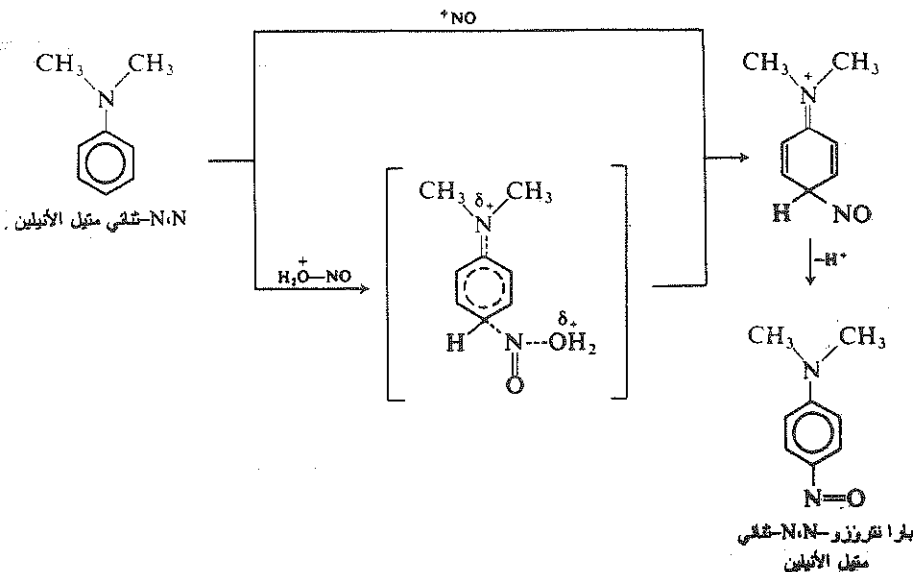


تخضع الأمينات العطرية الثالثية لاستبدال في الحلقة وتعطي مركبات تكون زمرة النتروزو، -N=O، فيها متصلة مع الكربون؛ فـ N,N-ثنائي متيل الأنيلين يعطي بشكل رئيس بارا نتروزو-N,N-ثنائي متيل الأنيلين.



تعد نترزة الحلقة استبدالاً عطرياً كترافيلياً، يكون الكاشف المهاجم فيه إما أيون النتروزونيوم NO^+ ، أو بعض الأصناف (مثل $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}$ أو NOCl) التي تستطيع أن تنقل NO^+ ، بسهولة، إلى الحلقة. ويكون أيون النتروزونيوم الكترافيلياً ضعيفاً جداً مقارنة مع الكواشف المستخدمة في النترزة والسلفنة والهجنة وتفاعلات فريدل-كرافت. تحدث النترزة، عادة، فقط في الحلقات التي تملك زمرة ثنائي ألكيل أمينو ($-\text{NR}_2$) أو زمرة هيدروكسي ($-\text{OH}$) الشديدي التنشيط لها. (انظر الشكل 3.23).

على الرغم من الاختلافات في المنتج النهائي، فإن تفاعل النتروزو مع جميع هذه الأمينات، يتضمن الخطوة الابتدائية نفسها: هجوم الكترافيلي يقوم به NO^+ وإزاحة لـ H^+ . يحدث هذا الهجوم على الموقع المتاح ذي الالكترونية العالية في الأمينات العطرية الثالثية عند الحلقة العالية التفاعلية.



الشكل 3.23 : نترزة حلقة N,N-ثنائي متيل الأنيلين

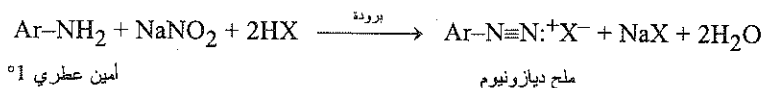
مسألة 10.23 (أ) اكتب معادلات تبين كيفية تشكل الجزيء H_2O^+-NO في مزيج النترزة. (ب) لماذا يستطيع هذا الجزيء نقل $+NO$ إلى الحلقة بسهولة أكبر من $HONO$? (ج) اكتب معادلات تبين كيفية تشكل $NOCl$ في $NaNO_2$ ومحلولاً مائياً لحمض الهيدروكلوريك. (د) لماذا يكون $NOCl$ عميل نترزة أفضل من $HONO$ ؟

مسألة 11.23 (أ) أي مما يلي، إذا كان أي منها، يبدو قابلاً للتصديق؟ (1) تكون حلقة N-متيل الأنيلين أقل تفاعلية بكثير تجاه الهجوم الالكتروفيلي من حلقة N,N-ثنائي متيل الأنيلين. (2) يكون نتروجين N-متيل الأنيلين أكثر تفاعلية بكثير تجاه الهجوم الالكتروفيلي من نتروجين N,N-ثنائي متيل الأنيلين. (ب) كيف تعلق حقيقة أن الأمينين السابقين يعطيان منتجات مختلفة مع حمض النترزو؟

12.23 أملاح الديازونيوم. تحضيرها وتفاعلاتها

Diazonium salts. Preparation and reactions

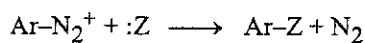
عندما يعالج أمين عطري أولي، مذاب أو معلق، في حمض معدني مائي بارد بنترت الصوديوم، فإنه يتشكل ملح ديازونيوم. وبما أن أملاح الديازونيوم تتفكك ببطء حتى في درجة حرارة حمام جليدي، فإن المحلول يستخدم بعد تحضيره فوراً.



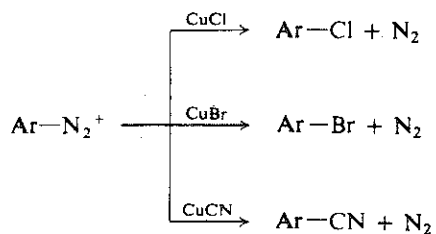
يمكن تقسيم العدد الضخم من التفاعلات التي تخضع لها أملاح الديازونيوم إلى صنفين اثنين: الإزاحة وفيها يفقد النتروجين على شكل N_2 ، وترتبط بعض الذرات أو الزمر الأخرى مكانه في الحلقة، والتزاوج وفيها يبقى النتروجين في المنتج.

تفاعلات أملاح الديازونيوم

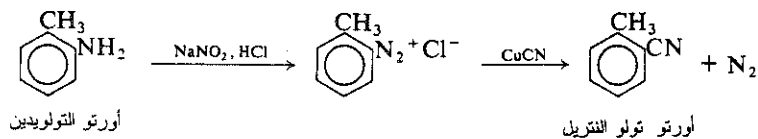
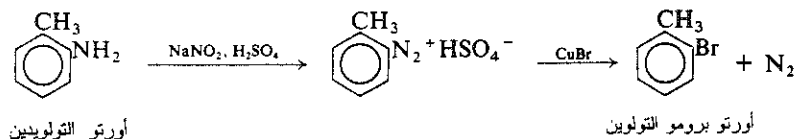
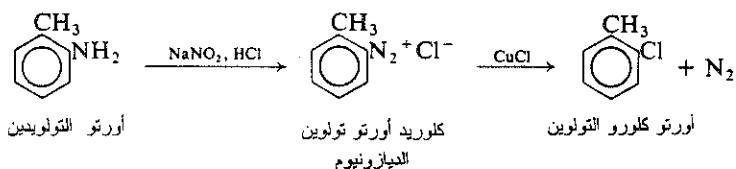
1. إزاحة النتروجين.



(أ) الإزاحة بـ -Cl و -Br و -CN. تفاعل ساندمايير Sandmeyer. نوقش في الفقرتين 13.23 - 14.23.



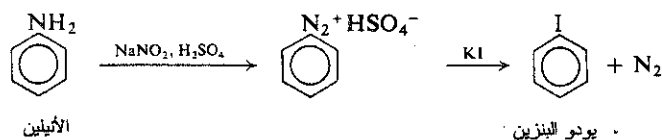
أمثلة:



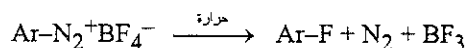
(ب) الإزاحة بـ -I. نوقشت في الفقرة 13.23.



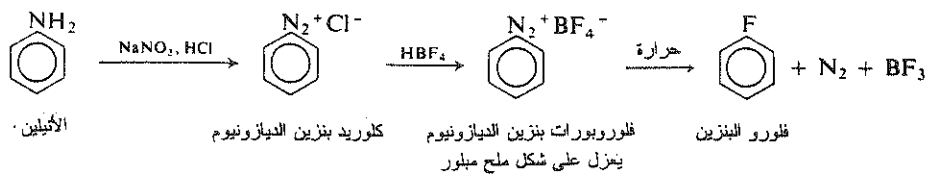
أمثلة:



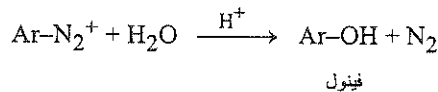
(ج) الإزاحة بـ -F. نوقشت في الفقرة 13.23.



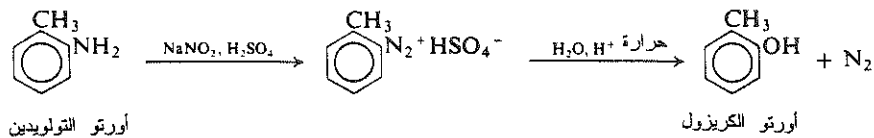
أمثلة:



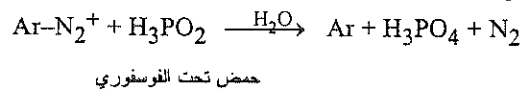
(د) الإزاحة بـ -OH. نوقشت في الفقرة 15.23.



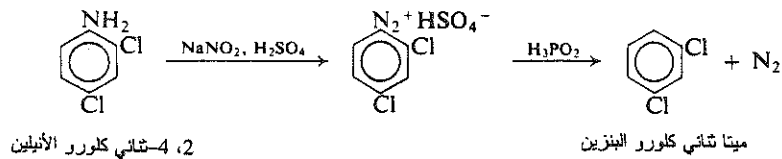
أمثلة:



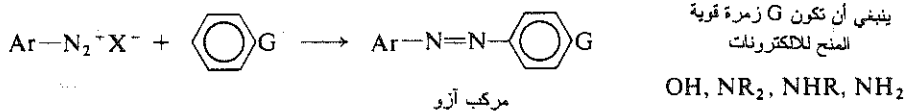
(هـ) الإزاحة بـ -H. نوقشت في الفقرة 16.23.



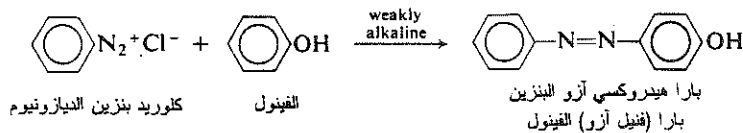
أمثلة:



2. التزواج. نوقش في الفقرة 18.23.



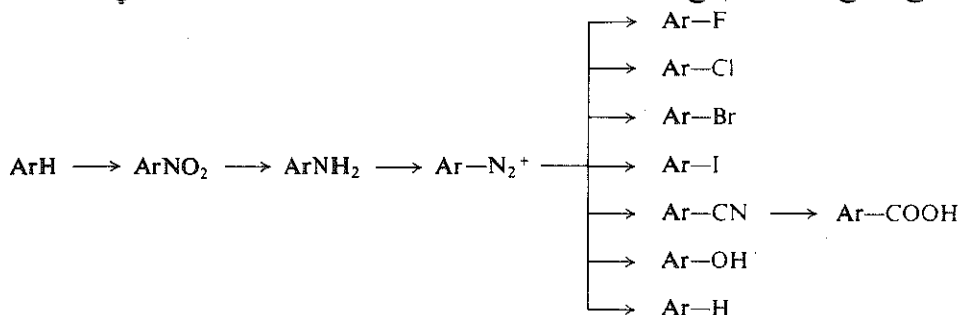
أمثلة:



تعد إزاحة زمرة الديازونيوم الطريقة العامة المثلى لإدخال F و Cl و Br و I و CN و OH و H إلى الحلقة العطرية. وتكون أملاح الديازونيوم قيمة في الاصطناع ليس فقط لأنها تتفاعل لتشكيل العديد من أصناف المركبات بل أيضاً لأنه يمكن أن تحضر من جميع الأمينات العطرية الأولية تقريباً. وثمة قليل من الزمر يتعارض وجودها مع الديازنة. وأملاح الديازونيوم، من هذه الناحية، تختلف كلية عن كواشف غرينيار Grignard (الفرقة 18.18). وتستحصل الأمينات التي تحضر منها مركبات الديازونيوم، بسهولة، من مركبات النترو الموافقة، التي تحضر بالنترة المباشرة. وعلى هذا

الأساس تعد أملاح الديازونيوم الرابطة الأكثر أهمية في السياق المبيّن أدناه. ويوجد، إضافة إلى الذرات والذمر المذكورة، عشرات من الذمر الأخرى التي يمكن أن ترتبط إلى حلقة عطرية بإزاحة نيتروجين الديازونيوم، نذكر منها على سبيل المثال $-Ar$ و $-NO_2$ و $-OR$ و $-SH$ و $-SR$ و $-NCS$ و $-NCO$ و $-PO_3H_2$ و $-AsO_3H_2$ و $-SbO_3H_2$ ؛ وأفضل طريقة لإدخال هذه الذمر تكون بواسطة الديازنة.

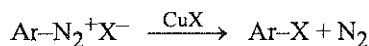
يعطي تزاوج أملاح الديازونيوم مع الفينولات العطرية مركبات الآزو ذات الأهمية العظيمة في صناعة الأصبغة.



13.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بهالوجين. تفاعل ساندمير

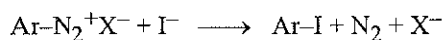
Diazonium salts. Replacement by halogen. Sandmeyer reaction

تجري إزاحة زمرة الديازونيوم بـ $-Cl$ أو $-Br$ بمزج محلول ملح الديازونيوم المحضر حديثاً مع كلوريد النحاسي أو بروميد النحاسي. ففي درجة حرارة الغرفة، أو في بعض الأحيان عند درجات حرارة مرتفعة، ينطلق النيتروجين باطراد، حيث يمكن بعد عدد من الساعات عزل كلوريد الأريل أو بروميد الأريل من مزيج التفاعل. هذه العملية، التي تستخدم هاليدات النحاسي، يشار إليها، على وجه العموم، على أنها تفاعل ساندمير.

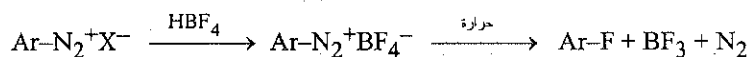


ويجري الاصطناع، في بعض الأحيان، معدلاً ويعرف عندئذ بتفاعل غاتيرمان Gattermann، حيث يستخدم فيه مسحوق النحاس وهاليد الهيدروجين بدلاً من هاليد النحاسي.

لا تتطلب إزاحة زمرة الديازونيوم بواسطة $-I$ استخدام هاليد النحاسي أو النحاس؛ يمزج، ببساطة، ملح الديازونيوم ويؤيد البوتاسيوم بعضهما مع بعض ويترك للتفاعل:



تجري إزاحة زمرة الديازونيوم بـ $-F$ بطريقة مختلفة بعض الشيء. تسبب إضافة حمض الفلوروبوريك، HF_4 ، إلى محلول ملح الديازونيوم ترسب فلوروبورات الديازونيوم، $ArN_2^+BF_4^-$ ، التي يمكن أن تجمع وترشح وتغسل وتجفف. وتعد فلوروبورات الديازونيوم غير عادية بين أملاح الديازونيوم في كونها عظيمة الاستقرار. وعند تسخين فلوروبورات الديازونيوم الحافة فإنها تنفك إلى فلوريد الأريل وثلاثي فلوريد البور ونيتروجين. وتشتمل طريقة شبيهة على سداسي فلوروفوسفات الديازونيوم، $ArN_2^+PF_6^-$.



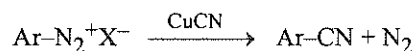
ستناقش ميزات اصطناع هاليدات الأريل من أملاح الديازونيوم بالتفصيل في الفقرة 3.26. ففلوريدات ويوديدات الأريل لا يمكن تحضيرها، على وجه العموم، بالهلجنة المباشرة. أما كلوريدات وبروميدات الأريل فإنه يمكن تحضيرها

بالهلعنة الفباشرة، لكن عندما يحصل على مزيج من المماكبات أورتو وبارا فإنه يكون صعباً فضل المركبات النقية بسبب تشابهها في نقطة الغليان. فأملح الأمونيوم ترجع بأصلها إلى مركبات النترو التي يمكن استحصالها، عادة، بشكل نقي.

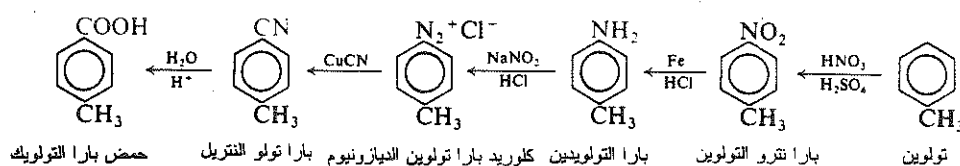
14.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ -CN. اصطناع الحموض الكربوكسيلية

Diazonium salts. Replacement by -CN. Synthesis of carboxylic acids

تراح زمرة الديازونيوم بـ -CN إذا عولج ملح الديازونيوم بسيانيد النحاسي. ولمنع فقدان السيانيد على شكل HCN، يعدل محلول الديازونيوم بكاربونات الصوديوم قبل مزجه مع سيانيد النحاسي.



تعطي حلمهة النتريلات الحموض الكربوكسيلية. فاصطناع النتريلات من أملاح الديازونيوم يهيننا إذا طريقاً ممتازاً ابتداء من مركبات النترو إلى الحموض الكربوكسيلية. نذكر على سبيل المثال:

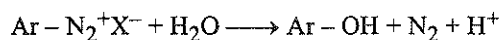


هذه الطريق لصنع الحموض الكربوكسيلية العطرية تكون، على وجه العموم، أكثر فائدة من كل من كربنة كاشف غرينيار أو أكسدة السلاسل الجانبية. وقد رأينا سابقاً أن مركبات البرومو النقية، المطلوبة لتحضير كاشف غرينيار، تحضر هي نفسها في أغلب الأحيان بوساطة أملاح الديازونيوم؛ إضافة إلى أن هناك العديد من الزمر التي يتعارض وجودها مع تحضير واستخدام كاشف غرينيار (الفقرة 18.18). وكذلك يكون إدخال زمرة النترو أسهل، على وجه العموم، من إدخال سلسلة جانبية ألكيلية؛ كما وأن تحويل السلسلة الجانبية إلى زمرة كربوكسيلية لا يمكن إجراؤه في جزئي، يحتوي على زمرة أخرى حساسة للأكسدة.

15.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ -OH. اصطناع الفينولات

Diazonium salts. Replacement by -OH. Synthesis of phenols

تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الماء وتعطي الفينولات. ويحدث هذا التفاعل ببطء في محاليل أملاح الديازونيوم المبردة بالجليد، وهذا هو السبب في استخدام أملاح الديازونيوم مباشرة بعد تحضيرها؛ وفي درجات مرتفعة من الحرارة يمكن أن يكون هذا التفاعل تفاعلاً رئيساً لأملاح الديازونيوم.



وكما سنرى، تتزوج الفينولات مع أملاح الديازونيوم وتشكل مركبات آزو (الفقرة 18.23)، وكلما كان المحلول أكثر حموضة حدث هذا التزوج ببطء أكبر. ولتقليل التزوج - الذي يحدث بين الفينول المتشكل وأيون الديازونيوم الذي لم يتفاعل بعد - في أثناء اصطناع الفينول فإن محلول الديازونيوم يضاف ببطء إلى حجم ضخم من حمض الكبريت الممدد والمغلي.

هذه هي الطريقة العامة المثلى لصنع صنف مهم من المركبات، أي الفينولات.

16.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ -H -H

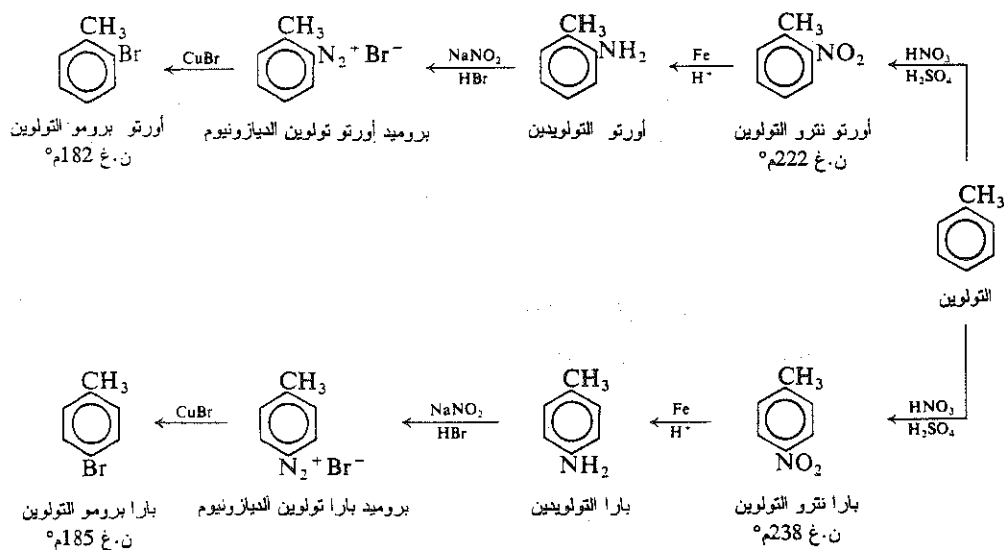
يمكن إجراء إزاحة زمرة الديازونيوم بـ -H بعدد من الكواشف المرجعة؛ ولعل أكثرها فائدة هو حمض تحت الفوسفوري، H_3PO_2 . يترك ملح الديازونيوم، ببساطة، ليتفاعل مع حمض تحت الفوسفوري؛ وينطلق النتروجين ويتأكسد حمض تحت الفوسفوري:



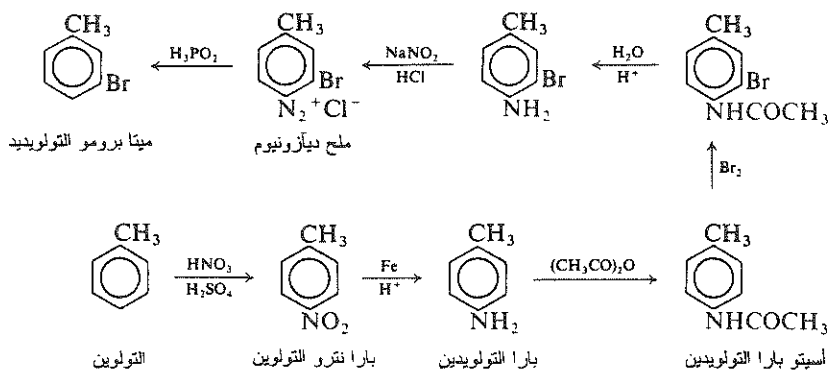
وثمة طريقة رائعة لإجراء هذه الإزاحة هي استخدام حمض تحت الفوسفوري كحمض مديتر. يحل الأمين في حمض تحت الفوسفوري ثم تضاف نترت الصوديوم؛ فيرجع ملح الديازونيوم بالسرعة التي يتشكل بها. يوفر تفاعل أملاح الديازونيوم هذا طريقة لإزالة زمرة $-NH_2$ أو $-NO_2$ من الحلقة العطرية. وقد تكون العملية مفيدة في الاصطناع، إلى حد كبير، كما هو مبين في بعض الأمثلة الواردة في الفقرة التالية.

17.23 الاصطناعات التي تستخدم أملاح الديازونيوم Syntheses using diazonium salts

دعونا ننظر إلى بعض الأمثلة عن إمكانية استخدام أملاح الديازونيوم في الاصطناع العضوي. لنبدأ بممكيات بروموالتولولين الثلاثة، ويمكننا أخذ مركبات أكثر بساطة. يتضمن أفضل اصطناع لها الديازنة، ولكن ليس للغرض نفسه في الحالات الثلاث. فأورتو وبارا بروموالتولولينات تحضر من أورتو وبارا نيتروالتولولينات المقابلة:



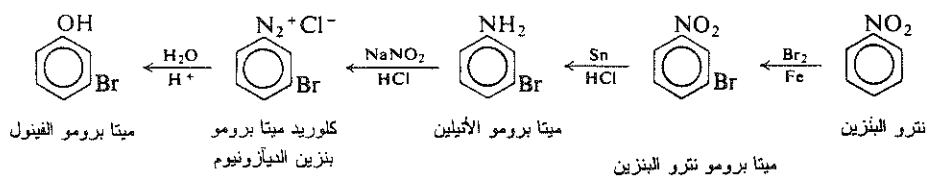
وميزة هذه الاصطناعات المتعددة الخطوات بالنسبة للبرومة المباشرة هي الحصول على منتج نقي، كما رأينا. فعزل نوعي الأورتو والبارا التولولين المستحصلة بالبرومة المباشرة ليس ملائماً. يكون اصطناع ميتا بروموالتولولين موضوعاً أكثر تعقيداً. والمشكلة هنا هي مشكلة تحضير مركب تكون فيه زمرة متوجهتان للأورتو والبارا متوضعتين في الموضع ميتا بالنسبة لبعضهما. ولا تعطي برومة التولولين أو متيلة بروموالبنزين المماكب الصحيح. يستحصل ميتا بروموالتولولين وفق السياق التالي من التفاعلات:



ومفتاح هذا الاصطناع هو إدخال زمرة تكون أقوى توجيهاً إلى الأورتو والبارا من CH_3 ، ويمكن إزالتها بسهولة بعد أن تقوم بعملها في توجيه البروم إلى الموضع الصحيح. وتعد زمرة $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ مثلاً على هذه الزمرة: فهي تدخل إلى الموضع بارا في التولوين عبر نترتة وإرجاع وأستلة؛ وهي تزال بيسر بواسطة حلمهة وديأزة وإرجاع.

مسألة 12.23 أوجز اصطناع المركبات التالية من البنزين أو التولوين: ميتا نيترو التولوين و ميتا يودو التولوين و 3،5-ثنائي برومو التولوين و 1،3،5-ثلاثي برومو البنزين وحموض التولويك الثلاثة ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) وأنواع المثيل فينول الثلاثة (أنواع الكريزول).

يستفاد في اصطناع ميتا برومو التولوين من حقيقة أن زمرة الديازونيوم تحضر من زمرة أقوى توجيهاً إلى الأورتو والبارا. ولكن في الأساس تحضر زمرة الديازونيوم من الزمرة NO_2 التي هي أقوى توجيهاً إلى الميتا. ويمكن الاستفادة من هذه الميزة أيضاً، كما في تحضير ميتا برومو الفينول:

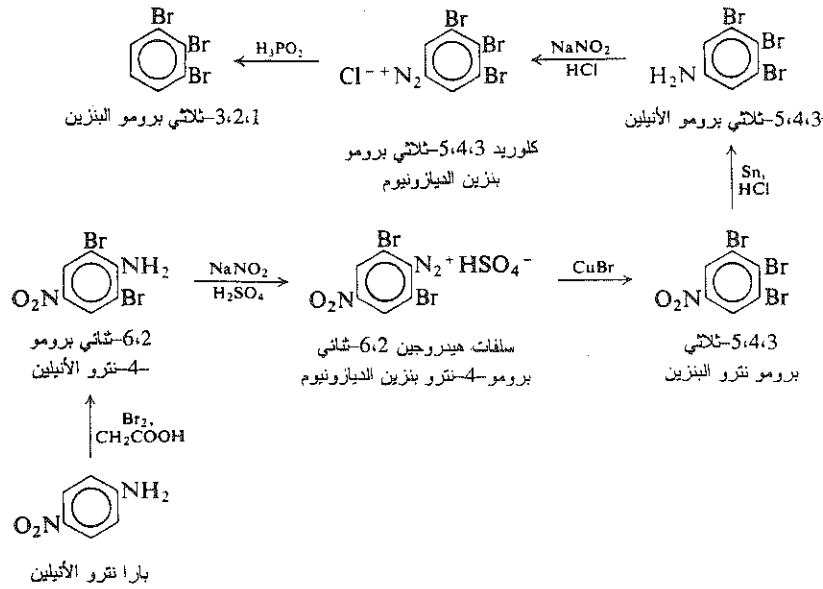


وهنا ثانية، تكون المسألة في تحضير مركب يحتوي على موجهين إلى الأورتو والبارا متوضعين في الميتا بالنسبة لبعضهما. فالبرومة عند مرحلة النترتة تعطي التوجيه ميتا الضروري.

مسألة 13.23 أوجز اصطناع المركبات التالية من البنزين أو التولوين: ميتا ثنائي برومو البنزين و ميتا برومو يودو البنزين.

دعونا نأخذ مثلاً أخيراً، تحضير 1،2،3-ثلاثي برومو البنزين.

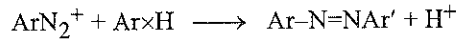
يستفاد في هذا الاصطناع من أن الزمرة NO_2 موجهة إلى الميتا وأن الزمرة NH_2 موجهة إلى الأورتو والبارا وأن كلاهما يمكن أن تحول إلى زمرة الديازونيوم. ويستبدل Br بإحدى زمرتي الديازونيوم بينما يستبدل H بالأخرى.



18.23 تزواج أملاح الديازونيوم. اصطناع مركبات الآزو.

Coupling of diazonium salts. Synthesis of azo compounds

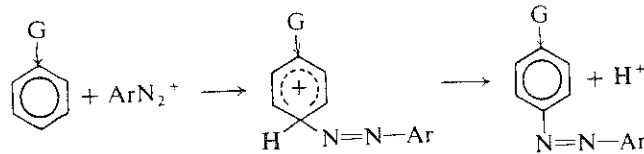
تتفاعل أملاح الديازونيوم، في شروط خاصة، مع مركبات عطرية محددة، وتعطي مركبات لها الصيغة العامة $Ar-N=N-Ar'$ تدعى مركبات الآزو. ويظل نتروجين زمرة الديازونيوم في هذا التفاعل في المنتج، على عكس تفاعلات الإزاحة التي درسناها حتى الآن والتي يفقد النتروجين منها.



مركب آزو

وينبغي، على وجه العموم، أن تحتوي الحلقة العطرية ($Ar'H$) الخاضعة لهجوم أيون الديازونيوم على زمرة قوية المنح للالكترونات مثل $-OH$ أو $-NR_2$ أو $-NHR$ أو $-NH_2$. ويحدث الاستبدال، عادة، في الموضع بارا بالنسبة للزمرة المنشطة. ويجري تزواج نموذجي مع الفينولات في محلول قلوي لطيف ومع الأمينات في محلول حمضي لطيف.

ويشير التنشيط بواسطة الزمر المانحة للالكترونات وكذلك شواهد الدراسات الحركية إلى أن التزواج يكون استبدالاً عطرياً كتروفيلياً ويكون أيون الديازونيوم هو الكاشف المهاجم فيه:



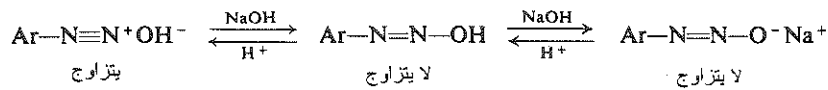
ومن الرائع أن تكون المركبات العطرية التي تخضع للتزواج هي أيضاً المركبات نفسها التي تخضع للنتزة. فأيون النتروزونيوم NO^+ ، مثل أيون الديازونيوم ArN_2^+ ، يكون على نحو جلي، ضعيف الالكتروفيلية جداً ولا يستطيع مهاجمة سوى الحلقات الفعالة جداً.

مسألة 14.23 يتزاوج كلوريد بنزين ديازونيوم مع الفينول، ولكنه لا يتزاوج مع الأنيسول الأقل تفاعلية. ولكن كلوريد 4،2-ثنائي نيتروبنزين الديازونيوم يتزاوج مع الأنيسول؛ كما يتزاوج كلوريد 2،4،6-ثلاثي نيتروبنزين الديازونيوم حتى مع هيدروكربون الميسيتيلين (1،3،5-ثلاثي ميثيل البنزين). (أ) كيف تعلق هذه الاختلافات في السلوك؟ (ب) هل تتوقع أن يكون بارا كلوريد تولوين ديازونيوم أكثر أم أقل تفاعلية ككاشف تزواج من كلوريد بنزين الديازونيوم؟

نحن نجد في المختبر أن التزاوج يتضمن أكثر من مجرد مزج ملح الديازونيوم والفينول أو الأمين بعضهما مع بعض. فالفاعل مع الماء وإعطاء الفينول هو تفاعل منافس لأي تفاعل آخر من تفاعلات أملاح الديازونيوم. فإذا كانت عملية التزاوج بطيئة بسبب شروط غير ملائمة، فإن تشكل الفينول قد يصبح هو التفاعل الرئيس. كما أن الفينول المتشكل من ملح الديازونيوم يستطيع هو نفسه أن يخضع للتزاوج؛ وحتى الكميات الصغيرة نسبياً من منتج التزاوج غير المطلوب تستطيع أن تلوث المادة المطلوبة - التي هي عادة صباغ ينبغي أن يكون لونه نقياً بقدر المستطاع - إلى حد جعل المنتج عديم القيمة، ولذلك ينبغي اختبار الشروط التي تجعل التزاوج سريعاً بالقدر الممكن.

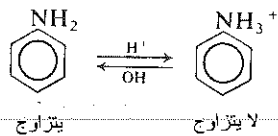
والأمر الأكثر أهمية هو ضبط وسط التزاوج إلى الدرجة الصحيحة من الحموضة أو القلوية، ويتحقق ذلك بإضافة كمية مناسبة من هيدروكسيد أو ملح مثل أسيتات الصوديوم أو كربونات الصوديوم. ويعد أمراً جيداً دراسة هذا الموضوع بشيء من التفصيل، إذ أنه يوضح كثيراً مسألة التصادف، في ممارسة الكيمياء العضوية.

يكون الكاشف الالكتروفيلي هو أيون الديازونيوم $Ar-N_2^+$ ، وبوجود أيون الهيدروكسيد يكون أيون الديازونيوم موجوداً في توازن مع المركب غير المتأين $Ar-N=N-OH$ والأملاح $(Ar-N=N-O^-Na^+)$ المشتقة منه:



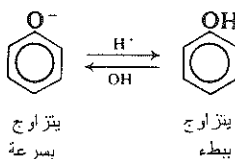
ومن أجل هدفنا نحتاج أن نعرف أن الهيدروكسيد يميل إلى تحويل أيون الديازونيوم، الذي يتزاوج، إلى مركبات لا تتزاوج. وكما هي الحال بالنسبة للكاشف الالكتروفيلي، الذي عولج سابقاً، سيكون التزاوج تفضيلاً عند تركيز منخفض من أيون الهيدروكسيد أي بوساطة حموضة عالية.

ولكن ما هو تأثير الحموضة العالية في الأمين أو الفينول الذي سيتفاعل معه ملح الديازونيوم؟ يحول الحمض الأمين إلى أيونه، الذي يكون بسبب الشحنة الموجبة، غير تفاعلي أو نسبياً تجاه الاستبدال الالكتروفيلي العطري: غير تفاعلي كثيراً كي يهاجم من أيون الديازونيوم الالكتروفيلي الضعيف. وكلما ارتفعت الحموضة، ارتفعت نسبة الأمين الموجود على شكل أيونه وانخفضت سرعة التزاوج.



وثمة وضع مماثل في الفينول. فالفينول حمضي إلى حد يمكن إدراكه؛ وهو يكون في المحاليل المائية في توازن

مع أيون الفينو كسيد:



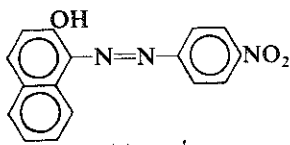
وتجعل الشحنة السالبة الكاملة النمو الأوكسجين O^- أقوى كثيراً في المنح الإلكتروني من $-OH$ ؛ ولذلك يكون أيون الفينوكسيد أكثر تفاعلية من الفينول غير المتأين تجاه الاستبدال العطري الالكتروفيلي. وكلما ارتفعت حموضة الوسط ارتفعت نسبة الفينول غير المتأين وانخفضت سرعة التزاوج. وطالما كان الأمر منحصراً في الفينول أو الأمين فإن التزاوج يكون تفضيلاً عند حموضة منخفضة.

والشروط التي تجعل التزاوج يحدث بسرعة أكبر هي نتيجة لحل وسط. فالمحلول ينبغي ألا يكون كثير القلوية بحيث يكون تركيز أيون الديازونيوم منخفضاً جداً؛ وكذلك لا ينبغي أن يكون كثير الحموضة بحيث يكون تركيز الأمين الحر أو الفينوكسيد أو أيون الفينوكسيد منخفضاً جداً. وتكون النتيجة أن يصبح تزاوج الأمين هو الأسرع في محاليل حمضية لطيفة وأن يصبح تزاوج الفينول هو الأسرع في محاليل قلوية لطيفة.

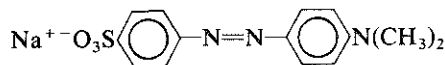
مسألة 15.23 اقترح سبباً لاستخدام زيادة من الحمض المعدني في عملية الديأزة.

مسألة 16.23 (أ) يكون تزاوج أملاح الديازونيوم مع الأمينات العطرية الأولية أو الثانوية (ولكن ليس مع الأمينات العطرية الثالثية) معقداً بسبب تفاعل جانبي يعطي مماكباً من مركب آزو. اقترح اعتماداً على محاكاة عقلية لتفاعل الأمين العطري الثانوي مع حمض النتروزو (الفقرة 11.23) بنية هذا المنتج الثانوي.
(ب) يولد هذا المنتج الثانوي من جديد عند معالجته بحمض معدني، المتفاعلات التي تتحد مجدداً وتشكل مركب الأزو. ما هو، برأيك، فعل الحمض في إعادة التوليد هذه؟ (انظر الفقرة 26.8).

إن مركبات الأزو هي المركبات الأولى التي صادفناها والتي تعد صنفاً من المركبات قوية التلوين. وهي يمكن أن تكون ذات ألوان قوية صفراء أو برتقالية أو حمراء أو زرقاء أو حتى خضراء، حسب البنية الدقيقة للجزيء.



أحمر بارا
صباغ أحمر



برتقالي المتيل
كاشف حمض - أساس: أحمر في الحمض وأصفر في الأساس

وبسبب ألوانها تكون مركبات الأزو ذات أهمية فائقة كأصبغة؛ فنصف الأصبغة المستخدمة في الصناعة اليوم هي أصبغة أزو. وبعض الكواشف حمض - أساس التي نعرفها جيداً هي مركبات أزو.

مسألة 17.23 يتشطر أحد مركبات الأزو عند رابطة أزو بفعل كلوريد القصديري $SnCl_2$ ويشكل أمينين.

(أ) ما هي بنية مركب الأزو الذي ينشطر إلى 3-برومو-4-أمينو-تولوين و 2-متيل-4-أمينو-فينول؟
(ب) أوجز اصطناع مركب الأزو هذا بادئاً بالبنزين والتولوين.

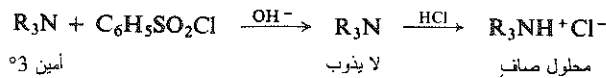
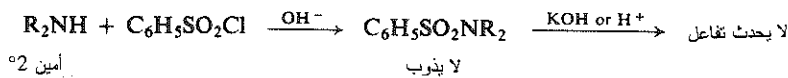
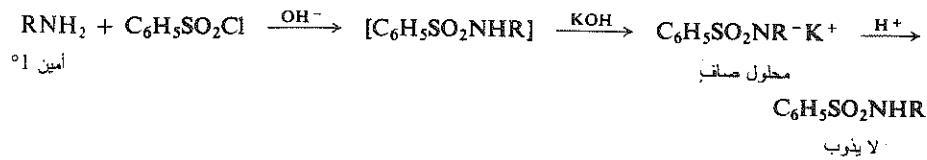
19.23 تحليل الأمينات. اختبار هينزبرغ Hinsberg test. Analysis of amines.

تتميز الأمينات، بشكل رئيس، بوساطة أساسيتها. فالمركب غير الذواب في الماء والذي يذوب في حمض الهيدروكلوريك الممدد - أو المركب الذواب في الماء (وليس ملحاً، الفقرة 21.19) والذي يغير محلوله المائي عماد الشمس إلى الأزرق - ينبغي، بشكل أكيد تقريباً، أن يكون أميناً (الفقرتان 5.22 و 2.23). ويبين التحليل العنصري وجود النتروجين فيه.

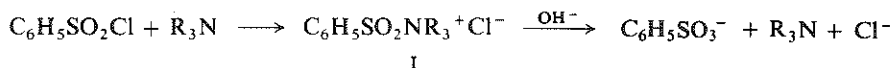
يعد اختبار هينزبرغ Hinsberg الأفضل لمعرفة هل الأمين أولي أم ثانوي أم ثالثي. يخض الأمين مع كلوريد بنزين السلفونيل، بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم المائي (الفقرة 7.23). فالأمينات الأولية والثانوية تشكل سلفون أميدات مستبدلة؛ أما الأمينات الثالثية فلا تفعل ذلك، إذا أُجري الاختبار على نحو موافق.

يمتلك السلفون أميد الأحادي الاستبدال المتشكل من الأمين الأولي هيدروجيناً حمضياً مرتبطاً إلى النتروجين. ويحول التفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم هذا الأميد إلى ملح ذواب أو على الأقل ذواب جزئياً، إذا احتوى الأمين على أكثر قليلاً من ثماني ذرات من الكربون، ويتولد الأميد غير الذواب مجدداً عند تحميص هذا المحلول. ولا يمتلك السلفون أميد الثنائي الاستبدال المتشكل من الأمين الثانوي هيدروجيناً حمضياً ويظل غير ذواب في مزيج التفاعل القلوي.

والسؤال ذو الأهمية الكلية الآن: ماذا نلاحظ فعلياً عندما نعالج أميناً بكلوريد بنزين السلفونيل وزيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم؟ يعطي الأمين الأولي محلولاً شفافاً، تنفصل منه، عند تحميصه، مادة غير ذوابة. أما الأمين الثانوي فإنه يعطي مركباً غير ذواب لا يتأثر بالحمض. ويعطي الأمين الثالثي مركباً غير ذواب (الأمين المتفاعل نفسه) ينحل عند تحميص المزيج.



ينبغي إجراء اختبار هينزبرغ، مثل جميع التجارب الأخرى، بحذر وتفسيره من البداية حتى النهاية. فمن بين الأشياء الأخرى ثمة تفاعلات جانبية مضللة يمكن أن تحدث إذا كانت نسب الكواشف غير صحيحة أو درجة الحرارة عالية جداً أو زمن التفاعل طويلاً جداً. فالأمينات الثالثية تفاعل تفاعلاً واضحاً في آخر المطاف، فهي نوكلوفيلية كالأمينات الأخرى؛ لكن المنتج الأولي (I) لا يملك بروتوناً حمضياً كي يخسره، ويتحلّمه، عادة، ليولد الأمين مجدداً.



إن سلوك الأمينات تجاه حمض النتروزو (الفقرة 11.23) له بعض الاستخدام في تحديد صنف الأمين. فسلوك الأمينات العطرية الأولية، خصوصاً، يكون متميزاً تماماً: فمعالجتها بحمض النتروزو يحولها إلى أملاح الديازونيوم، التي تعطي مركبات أزو شديدة التلوين عند معالجتها ب- β -النفثول (وهو فينول، انظر الفقرة 18.23). من بين المشتقات الكثيرة المفيدة في تحديد الأمينات تكون الأميدات (على سبيل المثال، الأسيت أميدات والبنزأميدات أو السلفون أميدات) مفيدة في الأمينات الأولية والثانوية: وتكون أملاح الأمونيوم الربعية (على سبيل المثال تلك المحضرة من كلوريد البنزويل أو يوديد المتيل) مفيدة في الأمينات الثالثية.

مسألة 18.23 يمكن عزل المنتج $C_6H_5SO_2N(CH_3)_3^+Cl^-$ فعلياً، في وسط غير مائي، من تفاعل كلوريد بنزين السلفونيل مع مكافئ واحد من ثلاثي متيل الأمين. وعندما يستخدم مكافئان من الأمين فإنه يتشكل، وببطء، $C_6H_5SO_2N(CH_3)_2$ و $(CH_3)_4N^+Cl^-$. (أ) أورد كل الخطوات في آلية مستحبة للتفاعل الأخير. ما نوع التفاعل الأساسي المحتمل وجوده؟ (ب) عند إجراء اختبار هينزبرغ، يسخن مزيج التفاعل أو يحرك مدة من الزمن حيث يعطي العديد من الأمينات الثالثية رواسب. ما هي هذه الرواسب؟ ما هو الاستنتاج الخاطئ بشأن أمين غير معروف ترغب في استبعاده؟

مسألة 19.23 تذوب سلفون أميدات الأمينات الأولية الكبيرة ذوباناً جزئياً في KOH المائي. (أ) ما هو الاستنتاج الخاطئ الذي يمكن أن تستبعده، في اختبار هينزبرغ، بشأن مثل هذا الأمين؟ (ب) كيف تعدل العملية لتجنب هذا الخطأ؟

20.23 تحليل الأميدات المستبدلة Analysis of substituted amides

تتميز الأميدات المستبدلة للحموض الكربوكسيلية، بوجود النتروجين وعدم الذوبان في الحموض والأسس الممددة، والحلمهة إلى حمض كربوكسيلي وأمين. وتحدد هويتها، عادة، عن طريق تحديد هوية منتجات حلمتها (الفقرتان 21.19 و 19.23).

21.23 التحليل الطيفي للأمينات والأميدات المستبدلة

Spectroscopic analysis of amines and substituted amides

تحت الأحمر infrared يعتمد عدد ومواضع عصابات الامتصاص على الصنف الذي ينتمي إليه الأمين (انظر الشكل 4.23).

ويري الأميد، المستبدل أو غير المستبدل، العصابة $C=O$ في المنطقة 1640 - 1690 سم⁻¹. يضاف إلى ذلك أنه إذا كان يحتوي على زمرة N-H حرة فإنه يري امتطاط N-H عند 3050 - 3550 سم⁻¹ وحنى NH- عند 1600 - 1640 سم⁻¹ (RCONH₂) أو 1530 - 1570 سم⁻¹ (RCONHR').

امتطاط N-H 3500 - 3200 سم⁻¹

أمين °3	أمين °2	أمين °1
لا يعطي عصابة	عصابة واحدة	عصابتان في أغلب الأحيان

حني N-H

أمين 1° عصابات قوية 650 - 900 سم⁻¹ (عريضة) و 1560 - 1650 سم⁻¹

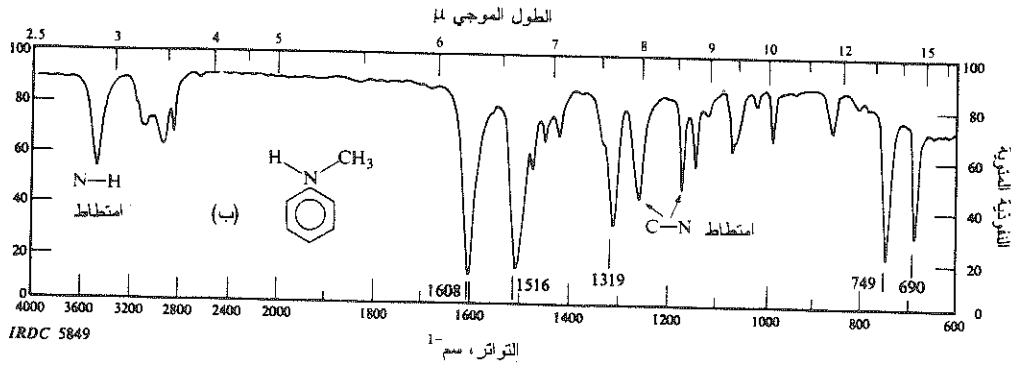
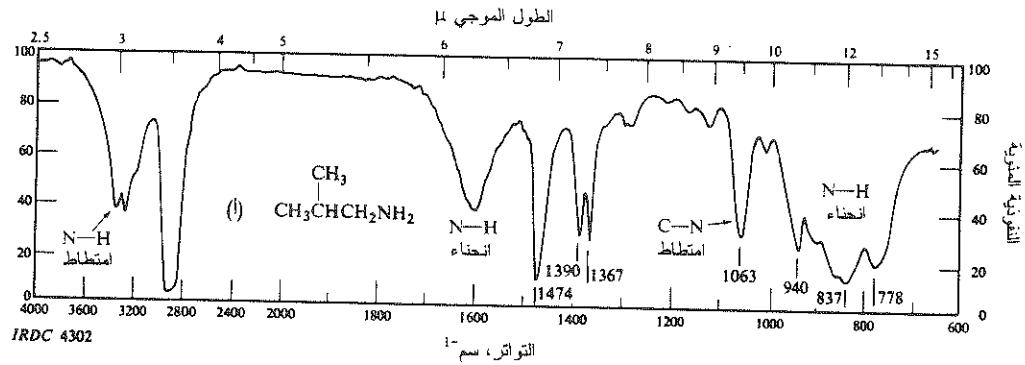
امتطاط C-N

الأيفاتية 1030 - 1230 سم⁻¹ (ضعيفة) العطرية 1180 - 1360 سم⁻¹ (قوية)

عصاباتان

(3°: ثنائية عادة)

الطيف النووي المغناطيسي NMR يقع امتصاص بروتونات الأمينات N-H في المجال δ 1 - 5، حيث يكشف في أغلب الأحيان، بحساب البروتونات فقط. أما امتصاص بروتونات الأميدات -CO-NH- (الفقرة 25.20) فإنه يظهر على شكل سنام منخفض عريض بعيداً عن الحقل المنخفض (δ 5 - 8).
الطين النووي المغناطيسي الكربوني CMR ينزع تروجين الأمينات الحجب عن الكربون ويزيح الامتصاص نحو الحقل المنخفض.



الشكل 4.23 . طيفاً تحت الأحمر لـ (أ) إيزو بوتيل الأمين، و(ب) N-مethyl الأنتيلين.

مسائل

1. اكتب المعادلات الكاملة وأسماء جميع المنتجات العضوية لتفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) نظامي بوتيل الأمين مع:
- | | |
|---|---|
| (أ) HCl الممدد | (ي) بروميد البنزويل |
| (ب) H ₂ SO ₄ الممدد | (ك) برومو البنزين |
| (ج) حمض الأسيتيك | (ل) فائض من يود المتيل، ثم Ag ₂ O |
| (د) NaOH الممدد | (م) المنتج (1) + حرارة قوية |
| (هـ) أنهيدريد الأسيتيك | (ن) Ni + H ₂ + CH ₃ COCH ₃ |
| (و) كلوريد إيزوبوتيريل | (س) (HCl + NaNO ₂)HONO |
| (ز) كلوريد بارا نترو البنزويل + البيريدين | (ع) أنهيدريد الفنتاليك |
| (ح) كلوريد بنزين السلفونيل + KOH (مائي) | (ف) كلورو أسيتات الصوديوم |
| (ط) بروميد الإيتيل | (ص) 6،4،2-ثلاثي نترو كلورو البنزين |
2. رتب مركبات كل مجموعة حسب أساسيتها، من غير الرجوع إلى الجداول:
- | |
|---|
| (أ) الأمونيا، إيتيل الأمين، سداسي هكسيل الأمين |
| (ب) إيتيل الأمين، 2-أمينو الإيتانول، 3-أمينو-1-البروبانول |
| (ج) الأنيلين، بارا ميتوكسي الأنيلين، بارا نترو الأنيلين |
| (د) بنزويل الأمين، ميتا كلورو بنزويل الأمين، ميتا إيتيل بنزويل الأمين |
| (هـ) بارا كلورو-N-متيل الأنيلين، 4،2-ثنائي كلورو-N-متيل الأنيلين، 6،4،2-ثلاثي كلورو-N-متيل الأنيلين |
3. ما الذي أقوى أساسية محلول مائي لثلاثي متيل الأمين أم محلول مائي لهيدروكسيد رباعي متيل الأمونيوم؟ ولماذا؟ (إرشاد: ما هو الأساس الرئيس في كل محلول؟).
4. قارن بين سلوك الأمينات الثلاثة، الأنيلين و N-متيل الأنيلين و N،N-ثنائي متيل الأنيلين تجاه كل من الكواشف التالية:
- | | |
|---|---------------------------------|
| (أ) HCl الممدد | (هـ) أنهيدريد الأسيتيك |
| (ب) HCl + NaNO ₂ (مائي) | (و) كلوريد البنزويل + البيريدين |
| (ج) يوديد المتيل | (ز) ماء البروم |
| (د) كلوريد بنزين السلفونيل + KOH (مائي) | |
5. كرر المسألة 4 من أجل إيتيل الأمين وثنائي إيتيل الأمين وثنائي إيتيل الأمين.
6. أعط بني وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من فعل (إذا كان ثمة فعل) نترت الصوديوم وحمض هيدروكلوريك على:
- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| (أ) بارا التولويدين | (ج) نظامي بروبيال الأمين |
| (ب) N،N-ثنائي إيتيل الأنيلين | (د) حمض السلفانيليك |

(هـ) N-متيل الأنيلين (ز) 4،4-ثنائي أمينو ثنائي الفينيل
(و) 2-أمينو-3-متيل البوتان (ح) بنزيل الأمين

7. اكتب معادلات تفاعل سلفات بارا نترو بنزين الديازونيوم مع:

(أ) ميتا ثنائي أمينو البنزين (د) بارا الكريزول
(ب) H_2SO_4 الممدد و الساخن (هـ) KI
(ج) $HBr + Cu$ (و) $CuCl$ (ز) $CuCN$
(ح) HBF_4 ثم حرارة
(ط) H_3PO_2

8. اذكر الكواشف وأي شروط خاصة ضرورية لتحويل كلوريد بارا تولوين الديازونيوم إلى:

(أ) التولوين (و) بارا فلورو التولوين
(ب) بارا الكريزول و $p-CH_3C_6H_4OH$ (ز) بارا التولونتريل و $p-CH_3C_6H_4CN$
(ج) بارا كلورو التولوين (ح) 4-متيل-4-(N,N-ثنائي متيل أمينو) آزو البنزين
(د) بارا برومو التولوين (ط) 4،2-ثنائي هيدروكسي-4-متيل آزو البنزين
(هـ) بارا يودو التولوين

9. اكتب معادلات متوازنة وسمّ جميع المنتجات العضوية للتفاعلات التالية:

(أ) كلوريد نظامي البوتيريل + متيل الأمين
(ب) أنهيدريد الأسيتيك + N-متيل الأنيلين
(ج) هيدروكسيد رباعي- نظامي بروبيلا الأمونيوم + حرارة
(د) كلوريد إيزوالفاليريل + ثنائي إيتيل الأمين
(هـ) هيدروكسيد رباعي متيل أمونيوم + حرارة
(و) ثلاثي متيل الأمين + حمض الأسيتيك
(ز) N,N-ثنائي متيل الأسيت أميد + HCl الممدد وفي الغليان
(ح) بنزأنيليد + NaOH المائي وفي الغليان.
(ط) فورمات المتيل + أنيلين
(ي) زيادة من متيل الأمين + الفوسجين ($COCl_2$)
(ك) $H_2SO_4 + NaNO_2 + m-O_2NC_6H_4NHCH_3$
(ل) الأنيلين + زيادة من Br_2 (مائي)
(م) ميتا التولويدين + زيادة من Br_2 (مائي)
(ن) بارا التولويدين + زيادة من Br_2 (مائي)
(س) بارا التولويدين + $HCl + NaNO_2$
(ع) $H_2SO_4 + HNO_3 + C_6H_5NHCOCH_3$
(ف) $H_2SO_4 + HNO_3 + p-CH_3C_6H_4NHCOCH_3$
(ص) CH_3I + زيادة كبيرة من $p-C_2H_5C_6H_4NH_2$
(ق) البنز أنيليد + $Fe + Br_2$

10. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين أو التولوين أو الأغوال التي تمتلك أربع ذرات من الكربون أو أكثر قليلاً مستخدماً أي كواشف لاعضوية ضرورية:

(أ)	4-أمينو-2-برومو التولوين	(ح)	بارا أمينو بنزويل الأمين
(ب)	4-أمينو-3-برومو التولوين	(ط)	N-نتروزو-N-إيزو بروبييل الأنيلين
(جـ)	بارا أمينو بنزين سلفون الأنيليد	(ي)	N-إيتيل-N-متيل نظامي فالير الأمين
	(p -H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₂ NHC ₆ H ₅)	(ك)	نظامي هكسيل الأمين
(د)	بارا أمينو الأسيت أنيليد	(ل)	1-أمينو-1-فينيل البوتان
(هـ)	بارا نتروزو-N,N-ثنائي إيتيل أنيلين	(م)	أمينو الأسيت أميد
(و)	حمض 4-أمينو-3-نترو البنزويك	(ن)	حمض الهيپوريك (C ₆ H ₅ CONHCH ₂ COOH)
(ز)	6,2-ثنائي برومو-4-إيزو بروبييل الأنيلين		

11. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن من البنزين أو التولوين وأي كواشف لاعضوية ضرورية لكل مما يلي:

- (أ) المماكبات الستة لثنائي برموتولوينات ، CH₃C₆H₃Br₂. (ملاحظة: قد يكون أحدها أصعب صنغاً من الآخرين).
 (ب) المماكبات الثلاثة لحموض كلورو البنزويك، كل واحد منها مستقلاً عن الآخرين.
 (جـ) المماكبات الثلاثة لبرومو فلورو البنزينات.

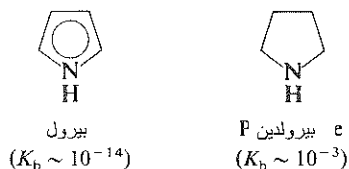
ارجع إلى التوجيهات الموجودة، وافترض أن مزيج مماكبات مركبات النترو يمكن فصله بالتقطير (انظر الفقرة 7.15).

12. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين والتولوين وأي كواشف أليفاتية ولاعضوية ضرورية:

(أ)	بارا فلورو التولوين	(ط)	3-برومو-4-يودو التولوين
(ب)	ميثا فلورو التولوين	(ي)	2-أمينو-4-ميتيل الفينول
(جـ)	حمض بارا يودو البنزويك	(ك)	6,2-ثنائي برومو يودو البنزين
(د)	ميثا برومو الأنيلين	(ل)	4-يودو-3-نتروتولوين
(هـ)	حمض 3-برومو-4-ميتيل البنزويك	(م)	حمض بارا هيدروكسي فينيل الأسيتيك
(و)	حمض 2-برومو-4-ميتيل البنزويك	(ن)	2-برومو-4-كلورو التولوين
(ز)	ميثا إيتيل الفينول	(س)	6,2-ثنائي برومو التولوين
(ح)	5,3-ثنائي برومو الأنيلين	(ع)	5,3-ثنائي برومو نترو البنزين

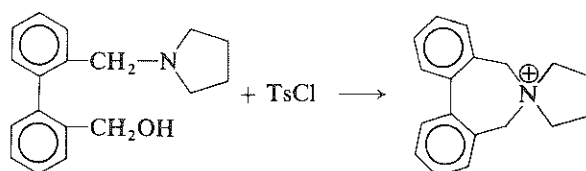
13. عندما يمزج حمض الأديبيك (حمض الهكسان ديويك) وسداسي ميثيلين ثنائي الأمين (6,1-ثنائي أمينو الهكسان) يتشكل ملح. يتحول هذا الملح عند تسخينه إلى النايلون-6,6 الذي هو مركب ذو وزن جزيئي عالٍ وله الصيغة (C₁₂H₂₂O₂N₂). (أ) اكتب الصيغة البنوية للنايلون-6,6. ما صنف المركبات التي ينتمي إليها؟ (ب) اكتب المعادلة الكيميائية المعبرة عما يحدث عندما تصنع نقطة من حمض الهيدروكلوريك ثقباً في جوارب النايلون-6,6.

14. (أ) لقد عللت عطرية المركب الحلقي اللامتجانس، البيرول، في المسألة 10 (من مسائل نهاية الفصل 14). هل تستطيع، في ضوء إجابتك، اقتراح سبب لماذا يكون البيرول أساساً ضعيفاً جداً ($K_b \approx 2.5 \times 10^{-14}$) مقارنة مع الأمينات الأليفاتية (قيم K_b نحو 10^{-3} إلى 10^{-4}) أو حتى الأنيلين ($K_b \approx 10^{-10}$)؟



(ب) تحول الهدرجة الحفزية البيرول إلى المركب المشبع الموافق، البيروليدين، الذي يمتلك $K_b \approx 10^{-3}$. كيف تعلق هذه الزيادة الضخمة في الأساسية التي تحدثها الهدرجة؟

15. علل التفاعل التالي، موضحاً الدور الذي يقوم به كلوريد التوزيل.



16. إذا كان أيون هاليد موجوداً أثناء حلمهة أيون بنزين الديازونيوم أو بارا-نترو بنزين الديازونيوم، فإنه لا يحصل على الفينول فقط، بل يحصل أيضاً على هاليد الأريل. وكلما كان تركيز أيون الهاليد أعلى كانت نسبة هاليد الأريل المستحصل أكبر. ولا يكون لوجود أيون الهاليد تأثير في سرعة تفكك أيون بنزين الديازونيوم، لكنه يسرع تفكك أيون بارا-نترو بنزين الديازونيوم. (أ) اقترح آلية أو آليات لتعليل هذه الحقائق. (ب) ما هو العامل المسؤول عن التفاعلية العالية غير العادية لأيونات الديازونيوم في هذا التفاعل، وفي معظم تفاعلاتها فعلاً؟ (إرشاد: انظر الفقرة 8.5).

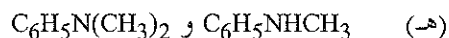
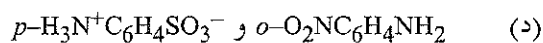
17. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (غير التفاعلات الملونة مع المشعرات) تفيده في التمييز بين:

- | | |
|--|---|
| (أ) N-متيل الأنيلين و أورتو التولويدين | (ز) $(C_2H_5)_4NOH$ و $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ |
| (ب) الأنيلين وحلقي هكسيل الأمين | (ح) الأنيلين والأسيت أنيليد |
| (ج) $(n-C_4H_9)_2NH$ و $n-C_4H_9NH_2$ | (ط) $p-H_3NC_6H_4SO_3^-$ و $(C_6H_5NH_3)_2SO_4$ |
| (د) $(n-C_4H_9)_3N$ و $(n-C_4H_9)_2NH$ | (ي) $CH_3CH_2NH_3Cl$ و $ClCH_2CH_2NH_2$ |
| (هـ) $(CH_3)_4NCl$ و $(CH_3)_3NHCl$ | (ك) 6،4،2-ثلاثي نترو الأنيلين والأنيلين |
| (و) $o-ClC_6H_4NH_2$ و $C_6H_5NH_3Cl$ | (ل) $C_6H_5NH_3HSO_4$ و $C_6H_5NHSO_2C_6H_5$ |

اذكر بالضبط ماذا تفعل وماذا ترى.

18. اشرح الطرائق الكيميائية البسيطة لفصل المراتج التالية، مسترجعاً كل مكون بشكله النقي الأصلي:

- | | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| (أ) ثلاثي إيثيل الأمين | (ب) الإنيولين والأنيسول |
| (ج) الستيراميد وأوكتاديسيل الأمين | |



(و) حمض نظامي الكابرونيك وثلاثي نظامي بروبييل الأمين وحلقي الهكسان

(ز) أورثو نثرو التولوين وأورثو التولويدين

(ح) بارا إيتيل الأنيلين وبروبيون الأنيليد

اذكر بالضبط ماذا تفعل وماذا ترى.

19. تغلي المركبات في كل من المجموعات التالية (أو تنصهر) ضمن مجال قليل من درجات الحرارة. اشرح

اختبارات كيميائية بسيطة تفيد في التمييز بين أفراد كل مجموعة:

(أ) الأنيلين وبنزيل الأمين و N,N-ثنائي متيل بنزيل الأمين

(ب) أورثو كلورو الأسيت أنيليد و 2,4-ثنائي أمينو كلورو البنزين

(ج) N-إيتيل البنزيل أمين و N-إيتيل-N-متيل الأنيلين و β-فينيل الإيتيل أمين وأورثو التولويدين

(د) الأسيت أنيليد وإيتيل الأوكسامات (C₂H₅OOCCONH₂)

(هـ) بنزو النتريل و N,N-ثنائي متيل الأنيلين و الفورم أميد

(و) N,N-ثنائي متيل-ميتا-تولويدين و نثرو البنزين وميتا التولونتريل

(ز) N-(ثانوي-بوتيل) بنزين السلفون أميد

أورثو نثرو الأنيلين

بارا كلورو الأنيلين

كلوريد بارا نثرو البنزيل

N,N-ثنائي بنزيل الأنيلين

كلوريد بارا تولوين السلفونيل

2,4-ثنائي نثرو الأنيلين

N-إيتيل-N-(بارا توليل)-بارا-تولوين السلفون أميد

اذكر بالضبط ماذا تفعل وماذا ترى.

20. يكون أوكسيم البنزوفينون، C₁₃H₁₁ON، ن. ا 141°س، مثل الأوكسيمات الأخرى ذواباً في NaOH المائي ويعطي

لونهاً مع كلوريد الحديد. وعندما يستخن مع الحموض فإنه يتحول إلى صلب A، C₁₃H₁₁ON، ن. ا 163°س، لا يكون

ذواباً في NaOH المائي ولا في HCl المائي.

بعد التسخين المطول لـ A مع NaOH المائي ينفصل سائل B يجمع بالجرف بالبخار. ويسبب تحميض الباقي المائي

ترسيب جسم صلب أبيض C، ن. ا 120 - 121°س.

يكون المركب B، ن. غ 184°س ذواباً في HCl الممدد. وعندما يثلج هذا المحلول الحمضي ثم يعالج على التوالي

بـ NaNO₂ و β-النفثول يتشكل جسم صلب أحمر. يتفاعل B مع أنهيدريد الأسيتيك ويعطي مركباً ينصهر عند

112.5 - 114°س.

(أ) ما هي بنية A؟ (ب) يوضح تحول أوكسيم البنزوفينون إلى A تفاعلاً مرتبطاً باسم بكمان Beckmann. إلى أي

صنف عام من التفاعلات ينبغي أن ينتمي هذا التحول؟ (ج) اقترح سلاسل مرغوبة من الخطوات، أي واحدة منها

كثيرة الشبوع في هذا التحول؟ (إرشاد: انظر الفقرتين 10.12 و 13.6). (د) ثمة مركبات أخرى، غير الحموض مثل

حمض الكبريت، تحفز هذا التفاعل. كيف يمكن أن يؤدي PCl₅ هذا العمل؟ وكذلك كلوريد التوزيل؟ (هـ) ما هو

المنتج أو المنتجات الموافقة لـ A التي تتوقعها من تحول مماثل لأوكسيم الأستيتون؛ ولأوكسيم الأستيتوفينون؛ ولأوكسيم بارا نثرو البنزوفينون؛ ولكيتوكسيم مثيل نظامي البروبيل؟ كيف يحري تحديد هوية كل منتج من المنتجات في (هـ)؟ (و) يصنع الكابروالالكتام (المسألة 12، من مسائل نهاية الفصل 31) بالتفاعل السالف الذكر. بأي كيتون ينبغي أن تبدأ العملية؟

21. الكولين هو مكون من مكونات الفوسفوليبيدات (استرات فوسفاتية شبيهة بالدهون ولها أهمية بيولوجية عظيمة، الفقرة 9.33) ويمتلك الصيغة $C_5H_{15}O_2N$ ، وينحل بسهولة في الماء ويعطي محلولاً أساسياً قوياً. ويمكن تحضيره بتفاعل أوكسيد الإيتيلين مع ثلاثي ميثيل الأمين بوجود الماء. (أ) ما هي بنية الكولين المقبولة؟ (ب) ما هي البنية المقبولة لمشتقه الأسيثيلي، الأسيثيل كولين $C_7H_{17}O_3N$ ، ذي الأهمية في الوظيفة العصبية؟

22. النوفوكاين مخدر موضعي وهو مركب له الصيغة $C_{13}H_{20}O_2N_2$. وهو غير ذواب في الماء وفي NaOH الممدد، لكنه ذواب في HCl الممدد. وعند معالجته بـ $NaNO_2$ و HCl ومن ثم بـ β -النفثول فإنه يتشكل جسم صلب شديد التلون. عندما يغلي النوفوكاين مع NaOH المائي فإنه ينحل ببطء. يخض المحلول القلوي مع الإيتير وتفصل الطبقتان. يؤدي تحميض الطبقة المائية إلى ترسيب جسم صلب أبيض D؛ ويؤدي الاستمرار في إضافة الحمض إلى عودة انحلال D. وعند عزل D وجد أنه يمتلك نقطة انصهار تبلغ 185 - 186°س والصيغة $C_7H_7O_2N$.

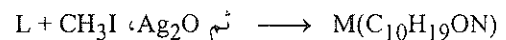
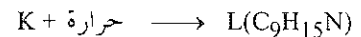
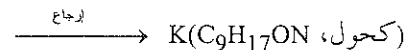
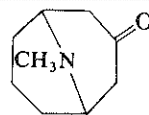
يترك تبخير طبقة الإيتير سائلاً E له الصيغة $C_6H_{15}ON$. يذوب E في الماء معطياً محلولاً يحول عباد الشمس إلى اللون الأزرق. تعطي معالجة E بأنهدريد الأستات الصيغة $C_8H_{17}O_2N$ التي تكون غير ذوابة في الماء وفي الأساس الممدد لكنها ذوابة في HCl الممدد. وقد وجد أن E متماثل مع المركب المتشكل من فعل ثنائي إيتيل الأمين في أوكسيد الإيتيلين.

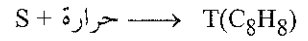
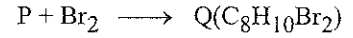
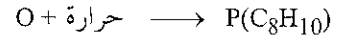
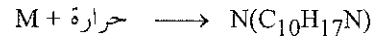
(أ) ما هي بنية النوفوكاين؟ (ب) أوجز جميع الخطوات في الاصطناع الكامل للنوفوكاين من التولوين والكواشف اللاعضوية والأليفاتية المتاحة بسهولة.

23. مركب صلب G له الصيغة $C_{15}H_{15}ON$ وقد كان غير ذواب في الماء أو في HCl أو NaOH الممدد. بعد تسخين G مطولاً مع NaOH المائي لوحظ سائل H طاف فوق سطح المزيج القلوي. لا يتجمد H عند تبريده إلى درجة حرارة الغرفة؛ لقد جرف بالبخار وفصل. أدى تحميض المزيج القلوي بحمض الهيدروكلوريك إلى ترسيب جسم صلب أبيض I. وقد كان المركب H ذواباً في HCl الممدد وتفاعل مع كلوريد بنزين السلفونيل وزيادة من KOH وأعطى جسماً صلباً J، غير ذواب في الأساس.

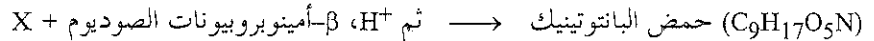
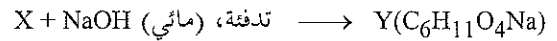
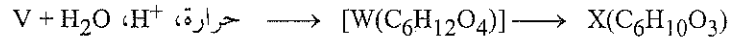
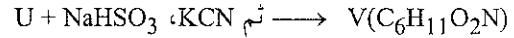
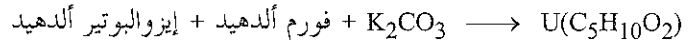
المركب I، ن. 180°س، كان ذواباً في $NaHCO_3$ المائي ولا يحتوي على النتروجين. ما هي المركبات G و H و I و J؟

24. أعط بني المركبات من K وحتى T:





25. يتشكل حمض البانتوتينيك Pantothenic acid، $C_9H_{17}O_5N$ ، في تمييم الإنزيم A (الفقرة 10.33) الأساسي لاستقلاب الكربوهيدرات والدهون. وهو يتفاعل مع NaOH الممدد ليعطي $C_9H_{16}O_5NNa$ ، ويتفاعل مع الكحول الإيثيلي ليعطي $C_{11}H_{21}O_5N$ ، ويتفاعل مع NaOH الساخن ليعطي مركباً Y (انظر لاحقاً) وحمض β -البروبيونيك. وتروجينه ليس أساسياً. وقد اصطنع البانتوتينيك كما يلي:



ما هي بنية حمض البانتوتينيك؟

26. مركب مجهول Z، احتوى على الكلور والتروجين. يذوب بسهولة في الماء ويعطي محلولاً يحول عباد الشمس إلى الأحمر. وتعطي معايرة Z بأساس عياري مكافئ تعديلاً يبلغ 2 ± 131 . وعندما عولجت عينة من Z بـ NaOH المائي انفصل سائل؛ احتوى على التروجين وليس الكلور. وأعطت معالجة السائل بـ حمض النتروزو ثم بـ β -النفثول راسباً أحمر. ما هو Z؟ اكتب معادلات جميع التفاعلات.

27. يعطي تفاعل نظامي بوتيل الأمين مع نترت الصوديوم وحمض كلور الماء، التروجين والمزيج التالي: كحول N-البوتيل 25%، كحول ثانوي-البوتيل 13%، 1-البوتن و 2-البوتن 37%، كلوريد نظامي الإثيل 5%، كلوريد ثانوي-البوتيل 3%. (أ) ما هو المركب المتوسط الأكثر قبولاً والمشارك لجميع هذه المنتجات، وكيف تشكل؟ (ب) أوجز التفاعلات المفسرة للمنتجات المختلفة.

28. تبدأ بالمنتجات العضوية من تفاعل: (أ) إيزو بوتيل الأمين مع حمض النتروزو، (ب) نيو بتيل الأمين مع حمض النتروزو.

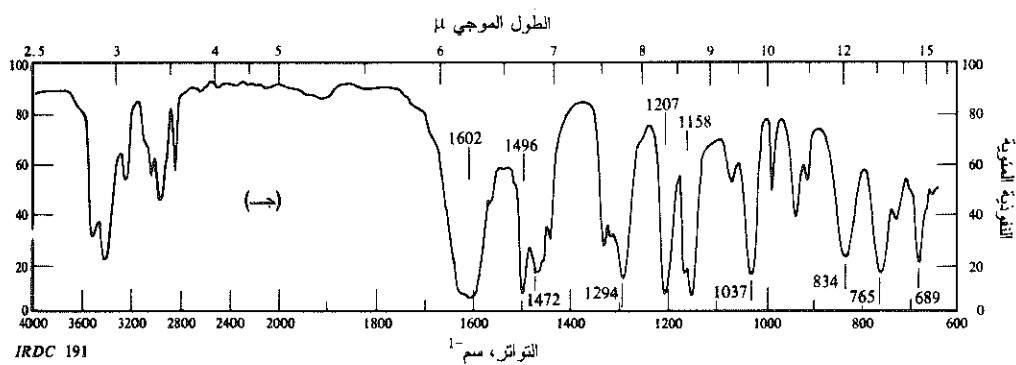
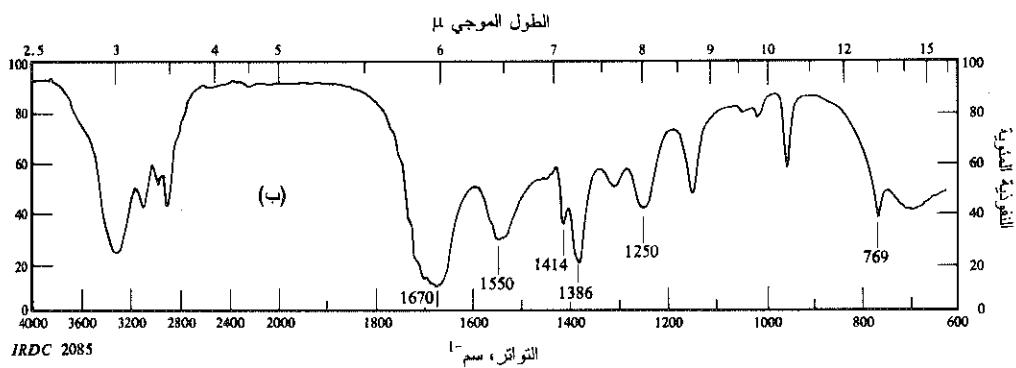
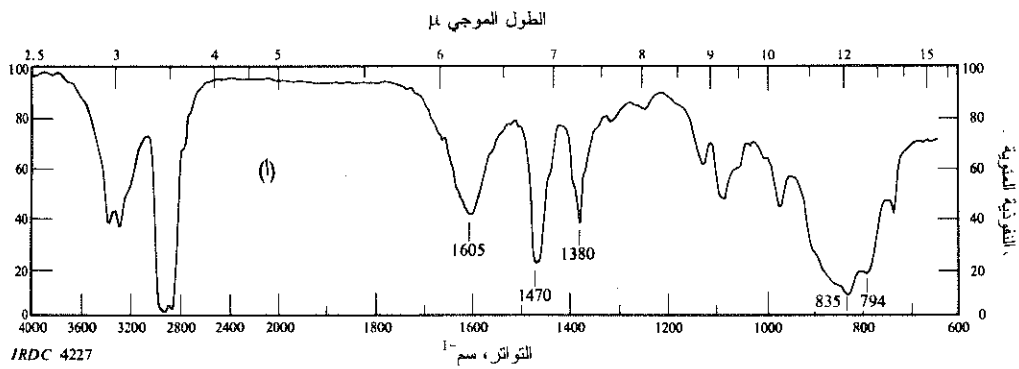
29. أي من المركبات التالية (إن وجد) يمكن أن يعطي كلاً من طيوف تحت الأحمر المبينة في الشكل 5.23؟

N,N-ثنائي ميثيل الفورم أميد	نظامي بوتيل الأمين
2-ثنائي ميثيل أمينو) الإيتانول	ثنائي إثيل الأمين
أورتو الأنيسيدين	N-مethyl الفورم أميد

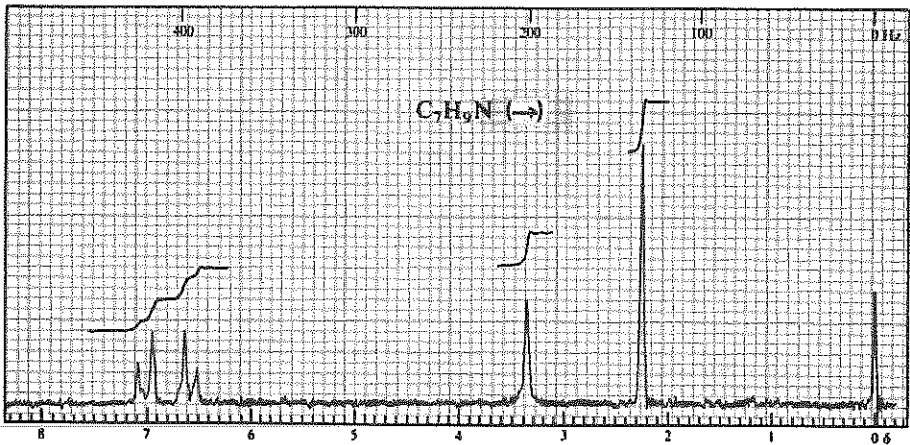
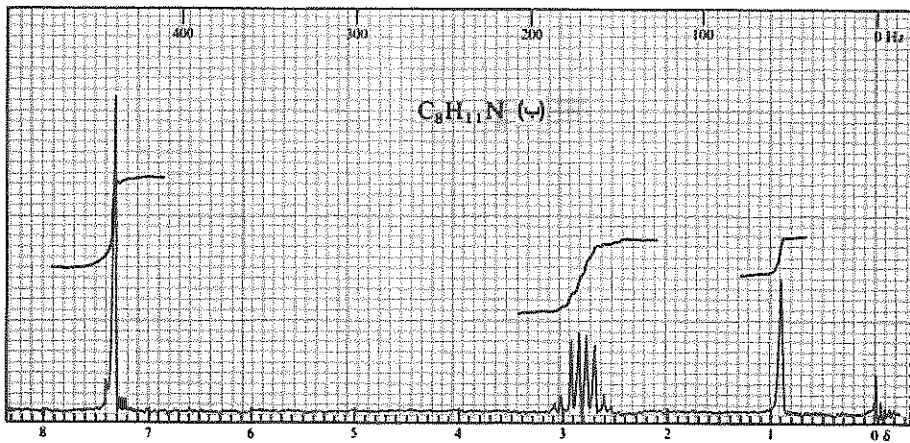
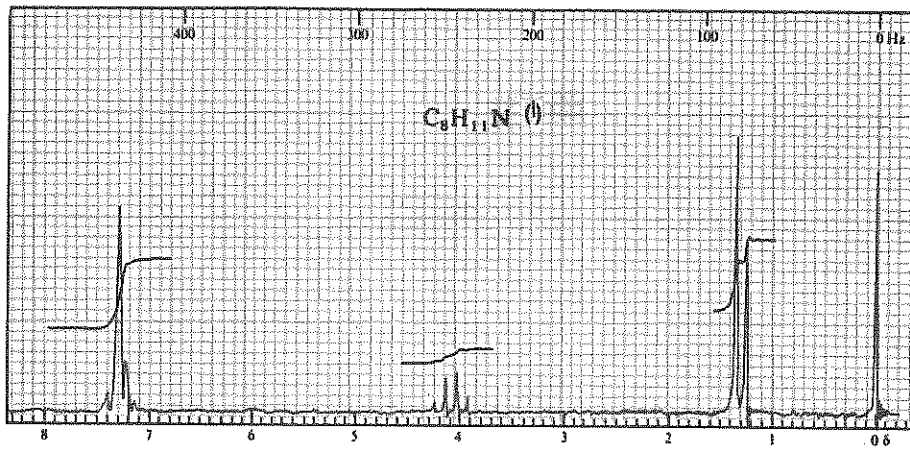
N,N-ثنائي متيل-أورتو-التولويدين
الأسيت أنيليد

ميتا الأنيسيدين
الأنيلين

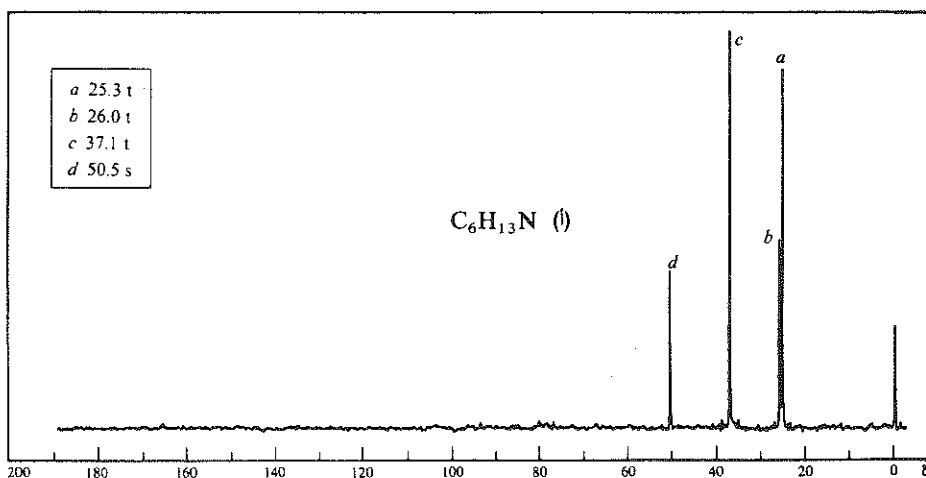
30. أعطِ بنية أو بنى تتوافق مع كل من أطيف NMR البروتوني المبينة في الشكل 6.23.
31. أعطِ بنية أو بنى تتوافق مع كل من أطيف CMR المبينة في الشكل 7.23.
32. أعطِ بنى المركبات AA و BB و CC اعتماداً على أطيف تحت الأحمر لها (الشكل 8.23) وأطيف NMR البروتوني لها (الشكل 9.23).



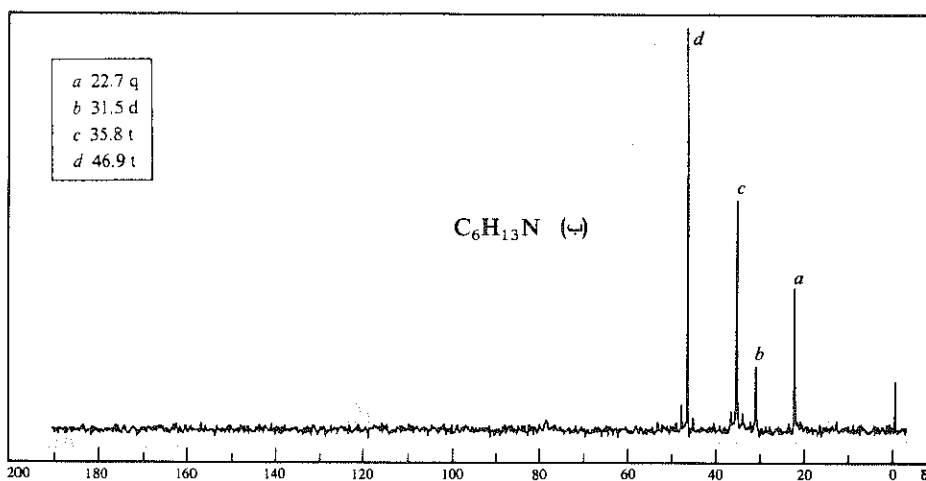
الشكل 5.23 : أطياف تحت الأحمر (للمسألة 29).



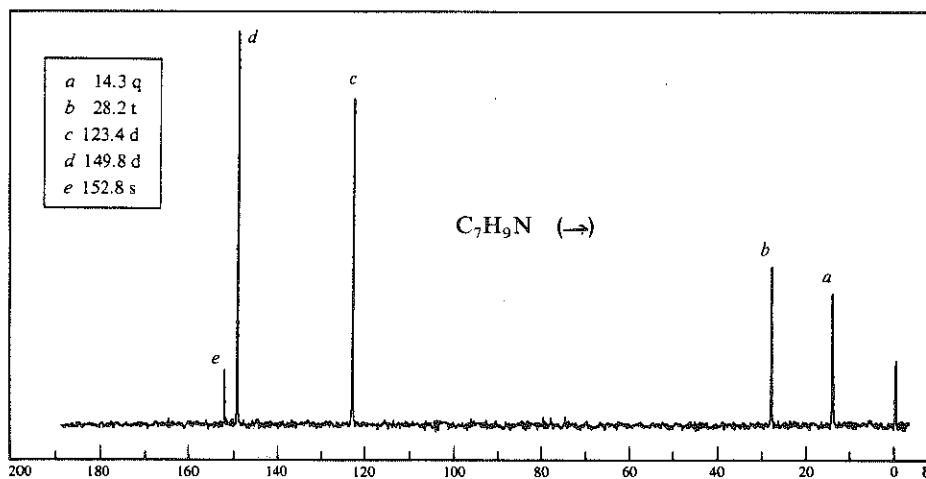
الشكل 6.23 : أطياف الطنين النووي المغناطيسي NMR البروتوني (للمسألة 30).



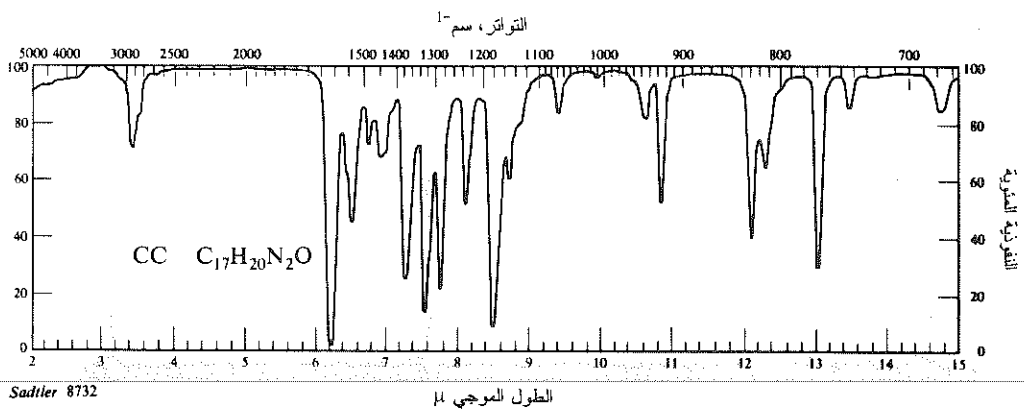
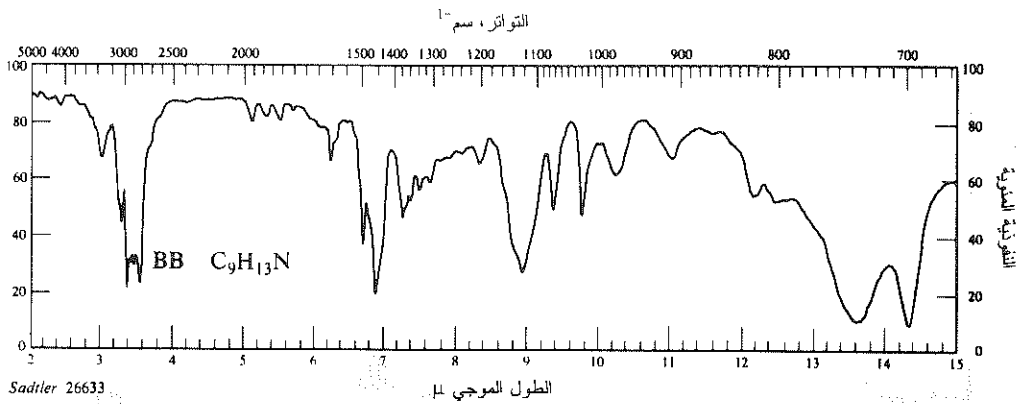
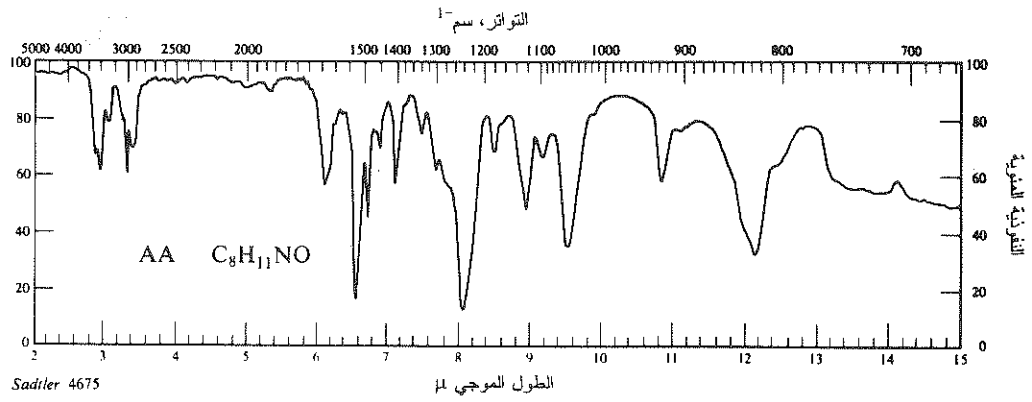
Sadtler 1833C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



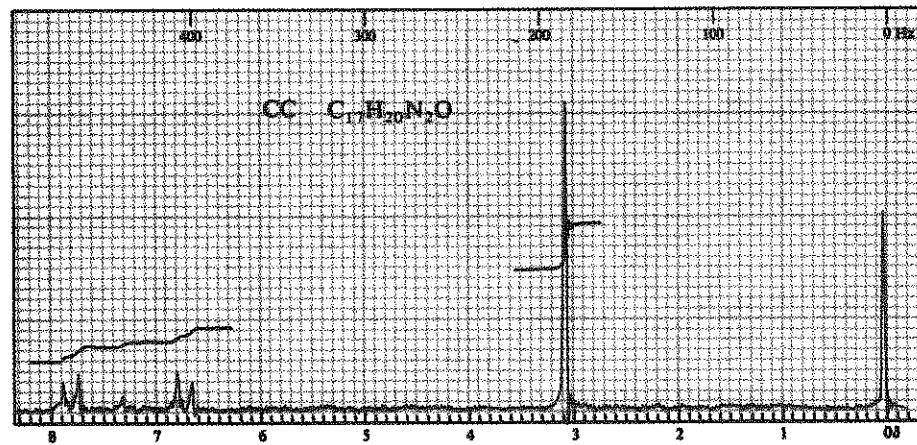
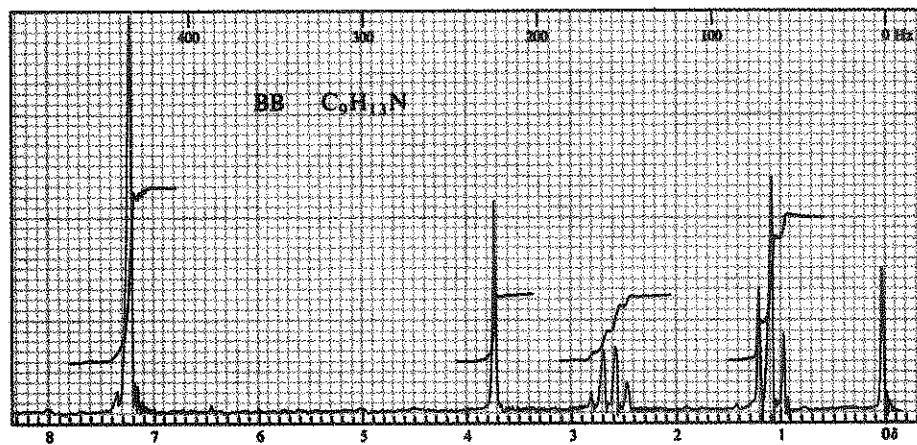
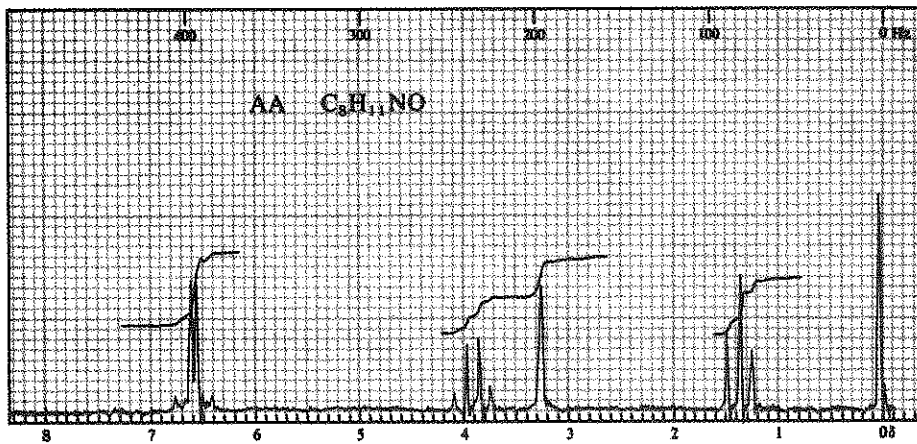
Sadtler 3072C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



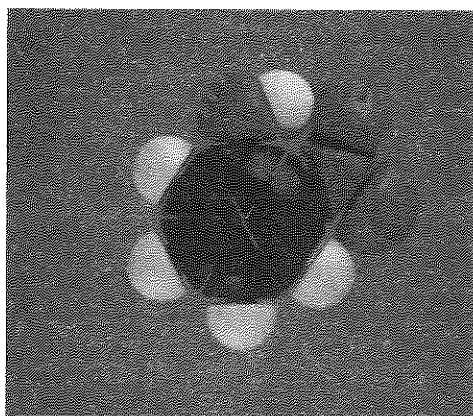
الشكل 7.23 : أطياف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني CMR (للمسألة 31).



الشكل 8.23 : أطياف تحت الأحمر (للمسألة 32).



الشكل 9.23 : أطياف الطنين النووي المغناطيسي NMR البروتوني (المسألة 32).



Phenols

الفينولات

1.24 البنية والتسمية Structure and nomenclature

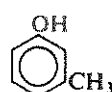
الفينولات مركبات صيغتها العامة $ArOH$ ، حيث Ar فنييل، فنييل مستبدل، أو بعض زمر أربلية الأخرى (مثلاً، نفتيل، الفقرة 12.14). تختلف الفينولات عن الكحولات في امتلاكها زمرة $-OH$ مرتبطة مباشرة إلى حلقة عطرية. وتسمى الفينولات، عموماً بوصفها مشتقات لأبسط عنصر في الطائفة، الفينول. تعطى متيل الفينولات أسماء خاصة هي الكريزولات، وتسمى الفينولات، في بعض الأحيان، بوصفها مركبات - هيدروكسي.



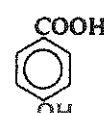
الفينول



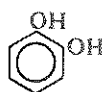
أورتو كلورو الفينول



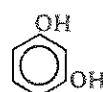
ميثا الكريزول



حمض برا هيدروكسي البنزويك



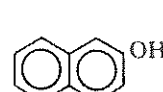
الكاتول



الريزوبينول



الهيدروكينون



2-النفثول

أورتو ثنائي هيدروكسي البنزين

ميثا ثنائي هيدروكسي البنزين

بارا ثنائي هيدروكسي البنزين

β-النفثول

تحتوي كل من الفينولات والكحولات على الزمرة $-OH$ ، وبالنتيجة فإن كلا الطائفتين تشابه بعضها الآخر إلى مدى محدود. وكما شاهدنا سابقاً، فإن كلاً من الكحولات والفينولات يمكنها أن تتحول إلى الإيترات والإسترات ولكن، وفي معظم الأحيان، تختلف خواص وتحضير كلا النوعين بحيث يستحقان تصنيفهما في طائفتين مختلفتين.

2.24 الخواص الفيزيائية Physical properties

تكون الفينولات الأبسط سوائل أو مواد صلبة ذات نقاط إنصهار - منخفضة. وبسبب الرابطة الهيدروجينية، فإنها تملك نقاط غليان مرتفعة تماماً (الجدول 1.24). يذوب الفينول، نفسه، جزئياً في الماء (9 غ في كل 100 غ ماء) وهذا

يرجع إلى تكوين رابطة هيدروجينية مع الماء، إن معظم الفينولات غير قابلة للذوبان في الماء فيما عدا بعض الحالات التي توجد فيها زمر قادرة على إنتاج اللون، والفينولات نفسها عديمة اللون. على كل حال، وكما في حالة الأمينات، تتأكسد بسهولة إذا لم تنقى بحذر، حيث تتلون فينولات كثيرة بمنتجات الأكسدة.

الجدول 1.24 : الفينولات

الاسم	ن. ا س°	ن. غ س°	الذوبانية غ/100 غ H ₂ O عند 25°س	K _a
الفينول	41	182	9.3	10 ⁻¹⁰ × 1.1
أورتو الكريزول	31	191	2.5	10 ⁻¹⁰ × 0.63
ميثا الكريزول	11	201	2.6	10 ⁻¹⁰ × 0.98
p-الكريزول	35	202	2.3	10 ⁻¹⁰ × 0.67
أورتو فلورو الفينول	16	152		10 ⁻¹⁰ × 15
ميثا فلورو الفينول	14	178		10 ⁻¹⁰ × 5.2
بارا فلورو الفينول	48	185		10 ⁻¹⁰ × 1.1
أورتو كلورو الفينول	9	173	2.8	10 ⁻¹⁰ × 77
ميثا كلورو الفينول	33	214	2.6	10 ⁻¹⁰ × 16
بارا كلورو الفينول	43	220	2.7	10 ⁻¹⁰ × 6.3
أورتو برومو الفينول	5	194		10 ⁻¹⁰ × 41
ميثا برومو الفينول	33	236		10 ⁻¹⁰ × 14
بارا برومو الفينول	64	236	1.4	10 ⁻¹⁰ × 5.6
أورتو يودو الفينول	43			10 ⁻¹⁰ × 34
ميثا يودو الفينول	40			10 ⁻¹⁰ × 13
بارا يودو الفينول	94			10 ⁻¹⁰ × 6.3
أورتو أمينو الفينول	174		1.7	10 ⁻¹⁰ × 2.0
ميثا أمينو الفينول	123		2.6	10 ⁻¹⁰ × 69
بارا أمينو الفينول	186		1.1	
أورتو نثرو الفينول	45	217	0.2	10 ⁻¹⁰ × 600
ميثا نثرو الفينول	96		1.4	10 ⁻¹⁰ × 50
بارا نثرو الفينول	114		1.7	10 ⁻¹⁰ × 690
2،4-ثنائي نثرو الفينول	113		0.6	10 ⁻¹⁰ × 1000000
2،4،6-ثلاثي نثرو الفينول	122		1.4	كبير جداً

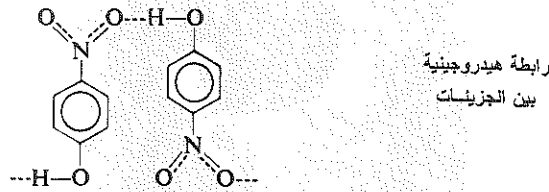
(حمض البيكريك)

نصادف قضية مهمة عند مقارنة الخواص الفيزيائية للمماكبات نetro الفينولات (الجدول 2.24)، حيث نلاحظ أن أورتو نetro الفينول يملك نقطة غليان منخفضة جداً وذوباناً في الماء أخفض بكثير من مماكباته، وهو الوحيد من الثلاثة الذي يمكن تقطيره بسهولة بالحرف البخاري. كيف يمكننا أن نفسر هذه الاختلافات؟

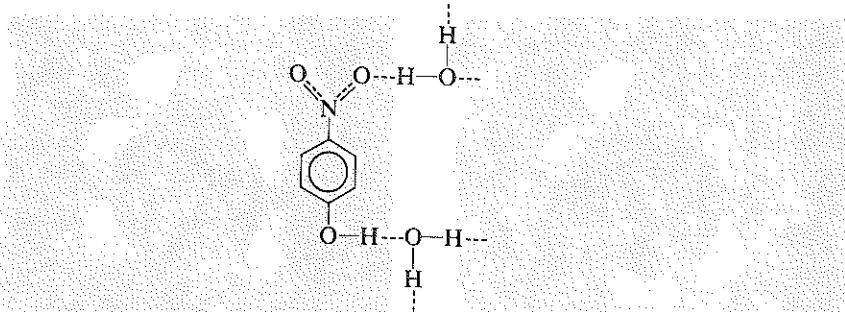
الجدول 2.24 : خواص نetro الفينولات

	الذوبان غ/100 غ H ₂ O	ن.غ، °س عند 70مم	
أورتو نetro الفينول	0.2	100	متطاير بالبخار
ميتا نetro الفينول	1.35	194	غير متطاير بالبخار
بارا نetro الفينول	1.69	يتفكك	غير متطاير بالبخار

لندرس أولاً المماكين ميتا وبارا. فهما يملكان نقطتي غليان عاليتين جداً بسبب الرابطة الهيدروجينية بين الجزئيات.

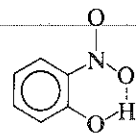


ويعزى الذوبان في الماء إلى تشكل رابطة هيدروجينية مع جزئيات الماء



ويعتمد التقطير بالبخار على كون المادة ذات ضغط بخار مناسب عند نقطة غليان الماء، وبتخفيض ضغط البخار فإن الرابطة الهيدروجينية بين الجزئيات تمنع التقطير بالبخار للمماكبات ميتا وبارا.

ما هو الوضع للمماكب أورتو؟ يظهر فحص النماذج (الشكل 1.24) أن زمرتي -NO₂ و-OH- تتوضعان بشكل صحيح تماماً لتشكيل رابطة هيدروجينية داخل نفس الجزيء.

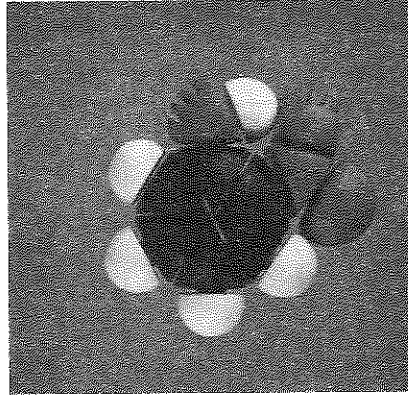


أورتو نetro الفينول

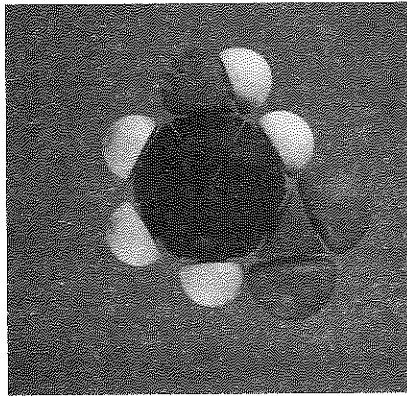
رابطة هيدروجينية
جزيئية داخلية: تمغلب

تحل هذه الرابطة الهيدروجينية الجزيئية الداخلية مكان الرابطة الهيدروجينية مع جزيئات الفينول الأخرى أو مع جزيئات الماء، لذلك، لا يملك أورثو نيترو الفينول التطاير المنخفض الذي للسائل المرافق، ولا يتصف بخاصية الذوبان للمركب الذي يشكل روابط هيدروجينية مع الماء.

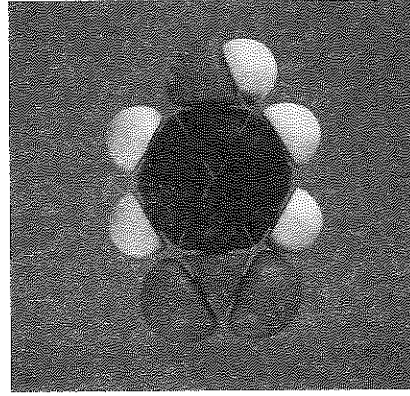
يدعى ربط الهيدروجين أو ذرة معدنية بين ذرتين لجزيء واحد بالتمخبل **chelating** (باليونانية الـ **chele** وهو المخلب) وكأمثلة على تمخبل المعادن انظر الكلوروفيل (الفقرة 1.30) والهيم (الفقرة 15.36) وخصوصاً الفقرة 5.29. تنشأ الرابطة الهيدروجينية الجزيئية الداخلية عندما تسمح بنية المركب بذلك وسوف نتعرض إلى أمثلة أخرى وإلى تأثيراتها في الخواص الفيزيائية.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 1.24 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: تتنافس الرابطة الهيدروجينية الجزيئية الداخلية مع الرابطة بين الجزيئات. نماذج من النيترو فينولات (أ) أورثو، (ب) ميتا، (ج) بارا. تتمركز الزمرتان NO_2 و OH في موضع صحيح من أجل الرابطة الهيدروجينية الجزيئية الداخلية في المماكب أورثو لكن ليس في ميتا وبارا. يتصف المماكب أورثو بنقطة غليان أخفض وذوبان أقل في الماء بالمقارنة مع المماكين الآخرين.

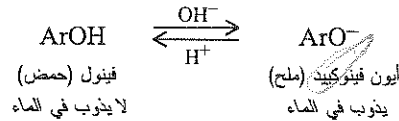
مسألة 1.24 فسر الملاحظات التالية: تكون عصائب امتصاص -OH في مطيافية تحت الأحمر (الفقرة 6.17) لمماكبات نetro الفينولات في الحالة الصلبة (أقرص KBr) وفي مذيب CH₃Cl كما يلي:

CHCl ₃	KBr	
3200 سم ⁻¹	3200 سم ⁻¹	أورتو
3520 سم ⁻¹	3330 سم ⁻¹	ميتا
3530 سم ⁻¹	3325 سم ⁻¹	بارا

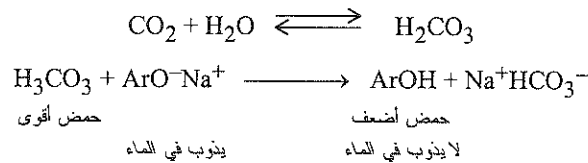
مسألة 2.24 في أي المركبات التالية تتوقع أن تتشكل رابطة هيدروجينية جزئية داخلية: أورتو نetro الأنيلين، أورتو الكريزول، أورتو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك)، أورتو هيدروكسي البنز ألدهيد (ألدهيد ساليسيك)، أورتو فلورو الفينول، أورتو هيدروكسي بنزو النتريل؟

3.24 أملاح الفينولات Salts of phenols

الفينولات مركبات ذات حموضة واضحة، وتختلف من هذه الناحية كثيراً عن الكحولات التي تعد ذات حموضة أكثر ضعفاً من الماء. تحول الهيدروكسيدات المائية الفينولات إلى أملاحها، وتحول الحموض المعدنية هذه الأملاح ثانية إلى الفينولات الحرة. كما يمكننا أن نتوقع أن تتصف الفينولات وأملاحها بخواص ذوبانية متعاكسة حيث تذوب الأملاح في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية.



تملك معظم الفينولات قيم K_a من رتبة 10^{-10} ، لذلك فهي حموض أضعف وبشكل واضح من الحموض الكربوكسيلية (قيمة K_a نحو 10^{-5}). تكون معظم الفينولات أضعف من حمض الكربون. وبالتالي فهي تختلف عن الحموض الكربوكسيلية ولا تذوب في محاليل البيكربونات المائية. وبالفعل، فإن الفينولات تتحرر من أملاحها بشكل مناسب بتأثير حمض الكربون.



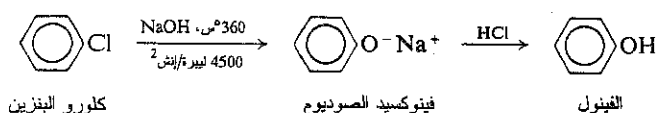
تعد قوة حموض الفينولات وقابلية ذوبان أملاحها في الماء مفيدة في التحليل والفصل. فالمادة غير الذوابة في الماء والذوابة في محاليل الهيدروكسيد المائية، ولكن ليس في البيكربونات المائية يجب أن تكون ذات حموضة أكبر من الماء ولكنها ذات حموضة أقل من الحموض الكربوكسيلية. وتعد المركبات التي حموضتها ضمن هذا المحال فينولات. يفصل الفينول عن المركبات غير الحمضية اعتماداً على قابلية ذوبانه في الأساس، ويفصل عن الحموض الكربوكسيلية اعتماداً على عدم قابليته للذوبان في البيكربونات.

مسألة 3.24 أوضح الفصل بالطرائق الكيميائية لمزيج من بارا الكريزول، حمض بارا التولويك، بارا التولويدين و بارا نثرو التولوين. صف تماماً ماذا ستفعل وترى.

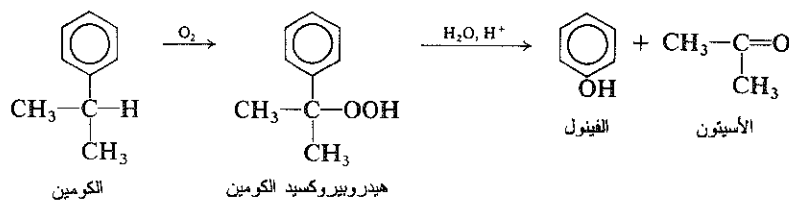
4.24 المصدر الصناعي Industrial source

تحضر معظم الفينولات صناعياً بنفس الطرائق التي نستخدمها في المختبر، هذه الطرائق مشروحة في الفقرة 7.24، على كل حال، هنالك طرائق خاصة للحصول على بعض هذه المركبات على نطاق تجاري بما فيها المركب الأكثر أهمية، وهو الفينول. وبالنسبة للكمية المنتجة يقع الفينول قرب القمة في قائمة المركبات العطرية الصناعية. ويستخدم بشكل رئيس في صناعة بولييمرات الفينول - فورم الدهيد (الفقرة 7.31).

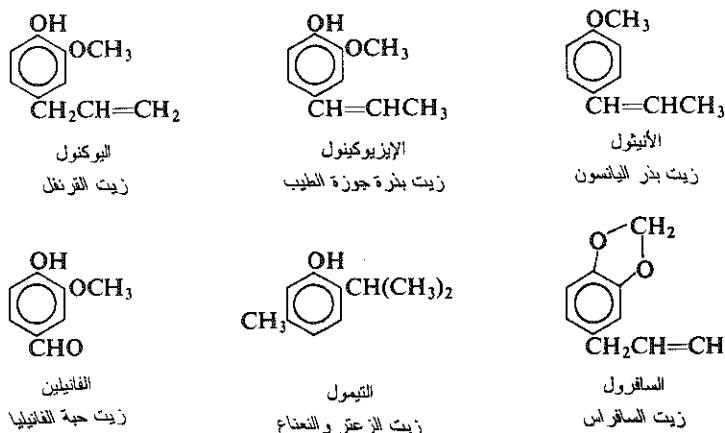
نحصل على كمية محدودة من الفينول، بالإضافة إلى الكريزولات من قطران الفحم الحجري (الفقرة 5.16)، ولكن معظم ما يصنع منه تقريباً. ينتج من إحدى عمليات الاصطناع المستخدمة وهي صهر بنزين سلفونات الصوديوم مع قلوي الفقرة (7.24)، ومن طريقة أخرى تدعى طريقة داو Dow حيث يترك كلورو البنزين ليتفاعل مع محلول ساخن من هيدروكسيد الصوديوم وعند درجة الحرارة 360°س وبالتشابه مع اصطناع الأيلين من كلورو البنزين (الفقرة 7.22) فإن التفاعل وفق الطريقة الثانية يتضمن استبدال نوكلوفيلي تحت شروط لا تطبق عموماً في المختبر (الفقرة 4.26).



على كل حال يعتمد كل الفينول المصنوع هذه الأيام على طريقة أحدث تبدأ من الكومين Cumene، إيزوبروبيل البنزين. يتحول الكومين بالأكسدة بأكسجين الهواء إلى هيدروبيروكسيد الكومين، الذي يتحول بوجود محلول مائي حمضي إلى الفينول والأسيتون.



ومع إنتاج كمية كبيرة من الفينول كل عام، نحصل على مقدار ضخم من الأسيتون، وتعد هذه الطريقة المصدر الرئيس لهذا المركب أيضاً.



(تتضمن الآلية هنا خلفية نظرية جديدة بالاهتمام، وستدرس بالتفصيل في الفقرتين التاليتين).

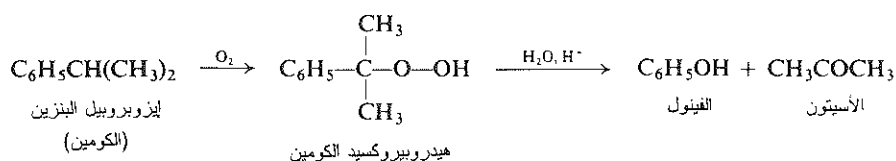
مسألة 4.24 أوضح اصطناع الكومين من هيدروكربونات رخيصة ومتوافرة.

تفصل بعض الفينولات وإيثراتها الموافقة من الزيوت العطرية في نباتات مختلفة (وتدعى الزيوت العطرية، لأنها تحتوي على عطر - رائحة أو نكهته - تميز هذه النباتات).

5.24 إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات: الهجرة إلى الأكسجين المعوز للإلكترونات

Rearrangement of hydroperoxides. Migration of electron-deficient oxygen

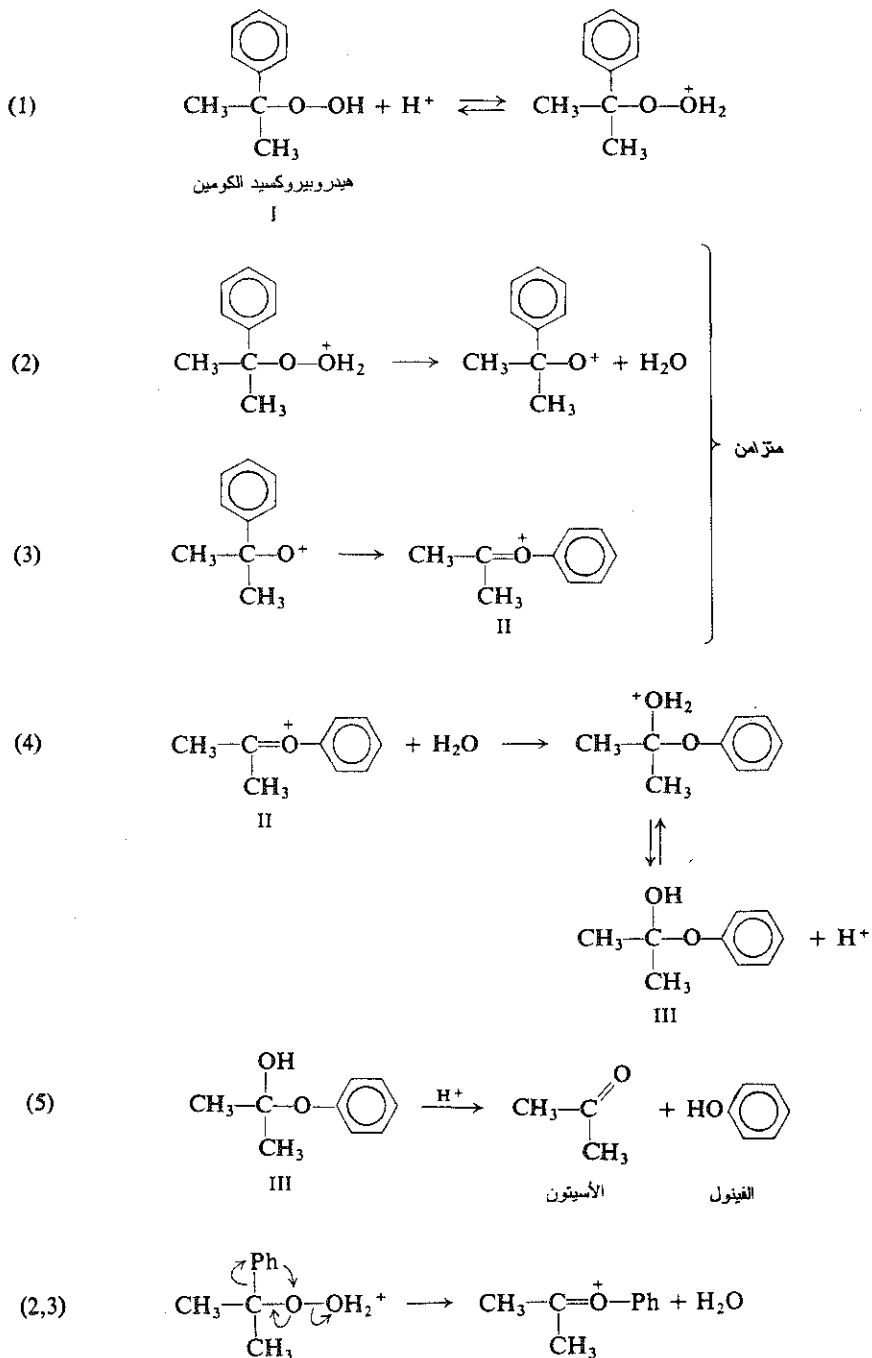
لننظر بقرب أكثر إلى اصطناع الفينول من هيدروبيروكسيد الكومين، مركزين اهتمامنا على المرحلة الثانية من الطريقة وهي تحول الهيدروبيروكسيد إلى فينول وأستون. ترتبط زمرة الفينيل إلى الكربون في الهيدروبيروكسيد وإلى الأكسجين في الفينول؛ ومن الواضح حصول إعادة ترتيب.



صادفنا الإزاحات -1،2 عند الكربون المعوز للإلكترونات (الفقرة 22.5) وإلى النتروجين المعوز للإلكترونات (الفقرة 15.22). وفي هذه المرة تتضمن إعادة الترتيب إزاحة -1،2 إلى الأكسجين المعوز للإلكترونات. لنرى كيف نعتقد أن ذلك يحصل:

يحول الحمض (الخطوة 1) البيروكسيد I إلى البيروكسيد الميرتن، والذي يفقد (الخطوة 2) جزيء الماء مشكلاً مركباً متوسطاً يحوي الأكسجين فيه ستة إلكترونات فقط. ينتج عن إزاحة -1،2 لزمرة الفينيل من الكربون إلى الأكسجين المعوز للإلكترونات (الخطوة 3) «الكربوكاتيون» II، الذي يتفاعل مع الماء منتجاً (الخطوة 4) مركب الهيدروكسي III. يتفكك المركب III وهو النصف كيتال (الفقرة 12.18) (الخطوة 5) معطياً الفينول والأسيتون. تتضمن كل خطوة من التفاعل كيميائياً تتفق مع ما هو مألوف لدينا تماماً: برتنة مركب هيدروكسي متبوعاً بتفارق تاركاً جسيماً معوزاً للإلكترونات، إزاحة -1،2 لذرة معوزة للإلكترونات وتفاعل كربوكاتيون مع ماء منتجاً مركب هيدروكسي، تفكك النصف أستال. نواجه عند دراسة الكيمياء العضوية أموراً جديدة كثيرة ولكن معظم ما يبدو لنا جديداً يتطابق مع سلوك الأنماط المألوفة.

من المحتمل جداً أن تكون الخطوات (2) و (3) مترامتين، هجرة زمرة الفينيل يساعد على الدفع الخارجي (2،3) لجزيء الماء ونقول أن جزيء الماء فقد بمساعدة الجوار anchimeric. دعمت هذه الآلية المقررة نفس الحجج والبراهين التي طبقناها في إعادة ترتيب هوفمان. (أ) من الصعب جداً تشكل مركب متوسط مستقر بشكل كبير يحتوي على أكسجين ذي ستة إلكترونات فقط. (ب) هنالك دليل على أنه عند وجود مركب متوسط يجب أن يخضع إلى إعادة ترتيب بنفس السرعة التي يتشكل بها، وهذا يعني إذا كانت (2) و (3) خطوتين منفصلتين فإن (3) يجب أن تكون سريعة بالمقارنة مع (2). (ج) تزداد سرعة التفاعل الكلية بواسطة متبادلات محررة للإلكترونات في زمر الأريل المهاجرة.



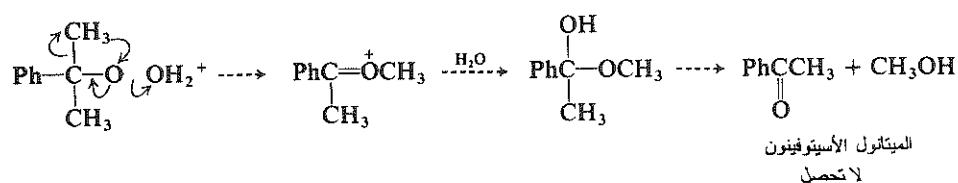
وبطريقة تشابه كميّاً تأثير هذه الزمر في الاستبدال الالكتروفيلي العطري العادي. وبلا ريب فإن تأثير المتبادلات في سرعة التفاعل الإجمالي يحدث عن طريق التأثير في سرعة الهجرة وبالتالي فإن الهجرة يجب أن تحدث في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. هذا يلغي إمكانية أن تكون الخطوة (3) سريعة، وهذا يقينا مع التفاعل (2,3).

مسألة 5.24 عندما نخضع α -فينيل إثيل الهيدروبيروكسيد $C_6H_5CH(CH_3)O-OH$ إلى إعادة ترتيب محفزة بحمض في $H_2^{18}O$ ، فإننا نستعيد هيدروبيروكسيد غير معاد الترتيب لا يحتوي الأوكسجين - 18. معتمداً على دلائل أخرى، ماذا يدلنا ما وجدناه بشأن آلية التفاعل؟

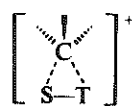
6.24 إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات. قابلية الهجرة

Rearrangement of hydroperoxides. Migratory aptitude

تسمح لنا إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات برؤية أمور، لا تظهرها إعادة ترتيب هوفمان وهي أفضلية هجرة زمرة معينة على الأخرى، وبالتالي، فإننا نستطيع ملاحظة السرعة النسبية لهجرة - القابلية النسبية للهجرة - زمرتين، ليس من اختلاف سرعة التفاعل ولكن اختلاف المنتج الحاصل. فمثلاً، في هيدروبيروكسيد الكومين يمكن أن تهاجر إحدى الزمر الثلاث: الفينيل وزمرتا المتيل. فإذا هاجرت زمرة المتيل عوضاً عن الفينيل فيتوقع أن يعطى التفاعل الميثانول والأستيوفينون.



يتشكل فعلياً الفينول والأستيون كميّاً، مما يبين أن زمرة الفينيل تهاجر بشكل أسرع من المتيل. وعموماً، يكون ذلك صحيحاً في الإزاحة 1-2 حيث تملك زمر الأريل قابلية أكبر للهجرة بالمقارنة مع زمر الألكيل. ويمكننا معرفة سبب حدوث ذلك. ويجب أن تتضمن هجرة زمرة الألكيل حالة انتقالية تحتوي كربوناً خماسي التكافؤ (IV). من ناحية ثانية، تحدث هجرة زمرة الأريل عبر بنية من نمط أيون البنزينيوم (V) وحالة انتقالية أو مركب متوسط فعلي. إن المسار (V) يقدم بوضوح طريقاً أسهل للهجرة بالمقارنة مع (IV).



IV

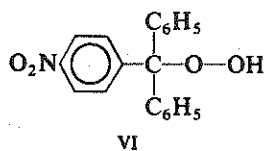
هجرة الألكيل:
كربون تكافؤ خماسي



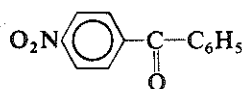
V

هجرة الأريل:
أيون البنزينيوم

يمكن أن يحتوي الهيدروبيروكسيد عدة زمر أريلية، وإذا كانت مختلفة، نلاحظ تنافساً في الهجرة فيما بينها أيضاً. وكما لوحظ في إعادة ترتيب هوفمان، فإن قابلية الهجرة النسبية لزمرة أريل تزداد بوجود متبادلات محررة للإلكترونات وتنخفض بوجود متبادلات ساحبة للإلكترونات. فمثلاً، عندما يعالج بارا نترو ثلاثي فينيل الهيدروبيروكسيد (VI) بحمض، فإنها تنتج حصراً الفينول وبارا نترو البنزينيوم (VII)، كما هو متوقع، حيث تكون هجرة الفينيل مفضلة على بارا نترو الفينيل.



VI



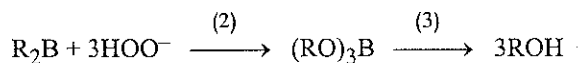
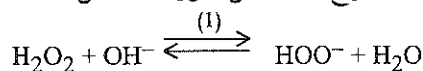
VII

لقد أشرنا سابقاً (الفقرة 17.22)، أنه من وجه نظر هجرة زمرة الأريل، فإن إعادة الترتيب تكون ببساطة استبدالاً الكروفيلاً عطرياً مع الأكسجين المعوز للالكترونات الذي يقوم هنا بدور الالكتروفيل ويخضع البنزين إلى استبدال الكروفيلى أسرع من ترو البنزين ولنفس السبب فإن الفينيل يهاجر بشكل أسرع من بارا ترو الفينيل.

مسألة 6.24 عندما يعالج بارا متيل بنزيل الهيدروبيروكسيد $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O-OH}$ مع حمض نحصل على بارا فنيل البنز ألدهيد (61%) وبارا الكريزول (38%) (أ) كيف يمكنك أن تفسر تشكل كل من هذين المركبين؟ ما هي المنتجات الأخرى التي من المفروض أن تتشكل؟ (ب) ماذا تبين المراديد النسبية للمنتجات العطرية؟

مسألة 7.24 ينتج عن معالجة للهيدروبيروكسيدين الأليفاتيين $\text{RCH}_2\text{O-OH}$ و $\text{R}_2\text{CHO-OH}$ بمحلول مائي لحمض منتجات عضوية وحيدة هي الألدهيدات والكتونات. ما الاستنتاج الذي يمكن التوصل إليه بشأن قابلية الهجرة؟

مسألة 8.24 أثناء مرحلة الأكسدة في تفاعل أكسدة - بوررة هيدروجينية تتحول بورونات الألكيل إلى بورات الألكيل التي تحمله إلى كحولات. لقد اقترح أن تشكل البورات يشمل الكاشف HOO^- .



ثلاثي الكيل البوران

بورات الألكيل

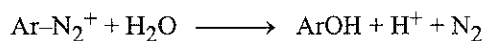
(أ) بين جميع الخطوات في الآلية المحتملة للخطوة (2) تشكل البورات. ما هي الكيمياء الفراغية المحتملة؟
 (ب) تكون الكيمياء الفراغية (المسألة 11 من مسائل نهاية الفصل 13) النتيجة الإجمالية للكيمياء الفراغية للخطوتين أعلاه. وفي ضوء إحابتك على (أ) ما هي الكيمياء الفراغية المحتملة لخطوة البوررة الهيدروجينية؟

7.24 التحضير Preparation

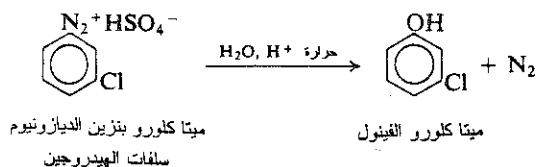
تحضر الفينولات في المختبر، عموماً، بإحدى الطرائق المبينة أدناه.

تحضير الفينولات

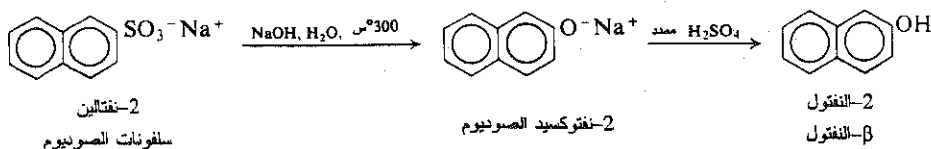
1. حلمة أملاح الديازونيوم. نوقشت في الفقرة 15.23



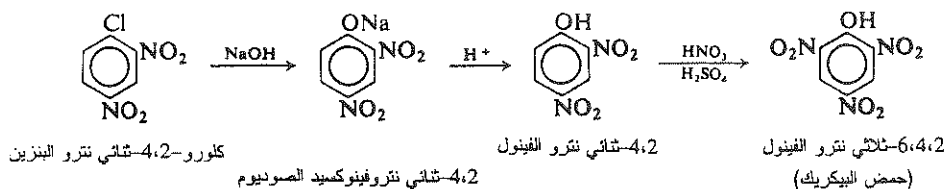
مثال:



2. الصهر القلوي للسلفونات: نوقشت في الفقرة 7.24



تستخدم طريقة حلمهة أملاح الديازونيوم إلى حد بعيد في صنع الفينولات، وهي المرحلة الأخيرة من طريقة صناعية تبدأ عموماً، بالترتة (الفقرتان 12.23 و 15.23). وتستخدم بشكل محدود حلمهة هاليدات الأريل التي تحتوي على زمر ساحبة للإلكترونات في الموضع أورثو وبارا بالنسبة للهالوجين (الفقرة 9.26)، ينتج 2،4-ثنائي نيترو الفينول و 2،4،6-ثلاثي نيترو الفينول وفق هذه الطريقة على نطاق واسع.



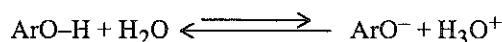
وتستخدم معالجة السلفونات مع قلوي عند درجة الحرارة العالية لإنتاج مشتقات النفتالين فقط.

8.24 التفاعلات Reactions

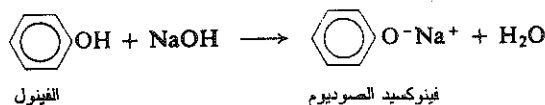
إضافة إلى الحموضة، فإن الخاصية الكيميائية المهمة الملفتة للنظر في الفينول هي التفاعلية العالية جداً للحلقة تجاه الاستبدال الإلكتروني. وتلعب الحموضة دوراً مهماً حتى في الاستبدال على الحلقة، ينتج عن تأين الفينول الزمرة O^- ، والتي بسبب نشوء الشحنة السالبة الكاملة فإنها أكثر قوة حتى من الزمرة المحررة - لالكترونات OH^- . لاتخضع الفينولات فقط إلى تفاعلات الاستبدال الإلكتروني والتي تعد نموذجاً لمعظم المركبات العطرية، بل تخضع أيضاً إلى تفاعلات أخرى محتملة بسبب التفاعلية غير العادية للحلقة. وسيتاح لنا الوقت الكافي لنختار بعض هذه التفاعلات.

تفاعلات الفينولات

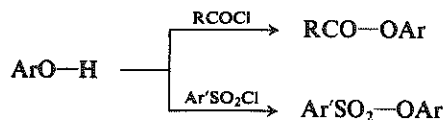
1. الحموضة، تشكل الملح. نوقشت في الفقرتين 3.24 و 9.24.



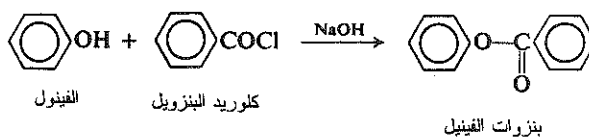
مثال:

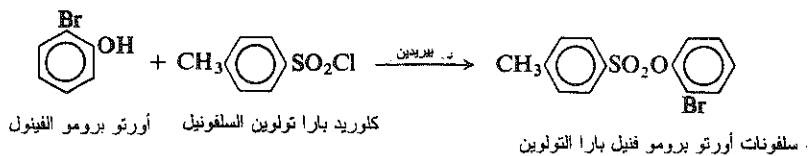
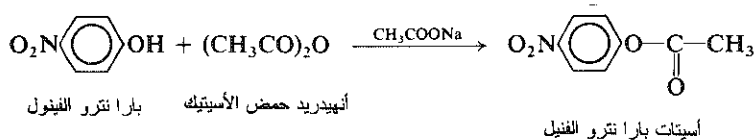


2. تشكل الإستر. نوقشت في الفقرات 8.20 و 15.20 و 10.24



مثال:





3. استبدال الحلقة: نوقشت في الفقرات 11.24 و 13.24 و 18.23

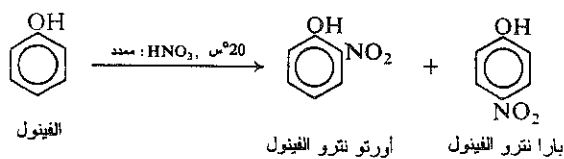
تنشط بقوة وتوجه إلى الأورتو والبارا. في الاستبدال الالكتروفيلي العطري.

[-OH
-O⁻

-OR: تنشط بقوة أقل من -OH.

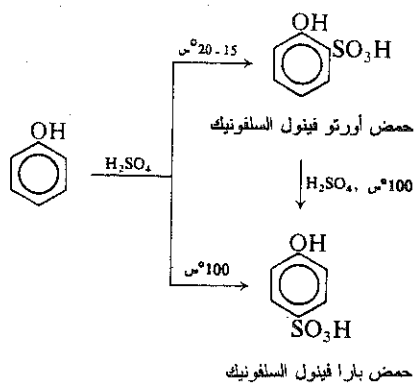
(أ) النترتة: نوقشت في الفقرة 11.24.

مثال:



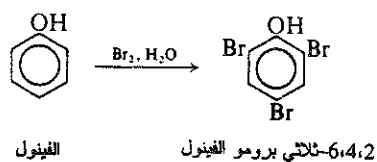
(ب) السلفنة. نوقشت في الفقرة 11.24

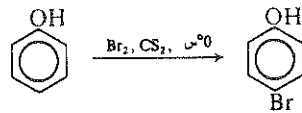
مثال:



(ج) الهلجنة. نوقشت في الفقرة 11.24

أمثلة:



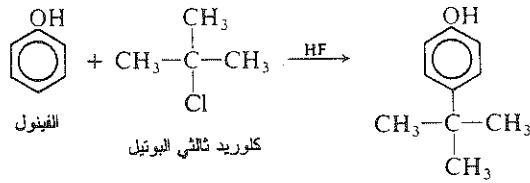


الفينول

بارا برومو الفينول

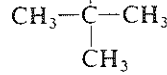
(د) ألكلة فريدل - كرافت. نوقشت في الفقرة 11.24.

مثال:



الفينول

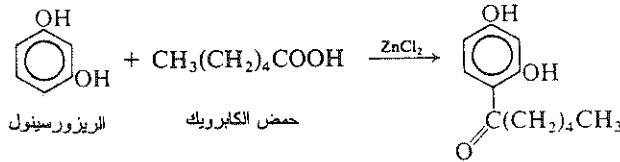
كلوريد ثنائي البوتيل



بارا ثنائي بوتيل الفينول

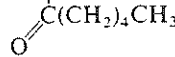
(هـ) أسيلة فريدل - كرافت. إعادة ترتيب فرايس Fries rearrangement. نوقشت في الفقرة 10.24.

أمثلة:

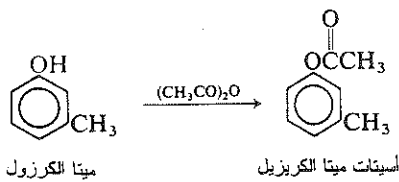


الريزورسينول

حمض الكابريك

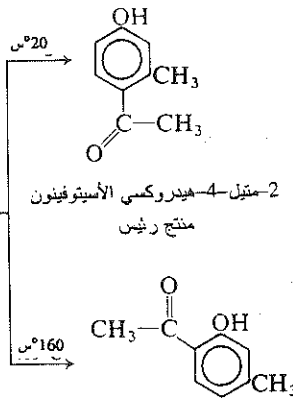


4،2-ثنائي هيدروكسي فينول
نظامي بنتيل الكيتون

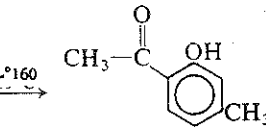


ميثا الكروزول

أسيئات ميثا الكريزول



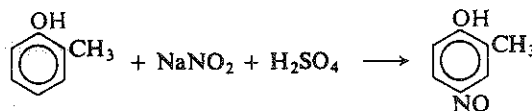
2-مethyl-4-هيدروكسي الأستيفينون
منتج رئيس



4-مethyl-2-هيدروكسي الأستيفينون
منتج رئيس

(و) النتزة. نوقشت في الفقرة 11.24.

مثال:



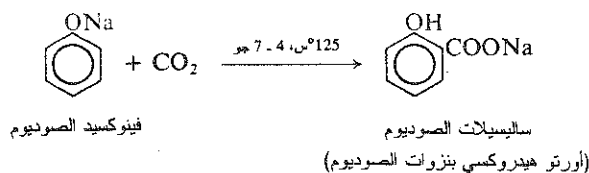
أورتو الكريزول

4-نتروزو-2-مethyl الفينول

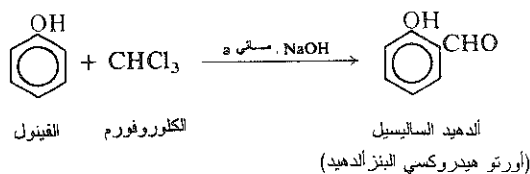
(ز) التزواج مع أملاح الديازونيوم. نوقشت في الفقرتين 11.24 و 18.23.

(ح) الكربنة. تفاعل كولب. نوقشت في الفقرة 12.24

مثال:

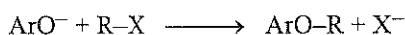


(ط) تشكل الألدهيد. تفاعل ريمر - تيمان. نوقشت في الفقرة 13.24.

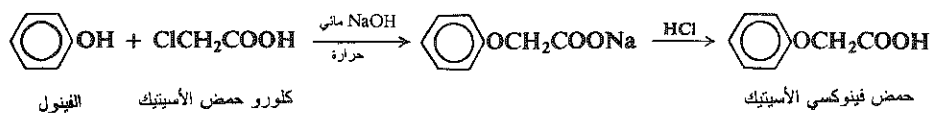
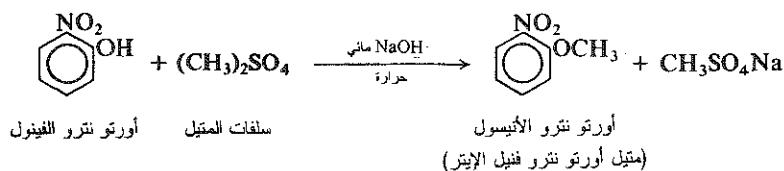
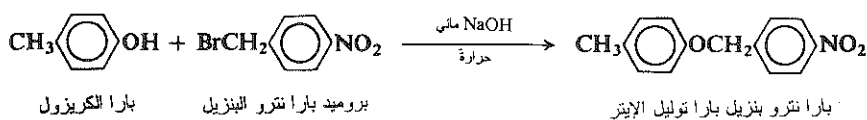
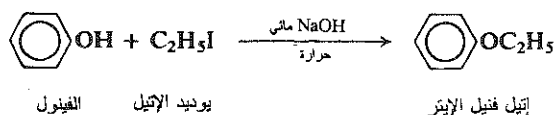


(ي) التفاعل مع الفورم ألدهيد: نوقش في الفقرة 7.31.

4. تشكل الإيتر. اصطناع ويليامسون. نوقشت في الفقرة 14.24



أمثلة:



9.24 حموضة الفينولات Acidity of phenols

تتحول الفينولات إلى أملاحها بالهيدروكسيدات المائية، ولكن ليس بالبيكربونات المائية. وتتحول الأملاح إلى فينولات بالحموض المعدنية المائية أو بالحموض الكربوكسيلية، أو حمض الكربون.



حمض أقوى

حمض أضعف



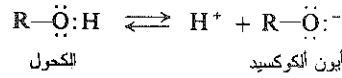
حمض أقوى

حمض أضعف

لذلك يجب أن تكون الفينولات حموضاً أقوى بكثير من الماء، ولكنها حموضاً أضعف بكثير من الحموض الكربوكسيلية. يظهر ذلك بالفعل الجدول 1.24: تملك معظم الفينولات قيم K_a من رتبة 10^{-10} بينما تملك الحموض الكربوكسيلية قيماً لـ K_a من رتبة 10^{-5} .

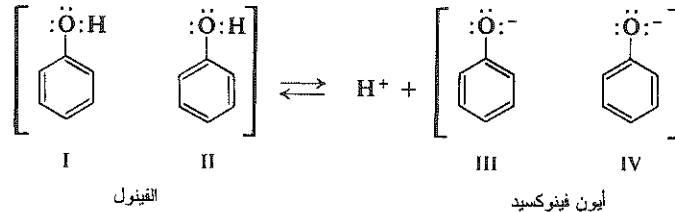
وعلى الرغم من أنها أضعف من الحموض الكربوكسيلية، فإن الفينولات أكثر حموضة بشكل كبير من الكحولات التي تملك قيم K_a من رتبة 10^{-16} إلى 10^{-18} . كيف يحدث أن تكون زمرة الـ OH- المرتبطة إلى حلقة عطرية أكثر حموضة بكثير من الـ OH- المرتبطة إلى زمرة ألكيلية؟ نجد الجواب عند تفحص البنى المتضمنة. وكالمعتاد ستفترض أن الفروق في الحموضة ناتجة عن الفروق في استقرار المتفاعلات والمنتجات (الفقرة 12.19).

لندرس بنى المتفاعلات والمنتجات عند تأين الكحول والفينول. نرى أنه يمكن تمثيل كل من الكحولات وأيون الألكوكسيد على نحو مرضٍ في بنية وحيدة. يحتوي الفينول وأيون الفينوكسيد على حلقة بنزينية لذلك يجب أن تنهجن حسب بنى كيكوليه I و II و III و VI. من المفترض أن هذا الطين يثبت إلى نفس المدى كلاً من الجزئيء والأيون فهو يخفض محتوى الطاقة لكل بنية بنفس العدد من الكيلو حريرات لكل مول، لذلك فهو لا يؤثر في الفرق في محتويهما الطاقين، وإذا لم يكن هنالك عوامل أخرى متضمنة، عندئذ، يمكننا توقع أن تكون حموضة الفينول من نفس رتبة حموضة الكحول.



الكحول

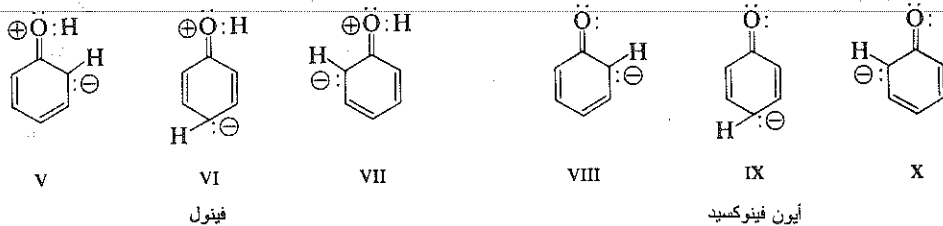
أيون الكوكسيد



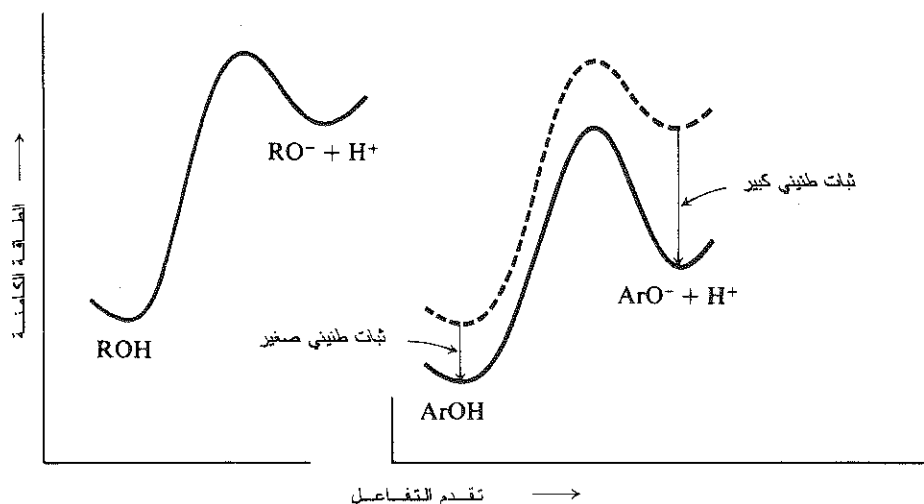
الفينول

أيون فينوكسيد

على كل حال، هنالك بنى إضافية يمكن دراستها. يستطيع الأكسجين ذو الخواص الأساسية أن يشارك مع أكثر من شفع الكتروني في الحلقة، ويشار إلى ذلك بمساهمة البنى V - VII للفينول و VIII - X لأيون الفينوكسيد.



الآن، هل تتصف هاتان المجموعتان من البنى بنفس الأهمية؟ تحمل البنى VII-V للفينول شحناً موجبة وسالبة، وتحمل البنى VIII - X للفينوكسيد شحنة سالبة فقط. ولما كان من الواجب بذل طاقة لفصل الشحنات المتعاكسة لذلك فإن بنى الفينول تحتوي على طاقة أكبر لذلك تكون أقل استقراراً من بنى أيون الفينوكسيد (صادفنا سابقاً تأثير الشحنة على الاستقرار في الفقرة 12.19) ويكون التأثير النهائي للطنين استقرار أيون الفينوكسيد إلى مدى أكبر من الفينول، وبالتالي، ينزاح التوازن باتجاه التأين وتصبح K_a أكبر للكحول (الشكل 2.24).



الشكل 2.24 : البنية الجزيئية ومدى التوازن. ينتج الفينول أنيوناً مستقراً طنينياً، وحموضة أقوى من الكحول. (جعل الرسم البياني متوازناً لسهولة المقارنة)

رأينا سابقاً (الفقرة 3.23) أن الأمينات العطرية أسس أضعف من الأمينات الأليفاتية، حيث أن الطنين يجعل الأمين الحر مستقراً إلى مدى أكبر بالمقارنة مع ما يحدث مع الأيون. لدينا، هنا حالة معاكسة تماماً حيث تعد الفينولات حموضاً أقوى من مثيلاتها الأليفاتية، الكحولات، لأن الطنين يجعل الأيون مستقراً إلى حد أكبر من الفينول الحر. (فعالياً، فإن الطنين مع الحلقة يبذل بالطبع نفس التأثير في كلتا الحالتين، فهو يثبت وبالتالي يضعف الأساس: الأمين أو أيون الفينوكسيد).

نرى من الجدول 1.24 أن المتبادلات الجاذبة - للالكترولونات مثل X- أو NO₂ - تزيد من حموضة الفينولات، والمتبادلات المحررة للالكترولونات مثل CH₃ - تنقص من الحموضة. لذلك، فالمبادلات التي تؤثر في حموضة الفينولات تؤثر في حموضة الحموض الكربوكسيلية وبنفس الطريقة (الفقرة 14.19) وبالطبع تكون هذه الطريقة معاكسة تماماً لتأثير الزمر في أساسية الأمينات (الفقرة 4.23). تميل المتبادلات الجاذبة - للالكترولونات إلى بعثرة الشحنة السالبة لأيون الفينوكسيد، بينما تميل المتبادلات المحررة للالكترولونات إلى زيادة كثافة الشحنة.

مسألة 9.24 كيف تفسر حقيقة أن 4،2-ثنائي نيترو الفينول و 6،4،2-ثلاثي نيترو الفينول بخلاف العديد من الفينولات الذوابة في المحاليل المائية ليكربونات الصوديوم؟

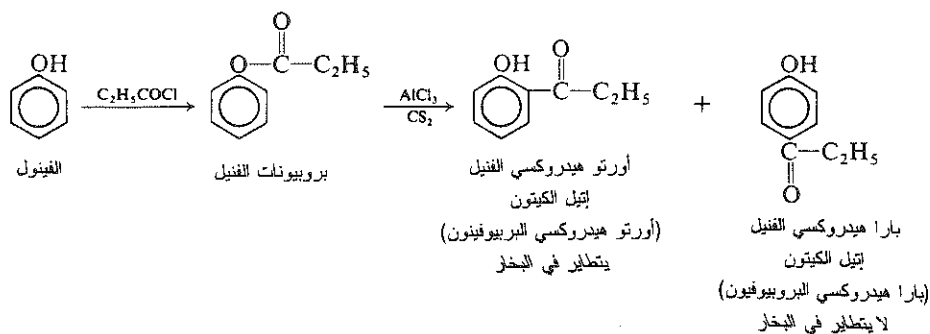
يمكننا أن نرى أن الزمرة المرتبطة إلى حلقة عطرية تؤثر في وضع التوازن في التفاعلات العكوسة بنفس الطريقة التي تؤثر فيها على السرعة في التفاعلات اللاعكوسة. تفضل الزمر المحررة - للالكترونات التفاعلات التي تصبح فيها الحلقة أكثر إيجابية، كما في الاستبدال الالكتروفيلي أو عند تحول الأمين إلى ملح. وتفضل الزمر الساحبة للالكترونات التفاعلات التي تجعل الحلقة أكثر سلبية، كما في الاستبدال النوكليوفيلي (الفصل 26) أو عند تحول الفينولات أو الحمض إلى ملح.

10.24 تشكل الإسترات. إعادة ترتيب فرايس Ester formation. Fries rearrangement

تحول الفينولات، عادة إلى إستراتها بفعل الحموض، كلوريدات الحموض، أو الأنهيدريدات كما نوقشت في الفقرات 8.20 و 15.20 و 16.19.

مسألة 10.24 تتبأ بمنتجات التفاعل بين بنزوات الفينيل ومول واحد من البروم بوجود الحديد.

عندما تسخن إسترات الفينول مع كلوريد الألمنيوم، تهاجر زمرة الأسيل من الأكسجين الفينولي إلى الموضع أورسو أو بارا من الحلقة، وبالتالي ينتج الكيتون. يدعى هذا التفاعل إعادة ترتيب فرايس، ويستعمل، غالباً، عوضاً عن الطريقة المباشرة للأسيلة لاصطناع الكيتونات الفينولية. على سبيل المثال:

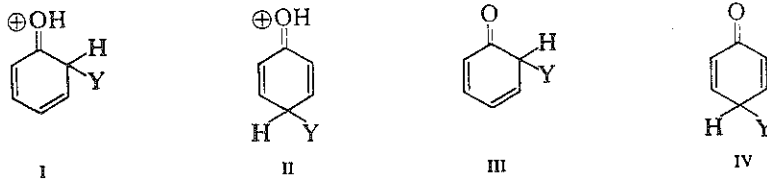


في بعض الحالات، على الأقل، يظهر أن إعادة الترتيب تتضمن تولد أيون الأسيليوم، RCO^+ ، الذي يهاجم الحلقة وفقاً لتفاعل أسيلة فريدل - كرافت.

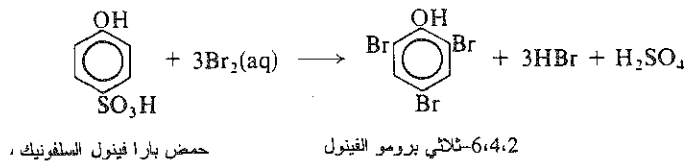
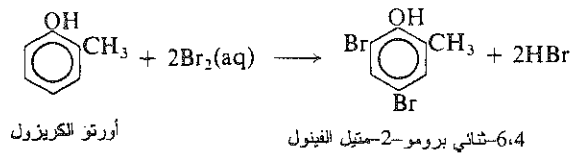
مسألة 11.24 يمكن غالباً فصل مزيج من المماكبات أورتو وبارا الناتجة عن إعادة ترتيب فرايس بالتقطير بالبخار حيث يتقطر المماكب أورتو فقط. كيف تفسر ذلك

11.24 استبدال الحلقة Ring substitution

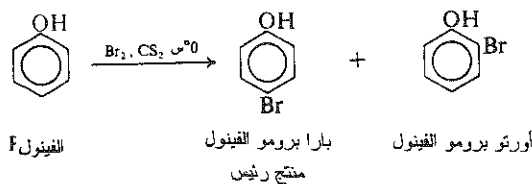
كما في زمر الأمينو، فإن الزمر الفينولية تنشط بقوة الحلقات العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي، وجوهرياً بنفس الطريقة. وتكون المركبات المتوسطة مختلفة تماماً عن الكربوكاتيونات إذ هي هنا أيونات أو كسونيوم (مثل I و II)، وتتوضع بحيث تحيط بكل ذرة (ماعدا الهيدروجين) ثمانية الكترونات كاملة، تتشكل بسرعة أكبر بشكل هائل من تشكل الكربوكاتيونات المشتقة من البنزين نفسه. ينتج عن الهجوم على أيون الفينوكسيد مركباً متوسطاً أكثر استقراراً وأكثر سرعة في التشكل، يقود إلى كيتون غير مشبع (مثل III و IV).



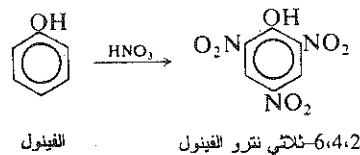
وفي حالة الفينولات، وكما في الأمينات، يجب أخذ احتياطات خاصة لمنع الاستبدال المتعدد والأكسدة. ينتج عن معالجة الفينولات في محاليل مائية من البروم استبدالاً لكل الهيدروجينات في المواضع أورثو أو بارا حتى الزمرة -OH- ويمكن أن تسبب هذه المعالجة استبدالاً لبعض الزمر: فمثلاً:



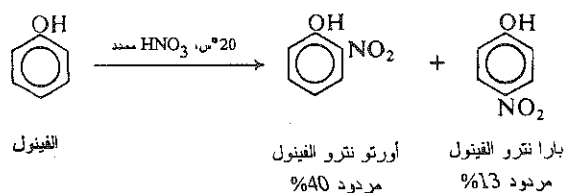
تجري تفاعلات الهلجنة في مذيبات منخفضة القطبية، مثل الكلوروفوم أو ثنائي كبريت الكربون ويكون التفاعل محدوداً في المنتجات أحادية الهلجنة. فمثلاً:



يتحول الفينول بوجود حمض النتريك المركز إلى 6,4,2-ثلاثي نثرو الفينول وتترافق النترنة بأكسدة واضحة:



وللحصول على أحادي نثرو الفينولات، فإنه من الضروري استخدام حمض نثريك ممدد في درجة حرارة منخفضة، وهي في مثل هذه الشروط يكون المردود ضعيفاً. (تفصل المنتجات المتماكية بسهولة بالتقطير بالبخار، لماذا؟).

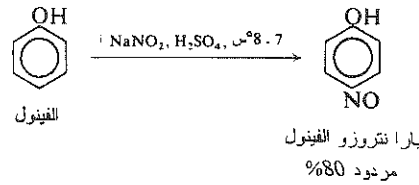


مسألة 12.24 يمكن تحضير حمض البيكريك بمعالجة حمض 2،4-ثنائي سلفونيك الفينول مع حمض النتريك (أ) أوضح بالتفصيل الآلية التي تبين كيفية حدوث ذلك (ب) ما هي ميزة هذه الطريقة في الاصطناع عن النترية المباشرة للفينول.

يمكن تحضير ألكيلات الفينول بألكلة فريدل - كرافت للفينولات ولكن المردود يكون، غالباً، ضعيفاً. على الرغم من أن الكيتونات الفينولية تصنع من الأسيلة المباشرة للفينولات، ولكنها تحضر غالباً وفق خطوتين حسب إعادة ترتيب فرايس (الفقرة 10.24).

مسألة 13.24 يعتمد ناتج سلفنة الفينول على درجة حرارة التفاعل: أورتو - رئيس عند 15 - 20°س وبارا رئيس عند 100°س. وفور تشكلها فإن حمض أورتو فينول السلفونيك يتحول إلى المماكب بارا بوجود حمض الكبريت عند 100°س. كيف تفسر هذه الحقائق؟ (إرشاد: انظر الفقرة 23.11).

إضافة إلى ذلك، تخضع الفينولات إلى عدد من التفاعلات الأخرى التي تتضمن استبدالاً الكتروفيلياً أيضاً، وتكون هذه التفاعلات ممكنة فقط بسبب التفاعلية العالية الخاصة بالحلقة. يحول حمض نترولوزو الفينولات إلى نترولوزو الفينولات:



والفينولات واحدة من الأنواع القليلة من المركبات التي تملك تفاعلية كافية لتخضع إلى هجوم من أيون النترولوزيوم NO^+ الكتروفيلي الضعيف.

مسألة 14.24 تتأكسد الزمرة N- بسهولة إلى الزمرة NO_2 - بوجود حمض النتريك. اقترح طريقة أفضل لاصطناع p-نترولوزو الفينول عوضاً عن الطريقة المعطاة سابقاً في هذه الفقرة.

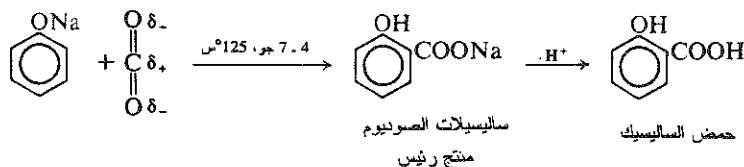
وكما رأينا، فإن حلقة الفينول تملك تفاعلية بشكل كافٍ لتخضع إلى هجوم من أملاح الديازونيوم لتشكيل مركبات آزو. سيناقل هذا التفاعل بالتفصيل في الفقرة 18.23.

12.24 تفاعل كولب. اصطناع الحموض الفينولية

Kolbe reaction. Synthesis of phenolic acids

تؤدي معالجة أملاح الفينول مع ثنائي أكسيد الكربون إلى استبدال زمرة الكربوكسيل COOH - بأحد هيدروجينات الحلقة. يعرف هذا التفاعل بتفاعل كولب Kolbe reaction والأهمية العظمى لهذا التطبيق في تحول الفينول نفسه إلى حمض أورتو هيدروكسي البنزويك الذي يعرف باسم حمض الساليسيك. وعلى الرغم من أن بعضاً من حمض بارا هيدروكسي البنزويك يتشكل أيضاً فإنه يمكن فصل هذين المماكين بسهولة بالتقطير البخار ويعد المماكب أورتو هو الأكثر تطايراً (لماذا؟).

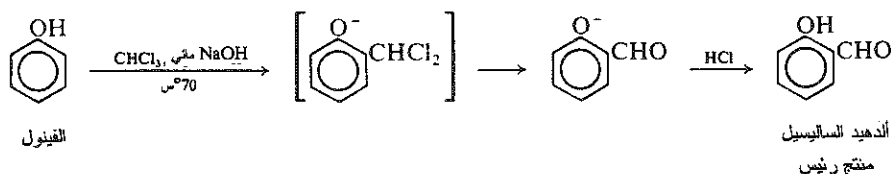
يبدو من المحتمل أن CO_2 يربط نفسه مبدئياً إلى أكسجين الفينوكسيد وليس إلى الحلقة وعلى أي حال، فإن المنتج النهائي تشكل من الهجوم الالكتروفيلي من طرف الكربون المعوز للالكترونات على الحلقة ذات التفاعلية العالية.



13.24 تفاعل ريمر - تيمان. اصطناع الأدهيدات الفينولية. ثنائي كلور كاربن

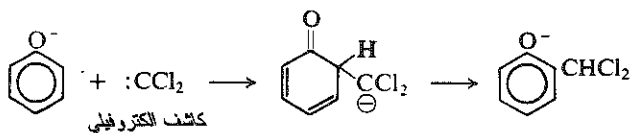
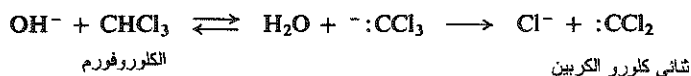
Reimer-Tiemann reaction. Synthesis of phenolic aldehydes. Dichlorocarbene

تنتج معالجة الفينول مع الكلوروفورم في محلول هيدروكسيد مائي زمرة أدهيدية -CHO على الحلقة العطرية في الموقع أورثو بالنسبة إلى الزمرة -OH . يعرف هذا التفاعل بتفاعل ريمر - تيمان. فمثلاً:

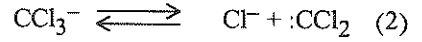
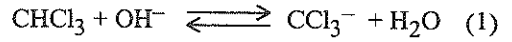


يتشكل مبدئياً مستبدل كلوريد بنزال، ولكنه يتحلل في وسط التفاعل القلوي.

يتضمن تفاعل ريمر - تيمان استبدالاً الكتروفيلياً على حلقة الفينوكسيد عالية التفاعلية. ويكون الكاشف الالكتروفيلي هو ثنائي كلورو كاربن CCl_2 ، الذي يتحرر من الكلوروفورم بفعل الأساس. وعلى الرغم من كونه معتدلاً الكترونيا، يحتوي ثنائي كلورو كاربن على ذرة كربون ذات ستة الكترونات فقط وبالتالي يكون الكتروفيلياً قوياً.



لقد صادفنا ثنائي كلورو كاربن سابقاً (الفقرة 17.13) كحسيم يضاف إلى الروابط المزدوجة كربون - كربون. وهنا، كما في السابق ندرس على أنه يتشكل من الكلوروفورم بفعل أساس قوي. إن تشكل ثنائي كلورو كاربن وفق التسلسل التالي يبرهن عليه بدلائل عديدة، تعزى معظمها إلى العمل الرائع الذي قام به هاين Hine من جامعة ولاية أوهايو.



← سريع

منتجات (الإضافة إلى الأكتانات،
تفاعل ريمر - تيمان، حلمهة، إلخ)

مسألة 15.24 ما هو تأثير كل من الحقائق التالية على الآلية المذكورة فيما سبق؟ كن دقيقاً في الإجابة.

(أ) يخضع CHCl_3 إلى الحلمهة القلوية بشكل أسرع بكثير من CCl_4 أو CH_2Cl_2 .

(ب) تحصل حلمهة الكلوروفورم العادي في D_2O بوجود OD^- . وعندما يوقف التفاعل، ويجمع الكلوروفورم غير المستهلك نجد أنه يحتوي على الديتريوم (إرشاد: الفقرة 18.8).

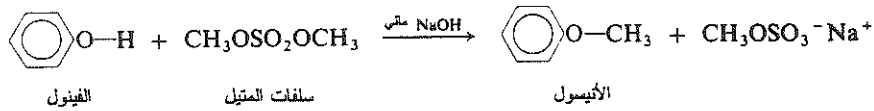
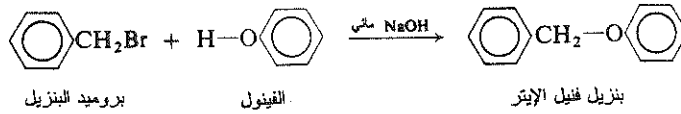
(ج) إضافة Cl^- تبطئ الحلمهة القلوية لـ CHCl_3 .

(د) عندما توقف الحلمهة القلوية لـ CHCl_3 بوجود I^- ، نجمع ليس فقط CHCl_3 ولكن أيضاً CHCl_2I . (عند غياب الأساس لا يتفاعل CHCl_3 مع I^-).

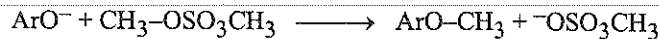
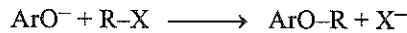
(هـ) عند وجود الأساس، يتفاعل CHCl_3 مع الأستون ليعطي 1،1،1-ثلاثي كلورو-2-مethyl-2-البروبانول.

14.24 تشكل إثيرات الأريل Formation of aryl ethers

تحول الفينولات إلى إثيرات ألكيل أريل بالتفاعل مع هاليدات الألكيل في محلول قلوي. ولتحضير إثيرات ميثيل الأريل، يستخدم، عادة، سلفات الميثيل $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ عوضاً عن هاليدات الميثيل ذات السعر الأعلى. فمثلاً:

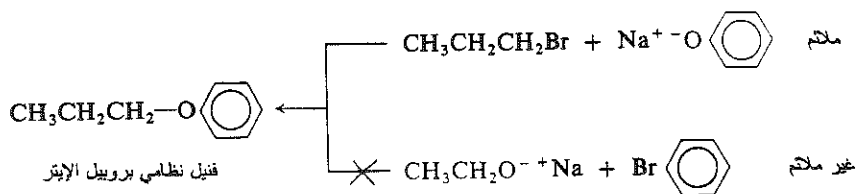


(يعد ميثيل فينيل الإثير أبسط ألكيل أريل إثير وله اسم خاص هو أنيسول anisole). يوجد الفينول في المحاليل القلوية على شكل أيون فينو كسيد، والذي يقوم بدور كاشف نوكلوفيلي، يهاجم الهاليد (أو السلفات) ويحرر أيون الهاليد (أو أيون السلفات).



ويعرف ذلك باسم اصطناع وليامسون المؤلف (الفقرة 20.6). ويعد أكثر ملاءمة لتطبيقه هنا من تطبيقه لتحضير إثيرات ثنائية الألكيل حيث يتطلب تحضير الكوكسيدات الصوديوم بالفعل المباشر لمعدن الصوديوم على كحول جاف.

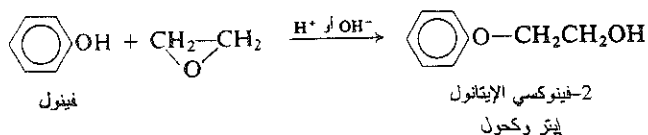
ونظراً لانخفاض تفاعليتها تجاه الاستبدال فإن هاليدات الأريل لا تستخدم، عموماً، في اصطناع وليامسون. ولتحضير ألكيل أريل الإيتر يمكننا أن نختار مجموعتين من المتفاعلات، لكن هنالك مجموعة منهما تكون، عادة، مرفوضة وخارج نطاق أديناً. فمثلاً.



بما أن الفينوكسيدات تحضر من الفينولات، وتحضر هاليدات الألكيل بشكل مناسب من الكحولات، وبالتالي تصنع إيترات ألكيل أريل (مثل إيترات ثنائية ألكيل) جوهرياً من مركبي هيدروكسي.

مسألة 16.24 (أ) على أي أساس يمكنك توقع أن سلفات المتييل سيكون عامل متيلة جيداً في اصطناع وليامسون؟ (إرشاد: ما هي الزمرة المغادرة؟) (ب) هل يمكنك اقتراح صنف آخر من المركبات يمكن أن تستخدم مكان هاليدات الألكيل في اصطناع وليامسون؟

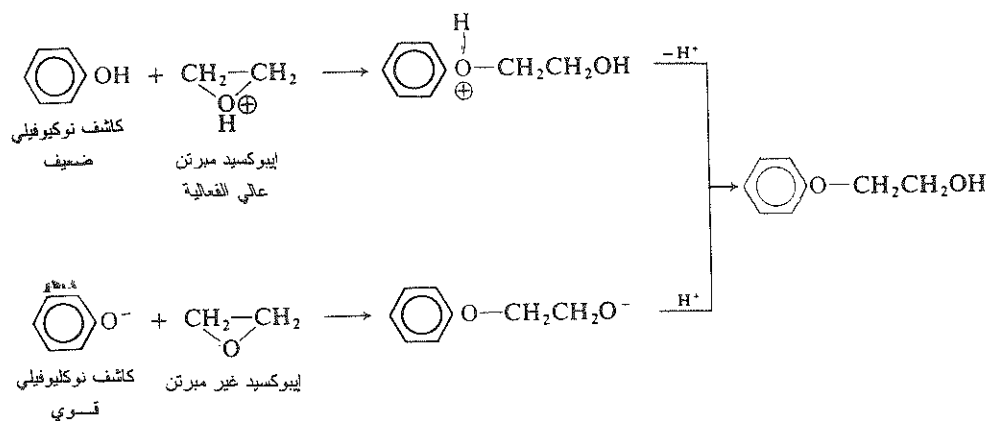
يمكن صنع إيترات أريل أكثر تعقيداً بتطوير اصطناع وليامسون بحيث يستخدم الإيوكسيد (عادة، أكسيد الإيتيلين) عوضاً عن هاليد الألكيل ويحوي المنتج على كلٍ من صفات الإيتر والكحول. فمثلاً.



وكما رأينا سابقاً (الفقرة 21.13) فإن الإيوكسيدات سريعة التأثير بالهجوم النوكليوفيلي بسبب سهولة فتح الحلقة الثلاثية المجهدة. وتخضع بسهولة عالية إلى تفاعلات الحفز الحمضي - بخلاف الإيترات العادية - يمكنها أن تتشطر أيضاً بوجود الأسس.

لندرس على سبيل المثال، تفاعل أكسيد الإيتيلين مع الفينول (الشكل 3.24). يحفز الحمض التفاعل بتحويل الإيوكسيد إلى إيوكسيد مبرتن عالي التفاعلية. ويحفز الأسس التفاعل بتحويل الفينول إلى أيون الفينوكسيد ذي النوكليوفيلية الأقوى.

مسألة 17.24 مستخدماً التفاعل بين الفينول وأكسيد الإيتيلين مثلاً، أوضح لماذا يعد التفاعل بين الإيوكسيد المبرتن وأيون الفينوكسيد العالي النوكليوفيلية غير ملائم (إرشاد: ناقش ماذا يحصل إذا بدأت بمحلول فينوكسيد الصوديوم وأوكسيد الإيتيلين مع إضافة حمض إليه).



الشكل 3.24 : تفاعل أكسيد الإيثيلين مع الفينول. التحفيز بالحمض أو بالأساس.

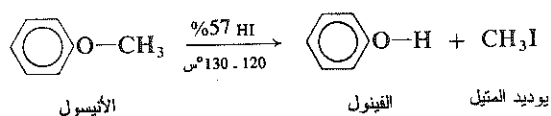
15.24 تفاعلات إيترات الأريل Reactions of aryl ethers

تشطر إيترات ألكيل أريل، مثل الإيترات الأخرى (الفقرة 21.6) بوجود HBr أو HI المركز:

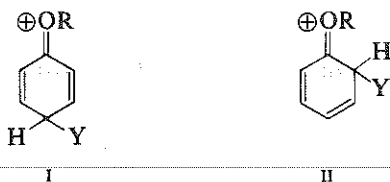


الكيل أريل إيتر هاليد الكيل الفينول

وبسبب انخفاض التفاعلية للرابطة بين الأكسجين والحلقة العطرية يخضع ألكيل أريل إيتري إلى تشطر الرابطة ألكيل - أكسجين وينتج الفينول وهاليد ألكيل. فمثلاً:



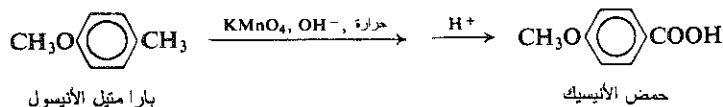
يعد تشطر إيترات ميثيل الأريل بوجود حمض يود الماء المركز الأساس لطريقة تحليل مهمة: يقاس يوديد الميثيل المتحرر. بالإضافة إلى الارتباط الإيتري، هنالك موقع ثان للتفاعل في هذه الإيترات هو الحلقة. تعد زمرة ألكوكسي -OR (الفقرة 5.15) موجهة إلى الأورثو والبارا في تفاعلات الاستبدال الألكتروليفي العطري ومنشطة متوسطة الشدة. ويعد استقرار الكربوكاتيونات الناتجة عن الهجوم أورثو وبارا مشتقة من (الفقرة 18.15). بمساهمة البنيتين I و II.



تكون هاتان البنيتان مستقرتين بشكل خاص، حيث تملك كل ذرة فيهما (ما عدا ذرات الهيدروجين، طبعاً) ثمانية الكترونات كاملة.

يعد ألكوكسي ذات منشطة أقوى بكثير من -R ولكن أكثر ضعفاً من -OH. وبالتالي فإن الإيترات الأريلية لا تعاني، عادة، مثل تلك التفاعلات (الفقرتان 11.24 و 13.24) التي تتطلب تفاعلية خاصة وعالية للفينولات: التزواج، تفاعل

كولب، تفاعل ريمر - تيمان... إلخ. من المحتمل أن يعزى هذا الفرق في التفاعلية - بخلاف الفينول - إلى حقيقة أن الإيترات لا يمكنها أن تتفارق لتعطي أيون فينو كسيد تفاعلياً إلى حد بعيد. ونتيجة انخفاض تفاعلية الحلقة، فإن الإيترات العطرية أقل حساسية تجاه الأكسدة من الفينول. على سبيل المثال:



مسألة 18.24 ما هي المنتجات الرئيسة في: (أ) برومة بارا ميثيل الأنيسول، (ب) نترتة ميتا نثرو الأنيسول، (ج) نترتة بنزيل فنييل الإيتير.

مسألة 19.24 أوضح اصطناع بارا نثرو بنزيل فنييل الإيتير من أي من المواد البدئية التالية: التولوين، برومو البنزين، فينول التحديد: راجع مرتين مرحلة النترتة).

16.24 تحليل الفينولات Analysis of phenols

إن الخاصية المميزة الأهم للفينولات هي تفردها في درجة الحموضة، ولكون معظمها (الفقرتان 3.24 و 9.24) حموضاً أقوى من الماء ولكنها أضعف من حمض الكربونيك، وبالتالي فإن المركب الذي لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم ولكن ليس في محلول مائي من بيكربونات الصوديوم يكون على الأغلب فينولاً.

تشكل معظم الفينولات (ولكن ليس كلها) معقدات ملونة (تتدرج من الأخضر عبر الأزرق والبنفسجي إلى الأحمر) مع كلوريد الحديد. (يعطي هذا الاختبار أيضاً في الإينولات). تحدد هوية الفينولات، غالباً، من خلال منتجات البرومة وبعض الإسترات والإيترات.

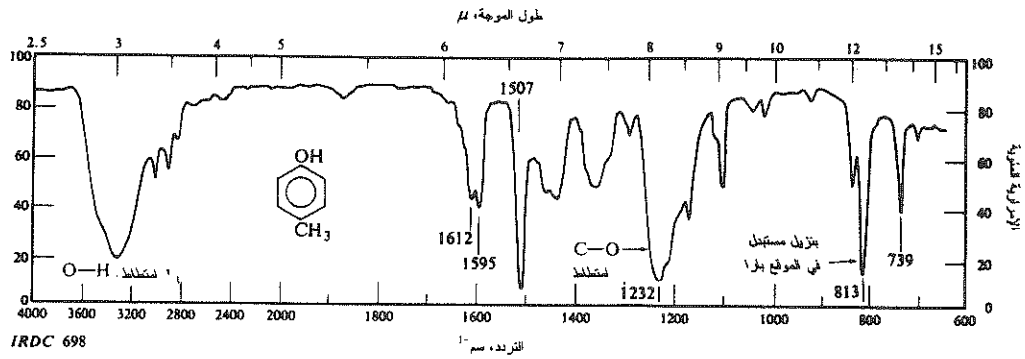
مسألة 20.24 يمكن تحديد هوية الفينولات غالباً بوساطة مشتقاتها حموض أريلوكسي الأستيك $\text{ArOCH}_2\text{COOH}$ اقترح الكاشف والطريقة لتحضير هذه المشتقات (إرشاد: انظر الفقرة 14.24) بالإضافة إلى نقطة الانصهار، ما هي الخواص الأخرى لحموض أريلوكسي الأستيك التي تكون مفيدة في تحديد هوية الفينولات؟ (إرشاد: انظر الفقرة 21.19).

17.24 التحليل الطيفي للفينولات Spectroscopic analysis of phenols

مطيافية تحت الأحمر Infrared: كما نرى في الشكل 4.24 تظهر الفينولات عصابة عريضة وقوية تعزى إلى O-H الامتطاطية وفي نفس مجال الكحولات 3200 - 3600 سم^{-1} .

O-H الامتطاطية، قوية، عريضة

الفينولات (كما في الكحولات)، 3200 - 3600 سم^{-1}



الشكل 4.24 : طيف تحت الأحمر لبارا الكريزول.

على كل حال، تختلف الفينولات عن الكحولات في موضع العصابة C-O الامتطاطية (قارن مع الفقرة 6.17).

C-O الامتطاطية، قوية، عريضة

الكحولات 1200 - 1050 سم⁻¹ الفينولات حوالي 1230 سم⁻¹

طبعاً، لا تظهر الإيترات الفينولية العصابة O-H، ولكنها تظهر C-O الامتطاطية.

C-O الامتطاطية، قوية، عريضة

الإيترات الأريلية والفينولية، 1200 - 1275 سم⁻¹، والأضعف، 1020 - 1075 سم⁻¹

الإيترات الألكيلية، 1060 - 1150 سم⁻¹

(للمقارنة مع بعض المركبات الأوكسجينية انظر الجدول 3.20).

NMR: يتأثر امتصاص البروتون OH في الفينول كما في الكحول (الفقرة 6.17) بدرجة الربط الهيدروجيني، وبالتالي بدرجة الحرارة، والتركيز، وطبيعة المذيب ويمكن أن تظهر الإشارة في أي مكان من المجال 4 - 8 δ ، أو، إذا كان هنالك ربط هيدروجيني جزئي داخلي، فإنه ما يزال يظهر تحت 6 - 12 δ .
CMR: تمارس OH في الفينولات التأثير المعتاد لمتبادل كهرسليبي.

مسائل

1. اكتب بنية الصيغ البنوية لـ:

(أ) 4،2-ثنائي نثرو الفينول	(هـ) 4-نظامي هكسيل	(ح) أسيتات الفينيل
(ب) ميتا الكريزول	الريزورسينول	(ط) الأنيسول
(ج) الهيدروكينون	كاتيكول catechol	(ي) حمض الساليسيليك
(د) الريزورسينول	حمض البيكريك	(ك) سالييلات الإثيل

2. أعطِ الكواشف والشروط الحرجة الضرورية لتحضير الفينول من:

- (أ) الأنيلين
(ب) البنزين
(ج) كلورو البنزين
(د) الكومين (إيزوبروبيل البنزين)

3. أوضح الخطوات المحتملة في الاصطناع الصناعي لكل من:

- (أ) كاتيكول من الكويكول $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ guaiacol الموجود في قطران خشب الزان.
(ب) كاتيكول من الفينول
(ج) ريزورسينول من البنزين
(د) حمض البيكريك (2،4،6-ثلاثي نثرو الفينول) من كلورو البنزين
(هـ) فيراترول $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ veratrole من الكاتيكول

4. أوضح الاصطناع المخبري المحتمل للمركبات التالية من البنزين و/أو التولوين مستخدماً أي كواشف أليفاتية ولاعضوية ضرورية:

- (أ) - (ج) الكريزولات الثلاث
(د) بارا يودو الفينول
(هـ) ميتا برومو الفينول
(و) أورثو برومو الفينول
(ز) 3-برومو-4-متيل الفينول
(ح) 2-برومو-4-متيل الفينول
(ط) 2-برومو-5-متيل الفينول
(ي) 5-برومو-2-متيل الفينول
(ك) 2،4-ثنائي نثرو الفينول
(ل) بارا إيزوبروبيل الفينول
(م) 2،6-ثنائي برومو-4-إيزوبروبيل الفينول
(ن) 2-هيدروكسي-5-متيل البنزألدهيد
(س) كحول أورثو ميتوكسي البنزيل

5. أعطِ بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة لتفاعل (إن وجدت) أورثو كريزول مع:

- (أ) محلول مائي لـ NaOH
(ب) محلول مائي لـ NaHCO_3
(ج) HBr مركز وساخن
(د) سلفغات المتيل، محلول مائي لـ NaOH
(هـ) بروميد البنزيل، محلول مائي لـ NaOH
(و) برومو البنزين، محلول مائي لـ NaOH
(ز) 2،4-ثنائي نثرو كلورو البنزين، محلول مائي لـ NaOH
(ح) حمض الأسيتيك، H_2SO_4
(ط) أنهيدريد حمض الأسيتيك
(ي) أنهيدريد حمض الفثاليك
(ك) كلوريد بارا نثرو البنزويل، البيريدن
(ل) كلوريد بنزيل السلفونيل، محلول مائي لـ NaOH
(م) المنتج من AlCl_3 + (ط)
(ن) كلوريد التيونيل، محلول كلوريد الحديد
(س) محلول كلوريد الحديد
(ع) H_2 ، Ni، 200°س، 20 جو
(ف) HNO_3 ممدد وبارد
(ص) H_2SO_4 ، 15°س
(ق) H_2SO_4 ، 100°س
(ر) ماء البروم
(ش) CS_2 ، Br_2
(ت) H_2SO_4 ، NaNO_2 ممدد

- (ث) المنتج من (ت) HNO_3 +
 (خ) كلوريد بارا نتروبنزين الديقازونيوم
 (ذ) CO_2 ، NaOH ، 125°C ، 5 جو
 (ض) CHCl_3 ، محلول مائي لـ NaOH ، 70°C
6. أحب عن المسألة 5 من أجل الأنيسول.

7. أحب عن المسألة 5، الجزء (أ) إلى (س) من أجل الكحول البنزيلي.

8. بدون الاستعانة بالجدول، رتب المركبات في كل مجموعة حسب تسلسل الحموضة:

- (أ) حمض بنزين السلفونيك، حمض البنزويك، كحول البنزيل، الفينول
 (ب) حمض الكربونيك، الفينول، حمض الكبريت، الماء
 (ج) ميتا برومو الفينول، ميتا الكريزول، ميتا نترو الفينول، الفينول
 (د) بارا كلورو الفينول، 2،4-ثنائي كلورو الفينول، 2،4،6-ثلاثي كلورو الفينول

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه البرومة:

- (أ) الأنيسول، البنزين، كلورو البنزين، نترو البنزين، الفينول
 (ب) الأنيسول، ميتا هيدروكسي الأنيسول، أورثو متيل الأنيسول، ميتا متيل الأنيسول
 (ج) $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ ، $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ، $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

10. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة يمكنها التمييز بين:

- (أ) الفينول وأورثو الزيلين
 (ب) بارا إيثيل الفينول، بارا متيل الأنيسول، و كحول بارا متيل البنزيل
 (ج) 2،5-ثنائي متيل الفينول، بنزوات الفينيل، حمض ميتا التوليك.
 (د) الأنيسول و أورثو التولويدين
 (هـ) حمض أسيتيل الساليسيليك، أستيل ساليسيلات الإثيل، ساليسيلات الإثيل، حمض الساليسيليك
 (و) ميتا ثنائي نترو البنزين، ميتا نترو الأنيلين، حمض ميتا نترو البنزويك، ميتا نترو الفينول
 صف تماماً ما تفعل وما ترى.

11. اشرح طرائق كيميائية بسيطة لفصل المركبات في المسألة 10، الأجزاء (أ)، (ج)، (د)، (و) مستعيداً كل مركب في شكله النقي.

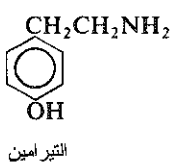
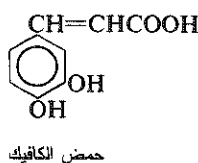
12. الأسبرين الدواء المعروف جداً هو حمض أسيتيل الساليسيليك (حمض أورثو أسيتوكسي البنزويك $o\text{-CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) والإستر هو زيت شاي كندا wintergreen، متيل الساليسيلات. أوضح اصطناع هذين المركبين من الفينول.

13. أوضح الخطوات المحتملة في الاصطناع المخبري لكل من المركبات التالية مبتدئاً من منشأ عطري معطى ومستخدماً الكواشف الأليفاتية واللاعضوية الضرورية:

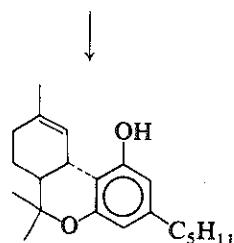
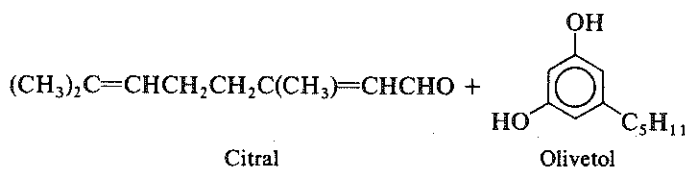
- (أ) 4،2-ثنائي أمينو الفينول (الأميدول المستخدم في تحميص الأفلام) من كلورو البنزين
 (ب) 4-أمينو-1،3-ثنائي ميتوكسي البنزين من الكاتيكول
 (ج) 2-نترو-1،3-ثنائي هيدروكسي البنزين من الريزوريسينول (إرشاد: انظر المسألة 7.15)

- (د) 2،4،6-ثلاثي متيل الفينول من المسيتيلين
 (هـ) بارا ثنائي-بوتيل الفينول من الفينول
 (و) 4-(بارا هيدروكسي فنيل)-2،4،6-ثلاثي متيل البنتنان من الفينول
 (ز) 2-فينوكسي-1-برومو الإيتان من الفينول (إرشاد: سوية مع $C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$)
 (ح) فنيل فينيل الإيتر من الفينول
 (ط) ماذا سيعطي فنيل فينيل الإيتر عندما يسخن مع حمض؟
 (ي) 2،6-ثنائي نترو-4-ثلاثي-بوتيل-3-متيل الأنيسول (اصطناع المسك) من ميتا الكريزول
 (ك) 5-متيل-1،3-ثنائي هيدروكسي البنزين (أورسينول orcinol، مصدر مركب أصبغة عباد الشمس) من التولوين
 14. أوضح الاصطناع المحتمل لكل من التالي، من البنزين، التولوين أو أي من النواتج الطبيعية المعروضة في الفقرة 4.24 مستخدماً أي كواشف ضرورية:

- (أ) حمض الكافيك caffeic من حبات القهوة
 (ب) التيرامين tyramine الموجودة في الإرغوت ergot (إرشاد: انظر المسألة 18.21)
 (ج) النورأدرينالين noradrenaline من هرمون الكظر.



15. عند معالجة ثلاثي أريل الميثانول، Ar_3COH مع بيروكسيد الهيدروجين الحمضي ينتج مزيج 50:50 من الكيتون $ArCOAr$ والفينول $ArOH$. (أ) بين كل الخطوات التي تصف آلية هذا التفاعل (ب) توقع المنتجات الرئيسية الناتجة من بارا ميتوكسي ثلاثي فنيل الميثانول، $p-CH_3OC_6H_4(C_6H_5)_2COH$ من بارا كلورو ثلاثي فنيل الميثانول.
 16. (أ) عندما يسمح للترين «سيترال» بالتفاعل مع الأولفتول olivetol بوجود حمض ممدد نحصل على مزيج من المنتجات يحتوي على I الشكل الراسيمي لأحد المركبات ذات التأثير الفيزيولوجي الفعال للحشيش (المارغوانا) (نظامي البنثيل C_5H_{11}). أوضح كل الخطوات للآلية المحتملة لتشكيل I.



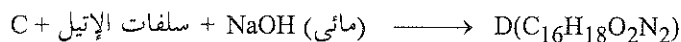
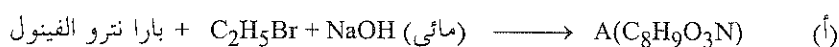
I
 Δ^1 -4،3-مفروق-رباعي هيدرو الكلابينول

(ب) الأولفتول المستخدم أعلاه صنع من حمض 5،3-ثنائي هيدروكسي البنزويك. أوضح كل الخطوات لهذا الاصطناع.

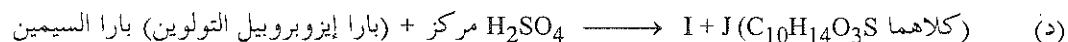
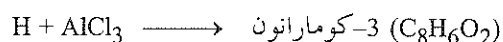
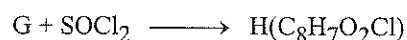
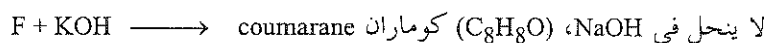
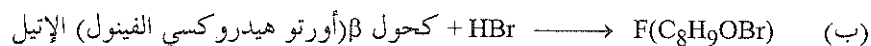
17. عندما يذاب فلوروغلويسينول phloroglucinol، 5،3،1-ثلاثي هيدروكسي البنزين، في HClO_4 المركز يظهر طيف NMR له قمتين ذاتي مساحتين متساويتين عند $\delta 6.12$ و $\delta 4.15$. وتظهر محاليل متشابهة من 5،3،1-ثلاثي ميتوكسي البنزين و 5،3،1-ثلاثي إيتوكسي البنزين أطيافاً متشابهة لقمم NMR. وعند التمديد فإن المركبات الأصلية الناتجة لا تتغير. وتظهر محاليل هذه المركبات في D_2SO_4 هذه القمم أيضاً، وعند تركه فترة فإن هذه القمم تختفي تدريجياً. كيف تصف هذه الملاحظات؟ ماذا يتشكل في المحاليل الحمضية؟ ماذا تتوقع أن تحصل من محلول 5،3،1-ثلاثي ميتوكسي البنزين في D_2SO_4 ؟

18. عند معالجة 1-متيل-حلقي هكسيل هيدروبيروكسيد مع حمض نحصل على منتج صيغته $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ ، يعطي كشافاً إيجابياً مع $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ، 4،2-ثنائي تروفيل الهيدرازين، و NaOI . ما هي البنية المحتملة لهذا المركب وكيف تتشكل؟

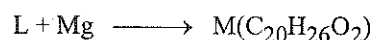
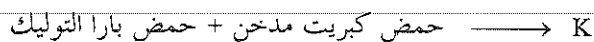
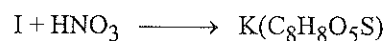
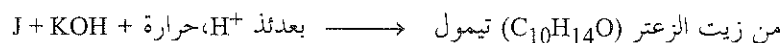
19. أعط بنية كل المركبات الواردة فيما يلي:



مسكن (قاتل الألم) ومقاوم (قاتل الحمى) phenacetin ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$) فيناستين \longrightarrow كلوريد الأسيتيل + E

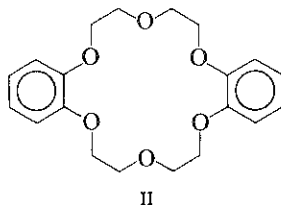


يوجد في بعض الزيوت العطرية carvacrol ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) كارفاكرول \longrightarrow بعدئذ H^+ ، حرارة + KOH + I



(هرمون جنسي أنثوي) إستروجين صناعي hextrole ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$) هيكسترول \longrightarrow حرارة، HBr + M

20. (أ) حصل اكتشاف الإيترات التاجية (الفقرة 19.13) «مصادفة» - وهو نوع من اصطناع غير مخطط له في المختبر يقود أحياناً إلى تجارب بارعة وسريعة والى اكتشافات مهمة - صنع أول إيتر تاجي بشكل غير مقصود من قبل بدرسون Pederson (الفقرة 19.13) وهو المركب II المتشكل من التفاعل بين الكاتيكون وثنائي (2-كلوروايثيل) الإيتر بوجود NaOH.



اكتب معادلات التفاعلات المتضمنة.

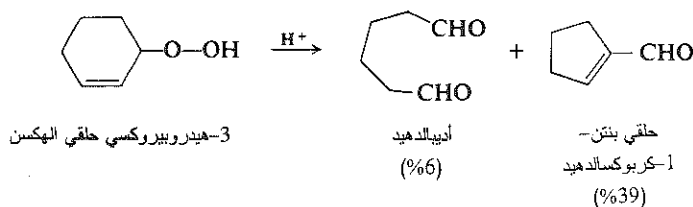
(ب) حصل بدرسون على II على شكل بلورات بيضاء غير ذوابة في المذيبات الهيدروكسيلية مثل الميثانول، ولكنه يذوب بسهولة عند إضافة NaOH. اعتقد في هذه النقطة أن II يمكن أن يكون فينولاً. لماذا اعتقد ذلك؟ ما هي بنية الفينول المحتمل تشكله تحت هذه الشروط؟

(ج) على كل حال، تبين أطياف تحت الأحمر و NMR غياب قمة امتصاص الزمرة OH-. إضافة إلى ذلك، وجد بدرسون أن II يذوب ليس بإضافة NaOH فقط وإنما بإضافة أي ملح صوديومي ذواب. كيف تفسر تأثير هذه الأملاح؟ ماذا يحدث عند إضافة NaCl، مثلاً؟

(د) تعلمنا في الفقرة 8.13 أن التقنية المعتادة لصنع حلقات كبيرة هي تقنية إغلاق الحلقة في محاليل ممددة جداً. لماذا يكون ذلك؟ اكتب المعادلات التي تحدث، لماذا لا يمكن لأحد عادي أن يتوقع أن هذه النقطة ضرورية هنا، وهي تظهر سير التفاعل البديل الممكن توقع حدوثه.

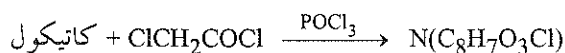
(هـ) وجد بدرسون وبشكل متعارض مع (د) أنه يمكن الحصول على مراديد عالية لـ II عند استخدام تراكيز عادية من الكواشف طالما أن Na^+ وبشكل أفضل K^+ موجودة أثناء الاصطناع. هل يمكنك اقتراح طريقة تبين التأثير المثير لوجود هذه الكاتيونات على سير التفاعل؟ (إرشاد: انظر الشكل 21.13).

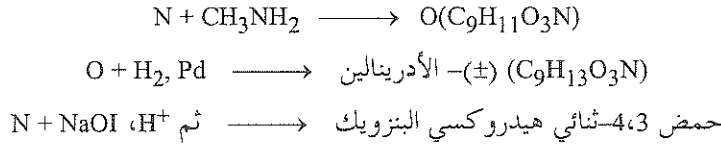
21. (أ) أوضح كل الخطوات في الآلية المحتملة المتضمنة في التحول التالي (إرشاد: لا تنسَ الفقرة 5.21):



(ب) موضح هنا فرق هام في قابلية الهجرة. ما هو؟

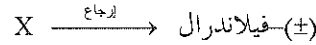
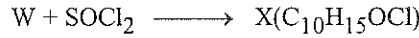
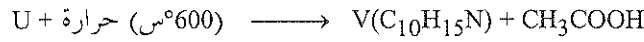
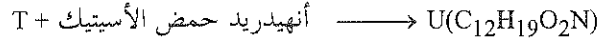
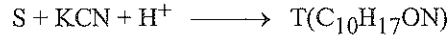
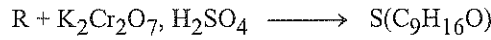
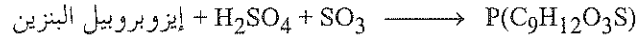
22. كان هرمون الأدرينال (-)-الأدرينالين هو أول هرمون فصل وأول ما صنع. أثبت بنيته بالاصطناع التالي:





ما هي بنية الأدرينالين؟

23. (-)-فيلاندرال phellandral (-) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ تربن موجود في زيت نبات الأوكالبتوس (الكينا)، وهو يتأكسد بكاشف تولنز إلى (-)-حمض الفيلاندرينك $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ الذي يمتص بسهولة مولاً واحداً من الهيدروجين ليعطي حمض ثنائي هيدرو الفيلاندرينك $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. يصنع (±)-فيلاندرال حسب التالي:

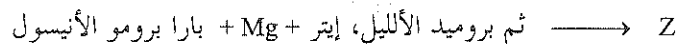


(أ) ما هي البنية الأكثر احتمالاً للفيلاندرال؟ (ب) لماذا يكون الفيلاندرال الصناعي غير فعال ضوئياً؟ في أي مرحلة من الاصطناع تظهر عدم الفعالية أولاً؟ (ج) يتكون حمض ثنائي هيدرو الفلاندرينك، فعلياً، من مزيج مماكبين غير فعالين ضوئياً. أعط بنية هذين المماكبين وبين سبب عدم فعالتهما الضوئية.

24. المركب Y، $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ غير ذواب في الماء وفي HCl الممدد وفي محلول مائي من NaHCO_3 ولكنه يذوب في محلول ممدد من NaOH. وعندما يعالج Y مع ماء البروم يتحول بسرعة إلى مركب صيغته $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$. ما هي بنية Y؟

25. فصل مركبان متماكبان Z و AA من زيت ورق الغار، كلاهما يملك الصيغة $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. كلاهما غير ذواب في الماء، وفي الحمض الممدد، وفي الأساس الممدد. كلاهما يعطي اختباراً إيجابياً مع KMnO_4 الممدد و Br_2/CCl_4 . وتحت شروط أكسدة قوية كلاهما يعطي حمض الأنيسيك $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, anisic acid. (أ) في هذه النقطة، ما هي البنى المحتملة لكل من Z و AA؟

(ب) تحول الهدرجة الحفزية Z و AA إلى نفس المركب $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ، الآن ما هي البنى المحتملة لكل من Z و AA؟ (ج) اشرح الطرق الكيميائية (غير الاصطناع) التي يمكن بها تحديد بنتي Z و AA. (د) يصنع المركب Z حسب التالي:



ما هي بنية Z؟

(هـ) يمكن تحويل Z إلى AA عند التسخين الشديد مع أساس مركز. ما هي الصيغة المحتملة لـ AA؟
(و) اقترح تسلسلاً للاصطناع مبتدئاً من بارا برومو الأنيسول الذي يمكن أن يثبت بشكل مستقل بنية AA.

26. المركب BB ($C_{10}H_{12}O_3$) غير ذواب في الماء، وفي HCl الممدد، وفي محلول مائي من $NaHCO_3$. ولكنه يذوب في NaOH الممدد. سخن BB في محلول ممدد من NaOH لدرجة الغليان وجمعت القطارة في محلول من NaOI، حيث يشكل راسب أصفر. حمضت الباقية القلوية في حوالة التقطير بـ H_2SO_4 الممدد، وترسب CC الصلب. عندما سخن المزيج إلى درجة الغليان، وقطر CC بالبخار وجمع، وجد أن CC يملك الصيغة $C_7H_6O_3$ حيث يذوب في محلول مائي من $NaHCO_3$ مع انبعاث غاز.

(أ) أعط بنيته واسمي BB و CC. (ب) اكتب معادلات كاملة لكل التفاعلات أعلاه.

27. يوجد الكافيبيتول $C_{10}H_{12}O_2$ chavibetol في أوراق بذرة الفؤفؤل betel-nut. وهو يذوب في محلول مائي من NaOH ولكن ليس في محلول مائي من $NaHCO_3$.

عند معالجة الكافيبيتول (أ) مع سلفات الميثيل ومحلول مائي من NaOH يحصل على المركب DD، $C_{11}H_{14}O_2$.
(ب) مع حمض يود الهيدروجين الساخن يعطي يوديد الميثيل. (ج) مع أساس مركز وساخن يعطي المركب EE، $C_{10}H_{12}O_2$.

لا يذوب DD في محلول مائي من NaOH ويزيل بسهولة لون $KMnO_4$ الممدد و Br_2/CCl_4 . تعطي معالجة DD مع أساس مركز ساخن FF، $C_{11}H_{14}O_2$.

يعطي التحلل بالأوزون لـ EE مركباً مماكباً للفانيلين (الفقرة 4.24).

يعطي التحلل بالأوزون لـ FF مركباً مماثلاً للمركب الحاصل عند معالجة الفانيلين مع سلفات الميثيل.

ما هي بنية الكافيبيتول؟

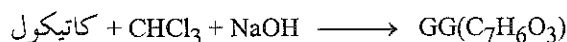
28. يوجد ألكالويد البيرين piperine $C_{17}H_{19}O_3N$ في الفلفل الأسود. وهو لا يذوب في الماء، وفي الحمض الممدد، وفي الأساس الممدد. وعند تسخينه مع محلول قلوي مائي، يعطي حمض البيريك $C_{12}H_{10}O_4$ وأمين ثانوي حلقي هو البييريدين (انظر الفقرة 12.30)، $C_5H_{11}N$.

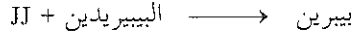
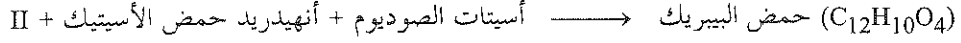
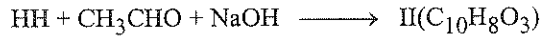
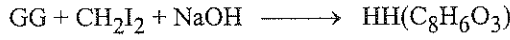
لا يذوب حمض البيريك في الماء ولكنه يذوب في محلول مائي من NaOH ومحلول مائي من $NaHCO_3$. تعطي المعايير وزناً مكافئاً 215 ± 6 . يتفاعل بسهولة مع Br_2/CCl_4 دون تحرر HBr ليعطي مركباً صيغته $C_{12}H_{10}O_4Br_4$. تعطي الأكسدة الحذرة لحمض البيريك حمض البيبرونيلك $C_8H_6O_4$ وحمض الطرطيريك $HOOCCHOHCHOHCOOH$.

عندما يسخن حمض البيرونيليك مع محلول مائي من HCl عند 200°C يعطي الفورم ألدهيد وحمض بروتوكاتيشويك protocatechuic acid، حمض 3،4-ثنائي هيدروكسي البنزويك.

(أ) ما هو نوع مركب البيرين؟ (ب) ما هي بنية حمض البيرونيليك؟ حمض البيريك؟ البيرين؟

(ج) هل الاصطناع التالي يثبت بنيته المقترحة؟

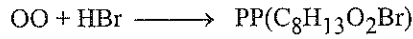
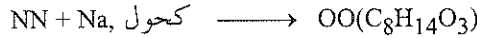
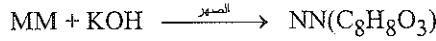
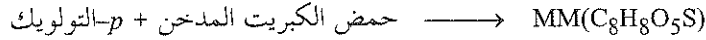




29. يوجد ألكالويد الهوردينين $C_{10}H_{15}ON$ hordinene في بنية الشعير. وهو ذواب في HCl الممدد وفي NaOH الممدد. يمكن إعادة ترسيبه من محلول قلوي عندما يقرقر فيه CO_2 . يتفاعل مع كلوريد بنزين السلفونيل ليعطي المنتج KK القابل للذوبان في محاليل الحموض الممددة.

عندما يعالج هوردينين مع سلفات المثيل وأساس يتشكل المنتج LL. عندما يؤكسد LL في وسط قلوي من $KMnO_4$ نحصل على حمض اليانسون $p-CH_3OC_6H_4COOH$. وعندما يسخن LL بقوة نحصل على بارا ميتوكسي الستيرين. (أ) ما هي البنية أو البنى المتوافقة مع هذا الدليل؟ (ب) أوضح اصطناع أو الاصطناعات التي تثبت بنية الهوردينين.

30. برهن جزئياً على أن بنية α -تريينول (الموجود في زيوت حب الهال، ودوار الشمس) من الاصطناع التالي:



ما هي البنية المحتملة لـ α -تريينول؟

31. نحصل على كحول الصنوبر $C_{10}H_{12}O_3$ coniferyl، من نسغ الصنوبريات، وهو ذواب في محلول مائي من NaOH ولكن ليس في محلول مائي من $NaHCO_3$.

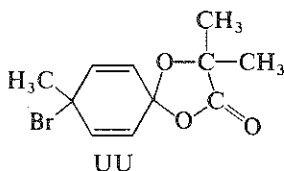
عند معالجة كحول الصنوبر (أ) مع كلوريد البنزويل والبييريدين يعطي المركب SS، $C_{24}H_{20}O_5$ ، (ب) مع HBr البارد يعطي $C_{10}H_{11}O_2Br$ ، (ج) مع يوديد الهيدروجين الحار يعطي مركباً طياراً برهن على أنه يوديد المثيل، (د) مع يوديد المثيل ومحلول قلوي مائي يعطي TT، $C_{11}H_{14}O_3$.

لا يذوب كل من SS و TT في NaOH الممدد ويزيل بسرعة لون $KMnO_4$ الممدد و Br_2/CCl_4 . يعطي التحلل بالأوزون لكحول الصنوبر الفانيلين.

ما هي بنية كحول الصنوبر؟

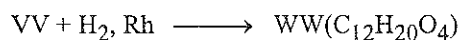
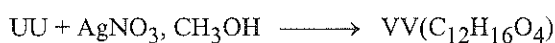
اكتب معادلات كل التفاعلات أعلاه.

32. عندما نعالج حمض α -بارا توليلوكسي) إيزو البوتيريك (المحضر من بارا الكريزول) مع Br_2 نحصل على UU.



(أ) إلى أي صنف من المركبات يتبع UU؟ اقترح آلية لتشكله.

(ب) أعط بني المركبات VV، WW، XX.



(ج) التفاعلات الموضحة في (ب) يمكن أن تتغير. ما هو الاصطناع العام المستخدم الذي تعتقد أنه يمكن أن يكون طريقة عامة.

33. تكون المركبات AAA - FFF فينولات أو مركبات ذات صلة وتعطي بنيتها أدناه أو في الفقرة 4.24. حدد البنية

لكل واحد على أساس أطياف تحت الأحمر و/أو NMR الموضحة كما يلي:

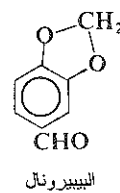
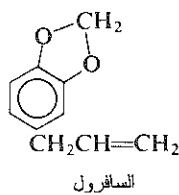
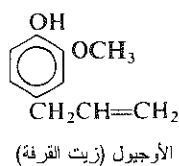
AAA و BBB و CCC أطياف تحت الأحمر في الشكل 5.24

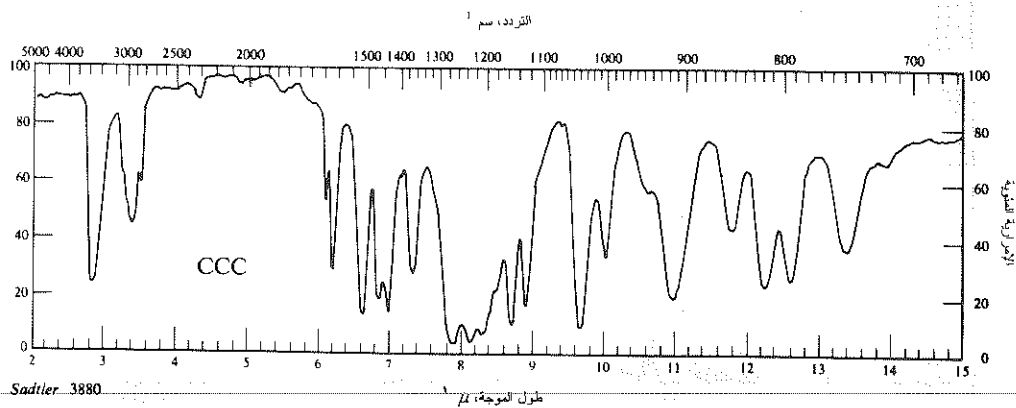
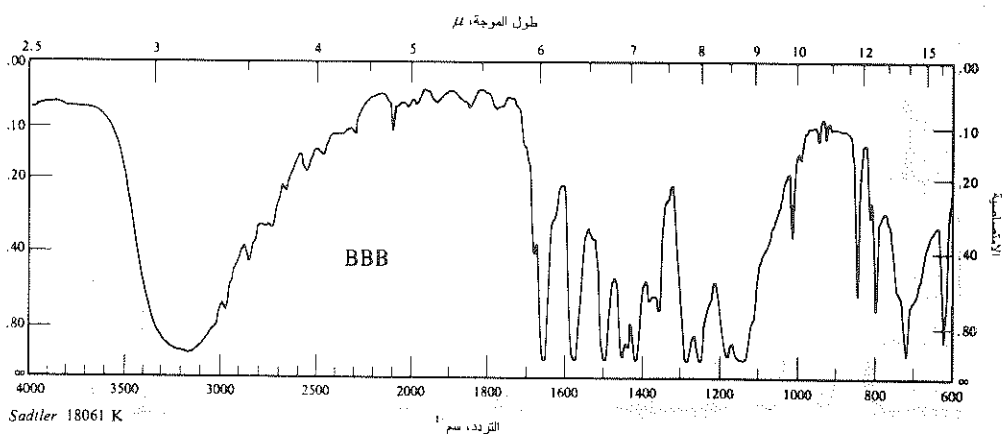
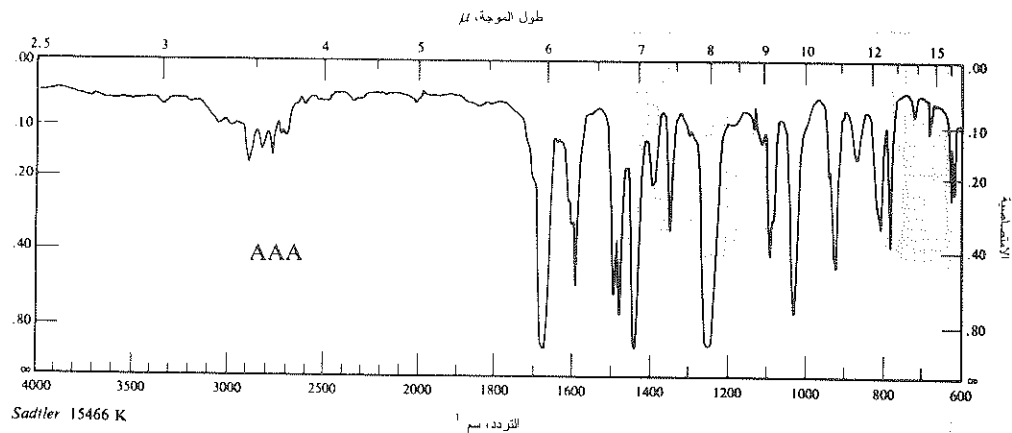
أطياف البروتونية NMR في الشكل 6.24

DDD طيف البروتوني NMR في الشكل 7.24

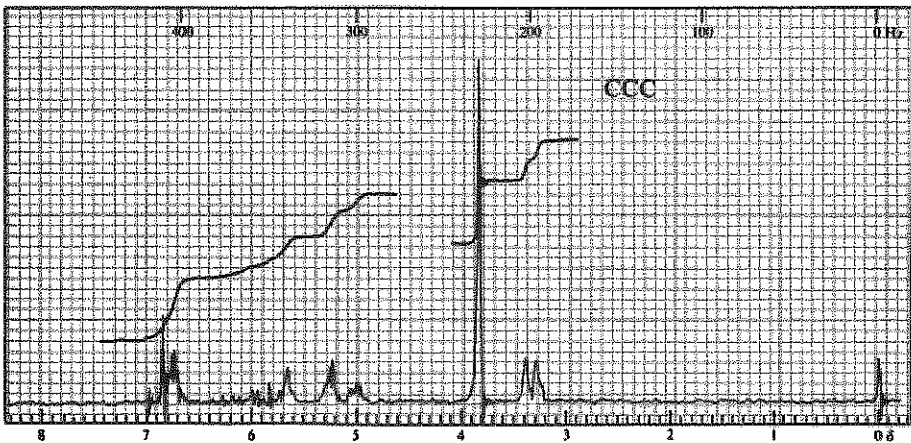
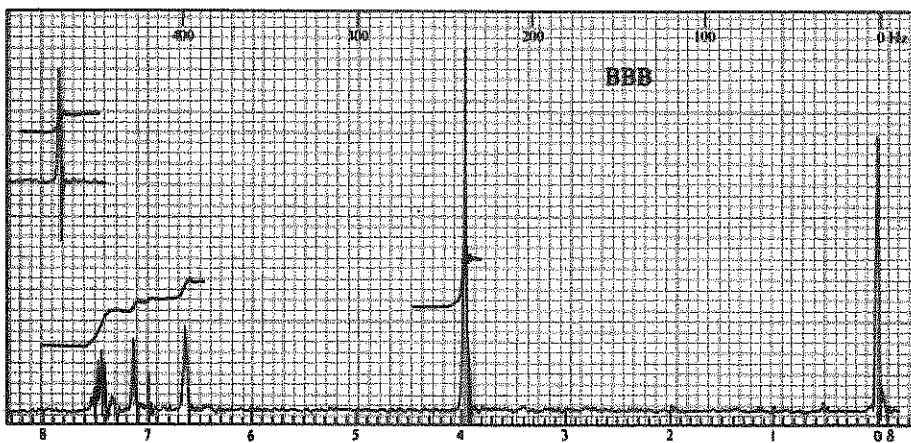
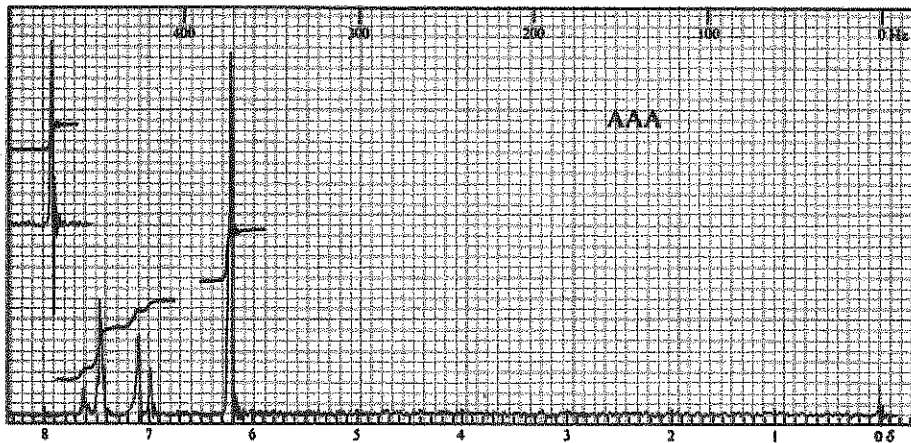
EEE و FFF أطياف تحت الأحمر في الشكل 8.24

(إرشاد: بعد تصحيح بعض البنى، قارن أطياف تحت الأحمر)

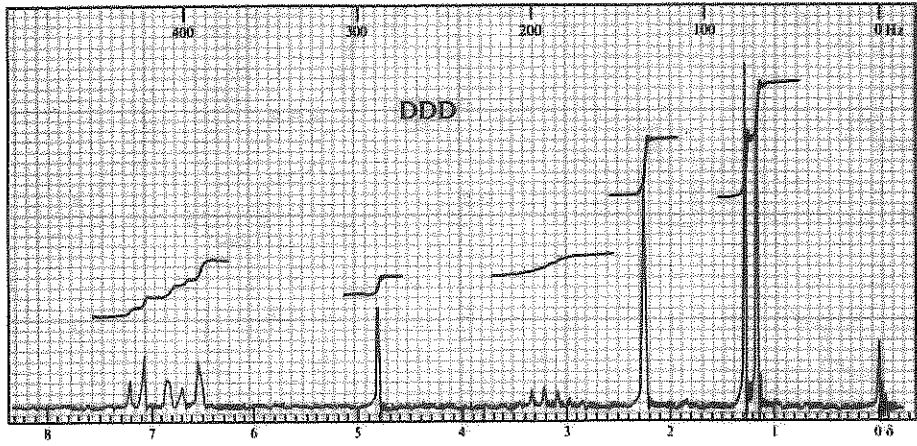




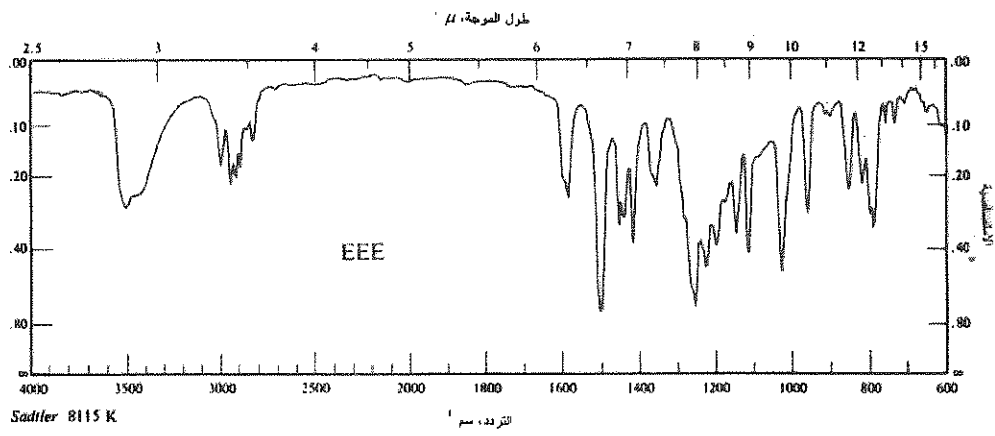
الشكل 5.24 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 33



الشكل 6.24 : أطياف NMR البروتوني للمسألة 33

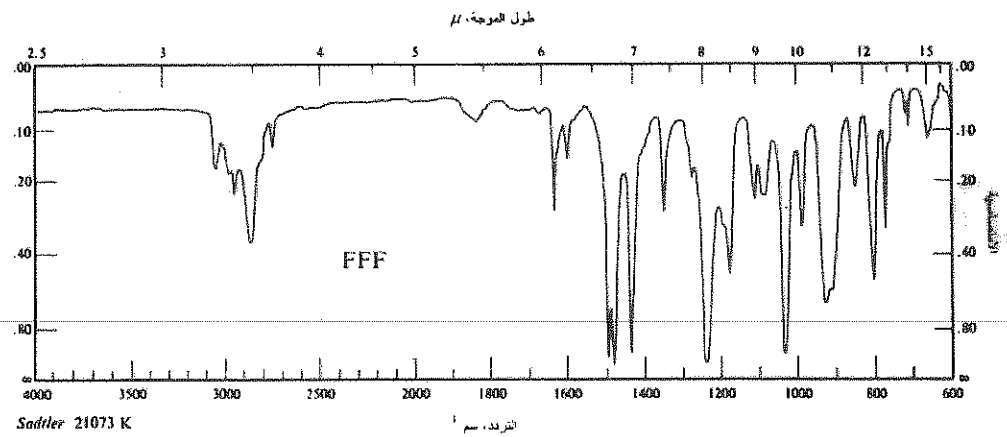


الشكل 7.24 : طيف NMR البروتوني للمسألة 33



Sadtler 8115 K

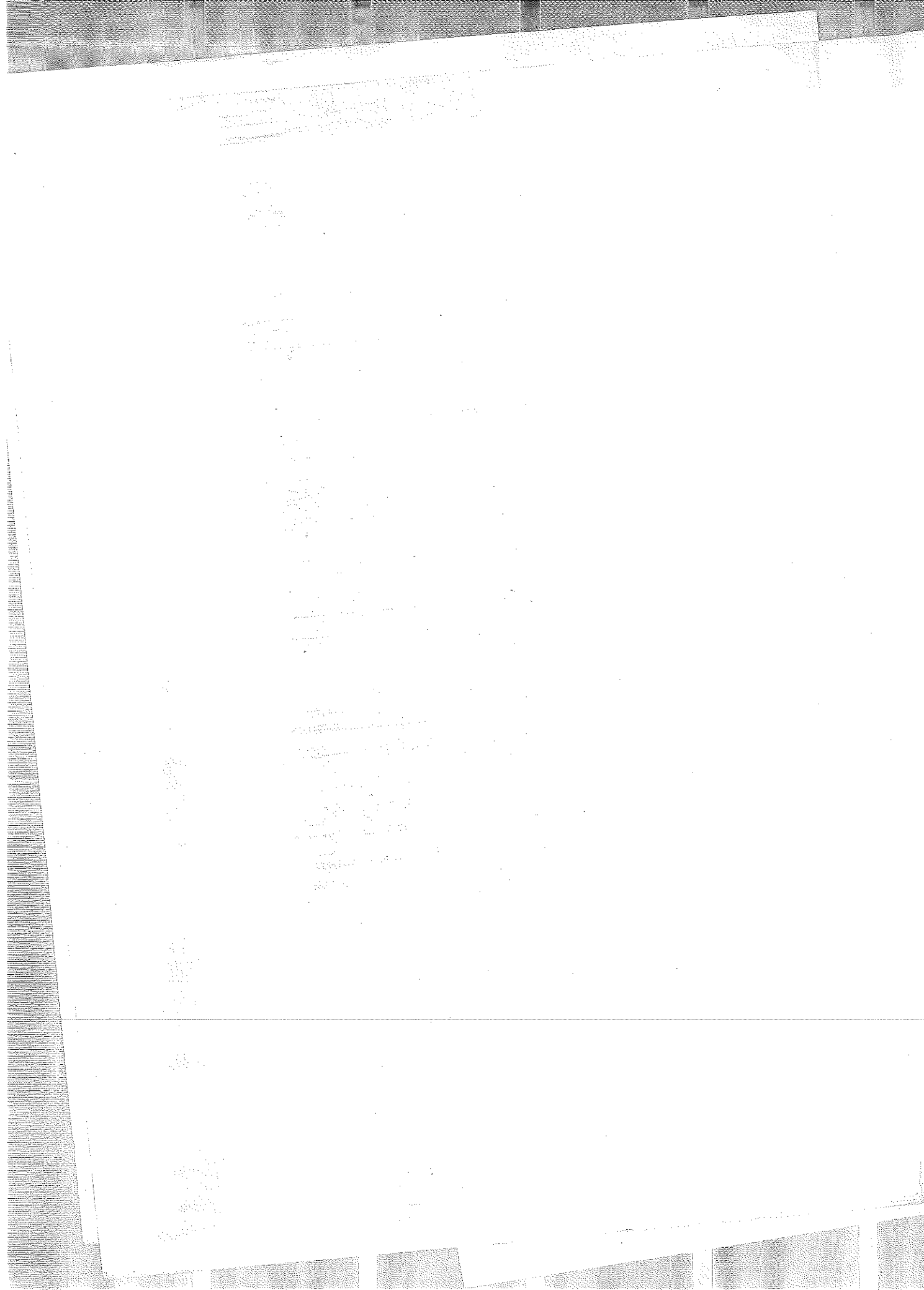
التردد، سم⁻¹



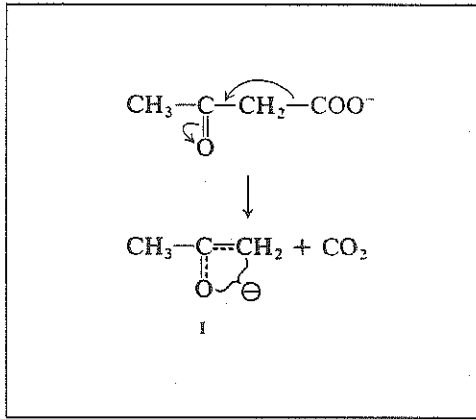
Sadtler 21073 K

التردد، سم⁻¹

الشكل 8.24 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 33



$$E = h\nu$$
$$\frac{1}{\lambda}$$



Carbanions II

Malonic Ester and

Acetoacetic Ester Syntheses

الكربانيونات II

الاصطناعات باستعمال

إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك

1.25 الكربانيونات في الاصطناع العضوي Carbanions in organic synthesis

عرضنا فيما سلف لمحة موجزة عن أهمية تشكل روابط كربون-كربون في الاصطناع العضوي، إذ يمكننا هذا الاصطناع في تكوين جزيئات كبيرة انطلاقاً من جزيئات صغيرة. يلعب الكربون المشحون سلباً دوراً أساسياً في هذه العملية، فيهاجم هذا الكربون النوكليوفيلي الكربون الحامل لزمرة مغادرة جيدة في هاليدات الألكيل أو السلفونات عادة أو الكربونيل أو كربون الأسيل.

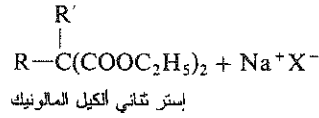
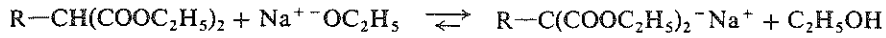
يتشكل عبر تفاعل الاستبدال النوكليوفيلي أو الإضافة النوكليوفيلية رابطة كربون-كربون جديدة.

ونميز نوعين شائعين من الكربون النوكليوفيلي: (أ) هناك الزمر الشبيهة بالكربانيون في المركبات العضوية المعدنية التي تتولد عبر تفاعل هاليد عضوي مع معدن مثل: كواشف غرينيار، كواشف الليثيوم العضوية.

(ب) هناك أيضاً الكاربانيونات الأكثر اقتراباً من الكمال والتي تتولد عبر نزع هيدروجينات α - بوساطة أساس مثل التكاثف الألدولي وتكاثف كلايزن وأمثالهما.

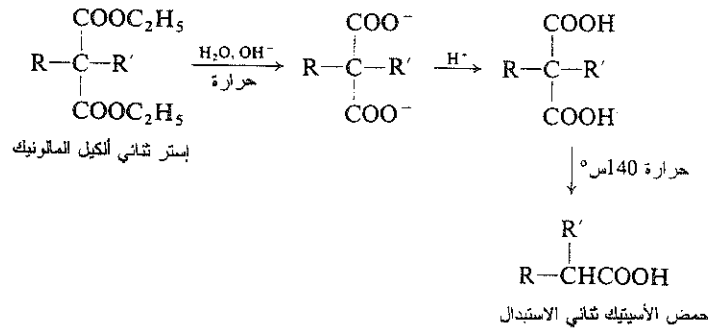
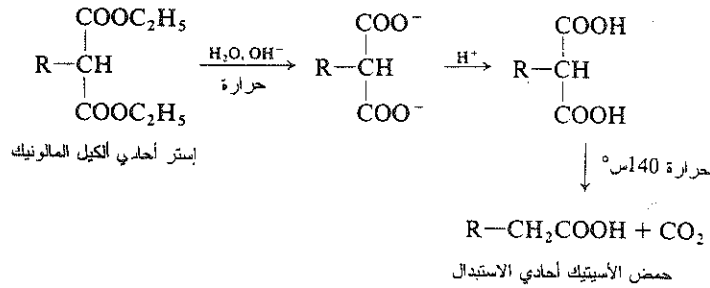
يعود الاختلاف بين هذين النوعين من الكربون إلى الاختلاف في الدرجة وليس في النوع. وهناك تأثير interaction يتوقف مداه على المعدن والمذيب. - حتى بين الأيونات المشحونة إيجاباً مثل الصوديوم أو البوتاسيوم أو الليثيوم والأنيون في المركبات الكربونيلية. يمكن أن تدعى هذه المركبات الوسطية أيضاً مركبات عضوية معدنية والتي تكون الرابطة فيها أكثر تأبناً منها في كاشف غرينيار.

سوف نتابع في هذا الفصل دراستنا في كيمياء الكربانيون مع التأكيد على ارتباط مجموعات الألكيل بذرات الكربون α - في مركبات الكربونيل والأسيل. تعزى الأهمية الكبيرة في تفاعلات الألكلة هذه إلى الطبيعة الخاصة التي تتميز بها زمرة الكربونيل، وتتجلى هذه الأهمية في مظهرين: الأول تجعل زمرة الكربونيل هيدروجينات α - حمضية مما يمكن من حدوث تفاعل ألكلة، والثاني أن منتجات التفاعل تبقى محتوية على مجموعة الكربونيل مما يكسبها

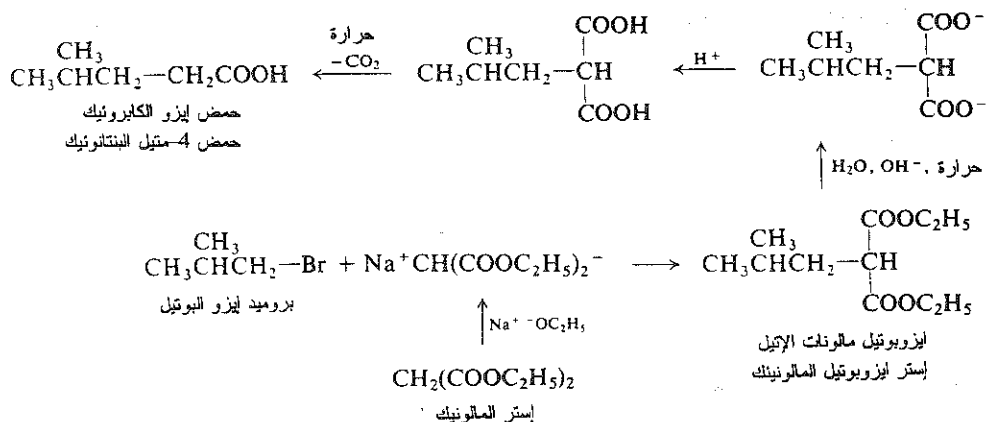


تسمح حموضة إستر المألونيك بتحضير إسترات المألونيك المستبدلة التي تحوي على زمرة ألكيل واحدة أو على زمرتين.

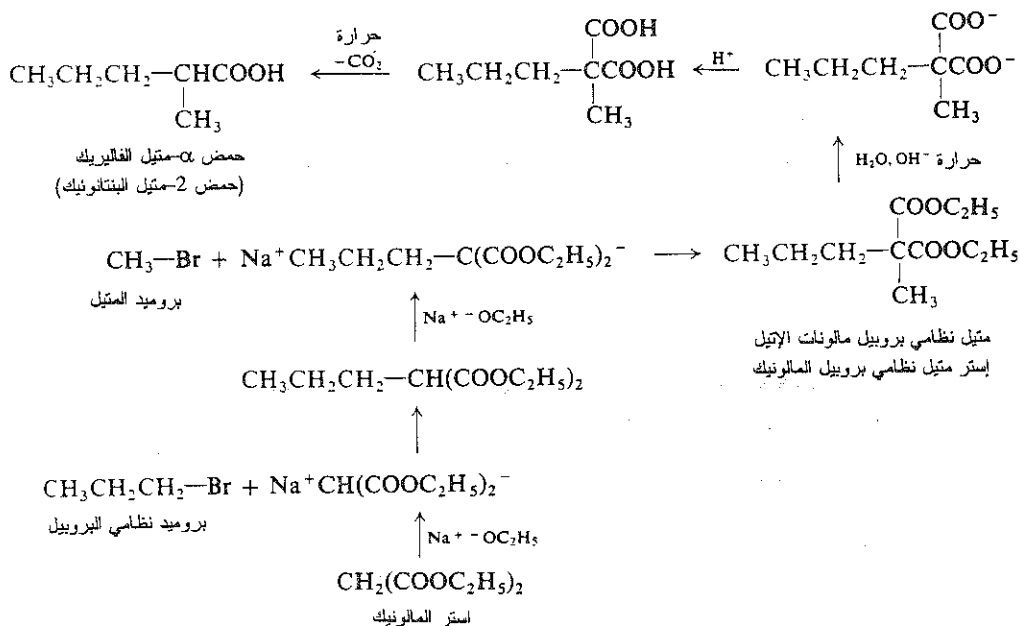
والسؤال الآن ترى كيف يمكن استعمال مستبدلات إسترات المألونيك لاصطناع الحموض الكربوكسيلية؟ يفقد حمض المألونيك لدى تسخينه إلى درجات حرارة أعلى من درجة انصهاره بسهولة ثنائي أكسيد الكربون مكوناً حمض الأسيتيك. وتفقد مستبدلات حمض المألونيك وبطريقة مشابهة ثنائي أكسيد الكربون وتكون مستبدلات حموض الأسيتيك. تتحول إسترات أحادية ألكيل المألونيك وثنائي ألكيل المألونيك المحضرة وفق الخطوات السابقة بسهولة إلى حموض أحادية الكربوكسيل بواسطة الحلمهة والتحميض والحرارة :



يعطي الاصطناع باستعمال إستر المألونيك حمض الأسيتيك استبدلت فيه زمرة ألكيل بذرة أو ذرتين هيدروجين. تكمن المشكلة عند تخطيط الاصطناع باستعمال إستر المألونيك في انتقاء هاليد أو هاليدات الألكيل المناسبة، ولحل هذه المشكلة يكفي النظر فقط إلى بنية الحمض المراد الحصول عليه. مثلاً يعد حمض إيزوالكابرونيك $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ بمثابة حمض الأسيتيك استبدلت فيه زمرة إيزوبوتيل بذرة هيدروجين. يجب لدى تحضير هذا الحمض بواسطة الاصطناع وفق إستر المألونيك استعمال بروميد إيزوبوتيل بوصفه عميل ألكلة:



يعد حمض α -مethyl الفاليريك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ، وهو مماكب لحمض إيزو الكابرونيك، بمثابة حمض الأسيتيك استبدلت فيه زمرة نظامي بروبييل بذرة هيدروجين أولى وزمرة متيل بذرة هيدروجين ثانية. لذلك ينبغي استعمال هاليدين ألكيل هما بروميد نظامي البروبييل وبروميدي المتيل.



يمكن تحويل تفاعل الاصطناع الأساسي باستعمال إستر المالونيك، فمن المفيد غالباً استعمال أسبس مختلفة مثل ثالثي بوتوكسيد البوتاسيوم أو سلفونات الألكيل بدلاً من الهاليدات، أو مذيب لابروتوني قطبي مثل DMF أو DMSO (الفقرة 4.7).

يمكن استعمال بعض المركبات الأخرى المحتوية على هالوجين بدلاً من هاليدات الألكيل البسيطة، لاسيما إسترات α -برومو المتوافرة (لماذا لا يمكن استعمال حموض α -برومو؟) الأمر الذي يؤدي إلى الحصول على مستبدلات حموض السوكسينيك بواسطة الاصطناع بإستر المالونيك. مثال:

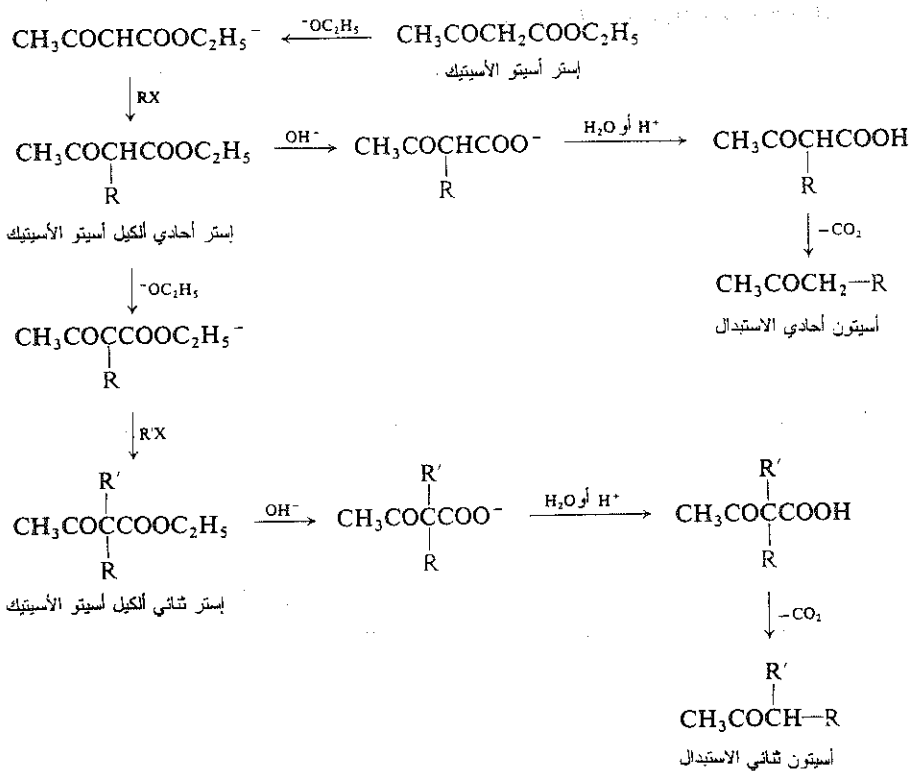
المسألة 5.25 يتفاعل إستر المالونيك مع 2-بوتونات الإثيل بوجود إيتوكسيد الصوديوم، في أحد أمثلة تكاثف مايكل Michael، معطياً المركب A الذي صيغته $C_{13}H_{22}O_6$. يحول تسلسل العمليات حلمهة وتحميض وحرارة المركب A إلى حمض 3-متيل بنتان ديويثيك. ما هو المركب A. وكيف يتشكل (إرشاد: ارجع إلى الفقرة 11.22. تحقق من إجابتك بالرجوع إلى الفقرة 7.27).

3.25 اصطناع الكيتونات باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك

Acetoacetic ester Synthesis of Ketones

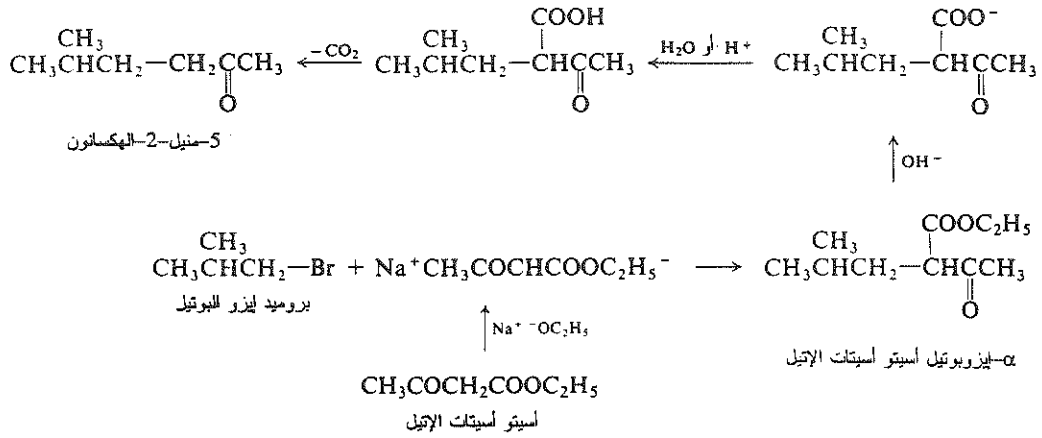
يعد اصطناع الكيتونات باستعمال أسيتو أسيتات الإثيل (إستر أسيتو الأسيتيك) $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ أحد أهم الطرق القيمة المستعملة في تحضير الكيتونات والذي يشابه إلى حد كبير اصطناع الحموض الكربوكسيلية باستعمال إستر المالونيك.

يحول إستر أسيتو الأسيتيك بواسطة إيتوكسيد الصوديوم إلى إستر صوديو أسيتو الأسيتيك الذي يتفاعل بعدئذ مع الهاليد ألكيل مكوناً إستر ألكيل أسيتو الأسيتيك (ألكيل أسيتو أسيتات الإثيل) الذي صيغته $CH_3COCHR'COOC_2H_5$ ، يمكن، إذا شئنا، تكرار تفاعل الألكلة هذا للحصول على إستر ثنائي ألكيل أسيتو الأسيتيك $CH_3COCRR'COOC_2H_5$. تجري جميع تفاعلات الألكلة في وسط كحول مطلق تعطي إسترات أحادي ألكيل أسيتو الأسيتيك وثنائي أسيتو الأسيتيك عند حلمتها بواسطة أساس مائي ممدد (أو حمض) للحموض الكربوكسيلية الموافقة $CH_3COCRR'COOH$ أو $CH_3COCHR'COOH$ والتي تعاني بدورها تفاعل نزع الكربوكسيل مكونة الكيتونات $CH_3COCHR'COOH$ أو CH_3COCH_2R . يكون فقدان ثنائي أكسيد الكربون هنا أكثر سهولة مما هو عليه في حالة حمض المالونيك إذ يمكن أن يحدث ذلك قبل تحميض المزيج المحلّمه.

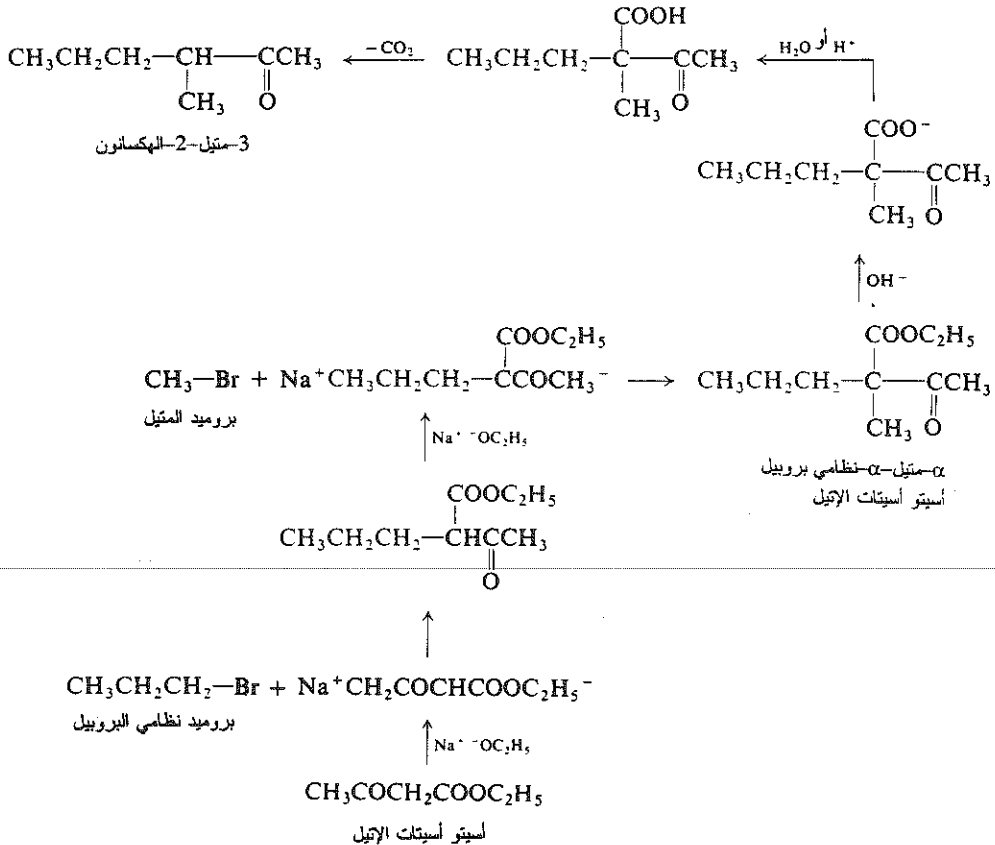


يعطي اصطناع الكيتونات بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك جزئيء أسيتون استبدلت فيه زمر الألكيل بذرة أو ذرتين هيدروجين.

تكمن المشكلة لدى تخطيط الاصطناع باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك (كما هو الحال في تخطيط الاصطناع باستعمال إستر المالونيك) في انتقاء هاليد أو هاليدات الألكيل المناسبة، ولحل هذه المشكلة يكفي النظر فقط إلى بنية الكيتون المراد الحصول عليه. يعد 5-متيل-2-الهكسانون على سبيل المثال بمثابة أسيتون استبدلت فيه زمرة إيزوبوتيل بذرة هيدروجين واحدة. يجب لدى تحضير هذا الكيتون بوساطة الاصطناع وفق إستر أسيتو الأسيتيك استعمال بروميد إيزو البوتيل بوصفه عميل ألكلة:



يعد الكيتون المماكب 3-متيل-2-الهكسانون بمثابة أسيتون استبدلت فيه زمرة نظامي بروميد بذرة هيدروجين أولى وزمرة ميثيل بذرة هيدروجين ثانية (على ذرة الكربون نفسها). يستعمل لهذا الغرض مركبان من هاليدات الألكيل وهما بروميد نظامي البروبيل وبروميد الميثيل:



ويمكن تحويل هذا الاصطناع، مثله في ذلك مثل الاصطناع بإستر المالونيك، بتغيير الأساس والمذيب وعميل الألكلة.

المسألة 6.25 ما هي الفئة العامة التي ينتمي إليها التفاعل بين إستر صوديو أسيتو الأسيتيك وهاليد ألكيل؟ وما هو المردود النسبي عند استعمال هاليدات أولية، ثانوية وثالثية. هل يمكن استعمال هاليدات الأريل؟

المسألة 7.25 (أ) ما هو المنتج المتوقع من الاصطناع بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك والمستعمل فيه برومو الأسيتات (لماذا لا يستعمل حمض برومو الأسيتيك؟) بوصفه هاليد. ما هي الفئة العامة من المركبات التي ينتمي إليها هذا المنتج؟ (ب) ما هو المنتج المتوقع من الاصطناع بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك والمستعمل فيه فلوريد البنزويك بوصفه هاليد. أعد السؤال السابق لدى استعمال كلورو الأسيتون بوصفه هاليد. وما هي الفئات العامة التي تنتمي إليها هذه المنتجات؟

المسألة 8.25 ضع مخطط اصطناع كل المركبات التالية إنطلاقاً من إستر أسيتو الأسيتيك و البنزين وكحولات مؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل :

(أ) - (ج) - الكيتونات المتماكية:

متيل نظامي بوتيل الكيتون (2-الهكسانون)

متيل إيزو بوتيل الكيتون (4-متيل-2-البنتانون)

متيل ثانوي بوتيل الكيتون (3-متيل-2-البنتانون)

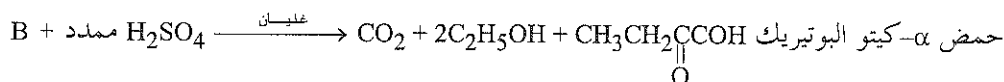
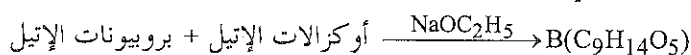
(د) لماذا لا يمكن اللجوء إلى الاصطناع بطريقة أسيتو الأسيتيك عند تحضير متيل ثالثي بوتيل الكيتون؟

(هـ) 4.2-البنتان ديون

(و) 5.2-الهكسان ديون

(ز) 1-فنيل-4.1-البنتان ديون

المسألة 9.25 يمثل التسلسل التالي أفضل طريقة عامة متبعة في تحضير α -كيتو الحموض:



ماهي التفاعلات المألوفة الحاصلة؟ وما هي بنية B؟

المسألة 10.25 ضع مخطط الاصطناع انطلاقاً من الإسترات البسيطة لكل من المركبات التالية:

(أ) حمض α -كيتو إيزو الكابرويك

(ب) حمض α -كيتو- β -فنيل البروبيونيك.

(ج) حمض α -كيتو الغلوتاريك

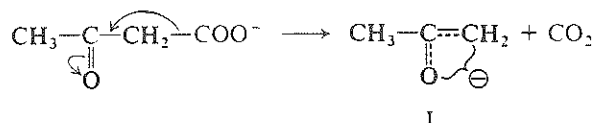
(د) لوسين (حمض α -أمينو إيزو الكابرويك) (إرشاد: انظر الفقرة 11.22)

(هـ) حمض الغلوتاميك (حمض α -أمينو الغلوتاريك).

4.25 نزع الكربوكسيل من مركبات β -كيتو الحموض وحموض المالونيك

Decarboxylation of β -keto acids and malonic acids

يعتمد تفاعل الاصطناع باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك على (أ) الحموضة العالية لهيدروجينات α - في مركبات β -كيتو الإسترات، و(ب) السهولة الكبيرة لنزع زمرة الكربوكسيل من مركبات β -كيتو الحموض. توازي هذه الخواص تماماً تلك التي يعتمد عليها الاصطناع باستعمال إستر المالونيك. لقد رأينا أن حموضة هيدروجينات α - تعود إلى قابلية الزمرة الكيتونية على المساعدة في تلقي الشحنة السالبة لأيون إستر أسيتو الأسيتيك، وتعزى سهولة نزع زمرة الكربوكسيل، جزئياً، إلى العامل نفسه تماماً. (ويشبهه في ذلك تكاثف كلايزن الذي يصطنع فيه إستر أسيتو الأسيتيك في الخطوة الأولى). يتضمن تفاعل نزع زمرة الكربوكسيل من مركبات β -كيتو الحموض كلاً من الحمض الحر وأيون الكربوكسيلات. يعطي فقد ثنائي أكسيد الكربون في الأنيون الكربانيون I:

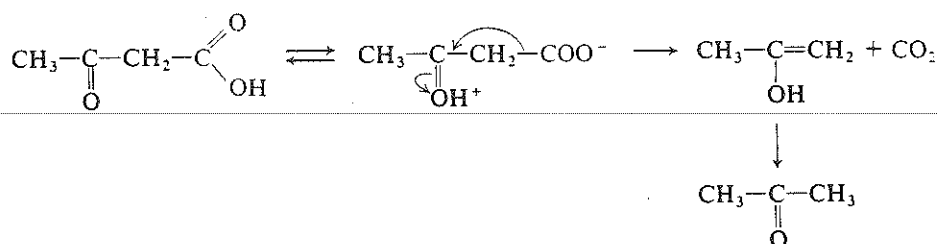


يتشكل هذا الكربانيون بسرعة أكبر من الكربانيون البسيط (R^-) والذي كان سيتشكل من أيون كربوكسيلات بسيط (RCOO^-) لأنه أكثر استقراراً. يعود هذا الاستقرار طبعاً إلى حيازة الشحنة السالبة بواسطة زمرة الكيتو.

المسألة 11.25 يتضمن نزع الكربوكسيل من حمض المالونيك كلاً من الحمض الحر والأنيون الأحادي وليس الأنيون المزدوج الشحنة. (أ) علل سهولة نزع زمرة الكربوكسيل من الأنيون الأحادي. أي الطرفين يفقد ثنائي أكسيد الكربون؟ (ب) كيف تعلق نقصان تفاعلية الأنيون المزدوج الشحنة؟ (إرشاد: انظر الفقرة 20.19)

المسألة 12.25 تنتزع زمرة الكربوكسيل بسهولة عالية من حمض 2,4,6-ثلاثي نيترو البنزويك وعلى خلاف أغلب الحموض الكربوكسيلية (مثلاً حمض البنزويك) وذلك بالغليان البسيط في وسط من حمض مائي. كيف تعلق ذلك؟

يتضمن نزع زمرة الكربوكسيل من حمض أسيتو الأسيتيك الحر انتقال الهيدروجين الحمضي إلى الزمرة الكيتونية آنياً أو قبيل فقد ثنائي أكسيد الكربون (المثال المعطى) أو عند حدوث ذلك الفقد



ويفترض أننا مدركون تماماً وظيفة البرتنة في اختزال الأساسية لزمرة مغادرة.

المسألة 13.25 يحصل عند نزع الكربوكسيل من حمض ثنائي ميثيل أسيتو الأسيتيك بوجود اليود أو البروم على مركب يودو ثنائي ميثيل أسيتون أو مركب برومو ثنائي ميثيل الأسيتون (3-هالو-3-مethyl-2-بوتانون) علماً بأن اليود والبروم لا يتفاعلا تحت هذه الشروط مع مركب ثنائي ميثيل الأسيتون بمقدار يستحق الذكر. ما هو تأثير هذه التجربة في آلية نزع الكربوكسيل؟

المسألة 14.25 اقترح آلية تفاعل نزع الكربوكسيل من حمض المالونيك الحر؟

المسألة 15.25 علل سهولة نزع الكربوكسيل النسبية من حمض فيل البرويوليك $C_6H_5C \equiv CCOOH$ في محلول قلوي.

5.25 أكلة الإسترات والكيونات المباشرة وغير المباشرة

Direct and indirect alkylation of esters and ketones

نستطيع بواسطة إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك اصطناع مستبدلات كل من الحموض - α والكيونات - α . ولكن لماذا لا تسير المهمة بشكل مباشر؟ لماذا لا تحول الحموض (أو الإسترات) والكيونات البسيطة إلى الكربانيونات الموافقة وتترك لتتفاعل مع هاليدات الألكيل؟

يعود ذلك إلى العديد من العوائق هي: (أ) التكاثف الذاتي -التكاثف الألدولي في الكيونات مثلاً (ب) الأكلة المتعددة poly alkylation (ج) الأكلة على كلا ذرتي الكربون - α أو على ذرة كربون غير المقصودة وذلك في حالة الكيونات غير المتناظرة. لنعالج مسألة التكاثف الذاتي. يتولد كربانينون، مثلاً، في كيتون بسيط، ولكن يمكن أن يهاجم الكربانيون هذا زمرة الكربونيل في جزئ كيتون ثان عوضاً عن مهاجمته جزئ هاليد الألكيل. نحتاج لتجنب هذا التكاثف الذاتي إلى الجمع بين أساس - مذيب يستطيع أن يحول بشكل سريع وجوهري الكيتون إلى الكربانيون قبل حدوث التكاثف الذاتي بمقدار محسوس. لقد اتخذت إجراءات بهدف حل هذه المشكلة، وهناك العديد من الطرق المتاحة لإجراء الأكلة مباشرة على الحموض والكيونات ولكن إمكانية التطبيق محدودة.

بذل عمل ضخم بهدف تطوير بدائل الأكلة المباشرة عبر إدخال زمرة أخرى بشكل مؤقت تؤدي وظيفة أو أكثر من الوظائف التي تؤدي إلى زيادة حموضة الهيدروجينات - α ومنع حدوث التكاثف الذاتي والأكلة مباشرة على موضع نوعي. يعد الاصطناع باستعمال إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك من الاصطناعات النموذجية لهذه الطريقة.

ففي الاصطناع بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك، مثلاً، تفرز زمرة الكاربوتوكسي $COOEt$ فقط حموضة هيدروجينات - α واحدة حيث يحدث عليها تفاعل الأكلة. تفرز زمرة الكاربوتوكسي بسهولة بعد انتهاء عملية الأكلة بالحلمهة وبنزع الكربوكسيل.

تصطنع الحموض الكربوكسيلية الطويلة السلسلة في الاصطناع الحيوي للدهون عبر سلسلة من الاصطناعات التي تعد في أساسها اصطناعات باستعمال إستر المالونيك. ومع أن التفاعلات في هذه الحالة تحفز بواسطة الأنزيمات إلا أن هذه المنظومة تقوم باستهلاك ثنائي أكسيد الكربون بهدف اصطناع مركب مالونيل malonyl ثم تكوين رابطة كربون-كربون لتنتهي بطرد ثنائي أكسيد الكربون.

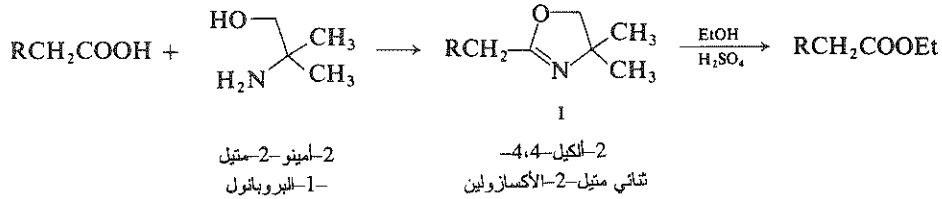
دعنا نرى بعض الطرق البديلة للأكلة المباشرة بهدف الحصول على فكرة عن الأسلوب المتبع في حل مثل هذه المشاكل.

6.25 اصطناع الحموض والإسترات عبر 2-أوكسازولينات

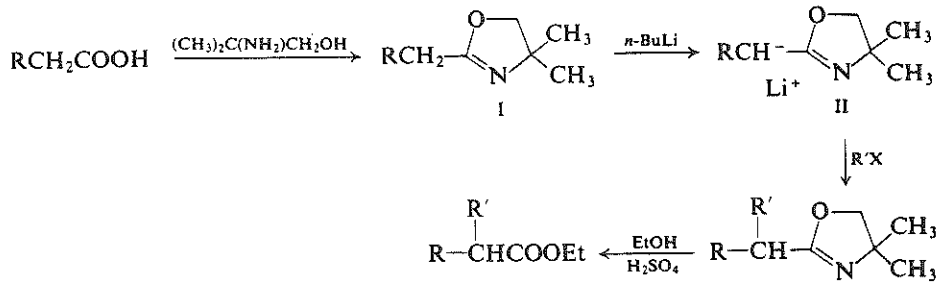
Synthesis of acids and esters via 2-oxazolines

يعطي تفاعل الحمض الكربوكسيل مع 2-أمينو-2-مethyl-1-البروبانول مركباً حلقياً لامتحاناً يدعى 2-أوكسازولين (I). يمكن أن يجدد هذا الحمض من هذا المركب على شكل الإستر الإيتيلي عبر التحلل بالإيتانول

:ethanolysis



فتح ماير A.I.Meyer (جامعة كولورادو) مؤخراً وباستعماله هذه الطريقة بهدف وقاية الزمرة الكربوكسيلية طريقاً رائعاً للحصول على حموض الأستيتك المؤككلة أو، بالتحويل، للحصول، على إسترات β-هيدروكسي.

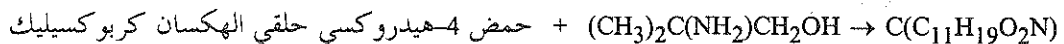


تعطي معالجة 2-أوكسازولين مع أساس قوي، مثلاً نظامي بوتيل الليثيوم، المشتق الليثومي II. وكما في حالة إستر صوديوم المألوف، يمكن ألكلة هذا المشتق وعند الرغبة في إعادة ألكلته للحصول على مستبدل واحد أو مستبدلين اثنين على الكربون-α. يعطي التحلل بالإيتانول لـ 2-أوكسازولين الإستر المستبدل. يتعلق هذا الاصطناع بعدة عوامل: (أ) سهولة تكون وحلمة 2-أوكسازولين، (ب) احتفاظ هيدروجينات-α في مركب الأوكسازولين بمحوضتها (لماذا؟)، و(ج) حمول حلقة 2-أوكسازولين نحو المشتق الليثومي. (تعد هذه الحلقة حاملة تجاه كاشف غرينيار أيضاً ويمكن استعمالها لحماية الزمرة الكربوكسيلية في مجموعة واسعة من الاصطناعات).

المسألة 16.25 ضع مخطط جميع خطوات اصطناع المركبات التالية مستعملاً طريقة الأوكسازولين وفق طريقة ماير:

(أ) حمض نظامي البوتيريك من حمض الأستيتك، (ب) حمض إيزو البوتيريك من حمض الأستيتك، (ج) حمض إيزو البوتيريك من حمض البروبيونيك، (د) حمض β-فينيل البروبيونيك من حمض الأستيتك.

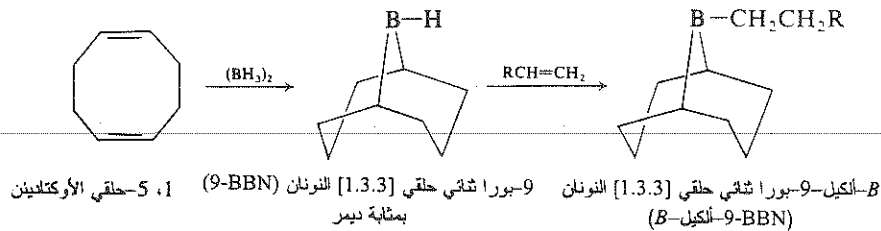
المسألة 17.25 (أ) بين الصيغ البنوية للمركبات من C إلى E



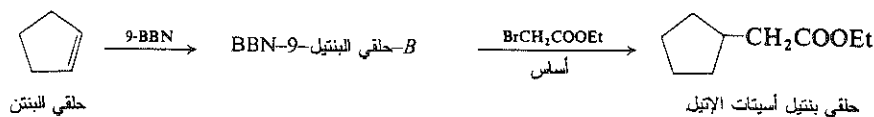
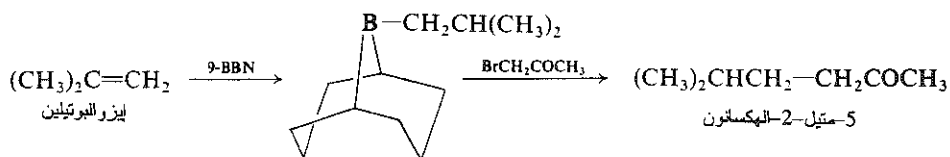
يتحد الكربانيون I بوجود أساس قوي (2) مع ألكيل البوران الحمضي (حمض لويس) معطياً II. يعيد المركب الوسطي (II) بعد ذلك ترتيبه (3) مع فقد أيون الهاليد وتكون III. يعاني هذا الأخير (III) في (4) تحللاً بروتونياً (تفاعل حمض-أساس حسب برونستد - لوري) معطياً الكيتون المؤككل. تعد الخطوة (3) الخطوة الرئيسة التي تتكون فيها رابطة كربون - كربون جديدة. يحمل البورون في II شحنة سالبة تجعله متحركاً وينجذب بوساطة الكربون المجاور الذي يحمل زمرة مغادرة جيدة. تهاجر زمرة الألكيل إلى هذا الكربون، وتأخذ الكترولوناتها معها، وتحل محل أيون الهاليد ذي الخواص الأساسية الضعيفة. لدينا إذاً ثلاثة تفاعلات حمض-أساس، وتفاعل إزاحة زمرة ألكيل من النوع 1,2-alkyl shift 2,1 وتعد جميعها من التفاعلات المألوفة. تتضمن الخطوة (1) تكون كربانيون وتتضمن الخطوة (3) هجوماً نوكليوфильياً داخل جزئي (S_N2) يقوم كربانيون مثل زمرة الألكيل أما الخطوة (4) فتتضمن ارتباط بروتون مع كربانيون أو كيان شبه كربانيوني. يسير التحلل البروتوني Protonolysis في ألكيلات البوران بصورة أصعب من التحلل البروتوني في مركبات أخرى مثل كواشف غرينيار. ومن الواضح أن سلوك التفاعل (4) ليس محكوماً بالتوازن بل بالسرعة. إذ يستولي الكربانيون [RCHCOCH₃]⁻ المستقر بالطنين (الأكثر توافراً) على البروتون، وليس الأساس الأقوى R⁻.

المسألة 18.25 تعد مركبات ثلاثي ألكيل البوران حاملة تحاه الماء ولكنها تميل بوضوح إلى التحلل البروتوني بوساطة الحموض الكربوكسيلية. هل تستطيع اقتراح آلية نوعية للتحلل البروتوني لـ R₃B بوساطة حمض كربوكسيلي؟

يشبه سبيل الاصطناع باستعمال مركبات البوران العضوية إلى حد كبير كلاً من طريقتي الاصطناع باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك وإستر المألونيك. تعطى وحدة الأستون بوساطة إستر أسيتو الأسيتيك، أو، هنا، بوساطة برومو الأستون، وتعطى أيضاً وحدة حمض الأسيتيك بوساطة إستر المألونيك، أو هنا، بوساطة إستر برومو الأسيتيك. يلعب البروم في هذا الاصطناع الدور نفسه الذي تلعبه زمرة COOEt- ويتلخص بزيادة حموضة بعض هيدروجينات α- محدداً بذلك المكان من الجزيء الذي سيحدث عنده التفاعل، ويكون من السهل خروجه من الجزيء بعد انتهاء عمله. يكون رحيل Br- خلافاً لخروج COOEt- جزءاً متكاملًا من عملية الألكلة. يعتمد المردود العالي على الاختيار المناسب للكواشف. إذ يعد 6,2-ثنائي-ثلاثي بوتيل فينو كسيد البوتاسيوم الضخم، بشكل عام، أفضل أساس مستعمل لهذا الغرض. ويعد B-الكيل-9- بورا ثنائي حلقي [1.3.3] النونان أو ما يدعى «B-الكيل-9-NBB» أفضل عميل ألكلة متاح في البوررة الهيدروجينية المتعاقبة للألكانات:



وتكون محصلة التفاعل الإجمالي تحويل الألكينات إلى كيتونات وإسترات. مثال:



يمكن أن يستعمل بالإضافة إلى برومو الأسيتون مركبات بروموميتيل كيتون أخرى (BrCH₂COR) لدى توافرها. ينجز تفاعل البورمة بأفضل طريقة ممكنة باستعمال بروميد النحاس على كيتونات لا تحوي زمرة R فيها هيدروجينات - α التي يمكنها أن تنافس هيدروجينات زمرة الميتيل: مثل أسيتوفينون أو ميتيل ثالثي بوتيل الكيتون.

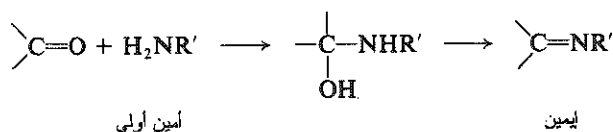
المسألة 19.25 ضع مخطط جميع خطوات اصطناع المركبات التالية مستخدماً 9-BBN مع أي من الألكينات والحموض غير المهلجنة أو الكيتونات:

- | | |
|-------------------------------|---|
| (أ) 2-الهبتانون | (هـ) أسيتات (مفروق-2-ميتيل حلقي بنتيل) الإثيل |
| (ب) حمض 4-ميتيل البنتانويك | (و) 1-فينيل-4-ميتيل-1-البنتانون |
| (ج) 4-ميتيل-2-الهكسانون | (ز) 1-حلقي بنتيل-3,3-ثنائي ميتيل-2-البوتانون |
| (د) 1-حلقي هكسيل-2-البروبانون | |

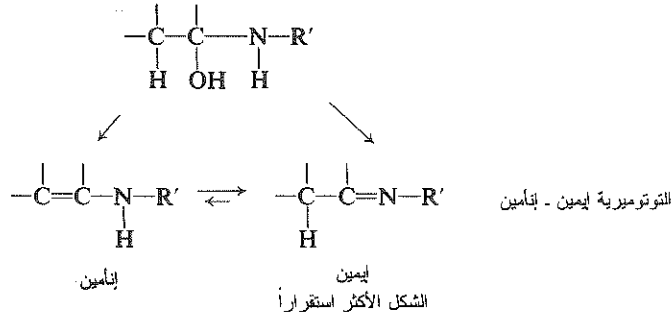
8.25 ألكلة المركبات الكربونيلية عن طريق الإنأمينات

Alkylation of carbonyl compounds via enamines

تتفاعل الأمينات كما هو متوقع، مع المركبات الكربونيلية وفق تفاعل إضافة نوكليو فيلي. يعاني منتج الإضافة البدئي، عندما يكون الأمين أولياً، عملية نزع ماء (قارن الفقرة 11.18) مكوناً مركباً يحتوي على رابطة كربون-نتروجين مزدوجة يدعى إيمين Imine.



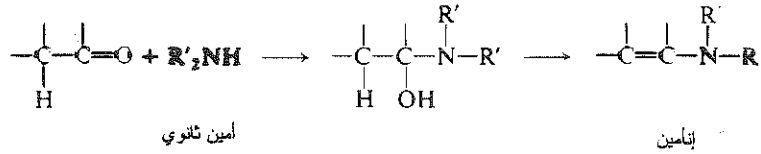
يحدث الحذف مع هذا التوجيه حتى عند احتواء المركب الكربونيلي على هيدروجين - α، أي أن الإيمين هو المنتج المفضل أكثر من الإنأمين (يعبر المقطع «إن ene» عن الرابطة المزدوجة كربون-كربون ويعبر المقطع «أمين» عن الزمرة الأمينية).



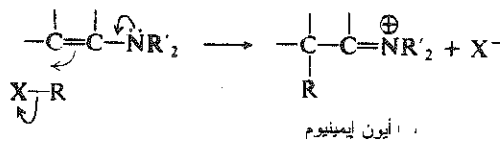
يتحول الإنأمين في حال تشكله وبسرعة وفق التماكب التوتوميري المبين آنفاً إلى الإيمين وهو الشكل الأكثر استقراراً.

تضاهي هذه المنظومة إلى حد كبير المنظومة كيتو-أنول. (الفقرتان 10.12 و 4.21). ويكون البروتون حمضياً لذلك ينفصل بسهولة كبيرة عن الأنيون الهجين ويمكن أن يعود إما إلى الكربون أو النتروجين ولكنه ينزع عند العودة إلى الكربون إلى البقاء هناك. يدعم التوازن تشكل الحمض الأضعف.

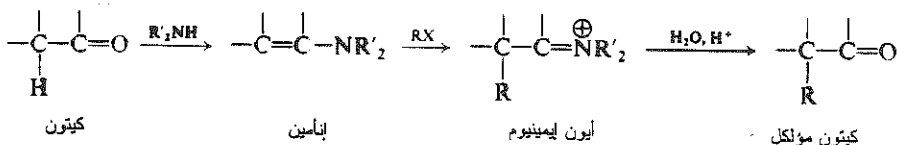
يمكن أن يتفاعل أيضاً أمين ثانوي مع مركب كربونيلي معطياً نفس النوع من المنتجات البديئة الخاصة. ويلاحظ هنا عدم وجود أي هيدروجين متبق على النتروجين، وعند ذلك يجب أن يحدث تفاعل نزع الماء في الاتجاه الآخر ليكون رابطة مزدوجة كربون-كربون، ويكون المنتج إنميناً مستقراً.



بين غيلبرت ستورك Gilbert Stork (جامعة كولومبيا) عام 1954 كيفية استعمال الإنأمين في تفاعلات ألكلة وأسيلة الألهيدات والكيتونات وقد درست منذ ذلك الحين الإنأمينات بشكل مكثف واستعملت على نطاق واسع في العديد من تطبيقات الاصطناع العضوي. وسوف نحاول الآن فهم التعليل على أساس كيمياء الإنأمينات واستعمالاتها. تركز الأهمية التطبيقية للإنأمينات على احتوائها على كربون نوكليو فيلي. وبعد الشفيع الإلكتروني غير المشارك على النتروجين، في التحاليل النهائية، مسؤولاً عن هذه الخواص النوكليو فيلية مما يتيح إمكانية حدوث هجوم نوكليو فيلي بواسطة كربون الإنأمين.

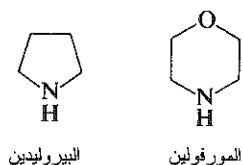


هذا ويكون منتج الألكلة أيون إيمينيوم، يتحلله هذا الأيون بسهولة لتحديد الزمرة الكربونيلية. يعبر التفاعل التالي عن العملية الإجمالية:

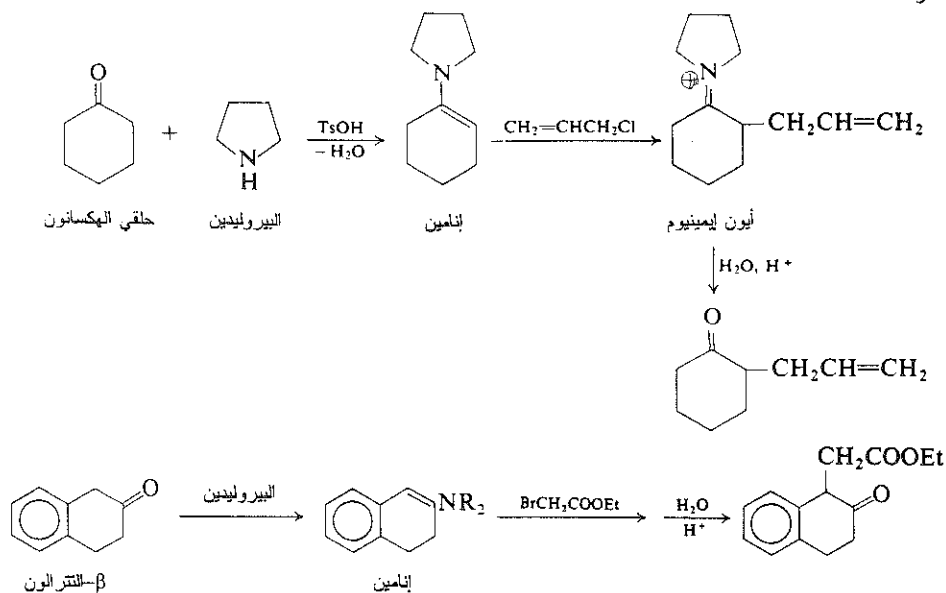


يتميز النتروجين في الإنايمينات بخواص نوكلوفيلية أيضاً إلا أن الهجوم في ذلك الموقع الذي يعطي أيونات الأمونيوم الرابعة تفاعل جانبي غير مرغوب فيه. تحول غالباً مركبات N-المؤلكلة بالتسخين إلى منتجات C-المؤلكلة المنشودة).

يلعب النتروجين في الإنايمينات الدور نفسه الذي يلعبه في كيمياء الأمينات العطرية- وهذا غير مفاجئ، إذا أدركنا أن الإنايمينات، برغم كل شيء، ليست إلا أمينات الفينيل (تذكر التشابه بين هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل). تتضمن برومة الأنيلين على سبيل المثال هجوماً الكتروفيلياً بواسطة البروم على الحلقة العطرية وتتضمن من وجهة نظر معاكسة، ومقبولة بالدرجة ذاتها، هجوماً نوكلوفيلياً على البروم تقوم به ذرات كربون الحلقة حيث يقدم النتروجين الإلكترونات. تعد المركبات الحلقية اللامتجانسة مثل البيروليدين Pyrrolidine والمورفولين Morpholine الأمينات الثانوية التي يشيع استعمالها.



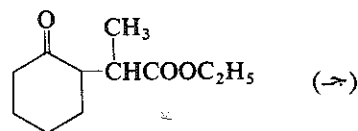
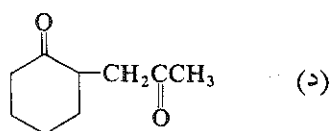
حُصل على أفضل مردود من التفاعل مع هاليدات تفاعلية مثل هاليدات البنزيل وهاليدات الألكيل و-α-هالو الإسترات و-α-هالو الكيتونات مثال:



مسألة 20.25 أوجز جميع خطوات تحضير المركبات التالية باستعمال الاصطناع وفق الإنامين:

(أ) 2-بنزيل حلقي الهكسانون

(ب) 2,2-ثنائي ميثيل-4-البننتال



(هـ) 2-2، 4-ثنائي نتروفيل) حلقي الهكسانون

(و) 2,2-ثنائي متيل-3-أكسو البوتانال، $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$

مسألة 21.25 بين الصيغ البنوية للمركبات F-K:

(أ) $\text{F}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}) \rightarrow \text{TsOH}$ ثم، المورفولين + حلقي البنتانون

$\text{F} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ، ثم $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \rightarrow \text{G}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O})$

(ب) $\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}) \rightarrow$ ثالثي بوتيل الأمين + إيزو البوتير ألدهيد

$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \rightarrow \text{I}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NMgBr}) + \text{J}$

$\text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ، ثم $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \rightarrow \text{K}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O})$

مسائل

1. لخص اصطناع كل من المركبات التالية انطلاقاً من إستر المالونيك وأية كواشف أخرى.

- | | |
|---|--|
| (أ) حمض نظامي الكابرونيك | (و) حمض ثنائي بنزيل الأسيتيك |
| (ب) حمض أيزو البوتيريك | (ز) حمض β, α -ثنائي متيل السوكسينيك |
| (ج) حمض β -متيل البوتيريك | (ح) حمض الغلوتاريك |
| (د) حمض β, α -ثنائي متيل البوتيريك | (ط) حمض حلقي البوتان كربوكسيليك. |
| (هـ) حمض 2-إتيل البوتونيك | |

2. لخص اصطناع كل من المركبات التالية انطلاقاً من إستر أسيتو الأسيتيك وأية كواشف أخرى تحتاجها.

أجب على (ي) - (م) بعد المسألة (11)

- | | |
|--|----------------------------------|
| (أ) متيل إتيل كيتون | (ح) 3-متيل-2-الهكسانول |
| (ب) 3-إتيل-2-البنتانون | (ط) 5,2-ثنائي متيل الهبتان |
| (ج) 3-إتيل-2-الهكسانون | (ي) حمض β -متيل الكابرونيك |
| (د) 5-متيل-2-الهبتانون | (ك) حمض β -متيل البوتيريك |
| (هـ) 6,3-ثنائي متيل-2-الهبتانون | (ل) حمض متيل السوكسينيك |
| (و) حمض 4-أكسو-2-متيل البنتانونيك | (م) 5,2-الهكسان ديول. |
| (ز) حمض γ -هيدروكسي-نظامي الفاليريك | |

3. ما هو المنتج المتوقع من حلمهة 2-كربتوكسي حلقي البنتانون بواسطة قلوي ممدد (انظر المسألة 25.21)؟

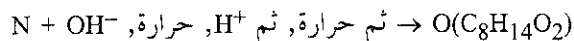
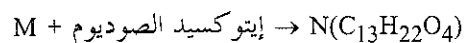
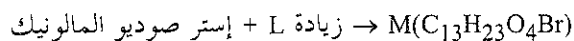
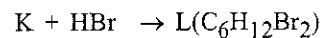
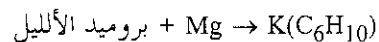
اقترح طريقة اصطناع مركب 2-متيل حلقي البنتانون؟

4. بين بني كل من المركبات من A إلى J

(أ) $\text{A}(\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8) \rightarrow$ 2 مول إستر صوديوم المالونيك + 3,1-ثنائي برومو البروبان

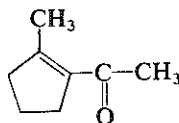
- A + 2 مول إيتوكسيد الصوديوم \rightarrow B(C₁₈H₂₈O₈)
 B + OH⁻, حرارة, H⁺ ثم حرارة \rightarrow C(C₈H₁₂O₄)
 D(C₁₆H₂₆O₈) \rightarrow 2 مول إستر صوديو المالونيك + بروميد الإيتيلين (ب)
 D + 2 مول إيتوكسيد الصوديوم \rightarrow E(C₁₈H₂₈O₈)
 E + OH⁻, حرارة, H⁺ ثم حرارة \rightarrow F(C₈H₁₂O₄)
 G(C₁₄H₂₂O₈) + 2NaI \rightarrow 2 مول إستر صوديو المالونيك + I₂ (ج)
 G + OH⁻, حرارة, H⁺ ثم حرارة \rightarrow H(C₄H₆O₄)
 I(C₁₆H₂₄O₈) \rightarrow 2 مول إيتوكسيد الصوديوم + I₂ و 2 (د)
 I + OH⁻, حرارة, H⁺ ثم حرارة \rightarrow J(C₆H₈O₄)
 (هـ) اقترح اصطناعاً ممكناً لكل من حمض 3,1-حلقي البنتنان ثنائي الكربوكسيليك.
 حمض 2,1-حلقي البنتنان ثنائي الكربوكسيليك.
 حمض 1,1-حلقي البنتنان ثنائي الكربوكسيليك.

5. بين بني كل من المركبات من K إلى O



6. تتكون مركبات 1,1-ثنائي كلورو حلقي البروبان من تسخين ثلاثي كلورو أسيتات الصوديوم مع الألكينات في محلول دي غليم Diglyme. كيف تعلق ذلك؟

7. (أ) كيف تستطيع اصطناع 7,2-الأوكساديون؟ (انظر المسألة 2.25). (ب) يتفاعل، في الواقع، الكيتون المتوقع معطياً:



كيف يحدث التفاعل الأخير؟ وإلى أي نمط عام ينتمي؟ (ج) كيف تصطنع 6,2-الهيبتان ديون؟ (د) ماذا يحدث لهذا الكيتون تحت الشروط السائدة في (ب)؟

8. لخص خطوات الاصطناع الممكن لكل من المركبات التالية انطلاقاً من إسترات بسيطة:

(أ) 2,1-حلقي البنتنانديون (انظر المسألة 2.1, 2.28).

(ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ (انظر المسألة 9.25)

9. لخص اصطناع المنومات التالية انطلاقاً من مركبات متوافرة (انظر الفقرة 23.20):

(أ) حمض 5,5-ثنائي إيثيل الباربيتوريك (باربيتال, فيرونال- طويل التأثير).

(ب) حمض 5-ألليل-5-(2-بنتيل) الباربيتوريك (سيكونال- قصير التأثير).

(ج) حمض 5-إيثيل-5-إيزوبنتيل الباربيتوريك (أميتال-متوسط التأثير).

10. (أ) قارن بين بنى كل من حمض الباربيتوريك والفيرونال (حمض 5,5-ثنائي إيثيل الباربيتوريك).

(ب) فسّر سبب حموضة الفيرونال المعتبرة ($K_a = 10^{-8}$)

11. يتحول إستر أسيتو الأسيتيك لدى معالجته بقلوي مركز إلى 2 مول من أسيتات الصوديوم.

(أ) لخص خطوات الآلية الملائمة لهذا التفاعل؟ (انظر الفقرتين 11.21 و 26.8).

(ب) تعاني إسترات أسيتو الأسيتيك المستبدلة أيضاً مثل هذا التفاعل. ضع مخططاً يبين خطوات طريقة اصطناع عامة

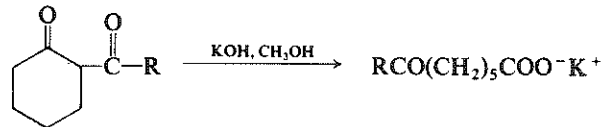
انطلاقاً من إستر أسيتو الأسيتيك حتى الحموض الكربوكسيلية.

(ج) لخص خطوات اصطناع 2-الهكسانون وفق إستر أسيتو الأسيتيك. وما هي الحموض التي تتكون بمثابة منتجات

ثانوية؟ ضع مخطط إجراء تنقية الكيتون المنشود. (تذكر أن الألكلة تجري في الكحول وأن NaBr يتشكل وأنه

يستعمل أساس مائي في الحلمة وأن الكحول الإيثيلي أحد منتجات هذه الحلمة).

12. (أ) اقترح آلية توضح التشطر القلوي في مركبات β -ثنائية الكيتون مثال:



(ب) لخص خطوات اصطناع حمض 7-فنييل الهبتانويك انطلاقاً من حلقي الهكسانون ومستعملاً أي كواشف أخرى

تحتاجها. (ج) كرر السؤال السابق على اصطناع حمض البنتاديكان ديويك، $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_{13}\text{COOH}$.

13. اذكر بنى كل المركبات من P إلى S:

$\text{P(C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3) \rightarrow \text{Zn, H}_2\text{O} + \text{برومو أسيتات الإثيل} + \text{الهبتانال (ألدهيد الهبتان)}$

$\text{Q(C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3) \rightarrow \text{CrO}_3$ في حمض الأسيتيك الثلجي

$\text{R(C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3) \rightarrow \text{ثم كلوريد البنزيل, إيتوكسيد الصوديوم} + \text{Q}$

$\text{S(C}_{15}\text{H}_{22}\text{O)} \rightarrow \text{تسخين, ثم H}^+, \text{حرارة, OH}^- + \text{R}$

معلومات مفيدة: تعمل مركبات الزنك العضوية فيما يدعى تفاعل رفورماتسكي Reformatsky مثل كواشف غرينيار

(غير التفاعلية بعض الشيء).

14. يعطي معالجة 5,1-حلقي الأوكتادين مع ثنائي البوران مادة T التي تتأكسد بوساطة H_2O_2 القلوي إلى مزيج من

72% مقرون 1,5-حلقي الأوكتان ديول و28% مقرون 4,1-حلقي الأوكتان ديول.

نحصل لدى تقطير T تقطيراً مرتداً، مدة ساعة واحدة في محلول THF، على جسم صلب متبلور أبيض U يتأكسد إلى

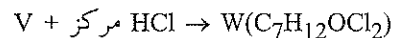
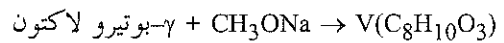
99% مقرون 5,1-حلقي الأوكتان ديول النقي.

(أ) ماهو المركب T؟ ما هو المركب U؟ (ب) علل تحول T إلى U.

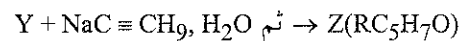
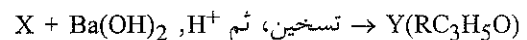
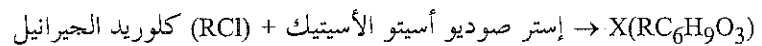
15. يتحول 6,2-ثنائي كلور البنزالدهيد لدى معالجته مع KOH المركز إلى 3,1-ثنائي كلور البنزين فورمات البوتاسيوم. بيّنت الحركية وجود توازن بين الألدهيد ومولين من أيون الهيدروكسيد مع المركب المتوسط التفاعلي الذي يعطي في النهاية المنتج.

(أ) لخص الآلية المحتملة التي تنسجم مع هذه الحقائق (إرشاد: انظر الفقرة 13.18). (ب) كيف تفسر الاختلاف في السلوك بين هذا الألدهيد وأغلب الألدهيدات العطرية تحت هذه الشروط؟

16. اذكر الصيغ البنوية لكل المركبات من V إلى W وبين بدقة كيف يتكون كل مركب:



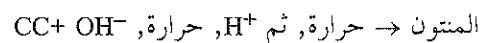
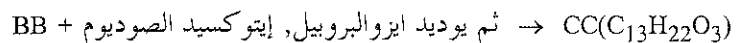
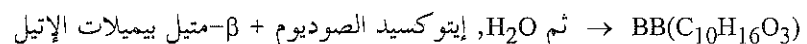
17. جرى التحقق من بنية النيروليدول nerolidol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ ، وهو تربين موجود في زيت النيرولي، وفق الاصطناع التالي:



(أ) اذكر بنية النيروليدول مستخدماً R لتمثيل زمرة الجيرانيل.

(ب) إشارة إلى المسألة 29، من مسائل نهاية الفصل 17، ماهي الصيغة الكاملة للنيروليدول؟

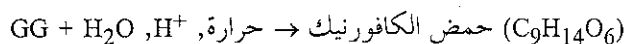
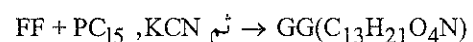
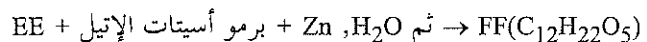
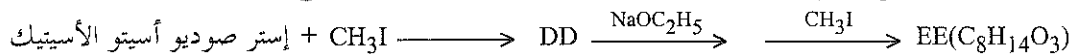
18. يثبت الاصطناع التالي بنية المنتون $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ وهو تربين موجود في زيت النعنع:



(أ) ما هي بني المنتون المنسجمة مع هذا الاصطناع؟ (ب) ماهي البنية الأرجح اعتماداً على قاعدة الإيزوبرين (الفقرة 25.11)؟

(ج) يعطي المنتون لدى إرجاعه بمرجع قوي بارا الممتان، 4-إيزوبروبيل-1-متيل حلقي الهكسان. ما هي البنية أو البنى الأرجح للمنتون؟

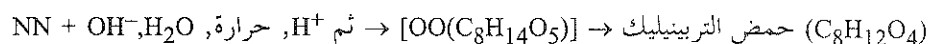
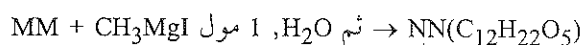
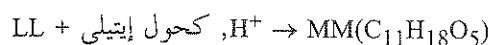
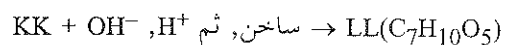
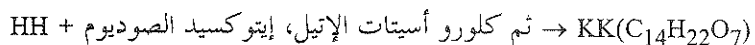
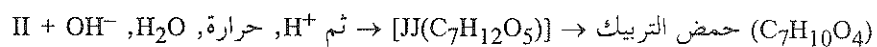
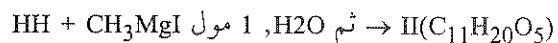
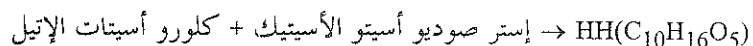
19. يثبت الاصطناع التالي بنية حمض الكافورونيك Camphoronic acid (منتج تدرج تربين الكافور).



ما هي بنية حمض الكافورونيك؟

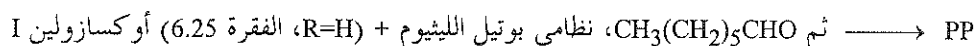
20. يعد كل من حمض التريبك terebic acid وحمض التربينيليك terpenylic acid منتجين من منتجات أكسدة التربين

α -التربينول α -terpneol. أثبتت بنيتنا هذين المركبين أول مرة وفق الاصطناع التالي:



ماهي بنية كل من حمض التريبك وحمض التربينيليك؟

21. (أ) ما هي الصيغ البنوية لكل من المركبات PP وQQ:



(ب) لخص كل خطوات اصطناع 3-(نظامي بروبيل)-3-هيدروكسي هيكسانوات الإثيل.

(ج) وأيضاً اصطناع 2-إثيل-3-فينيل-3-هيدروكسي بروبانوات الإثيل.

PART TWO

القسم الثاني

Special Topics

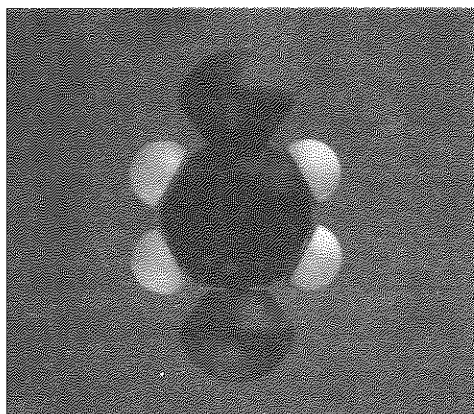
مواضيع خاصة

10/10/2019

01/11/2019

10/10/2019

01/11/2019



Aryl Halides

هاليدات الأريل

Nucleophilic Aromatic Substitution

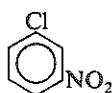
الاستبدال العطري النوكليوفيلي

1.26 البنية Structure

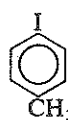
هاليدات الأريل مركبات تحتوي على هالوجين مرتبط بالحلقة العطرية مباشرة. وهي تملك الصيغة العامة ArX حيث تعني Ar الفينيل أو الفينيل المستبدل أو الزمرة المشتقة من منظومات عطرية أخرى (مثل النفتالين، الفقرة 12.14):



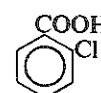
برومو البنزين



ميثا كلورو نيترو البنزين



بارا-يودو التولوين



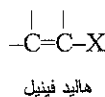
حمض أورثو-كلورو البنزويك

ليس هاليد الأريل أي مركب هالوجيني يحتوي على الحلقة العطرية. فكلوريد البنزين مثلاً ليس هاليد أريل، لأن الهالوجين فيه لا يرتبط بالحلقة العطرية.

وهو يعد من حيث بنيته وخواصه، ببساطة هاليد ألكيل، وقد درس سابقاً (الفصل 16).

ندرس الآن هاليدات الأريل في فصل مستقل، لأنها تختلف عن هاليدات الألكيل بطرائق تحضيرها وخواصها. وهي تنتمي إلى صنف من المركبات غير فعالة نسبياً تجاه تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي المميزة لهاليدات الألكيل. يزيد وجود زمرة معينة أخرى على الحلقة العطرية تفاعلية هاليدات الأريل زيادة كبيرة، أما في غياب مثل هذه الزمر فيمكن إجراء التفاعل باستخدام كواشف أساسية أو عند درجات عالية من الحرارة. سنجد أن الاستبدال النوكليوفيلي العطري يمكن أن يجري وفق طريقتين هما: آلية الإزاحة الثنائية الجزيئية $bimolecular\ displacement\ mechanism$ في حالة هاليدات الأريل المنشطة، وآلية الحذف - إضافة $elimination - addition\ mechanism$ التي تتضمن المركب المتوسط المتميز الذي يدعى البنزين $benzyne$.

سيكون مفيداً مقارنة هاليدات الأريل مع هاليدات معينة أخرى ليست عطرية البتة، مثل هاليدات الفينيل vinyl halides وهي مركبات يرتبط فيها الهالوجين مباشرة إلى كربون مزدوج الارتباط.



تبدى هاليدات الفينيل التي رأيناها سابقاً تشابهاً مهماً مع هاليدات الأريل، حيث يحتوي كل مركب من هذين النوعين زمر وظيفية أخرى إلى جانب الهالوجين: تحتوي هاليدات الفينيل على رابطة مزدوجة كربون-كربون تخضع لتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية، أما هاليدات الأريل فتحتوي على حلقة تخضع للاستبدال الالكتروفيلي. يمارس الهالوجين في كل من هذه التفاعلات تأثيراً غير عادي في التفاعلية والتوجيه. تقوم الهالوجينات بدور مخمل في الإضافة الالكتروفيلية وتوجه حسب قاعدة مركوفينكوف Markovnikov، أما في الاستبدال الالكتروفيلي فتحمل أيضاً وتوجه إلى الأورتو والبارا (الفقرة 19.15). يعزى تأثير الهالوجين في الحالتين كليهما إلى فعل عوامل متعاكسة. يسحب الهالوجين بفعل تأثيره التحريضي الإلكتروني ويحمل الجزئيء بمخمله تجاه الهجوم الالكتروفيلي. ويمنح الهالوجين الإلكتروني بفعل تأثيره الطنيني ويميل إلى التنشيط تجاه الهجوم نحو مواضع معينة.

مسألة 1.26 ارسم جميع البنى الموافقة، وعلل بالتفصيل ما يلي: (أ) تحري إضافة يوديد الهيدروجين إلى كلوريد الفينيل ببطء أكبر من إضافته إلى الإيتيلين، ويكون المنتج المسيطر 1-كلورو-1-يودو الإيتان ؛ (ب) تكون نترتة كلورو البنزين أبطأ كثيراً من نترتة البنزين، وتحري بصورة مسيطرة في الأورتو والبارا.

يسير التشابه بين هاليدات الأريل والفينيل أبعد من ذلك، فكلاهما غير فعال تجاه الاستبدال النوكليوفيلي وسنرى أن ذلك يعود بصورة أساسية للسبب نفسه. أضف إلى ذلك أن التفاعلية المنخفضة تعود جزئياً، على الأقل، إلى الخاصية البنوية المسؤولة عن التأثير غير العادي لهذه المركبات في الهجوم الالكتروفيلي وهي صفة الرابطة المزدوجة الجزئية (غير التامة) للرابطة كربون - هالوجين.

يجب أن نتذكر أن هاليدات الأريل منخفضة التفاعلية تجاه مجموعات معينة من التفاعلات النموذجية المميزة لهاليدات الألكيل المدروسة على نطاق واسع. وقبل عام 1953 وجد أن هاليدات الأريل قامت بتفاعل واحد فقط وكانت نتائجه فقيرة نوعاً ما. وقد أصبح أكثر وضوحاً أن هاليدات الأريل قادرة فعلاً على عمل عدد من الأشياء المختلفة، وقد أصبح من الضروري توفر شروط خاصة، وكذلك توفر المهارة لمراقبة ماذا يحدث، كما هو الحال مع الألكانات غير الفعالة. (الفقرة 18.3). وسنجد الوقت لدراسة اثنين فقط من هذه التفاعلات. ولكن يجب أن ندرك أن هناك تفاعلات أخرى مثل التفاعلات الجذرية الحرة، والتفاعلات التي سماها جوزيف بونيه Joseph Bunnett (الفقرة 19.8) الرقص الهالوجيني المحفز أساس (المسألة 17، من مسائل نهاية هذا الفصل).

2.26 الخواص الفيزيائية Physical properties

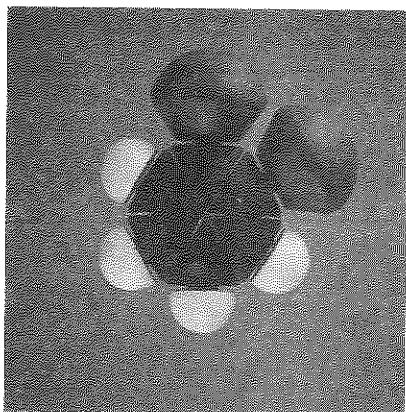
تشبه الخواص الفيزيائية لهاليدات الأريل كثيراً الخواص الفيزيائية الموافقة لهاليدات الألكيل، ما لم تكن قد أصابها التعديل بوجود زمرة وظيفية أخرى. فكلورو البنزين وبرومو البنزين يملكان نقاط غليان قريبة جداً من نقاط غليان كلوريد نظامي الهكسيل وبروميد نظامي الهكسيل، وتشبه هاليدات الأريل هاليدات الألكيل في كونها غير ذوابة في الماء، و ذوابة في المذيبات العضوية.

الجدول 1.26 : هاليدات الأريل

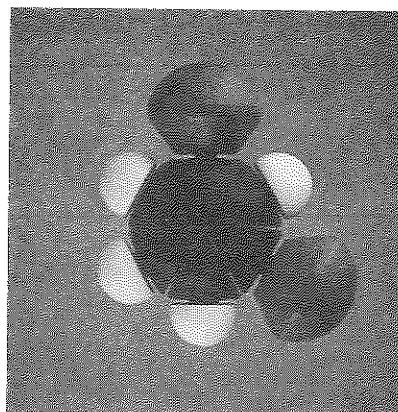
بارا		ميثا		أورتو				
ن. غ	ن. ا	ن. غ	ن. ا	ن. غ	ن. ا	ن. غ	ن. ا	
س	س	س	س	س	س	س	س	
						85	45-	فلورو البنزين
						132	45-	كلورو البنزين
						156	31-	برومو البنزين
						189	31-	يودو البنزين
116		115	111-	115				فلورو التولوين
162	8	162	48-	159	34-			كلورو التولوين
185	28	184	40-	182	26-			برومو التولوين
211	35	211		206				يودو التولوين
89	13-	83	59-	92	34-			ثنائي فلورو البنزين
175	52	173	24-	180	17-			ثنائي كلورو البنزين
219	87	217	7-	221	6			ثنائي برومو البنزين
285	129	285	35	287	27			ثنائي يودو البنزين
239	83	236	48	245	32			نترو كلورو البنزين
						315	53	4،2-ثنائي نترو كلورو البنزين
							83	4،2،6-ثلاثي نترو كلورو البنزين (كلوريد البيكريل)
						14-	160-	كلوريد الفينيل
						16	138-	بروميدي الفينيل

توضح الثوابت الفيزيائية المدرجة في الجدول 1.26 جيداً نقطة درست سابقاً (الفقرة 4.16) تتعلق بنقاط الغليان والانصهار للممكبات أورتو وميثا وبارا. تملك ثنائي هالوالبنتينات المتماكبة مثلاً، نقاط غليان متقاربة جداً، تتراوح بين 173°س و 180°س لثنائي كلوروالبنتينات، وبين 217°س و 221°س لثنائي بروموالبنتينات، وبين 285°س و 287°س لثنائي يودوالبنتينات. أما نقاط انصهار المركبات نفسها فتتراوح في مجالات أوسع، فتكون نقطة انصهار الممكبات بارا في كل حالة أعلى من نقطة انصهار الممكبات ميثا أو الممكبات أورتو بما يتراوح ما بين 70 – 100°س. وتبدي الثوابت الفيزيائية لهالوالتولينات علاقة مشابهة.

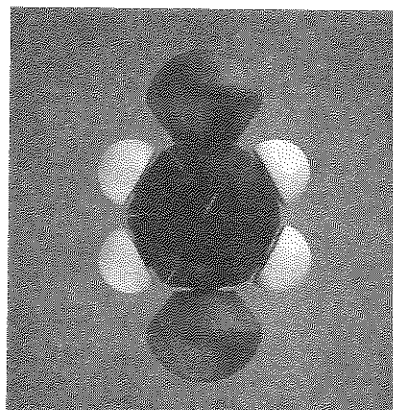
نرى مرة أخرى أن الممكبات بارا، الذي يملك البنية الأكثر تناظراً، ينتظم في الشبكة البلورية بصورة أفضل، ولذلك يكون له نقطة الانصهار الأعلى (الشكل 1.26، في الصفحة التالية). يمكننا أن نرى كيف يرسب منتج التفاعل، الذي يحتوي على الممكبين أورتو و بارا غالباً بلورات الممكبات بارا فقط عند التبريد. ويكون أيضاً الممكبات بارا، الذي يملك نقطة الانصهار الأعلى، أقل ذوباناً في المذيب المدروس من الممكبات أورتو بسبب القوى داخل البلورية القوية، ولذلك فإنه من الممكن تنقية الممكبات بارا غالباً بإعادة التبلور. أما الممكبات أورتو الباقي في المحلول فيظل، عموماً، شديد التلوث بالممكبات بارا ومن الصعب تنقيته.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 1.26 : البنية الجزيئية و الخواص الفيزيائية :تأثير التناظر. نماذج ثنائي كلورو البنزينات : (أ) أورثو، ن.أ. 17-س؛ (ب) ميتا، ن.أ. 24-س؛ (ج) بارا، ن.أ. 52-س. المماكب بارا هو الأكثر تناظراً وينتظم في الشبكة البلورية بصورة أفضل، ويملك نقطة الانصهار الأعلى و الذوبانية الأقل.

3.26 التحضير Preparation

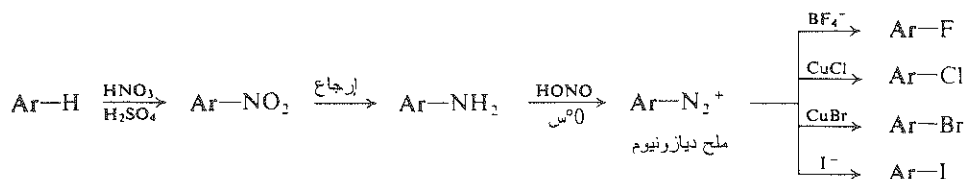
تحضر هاليدات الأريل غالباً في المختبرات بالطرائق الواردة أدناه، ويمكن تحضيرها على سلم صناعي بتكليف هذه الطرائق.

نلاحظ أن هذه الطرائق تختلف اختلافاً ملحوظاً عن طرائق تحضير هاليدات الألكيل. (أ) تكون الهلجنة المباشرة للحلقة العطرية أكثر فائدة من الهلجنة المباشرة للألكانات؛ وعلى الرغم من إمكانية تشكل مزائج (أي أورثو+بارا) فإن الهجوم ليس عشوائياً كما هو الحال في الهلجنة الجذرية الحرة للهيدروكربونات الأليفاتية. (ب) يمكن تحضير هاليدات الألكيل غالباً من الكحولات الموافقة؛ أما هاليدات الأريل فلا يمكن تحضيرها من الفينولات. والطريقة البديلة و الأكثر شيوعاً لتحضير هاليدات الأريل هي إبدال النتروجين في أملاح الديازونيوم. وترينا المعادلات الآتية أن تحضير هاليدات الأريل يأتي في نهاية الأمر من زمرة النترو التي تدخل مباشرة إلى الحلقة. وقد وجد من وجهة نظر الاصطناع أن العلاقة بين مركبات النترو العطرية و هاليدات الأريل تشبه العلاقة بين الكحولات و هاليدات الألكيل (نوقشت

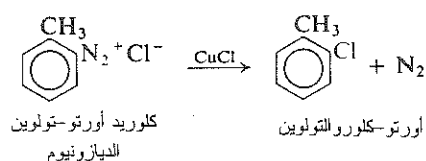
تفاعلات أملاح الديازونيوم بالتفصيل في الفقرتين 12.23 و 13.23).

تحضير هاليدات الأريل

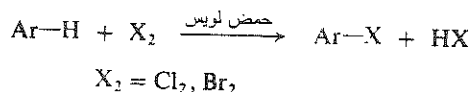
1. من أملاح الديازونيوم. نوقشت هذه الطريقة في الفقرتين 13.23 و 3.26.



أمثلة:

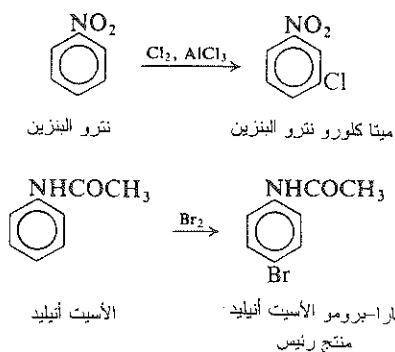


2. الهلجنة. نوقشت في الفقرتين 11.15 و 13.16.



حمض لويس = $\text{FeCl}_3, \text{AlCl}_3, \text{Ti}(\text{OAc})_3$ الخ...

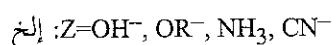
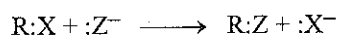
أمثلة:



يعد تحضير الأريل من أملاح الديازونيوم أكثر أهمية من الهلجنة المباشرة لعدة أسباب. أولها أن الفلوريدات واليوديدات، والتي نادراً ما تحضر بالهلجنة المباشرة تعطي مزيجاً من المماكين أورثو وبارا، ومن الصعب الحصول على المماكين أورثو نقياً. ومن جهة أخرى فإن المماكين أورثو وبارا من مركبات النترو الموافقة والتي يمكن الحصول منها في النهاية على أملاح الديازونيوم، يمكن فصلهما بالتقطير التجزيئي (الفقرة 7.15). نذكر على سبيل المثال أورثو-بارا-برومو-تولوينات اللذان ينصهران عند 182°س و 185°س أي بفارق ثلاث درجات فيما بينهما. بينما ينصهر أورثو- وبارا-نترو-تولوينات عند 222°س و 238°س أي بفارق ست عشرة درجة فيما بينهما.

4.26 التفاعلات Reactions

رأينا أن التفاعل النموذجي لهاليدات الألكيل هو الاستبدال النوكليوفيلي (الفقرة 7.5). حيث تحل أسس OH^- و OR^- و NH_3 و CN^- الخ، محل الهالوجين الذي يغادر على هيئة أيون الهاليد، معطية الكحولات والإيترات والأمينات و النتريلات، الخ. حتى أن تفاعل الألكلة لفريدل - كرافت، يعد من وجهة نظر هاليدات الألكيل استبدالاً نوكليوفيلياً يجري بواسطة الحلقة العطرية ذات الخاصة الأساسية.



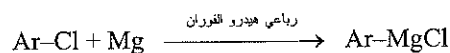
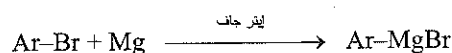
تتميز هاليدات الأريل باستجابتها للاستبدال النوكليوفيلي فقط بشروط صعبة للغاية. وما عدا بعض العمليات الصناعية التي يتطلب إجراؤها شروطاً قاسية، فإنه من غير الممكن تحضير الفينولات (ArOH) أو الإيترات (ArOR) أو الأمينات (ArNH_2) أو النتريلات (ArCN) بالهجوم النوكليوفيلي على هاليدات الأريل بالطرق العادية. كما لا نستطيع استعمال هاليدات الأريل في تفاعل فريدل-كرافت مثلما استعملنا هاليدات الألكيل. إلا أن هاليدات الأريل تستطيع القيام بالاستبدال النوكليوفيلي بسرعة إذا احتوت الحلقة العطرية إضافة إلى الهالوجين زمراً ساحبة للإلكترونات مثل NO_2^- ، NO^- ، أو CN^- في المواضع أورثو وبارا بالنسبة للهالوجين. تقوم هاليدات الأريل التي تملك هذه البنية الخاصة بالاستبدال النوكليوفيلي بسرعة، الأمر الذي يسمح باستخدامه في الأغراض الصناعية.

تجري تفاعلات هاليدات الأريل غير المنشطة باستخدام الأسس القوية أو عند درجات عالية من الحرارة عبر المركب المتوسط «البنزين benzyne » وقد لاقى هذه التفاعلات اهتماماً متزايداً في مجال الاصطناع. وأصبحت عملية داو Dow التي استعملت سنوات عديدة في صناعة الفينولات ما سماه بونيه Bunnett «كيمياء البنزين على سلم الأطنان».

تستطيع الحلقة العطرية التي يرتبط بها هالوجين القيام بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري النموذجية، مثل النترتة والسلفنة والهلعنة والألكلة لفريدل-كرافت. يؤثر الهالوجين مثل أي مبادل على التفاعلية والتوجيه في هذه التفاعلات. وقد رأينا أن الهالوجين ليس عادياً في تخميله للحلقة، وهو يوجه إلى الأورثو والبارا (الفقرة 5.15).

تفاعل هاليدات الأريل

1. تشكيل كواشف غرينيارد. نوقش في الفقرة 18.18.



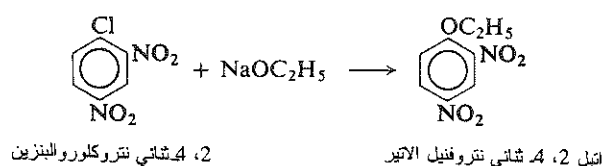
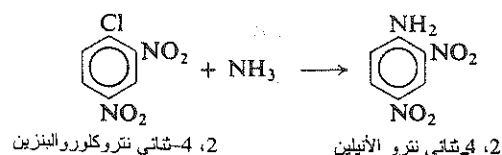
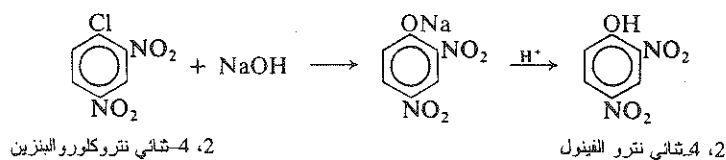
2. الاستبدال في الحلقة. الاستبدال العطري الالكتروفيلي. نوقش في الفقرة 19.15.

X: يحمل الحلقة ويوجه إلى الأورثو والبارا في الاستبدال العطري الالكتروفيلي.

3. الاستبدال النوكليوفيلي العطري. الإحلال الثنائي الجزئي. الفقرات 7.26 - 13.26.

يجب أن يحتوي Ar على زمرة قوية السحب للإلكترونات
 $Ar:Z + X^- \longrightarrow Ar:X + Z^-$
 من المواضع أورثو و/أو بارا بالنسبة للهالوجين X-.

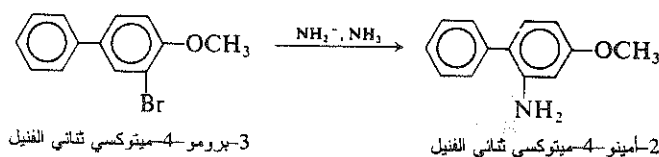
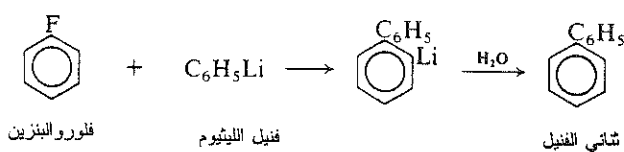
أمثلة :



4. الاستبدال النوكليوفيلي العطري. حذف - إضافة. نوقش في الفقرة 14.26.

الحلقة ليست منشطة تجاه الاستبدال الثنائي الجزئي
 $Ar:X + :Z \longrightarrow Ar:Z + X^-$
 أساس قوي

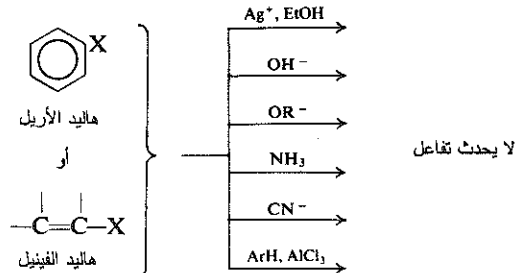
أمثلة:



5.26 التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل والفينيل

Low reactivity of aryl and vinyl halides

ناقشنا سابقاً التفاعلية المنخفضة للغاية لهاليدات الفينيل تجاه الاستبدال النوكليوفيلي (الفقرة 16.11). وقد أظهرت هاليدات الأريل تفاعلية منخفضة مشابهة. أخفقت المحاولات لتحويل هاليدات الأريل أو الفينيل إلى فينولات (أو كحولات) أو إثيرات أو أمينات أو نتريلات بمعالجتها بكواشف نوكليوفيلية عادية؛ ولا يمكن استعمال هاليدات الأريل أو الفينيل بدلا من هاليدات الألكيل في تفاعل فريدل - كرافت.

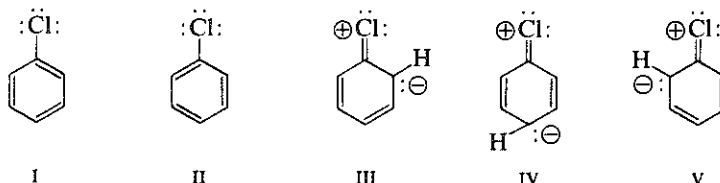


كيف يمكن تحليل التفاعلية المنخفضة لهذه الهاليدات؟ لإيجاد الأجوبة المناسبة علينا أن ندرس بناها.

6.26 بنية هاليدات الأريل والفينيل Structure of Aryl and Vinyl halides

تعزى التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل و الفينيل تجاه تفاعلات الاستبدال، شأنها في ذلك شأن استقرارات الالكينات والديينات (الفقرتان 19.11، 20.11)، إلى عاملين مختلفين: (أ) عدم تواضع الالكترونات بفعل الطنين، (ب) الاختلافات في طاقات الروابط (σ) الناتجة عن الاختلافات في تهجين الكربون. لننظر بداية إلى التفسير الطيني.

يعد كلورو البنزين هجيناً ليس لبنيني كيكوليه I و II فقط، بل للبنى III و IV و V، التي يرتبط فيها الكلور إلى الكربون برابطة مزدوجة؛ ويحمل الكلور في البنى III و IV و V شحنة موجبة، أما المواضع أورثو و بارا في الحلقة فتحمل شحنات سالبة.



ويعد كلوريد الفينيل، بطريقة مشابهة، هجيناً للبنية VI (وهي البنية التي نرسمها عادة له) والبنية VII، التي يرتبط الكلور إلى الكربون فيها برابطة مزدوجة؛ ويحمل الكلور في VII شحنة موجبة، أما C-2 فتحمل شحنة سالبة.



تملك هاليدات الأريل و الفينيل الأخرى بني مشابهة تماماً لهذه البنى.

تجعل المساهمات من III و IV و V و VII جزيئات كلورو البنزين و كلوريد الفينيل مستقرة، وتعطي خاصية الرابطة المزدوجة للرابطة كربون - كلور. يرتبط الكربون والكلور ببعضهما بأكثر من زوجين من الإلكترونات، وتكون الرابطة كربون - كلور أقوى مما لو كانت رابطة أحادية. يعد سبب التفاعلية المنخفضة لهاليدات تجاه الاستبدال النوكليوفيلي (جزئياً على الأقل) إلى الاستقرار الطيني لهاليدات (بوساطة عامل لا تستقر الحالة الانتقالية إلى المدى نفسه)، ويؤدي هذا الاستقرار إلى زيادة طاقة التنشيط E_{act} للإزاحة، وبالتالي إلى إنقاص سرعة التفاعل. يوجد في حالة

هاليدات الأريل عامل آخر قد يكون الأكثر أهمية وهو استقرار الجزئ بتأثير الطنين الذي تشارك به بنى كيكوليه. هناك تفسير بديل بسيط. يكون تهجين الكربون الحامل للهالوجين في هاليدات الألكيل sp^3 ، أما تهجينه في هاليدات الأريل و الفينيل فهو sp^2 . وهكذا تكون الرابطة إلى الهالوجين أقوى و أقصر، ويكون الجزئ بالتالي أكثر استقراراً (انظر الفقرة 4.8).

ما هو البرهان الذي يدعم كل تفسير إضافة إلى الحقيقة الذي اعتمدهاها في تعليل التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل و الفينيل؟

الروابط كربون - هالوجين في هاليدات الأريل و الفينيل قصيرة بصورة غير عادية. يبلغ طول الرابطة C-Cl في كلورو البنزين و كلوريد الفينيل 1.69 Å، بينما يتراوح طولها بين 1.77 - 1.80 Å في عدد كبير من كلوريدات الألكيل (2.26). و يبلغ طول الرابطة C-Br في بروموالبنزين و بروميد الفينيل 1.86 Å فقط، بينما يتراوح طولها في بروميد الألكيل بين 1.91 - 1.92 Å.

رأينا سابقاً (الفقرة 2.8) أن الرابطة المزدوجة أقصر من الرابطة الأحادية، التي تربط الذرتين نفسيهما ببعضهما. فإذا كان للرابطة كربون - هالوجين في هاليدات الأريل أو الفينيل خاصية الرابطة المزدوجة، فإن عليها أن تكون أقصر من الرابطة كربون - هالوجين في هاليدات الألكيل. وبكلمات أخرى يجب أن تكون الرابطة المتشكلة من تراكب المدار sp^2 أقصر من التي تتشكل من تراكب المدار sp^3 .

تكون عزوم ثنائيات الأقطاب لهاليدات الأريل و الفينيل قصيرة بصورة غير عادية. تعد المركبات العضوية الهالوجينية جزئيات قطبية، ويؤدي انزياح الإلكترونات باتجاه العنصر الأكثر كهر سلبية إلى جعل الهالوجين سالباً نسبياً، بينما يجعل الكربون الموجب نسبياً. يبين الجدول 2.26 أن قيم عزوم ثنائيات الأقطاب لعدد من كلوريدات و بروميدات الألكيل تتراوح ما بين 2.02 و 2.15 D. يجب أن تكون الإلكترونات المتحركة في الحلقة البنزينية وفي الرابطة المزدوجة كربون - كربون، بخاصة، سهلة الانزياح، ولذلك يمكننا أن نتوقع أن يكون لهاليدات الأريل و الفينيل عزوم ثنائيات أقطاب أكبر من عزوم ثنائيات أقطاب هاليدات الألكيل.

الجدول 2.26 : أطول الروابط وعزوم ثنائيات الأقطاب لهاليدات

عزوم ثنائيات الأقطاب، D		أطوال الروابط، Å		
R-Br	R-Cl	C-Br	C-Cl	
—	—	1.91	1.77	CH ₃ -X
2.02	2.05	1.91	1.77	C ₂ H ₅ -X
2.15	2.10	—	—	n-C ₃ H ₇ -X
2.15	2.09	—	—	n-C ₄ H ₉ -X
—	2.13	1.92	1.80	(CH ₃) ₃ C-X
1.41	1.44	1.86	1.69	CH ₂ =CH-X
1.71	1.73	1.86	1.69	C ₆ H ₅ -X

غير أننا نرى أن الأمر ليس كذلك. إذ تبلغ قيمة عزم ثنائي القطب لكل من كلور البنزين وبرومو البنزين D1.7 فقط وتبلغ قيمته لكل من كلوريد الفينيل وبروميدي الفينيل D1.4 فقط. وهذا يتوافق مع الصورة الطنينية لهذه الجزيئات. ففي البنى التي تحتوي على هالوجين ذوات رابطة مزدوجة (III و IV و V و VII) توجد شحنة موجبة على الهالوجين وشحنة سالبة على الكربون، تميل هذه البنى لمعاكسة الانزياح الإلكترونيات تجاه الهالوجين، وذلك إلى المدى الذي تساهم فيه هذه البنى في بنية الهجائن. وعلى الرغم من أن انزياح الإلكترونات لا يزال باتجاه الهالوجين في هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل، إلا أنه يبقى أقل مما هو في الهاليدات العضوية الأخرى.

من ناحية أخرى يكون الكربون ذو التهجين sp^2 أكثر كهرسلبية من الكربون ذي التهجين sp^3 (أنظر الفقرة 11.12) وهو أقل ميلاً لمنح إلكتروناته إلى الكلور.

وكما نوقش في الفقرتين 19.15 و 1.26 فإن المساهمة من البنى التي يكون الهالوجين فيها مزدوج الارتباط ويحمل شحنة موجبة تعلق الطريقة التي يؤثر بها الهالوجين في تفاعلات الرابطة المزدوجة كربون - كربون والحلقة البنزينية التي يرتبط بها.

يمكن القول أن هذا يشير ببساطة إلى أن الطنين من هذا النوع يمكن أن يحدث، ولا يشير كم هو مهم في الجزيئات الهاليدية.

وأخيراً يبين وجود أيونات الهالونيوم الحلقية (الفقرتان 13.9 و 3.10) بالتأكيد أن الهالوجين يستطيع المشاركة بأكثر من زوجين من الإلكترونات.

من الصعب الاعتقاد أن ثبات هذه الجزيئات لا يتأثر بنوع خاص من التهجين، ومن ناحية أخرى يبدو من الواضح وجود طنين يشارك فيه الهالوجين والالكترونات. والسؤال، مرة أخرى، يتعلق بالأهمية النسبية لهذه المركبات. وبصورة مشابهة للألكينات والديينات من المحتمل أن يكون كلاهما مهماً.

سنجد في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل في الاستبدال الإلكتروني العطري أن النوكليوفيل يرتبط بالكربون الحامل للهالوجين؛ ويصبح هذا الكربون رباعي الوجوه وتكسب الحلقة شحنة سالبة. ويجعل مثل هذا التفاعل الأمر صعباً لأنه يؤدي إلى تحطيم عطرية الحلقة، وقطع الطنين بين الحلقة والهالوجين، وإذا كان قول ديوار Dewar صحيحاً (الفقرة 20.11) فإن سبب صعوبة هذا التفاعل تعود أيضاً إلى الطاقة اللازمة لتغيير تهجين الكربون من sp^2 إلى sp^3 .

مسألة 2.26 عرفنا في الفقرة 3.26 أن هاليدات الأريل خلافاً لهاليدات الألكيل لا يمكن تحضيرها بسرعة من مركبات الهيدروكسي الموافقة. كيف يمكنك تحليل هذا التباين بين الكحولات والفينولات؟ (انظر الفقرة 9.24).

7.26 الاستبدال النوكليوفيلي العطري: الإزاحة الثنائية الجزيئية

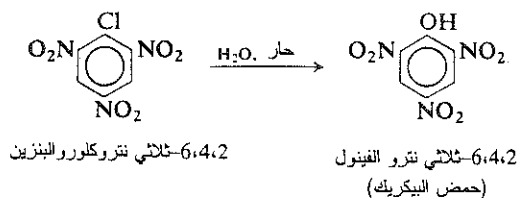
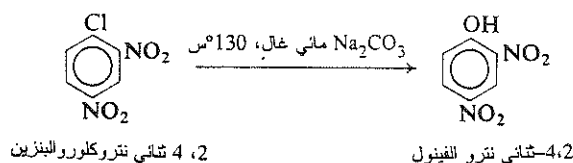
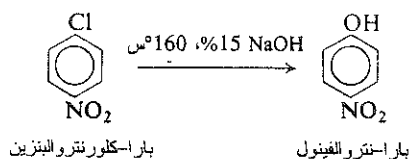
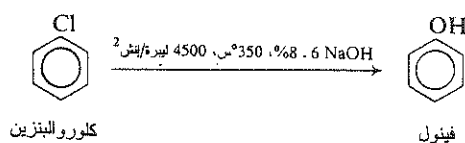
Nucleophilic aromatic Substitution: bimolecular displacement

رأينا أن هاليدات الأريل تتميز بتفاعلية منخفضة جداً تجاه الكواشف النوكليوفيلية مثل OH^- و OR^- و NH_3 و CN^- التي تلعب دوراً مهماً في كيمياء هاليدات الألكيل. وبناء على ذلك فإن الاستبدال النوكليوفيلي العطري هو أقل أهمية في الاصطناع من الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي أو الاستبدال الإلكتروني العطري.

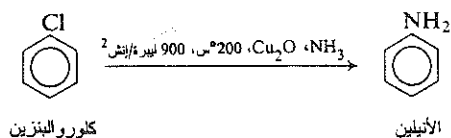
غير أن وجود زمر معينة في مواضع معينة في الحلقة ينشط بصورة محسوسة هاليدات الأريل تجاه تفاعلات الاستبدال. سنلقي نظرة على بعض هذه التأثيرات المنشطة، ثم نحاول تحليلها على أساس المبادئ الكيميائية التي

تعلمناها سنرى تشابهاً محسوساً بين نوعي الاستبدال العطري الالكتروفيلي و النوكليوفيلي، من حيث الآلية و الطرائق التي تؤثر بها المتبادلات في التفاعلية و التوجيه.

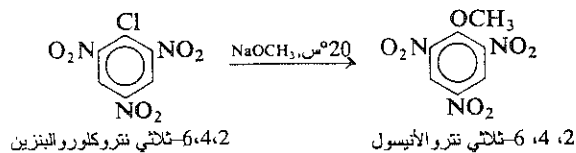
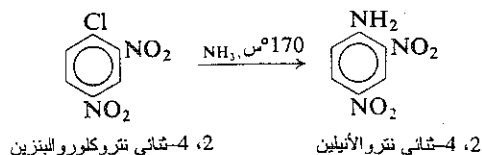
يتحول كلورو البنزين إلى الفينول في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم فقط عند درجات عالية من الحرارة تتجاوز 300°س. يزيد وجود زمرة النترو في الأورتو أو البارا بالنسبة للكلور التفاعلية زيادة كبيرة : يتحول اورتو أو بارا كلورو و نترو البنزين إلى نترو الفينول بمعالجته بمحلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة 160°س. أما زمرة النترو في موضع الميتا بالنسبة للكلور فليس لها عملياً أي تأثير على التفاعلية. كلما ازداد عدد زمرة النترو في مواضع الأورتو و البارا في الحلقة كلما ازدادت التفاعلية : يتشكل الفينول من معالجة 2،4-ثنائي كلورو البنزين بمحلول ساخن من كربونات الصوديوم، ويتشكل من 2،4،6-ثلاثي نترو كلورو البنزين بمعالجة بسيطة بالماء.



وتلاحظ تأثيرات مشابهة عند استعمال كواشف نوكليةوفيلية أخرى. فتتفاعل الأمونيا أو ميتوكسيد الصوديوم، مثلاً، مع كلورو البنزين أو برومو البنزين في شروط قاسية جداً فقط. وفيما يلي بعض الأمثلة :



يجري التفاعل بسرعة كبيرة إذا احتوت الحلقة على زمرة نيترو في الأورتو أو الباربا بالنسبة للهالوجين، وتزداد السرعة أكثر بازدياد عدد زمر النيترو إلى زميرتين أو ثلاث. نذكر على سبيل المثال :



توجد زمرة معينة أخرى مشابهة لزمرة NO_2 - تنشيط الهالوجين وتكون موجودة في مواضع الأورتو و الباربا بالنسبة إليه مثل: $-\text{COR}$ ، $-\text{CHO}$ ، $-\text{COOH}$ ، $-\text{SO}_3\text{H}$ ، $-\text{CN}$ ، $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. وهذه قائمة مألوفة. وجميع هذه الزمر ساحبة للإلكترونات تحمل الحلقة وتوجه إلى الميتا في تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلى (انظر الجدول 3.15). وعلى الرغم من أن اهتمامنا يتركز إبدال الهالوجين فمن المهم أن نعرف أن المبادلات الساحبة للإلكترونات تنشيط زمرة أخرى غير الهالوجين تجاه الاستبدال النوكليوفيلى. (لا ينزاح الهيدروجين من الحلقة العطرية، لأن هذا يتطلب انفصال أيون الهيدريد H^- الذي يعد أساساً قوياً).

مسألة 3.26 عندما يسخن بارا-نيترو- N ، N -ثنائي متيل الإيتيلين مع محلول مائي من KOH ينطلق ثنائي متيل الأمين. يستعمل هذا التفاعل أحياناً لتحضير ثنائي متيل الأمين. (أ) ما هي المنتجات الأخرى للتفاعل؟ (ب) إلى أي صنف من التفاعلات العضوية ينتمي هذا التفاعل؟ (ج) على أي خاصية لزمرة النيترو يعتمد هذا التفاعل؟ (د) اكتب ترسيمة جميع الخطوات في تحضير ثنائي متيل الأمين النقي مبتدئاً من نيترو البنزين وكحول الإيتيل.

مسألة 4.26 كيف تعلق المشاهدات التالية:

- (أ) ينشط 2، 4-ثنائي نيترو الأنيسول بسرعة إلى الميتانول و 2، 4-ثنائي نيترو الفينول عند تسخينه مرتداً مع محلول مائي ممدد من NaOH ، على الرغم من حمول غالبية الإيترات تجاه الأسس.
- (ب) تجري حلمهة بارا-نيترو الأسيت أنيليد جيداً في محلول حمضي، على الرغم من إمكانية حلمهته بكل من المحلولين المائين الحمضي و القلوي.
- (ج) تعطي معالجة أورتو-كلورو نيترو البنزين بمحلول مائي لكبريتيت الصوديوم أورتو نيترو بنزين سلفونات الصوديوم. اكتب بنية الكاشف الداخل في التفاعل. كيف يقارن هذا الكاشف مع الكاشف المستعمل في تفاعلات السلفنة العادية؟
- (د) هل يمكنك توقع أن تكون الطريقة المستعملة في (ج) طريقة عامة في تحضير الحموض السلفونية؟ هل يمكن استعمالها في تحضير حمض بنزين السلفونيك مثلاً؟
- (هـ) يؤدي غسل ميتا-ثنائي نيترو البنزين بمحلول مائي من كبريتيت الصوديوم إلى إزالة المركبين أورتو- و بارا-ثنائي نيترو البنزين الملوئين له.

إذا كانت الزمر الساحبة للالكترونات تنشيط الاستبدال النوكليوفيلي. فيمكننا توقع تخميل الزمر المانحة للالكترونات لهذا الاستبدال. وقد وجد أن الأمر هو كذلك. أضف إلى ذلك أن درجة التخميل تتوقف على قوة المنح الالكتروني لهذه الزمر : فالزمرتان -NH_2 و -OH قويتا التخميل، و الزمرة -OR متوسطة التخميل، أما الزمرة -R فضعيفة التخميل.

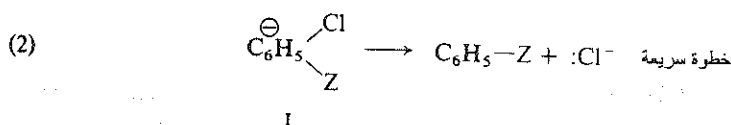
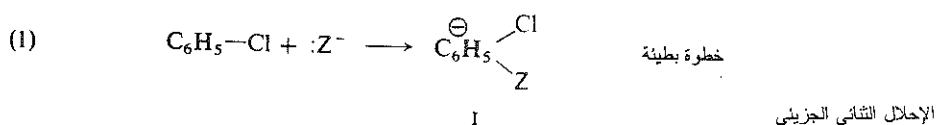
يؤثر المتبادل في كل من الاستبدال الالكتروني والنوكليوفيلي العطريين في التفاعلية بقدرته على جذب الالكترونات أو منحها، ويؤثر المتبادل في كل من الاستبدال النوكليوفيلي والاستبدال الالكتروني بصورة رئيسية في المواضع أورثو و بارا بالنسبة إليه. غير أن نوع التأثير الذي تمارسه كل زمرة في الاستبدال النوكليوفيلي يعاكس تماماً نوع التأثير الذي تمارسه في الاستبدال الالكتروني العطري. يسبب السحب الالكتروني في الاستبدال النوكليوفيلي العطري التنشيط، أما المنح الالكتروني فيسبب التخميل.

ولتعليل هذه التأثيرات يجب أن ننظر إلى آلية الاستبدال النوكليوفيلي العطري الذي تكلمنا عنه.

8.26 آلية الإزاحة الثنائية الجزيئية للاستبدال النوكليوفيلي العطري.

Bimolecular displacement mechanism for nucleophilic aromatic substitution

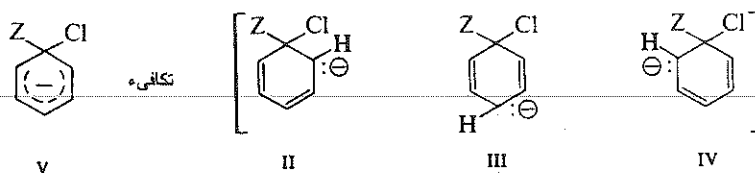
نعرض فيما يلي آلية الإحلال الثنائي الجزيئي للاستبدال النوكليوفيلي العطري مطبقين في ذلك على كلورو البنزين:



توجد خطوتان أساسيتان: الأولى هجوم الكاشف النوكليوفيلي على الحلقة لتشكيل الكربانيون (I)، والثانية طرد ايون الهاليد من الكربانيون هذا وإعطاء المنتج.

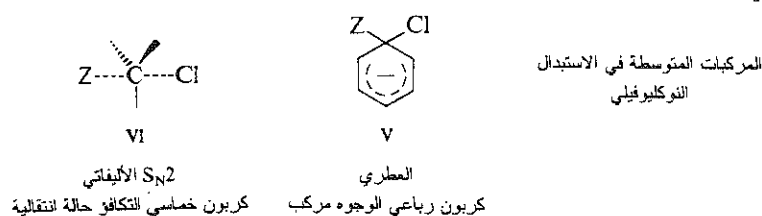
رأينا في النوكليوفيل Z : يحمل غالباً شحنة سالبة، ولكن يمكن أن يكون معتدلاً أحياناً مثل NH_3 ، ومع ذلك يبقى غنياً بالالكترونات، ولذلك فهو نوكليوفيلي. ويولد هجوم الكاشف Z : على الحلقة كربانيوناً، سواء كان سالباً أو معتدلاً، وذلك بفضل الالكترونات الموجودة فيه والتي يتشارك بها مع الحلقة.

يعد الكربانيون المتوسط (I) هجيناً للبنى II و III و IV وهو يمثل أحياناً ببنية وحيدة V:

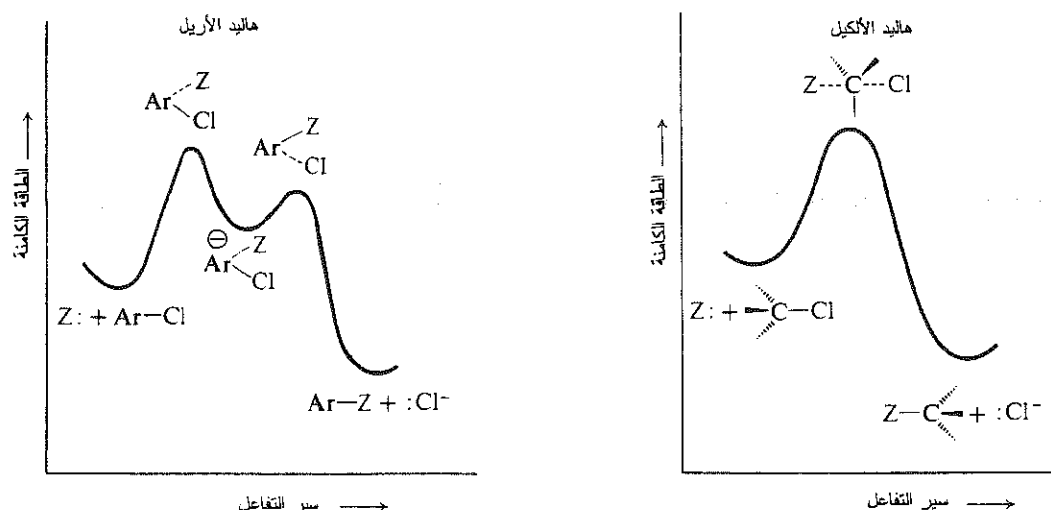


يعد المركب المتوسط، المتشكل في الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي ($\text{S}_{\text{N}}2$)، والذي يرتبط فيه الكربون إلى كلا الزمرة المهاجمة و الزمرة المنزاحة حالة انتقالية، ويجب أن تكون البنية VI التي يكون الكربون فيها مرتبطاً بخمس

ذرات غير مستقرة و هي توافق بالتالي قمة المرتفع الطاقى (الشكل 2.26). من ناحية أخرى يعد المركب المتوسط فى الاستبدال النوكليوفيلى العطري مركباً فعلياً،



وتكون البنية (V) التي تحتوي على كربون رباعى الوجوه يملك شحنة سالبة موزعة على الحلقة، مستقرة نسبياً، وتوافق منخفضاً طاقياً (الشكل 3.26).



الشكل 3.26 : المنحنى الطاقى للاستبدال النوكليوفيلى العطري. تفاعل ثنائي الخطوة: المركب المتوسط هو مركب فعلى.

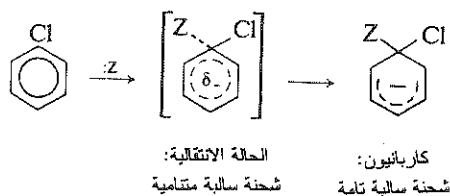
الشكل 2.26 : المنحنى الطاقى للاستبدال النوكليوفيلى الأليفاتى (S_N2). تفاعل أحادي الخطوة: المركب المتوسط هو حالة انتقالية.

9.26 التفاعلية فى الاستبدال النوكليوفيلى العطري

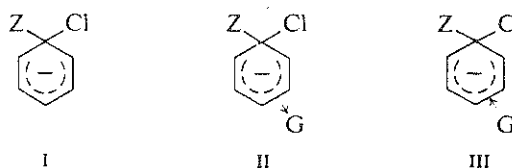
Reactivity in nucleophilic aromatic Substitution

رأينا أن السرعة الكلية للتفاعلات التي تتضمن تشكيل كربانيون متوسط تتوقف فقط على سرعة تشكل هذا الكربانيون. ويمكن أن تظهر وضعية مشابهة فى الاستبدال النوكليوفيلى العطري: تعين الخطوة الأولى، وهي تشكل الكربانيون، السرعة الكلية للتفاعل، ويتفاعل هذا الكربانيون بمجرد تشكله بسرعة معطياً المنتج النهائي.

يمكننا أن نتوقع فى التفاعلات القريبة الصلة، اختلافاً فى سرعة الكربانيونات يتعين بدرجة كبيرة باختلاف E_{act} ، أي باختلاف استقرارية الحالة الانتقالية. يجب أن تقوم العوامل التي تثبت الكربانيون بتثبيت الشحنة، بتثبيت الكربانيون الموافق للحالة الانتقالية للسبب نفسه. و بصورة مشابهة للكربوكاتيون الأكثر استقراراً الذي يتشكل بسرعة كبيرة، يمكننا أن نتوقع أن الكربانيون الأكثر استقراراً يجب أن يتشكل بسرعة أكبر. يجب علينا أن نركز اهتمامنا على الاستقرار النسبية للكربانيونات المتوسطة.

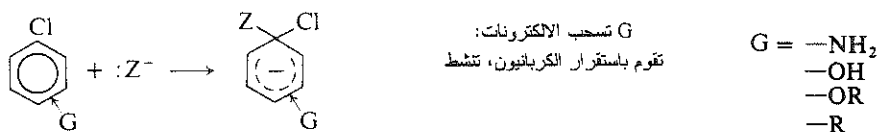
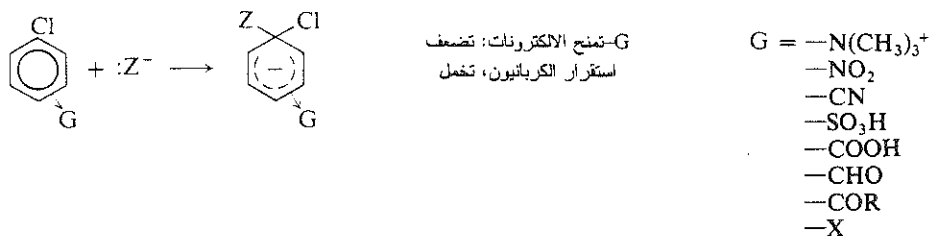


لكي نقارن سرعات الاستبدال في كلورو البنزين نفسه، وفي كلورو البنزين الذي يحتوي على زمرة ساحبة للإلكترونات، وفي كلورو البنزين الذي يحتوي على زمرة مانحة للإلكترونات، نقارن بني الكربانيونات I و II و III.



تميل الزمرة الساحبة للإلكترونات (II) إلى تعديل الشحنة السالبة للحلقة، وبذلك تصبح هي نفسها أكثر سلبية، ويؤدي تشتت الشحنة إلى استقرار الكربانيون. وبالطريقة نفسها يقوم السحب الإلكتروني باستقرار الحالة الانتقالية بشحنتها السالبة الممتامية، مما يؤدي إلى تسريع التفاعل. أما الزمرة المانحة للإلكترونات (III) فتميل إلى تقوية الشحنة السالبة مؤدية إلى إضعاف استقرار الكربانيون (والحالة الانتقالية)، مما يؤدي إلى إنقاص سرعة التفاعل.

الاستبدال النوكليوفيلي العطري



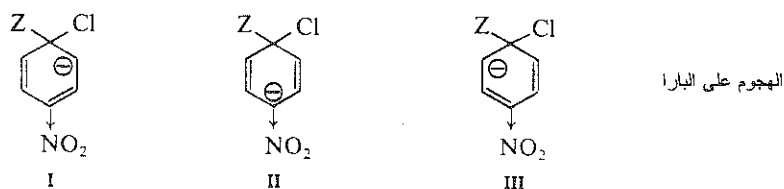
من الواضح لماذا يؤثر المبادل في الاستبدال النوكليوفيلي و الالكترافيلي بطرائق متعاكسة: فهو يؤثر في استقرار الأيونات المشحونة سلباً أو إيجاباً بطرائق متعاكسة.

10.26 التوجيه في الاستبدال النوكليوفيلي العطري

Orientation in nucleophilic aromatic Substitution

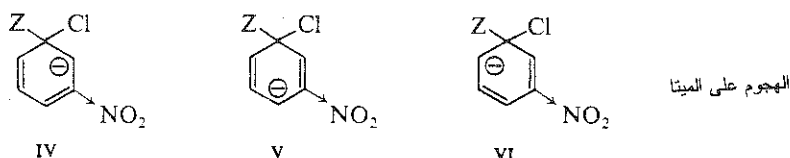
إذا أردنا أن نعرف لماذا تنشط زمرة ما المواضع أورثو و بارا بالنسبة لها بقوة، علينا أن نقارن، مثلاً، الكربانيونات المتشكلة من بارا-كلورونتررو البنزين وميتا-كلورو نتررو البنزين. يعد كل من هذه الكربانيونات هجيناً لثلاث بني I - III في حالة الهجوم على البارا، و ثلاث بني IV - VI في حالة الهجوم على الميتا. تتوضع الشحنة السالبة في إحدى البنى الست هذه وهي (II) على ذرة الكربون التي ترتبط بها الزمرة $-\text{NO}_2$. وعلى الرغم من أن الزمرة $-\text{NO}_2$ تسحب

الإلكترونات من جميع المواضع في الحلقة، ولكن سحبها يكون أكبر من ذرة الكربون الأقرب إليها، وبالتالي، فإن البنية II تكون، بخاصة، أكثر استقراراً من البنى الأخرى. يكون الكربانيون الهجين الناتج من الهجوم على بارا-كلورو نetro البنزين. أكثر استقراراً من الكربانيون الهجين الناتج من الهجوم على ميتا-كلورو نetro البنزين وذلك بسبب المساهمة المقدمة من البنية II. ولذلك يتفاعل المماكب بارا بصورة أسرع من المماكب ميتا.



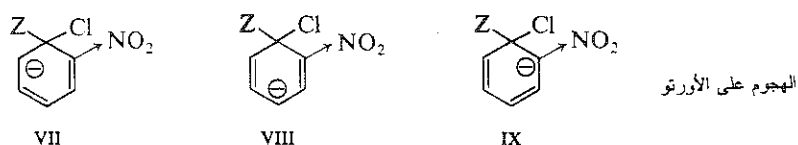
الهجوم على البارا

بنية مستقرة بصورة خاصة: الشحنة السالبة على الكربون الحامل للمبادل



الهجوم على الميتا

يمكن أن نرى. بطريقة مشابهة، أن الهجوم على أورثو-كلورو نetro البنزين (VII - IX) يقود أيضا إلى كربانيون أكثر استقراراً، وذلك بسبب المساهمة المقدمة من البنية IX، وهو ما يحدث في حالة الهجوم على ميتا-كلورو نetro البنزين.



الهجوم على الأورثو

بنية مستقرة بصورة خاصة: الشحنة السالبة على الكربون الحامل للمبادل

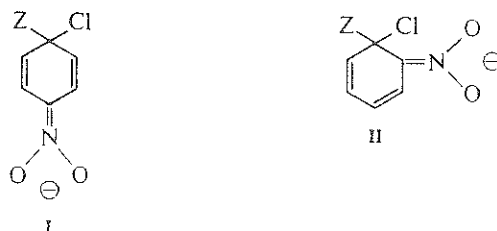
يمكننا أن نرى، لأسباب مماثلة وردت في الفقرة 17.15. أن التحميل الناتج من الزمرة المانحة للإلكترونات يكون الأقوى عندما تكون الزمرة في المواضع أورثو أو بارا بالنسبة للهالوجين.

وهكذا نرى أن الاستبدالين النوكليوفيلي والالكتروفيلي العطرئين متشابهان، في كون الزمرة التي تمارس تأثيرها الأقوى، سواء المنشط أو المخمل، في مواضع الأورثو و البارا بالنسبة إليها. ويعود هذا التشابه إلى التشابه في الأيونات المتوسطة: فيلاحظ أن شحنة الأيون المتوسط في الحالتين كليهما، سواء كانت سالبة أم موجبة. تكون الأقوى على المواضع أورثو و بارا بالنسبة لنقطة الهجوم، ولذلك تستطيع الزمرة المرتبطة إلى أي من هذه المواضع أن تمارس تأثيرها الأقوى.

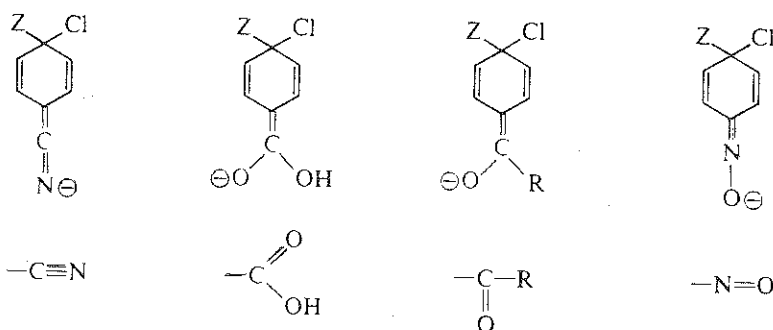
11.26 السحب الإلكتروني بواسطة الطنين Electron withdrawal by resonance

يمكن تعديل التنشيط بالزمرة NO_2 - و الزمر الأخرى الساحبة للإلكترونات، ببساطة، على أساس التأثيرات التحريضية كما رأينا سابقاً. غير أن بعض هذه الزمر تسحب الإلكترونات بفعل الطنين أيضاً. لننظر الآن أي نوع من البنى يشارك في الطنين.

تعد الكربانيونات المتوسطة المتشكلة عند الهجوم النوكليوفيلي على أورتوبرا-كلورو نترو البنزين هجائن ليس فقط للبنى الحاملة لشحنات سالبة عند ذرات كربون الحلقة (وهو ما رأيناه في الفقرة السابقة)، بل أيضاً للبنى I و II الحاملة لشحنة سالبة عند أكسجين الزمرة NO_2 -.



يحتضن الأكسجين ذو الكهرسلبية العالية الشحنة السالبة بسرعة، مما يجعل البنيتين I و II بخاصة، مستقرتين. ولذلك تكون الكربانيونات، التي تساهم في بنيتها هاتان البنيتان أكثر استقراراً من البنى المتشكلة في حالة الهجوم على كلورو البنزين نفسه أو على ميتا-كلورو نترو البنزين، حيث لا تكون بنى مثل I و II ممكنة بالنسبة إليهما. وهكذا يقوي الطنين، الذي يتضمن زمرة NO_2 - التنشيط الناشئ عن التأثير التحريضي تجاه تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي. وقد وجد أن التأثير المنشط لعدد من الزمر الأخرى الساحبة للإلكترونات يزداد، جزئياً، من مساهمة بنى مماثلة في بنية الكربانيونات المتوسطة. وفيما يلي البنى المتشكلة في حالة المماكبات باراً فقط.

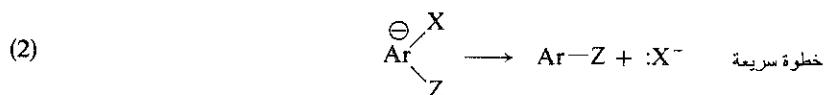
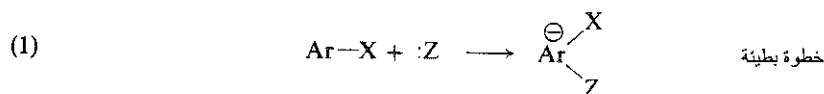


مسألة 5.26 يوجد برهان على أن زمرة النترزو $\text{N}=\text{O}$ - تنشط مواضع الأورتو والبارا تجاه الاستبدالين النوكليوفيلي والإلكتروفيلي العطرين كليهما. يبدو أن الزمرة تستطيع سحب الإلكترونات أو منحها حسب الحاجة عند هجوم الكاشف. بين كيف تعجل ذلك. (انظر الفقرة 18.15).

12.26 البرهان على وجود خطوتين للإزاحة الثنائية الجزيئية

Evidence for the two steps in bimolecular displacement

اعتمدنا في تفسير التفاعلية والتوجيه في الاستبدال النوكليوفيلي العطري على افتراض مهم لم نبرهن عليه بعد: وهو الإحلال ثنائي الخطوة الذي تكون الخطوة الأولى فيه أكثر بطأً من الثانية.



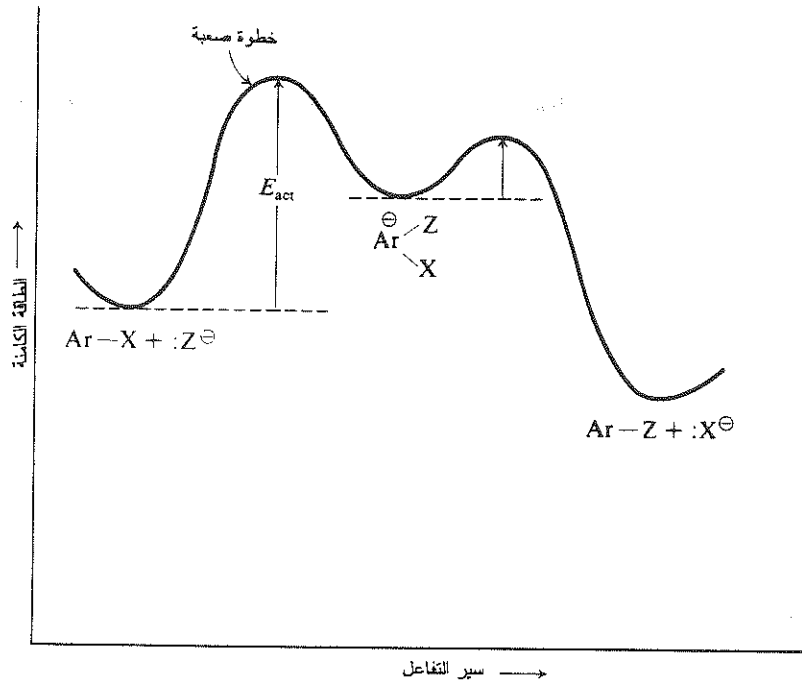
تذكرنا هذه المسألة بمسألة مشابهة في الاستبدال الالكتروفيلي العطري (الفقرة 14.15). كان الجواب في ذلك الاستبدال هو غياب التأثير النظيري: فقد وجد أنه على الرغم من كسر الروابط كربون - ديتريوم بسيطاً أكثر من كسر الروابط كربون - هيدروجين يحدث انزياح الديتريوم والهيدروجين بالسرعة نفسها. تتعين التفاعلية بسرعة الخطوة التي لا تتضمن كسر الرابطة كربون - هيدروجين. ولكننا لا نتعامل في الاستبدال النوكليوفيلي العطري مع إبدال الهيدروجين، بل مع إبدال عناصر أخرى مثل الهالوجينات. وكما وجدنا عند مناقشة نزع هالوجين الهيدروجين نرى أن تأثيرات نظيرية ستكون صغيرة ومن الصعب قياسها.

وقد جاء الجواب من جوزيف بوتيه الذي كان له الفضل في كثير مما فهمناه عن الاستبدال النوكليوفيلي العطري. لقد كان أول من أدرك فكرة تأثير العنصر أثناء دراسته لهذا الاستبدال (الفقرة 19.8)، وبين كيف أن هذا التأثير يعطينا البرهان على الآلية الثنائية الخطوة نتذكر عند دراستنا للإزاحة S_N1 و S_N2 الترتيب التالي لتفاعلية هاليدات الألكيل:



تتوقف سهولة كسر الرابطة كربون - هالوجين على قوتها، وتكون الاختلافات الناتجة في سرعة التفاعلات كبيرة. ومع ذلك يوجد غالباً في الاستبدال النوكليوفيلي العطري اختلافات صغيرة جداً في التفاعلية بين الهاليدات المختلفة، ويكون الفلوريد الذي يحتوي على الرابطة كربون - هالوجين الأصعب تجاه الكسر، أكثر الهاليدات تفاعلية. إذا كانت التفاعلية مستقلة عن قوة الرابطة كربون - هالوجين يمكننا أن نستنتج أن التفاعل الذي يمكن مراقبة سرعته لا يتضمن كسر الرابطة كربون - هالوجين. تتعين سرعة التفاعل في الاستبدال الالكتروفيلي العطري شأنه شأن الاستبدال الالكتروفيلي العطري بسرعة ارتباط الجسم المهاجم إلى الحلقة (الشكل 4.26). يعزى التفاعل الأسرع لفلوريدات الأريل إلى التأثير التحريضي القوي جداً للفلور. فهو يثبت بسحبه للإلكترونات الحالة الانتقالية للخطوة الأولى للتفاعل التي تقود في النهاية إلى إزاحته.

مسألة 6.26 عندما يعالج 2،4،6-ثلاثي نثرو الانيسول بإيتوكسيد الصوديوم يتشكل منتج صيغته $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_3^- \text{Na}^+$ ويتشكل منتج له الصيغة نفسها عند معالجة ثلاثي نثرو الفينيتول بميتوكسيد الصوديوم. وعند المعالجة بحمض يعطي كل من المنتجين المزيج نفسه من ثلاثي نثرو الانيسول وثلاثي نثرو الفينيتول. ما هي البنية (أو البنين) التي تقترحها لهذه المنتجات؟

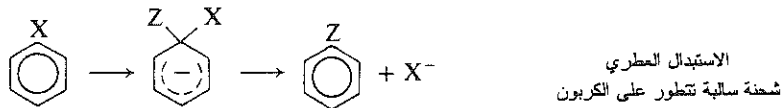
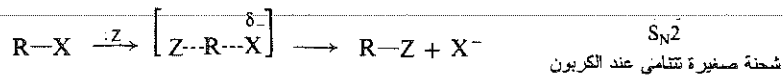


الشكل 4.26 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء سير التفاعل: الاستبدال النوكليوفيلي العطري. تشكل الكاربانيون هو الخطوة المعينة لسرعة التفاعل ؛ لا تؤثر قوة الرابطة C-X في السرعة الكلية.

13.26 الاستبدال النوكليوفيلي: الأليفاتي والعطري

Nucleophilic substitution: aliphatic and aromatic

درسنا حتى الآن ثلاثة أنواع من الاستبدال النوكليوفيلي S_N1 وفيه تترك الزمرة المغادرة الجزيء قبل أن ترتبط به الزمرة الداخلة، و S_N2 وفيه ترحل الزمرة المغادرة عن الجزيء وترتبط الزمرة الداخلة به في وقت واحد، والاستبدال النوكليوفيلي العطري وفيه ترحل الزمرة المغادرة عن الجزيء بعد ارتباط الزمرة الداخلة به. وهكذا تنامي شحنة موجبة على الكربون أثناء التفاعل S_N1 ، ولا تتشكل أي شحنة سالبة أثناء الاستبدال النوكليوفيلي العطري. وهكذا نرى في النتيجة أن التفاعل S_N1 يكون مفضلاً بفعل المنح الإلكتروني، ولا يتأثر التفاعل S_N2 بالعوامل الإلكترونية بينما يكون الاستبدال النوكليوفيلي العطري مفضلاً بفعل السحب الإلكتروني.

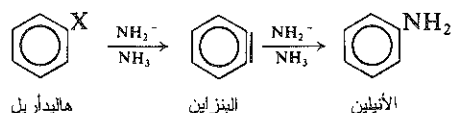


14.26 آلية حذف - إضافة في الاستبدال النوكليوفيلي العطري. البنزين

Elimination-addition mechanism for nucleophilic aromatic substitution. Benzyne

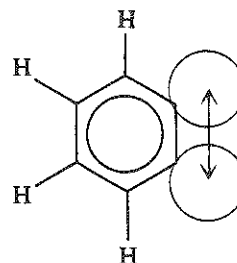
رأينا أن الزمر الساحبة للإلكترونات تنشط هاليدات الأريل تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. ولكن عند غياب التنشيط يمكن إجراء التفاعل باستعمال أسس قوية. وفي شروط كهذه لا يجري التفاعل بالآلية التي ناقشناها للتو والتي دعت بالآلية الثنائي الجزيئية، بل تجري بآلية مختلفة كلياً: وهي الآلية البنزينية (أو آلية حذف - إضافة). لتعرف أولاً على هذه الآلية وبعد ذلك نتفحص بعض البراهين عليها.

عندما نعالج هاليد أريل مثل كلورو البنزين بأيون الأميد NH_2^- القوي الأساسية في الأمونيا السائلة فإنه يتحول إلى الأنيلين. وهذا ليس إزاحة بسيطة كما يبدو ظاهرياً. يتضمن التفاعل في الحقيقة مرحلتين: الحذف ثم الإضافة. يكون المركب المتوسط هنا جزئياً يدعى البنزين Benzyne (البنزين منزوع الهيدروجين dehydrobenzene).

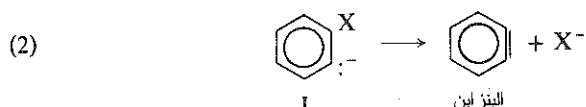
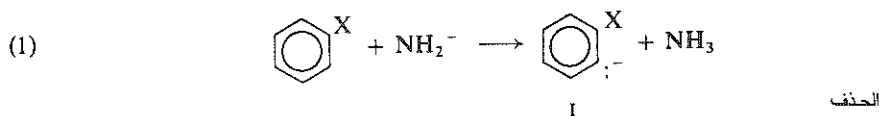


يملك البنزين البنية الظاهرة في الشكل 5.26، والتي تتشكل فيها رابطة إضافية بين ذرتي كربون، تحمل إحداهما أصلاً الهالوجين، أما الثانية فتحمل أصلاً الهيدروجين. تتشكل هذه الرابطة نتيجة تراكب جانبي للمدارات sp^2 . يتوضع المدار الرابطي الحديد على طول جانبي الحلقة ولها تأثير ضئيل مع السحابة π التي تتوضع فوق الحلقة وتحتها والتراكب الجانبي هنا ليس جيداً وتكون الرابطة الحديدية ضعيفة، وبالتالي يكون البنزين جزئياً عالي التفاعلية.

الشكل 5.26 : جزيء البنزين الستراكب الجانبي للمدارات sp^2 يشكل رابطة π تقع خارج مستوى السحابة π العطرية.

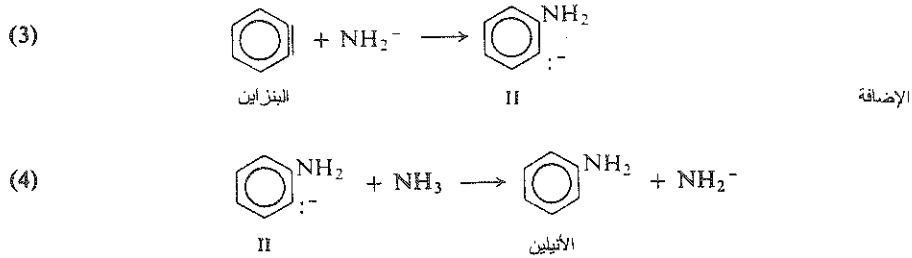


تتضمن مرحلة الحذف التي يتشكل فيها البنزين خطوتين: انتزاع أيون الهيدروجين بواسطة أيون الأميد واعطاء الأمونيا والكربانيون I (الخطوة 1)، يلي ذلك فقدان أيون الهاليد وتشكيل البنزين (الخطوة 2).



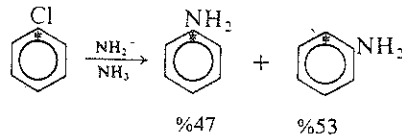
يمكن أن تتضمن خطوة الإضافة، التي يستهلك فيها البنزين خطوتين: أولاهما ارتباط أيون الأميد إلى البنزين وتشكيل الكربانيون II (المرحلة 3)، يلي ذلك تفاعل الكربانيون مع حمض (وهو هنا الأمونيا) فينتزع منه أيون الهيدروجين مشكلاً الأنيلين (الخطوة 4). يمكن دمج الخطوتين (3) و (4) فتصبح الإضافة خطوة واحدة، ولو كان

الأمر كذلك، فمن المحتمل أن تكون الحالة الانتقالية هي تلك الحالة التي يكون النتروجين فيها سابقاً كثيراً لارتباط الهيدروجين، وهذا يعني أن يكون لها صفة الكربانيون بصورة محسوسة. (وهذا مشابه لتفاعل البوررة الهيدروجينية (الفقرة 20.9)، التي تملك فيها الحالة الانتقالية صفة الكربانيون بصورة محسوسة).

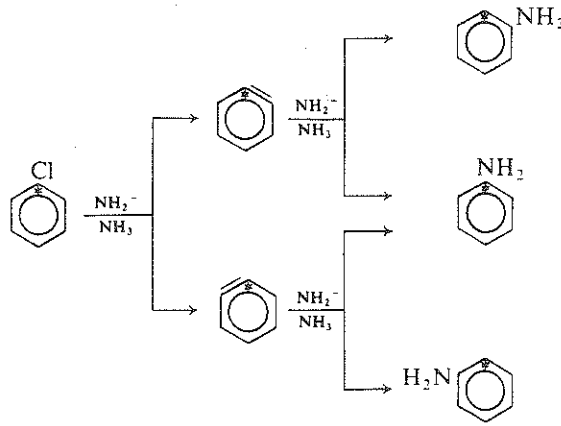


ننظر إلى الحقائق التي تقوم عليها الآلية المشروحة قبل قليل.

(أ) الحقيقة الأولى. يعالج كلورو البنزين الذي يكون فيه الكلور مرتبطاً إلى ذرة كربون موسومة (^{14}C) بأيون الأמיד. وقد وجد أن زمرة الأمينو في جزيئات نصف الكمية الناتجة من الإيتيلين تكون مرتبطة بالكربون ^{14}C ، بينما تكون في جزيئات النصف الثاني مرتبطة بذرة الكربون المجاورة.



التفسير: تكون ذرة الكربون الموسومة و ذرات الكربون المجاورة لها متكافئة، وينضم NH_2^- عشوائياً إلى إحدى هذه الذرات أو تلك (ما عدا حدوث تأثير نظيري صغير).

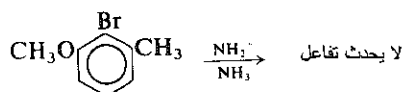


كانت هذه التجربة التي درسها جون د. روبرتس John D. Roberts من معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا عام 1953 بداية

حقيقية لكيمياء البنزين، على الرغم من وجود بعض المشاهدات التي سبقت هذه التجربة.

(ب) الحقيقة الثانية. لا تتفاعل المركبات التي تحتوي على زمرة في موضعي الأورتو بالنسبة للهالوجين، مثل

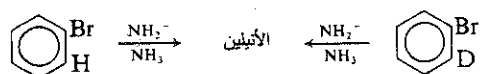
2-برومو-3-متيل الأنيسول، كلية.



التفسير: لا يمكن أن يتشكل البنزين دون وجود هيدروجين في الأورتو قابل للحذف.

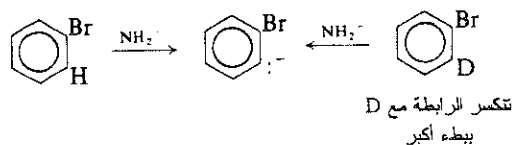
(ج) الحقيقة الثالثة. وجد عند معالجة مزيج 50:50 من برومو البنزين وأورتو-ديتريو برومو البنزين بكمية محدودة

من أيون الأميد أن المادة التي لم تتفاعل تحتوي على كمية من ديتريو برومو البنزين أكثر من كمية برومو البنزين، ومن المعروف أن المركب المدوتر أقل تفاعلية ويكون استهلاكه أبطأ بكثير.

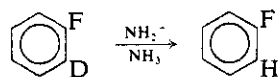


أورتو ديتريو برومو البنزين
تفاعله أبطأ: الكمية غير المستهلكة منه أكبر

التفسير: لا يبين هذا التأثير النظري (الفقرة 14.8) فقط أن الهيدروجين الموجود في الأورتو يشارك في هذه الخطوة، بل يؤكد أنه يشارك في الخطوة المعنية لسرعة التفاعل. يكون انتزاع الديتريوم أبطأ في الخطوة الأولى (المعادلة 1، الفقرة 14.26)، وبالتالي، يصبح التفاعل بمجمله بطيئاً.

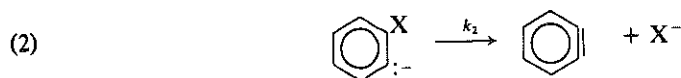
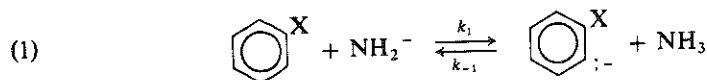


(د) الحقيقة الرابعة. يتحول أورتو-ديتريو فلورو البنزين إلى الأنيلين بصورة بطيئة جداً، ولكنه يفقد ديتريومه سريعاً معطياً فلورو البنزين العادي.



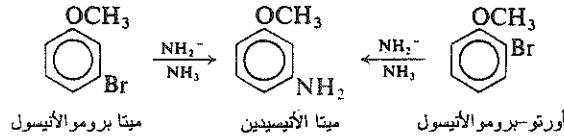
التفسير: يحدث نزع الهيدروجين (الخطوة 1) قبل كسر الرابطة القوية جداً كربون - فلور، ثم يتفاعل الكربانيون مع الحمض الذي يكون معظمه NH_3 مع آثار قليلة من NH_2D مولداً فلورو البنزين، ولكن دون ديتريوم. من جهة أخرى، نجد في حالة أورتو-ديتريو برومو البنزين أن كسر الرابطة الضعيفة كربون - بروم (الخطوة 2) يحدث بسرعة أكبر من البرتنة بواسطة الأمونيوم (معكوس الخطوة 1): أي كلما كان تشكل الكربانيون أسرع كلما كان فقدانه لأيون البروميد أسرع.

لا يكون التبادل النظيري في هذه الحالة، مهماً. (يمكن في هذه الحالة دمج الخطوتين 1 و 2).



من أجل $\text{F} = \text{X}$, $k_1 \gg k_2$
من أجل $\text{Br} = \text{X}$, $k_2 \gg k_{-1}$

الحقيقة الخامسة. يعطي كل من ميتا برومو الأنيسول و أورثو-برومو الأنيسول المنتج نفسه وهو ميتا-الأنيسيدين (ميتا-أمينو الأنيسول).

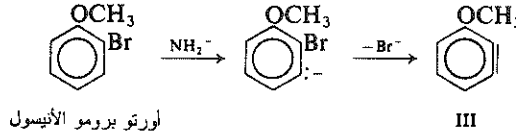


التفسير: يعطي المركبان المنتج نفسه، لأنهما يشكلا مركب البنزين المتوسط نفسه.

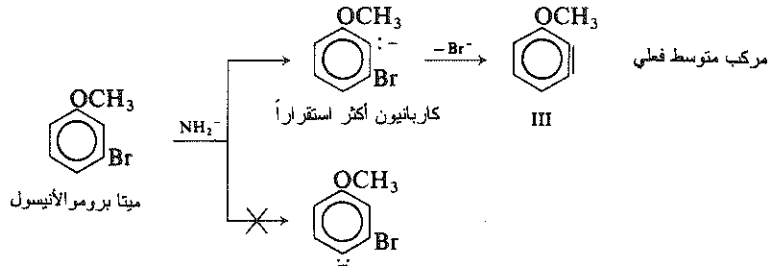
ما هو البنزين الذي تشكل، وكيف أعطى ميتا الأنيسيدين؟

للتعامل مع التوجيه سواء في مرحلة الحذف أو في مرحلة الإضافة. علينا أن نتذكر أن لزمرة الميتوكسيل تأثيراً تحريضياً ساحباً للإلكترونات. ولا يوجد أي سؤال يتعلق بالتأثير الطيني، لأن الإلكترونات في الكربانيونات مثل I و II (من هذه الفقرة) تقع خارج مستوى السحابة الإلكترونية π . والتأثير الوحيد الذي يعمل هو التأثير التحريضي على طول الروابط π وربما عبر الفراغ.

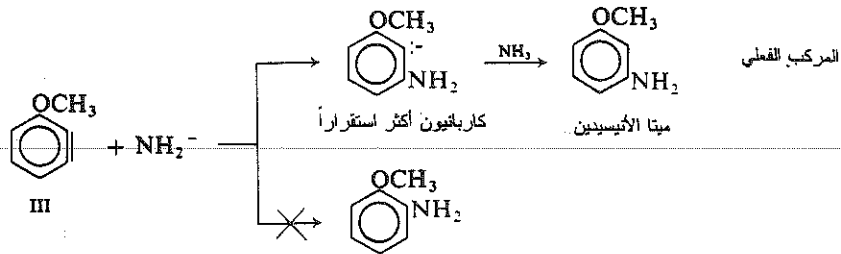
يعطي أورثو-برومو الأنيسول البنزين III (2,3-الأنيسول منزوع الهيدروجين) لأن عليه أن يفعل ذلك.



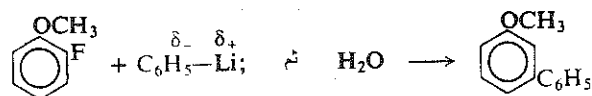
ويعطي ميتا برومو الأنيسول البنزين III في الخطوة الأولى، وتظهر الشحنة السالبة بصورة مفضلة على الكربون القادر على توطينها جيداً، وهو الكربون المجاور للزمرة الساحبة للإلكترونات.



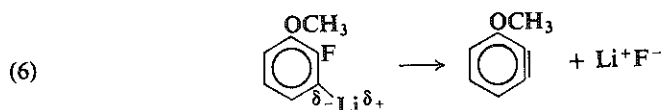
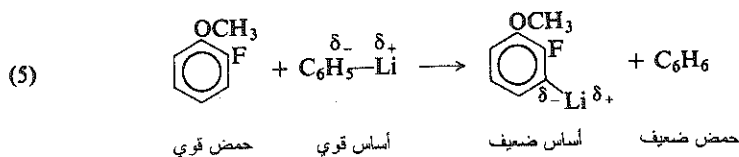
يعطي البنزين III مهما كان مصدره ميتا-الأنيسيدين للسبب نفسه: تحري إضافة NH_2^- بطريقة تظهر فيها الشحنة السالبة على ذرة الكربون المجاورة للزمرة الميتوكسيل.



توجد طريقة عامة أخرى لتوليد البنزين تتضمن استعمال مركبات الليثيوم العضوية، نذكر منها على سبيل المثال:

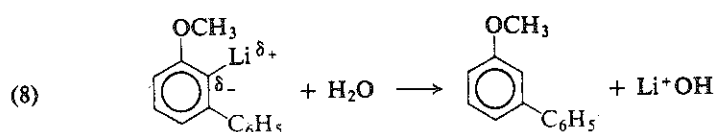
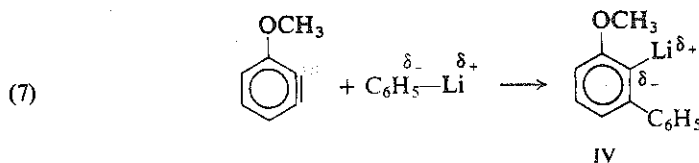


يتشكل البنزين نتيجة نزع بروتون بواسطة الأساس C_6H_5^- (التفاعل 5) فيتشكل الكربانيون الذي يفقد أيون الفلوريد معطياً البنزين (التفاعل 6).



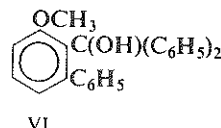
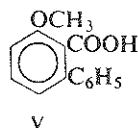
مسألة 7.26 علل القوى النسبية للحموض والأسس.

تعطي إضافة فيل الليثيوم إلى البنزين مركب الليثيوم العضوي IV (التفاعل 7). يشبه تسلسل التفاعلات هذا تسلسل التفاعلات (أيون الأميد-الامونيا) الذي لاحظناه سابقاً، ولكنه يتوقف عند مرحلة الكربانيون انتظاراً لحمض قوي، وفي مثالنا هذا يكون الحمض هو حمض لويس Li^+ الذي يكمل تسلسل التفاعلات هذا. تعطي إضافة الماء الذي يعد حمضاً قوياً في هذه المجموعة من الحموض، المنتج النهائي. (التفاعل 8). (الحمض القوي H^+ يزيح الحمض الضعيف Li^+).



تشبه مركبات الليثيوم العضوية RLi في تفاعلاتها كواشف غرينيار RMgX . يمكن وصف الرابطة كربون-معادن، على أنها رابطة تشاركية عالية القطبية (كما في كواشف غرينيار)، أو بكلمات أخرى، يمكن وصفها على أنها ذات صفة أيونية (أي أنها تعد هجيناً طينياً للصيغتين R-M^+ و R^-). تمتاز الرابطة كربون-ليثيوم بأنها أكثر أيونية من الرابطة كربون-مغنيزيوم بسبب الكهربية العالية لليثيوم، وتعد مركبات الليثيوم العضوية، نتيجة لذلك إلى حد ما، أكثر تفاعلية من كواشف غرينيار. وسنركز اهتمامنا من أجل السهولة أثناء مناقشتنا لهذه التفاعلات بوصفها تفاعلات حمض-أساس على الصفة الكربانيونية للزمرة العضوية كما كنا قد فعلنا مع كواشف غرينيار. كنا قد أشرنا إلى الكربانيونات الحرة في التفاعلات التي تتضمن K^+NH_2^- بوصفها مركبات متوسطة، على الرغم من أن قوى التجاذب بين الكربون و البوتاسيوم مهما كانت هي على جانب عظيم من الأهمية.

مسألة 8.26 علل الحقائق الآتية: (أ) تعطي معالجة المزيج التفاعلي في التفاعل (8) بثنائي أكسيد الكربون المركب V بدلاً من الماء. (ب) تعطي معالجة المزيج التفاعلي في التفاعل (8) مع البنزوفينون المركب VI.



(ج) يمكن توليد البنزين بمعالجة أورثو بروموفلورو البنزين بمعدن الصوديوم.

15.26 تحليل هاليدات الأريل Analysis of aryl halides

تبدي هاليدات الأريل تجاه اختبارات التوصيف (الكشف الوظيفي) الاستجابة نفسها التي تبديها الهيدروكربونات التي اشتقت منها هذه الهاليدات، نذكر منها عدم ذوبانها في حمض الكبريت المركز البارد، وحمولها تجاه البروم في رباعي كلوريد الكربون وتجاه محاليل البرمنغنات، وتشكيلها ألوان تتراوح من البرتقالي إلى الأحمر عند معالجتها بالكلوروفورم وكلوريد الأمونيوم، وانحلالها في حمض الكبريت المدخن البارد ولكن بسرعة أقل مما هي في البنزين. يمكن تمييز هاليدات الأريل عن الهيدروكربونات العطرية بوجود الهالوجين الذي يكشف عنه بالتحليل العنصري. ويمكن تمييز هاليدات الأريل عن معظم هاليدات الألكيل بحمولها تجاه نترات الفضة، وهي تشبه من هذه الناحية هاليدات الفينيل (الفقرة 5.26).

تقوم أي زمر وظيفية موجودة في الجزيء بتفاعلاتها المميزة لها.

مسألة 9.26 صف الاختبارات الكيميائية البسيطة التي تميز بين: (أ) برومو البنزين وبروميد نظامي الهكسيل؛ (ب) بارا-برومو التولوين وبروميد البنزيل؛ (ج) كلورو البنزين و 1-كلورو-1-الهكسن؛ (د) كحول α -بارا-بروموفينيل (الايثيل $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3$)؛ وبارا-برومو-نظامي هكسيل البنزين؛ (هـ) كحول α -بارا-كلوروفينيل (الايثيل و كحول β -بارا-كلوروفينيل) (الايثيل $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). اشرح بالضبط ماذا ستفعل وماذا ستشاهد.

مسألة 10.26 اكتب ترسيمة الاجراء الذي ستقوم به من أجل التمييز بين المركبات الآتية بوسائل كيميائية ليست بالضرورة اختبارات بسيطة): (أ) بارا-برومو إيثيل البنزين و 4-برومو-1،3-ثنائي ميثيل البنزين؛ (ب) أورثو-كلوروبروبينيل-البنزين ($o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH=CHCH}_3$) و أورثو-كلورو أليل البنزين ($o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$).

مسائل

1. اكتب بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة لتفاعل كل من الكواشف التالية مع برومو البنزين (إن وجدت):

(أ) Mg، إيتير	(ط) حمض كبريت مدخن
(ب) محلول مائي من NaOH 10% غالي	(ي) Cl ₂ ، Fe
(ج) محلول كحولي من KOH غالي	(ك) I ₂ ، Fe
(د) أسيتيليد الصوديوم	(ل) C ₆ H ₆ ، AlCl ₃
(هـ) إيتوكسيد الصوديوم	(م) CH ₃ CH ₂ Cl، AlCl ₃
(و) NH ₃ ، 100°س	(ن) محلول ممدد بارد من KMnO ₄
(ز) محلول مائي من NaCN غالي	(س) KMnO ₄ ساخن
(ح) HNO ₃ ، H ₂ SO ₄	

2. أجب على المسألة 1 من أجل المركب بروميد نظامي البوتيل.

3. أجب على المسألة 1 البنود (ب) و(هـ) و(و) و(ز) من أجل المركب 2،4-ثنائي نترو برومو البنزين.

4. اكتب ترسيمة الطريقة المخبرية في تحويل برومو البنزين إلى كل مما يلي مستعملاً أي كواشف أليفاتية ولا عضوية تراها ضرورية:

(أ) البنزين	(ح) كحول α-فنييل الاثيل
(ب) بارا برومو نترو البنزين	(ط) 2-فنييل-2-البروبانول
(ج) بارا برومو كلورو البنزين	(ي) 2،4-ثنائي نترو الفينول
(د) حمض بارا برومو بنزين السلفونيك	(ك) أليل البنزين
(هـ) 1،2،4-ثلاثي برومو البنزين	(ل) حمض البنزويك
(و) بارا برومو التولوين	(م) الأنيلين
(ز) كحول البنزيل	

5. اكتب بنية واسم المنتج المتوقع من معالجة بروميد فنييل المغنيزيوم بكل من المركبات الآتية ثم بالماء:

(أ) H ₂ O	(ط) CH ₃ COCH ₃
(ب) HBr جاف	(ي) حلقي الهكسانون
(ج) C ₂ H ₅ OH	(ك) 3،3-ثنائي ميثيل حلقي الهكسانون
(د) بروميد الأليل	(ل) C ₆ H ₅ COCH ₃
(هـ) HCHO	(م) C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅
(و) CH ₃ CHO	(ن) (-)-C ₆ H ₅ COCH(CH ₃)C ₂ H ₅
(ز) C ₆ H ₅ CHO	(س) الأسيتيلين
(ح) p-CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	

أي منتجات (إن وجدت) تكون مركبات منفردة؟ أي مركبات (إن وجدت) تكون مزائج راسيمية؟ أي مركبات (إن

وجدت) تكون فعالة ضوئياً بمجرد فصلها؟

6. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه الكاشف المشار إليه. أعط بنية واسم المنتج المتوقع الذي اخترته كأكثر المتفاعلات في كل مجموعة.

(أ) NaOH: كلورو البنزين، ميتا-كلورونترو البنزين، أورثو-كلورونترو البنزين، 2،4-ثنائي نتروكلورو البنزين، 2،4،6-ثلاثي نتروكلورو البنزين.

(ب) H_2SO_4/HNO_3 : البنزين، كلورو البنزين، نترو البنزين، التولوين.

(ج) محلول $AgNO_3$ الكحولي: 1-برومو-1-بوتن، 3-برومو-1-بوتن، 4-برومو-1-بوتن.

(د) حمض الكبريت المدخن: برومو البنزين، بارا-برومو التولوين، بارا-ثنائي برومو البنزين، التولوين.

(هـ) KCN: كلوريد البنزيل، كلورو البنزين، كلوريد الإثيل.

(و) محلول $AgNO_3$ الكحولي: 2-برومو-1-فنيل الإتن، بروميد α -فنيل الإثيل، بروميد β -فنيل الإثيل.

7. يجب غسل الفاض من حمضي النتريك والكبريت في المنتج المتشكل عند تحضير 2،4-ثنائي نتروكلورو البنزين من كلورو البنزين ماذا ستختار لتحقيق هذا الغرض: هل محلول مائي لكلور الصوديوم أم محلول مائي لبيكربونات الصوديوم؟ ولماذا؟

8. اكتب بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسية المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية:

(أ) 2،3-ثنائي برومو البروبن + NaOH (مائي)

(ب) بروميد بارا-برومو البنزيل + NH_3 (مائي)

(ج) بارا-كلورو التولوين + $KMnO_4$ حار

(د) ميتا برومو الستيرين + CCl_4/Br_2

(هـ) 3،4-ثنائي كلورونترو البنزين + 1مول $NaOCH_3$

(و) بارا-برومو كلور البنزين + Mg، الإثير الإيثيلي

(ز) كحول بارا-برومو البنزيل + $KMnO_4$ الممدد والبارد

(ح) كحول بارا-برومو البنزيل + HBr المركز

(ي) بروميد α - (أورثو - كلوروفنيل) الإثيل + KOH الكحولي

(ك) بارا-برومو التولوين + 1مول Cl_2 ، ضوء، حرارة

(ل) أورثو-برومو بنزو ثلاثي الفلوريد + $NH_3/NaNH_2$

(م) أورثو-برومو الأنيسول + $Et_2NH/K^+N^-Et_2$

9. اكتب ترسيمة جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات الآتية من البنزين و/أو التولوين مستعملاً أي كواشف أليفاتية أو لا عضوية تراها ضرورية.

(أ) ميتا كلورو نترو البنزين (هـ) ميتا كلورو بنزو ثلاثي الكلوريد

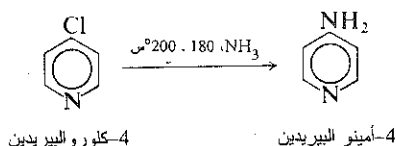
(ب) بارا كلورو نترو البنزين (و) 3،4-ثنائي برومو نترو البنزين

(ج) حمض ميتا برومو البنزويك (ز) كلوريد بارا برومو البنزال

(د) حمض بارا برومو البنزويك (ح) 2،4-ثنائي نترو الأنيلين

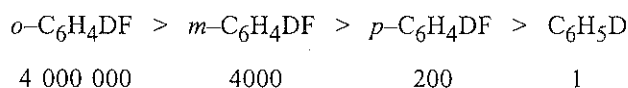
- (ط) بارا برومو الستيرين
(ي) حمض 2،4-ثنائي برومو البنزويك
(ك) ميتا برومو التولوين
(ل) حمض بارا برومو بنزين السلفونيك
(م) كحول بارا كلورو البنزيل
(ن) 2-(بارا توليل) البروبان

10. يكون الهالوجين في الموضع 2- أو الموضع 4- في المركب الحلقي اللامتجانس العطري البيريدين (الفقرتان 14.22 و 6.30) ذا تفاعلية جيدة تجاه الإحلال النوكليوفيلي. وفيما يلي مثال على ذلك:



كيف تعلق تفاعلية هذه المركبات؟ تأكد من إجابتك في الفقرة 10.30.

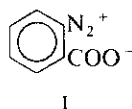
11. يحدث التبادل بروتوم-ديتريوم في NH_3/KNH_2 وفق السرعات النسبية التالية:



كيف تعلق ترتيب التفاعلية هذا؟

12. يعطي إرجاع كلوريد 2،6-ثنائي برومو بنزين الديازونيوم فعلياً وبصورة رئيسة ميتا-برومو كلورو البنزين، مع أنه من المتوقع أن يعطي ميتا-ثنائي-برومو البنزين. كيف تعلق ذلك؟

13. عرض ملح الديازونيوم I إلى مصباح تفرغ الشحنة، ثم أجري مسح بمطافية الكتلة لمنتجاته خلال فترات سريعة بعد الوميض. ظهر بعد 50 ميكرو ثانية وفي وقت واحد الكتل 28، 44، 76. وبعد مرور فترة (250 ميكرو ثانية تقريباً) اختفت الكتلة 76، ثم ظهرت قمة عند الكتلة 152 تقارب الشدة العظمى.



(أ) إلى ماذا تعزى القمم 28، 44، 76؟ ماذا يحدث بمجرد مرور الوقت، وما هي المادة ذات الكتلة 152؟ (ب) من أي مركب حضر ملح الديازونيوم I.

14. عندما تضاف آثار من KNH_2 إلى محلول من كلورو البنزين و ثلاثي فينيل المتيدي $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-\text{K}^+$ في الأمونيوم السائل، يحدث تفاعل سريع معطياً منتجاً صيغته $\text{C}_{25}\text{H}_{20}$. ما هو المنتج؟ ما هو دور KNH_2 ، وما هي الحاجة إليه؟

15. كيف تعلق كل من المشاهدات الآتية:

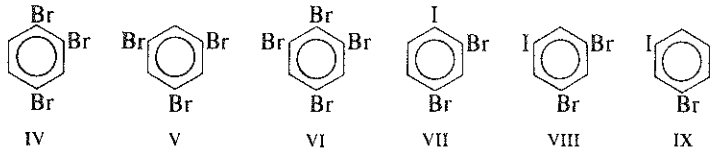
(أ) عندما عولج بارا-يودو التولوين بمحلول مائي من NaOH عند الدرجة 340°س تشكل مزيج من بارا-الكريزول (51%) وميتا-الكريزول (49%). يكون التفاعل عند الدرجة 250°س أبطأ ويعطي بارا-الكريزول فقط.
(ب) عندما سخن حمض 4-نترو-2-أمينو البنزويك المديأز في الكحول ثنائي البوتيلي تشكل ثنائي أكسيد الكربون والنتروجين و مزيج من ميتا- وبارا-نترو فينيل ثالثي بوتيل الإترات.

(ج) عندما عولج حمض أورثو-كلوروالبنزويك بـ $\text{NH}_3/\text{NaNH}_2$ في وجود الأسيتونتريل (CH_3CN) تشكل $m\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ بمرود قدره (70%) ومزيج من حموض أورثو- و ميتا-أمينو البنزويك بنسبة 2:1 وبمرود قدره (10 - 20%).

16. عندما عولج II أو III بـ $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{KN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ تشكل المنتج نفسه وصيغته $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ بمرود جيد. ماهو المنتج، وكيف تشكل؟



17. توصل بونييه عند دراسته للاهتياج الهالوجيني المحفز بأساس base - Catalyzed halogen dance إلى المشاهدات التالية. يتحول IV عند تسخينه مع $\text{NH}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$ إلى مماكبه V.



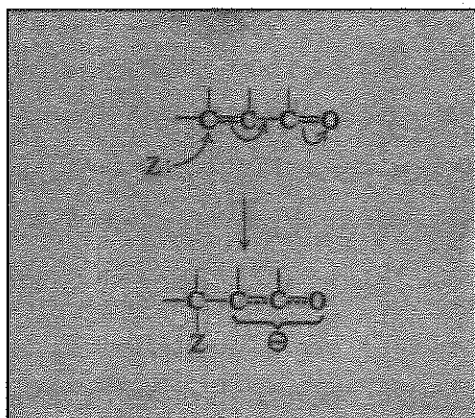
وجد أيضا، إضافة إلى ذلك، VI و ميتا- وبارا-ثنائي برومو البنزينات و IV غير المتفاعل. تعطي معالجة مماثلة للمركب VII المركب VIII بصورة رئيسة، إضافة إلى IX و IV و V. وجد عند تفاعل IV الموسوم بالموضع-1 بالبروم المشع أن الوسم في IV المسترجع أصبح موزعاً بين المواضع الثلاثة.
(أ) كان بونييه أول من اقترح الآلية التي تتضمن المركب المتوسط البنزين. بين كيف يمكنك تعليل الملاحظات المذكورة أعلاه على هذا الأساس.

(ب) لم يلاحظ وجود يودو برومو البنزينات عندما سمح للمركب IV بالتماكب في وجود زيادة من KI. وقد رفض بونييه على هذا الأساس وغيره آلية البنزين. فسر ذلك.

(ج) لوحظ دوما تشكل IV غير المستهلك من تماكب IV. ومع ذلك يعطي تفاعل V المركب IV فقط عند وجود كمية صغيرة من VI لبدء التفاعل بها. (وهذا تأثير حقيقي؛ والمركبات النقية جدا تعطي النتائج نفسها). وقد تشكل في وجود قليل من VI المزيج نفسه بنسبة (50:50) تقريبا من IV و V سواء بدئ بالمركب IV أو المركب V. اقترح الآلية الكاملة للاهتياج الهالوجيني المحفز بأساس وبين كيف تعلق جميع هذه الحقائق. يمكن أن يساعدك في حل هذه المسألة أن تسلك الطريق الآتي. ابدأ أولاً بالمركب V و الأساس في وجود VI، ثم بين كيف يمكن للمركب IV أن يتشكل. بين كيف يتشكل V من IV في الشروط نفسها.

بعد ذلك ابدأ بالمركب IV فقط مع الأساس، وبين كيف تتشكل جميع المركبات (V و VI و ميتا- و بارا-ثنائي برومو البنزينات)، وعلل زحف الوسم البرومي.

أخيرا يأتي القسم الأصعب من السؤال: لماذا يجب أن يضاف المركب VI لإحداث تماكب وليس لإحداث تماكب المركب IV؟ (اكتب ببساطة المعادلات الخاصة بالمركب V و المشابهة للمعادلات التي كتبت للمركب IV وتذكر المسألة 11، السابقة).



α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds

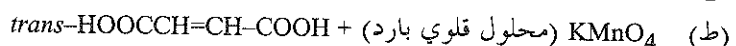
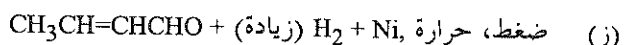
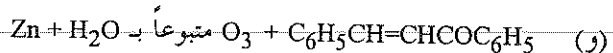
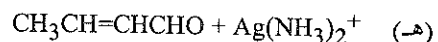
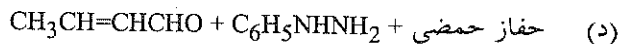
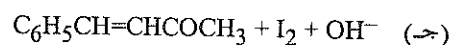
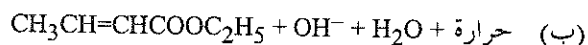
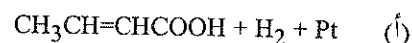
Conjugate Addition

مركبات الكربونيل α, β - غير المشبعة الإضافة المترافقة

1.27 البنية والخواص Structure and properties

تملك المركبات التي تحتوي على رابطة مزدوجة كربون - كربون ورابطة مزدوجة كربون - أكسجين، عموماً، الخواص المميزة لكل من الزمرتين الوظيفيتين. تقوم الإسترات غير المشبعة، أو الكيتونات غير المشبعة بتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية للحموض والهالوجينات، وتفاعلات الهدرجة، والهدر كسلة والتشطر عند الرابطة المزدوجة كربون - كربون وتقوم بالاستبدال النوكليوفيلي المميز للإسترات، والإضافة النوكليوفيلية المميزة للكيتونات عند الزمرة الكربونيلية.

مسألة 1.27 ما هي منتجات التفاعلات الآتية؟



مسألة 2.27 ما هي المركبات A و B و C ؟

(أ) سينامالدهيد $(C_6H_5CH=CHCHO) + H_2 + Ni$ ، درجات حرارة منخفضة وضغوط $\leftarrow A$

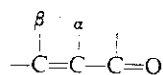
(ب) سينامالدهيد $+ H_2 + Ni$ ، درجات حرارة عالية وضغوط $\leftarrow B$

(ج) سينامالدهيد $+ (9-BBN)^*$ ، يتبع ذلك معالجة بـ $HOCH_2CH_2NH_2 \leftarrow C$

C	B	A	
إيجابي	سليبي	إيجابي	اختبار $KMnO_4$
إيجابي	سليبي	سليبي	اختبار CCl_4/Br_2
سليبي	سليبي	إيجابي	اختبار تولنز Tollens
سليبي	سليبي	إيجابي	$2,4-(NO_2)_2PhNHNH_2$

* بورو ثنائي حلقي [1,3,3] نونان.

تفصل الرابطة المزدوجة كربون - كربون عن الرابطة المزدوجة كربون - أكسجين في المركبات الكربونيلية α, β - غير المشبعة برابطة أحادية كربون - كربون، وهذا يعني أن الروابط المزدوجة مترافقة. لا تمتلك مثل هذه المركبات، بسبب الترافق، الخواص المميزة للزمر الوظيفية منفردة فحسب، بل تمتلك إلى جانب ذلك خواص معينة أخرى.



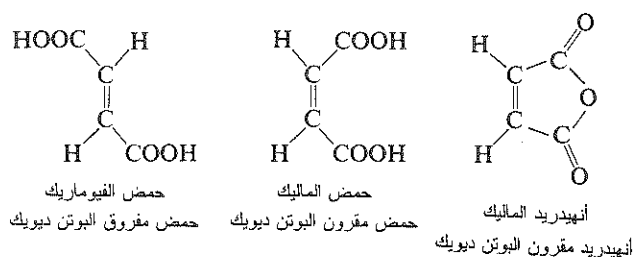
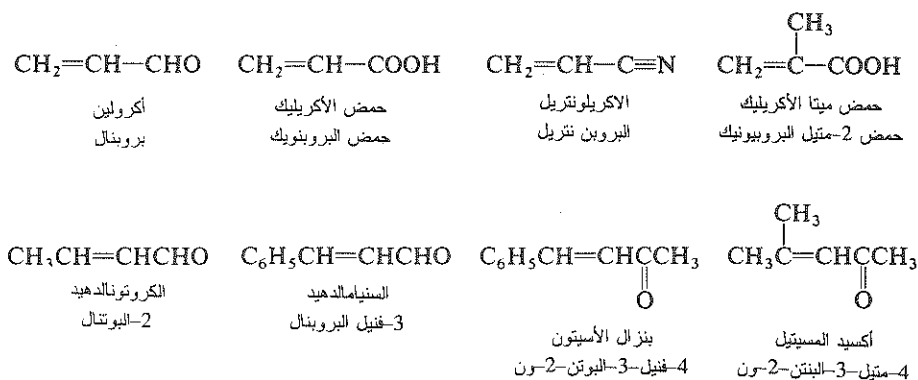
مركبات كربونيلية
 α, β - غير مشبعة.
منظومة مترافقة

سنركز في هذا الفصل على المركبات α, β - غير المشبعة، وعلى التفاعلات الخاصة المميزة للمنظومات المترافقة.

الجدول 1.27 : المركبات الكربونيلية α, β - غير المشبعة

ن. غ. س°	ن. ا. س°	الصيغة	اسم المركب
52	88-	$CH_2=CHCHO$	الأكرولين
104	69-	$CH_3CH=CHCHO$	كروتونالدهيد
254	7-	$C_6H_5CH=CHCHO$	سينامالدهيد
131	42	$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	أكسيد المستيل
261	42	$C_6H_5CH=CHCOCH_3$	بنزال الأستون
348	113	$C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5$	ثنائي بنزال الأستون
150-5 ¹	62	$C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$	بنزال الأستونينون (شالكون)
		$C_6H_5C(CH_3)=CHCOC_6H_5$	الدينون
142	12	$CH_2=CHCOOH$	حمض الأكريليك
189	72	<i>trans</i> - $CH_3CH=CHCOOH$	حمض الكروتونيك
172 يتفكك	16	<i>cis</i> - $CH_3CH=CHCOOH$	حمض إيزو الكروتونيك
162	16	$CH_2=C(CH_3)COOH$	حمض ميتا أكريليك
	134	$CH_3CH=CHCH=CHCOOH$	حمض السوربيك
300	137	<i>trans</i> - $C_6H_5CH=CHCOOH$	حمض السيناميك
	130.5	<i>cis</i> - $HOOCCH=CHCOOH$	حمض المالفيك
	302	<i>trans</i> - $HOOCCH=CHCOOH$	حمض الفيوماريك
202	60		بلا ماء المالفيك
80		$CH_2=CHCOOCH_3$	أكريلات المثيل
101		$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	ميتا أكريلات المثيل
271	12	$C_6H_5CH=CHCOOC_2H_5$	سينامات الإثيل
79	82-	$CH_2=CH-C\equiv N$	الأكريلونتريل

يتضمن الجدول 1.27 بعضاً من أهم هذه المركبات. يملك كثير منها أسماء شائعة على الطالب أن يتوقع مصادفتها. وفيما يلي أمثلة عن ذلك.



2.27 التحضير Preparation

توجد عدة طرائق عامة لتحضير مركبات من هذا النوع. فيستعمل التكاثف الألدولي في تحضير الكيتونات والألدهيدات غير المشبعة، ويستعمل تفاعل نزع هالوجين الهيدروجين من α -هالو الحمض وتكاثف بيركن في تحضير السلسلة المشبعة. ويوجد إلى جانب هذه الطرائق طرائق معينة مفيدة في تحضير مركبات وحيدة فقط. وجميع هذه الطرائق تفيد في كيمياء تعرفنا عليها سابقاً وهي كيمياء الألكينات ومركبات الكربونيل.

مسألة 3.27 اكتب الترسيم المحتملة للاصطناعات التالية:

(أ) الكروتون ألدheid من الإستيلين.

(ب) السينيامالدهيد من مركبات عدد ذرات الكربون فيها أقل.

(ج) حمض السيناميك من مركبات عدد ذرات الكربون فيها أقل.

(د) حمض 4 - مethyl - 2 - بنتنويك عبر الاصطناع بإستر المألونيك.

مسألة 4.27 المركبات التالية ذات أهمية صناعية كبيرة في تصنيع البوليمرات. فيستعمل الأكريلونتريل في صناعة

الأورلون، وتستعمل أكريلات المثيل في صناعة الأكريلويد وميتا أكريلات المثيل في صناعة اللوسايت والبيليكسي
غلاس. اكتب ترسيم التحضير الصناعي الممكن لكل مما يلي: (أ) الأكريلونتريل من الإيتيلين؛ (ب) أكريلات
المثيل من الإيتيلين؛ (ج) ميتا أكريلات المثيل من الأستون والميتانول. (د) تشبه بلمرة هذه المركبات الإيتيلين
وكلوريد الفينيل، إلخ. (الفقرة 24.9). اكتب الصيغة البنوية لكل من هذه البوليمرات.

مسألة 5.27 يمكن تحضير الأكرولين $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ بتسخين الغليسرول مع سلفات الصوديوم الهيدروجينية. (أ) اكتب ترسيمة الخطوات المحتملة لهذا الاصطناع الذي يتضمن نزع الهيدروجين المحفز بحمض والتوتوميريا الكيتو - إنولية. (بين أي زمرة -OH - أسهل حذفاً، الأولى أم الثانية؟) (ب) كيف يمكن للأكرولين أن يتحول إلى حمض الأكريليك؟

مسألة 6.27 اكتب ترسيمة جميع خطوات كل من الاصطناعات الآتية:

(أ) $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ من حمض الأديبيك.

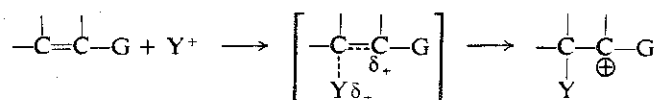
(ب) $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$ من الأسيتون والفورم ألدهيد.

(ج) $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$ من فينيل الأسيتيلين.

3.27 التآثر بين الزمر الوظيفية Interaction of functional groups

رأينا في الفقرة (11.9) أنه يمكن تنشيط الرابطة المزدوجة كربون - كربون في تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية بمتبادل مانح للالكترونات، ويمكن تحميلها بمبادل ساحب للالكترونات. وتقوم الرابطة المزدوجة بدور مصدر للالكترونات للكاشف اللالكستروفيلي وتعين متاحة availability الالكترونات بالزمر المرتبطة بالرابطة المزدوجة. وبعبارة أكثر تحديداً يقوم المبادل المانح للالكترونات بتثبيت الحالة الانتقالية التي تقود إلى الكربوكاتيون الأولي بتثبيت الشحنة الموجبة المتنامية، أما المبادل الساحب للالكترونات فيؤدي إلى عدم استقرار الحالة الانتقالية بتقوية الشحنة الموجبة.

الإضافة الالكتروفيلية



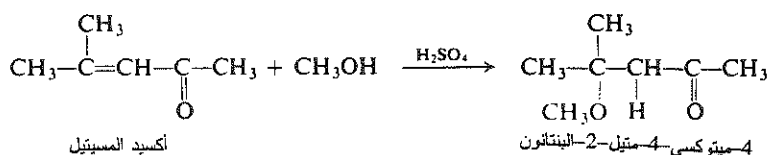
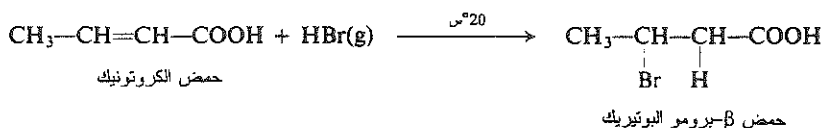
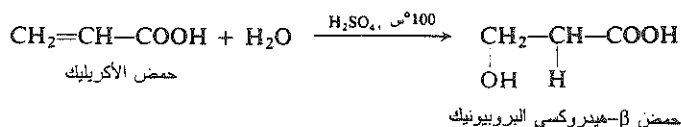
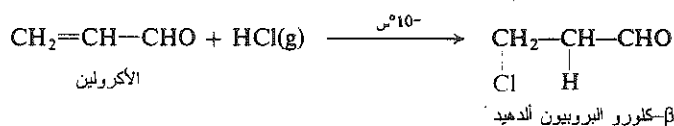
G تمنح الالكترونات: تنشيط
G تسحب الالكترونات: تخمل

الزمر $\text{C}=\text{O}$ و $-\text{COOH}$ و $-\text{COOR}$ و $-\text{CN}$ زمر ساحبة للالكترونات قوية، من المتوقع أن تخمل الرابطة المزدوجة كربون - كربون تجاه الإضافة الالكتروفيلية. وقد وجد أن هذا صحيح، فالكيتونات والحموض والإسترات والنتريلات هي عموماً أقل تفاعلية من الألكينات البسيطة تجاه كواشف مثل البروم وهاليدات الهيدروجين. وهذا السحب الالكتروني الذي يخمل الرابطة المزدوجة كربون - كربون تجاه الكواشف الباحثة عن الالكترونات، فإنه ينشط في الوقت نفسه هذه الرابطة المزدوجة تجاه الكواشف الغنية بالالكترونات. والنتيجة النهائية هي أن الرابطة المزدوجة كربون - كربون في الكيتونات والحموض والإسترات والنتريلات α ، β - غير المشبعة تكون حساسة تجاه الهجوم النوكليوفيلي، وتقوم بمجموعة تفاعلات الإضافة النوكليوفيلية غير الشائعة بالنسبة للألكينات البسيطة. لا يعود سبب هذه التفاعلية تجاه النوكليوفيلات، كما سنرى (الفقرة 5.27)، إلى التأثير التحريضي البسيط لهذه المبادلات فحسب، بل نوعاً ما إلى ترافقها مع الرابطة المزدوجة كربون - كربون.

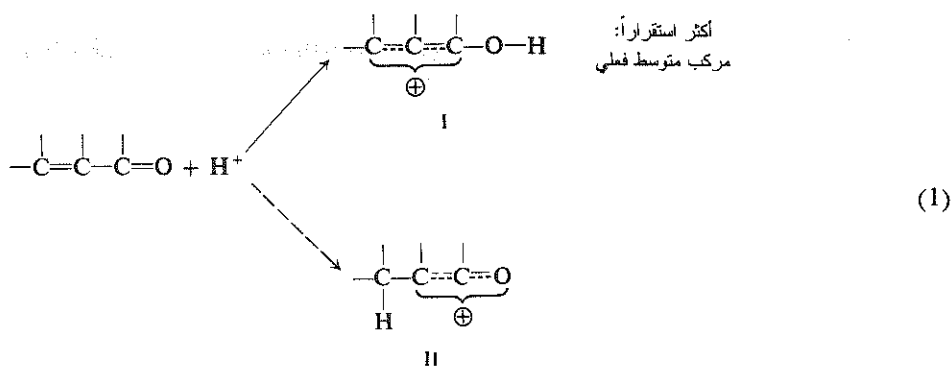
4.27 الإضافة الالكتروفيلية Electrophilic addition

لا يُخفض وجود الزمرة الكربونيلية فقط تفاعلية الرابطة المزدوجة تجاه الإضافة الالكتروفيلية فحسب؛ بل تضبط أيضاً توجيه الإضافة.

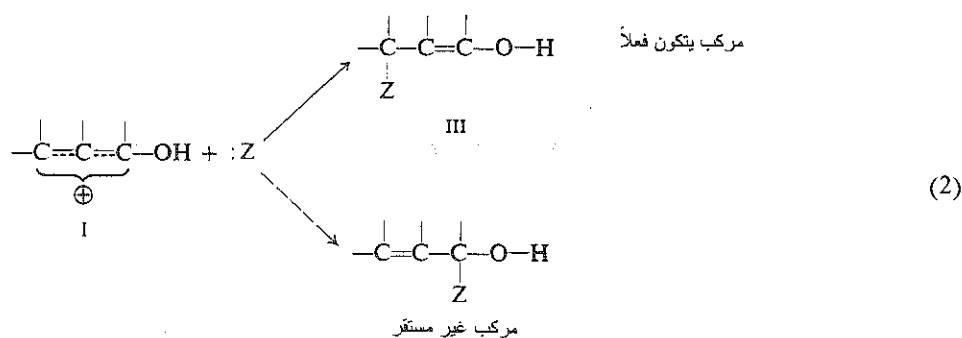
لوحظ، عموماً، أن إضافة كاشف لا متناظر إلى مركب كربونيلي β,α - غير مشبع تحدث بطريقة يرتبط فيها الهيدروجين بذرة الكربون- α ، أما الزمرة السالبة فتربط بذرة الكربون- β . وفيما يلي أمثلة على ذلك:



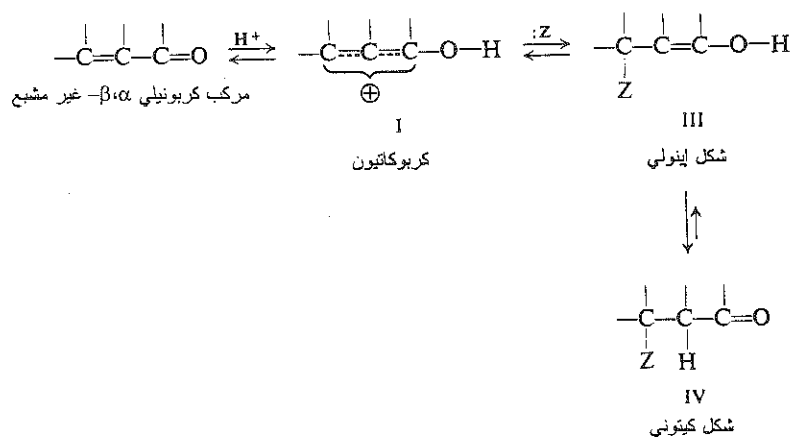
تجري الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكينات البسيطة بطريقة يتشكل فيها الكربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً. تتوافق الإضافة إلى مركبات الكربونيل β,α - غير المشبعة أيضاً مع هذا المبدأ. ولكي نرى أن الأمر هو كذلك يجب أن ننظر إلى المنظومة المترافقة مجتمعة. تكون الإضافة مفضلة إلى طرف المنظومة المترافقة الذي يعطي الكربوكاتيون المستقر طينياً (الخطوة 1)، وهذا ما رأيناه في حالة الديينات المترافقة (الفقرة 22.11). تؤدي إضافة البروتون إلى أكسجين الكربونيل إلى تشكيل الكاتيون I، أما إضافة البروتون إلى الكربون- β فتؤدي إلى تشكيل الكاتيون II.



الكاتيون I هو الأكثر استقراراً لأن الشحنة الموجبة تكون محمولة على ذرات الكربون لوحدها، في حين تكون محمولة في الكاتيون II جزئياً على ذرة الأكسجين ذات الكهروسلبية الأعلى. يربط الأيون السالب أو الجزيء الأساسي نفسه في الخطوة الثانية من الإضافة إما إلى كربون الكربونيل أو إلى الكربون- β في الأيون الهجين I.

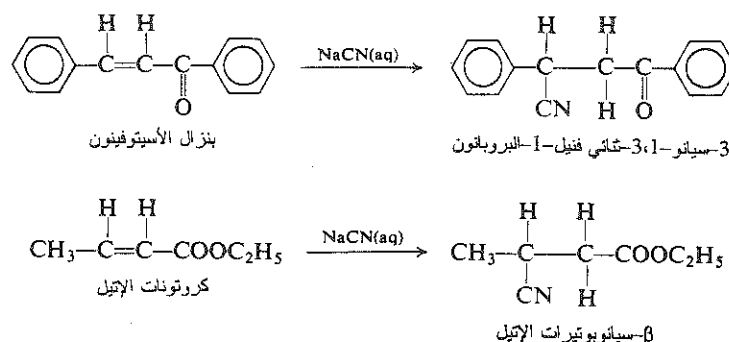


يوجد احتمالان: أولهما الإضافة إلى الكربون-β وهي تعطي منتجاً مستقرًا (III)، وهو ببساطة الشكل الإينولي للمركب الكربونيلي المشبع. يخضع الشكل الإينولي بعد ذلك إلى التوتوميرية متحولاً إلى الشكل الكيتوني ومعطياً المنتج IV.

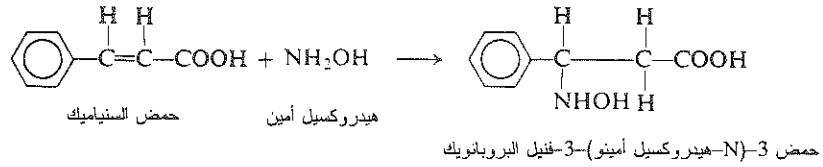
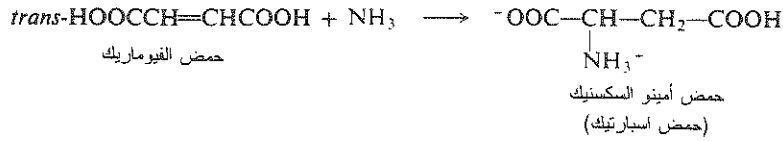
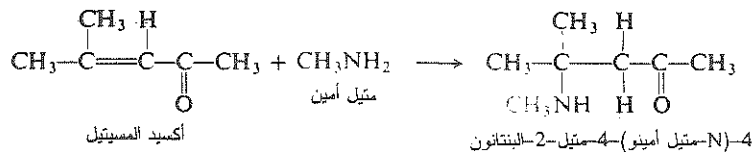


5.27 الإضافة النوكليوفيلية Nucleophilic addition

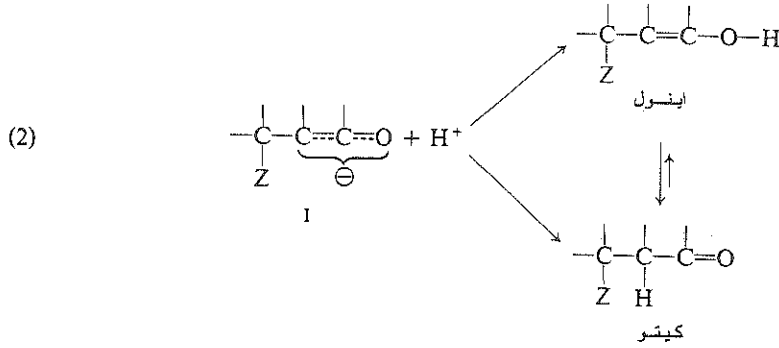
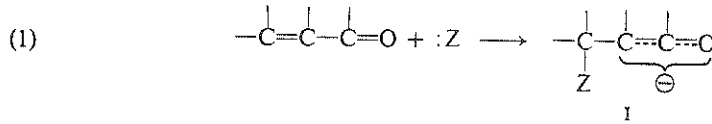
يحول المحلول المائي لسايانيد الصوديوم المركبات الكربونيلية β،α-غير المشبعة إلى مركبات β-سيانو كاربونيل، حيث تحدث إضافة عناصر HCN إلى الرابطة المزدوجة كربون-كربون. وفيما يلي أمثلة على ذلك:



تنضم الأمونيا أو مشتقات معينة منها (الأمينات، الهيدروكسيل أمين، فينيل الهيدرازين،... إلخ) إلى المركبات الكربونية β،α-غير المشبعة معطية β-أمينو المركبات الكربونيلية. نذكر منها على سبيل المثال:



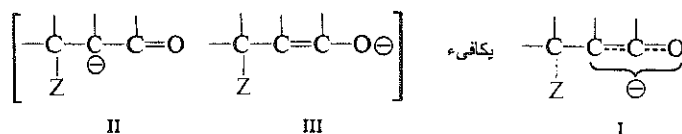
يعتقد أن هذه التفاعلات تجري وفق الآلية التالية:



تجري إضافة الكاشف النوكليوفيلي (الخطوة 1) إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون معطية الأنيون الهجين I، الذي يستقبل بروتوناً من المذيب (الخطوة 2) معطياً المنتج النهائي. يمكن لهذا البروتون أن ينضم إما إلى الكربون-α أو إلى الأكسجين مؤدياً بذلك إلى تشكل إما الشكل الكيتوني أو الشكل الإينولي للمنتج. وتكون النتيجة النهائية في كل حالة تشكل مزيج توازني يحتوي بصورة رئيسة على الشكل الكيتوني.

يكون الكاشف النوكليوفيلي Z: في الأمثلة التي درسناها إما أنيوناً قوي الأساسية مثل CN⁻، أو أساساً معتدلاً مثل الأمونيا ومشتقاتها، G-NH₂. وهذه هي الكواشف نفسها التي درسناها سابقاً، ورأينا أنها تنضم إلى زمرة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات البسيطة؟ (في الحقيقة لا تنضم الكواشف النوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون في الألدهيدات α، β- غير المشبعة إلا نادراً، ولكنها تنضم إلى زمرة الكربونيل ذات التفاعلية العالية). تجري إضافة الكواشف النوكليوفيلية هذه إلى المنظومة المترافقة بطريقة يتكون فيها الأنيون المتوسط الأكثر

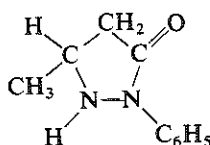
استقراراً. وهذا الأنيون المتوسط هو I، الذي يعد هجيناً لـ II و III.



تحصل الإضافة الأولية، كما هي عادة، إلى أحد طرفي المنظومة المترافقة، وهي في هذه الحالة إلى الطرف (الكربون-β) الذي يجعل عنصر الأكسجين الكهروضوئي قادراً على توطين الشحنة السالبة. لا يعود سبب ميل مركبات الكربونيل β،α- غير المشبعة للقيام بالإضافة النوكليوفيلية إلى قدرة زمرة الكربونيل على السحب الإلكتروني فحسب، بل إلى وجود المنظومة المترافقة التي تسمح بتشكيل الأنيون I المستقر طينياً. وتعود أهمية الألكهيدات والكيتونات والحموض والإسترات والنتريلات وβ،α- غير المشبعة في الاصطناع إلى كونها توفر مثل هذه المنظومة المترافقة.

مسألة 7.27 ارسم بنى الأنيون المتوقعة من الإضافة النوكليوفيلية إلى كل من المواضع الأخرى في المنظومة المترافقة، وقارن استقراريتها مع I.

مسألة 8.27 تعطي معالجة حمض الكروتونيك $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ بفنيل الهيدرازين، المركب IV.



IV

إلى أي صنف من المركبات ينتسب المركب IV؟ كيف يمكنك تعليل تشكله؟ (انظر الفقرة 11.20).

مسألة 9.27 تؤدي معالجة الأكريلونتريل $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ بالأمونيا إلى تشكل مزيج من منتجين هما β-أمينو البروبيون نتريل $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ وثنائي (β-سيانو إثيل) الأمين $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. كيف تعلق تشكله؟

مسألة 10.27 تعطي معالجة أكريلات الإثيل $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ بميثيل الأمين المركب $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. كيف تعلق تشكله؟

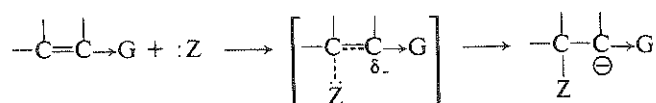
6.27 مقارنة الإضافة النوكليوفيلية والالكتروفيلية

Comparison of nucleophilic and electrophilic addition

يمكننا أن نرى التشابه الكبير بين الإضافة النوكليوفيلية والإضافة الالكتروفيلية: (أ) تجري الإضافة في خطوتين؛ (ب) الخطوة الأولى والمتحكم في سرعة التفاعل هي تشكيل الأيون المتوسط؛ (ج) يتعين توجيه الإضافة والتفاعلية باستقرار الأيون المتوسط، وبدقة أكبر، باستقرار الحالة الانتقالية التي تقود إلى تشكله؛ (د) تعتمد هذه الاستقرار على تشتت الشحنة.

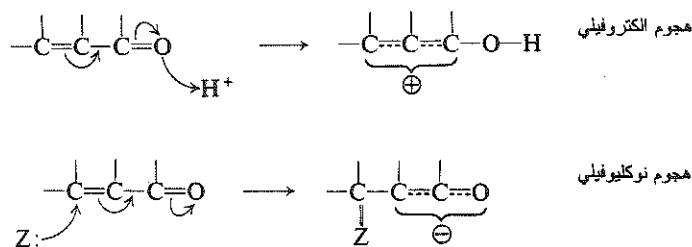
يعود الاختلاف بين الإضافة النوكليوفيلية والإضافة الالكتروفيلية، بالطبع، إلى امتلاك الأيونات المتوسطة شحنات متعاكسة، فهي سالبة في الإضافة النوكليوفيلية وموجبة في الإضافة الالكتروفيلية. والنتيجة هي أن تأثيرات المبادلات تكون متعاكسة تماماً. فالزمرة الساحبة للالكترونات تحمل الرابطة المزدوجة كربون - كربون تجاه الإضافة الالكتروفيلية، بينما تنشطها تجاه الإضافة النوكليوفيلية. الزمرة الساحبة للالكترونات تعمل على استقرار الحالة الانتقالية التي تقود إلى تشكيل أيون متوسط في الإضافة النوكليوفيلية وذلك بالمساعدة في تشتيت الشحنة السالبة المتنامية:

الإضافة النوكليوفيلية



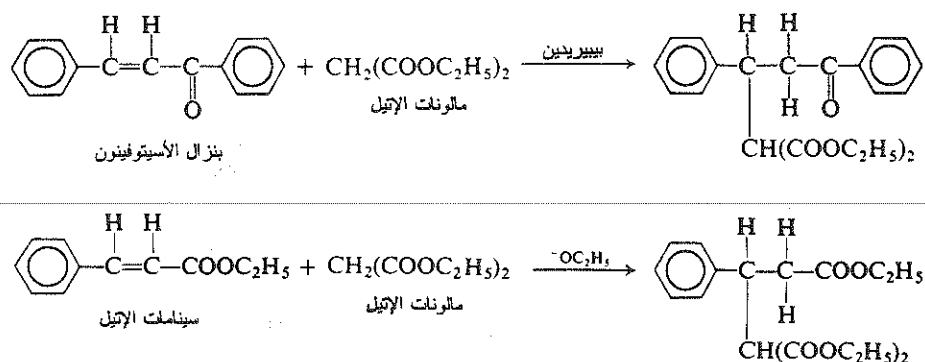
G زمرة تسحب الالكترونات:
تنشط

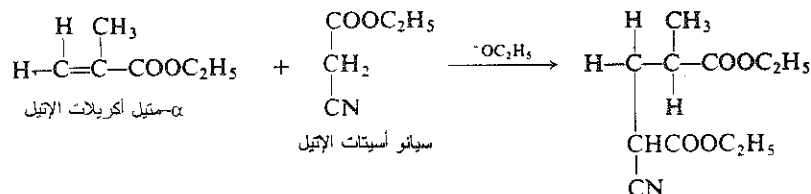
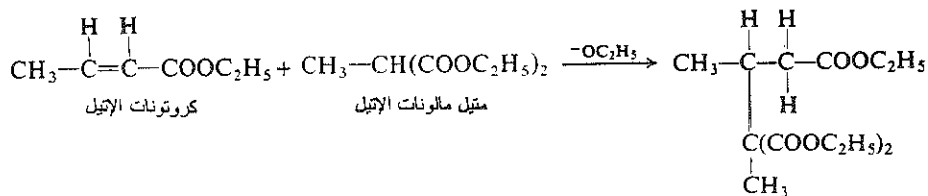
يمكن فهم الإضافة إلى المركب الكربوني α, β - غير المشبع جيداً بعبارة الهجوم على المنظومة المترافقة بحملها. لكي يعطي الهجوم الأيون المتوسط الأكثر استقراراً يجب أن يحدث عند أحد طرفي المنظومة المترافقة. يهاجم الكاشف النوكليوفيلي الكربون- β مشكلاً أيوناً تتوطن فيه الشحنة السالبة جزئياً على ذرة الأكسجين الكهرسلبية، أما الكاشف الالكتروفيلي فيهاجم الأكسجين مشكلاً الكربوكاتيون الذي تتوضع فيه الشحنة الموجبة على الكربون.



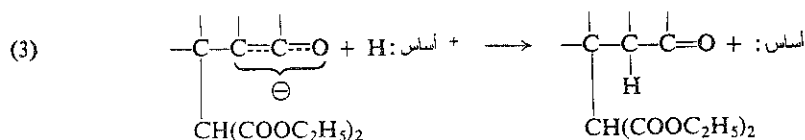
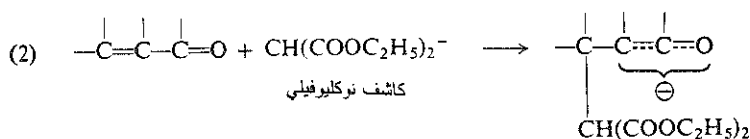
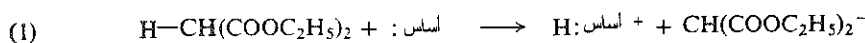
7.27 تفاعل الإضافة لمايكل The Michael addition

تدعى الإضافة النوكليوفيلية للكربانويونات إلى المركبات الكربونية α, β - غير المشبعة بتفاعل الإضافة لمايكل، وهي تمتاز بأهمية خاصة في الاصطناع. وهي تؤدي إلى تشكيل الروابط كربون - كربون، وتشبه في ذلك تفاعلات الكربانويونات التي درسناها في الفصل 25. مثلاً:





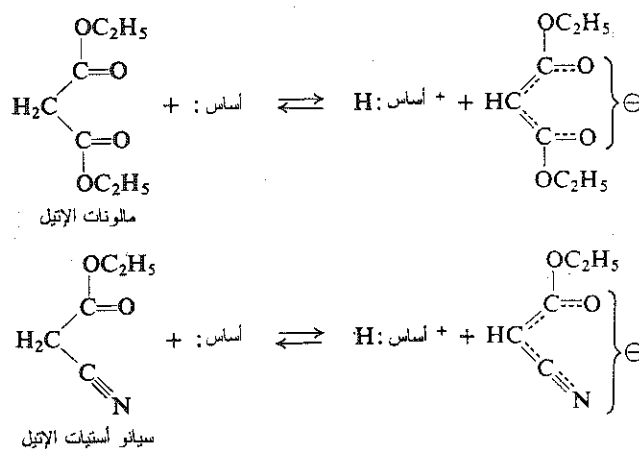
يعتقد أن الإضافة لمايكل تجري وفق الآلية الآتية (النوكليوفيل المستخدم هو إستر المالونيك):

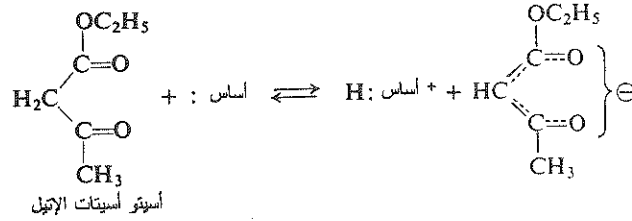


يقوم دور الأساس على نزع بروتون من إستر المالونيك (الخطوة 1)، وبذلك يتشكل الكربانيون الذي يعمل كاشفاً نوكليفيلياً، يلي ذلك هجوم الكربانيون هذا على المنظومة المترافقة بالأسلوب العادي (الخطوة 2).

يجب أن يكون المركب الذي يتولد منه الكربانيون، عموماً، مادة متوسطة الحموضة يمكنها أن تغطي تراكيز محسوسة من الكربانيون. يحتوي مركب كهذا، عادة، الزمرة $-\text{CH}_2-$ أو الزمرة $-\text{CH}-$ محصورة بين زمرتين ساحبتين للالكترونات يمكنها المساعدة في توطين الشحنة السالبة للأنيون.

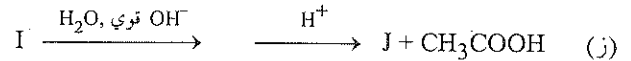
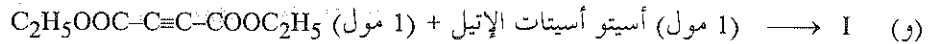
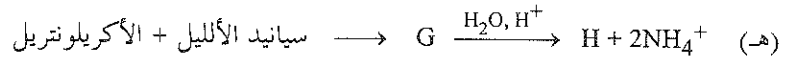
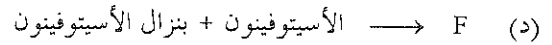
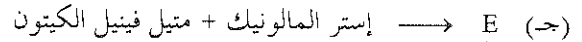
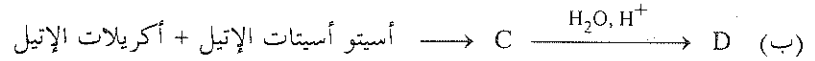
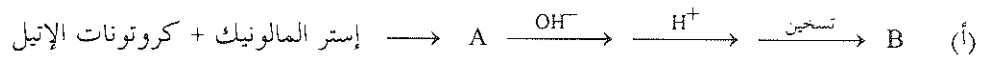
يمكن استعمال مركبات مثل سيانوأسيتات الإثيل وأسييتو أسيتات الإثيل بدلاً من مالونات الإثيل.





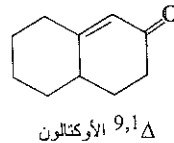
تقوم الأمونيا والأمينات الأولية والثانوية بدور حفازات قوية في تفاعلات الإضافة لمايكل. ويبدو أنها تلعب دوراً نوعياً في هذا التفاعل. فهي لا تقوم بنزع البروتون من الكاشف لتوليد الكربانيون فحسب، بل تتفاعل مع زمرة كربونيل الركيزة مشكلة إيمينا أو أيوناً إيمينيوماً متوسطاً (الفقرة 8.25) يمتاز بتفاعلية خاصة تجاه الإضافة النوكلوفيلية.

مسألة 11.27 تنبأ عن منتجات تفاعلات الإضافة لمايكل التالية:

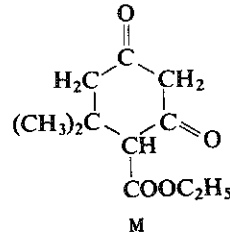


مسألة 12.27 يتفاعل الفورم ألدهيد وإستر المالونيك بوجود أيون الإيتوكسيد معطياً المركب K وصيغته $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. (أ) ما هي بنية المركب K؟ (انظر المسألة 3.25). (ب) كيف يمكن للمركب K أن يتحول إلى المركب L وصيغته $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ؟ (ج) ما هو المركب الذي يمكن الحصول عليه من المركب L، إذا أجريت عليه عمليات الحلمهة والتحميض ثم التسخين؟

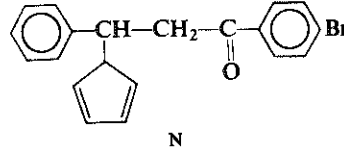
مسألة 13.27 بين كيف يمكن لتفاعل الإضافة لمايكل متبوعاً بالتكاثف الألدولي أن يحول مزيجاً من متيل فينيل الكيتون وحلقي الهكسانون إلى $\Delta^{9,1}$ الأوكتالون.



مسألة 14.27 عند معالجة أكسيد المسيتيل $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ بالمونيات الإثيل بوجود إيتوكسيد الصوديوم يتشكل المركب M. (أ) اكتب ترسيمة خطوات تشكله. (ب) كيف يمكن تحول M إلى 5،5-ثنائي متيل-3،1-حلقي الهكسان ديون؟



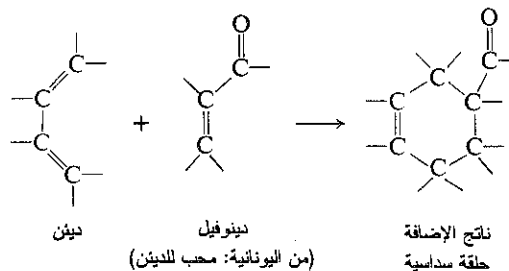
مسألة 15.27 يعطي 1،3-حلقي البتادين وبنزال-برومو-الأسيتوفينون بوجود البيبريدين (أمين ثانوي)، الفقرة (14.22) المركب N. اكتب ترسيمة خطوات تشكله.



مسألة 16.27 (أ) بين كيف يمكن أن يتشكل أيون الإيمينوم نتيجة إضافة مالونات الإثيل إلى بنزال الأسيتوفينون بوجود ثنائي ميثيل الأمين، وبين كيف يقوم هذا الأيون بدور مركب متوسط في هذا التفاعل. (ب) كيف تعلق التفاعلية العالية لأيون إيمينوم كهذا تجاه الإضافة النوكليوفيلية؟ (ج) لماذا لا تبدي الأمينات الثالثية فعلاً حفزياً نوعياً في تفاعل الإضافة لمايكل؟

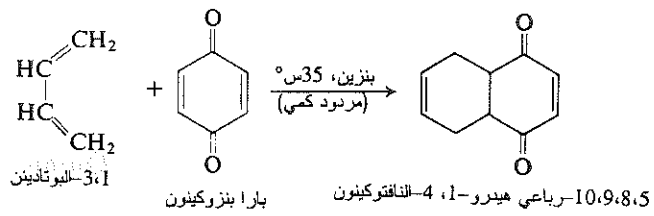
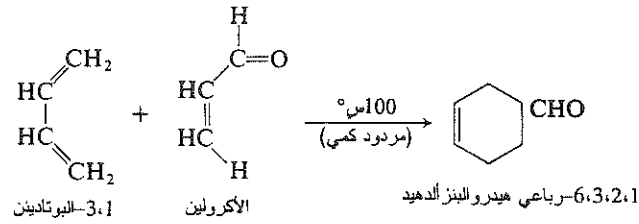
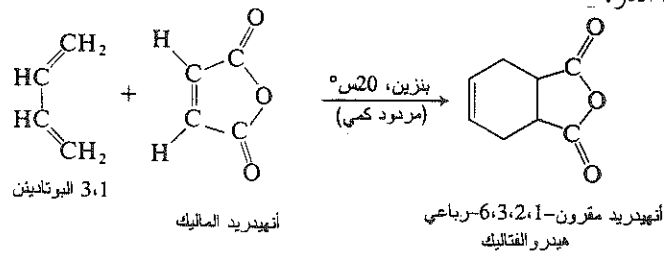
8.27 تفاعل ديلز - ألد The Diels-Alder reaction

تقوم مركبات الكربونيل α, β -غير المشبعة بتفاعل مفيد للغاية مع الديينات المترافقة يدعى بتفاعل ديلز - ألد. وهو تفاعل إضافة يرتبط فيه C-1 و C-4 في المنظومة الديينية المترافقة إلى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة في المركب الكربونيلي غير المشبع فتتشكل حلقة سداسية. يعتقد أن التفاعل يجري وفق آلية أحادية الخطوة. تتشكل الرابطة الجديدةتان كربون - كربون جزئياً في الحالة الانتقالية نفسها، على الرغم من أن تشكلهما ليس متوافقاً بالضرورة. يعد تفاعل ديلز - ألد أهم مثال على الإضافة الحلقية cycloaddition التي ستناقش لاحقاً (الفقرة 9.28). وبما أن التفاعل يتضمن منظومة مؤلفة من أربعة الكروونات π (الدين) ومنظومة من الكروونين π (الدينوفيل أو الكاشف الديني) فإن التفاعل يعرف بالإضافة الحلقية [2+4].

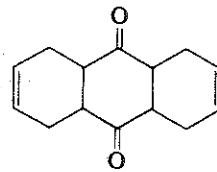


ليس تفاعل ديلز - ألد مفيداً لأنه يؤدي إلى تشكيل حلقة فحسب، بل لأنه يجري بسرعة مع تشكيلة واسعة من المتفاعلات. يصبح التفاعل مفضلاً عند ارتباط الكاشف الديني بمبادلات ساحبة للإلكترونات، غير أنه حتى الديينات

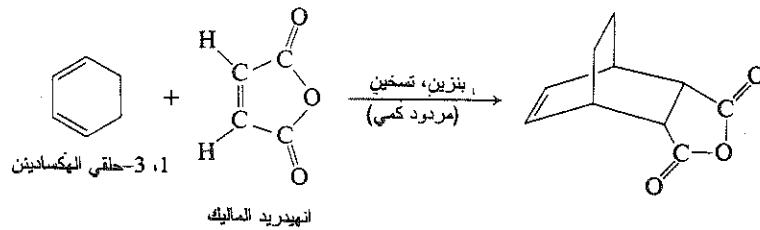
البسيطة يمكنها أن تتفاعل. يجري هذا التفاعل مترافقاً غالباً مع انطلاق حرارة عند مزج المتفاعلات ببعضها، وفيما يلي أمثلة على تفاعل ديلز - ألدز:



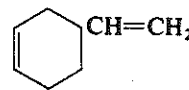
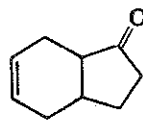
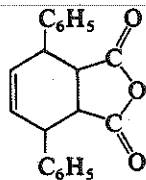
3،1-البوتادين، 100°



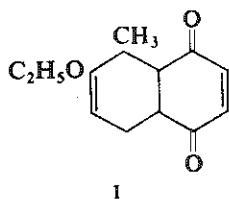
14،13،12،11،8،5،4،1-ثمانى هيدرو-9،10-الانتر اكينون



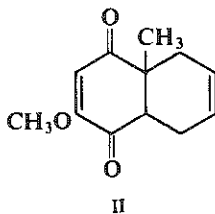
مسألة 17.27 ما هي المتفاعلات التي يمكن اصطناع المركبات الآتية؟



مسألة 18.27 (أ) كانت الخطوة الابتدائية في أحد اصطناعات هرمون الكورتيزون (بطريقة لويس ساريت من شركة ميرك، سارب، دوم) تشكيل المركب I بتفاعل ديلز - ألدز. ما هي المواد الأولية المستخدمة في اصطناعه؟

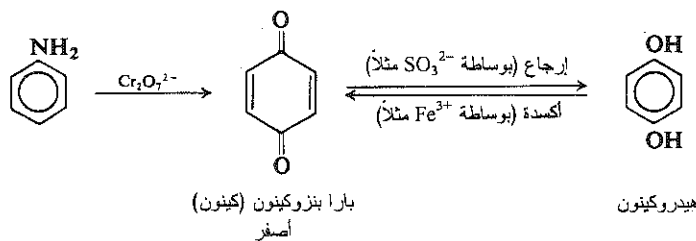


(ب) في اصطناع آخر للكورتيزون (بطريقة ر. ب. وودورد، الفقرة 7.28) كانت الخطوة الابتدائية تشكيل المركب II بتفاعل ديلز - ألدز. ما هي المواد الأولية المستخدمة في اصطناعه؟



9.27 الكينونات Quinones

يوجد نوع خاص من الكينونات β,α - غير المشبعة تدعى الكينونات، وهي ثنائي كيتونات حلقية، لها بنية تتحول بالإرجاع إلى هيدروكينونات وهذه الأخيرة فينولات تحتوي على زميرتي OH . نذكر على سبيل المثال:



بما أن الكينونات على درجة عالية من الترافق فهي ملونة. فمركب بارا - بنزوكينون مثلاً أصفر اللون. ولأن الكينونات مترافقة بشدة فهي متوازنة طاقياً تقريباً مقابل الهيدروكينونات الموافقة. وهذا التحول البيئي السريع يوفر منظومة أكسدة - إرجاع مناسبة، درست دراسة مستفيضة. ينتج الكثير من خواص الكينونات من ميلها إلى تشكيل منظومة الهيدروكينون العطرية.

وقد عزلت الكينونات، التي ينتمي بعضها إلى منظومات عطرية أكثر تعقيداً، من مصادر حيوية (مثل العفن والفتور والنباتات الراقية). يبدو أنها تشارك في كثير من الحالات في حلقات الأكسدة - الإرجاع الضرورية للعضويات الحية.

مسألة 19.27 عندما يعالج بارا البنزوكينون مع HCl يتشكل 2-كلورو هيدروكينون. وقد اقترح أن هذا المنتج يتشكل عبر الإضافة-1،4 الأولية. بين كيف يمكن أن يحدث ذلك.

مسألة 20.27 (أ) يستعمل الهيدروكينون في مواد التظهير الفوتوغرافية حيث يقوم بتحويل أيون الفضة إلى الفضة الحرة. ما هي الخاصية التي تجعل الهيدروكينون مفيداً في هذا المجال؟

(ب) يمكن أن يستعمل بارا-بنزوكينون في تحويل أيون اليود إلى اليود الحر. ما هي الخاصية التي تجعل الهيدروكينون مفيداً من هذه الناحية؟

مسألة 21.27 كيف تعلق أن معالجة الفينول بحمض النتروز (حمض الآزوتي) تعطي أحادي أو أكسيم بارا بنزوكينون؟

مسائل

1. اكتب ترسيمة جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من مركبات الكربونيل غير المشبعة الواردة في الجدول 1.27، مستعملاً أي مركبات أحادية الوظيفة متاحة: الكحولات البسيطة والألدهيدات والكتينونات والحموض والإسترات والهيدروكربونات.

2. اكتب بنى المنتجات العضوية المتوقعة من تفاعل بنزال الأسيتون $C_6H_5CH=CHCOCH_3$ مع كل مما يلي:

(أ) Ni, H_2	(ل) الأنيلين
(ب) 9-BBN، ثم $HOCH_2CH_2NH_2$	(م) NH_3
(ج) $NaOI$	(ن) NH_2OH
(د) O_3 ثم Zn, H_2O	(س) البنزالدهيد، أساس
(هـ) Br_2	(ع) مالونات الإثيل، أساس
(و) HCl	(ف) سيانوأسيتات الإثيل، أساس
(ز) HBr	(ص) مثيل مالونات الإثيل، أساس
(ح) H^+, H_2O	(ق) أسيتوأسيتات الإثيل، أساس
(ط) H^+, CH_3OH	(ر) 1،3-البوتادين
(ي) $NaCN$ (محلول مائي)	(ش) 1،3-حلقي الهكسادين
(ك) CH_3NH_2	(ت) 1،3-حلقي البنتادين

3. تقوم الأزواج التالية من الكواشف بوجود الأساس بتفاعل بالإضافة لمايكل. اكتب بنى المنتجات المتوقعة:

- (أ) بنزال الأسيتوفينون + سيانوأسيتات الإثيل
(ب) سينامات الإثيل + سيانوأسيتات الإثيل
(ج) فيومارات الإثيل + مالونات الإثيل
(د) أسيتيلين ثنائي كربوكسيلات الإثيل + مالونات الإثيل

- (هـ) أكسيد المسيتيل + مالونات الإثيل
 (و) أكسيد المسيتيل + أسيتو أسيتات الإثيل
 (ز) كروتونات الإثيل + متيل مالونات الإثيل
 (ح) الفورم ألدهيد + مالونات الإثيل (2 مول)
 (ط) الأسيت ألدهيد + أسيتو أسيتات الإثيل (2 مول)
 (ي) أكريلات المتيل + نترو الميثان
 (ك) كروتونات الإثيل (2 مول) + نترو الميثان
 (ل) أكريلونتريل (3 مول) + نترو الميثان
 (م) أكريلونتريل (1 مول) + CHCl_3

4. اكتب بنى المركبات المتوقعة من حلمهة ثم نزع كربوكسيل المنتجات الناتجة في المسألة (3)، البنود (أ) - (ط).
 5. يمكن أن يتفاعل ثنائي بنزال الأسيتون ومالونات الإثيل معطية أحد المنتجات الثلاثة الآتية، وذلك اعتماداً على شروط التفاعل:

- ثنائي بنزال الأسيتون + مالونات الإثيل (2 مول) ← A (لا يوجد عدم إشباع)
 ثنائي بنزال الأسيتون + مالونات الإثيل (1 مول) ← B (توجد رابطة مزدوجة كربون - كربون واحدة)
 ثنائي بنزال الأسيتون + مالونات الإثيل (1 مول) ← C (لا يوجد عدم إشباع)
 ما هي المركبات A، B، C؟

6. توجد مادة السبيرماين spermine وصيغتها $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ في السائل المنوي. وقد اصطنعت من الأكريلونتريل و 1،4-ثنائي أمينو البوتان (البوتريسين). اشرح كيف يمكن تحقيق ذلك.

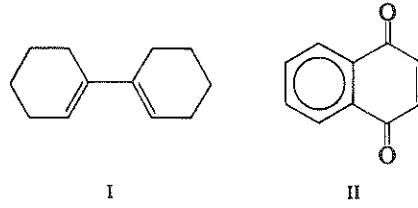
7. اكتب بنى منتجات تفاعل ديلز - ألدز بين المركبات الآتية:

- (أ) أنهيدريد المالثيك والإيزوبرين
 (ب) أنهيدريد المالثيك و 1،1-ثنائي حلقي الهكسنيل I
 (ج) أنهيدريد المالثيك و 1-فينيل-1-حلقي الهكسن
 (د) 1،3-البوتاديين و متيل فينيل الكيتون
 (هـ) 1،3-البوتاديين والكروتونالدهيد
 (و) 1،3-البوتاديين (2 مول) وثنائي بنزال الأسيتون
 (ز) 1،3-البوتاديين و β -نترو الستيرين ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHNO}_2$)
 (ح) 1،3-البوتاديين و 1،4-نفتو كينون (II)
 (ط) بارا-بنزو كينون و 1،3-حلقي الهكساديين
 (ي) بارا-بنزو كينون و 1،1-ثنائي حلقي الهكسنيل (I)
 (ك) بارا-بنزو كينون و 1،3-حلقي الهكساديين (2 مول)

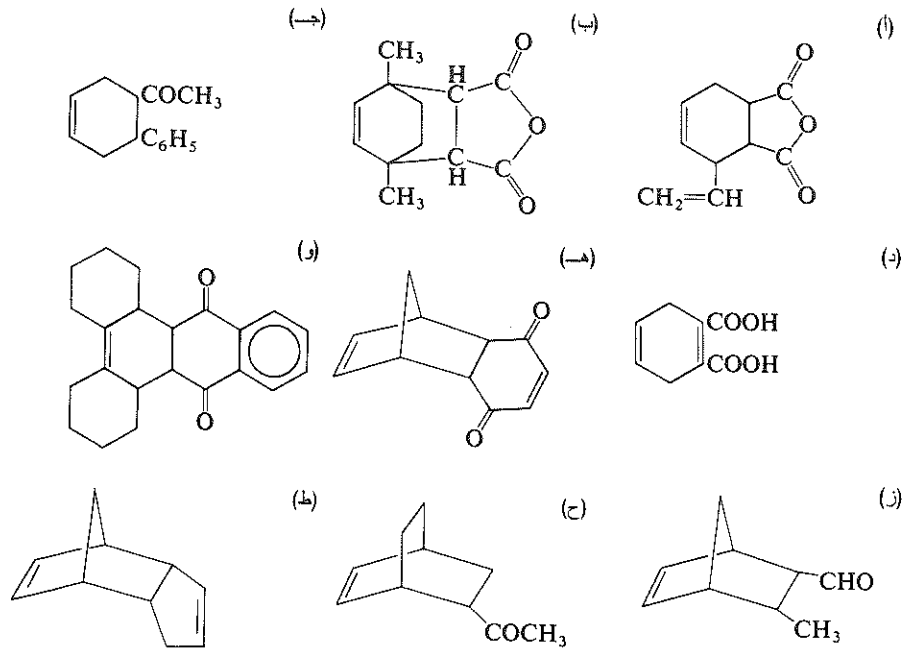
(ل) بارا-بنزوكينون و1،1-ثنائي حلقي الهكسنيل (I) (2 مول)

(م) 3،1-حلقي البنثادين والأكريلونتريل

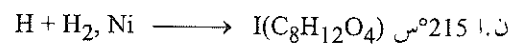
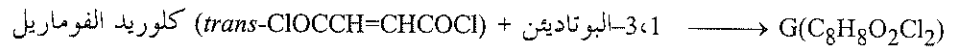
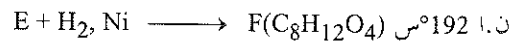
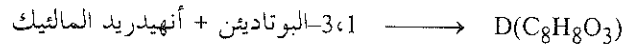
(ن) 3،1-حلقي الهكسادين والأكرولين



8. ما هي الكواشف الضرورية لاصطناع المركبات الآتية وفق تفاعل ديلز - ألدز؟



9. توضح المشاهدات الآتية أحد وجوه الكيمياء الفراغية لتفاعل ديلز - ألدز:



I يمكن تفريقه، F لا يمكن تفريقه

هل يتضمن تفاعل ديلز - ألدز إضافة مناضدة (syn) أو إضافة مضادة (anti)؟

10. اكتب الصيغ الفراغية للمنتجات المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية على أساس إجابتك على السؤال 9. بين مركبات ميزو والمزائج الراسيمية.

(أ) الكروتون ألدهيد (مفروق-2-بوتنال) + 3،1-البوتادين

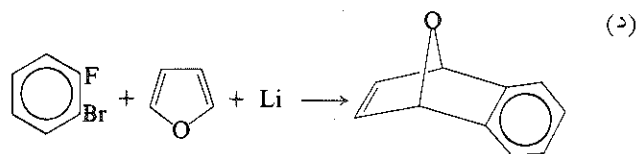
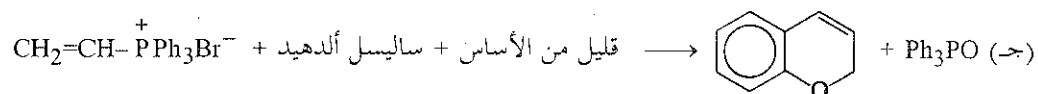
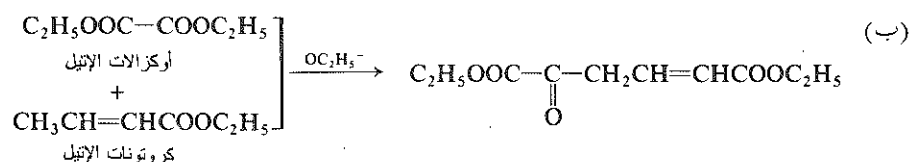
(ب) بارا البنزوكينون + 3،1-البوتادين

(ج) أنهيدريد المالفليك + 3،1-البوتادين، يلي ذلك معالجة بمحلول قلوي بارد من $KMnO_4$

(د) أنهيدريد المالفليك + 3،1-البوتادين، يلي ذلك معالجة بـ $KMnO_4$ الساخن $\leftarrow C_8H_{10}O_8$

11. علل المشاهدات الآتية:

(أ) يؤدي نزع الماء من حمض 3-هيدروكسي-2،2-ثنائي ميثيل البروبانويك إلى تشكل حمض 2-مethyl-2-بوتنويك.



12. اكتب ترسيمة جميع خطوات كل من الاصطناعات الآتية:

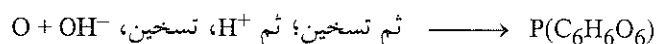
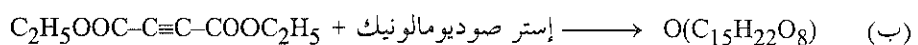
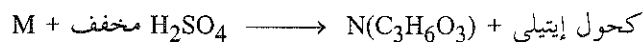
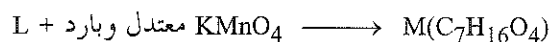
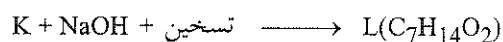
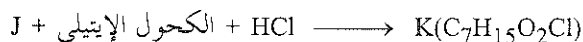
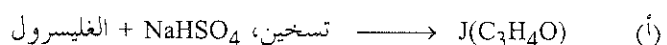
(أ) $HC\equiv C-CHO$ من الأكرولين (انظر المسألة 13 (أ))

(ب) حمض β -فينيل غلوتاريك من البنزألدهيد وكواشف أليفاتية

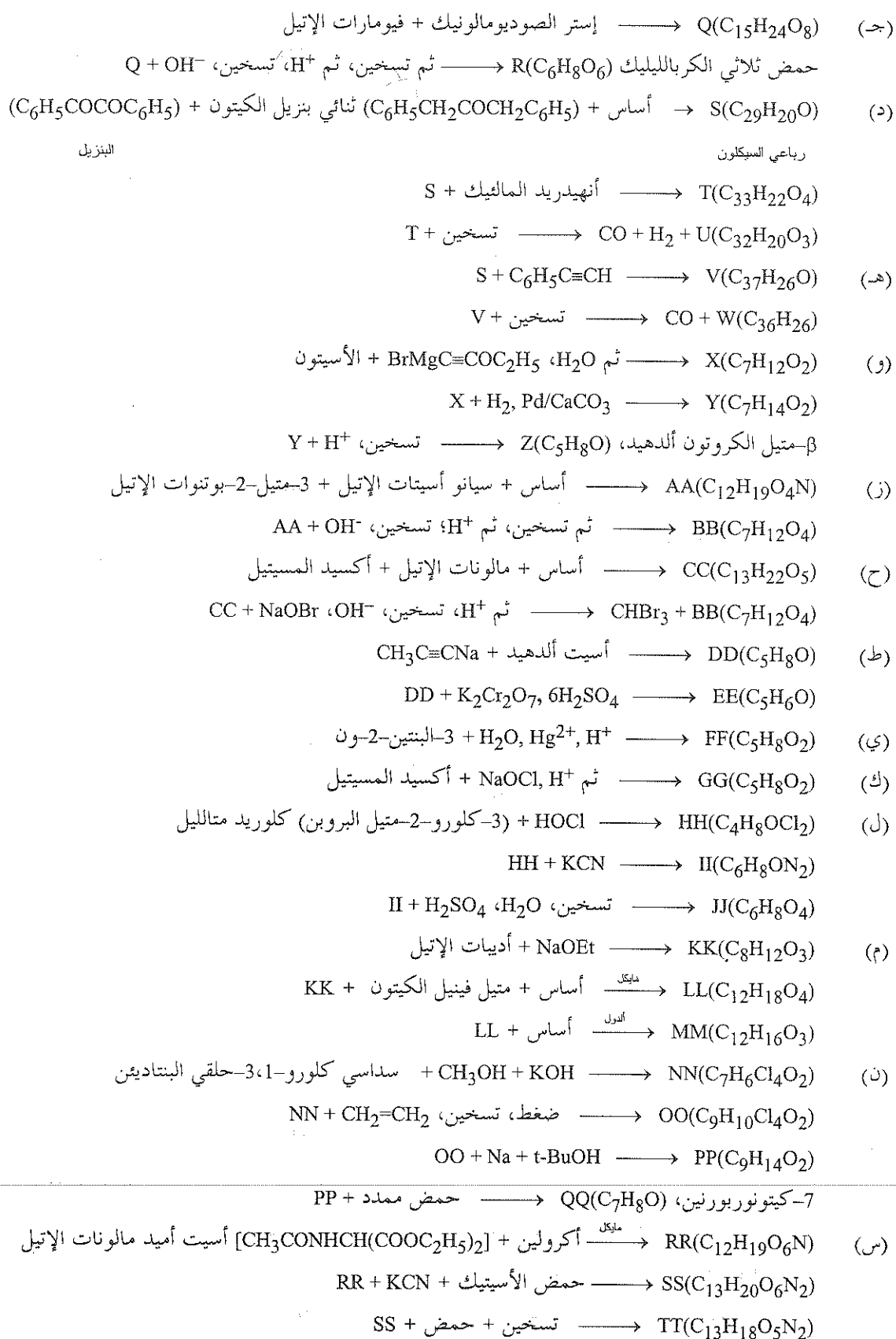
(ج) حمض فينيل السكسينيك من البنزألدهيد وكواشف أليفاتية

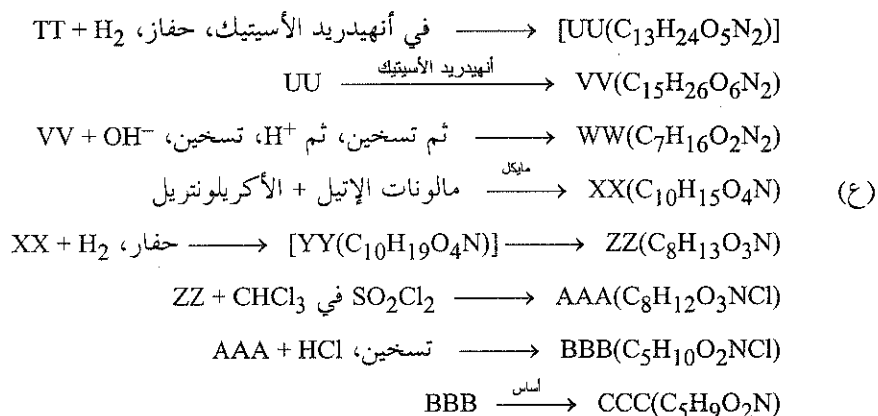
(د) 4-فينيل-6،2-الهيبتان ديون من البنزألدهيد وكواشف أليفاتية (انظر المسألة 3 (و) أعلاه).

13. اكتب بنى المركبات من J حتى CCC:

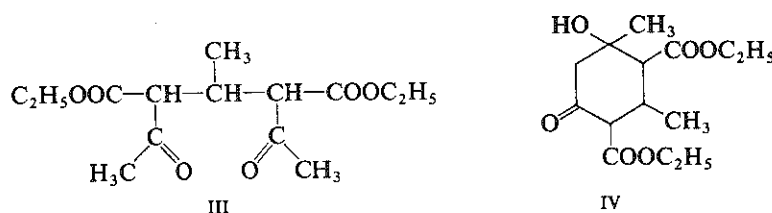


حمض الأكونيتيك موجود في سكر القصب والشمندر السكري





14. تعطي معالجة أسيتات الإثيل بالأسيت ألدهيد بوجود أساس مثل البيريدين منتجاً صيغته $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$. وقد دار الجدال حول بنيته. هل للمنتج البنية مفتوحة السلسلة III أو البنية الحلقية IV علماً بأن كلا من البنيتين تتشكل عبر التكاثف الألدولي وتكاثف مايكل.



(أ) بين كيف يمكن تشكيل كل منتج محتمل.

(ب) وجد أن الطيف NMR لمركب على النحو التالي:

- | | |
|--------------------------------------|------|
| متعددة 3H، δ 1.10 - 0.95 | (أ) |
| أحادية، 3H، δ 1.28 | (ب) |
| ثلاثية، متركزة عند δ 1.28، 3H | (ج) |
| ثلاثية، متركزة عند δ 1.32، 3H | (د) |
| أحادية، 2H، δ 2.5 | (هـ) |
| أحادية عريضة، 1H، δ 3.5 | (و) |
| متعددة، 4 - δ 2، مجموع 3H | (ز) |
| رباعية، 2H، δ 4.25 | (ح) |
| رباعية، 2H، δ 4.30 | (ط) |

أي البنيتين هي الأصح؟ انسب القمم في الطيف إلى الهيدروجينات الموافقة. صف الطيف الذي يمكنك توقعه من الاحتمالات الأخرى.

15. احتاج طالبنا المتخرج البسيط بخصوص مسألته البحثية الجديدة (المسألة 19، من مسائل نهاية الفصل 18، والمسألة 20، من مسائل نهاية الفصل 21) إلى كمية من كحول غير مشبع $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$. ثم أضاف زيادة طفيفة من بنزال الأسيتون $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ إلى محلول من بروميد إثيل المغنزيوم فوجد باستخدام

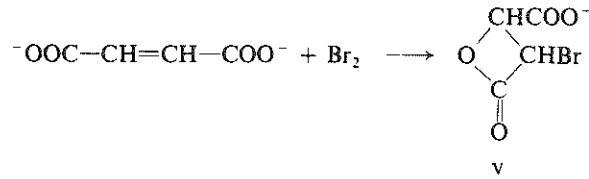
الاختبار اللوني أن كاشف غرينيار قد استهلك. وبعد ذلك عالج المزيج التفاعلي بالطريقة العادية باستخدام حمض ممدد. واستناداً إلى القليل الذي تعلمه من خبراته السابقة فقد اختبر المنتج باليود وهيدروكسيد الصوديوم، وعندما ظهر راسب غزير من اليودوفورم، استنتج ببساطة أنه استعاد مادته الأولية.

طرح منتجه في حوض الفضلات، وقام بحذر ومنهجية بتكسير أدواته الزجاجية ثم حرق معطفه المخبري. وترك المدرسة والتحق بالعمل السياسي، وكان أداؤه جيداً، وقد تشوهت سمعته في واشنطن، في رأي البعض، بواسطة تعصبه الأعمى للبحث العلمي وبهجومه المتكرر ونقده اللاذع والمهين للفرنسيين.

ما هي المادة التي طرحها مع النفايات؟ كيف تشكلت هذه المادة؟

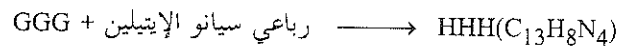
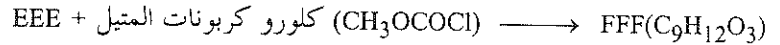
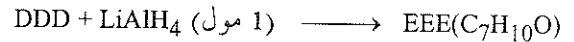
16. لا يمكن اصطناع β -لاكتونات من β -الحموض الهيدروكسيلية، غير أنه أمكن الحصول على β -لاكتون V من

معالجة ماليات الصوديوم (أو فيوماترات الصوديوم) بماء البروم:



كانت هذه التجربة التي درسها العالمان ب. د. بارتليت و. س. تاربل (من جامعة هارفارد) عام 1937 خطوة أساسية في وضع آلية إضافة الهالوجينات إلى الروابط المزدوجة كربون - كربون. لماذا الأمر كذلك؟ كيف تعلق تشكل β -لاكتون؟

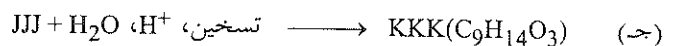
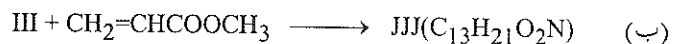
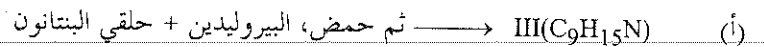
17. اكتب البنى المحتملة لـ GGG و HHH



ليس المركب GGG تولويناً أو 3,1,5-حلقي الهبتاترين. وهو يتحول بسرعة إلى التولوين عند تركه فترة من الزمن في درجة حرارة الغرفة. يعطي المركب GGG المعطيات الطيفية الآتية:

فوق البنفسجية $\epsilon_{\text{max}} 4400$ ، $\lambda_{\text{max}} 303 \text{ nm}$. تحت الحمراء: حزم قوية عند 3020، 2900، 1595، 1400، 864، 692، 645 سم⁻¹؛ حزم متوسطة عند 2850، 1152، 790 سم⁻¹.

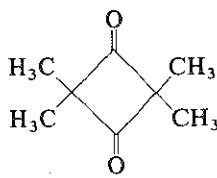
18. اكتب بنى المركبات من III إلى KKK، وعلل تشكيلها:



19. يؤدي تسعيع 2، 2، 4، 4-رباعي ميثيل-3،1-حلقي البوتان ديون VI بالأشعة فوق البنفسجية إلى تشكيل رباعي

متيل الإيتيلين وجزيئين من أحادي أكسيد الكربون. عندما يجري التشعيع في الفوران VII يتشكل منتج يعتقد أنه له

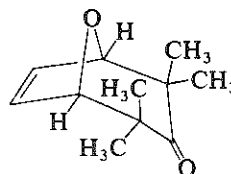
البنية VIII:



VI



VII



VIII

(أ) يأتي البرهان الرئيس على البنية VIII من التحليل العنصري وتعيين الوزن الجزيئي ومن معطيات مطيافية NMR:

(أ) أحادية، 80.85، 6H

(ب) أحادية، 81.25، 6H

(ج) أحادية، 84.32، 2H

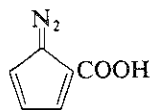
(د) أحادية، 86.32، 2H

بين كيف تؤكد معطيات NMR البنية المقترحة. لماذا توجد أحاديثان لـ 6H بدلاً من قمة واحدة لـ 12H.

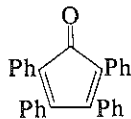
(ب) اقترح أنه عند تشكيل رباعي متيل الإيتيلين يحدث فقدان جزيء واحد من أحادي أكسيد الكربون. ارسم البنى الالكترونية لكي تبين جميع خطوات هذه الآلية ثنائية المرحلة. كيف يؤكد تشكيل المركب VIII هذه الآلية؟

20. يكون أيون الأنيلينيوم في تفاعل البنزألدهيد مع السيمي كاربازيد لتشكيل السيمي كاربازون (الفقرة 11.18) حفزازاً أكثر تأثيراً من الحمض الكربوكسيلي الذي يملك الحموضة نفسها. كيف يمكنك تعليل ذلك؟

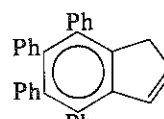
21. عند تسخين ملح الصوديوم لحمض ديازو حلقي البنتادين-2-كربوكسيليك (IX) إلى ما فوق 140°س ينطلق N₂ و CO₂. وعند تسخين IX في محلول مع رباعي السيكلون (X) ينطلق أيضاً CO. ويتشكل 4، 5، 6، 7-رباعي فيل الأندين (XI). بين جميع خطوات الآلية المحتملة لتشكيل XI (انظر المسألة 11 (د) أعلاه). ما هي الأهمية النظرية لهذه المكتشفات؟



IX

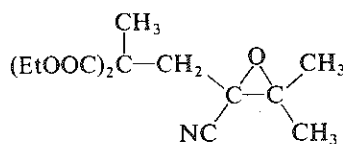


X

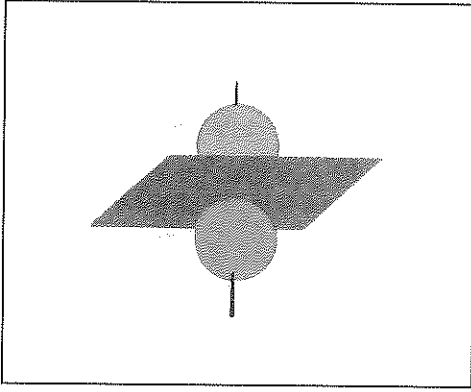


XI

22. عندما تتفاعل متيل مالونات الإيتيل والأسيتون و-α-كلورو-أكريلونتريل (CH₂=CClCN) بوجود أساس، يتشكل مركب إيبوكسيدي XII. بين جميع خطوات الآلية المحتملة لتشكيل المركب XII.



XII



Molecular Orbitals

المدارات الجزيئية

Orbital Symmetry

التناظر المداري

1.28 نظرية المدارات الجزيئية Molecular orbital theory

يمكن فهم بنية الجزيئات جيداً عبر ميكانيك الكم. وتعد حسابات ميكانيك الكم الدقيقة بالغة التعقيد، وقد عولجت طرائق التقريب المختلفة لتبسيط الرياضيات. تقوم الطريقة التي هي غالباً الأكثر فائدة للكيميائي العضوي على أساس مفهوم المدارات الجزيئية، وهي المدارات المتمركزة ليس حول النوى المستقلة فحسب، بل حول جميع النوى في الجزيء.

ماذا تشبه المدارات الجزيئية المختلفة في الجزيء؟ ما هي مرتبة استقراريتها؟ كيف تتوزع الالكترونات بينها؟ يجب علينا أن نعرف هذه الأشياء لفهم الاستقرار النسبي للجزيئات، إذ يمكننا مثلاً أن نعرف لماذا تكون جزيئات معينة عطرية. هذه أشياء يجب علينا معرفتها إذا أردنا أن نفهم مسار الكثير من التفاعلات الكيميائية، نفهم مثلاً كيمياءها الفراغية، وهل سهل أو صعب إنجازها، وهل يمكن أن تحدث أو أن لا تحدث كلية.

لن نستطيع أن نتعلم هنا كيف نحري حسابات ميكانيك الكم ولكن يمكننا أن نرى نتائج بعض هذه الحسابات، وأن نتعلم قليلاً عن كيفية استعمالها.

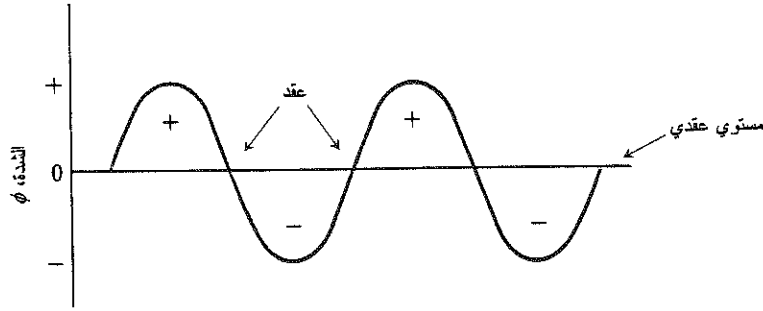
ستتعلم في هذا الفصل ماذا تعني عبارة طور المدار، وما هي المدارات الرابطة والمضادة للربط. سنرى بطريقة غير رياضية ماذا ينضوي تحت قاعدة هيوكل $2+n4$ Hückel المتعلقة بمفهوم العطرية. وسنلقي أخيراً نظرة سريعة على تطور حديث وأساسي في النظرية الكيميائية وهو تطبيق التصور عن التناظر المداري لفهم التفاعلات العضوية.

2.28 المعادلات الموجية. الطور Wave equations. Phase

قلنا في معرض وصفنا الأول للبنية الذرية والجزيئية أن الالكترونات لا تبدي خواص الجسيمات المادية فحسب بل أيضاً خواص الأمواج. يجب أن نتفحص عن قرب الطابع الموجي للالكترونات، ونرى كيف تتورط في الارتباط

الكيميائي. نلقي بداية نظرة على خواص الأمواج بصورة عامة.

لندرس الأمواج المستقرة stationary waves المتولدة من اهتزاز وتر مثبت من نهايته، ولتكن الأمواج المتولدة من نقر وتر من قيثارة (الشكل 1.28). إذا سرنا أفقياً على طول الوتر من اليسار إلى اليمين، فإننا نجد أن الإنزياح العامودي (أي مطال الموجة) يزداد في اتجاه واحد ماراً عبر نهاية عظمى ثم يتناقص إلى الصفر ليعود ويزداد في الاتجاه المعاكس. تدعى الوضع التي يكون المطال فيها صفراً بالعقد. تقع هذه العقد في الشكل 1.28 في مستوى يدعى المستوى العقدي nadal plane. وهو معامد لمستوي الورقة.



شكل 1.28 : الأمواج المستقرة. إشارات الزائد والناقص تبين الأطوار النسبية

أما الانزياح العلوي والانزياح السفلي فيوافقان الأطوار المضادة للموجة. نستعمل للتمييز بين الأطوار اصطلاحاً الإشارات الجبرية لتحديد المطال. فتستعمل الإشارة (+)، مثلاً، للإنزياح إلى الأعلى والإشارة (-) للإنزياح إلى أسفل. إذا طبقنا الأمواج المتشابهة إحداها على الأخرى تماماً خارج الطور، أي إذا صفنا القمم إلى بعضها والمنخفضات إلى بعضها فيفني بعضها بعضاً وهذا يعني أن مجموع المطالات (+) و (-) تساوي الصفر.

تدعى المعادلة التفاضلية التي تصف الموجة بالمعادلة الموجية. يعطي حل هذه المعادلة المطال ϕ بوصفه تابعاً $f(x)$ للمسافة x على طول الموجة. ويدعى مثل هذا التابع بتابع الموجة.

توصف الموجات الالكترونية بمعادلة موجية لها شكل عام يشبه الأمواج التوترية. تعطي التوابع الموجية التي هي حلول مقبولة لهذه المعادلة المطال ϕ أيضاً، ولكن هذه المرة بوصفه تابعاً ليس لإحداثي وحيد بل لثلاثة إحداثيات ضرورية لوصف الحركة في أبعاد ثلاثة. وهذه هي التوابع الموجية الالكترونية التي ندعوها بالمدارات orbitals.

يكون لأي معادلة موجية عدد من الحلول (عملياً لا متناه) يوافق كل منها مستوياً طاقياً مختلفاً. وبذلك يأتي الكم (الكوانتوم

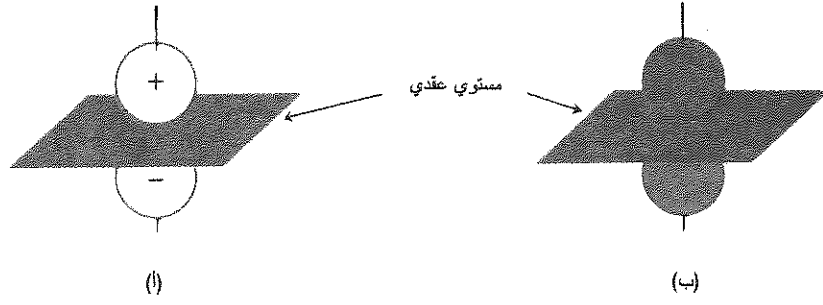
quantum) طبيعياً بعيداً عن الرياضيات.

يمكن أن يكون للموجة الالكترونية شأنها شأن الموجة التوترية عقد حيث تكون قيمة المطال فيها صفراً. يكون للمطال على جانبي العقدة إشارات متعاكسة، أي تكون الموجة من طورين متعاكسين. من المهم لنا بصورة خاصة وجود مستوي عقدي بين انتفاخي المدار p متعامد مع محور المدار p (الشكل 2.28). يكون للانتفاخين إشارتان متعاكستان يشار إليهما غالباً بالإشارتين (+) و (-).

ليس للإشارتين المستعملتين هنا أي علاقة بإشارة الشحنة.

تدل هذه الإشارات على أن للمطال إشارة حدية متعاكسة في الانتفاخين. سنبين تحاشياً للحيرة والارتباك الانتفاخين بالتدرج اللوني. فالانتفاخان الغامقان يكونان من الطور نفسه فكلاهما إما (+) أو (-). وبصورة مشابهة يكون

الانتفاخان الفاتحان من الطور نفسه أي يكون الانتفاخان الغامق والفاتح من طورين متعاكسين.



الشكل 2.28 : المدار p . الانتفاخان من طورين متعاكسين، يشار إليهما إما:
(أ) بالإشارتين (+) و(-) أو (ب) بالتدرج اللوني

المطال أو التابع الموجي ϕ هو المدار. وكما هو صحيح عموماً بالنسبة للأمواج فإن لمربع المطال ϕ^2 معنى فيزيائياً. يمثل ϕ^2 في حالة الموجات الالكترونية احتمال وجود الالكترون في مكان معين. تعد الكرات المظلمة أو الكرات البسيطة التي نرسمها لنبين شكل المدارات تمثيلات تقريبية للفراغ الذي يكون فيه ل ϕ^2 قيمة معينة، وهو الفراغ الذي يقضي الالكترون 95% تقريباً من وقته فيه. وسواء كانت ϕ موجبة أو سالبة فإن ϕ^2 يكون بالطبع موجباً، وهذا يعني أن هذا شيء محسوس، لأن الاحتمال لا يستطيع أن يكون سالباً. يرسم انتفاخاً المدار P عادة لتمثيل ϕ^2 ، فإذا اضيفت الإشارة (+) أو (-)، أو إذا ظل أحد الانتفاخين وتترك الآخر دون تظليل فإن ذلك يدل على الإشارات النسبية ل ϕ .

3.28 المدارات الجزيئية. طريقة LCAO Molecular orbitals. LCAO method

يمكننا بوصفنا كيميائيين تصوير الجزيئات على هيئة مجموعات من الذرات تمسك إلى بعضها بواسطة الروابط. تنتج الرابطة من تراكب مدار ذري من ذرة مع مدار ذري من ذرة أخرى. يتشكل مدار جديد يشغله شفع من الالكترونات لهما لفان ذاتيان متعاكسان. تجذب النواتان الموجبتان كل من الالكترونين، ويعطي ازدياد التجاذب الكهرساكن للرابطة قوتها، أي أنه يثبت الجزيء بالنسبة إلى الالكترونات المعزولة. يوازي هذا النموذج الوصفي الناجح الطريقة الأكثر ملائمة في وصف المدارات الجزيئية وفق مبادئ ميكانيك الكم، وهي طريقة الاتحاد الخطي للمدارات الذرية (LCAO). (linear combination of atomic orbitals). كنا قد افترضنا أن أشكال وترتيب المدارات الرابطة تتعلق بطريقة بسيطة بأشكال وترتيب المدارات الذرية. تقترح طريقة LCAO الافتراض نفسه رياضياً، وهو أنه لكي نحسب مداراً جزيئياً تقريبياً Ψ ، على المرء أن يستعمل الاتحاد الخطي للمدارات الذرية أي جمعها إلى بعضها أو طرحها من بعضها.

$$\Psi = \phi_A + \phi_B$$

حيث:

Ψ : المدار الجزيئي.

ϕ_A : المدار الذري A.

ϕ_B : المدار الذري B.

التعليل العقلي لهذا الافتراض بسيط، فعندما يكون الالكترون قريباً من A فإن ψ يشابه ϕ_A وعندما يكون الالكترون قريباً من B فإن ψ يشابه ϕ_B .

وهذا الاتحاد فعال، أي أن المدار الجزيئي أكثر استقراراً من المدارات الذرية وهذا يحصل فقط عندما المداران الذريان ϕ_A و ϕ_B :

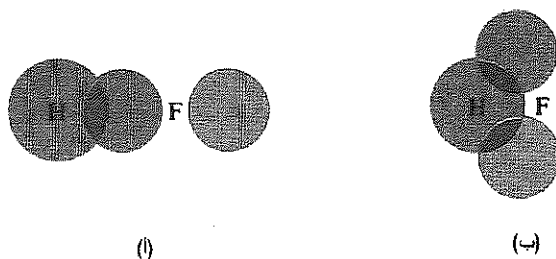
(أ) يكونان متراكبان إلى مدى محسوس.

(ب) يملكان طاقة متقاربة.

(ج) يملكان التناظر نفسه حول محور الرابطة.

يمكن تبرير المتطلبات رياضياً. ويمكننا القول أنه إذا لم يكن هناك تراكب محسوس، فإن طاقة ψ تساوي إما طاقة ϕ_A أو ϕ_B ، وإذا كانت طاقنا ϕ_A و ϕ_B مختلفتين تماماً، فإن طاقة ψ طاقة المدار الذري الأكثر استقراراً. لا يوجد في أي من الحالتين استقرار ملموس أو تشكيل للرابطة.

عندما نتكلم عن تناظر المدارات فإننا نشير إلى الأطوار النسبية للانتفاخات وترتيبها في الفراغ. ولمعرفة ما هو المقصود بالمتطلب (ج) وهو أن المدارات المتراكبة تملك التناظر نفسه. ندرس المثال الآتي وهو فلوريد الهيدروجين. يمكن للحزبي أن يصور على أنه ناتج عن تراكب المدار s في الهيدروجين مع المدار p في الفلور. نستعمل في الشكل 3.28 (أ) المدار $2p_x$ مفترضين أن الإحداثي x هو محور H-F. يتراكب المدار s الغامق مع الانتفاخ الغامق للمدار p مودياً إلى تشكيل الرابطة. أما إذا استعملنا المدار $2p_z$ (أو $2p_y$) كم هو واضح في الشكل 3.28 (ب) فإن تراكب الانتفاخين اللذين إشارتهما (+) و (-) يمكن أن يحدث ويفني أحدهما الآخر، أي أن تكامل التراكب الموجب يلغيه تكامل التراكب السالب، وتكون المحصلة النهائية عدم حدوث تراكب، وبالتالي عدم تشكيل رابطة. إن اعتماد التراكب على الطور شيء أساسي في الارتباط الكيميائي.



الشكل 3.28 : جزيء فلوريد الهيدروجين: اعتماد التراكب على التناظر المداري. (أ) تراكب انتفاخين من الطور نفسه يؤدي إلى الارتباط. (ب) التراكب الموجب والتراكب السالب يفنيان بعضهما.

4.28 المدارات الرابطة والمضادة للربط Bonding and antibonding orbitals

يبين ميكانيك الكم أن الاتحاد الخطي لتابعين لا يعطي اتحاداً واحداً فقط بل اتحادين وبالتالي مدارين جزيبيين، وهما المدار الرابطة وهو أكثر استقراراً من المدارين الذريين المكونين له، والمدار المضاد للربط الأقل استقراراً من المدارين المكونين له.

$$\psi_+ = \phi_A + \phi_B$$

المدار الرابطة

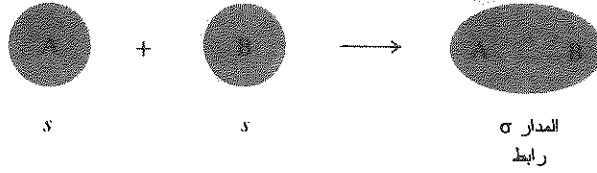
يعمل على استقرار الجزيء

$$\Psi_{\pm} = \phi_A - \phi_B$$

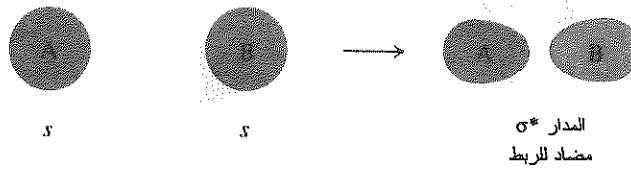
المدار المضاد الرابط

يعمل على عدم استقرار الجزيء

يمكن جمع المدارين S مثلاً:



أو طرحهما



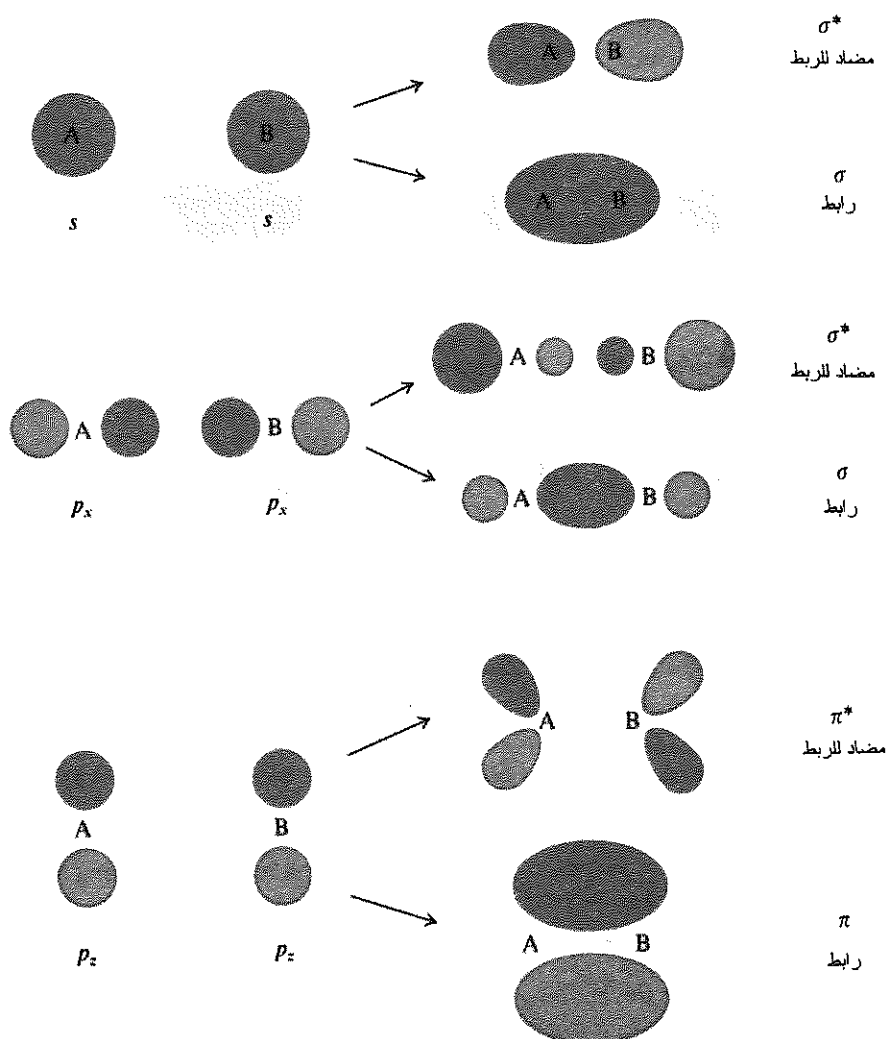
نستطيع أن نرى بصورة عامة لماذا يجب أن يكون هناك تجمعين، حيث نستطيع أن نميز الكترونيين على الأكثر في كل مدار ذري مكون حاصلين بذلك على أربعة الكترونات يلزم لاستيعابها مداران جزيئيان.

يبين الشكل 4.28، تخطيطياً أشكال المدارات الجزيئية الرابطة والمضادة للربط، الناتجة من تراكب أنواع مختلفة من المدارات الذرية. نحن نعرف المدارات الرابطة σ و π على الرغم من أننا لم نبين حتى الآن أن انتفاخي المدار π من طورين مختلفين. نرى أن للمدار المضاد للربط مستوي عقدي متعامد مع محور الرابطة ويمر بالنوى الذرية. وكذلك يتكون المدار سيغما المضاد للربط σ^* من انتفاخين متعاكس الطور، أما المدار π المضاد للربط π^* فيتكون من أربعة انتفاخات. تتركز الالكترونات في المدار الرابط في المنطقة الواقعة بين النوى حيث يمكن لكل من النواتين جذبها إليها. يخفض ازدياد التجاذب الكهرساكن طاقة المنظومة. وعلى عكس ذلك فإن الالكترونات في المدار المضاد للربط لا تكون متمركزة، بين النوى، وتكون شحنة الالكترون في المستوي العقدي صفرًا. تقضي الالكترونات معظم وقتها على مسافة أبعد من النواة، مما لو كانت موجودة في ذرات مستقلة. يحدث في هذه الحالة تناقصاً في التجاذب الكهرساكن وازدياداً في التدافع بين النوى. تكون طاقة المنظومة أعلى مما هي للذرات المنفصلة. حيث تميل الالكترونات في مدار رابط لمسك الذرات ببعضها، وتميل الالكترونات في مدار مضاد للربط إلى إجبار الذرات على أن تظل بعيدة عن بعضها.

يمكن أن يبدو مستغرباً أن تقوم الالكترونات فعلاً في مدارات معينة بإضعاف الارتباط. هل يجب على أي تجاذب كهرساكن، حتى لو

كان أقل من المثالي، أن يكون أفضل من لا شيء؟ يجب أن نتذكر أننا نتعامل مع طاقة الرابطة. أننا لا نقارن التجاذب الكهرساكن في المدار المضاد للربط مع عدم وجود تجاذب كهرساكن. أننا نقارنه مع التجاذب الكهرساكن الأقوى في الذرات المنفصلة.

يوجد إضافة إلى ذلك نوع ثالث من المدارات هي المدارات غير الرابطة non-bonding.



الشكل 4.28 : المدارات الرابطة والمضادة للربط

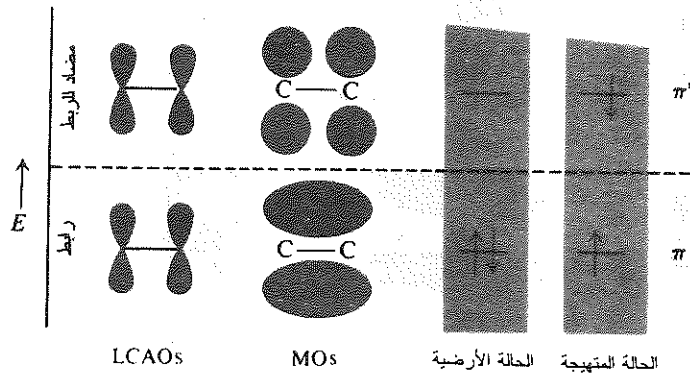
وهي كما يشير اسمها عبارة عن الكثرونات في هذه المدارات تكون أشغاعاً الكثرونية غير مشترك بها، لا تقوي الارتباط بين الذرات ولا تضعفه.

5.28 التشاكيل الكثرونية لبعض الجزيئات Electronic configurations of some molecules

ندرس الآن التشاكيل الكثرونية لبعض الجزيئات المألوفة. أجريت الحسابات الخاصة للأشكال المختلفة للمدارات الجزيئية والاستقرارات النسبية لها بواسطة ميكانيك الكم، وسنستعمل فقط نتائج هذه الحسابات. نحن نصور لنوى في

مواضعها ونخطط المدارات الجزيئية حولها، ونوزع الإلكترونات على هذه المدارات. وتتبع في عملنا هذا القواعد نفسها التي اتبعناها في وضع التشاكيل الإلكترونية للذرات. يوجد في كل مدار إلكترونان فقط يمكن أن يكونا لفيين ذاتيين متعاكسين وتمتلي المدارات ذات الطاقة الأخفض أولاً. عندما يوجد مدارات متساوية الطاقة فإن كلاً منها يمتلي إلكترون واحد قبل أن يبدأ امتلاؤها بالإلكترون الآخر ليصبح كل منها حاوياً شفعاً إلكترونياً. سنركز اهتمامنا على المدارات المحتوية على إلكترونات π ، لأن هذه الإلكترونات ستكون ذات أهمية خاصة بالنسبة لنا.

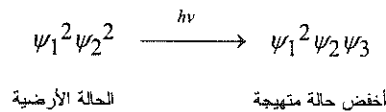
يوجد في حالة الإلكترونات π في الإيثيلين مداران جزيئيان، لأنه يوجد اتحادان خطيان للمدارين P المكونين (الشكل 5.28)، يشير الخط المنقط في الشكل إلى مستوى الطاقة غير الرابط، ويقع تحته المدار الرابط π ، أما أعلاه فيقع المدار المضاد للرابط π^* .

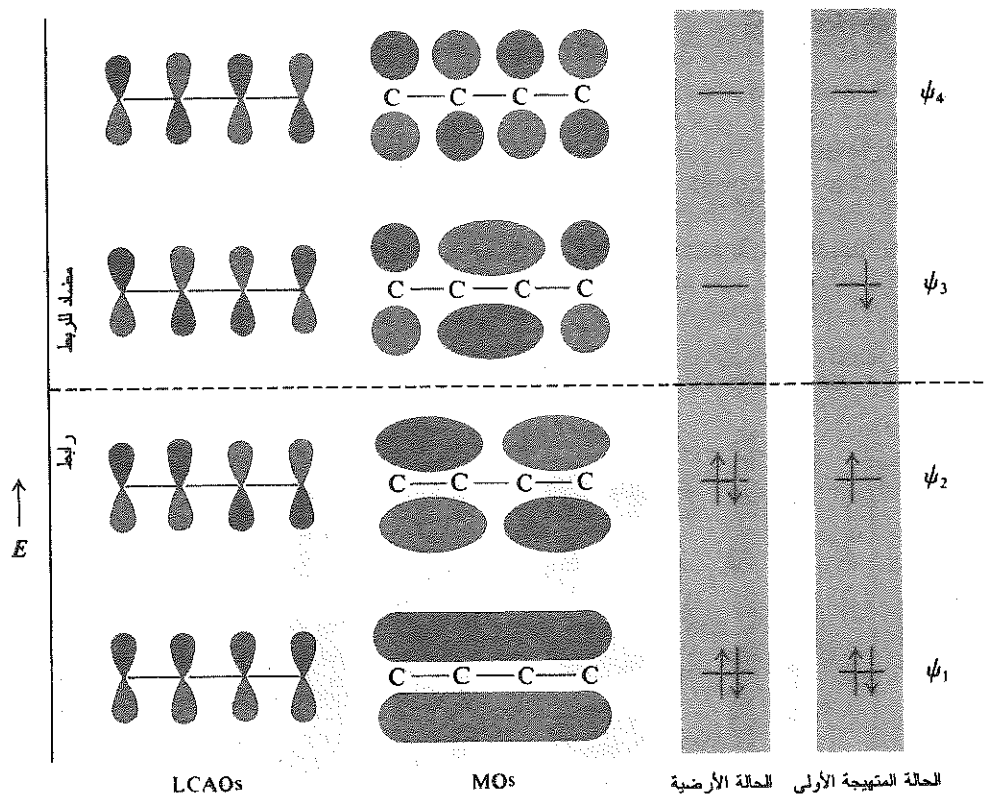


الشكل 5.28 : الإيثيلين. تشكيل الإلكترونات π في الحالة الأساسية والحالة المثيجة

من الطبيعي أن يكون الجزيء موجوداً في مستوى الطاقة الأخفض، وهو الحالة الأرضية. ولكننا وجدنا (الفقرة 8.17) أن امتصاص ضوء ذا تواتر مناسب (في منطقة الأشعة فوق البنفسجية) يرفع الجزيء إلى حالة مثيجة طاقتها أعلى. نرى في الحالة الأرضية للإيثيلين أن الإلكترونين π كليهما واقعان في المدار π ، ويوصف هذا التشكيل على أنه π^2 ، حيث يشير الرقم في أعلى الرمز π إلى عدد الإلكترونات في المدار المعني. أما في الحالة المثيجة فيبقى أحد الإلكترونين موجوداً في المدار π ، أما الآخر الذي يظل لفه الذاتي معاكساً فيصبح شاغلاً للمدار π^* . يصبح التشكيل $\pi\pi^*$ هذا أقل استقراراً لأن أحد الإلكترونين يساعد في مسك الذرات ببعضها، بينما يميل الإلكترون الآخر إلى إجبارها على البقاء متباعدة عن بعضها.

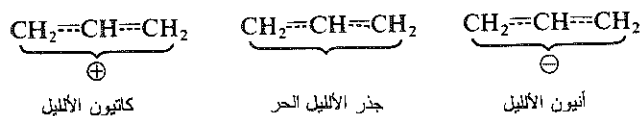
توجد في المركب 1، 3-البوتاديين الذي يحتوي على أربعة مدارات P مكونة، أربعة مدارات جزيئية لاستيعاب الإلكترونات π (الشكل 6.28). تملك الحالة الأرضية التشكيل $\psi_1^2\psi_2^2$. أي يوجد إلكترونان في كل من المدارين الرابطين ψ_1 و ψ_2 . يشبه المدار الأعلى منهما ψ_2 مدارين π معزولين، على الرغم من طاقته المنخفضة نوعاً ما. يحيط المدار ψ_1 بذرات الكربون الأربع، ويوفر عدم التوضع هذا استقراراً صالحاً للحملة المترافقة. يؤدي امتصاص ضوء ذي تواتر ملائم إلى انتقال إلكترون واحد إلى ψ_3 .





الشكل 6.28 : 3:1-البوتادين. تشكيل الإلكترونات π في الحالة الأرضية والحالة المثيجة الأولى.

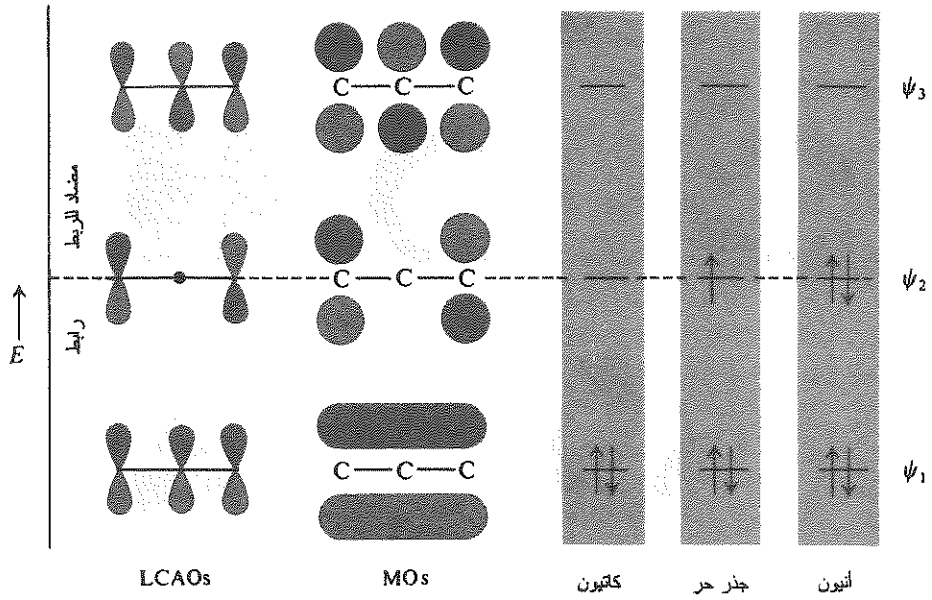
ندرس بعد ذلك المنظومة الأليلية: الكاتيون والجذر الحر والأنيون. بغض النظر عن عدد الإلكترونات π .



يوجد ثلاثة مدارات P مكونة، مدار واحد عند كل كربون، وهذا يؤدي إلى وجود ثلاثة مدارات جزيئية Ψ_1 و Ψ_2 و Ψ_3 .

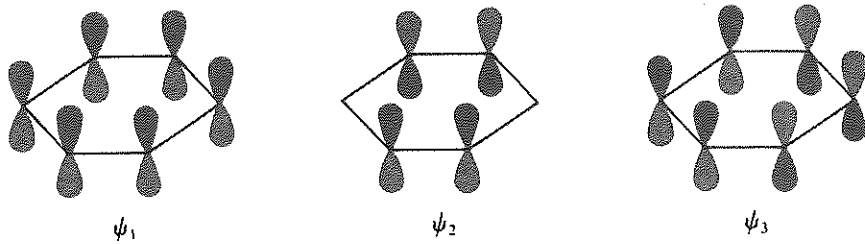
يبين الشكل 7.28 أن Ψ_1 هو المدار الرابط و Ψ_3 هو المدار المضاد للرابط. أما المدار Ψ_2 فيحيط فقط بذرتي الكربون الطرفيتين (توجد عقدة عند الكربون الأوسط)، وله الطاقة نفسها التي يملكها المدار P المعزول، وهو لذلك غير رابط.

يملك كاتيون الأليل إلكترونات π في المدار الرابط فقط. ويملك الجذر الحر إلكترونات π واحداً في المدار غير الرابط، أما في الأنيون فيوجد إلكترونات π في المدار غير الرابط. يحيط المدار الرابط Ψ_1 بذرات الكربون الثلاث، وهو أكثر استقراراً من المدار π المتوضع والذي يحتوي على ذرتي كربون. يعطي عدم التوضع هذا استقراراً خاصاً للجسيمات الأليلية. يمكن تفسير التناظر في الجسيمات الأليلية استناداً إلى أسس نظرية الطنين، وتكون نهايتي كل من هذه الجزيئات متكافئتين.



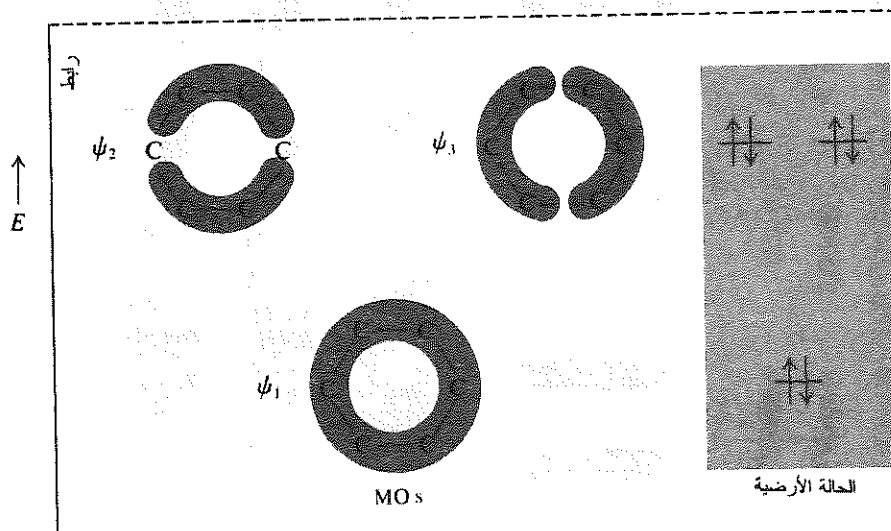
الشكل 7.28 : المنظومة الأليلية. تشكيل الإلكترونات π في الكاتيون والجذر الحر والأنيون

ندرس أخيراً البنزين. يوجد فيه ستة اتحادات لسته من مدارات P المكونة، وبالتالي توجد ستة مدارات جزيئية. نأخذ في حسابنا ثلاثة فقط من هذه الاتحادات، وهي الموافقة للمدارات الجزيئية الثلاثة الأكثر استقراراً، وكلها مدارات رابطة (الشكل 8.28). يحتوي كل منها على شفع من الإلكترونات. يحيط المدار الأخفض ψ_1 بذرات الكربون الست جميعها. أما المدارات ψ_2 و ψ_3 فشكلهما مختلف ولكنهما متساويا الطاقة، وهما يوفران معاً (كما يفعل ψ_1) كثافة الكترونية متساوية عند ذرات الكربون الست جميعها.



البنزين: مدارات LCAOs الثلاثة الأولى

تكون النتيجة النهائية، عندئذ، جزيء على درجة عالية من التناظر بعدم توضع محسوس للإلكترونات π . ولكن هذا جزء واحد فقط من القصة. سندرس في الفصل القادم بعمق أكثر ما يجعل من البنزين جزيئاً من نوع متميز.

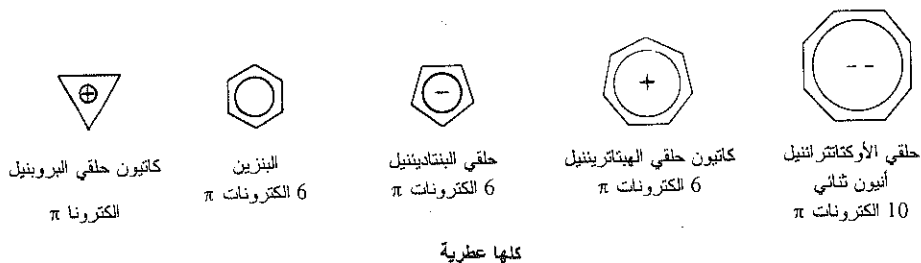


الشكل 8.28 : البنزين. تشكيل الإلكترونات π في الحالة الأرضية

6.28 الخاصية العطرية. قاعدة $4n + 2$ لهيوكل

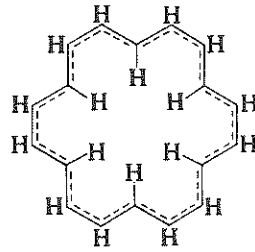
Aromatic character. The hückel $4n + 2$ rule

ناقشنا في الفصل 14 بنية المركبات العطرية. يكون الجزيء العطري منبسطاً، وتشكل فيه الإلكترونات π الستة سحابتين تقع إحداهما فوق مستوي الجزيء والأخرى تحته. وقد رأينا قبل قليل المدارات الحزيمية في البنزين التي تسمح بعدم التوضع هذا. إلا أن عدم التوضع وحده لا يكفي. تدعى درجة الاستقرار المميزة لهذه المركبات بالخاصية العطرية، ووفقاً لهذه الخاصية يجب أن يحقق عدد الإلكترونات π في المركب قاعدة هيوكل التي تنص على أنه يجب على المركب أن يحتوي على ما مجموعه $(2+4n)$ من الإلكترونات π .



رأينا في الفقرة 10.14 دليلاً على الاستقرار الخاص المرتبط بالأعداد السحرية اثنان وستة وعشرة من الإلكترونات π حيث n تساوي صفراً و 1 و 2 على الترتيب. تصف المسألة 7 (من مسائل نهاية الفصل 17) طيف NMR لمركب حلقي أوكتا ديكانونان cylooctadecanonene، الذي يحتوي على ثمانية عشر من الإلكترونات π (حيث $n=4$). يقع اثنا عشر بروتوناً خارج الحلقة وتكون منزوعة الحجب وتمتص في منطقة الحقل المنخفض. ولكن بسبب الهندسة

الخاصة بالحلقة المسطحة الضخمة فإن البروتونات الستة التي تقع داخل الحلقة تكون محجوبة وتمتص في منطقة الحقل المرتفع (انظر الشكل 9.17). وطيف هذا المركب غير عادي، ولكنه الطيف الذي يمكن أن نتوقعه إذا كان هذا الجزيء عطرياً.



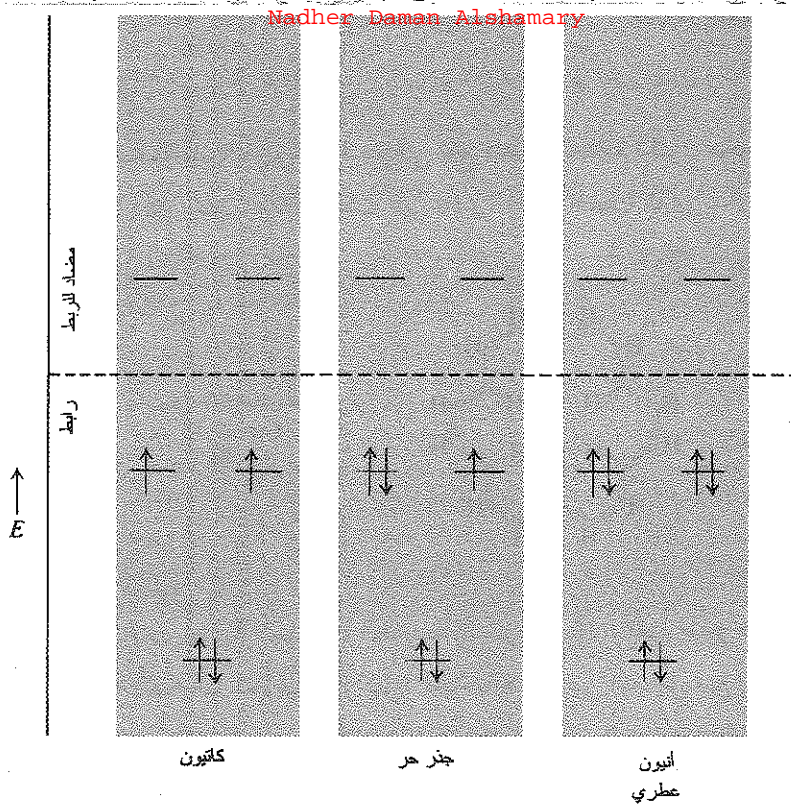
حلقي الأروكثاديكانونان
18 إلكترون π
عطري

كان هيوكل رائداً في مجالات نظرية المدارات الجزيئية (الفقرة 10.14)، فقد طور طريقة LCAO في شكلها المبسط، وقد حققت «طريقة المدارات الجزيئية لهيوكل» نجاحاً هائلاً في التعامل مع الجزيئات العضوية. اقترح هيوكل قاعدته $2+n4$ عام 1931. وقد اختبرت هذه القاعدة منذ ذلك الوقت بالعديد من الطرائق ولا يزال العمل بها جارياً، والآن ما هي الأسس النظرية لهذه القاعدة؟

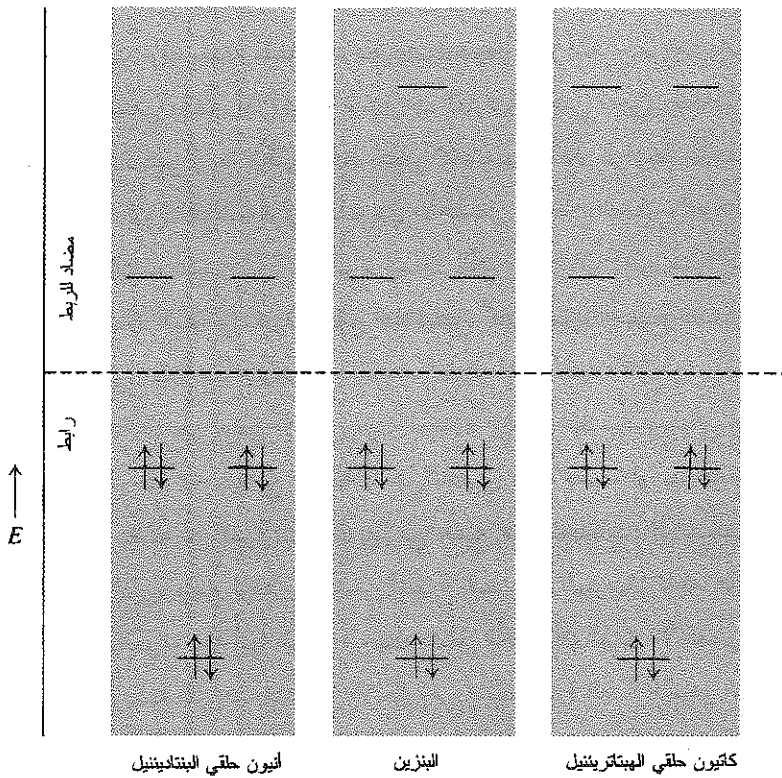
نبدأ بدراسة منظومة حلقي البنتادينيل. في هذه المنظومة تملك خمسة من ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 خمسة مدارات P مكونة تؤدي إلى تشكل خمس مدارات جزيئية (الشكل 9.28). يوجد في مستوي الطاقة الأخفض مدار جزيئي وحيد. تظهر المدارات فوقه بمثابة أشفاق متردية degenerate (أي أشفاق من مدارات متساوية الطاقة). يكون شفع المدارات المتردية الأخفض رابطاً، أما أشفاق المدارات المتردية الأعلى فتكون مضادة للربط.

يملك كاتيون حلقي البنتادينيل أربعة إلكترونات، يشغل اثنان منها المدار الرابط الأخفض، بينما يشغل كل من الألكترونين الباقيين أحد مداري الشفع المداري المتردي الأخفض. يملك الجذر الحر لحلقي البنتادينيل إلكترونات إضافية يملأ به أحد مداري الشفع المداري. أما الأنيون فيملك إلكترونات إضافية آخر يملأ به المدار الباقي من الشفع المداري. تكون الإلكترونات الستة في أنيون حلقي البنتادينيل كافية لملء جميع المدارات الرابطة. إذا كان عدد الإلكترونات أقل من ستة تبقى المدارات الرابطة غير ممتلئة، أما إذا كان العدد أكثر من ستة، فإن على الإلكترونات أن تذهب إلى المدارات المضادة للربط. تعطي الإلكترونات الستة π ارتباطاً أعظماً، وبالتالي فإنها تعطي استقراراً أعظماً.

يبين الشكل 10.28 المدارات الجزيئية في الحلقات التي تحتوي على خمسة أو ستة أو سبع من ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 . نرى النموذج نفسه من المدارات الجزيئية في جميع هذه الحلقات، إذ تتألف هذه المدارات من مدار وحيد عند مستوى الطاقة الأدنى، ويقع فوقه سلسلة من أشفاق المدارات المتردية. تأخذ هذه المدارات $(2 + n4)$ من الإلكترونات π وتملأ بها مجموعة مداراتها الرابطة، حيث يشغل إلكترونات المدار الأخفض، وتشغل أربعة العدد n من أشفاق المدارات المتردية. ويشبه مثل هذا التشكيل الإلكتروني تشكيل ذرة الغاز النادر الذي تكون طبقته التكافؤية مكتملة الامتلاء بالإلكترونات. يؤدي امتلاء الطبقات المدارية الجزيئية هذه إلى جعل هذه الجزيئات عطرية.

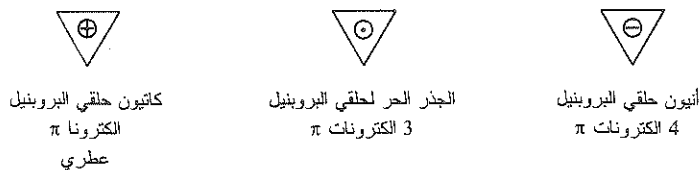


الشكل 9.28 منظومة حلقي البنثادينيل . تشكيل الالكترونات π في الكاتيون والجذر الحر والأنيون

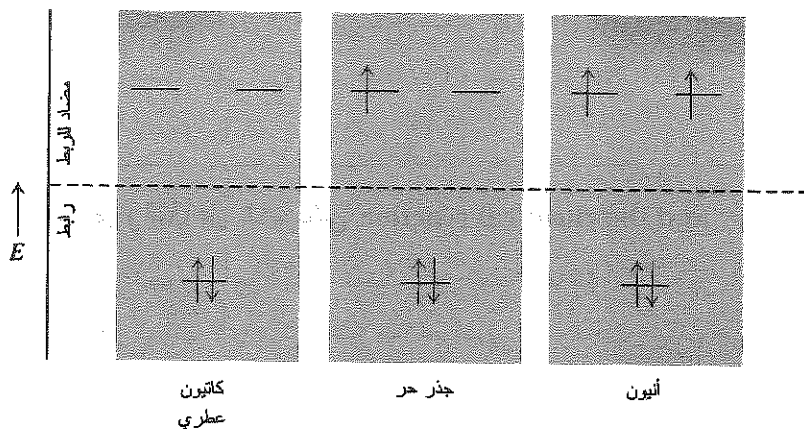


الشكل 10.28 : المركبات العطرية ذات الالكترونات π الستة . تشكيل الالكترونات π في أنيون حلقي البنثادينيل والبنزين وكاتيون حلقي الهبتاترينيل.

نرى في المسألة 6.14 أن كاتيون حلقي البروبنيل مستقر استقراراً غير عادي بأكثر من 20 كيلوحريرة/مول حتى من كاتيون الأليليل. وعلى العكس من ذلك فإن الجذر الحر لـ حلقي البروبنيل وأنيونه ليس مستقرين بصورة غير عادية، إذ يبدو الأنيون، وبخاصة، غير مستقر.



يملك الكاتيون عدد هيوكل من الالكثرونات π وهو اثنين (حيث $n=0$)، وهكذا فالكاتيون عطري. تنتج العطرية هنا أيضاً من امتلاء الطبقة المدارية الجزيئية (الشكل 11.28).

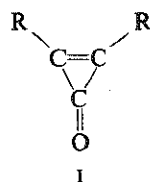


الشكل 11.28 : منظومة حلقي البروبنيل. تشكيل الالكثرونات π في الكاتيون والجذر الحر والأنيون

يذهب الالكثرونات الثالث والرابع في المنظومة الأليليلة (الشكل 11.28) إلى مدار غير رابط، حيث تذهب هنا إلى مدارات مضادة للرابط. ونتيجة لذلك يكون الجذر الحر وأنيون حلقي البروبنيل أقل استقراراً من قرينيهما المفتوح السلسلة. تشير الحسابات الخاصة بأنيون حلقي البروبنيل الحاوي الكثرونين في المدارين المضادين للرابط إلى عدم وجود استقرار صاف يعود إلى عدم التوضع، أي أن طاقة الطنين تساوي صفراً. وتشير بعض الحسابات إلى أن الجزيء يكون فعلاً أقل استقراراً من الحالة التي لا يوجد فيها ترافق بتاتاً. ولا تكون مثل هذه الجزيئات الحلقية التي يؤدي عدم التوضع فيها إلى استقرار غير عطرية فحسب بل مضادة للعطرية *antiaromatic*.

مسألة 1.28 عندما ينحل 4،3 - ثنائي كلورو - 4،3،2،1 - رباعي متيل حلقي البوتن في SbF_5-SO_2 عند الدرجة $-78^\circ C$ ، فإن المحلول الناتج يعطي ثلاث قمم NMR عند 82.07 و 82.20 و 82.68 بنسبة 2:1:1. وبعد ترك المحلول فترة من الزمن تختفي هذه القمم ببطء ويحل محلها قمة وحيدة عند 83.68. ما هو المركب الذي ينتج عنه كل من الطيفين؟ ما هي الأهمية النظرية لهذه المكتشفات؟

مسألة 2.28 (أ) اصطنعت مركبات حلقي البروبنول (I)، ووجد أنها تتصرف بخواص غير عادية.



R = فنيل أو نظامي البروبيل

تمتاز هذه المركبات بعزوم ثنائيات قطب مرتفعة تصل إلى 5D تقريباً، مقارنة مع عزمي ثنائيا القطب للبنزوفينون أو الأستيون اللذان يساويان 3D تقريباً. وهذه المركبات ذات أساسية مرتفعة بالنسبة للكيتونات، وتتفاعل مع حمض فوق الكلوريك معطية أملاحاً صيغتها $(R_2C_3OH)^+ClO_4^-$. ما هو العامل الذي يمكن أن يكون مسؤولاً عن هذه الخواص غير العادية؟

(ب) عولج ثنائي فنيل حلقي البروبونون بروميد فنيل المغنزيوم، ثم أخضع المزيج التفاعلي للحلمهة. بحمض فوق الكلوريك. لم يتشكل نتيجة ذلك الكحول الثالثي بل ملح صيغته $[(C_6H_5)_3C_3]^+ClO_4^-$. علل تشكل هذا الملح.
(ج) يتضمن اصطناع مركبات حلقي البروبونون إضافة CCl_2 المتولد من $Cl_3CCOONa$ إلى الالكينات. بين جميع خطوات الآلية الأكثر احتمالاً لتشكيل CCl_2 . (انظر الفقرة 17.13).

7.28 التناظر المداري والتفاعل الكيميائي Orbital symmetry and the chemical reaction

يتضمن التفاعل الكيميائي تجاوز حاجز الطاقة. تبحث الجزيئات المتفاعلة أثناء تجاوزها لحاجز الطاقة عن المسار الأبسط أي المسار المنخفض تماشياً لأي صعود أعلى مما هو ضروري، وتبحث كذلك عن الطريق المعرض تلافياً لأي قيود على ترتيب الذرات.

ومع بدء سير التفاعل يبدأ ظهور تغيرات في الارتباط بين الذرات في المواد المتفاعلة وفي المنتجات. والارتباط عامل يؤدي إلى الاستقرار إذ أنه كلما كان الارتباط أقوى كانت المنظومة، أكثر استقراراً. إذا اتبع التفاعل المسار الأبسط فإنه يشير في الطريق الذي يحافظ على الارتباط الأعظمي أثناء العملية التفاعلية، وينتج الارتباط كما نتصوره من تراكم المدارات. يتطلب التراكب أن تشغل أجزاء المدارات المختلفة الفراغ نفسه، وإن يكون لها الطور نفسه. هذا المنحى في التفكير منطقي تماماً. ولا تزال الفكرة المركزية وهي أن مسار التفاعل يمكن أن يكون محكوماً بالتناظر المداري تشكل إنجازاً ثورياً وتمثل واحدة من أهم الخطوات العملاقة في النظرية الكيميائية.

شارك عدد من العلماء في تطوير هذا التصور مثل ك. فوكي. K. Fukui في اليابان و ه. سي. لونغت - هيغنز H.C.Longuet-Higgine في بريطانيا. وقد أصبح الكيميائيون العضويون أكثر إدراكاً لقوة هذه النظرية عبر سلسلة من المقالات نشرها عام 1965 ر. ب. وودورد R.B.Woodward و رولاد هوفمان Roald Hoffmann من جامعة هارفرد. (وقد حصل العلماء وودورد وهوفمان وفوكي نتيجة عملهم هذا على جائزة نوبل).

غالباً ما تتأخر النظرية عن التجربة في الكيمياء العضوية، حيث تتجمع الحقائق أولاً ثم تقترح النظرية لتعليلها. وهذه عملية جديرة وهي قيمة للغاية. ولكن ما يحصل هو العكس بالنسبة للتناظر المداري. تعتمد هذه النظرية على الدراسة الرياضية إلى قس من عبقرية يرى قابلية تطبيقها على التفاعلات الكيميائية. لقد كانت الحقائق متبعثرة فحاء وودورد وهوفمان فوضعا تنبؤاتهما، التي أخضعت منذ ذلك الوقت للتجربة. كل هذا كان أكثر إقناعاً، لأن هذه التنبؤات كانت من نوع يطلق عليه التنبؤات الخطرة أي الوقائع التي تبدو غير متوقعة على أسس خلافاً للنظرية التي تخضع للاختبار.

لوحظت تأثيرات التناظر الجزيئي في التفاعلات المتناغمة concerted أي التفاعلات التي يحدث فيها كسر أو تشكيل روابط متعددة في وقت واحد. لقد صاغ وودورد وهوفمان قواعد ووصفا مسارات تفاعلات معينة على أنها مسارات مسموح بها تناظرياً أو ممنوعة تناظرياً. تطبق هذه القواعد فقط على التفاعلات المتناغمة. وتشير إلى السهولة النسبية التي تحدث بها هذه التفاعلات. التفاعل الممنوع تناظرياً هو ببساطة التفاعل الذي تكون الآلية المتناغمة صعبة جداً، بصورة أنه إذا أجري التفاعل فمن المحتمل أن يحدث ذلك بطريقة مختلفة، أي وفق مسار مختلف وهو المسار المسموح به تناظرياً. أو أنه يجري تدريجياً إن لم تكن هناك آلية متناغمة. لن يكون لدينا في مناقشتنا الموجزة هذه والمسائل المتعلقة بها متسع من المكان لتقديم براهين تشير إلى أن كل تفاعل هو حقاً متناغم. ولكن يجب أن توجد مثل هذه البراهين، وأن جمعها سيكون المهمة الأصعب التي يجب على الباحث أن يقوم بها. ولا يوجد لدينا هنا متسع من المكان لمعالجة كاملة وحاسمة للتفاعلات المتناغمة والتي تأخذ في الحسبان علاقة التناظر المتبادلة بين جميع المدارات الجزيئية للمنتج. سنركز اهتمامنا على بعض المدارات المفتاحية المحتوية على الإلكترونات التكافؤية في الجزيئات. سنجد أنه حتى هذه الطريقة المبسطة ستكون قوية للغاية، فهي على درجة عالية من التخطيط وتغطي في بعض الحالات معلومات لا تستطيع المعالجة الأكثر تفصيلاً إعطاؤها.

8.28 التفاعلات الالكتروحلقية Electrocyclic reactions

يستطيع البوليين (مركب متعدد الرابطة المزدوجة) المترافق تحت تأثير الحرارة أو الضوء القيام بتفاعل البلمرة مشكلاً مركباً حلقياً برابطة أحادية بين ذرات الكربون الطرفية للمنظومة المترافقة الأصلية، وتختفي إحدى الروابط المزدوجة، أما الروابط المزدوجة الباقية فتتراج عن مواضعها. تعطي 1,3,5-الهكساتريينات، مثلاً، 1,3-حلقى الهكساديينات:



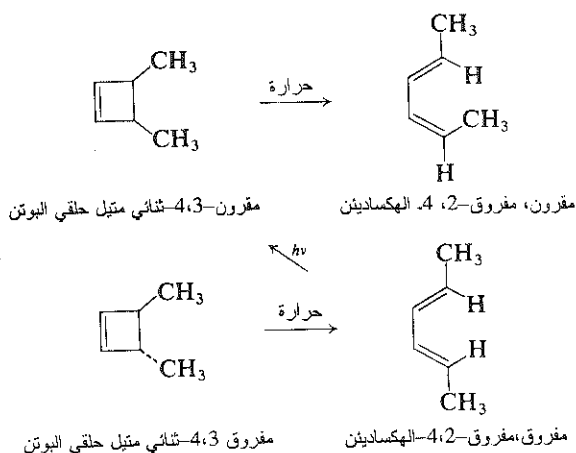
يمكن للعملية المعاكسة أن تحدث أيضاً، إذ تنكسر رابطة أحادية في المركب الحلقى معطية بولييناً مفتوح السلسلة.



تدعى مثل هذا التحويلات البينية بالتفاعلات الالكتروحلقية. تعد الكيمياء الفراغية للتفاعلات الالكتروحلقية ذات أهمية رئيسة بالنسبة لنا. علينا لملاحظة ذلك دراسة جزيئات مستبدلة ملائمة.

ندرس بداية التحول البيني لـ 1,3,4-ثنائي متيل حلقى البوتن و2,4-الهكساديين (الشكل 12.28). يوجد حلقى البوتن على هيئة مماكبين مقرون ومفروق، أما الهكساديين فيوجد على هيئة مماكبات ثلاثة: مقرون، مقرون-

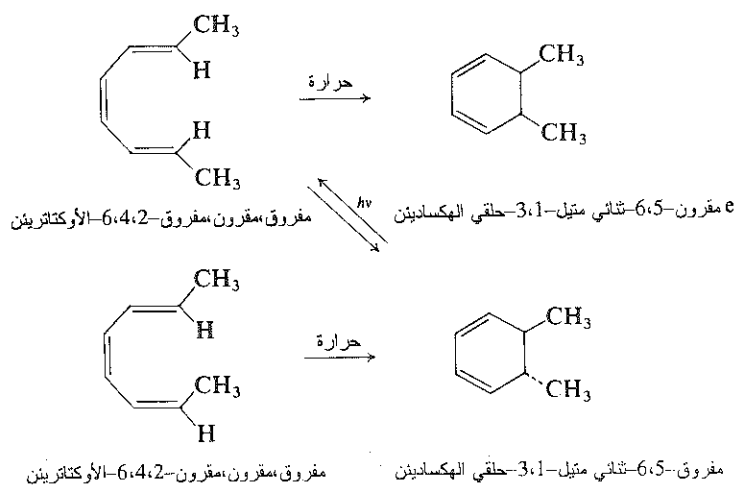
ومقرون، مفروق- ومفروق، مفروق-. يمكننا أن نرى أن مقرون-حلقي البوتن يعطي واحداً فقط من الديلينات المتماكية الثلاثة، ومفروق - حلقي البوتن يعطي مماكياً مختلفاً.



الشكل 12.28 : التحولات البينية لـ 4،3-ثنائي متيل حلقي البوتينات و 4،2-هكسا الديلينات

ويكون التفاعل بذلك انتقائياً فراغياً stereoselective بالكامل، ونوعياً فراغياً stereospecific بالكامل. وإضافة إلى ذلك يعطي التحلق الكيميائي الضوئي مفروق، مفروق - الديلين حلقي بوتن مختلفاً عن حلقي البوتن الذي تشكل منه الديلين نتيجة الفتح الحراري للحلقة (المعزز حرارياً) (انظر الشكل 12.28).

لوحظ أن التحولات البينية لثنائي متيل حلقي الهكساديينات الموافقة و2، 4، 6 - أوكتا التريينات هي أيضاً انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً (الشكل 13.28). وهنا تكون التفاعلات الحرارية والكيميائية الضوئية مختلفة أيضاً في كيميائها الفراغية. فلو تفحصنا البنى بدقة فسنجد شيئاً ما غير ذلك، إذ سنجد أن الكيمياء الفراغية للتحويلات البينية (تريين - حلقي الهكساديين) معاكسة للتحويلات البينية (دئين - حلقي البوتن) تلك.



الشكل 13.28 : التحولات البينية لـ 6،4،2-الأوكتاترينات و 6،5-ثنائي متيل-3،1-حلقي الهكساديينات

تصبح زمرة المتيل المقرونتان في حلقي البوتن، مثلاً، في التفاعلات الحرارية مقرونة ومفروقة في الدين، أما زمرة المتيل المقرونتان في حلقي الهكسادين فهما في وضع مفروق ومفروق في التريين ذي الصلة. وهكذا تكون التفاعلات الالكتروحلقية انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً بصورة كاملة. تتوقف الكيمياء الفراغية الصحيحة على شيئين: (أ) عدد الروابط المزدوجة في البوليين، و(ب) هل التفاعل حراري أم ضوئي. وهذا أحد الانتصارات التي حققتها طريقة التناظر الجزيئي التي يمكنها تحليل جميع هذه الحقائق. حقاً أن معظم الأمثلة المعروفة في أيامنا هذه كان قد تنبأ بها وودورد وهوفمان قبل أن تصبح الحقائق معروفة.

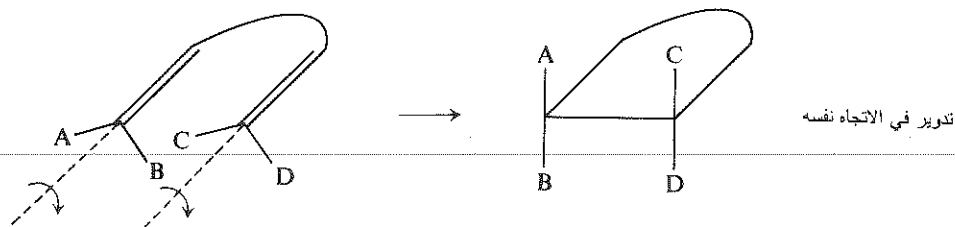
من السهل فحص هذه التحولات البينية من وجهة نظر التحلق. وجد أن ما يطبق على هذا التفاعل، استناداً إلى مبدأ العكسية الميكروسكوبية، يطبق بصورة مكافئة تماماً على العملية العكوسة وهي فتح الحلقة. يشكل الكترونان π من الكترونات الموليين في تفاعل التحلق رابطة σ جديدة لحلقي الألكن. ولكن أي الكترونين يقومون بذلك؟ نركز انتباهنا على أعلى مدار جزيئي مأهول في الإيتيلين. (HOMO) highest occupied molecular orbital.

تكون الكترونات في هذا المدار هي الكترونات التكافؤية في الجزيء أي الكترونات التي تكون أقلها تعلقاً بالجزيء، ويكون من السهل نزعها أثناء التفاعل.

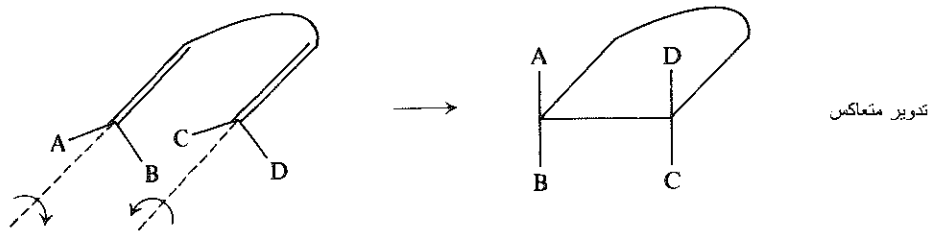
دعنا نبدأ بدراسة التحلق الحراري للبتادين المستبدل $RCH=CH-CH=CHR$. كنا قد رأينا سابقاً (الشكل 6.28) أن أعلى مدار جزيئي مأهول في الدين المترافق هو ψ_2 . الكترونات في هذا المدار هي التي ستشكل الرابطة التي تقوم بإغلاق الحلقة. يتطلب تشكل الرابطة تراكباً، هو في هذه الحالة تراكب الانتفاخين الموجودين على C-4 و C-1 في الدين، وهما الكربونان الجبهيان في الشكل 14.28.



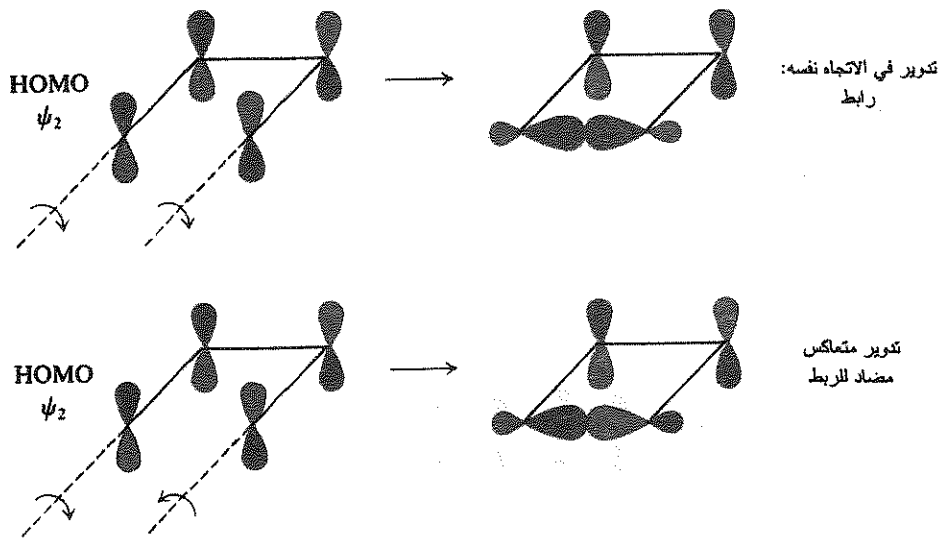
نرى أنه لتقريب هذه الانتفاخات إلى مواضع ملائمة للتراكب يجب أن يكون هناك تدوير حول الرابطين C(1)-C(2) و C(3)-C(4). يمكن لهذا التدوير أن يحدث بطريقتين مختلفتين. فإما أن يكون التدوير في الاتجاه نفسه Conrotatory حيث يجري تدوير الروابط في اتجاه واحد،



أو أن يكون التدوير متعاكس disrotatory، حيث يجري تدوير الروابط في اتجاهين متعاكسين.

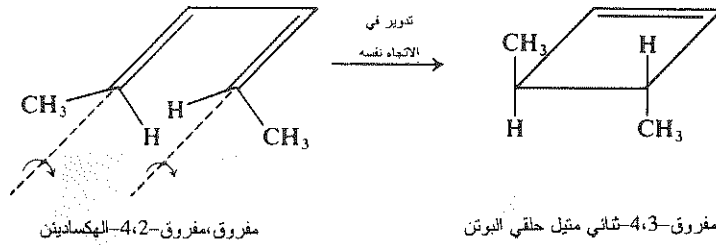
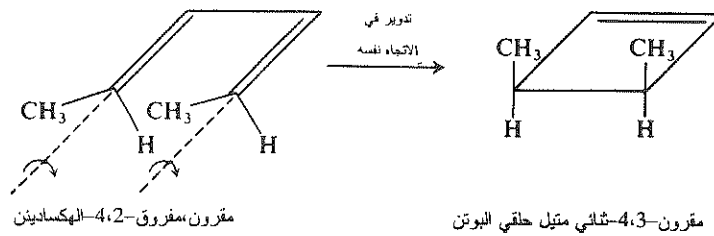


وفي هذه الحالة يرينا الشكل 14.28 أن حركة التدوير المتوافق تقرب الانتفاخين متوافقي الطور فيحدث التراكب وتشكل الرابطة. كما يرينا الشكل من جهة أخرى أن حركة التدوير المتعاكس تقرب الانتفاخين متعاكسي الطور، فيكون التأثير هنا مضاد لربط وتدافع.

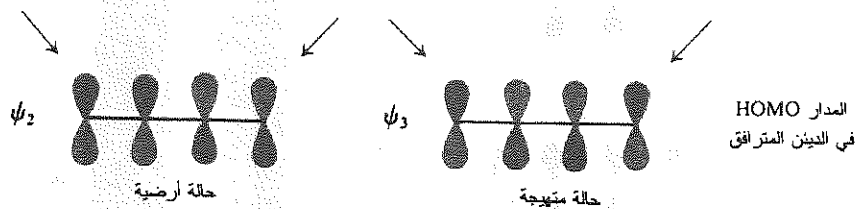


الشكل 14.28 : التحلق الحراري لـ 3،1-البوتادين إلى حلقي البوتن. يؤدي التدوير في الاتجاه نفسه إلى الربط. يقود التدوير المتعاكس إلى الربط المضاد.

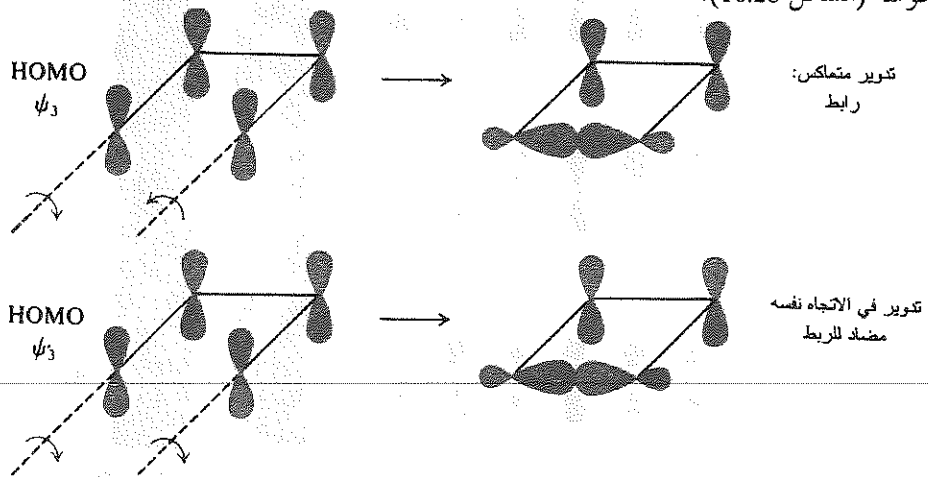
يبين الشكل 15.28 أن التدوير في الاتجاه نفسه يؤدي إلى الكيمياء الفراغية الملاحظة فعلاً. كيف نحلل الكيمياء الفراغية المعاكسة في التفاعل الكيميائي الضوئي؟ يتحول البوتادين عند امتصاصه للضوء إلى الحالة المثيجة كما هو ظاهر في الشكل 6.28 الذي يبدو فيه الكتون واحد من Ψ_2 وقد ارتفع إلى Ψ_3 . والآن يصبح أعلى مدار مأهول Ψ_3 ويشغله الإلكترون، الذي هو موضع اهتمامنا. ولكن يكون التناظر النسبي في Ψ_3 للكربونين في الطرفين معاكساً لما هو في Ψ_2 .



الشكل 15.28 : التحلق الحراري للبيوتاديينات المستبدلة.
تشير الكيمياء الفراغية الملاحظة إلى التدوير في الاتجاه نفسه

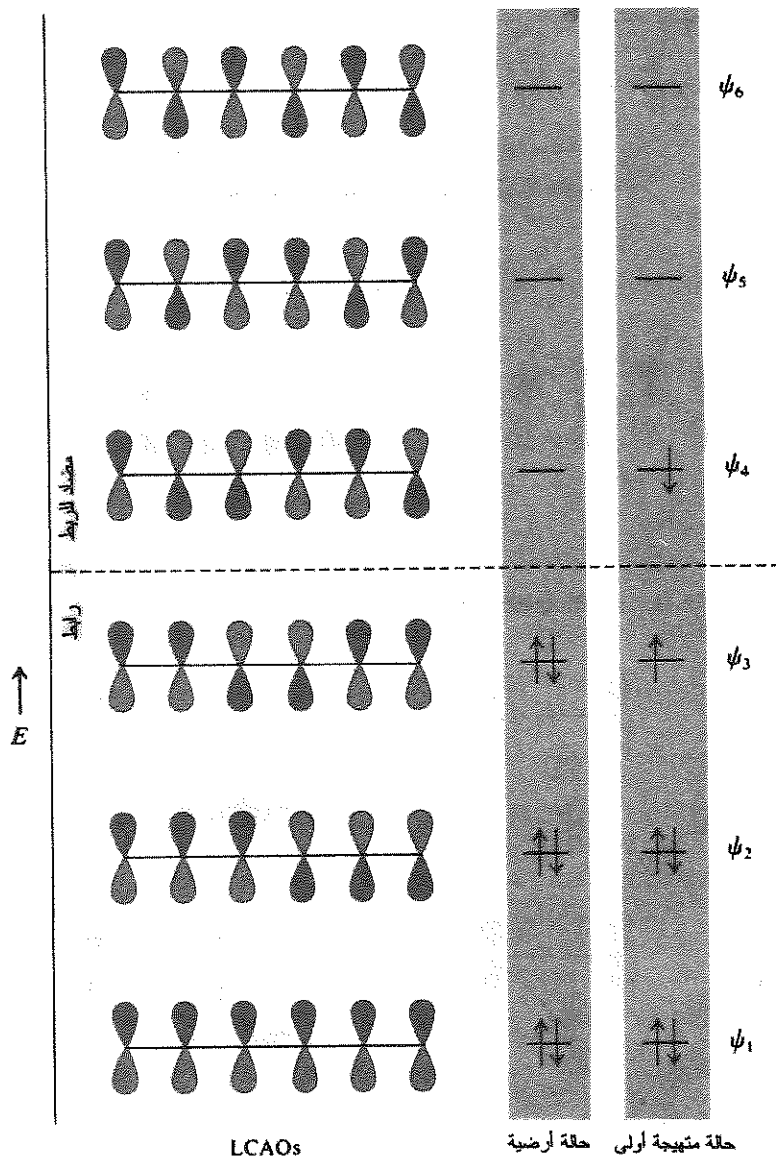
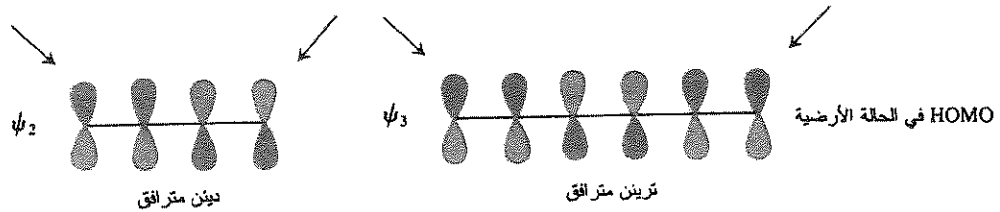


والآن تقوم حركة التدوير في الاتجاه نفسه بتقريب الانتفاخين المتشابهي الطور إلى بعضهما، وتكون الكيمياء الفراغية عكوسة (الشكل 16.28).



الشكل 16.28 : التحلق الكيميائي الضوئي لـ 3،1-البوتاديين إلى حلقي البوتن. يؤدي التدوير المتعكس إلى الربط. يؤدي التدوير في الاتجاه نفسه إلى الربط المضاد

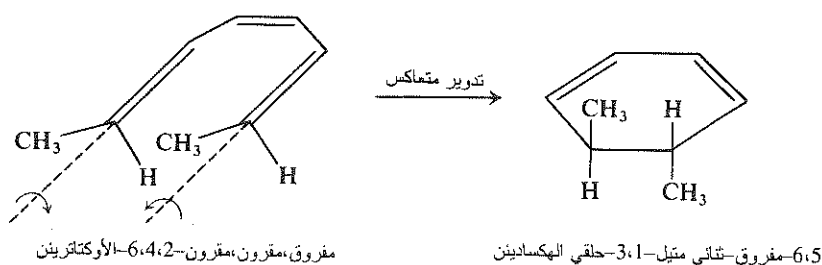
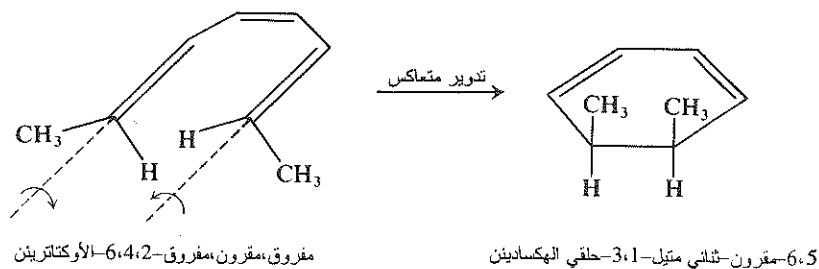
ندرس بعد ذلك التحلق الحراري للهكساترين الثنائي الاستبدال $RCH=CH-CH=CH-CH=CH-R$ الذي يظهر تشكيله الالكتروني في الشكل 17.28. يكون المدار HOMO في الحالة الأرضية للهكساترين (ψ_3 في الشكل 6.28)، فإننا نرى أن التناظر حول الالكترونات الطرفية يكون متعكساً في الحالتين. يقود التدوير المتعكس في الحالة الأرضية للهكساترين إلى الربط. ويظهر الشكل 18.28، كيف يؤدي هذا الربط إلى الكيمياء الفراغية الملاحظة.



الشكل 17.28 : 5.3.1-الهكساترين. تشكيل الالكترونات π في الحالة الأرضية والحالة المثيجة الأولى

يكون ψ_4 في الحالة المثيجة للهكساترين هو المدار HOMO، ونرى مرة أخرى انقلاباً في التناظر، وهنا يكون التدوير في الاتجاه نفسه هو العملية المفضلة.

ما نراه هنا جزء من نموذج نظامي وضع نتيجة لدراسات وفق ميكانيك الكم (الجدول 1.28). يبين الجدول أنه مع ازدياد عدد أشفانغ الإلكترونات π في البوليئين يتغير التناظر النسبي حول الكربونين الطرفيين في HOMO بصورة منتظمة. إضافة إلى ذلك يكون التناظر في HOMO للحالة المثيجة الأولى دوماً معاكساً للتناظر في الحالة الأرضية.

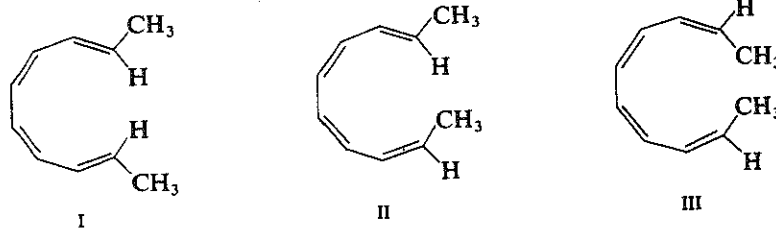


الشكل 18.28 : التحلق الحراري للهكساترين المستبدل. تشير الكيمياء الفراغية الملاحظة إلى تدوير متعاكس

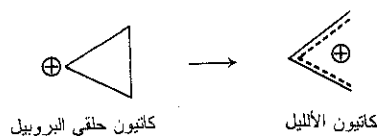
الجدول 1.28 : قواعد وودورد - هوفمان في التفاعلات الألكتروحلقية

الحركة	التفاعل	عدد الإلكترونات π
تدوير في الاتجاه نفسه	حراري	$n4$
تدوير متعاكس	كيميائي ضوئي	$n4$
تدوير متعاكس	حراري	$2+n4$
تدوير في الاتجاه نفسه	كيميائي ضوئي	$2+n4$

مسألة 3.28 وجد أن إغلاق الحلقة الحراري للممكبات الفراغية الثلاثة لـ 8،6،4،2 - ديكاترائينات (I و II و III) يتوافق مع قواعد وودورد - هوفمان. يعطي اثنان من هذه الممكبات الفراغية ثنائي متيل حلقي أوكتاترينين مختلف. (أ) أي من الديكاترائينات يعطي كل من حلقي الأوكتاترينينات. (ب) تنبأ عن منتج إغلاق الحلقة الكيميائي الضوئي لكل منها.



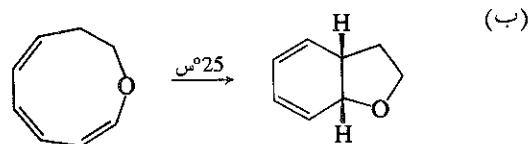
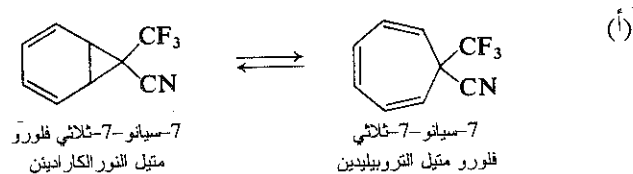
مسألة 4.28 يعد تحول كاتيونات حلقي البروبيل الملاحظ إلى كاتيونات الأليل مثلاً على التفاعل الإلكتروني وحلقي.

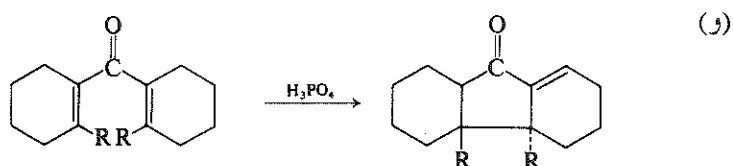
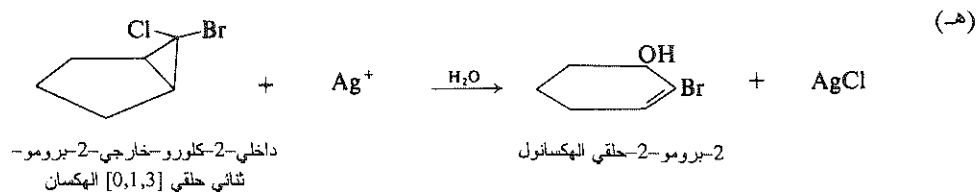
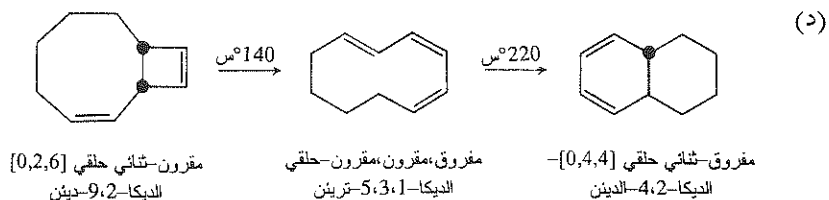
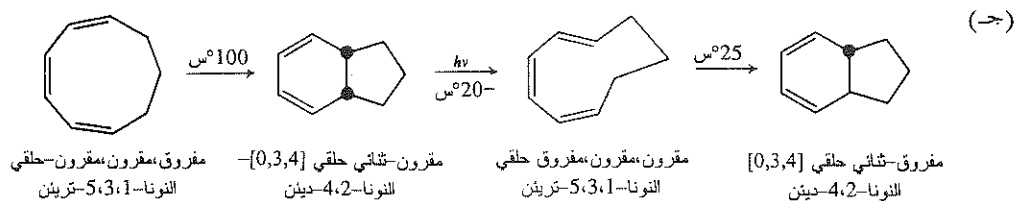


(أ) ما هو HOMO لكاتيون الأليل؟ ما هو عدد الإلكترونات π التي يملكها؟ (ب) مع أي بند من الجدول 1.28 يتوافق هذا التفاعل؟ هل تتوقع تدويراً في الاتجاه نفسه أم تدويراً متعاكساً؟ (ج) ما هو التنبؤ الذي يمكنك اقتراحه حول التحول البيني لأنيون الأليل وحلقي البروبيل؟ (د) وحول التحول البيني لكاتيون البننادينيل وحلقي البنثيل؟

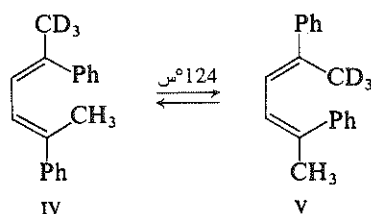


مسألة 5.28 يتضمن كل من التفاعلات الآتية خطوة واحدة أو أكثر التي تحري في التوافق مع قواعد وودورد - هوفمان. بين ماذا يحدث بالضبط في كل حالة.

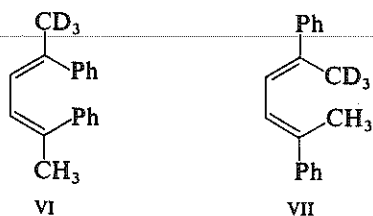




مسألة 6.28 تتحول المماكبات الفراغية IV و V فيما بينها بسهولة بالتسخين. وبعد 51 يوماً لوحظ عند درجة الحرارة 124°س وجود المماكبين الفراغيين IV و V فقط، علماً بأنه حدث أثناء هذه الفترة 2.6×10^6 تحول بيني.

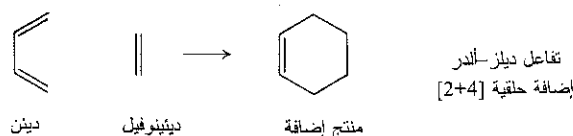


وقد لوحظ أيضاً أنه لا وجود لمماكبيهما الفراغيين VI و VII. اقترح آلية للتحويل البيني يمكنها تعليل هذه الانتقائية الفراغية المحسوسة.



9.28 تفاعلات الإضافة الحلقية Cycloaddition reactions

صادفنا في الفقرة 8.27 تفاعل ديلز - ألدرد Diels-Alder، الذي يتفاعل فيه الديين المترافق مع الألكن المستبدل (الديينوفيل) معطياً حلقي الهكسن.

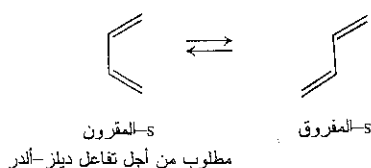


هذا مثال على الإضافة الحلقية وهي تفاعل يتحد فيه جزئان غير مشبعين مشكلين مركباً حلقياً، مستعملين في ذلك الكترولونات π لتشكيل رابطتين جديديتين من نوع σ . يوصف تفاعل ديلز - ألدرد بأنه إضافة حلقية [2+4]، لأنه يتضمن منظومة من أربعة الكترولونات π ومنظومة من الكترولونين π .

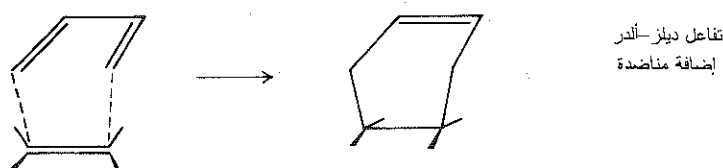
يحدث التفاعل بسهولة كبيرة جداً، ويكون غالباً تلقائياً، ويتطلب غالباً استعمال تسخين معتدل.

تتطلب الكيمياء الفراغية لتفاعل ديلز - ألدرد عدة شروط:

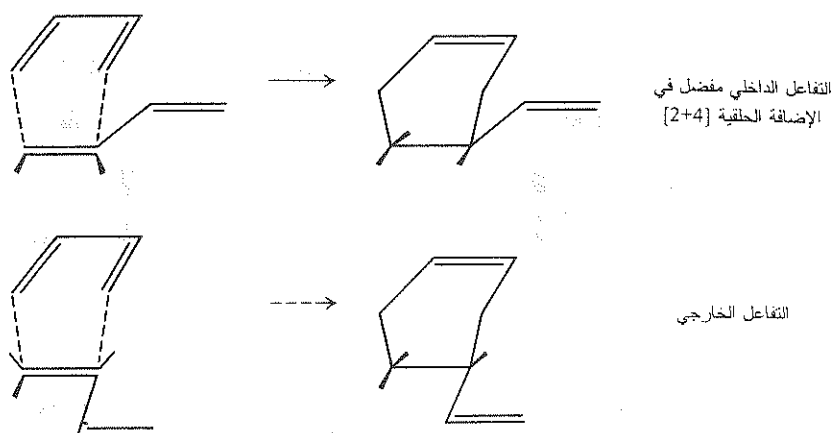
(أ) يجب أن نسلم أولاً أنه يجب أن يكون للديين تشكيل (s- مقرون)، مما يسمح لنهائتي المنظومة المترافقة أن تصل لكربوني الرابطة المزدوجة في الديينوفيل.



(ب) من الواضح، بعد ذلك، أن إضافة الألكن (الديينوفيل) يجب أن تكون مناضدة (syn)، وتشكل هذه الانتقائية الفراغية جزءاً من البرهان على أن تفاعل ديلز - ألدرد هو، حقاً، تفاعل متساعم concerted، أي أن الرابطتين الجديديتين كلتيهما تتشكلان في الحالة الانتقالية نفسها (المسألة 9 من مسائل نهاية الفصل 27).



(ج) وأخيراً، تجري الإضافة بشكل محسوس وفق ديلز - ألدرد داخلية endo أكثر منها خارجية exo. ويعني هذا أن أي زمر غير مشبعة في الديينوفيل (الزمرة -CO-O-CO- في أنهيدريد المالكليك مثلاً) تتوضع قريباً من الرابطة المزدوجة المتنامية في الديين (الشكل 19.28). يجب أن يكون الديين، بالطبع، مستبدلاً بصورة ملائمة من أجل الإضافة الداخلية endo.

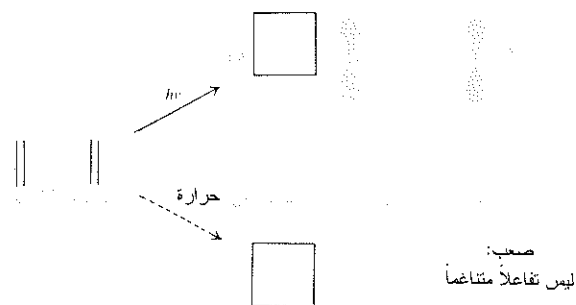


الشكل 19.28 : الكيمياء الفراغية لتفاعل ديلز - ألد، موضحة من أجل التفاعل بين مولين من 3,1 - البوتادين.

والآن هل توجد تفاعلات إضافة حلقية [2+2]؟ وهل يمكن لجزيئين من الإيثيلين أن يتحدا ليشكلا حلقي البوتان؟ الجواب هو نعم، ولكن لا يحدث هذا بسهولة في شروط حرارية. يمكن أن تحدث الإضافة الحلقية في شروط قاسية، ولكن بشكل مرحلي - عبر جذور ثنائية - وليس وفق نمط متناغم. ومن ناحية أخرى فإن تفاعلات الإضافة الحلقية [2+2] الكيمياء الضوئية شائعة جداً. (وكثير منها متناغم على الرغم من أن بعضاً منها تدريجي).

لوحظ من تفاعلات الإضافة الحلقية [2+4] الحرارية أنها سهلة، أما (2+2) فتكون التفاعلات الحرارية صعبة، في حين تجري التفاعلات الكيميائية الضوئية بسهولة. كيف تعلق هذه التباينات؟

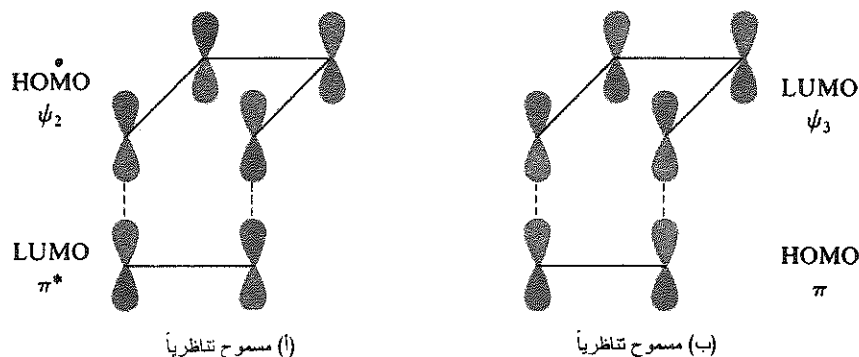
تشكل رابطتان جديدتان σ في الإضافة الحلقية باستعمال الكروونات π للمواد المتفاعلة. يحدث التفاعل المتناغم من تراكم مدارات أحد الجزيئين مع مدارات الجزيء الآخر.



نركز اهتمامنا على الالكروونات في HOMO. كما فعلنا سابقاً ولكن أي مدار يتراكم مع HOMO؟ إنه يلتقط المدار الذي تستطيع الكروونات أن تندفق إليه وهو هنا مدار غير مأهول. وهو يلتقط من بين المدارات غير المأهولة أكثرها استقراراً وهو هنا أخفض مدار جزيئي غير مأهول LUMO: (lowest unoccupied molecular orbital). يتحقق الاستقرار في الحالة الانتقالية لتفاعل الإضافة الحلقية بصورة رئيسة من التراكم بين HOMO من أحد المتفاعلات و LUMO من المتفاعل الآخر.

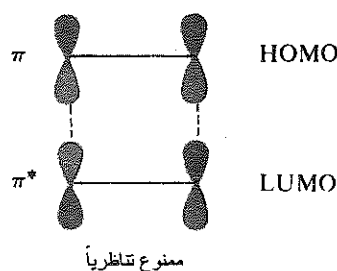
لنتفحص على هذا الأساس الإضافة الحلقية (2+4) لـ 1, 3 - البوتادين والإيثيلين، وهو المثال الأبسط على تفاعل ديلز - ألد. لقد أعطيت التشاكيل الالكرونية لهذه المركبات (وللدوينات والألكينات عموماً) في الشكل 5.28

والشكل 6.28. يوجد اتحادان أولهما تراكب HOMO من البوتاديين (Ψ_2) مع LUMO من الإيتيلين (π^*), وثانيهما تراكب HOMO من الإيتيلين (π) مع LUMO من البوتاديين (Ψ_3). يبين الشكل 20.28 أنه في كل حالة يقرب التراكب الانتفاخات المتماثلة الطور. يجري تدفق الإلكترونات من HOMO إلى LUMO فيحدث الارتباط.



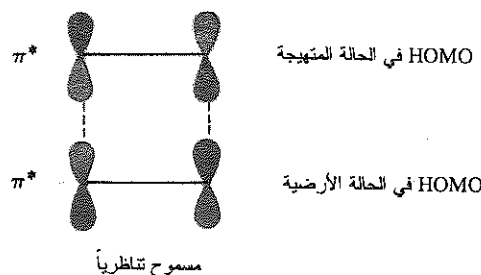
الشكل 20.28 : إضافة حلقتية [2+4] حرارية مسموح بها تناظرياً: 1,3-البوتاديين والإيتيلين. (أ) تراكب HOMO من 1,3-البوتاديين و LUMO من الإيتيلين، (ب) تراكب HOMO من الإيتيلين و LUMO من 1,3-البوتاديين.

ندرس الآن تفاعل تحلق [2+2] حراري وهو ديمرة الإيتيلين. يتضمن تفاعل الديمة هذا تراكب HOMO (π) من أحد الجزئين مع LUMO (π^*) من الجزئي الآخر. غير أن π و π^* من تناظر متعاكس، ويبين الشكل 21.28 أن الانتفاخات المعاكسة الطور يقترب أحدها من الآخر. ويكون التأثير مضاد للربط و متدافع، بحيث لا يحدث في هذه الحالة تفاعل متناغم.



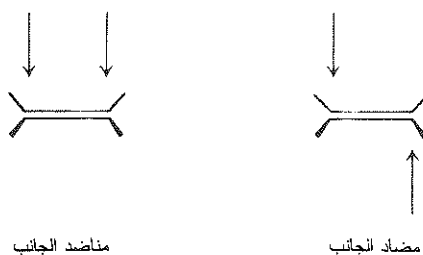
الشكل 21.28 إضافة حلقتية [2+2] حرارية ممنوعة تناظرياً: جزيئان من الإيتيلين. التأثير يكون مضاد للربط.

تكون الإضافة الحلقتية [2+2] الكيميائية الضوئية مسموح بها تناظرياً. نرى في الشكل 22.28 تراكباً لـ HOMO (π^*) من جزيء متتهيج مع LUMO (π^* أيضاً) من جزيء في الحالة الأرضية.



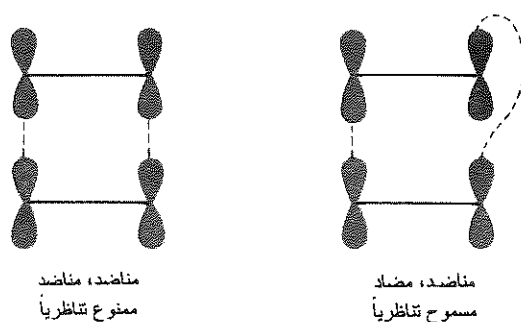
الشكل 22.28 : إضافة حلقتية [2+2] كيميائية ضوئية مسموح بها تناظرياً: جزيئان من الإيتيلين أحدهما متتهيج والثاني في الحالة الأرضية. التأثير يكون رابطاً.

إذا تشكلت رابطتان من مكون (أو كسرتا) من الجانب نفسه في تفاعل متناغم من هذا النوع، دعيت هذه العملية بمناضدة الجانب suprafacial أما إذا تشكلت الرابطتان (أو كسرتا) من جانبيين متعاكسين دعيت العملية بمضادة الجانب antarafacial.



تشبه هاتان العبارتان العبارتين مناضد syn ومضاد anti ولكن يوجد بينها الاختلاف التالي: تصف العبارتان مناضد ومضاد الكيمياء الفراغية الكلية للتفاعل. فقد رأينا أن الإضافة المضادة anti، مثلاً، تمثل المحصلة النهائية لآلية ثنائية الخطوة. وعلى العكس من ذلك تشير العبارتان مناضدة الجانب suprafacial ومضادة الجانب antarafacial إلى عمليتين فعليتين هما صنع الرابطتين أو كسرهما بصورة متوافقة على الجانب نفسه من المكون أو من جانبيين متعاكسين.

افترضنا، حتى الآن، في مناقشتنا للإضافة الحلقية أن التفاعل مناضد الجانب بالنسبة للمكونين كليهما. تبين الكيمياء الفراغية لتفاعلات الإضافة الحلقية $[2+4]$ أن الأمر هو كذلك فعلاً. وإذا ما نظرنا إلى الموضوع من وجهة التناظر المداري فإنه يمكن للإضافة الحلقية $[2+2]$ الحرارية أن تحدث عندما تكون مناضدة الجانب بالنسبة إلى أحد المكونين ومضادة الجانب بالنسبة للمكون الآخر (الشكل 23.28).



الشكل 23.28 : الإضافة الحلقية $[2+2]$. المناضدة، المناضدة: ممكنة هندسياً ولكنها ممنوعة - تناظرياً. المناضدة، المضادة: مسموحة - تناظرياً ولكنها صعبة هندسياً.

تكون مثل هذه العملية المناضدة، المضادة، بالتأكيد، مستحيلة هنا على أسس هندسية، ولكن إذا كانت الحلقة التي ستتشكل كبيرة كبراً كافياً فإن العمليتين المناضدة، المناضدة والمناضدة، المضادة تصبحان ممكنتين هندسياً، وفي هذه الحالة لا يبين التناظر الحزفي أي من تفاعلي الإضافة الحلقية يحدث، بل يبين أيضاً كيف يحدث (الجدول 2.28).

الجدول 2.28 : قواعد وودورد - هوفمان للإضافة الحلقية [i + j]

كيميائي ضوئي	حراري	i + j
مناضد - مناخذ	مناضد - مضاد	n4
مضاد - مضاد	مضاد - مناخذ	
مناضد - مضاد	مناضد - مناخذ	2+n4
مضاد - مناخذ	مضاد - مضاد	

الإضافة الحلقية عكوسة. تفاعلات فتح الحلقة (مثل تفاعل ديلز - ألدز الرجوعي retro) تتبع قواعد التناظر نفسها التي تتبعها تفاعلات الإضافة الحلقية، لأن تفاعلات الإضافة الحلقية وفتح الحلقة تجري عبر الحالات الانتقالية نفسها.

مسألة 7.28 أعط الصيغ البنوية للمنتجات المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية. بين لماذا تتوقع تشكل منتجات معينة.

(أ) مفروق، مفروق - 4،2 - الهكساديين + الإيتيلين.

(ب) مفروق - 3،1 - البنتاديين + أنهيدريد المالميك

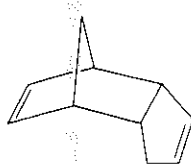
(ج) مفروق، مفروق - 4،1 - ثنائي فنيل - 3،1 - البوتاديين + أنهيدريد المالميك

(د) مقرون - 2 - البوتن $\xleftarrow{h\nu}$ B + A

(هـ) مفروق - 2 - البوتن $\xleftarrow{h\nu}$ B + A

(ز) مقرون - 2 - البوتن + مفروق - 2 - البوتن $\xleftarrow{h\nu}$ D + C + B + A

مسألة 8.28 يشكل حلقي البنتاديين عند تركه فترة من الزمن تلقائياً ثنائي حلقي البنتاديين (I)، الذي يستطيع حلقي البنتاديين أن يتولد منه جديد بتسخينه تحت عمود التجزئة.



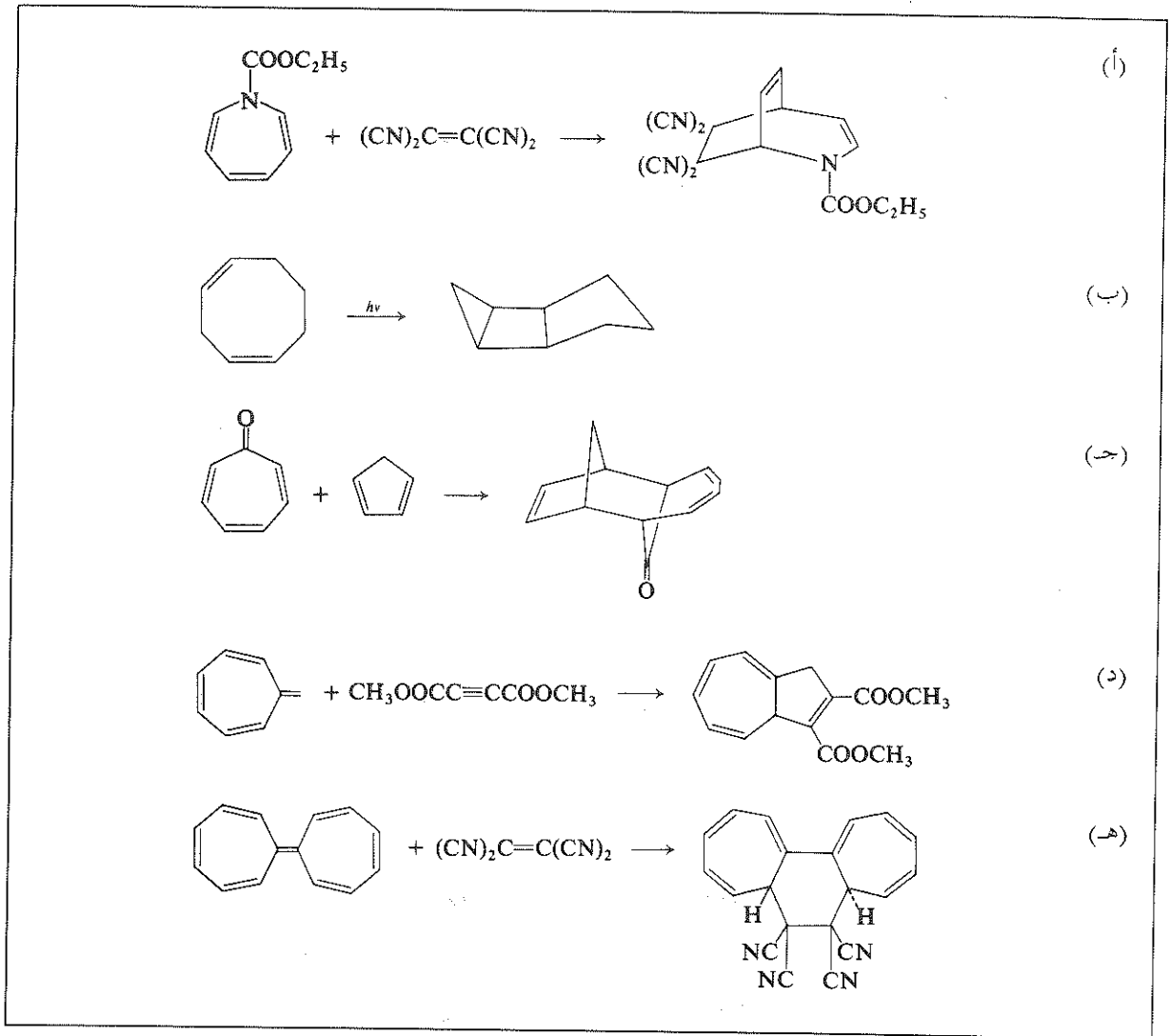
I
ثنائي حلقي البنتاديين



II

(أ) ما هو التفاعل الذي يحدث في تشكيل ثنائي حلقي البنتاديين؟ ما هو التفاعل الذي يحدث في إعادة توليد حلقي البنتاديين؟ (ب) ما هي الأسس التي يمكنك استناداً إليها التنبؤ بأن ثنائي حلقي البنتاديين يمثل بالصيغة I أكثر مما يمثل بالصيغة II؟

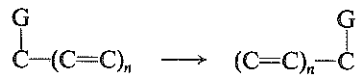
مسألة 9.28 يعتقد أن كلاً من التفاعلات الآتية متناغماً. بين نوع التفاعل الذي يحدث في كل حالة. وبين ما هي الأهمية التي تحملها نظرية التناظر الجزيئي.



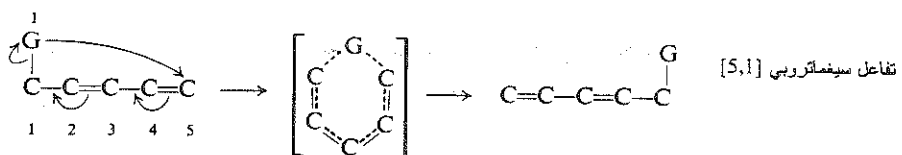
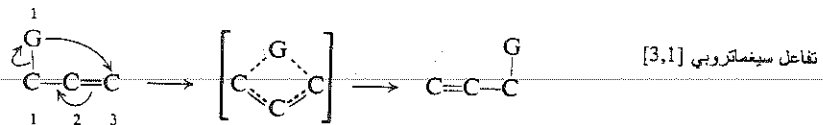
10.28 التفاعلات السيغماتروبية Sigmatropic reactions

يدعى التفاعل المتناغم من النمط، الذي تهجر فيه الزمرة مع رابطتها σ عبر الهيكل π لألكن أو يوليئن بالتفاعل

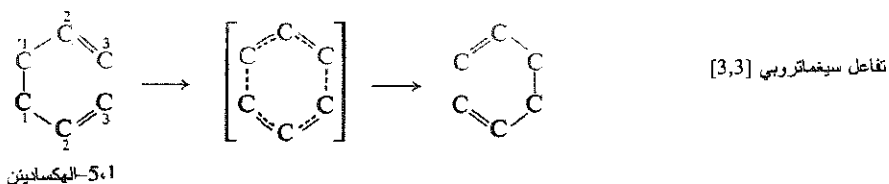
السيغماتروبي Sigmatropic reaction.



تترافق الهجرة بانزياح الروابط π كما يظهر في المثال الآتي:



تشير الأرقام "3" و "5" في [3،1] و [5،1] إلى رقم الكربون الذي تهاجر إليه الزمرة G (نهاية الهجرة). لا يشير الرقم "1" إلى مصدر الهجرة إنما يحدد أن الارتباط في كل من المتفاعل والمنتج يكون إلى الذرة (رقم 1) في الزمرة المهاجرة. تعد إعادة ترتيب كوب للهكسا - 5،1 - دين، مثلاً، تفاعل سيغماتروبي [3،3] الذي يكون فيه تغيير لموضع الارتباط في هيكل G و π ، حيث تكون الزمرة G نفسها هيكل π .

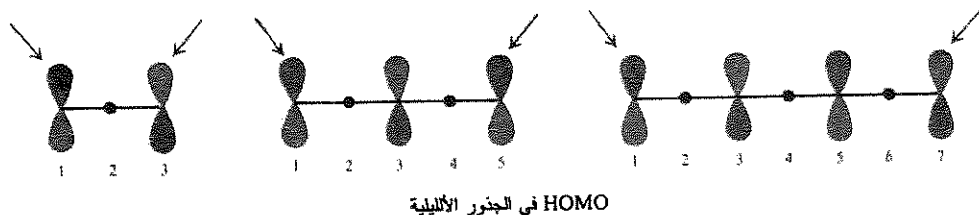


ترتبط الزمرة المهاجرة في الحالة الانتقالية للتفاعل السيغماتروبي إلى كل من مصدر الهجرة وموضع نهايتها. وهذه هي طبيعة الحالة الانتقالية التي سنهتم بدراستها. وجدنا عندما درسنا، من أجل السهولة، الارتباط في جزيء H_2 (الفقرة 8.1) أن الارتباط ينتج من التراكب بين مداري ذرتي الهيدروجين. وسنأخذ في حسابنا هنا، ومن أجل السهولة أيضاً، أن الارتباط في الحالة الانتقالية للتفاعلات السيغماتروبية ينتج من التراكب بين مدار من ذرة ما أو من جذر حر (G) ومدار من جذر حر أليلي (الهيكل π).

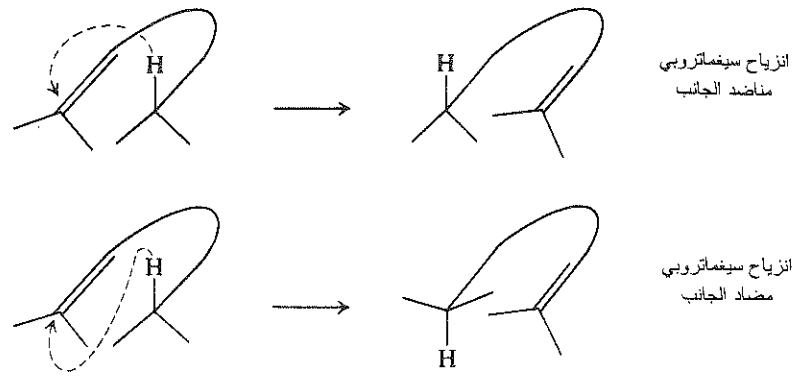
لا يعني هذا أن إعادة الترتيب هذه تتضمن فعلاً انفصال الجذر الحر وإعادة ترتيبه. ولا يمكن لهذا التفاعل الذي يجري بشكل مرحلي Stepwise أن يكون متناغماً، ولذلك فلن يكون هذا التفاعل من النوع الذي سنتعامل معه هنا. يمكن أن يكون التفاعل (المرحلي) العالي الطاقة بديلاً إذا كانت إعادة الترتيب السيغماتروبية (المتناغمة) غير مسموح بها تناظرياً.

يوجد في الحالة الانتقالية تراكب بين HOMO من أحد المكونين و HOMO من المكون الآخر. يُشغل كل HOMO بالكرون وحيد ثم يوفران معاً شغفاً إلكترونيًا.

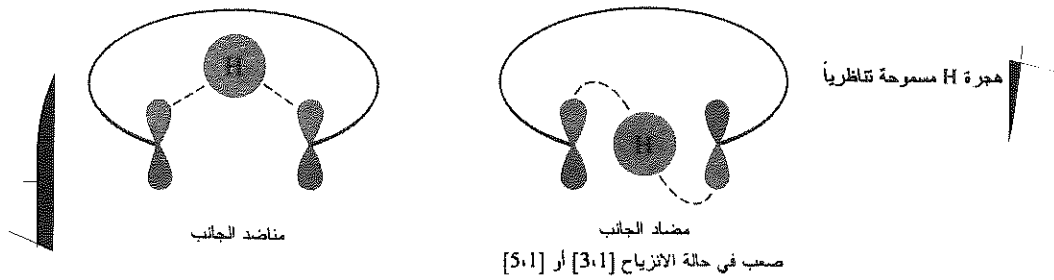
يعتمد المدار HOMO في الجذر الأليلي على عدد ذرات كربون الهيكل π . تنتقل الزمرة المهاجرة من إحدى نهايتي الجذر الأليلي إلى النهاية الأخرى، وهكذا تكون ذرات الكربون الطرفية هي التي تعيننا. نرى أن التناظر عند ذرات الكربون الطرفية تتناوب بانتظام عند انتقالنا من C_3 إلى C_5 إلى C_7 وهكذا. يتوقف HOMO في الزمرة المهاجرة كما سنرى على طبيعة الزمرة.



لندرس أولاً الحالة الأكثر بساطة وهي: هجرة الهيدروجين. يمكن أن يكون هذا الانزياح من الناحية الكيميائية الفراغية مناضد الجانب أو مضاد الجانب.

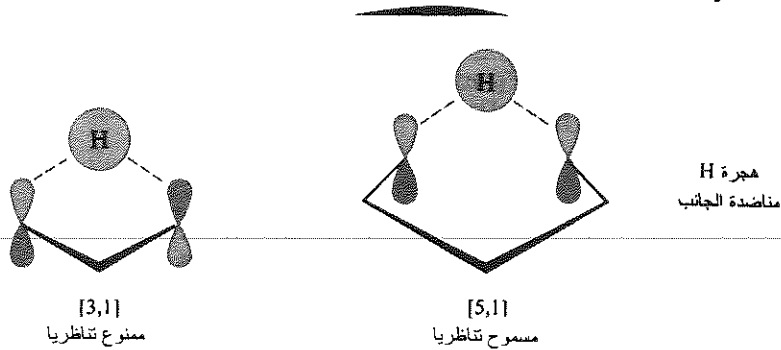


تتطلب الحالة الانتقالية رابطة ثلاثية المركز three-center bond ويجب أن يتضمن هذا التراكب بين المدار S من الهيدروجين وانتفاخات المدارات P من الكربونين الطرفيين. يتوقف أي من الانزياحين المسموح بهما مناضد الجانب كان أو مضاد الجانب على تناظر هذه المدارات الطرفية:



لا يتوقف حدوث أي إعادة ترتيب سيغماتروبية على متطلبات التناظر فحسب بل على هندسة المنظومة أيضاً. يكون الانزياح المضادان [3, 1] و [5,1]، بخاصة، صعبان للغاية، لأنهما يتطلبان قتل الهيكل π مبعدين إياه عن الاستوائية planarity التي يتطلبها عدم توضع الإلكترونات.

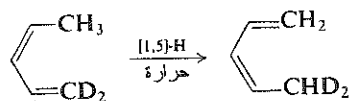
وهكذا يبدو عملياً أن التفاعلات السيغماتروبية [3, 1] و [5,1] تكون تحديداً انزياحات مناضدة. يكون انزياح الهيدروجين المناضد [3,1] ممنوع تناظرياً، وبما أن المدار S من الهيدروجين يتراكب مع انتفاخين P مختلفي الطور. فإن الهيدروجين لا يستطيع الارتباط إلى ذرتي الكربون في آن واحد. يكون انزياح الهيدروجين المناضد [5, 1]، من ناحية أخرى، مسموح به تناظرياً.



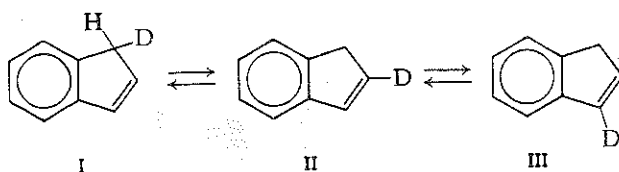
أما في حالة الهياكل π فيجب أن تكون الانزياحات المناضدة والمضادة ممكنة على أسس هندسية، وهنا يجب أن نتوقع أن تعتمد الكيمياء الفراغية ببساطة على التناظر المداري. فالانزياح H-[7,1]، مثلاً، يجب أن يكون مضاداً أما الانزياح H-[9,1] فيجب أن يكون مناضداً وهكذا.

تكون التنبؤات عن التفاعلات الكيميائية الضوئية معكوسة تماماً كما رأينا سابقاً.

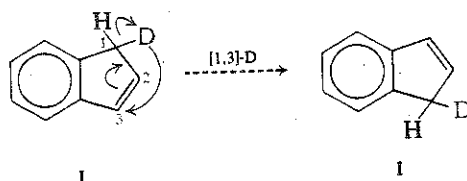
تنوافق الحقائق مع التنبؤات المذكورة قبل قليل، فإنزياحات الهيدروجين السيغماتروبية [3,1] غير معروفة، أما الانزياحات [5,1] فمعروفة جيداً. نذكر مثلاً على ذلك.



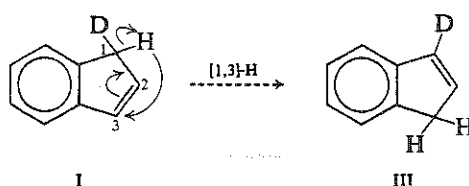
جرى التأكد من أفضلية حدوث الانزياحات H-[5,1] على الانزياحات H-[3,1] مراراً عديدة. يؤدي تسخين 3-ديتريو الإندين (I) إلى زحف الوسم إلى المواضع غير العطرية الثلاثة. لتفحص هذا التفاعل.



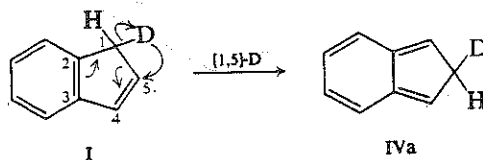
لا نستطيع تعليل تشكل II على أساس الانزياحات [3,1] : يؤدي هجرة D إلى توليد I ثانية.



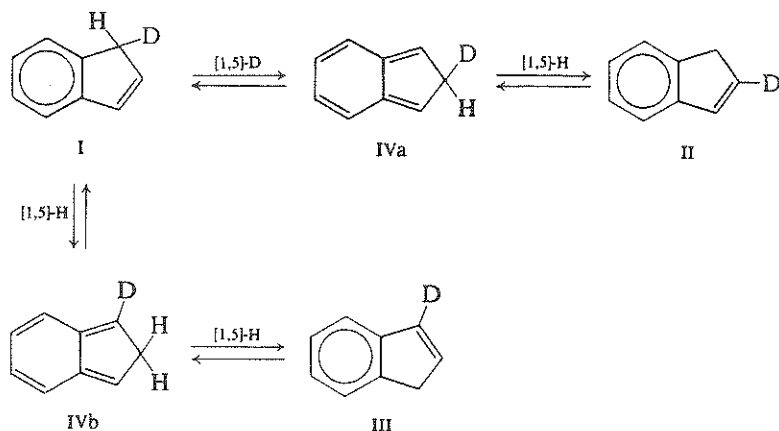
أما هجرة H فتعطي III.



غير أنه إذا تضمن الانزياح المدارات P من الحلقة البنزينية وعددنا على طول طرف هذه الحلقة فإننا نرى أن الانزياح (1,5) لـ D يعطي المركب المتوسط غير العطري وغير المستقر IVa. ويمكن للمركب المتوسط هذا أن ينقل

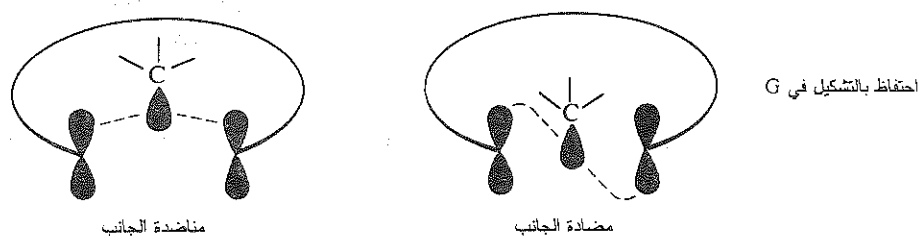


بدوره H أو D بالانزياحات [5,1] معطياً جميع المنتجات الملاحظة (انظر الشكل 24.28).

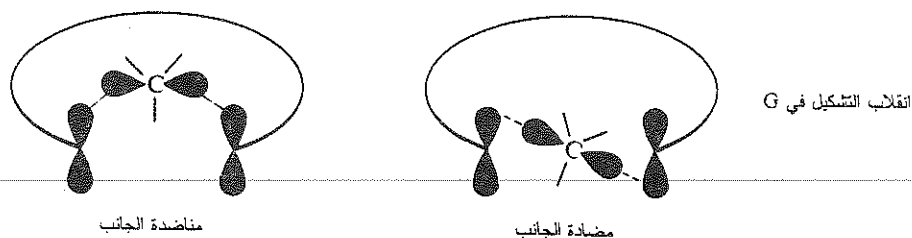


الشكل 24.28 : زحف الديتريوم في الإندولين عبر مركبات متوسطة غير مستقرة IVa و IVb: سلسلة انزياحات الهيدروجين [1، 5].

ناقشنا حتى الآن هجرة الهيدروجين فقط، التي هي محدودة بالضرورة بتراكب المدار *S*. ندرس الآن هجرة الكربون. لدينا هنا نوعان ممكنان من الارتباط إلى الزمرة المهاجرة، أولهما مشابه لما وصفناه للتو عن هجرة الهيدروجين وهو ارتباط طرفي الهيكل π إلى الانتفاخ نفسه عند ذرة الكربون. واعتماداً على تناظر الهيكل π يمكن أن تكون الهجرة المسموح بها تناظرياً مناضدة الجانِب أو مضادة الجانِب. تظهر حالة هجرة الكربون ناحية جديدة من الدراسة وهي الكيمياء الفراغية للزمرة المهاجرة. يعني الارتباط عبر الانتفاخ نفسه ارتباطاً إلى الجانِب نفسه من الذرة، وهذا يعني الاحتفاظ بالتشكيل في الزمرة المهاجرة.

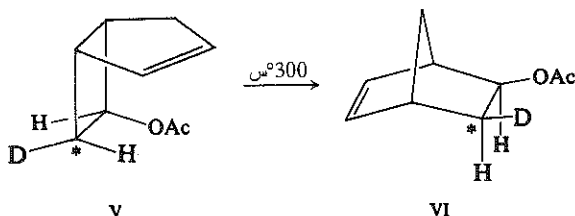


أما النوع الثاني من الارتباط إلى الزمرة المهاجرة، فهو الارتباط إلى طرفي الهيكل الكربوني عبر انتفاخي المدار *P* المختلفين. يكون هذان الانتفاخان واقعين على الجانبين المتعاكسين من ذرة الكربون كما هو الحال تماماً في التفاعل S_N2 ، وفي هذه الحالة يحصل انقلاب في تشكّل الزمرة المهاجرة.

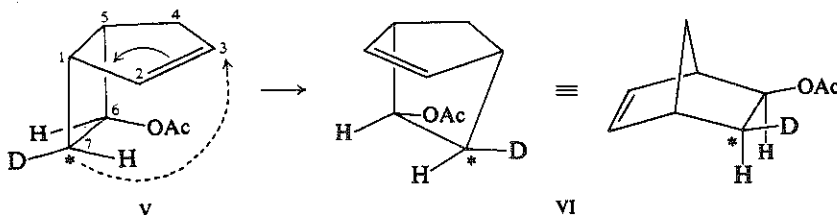


تمنع الهندسة الهجرة المضادة الجانِب بشكل فعال في حالتَي الإنزياحين [1، 3] و [1، 5]. أما إذا حددنا أنفسنا

بالهجرة المناضدة الجانِب فيمكننا التوصل إلى التنبؤين الآتيين: أولهما أن الهجرة [1، 3] تحدث مع انقلاب في التشكيل، وثانيهما أن الهجرة [1، 5] تحدث مع احتفاظ بالتشكيل وقد أكدت التجربة هذين التنبؤين. في عام 1968 قدم جيروم بيرسون Jerome Berson من جامعة ييل تقريراً يبين فيه أن ثنائي حلقي [0.2.3] الهبتن الموسوم بالديتريوم V يتحول تحولاً نوعياً فراغياً إلى خارجي - النوربورنين VI (exo - norbornene).

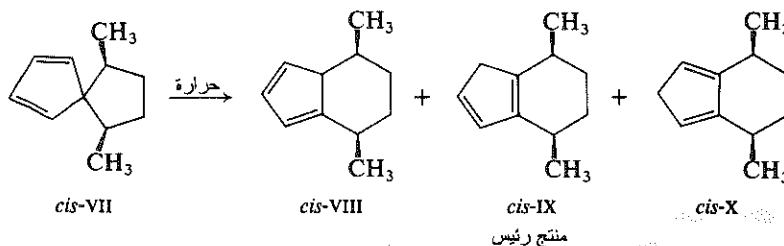


يبين الشكل 25.28 أن هذا التفاعل يجري وفق الهجرة [1، 3] مع انقلاب كامل في تشكيل الزمرة المهاجرة.

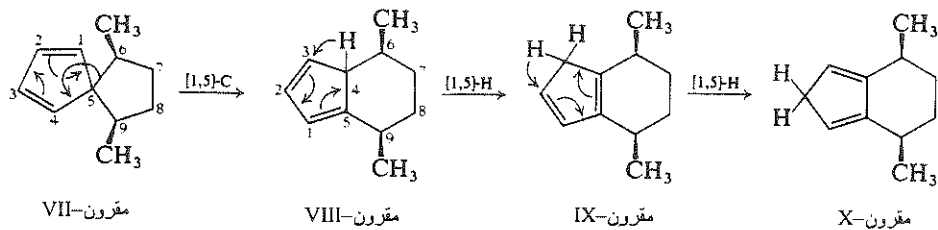


الشكل 25.28: يخضع ثنائي حلقي [0.2.3] الهبتن الموسوم بالديتريوم V لإعادة ترتيب عبر انزياح C-[3,1] إلى النوربورنين VI. يوجد انقلاب في التشكيل عند C-7 من R إلى S. (أو إننا نرى أن H تحجب OAc في V و D يحجب OAc في VI، وذلك إذا استعملنا C-6 معياراً).

في عام 1970 قدم هـ. كلوسترزيل H.Kloosterzeil (من الجامعة التكنولوجية في اندوهفن في هولندا) دراسة عن إعادة ترتيب 9،6 - ثنائي ميثيل سبيرو [4.4] النونا - 3،1 - دينات اللامتخيلة (مقرون - VII ومفروق - VII) إلى ثنائي ميثيل - ثنائي حلقي - [0، 3، 4] النونادينات VIII و IX و X. هذه التفاعلات انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً بصورة كاملة.



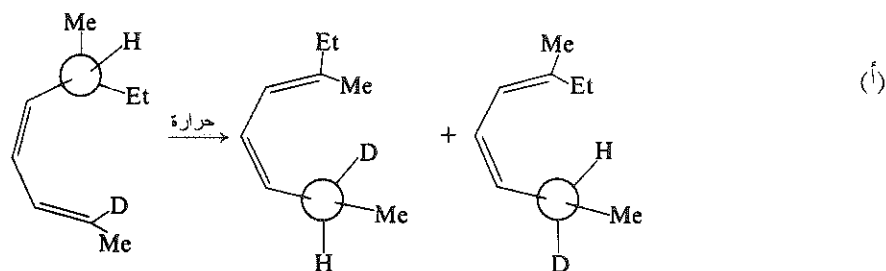
يبين الشكل 26.28 أن هذه التفاعلات تجري وفق الهجرة [1، 5] مع احتفاظ تام بالتشكيل في الزمرة المهاجرة. أن التنبؤ عن الكيمياء الفراغية المختلفة بين الهجرتين [3، 1] و [5، 1]، وبخاصة التنبؤ عن الانقلاب في الانزياح [3، 1] هو بالتأكيد مخاطرة، وهو بالتأكيد ليس الطريق الأسهل في التنبؤ على أسس هندسية.



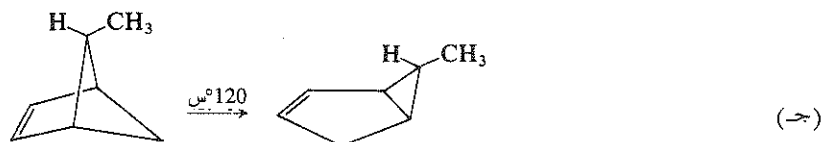
الشكل 26.28 : إعادة ترتيب مقرون 9,6-ثنائي ميثيل سبيرو [4.4] النونا - 1، 3-دين. هجرة C-6 من C-5 إلى C-4 هي انزياح [5,1]-C. (نحن نعد 5، 1، 2، 3، 4) يحصل احتفاظ بالتشكيل عند C-6 وهذا تبينه علاقته بالتشكيل عند C-9. تعطي انزياحات H-[5,1] المتتابة المنتجات الأخرى.

مسألة 10.28 توفر الانتقائية الفراغية وانتقائية الناحية regioselectivity في كل مما يلي التأكيد على التنبؤات القائمة على التناظر المداري.

بين كيف أن الأمر هو كذلك (استخدم النماذج الجزيئية)

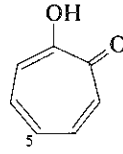


(ب) عندما يسخن 1،3،5-حلقي الأوكتادين الموسوم بالديتريوم عند الموضعين 7 و8، فإنها تعطي منتجات موسومة عند المواضع 3 و4 و7 و8 فقط.



مسائل

1. يملك التروبولون (I, $C_7H_7O_2$) جزيئاً منبسطاً، تكون جميع الروابط كربون - كربون فيه متساوية الطول (1.40 Å).



التروبولون
I

تنقص قيمة حرارة الاحتراق المقاسة بـ 20 كيلو حريرة عن القيمة المحسوبة بالطريقة السواردة في المسألة 2.14 وتبلغ قيمة عزم ثنائي القطب 3.71 D، بينما تبلغ 2.07 D بالنسبة لـ 5-بروموتروبولون.

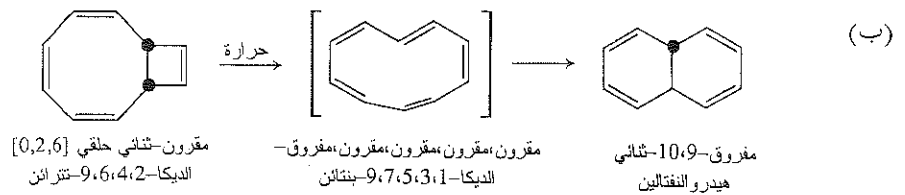
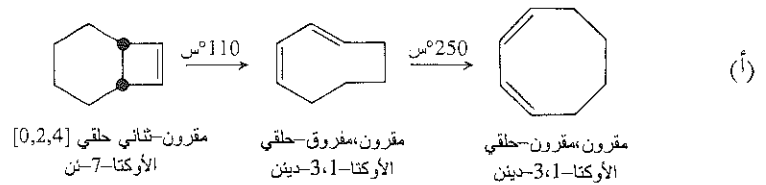
يقوم التروبولون بتفاعل رايمر - تيمان، فيزدوج مع أيونات الديازونيوم، وينتجت بحمض النتريك المخفف. يعطي لوناً أخضراً مع كلوريد الحديد، بينما لا يتفاعل مع 2،4-ثنائي نيتروالفنيل هيدرازين. يتصف التروبولون بأنه حمضي ضعيف $K_a = 10^{-7}$ ، وأساسي ضعيف، ويشكل في الإيتر هيدروكلوريد التروبولون.

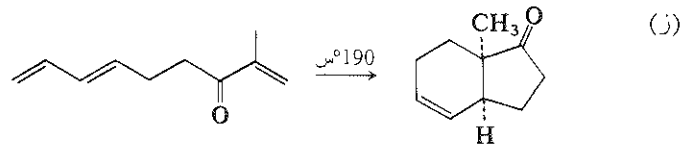
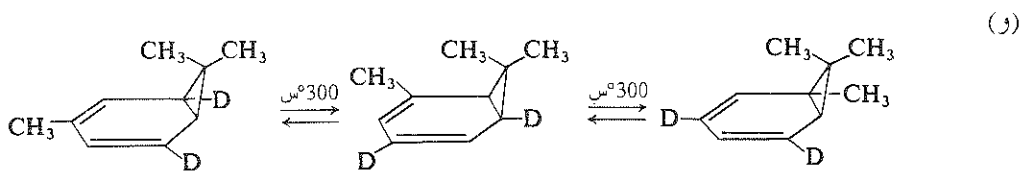
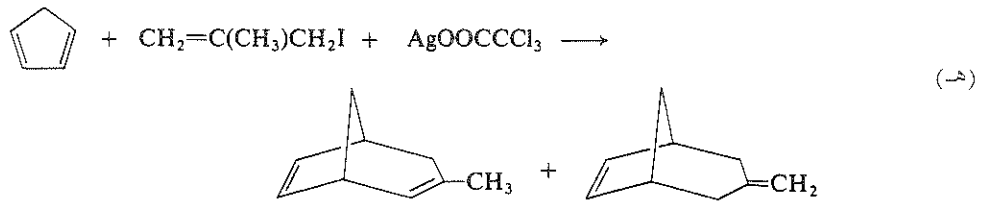
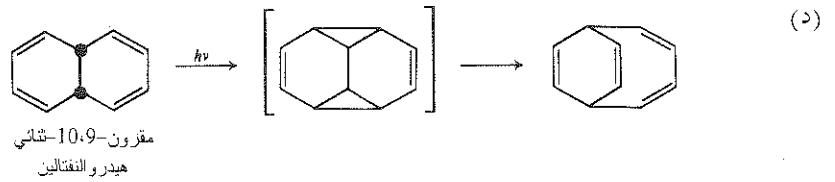
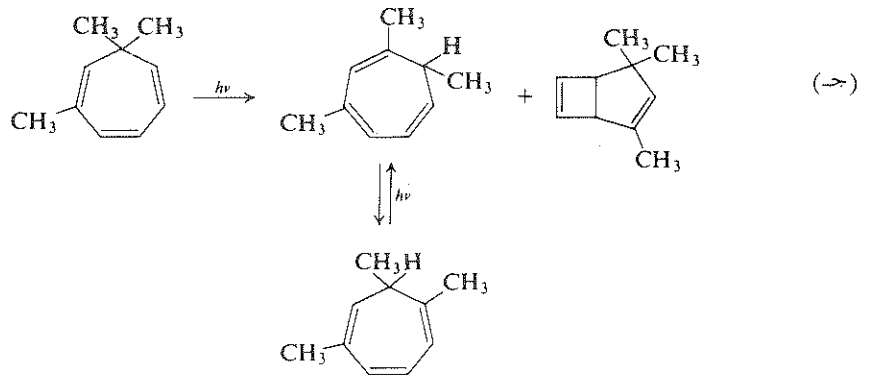
(أ) ما هو صنف المركبات التي يشبهها التروبولون؟ هل تمثله الصيغة I تمثيلاً مناسباً؟ (ب) علل مستعملاً الرابطة التكافؤية والبنى المدارية خواص التروبولون.

(ج) ما هو اتجاه عزم ثنائي قطب التروبولون؟ هل هو يتوافق مع البنية التي اقترحتها؟

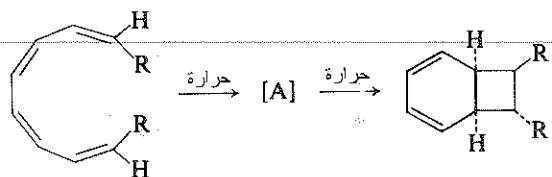
(د) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء عصاية عريضة عند 3150 سم⁻¹ تغييراً تغيراً ضئيلاً عند التخفيف بالتمديد. ماذا ينبك ذلك عن بنية التروبولون؟

2. يعتقد أن كلاً من التحولات الآتية تتضمن تفاعلاً متناغماً. بين ماذا يحدث في كل حالة.

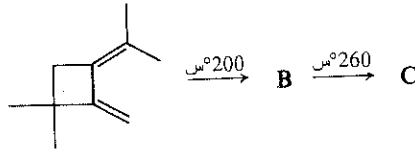




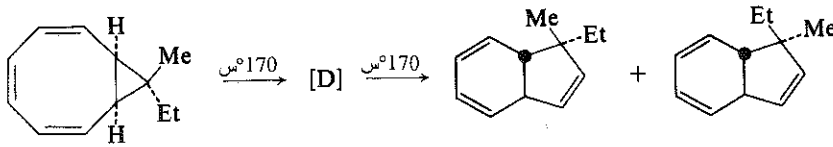
3. يعتقد أن كلاً من التحولات الآتية يجري وفق التسلسل المشار إليه من التفاعلات المتناغمة. بين ماذا تتضمن كل خطوة، واكتب بنى المركبات من A إلى J.
(أ) إغلاق الكتروحلقي، إغلاق الكتروحلقي.



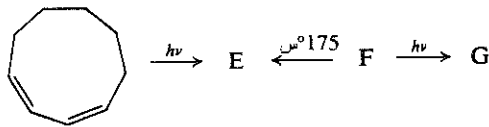
(ب) إنزياح H-[5,1]، فتح الكتروحلقي



(ج) فتح الكتروحلقي، إغلاق الكتروحلقي. المنتجان النهائيان غير قابلين للتحويل فيما بينهما عند 170°C. تأكد من تعديلك لكل منهما.

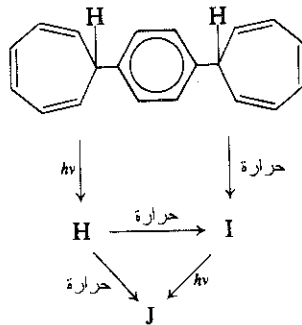


(د) ثلاثة إغلاقات الكتروحلقية.

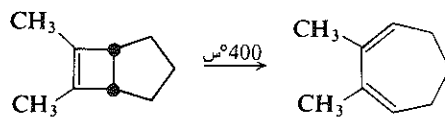
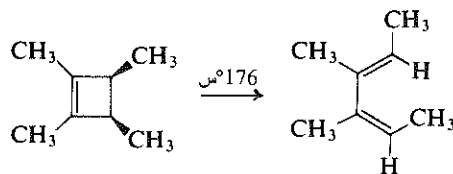


مقرون، مقرون-حلقي
الفونال-1،3-دين

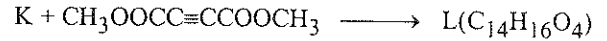
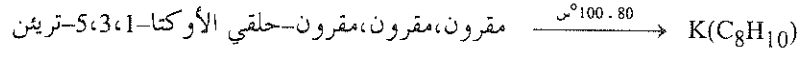
(هـ) سلسلة انزياحات H-مناضدة.



4. علل الاختلاف في الشروط المطلوبة لتحقيق التحولات الآتية:



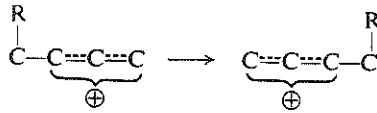
5. اكتب البنى الكيميائية الفراغية لكل من K و L، وبيّن بالضبط العملية التي تحدث في كل تفاعل.



فتالات ثنائي المتيل + حلقي البوتن $\xrightarrow{\text{حرارة}}$ L

6. (أ) إعادة الترتيب المألوفة للكربوكاتيون التي تجري بانزياح ألكيل-1،2 والتي وصفناها (في الفقرة 22.5) هي تفاعل متناغم. من السهل أن نقترح أنها مسموح بها تناظرياً. ناقش التفاعل من وجهة نظر التناظر المداري. ما هي الكيمياء الفراغية التي يمكنك التنبؤ بها في الزمرة المهاجرة؟

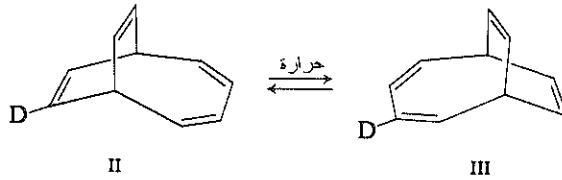
(ب) يوجد دليل على أن الانزياحات (4،1 - ألكيل) من النوع التالي يمكن أن تحدث.



ما هي الكيمياء الفراغية التي يمكنك التنبؤ بها في الزمرة المهاجرة؟

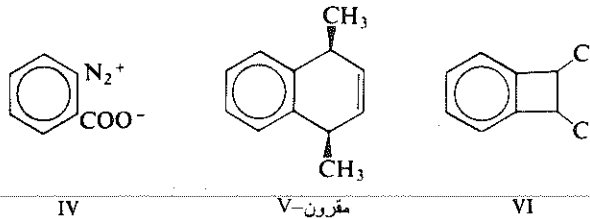
7. ناقش الإضافة المباشرة المتناغمة وغير المحفزة لـ H_2 إلى ألكن من وجهة نظر التناظر المداري.

8. علّل زحف الديتريوم بين II و III على أساس تفاعلات ديلز - ألدن وتفاعلات ديلز - ألدن الرجوعية الداخلية الحزبية. بين كيف يمكن حدوث ذلك.



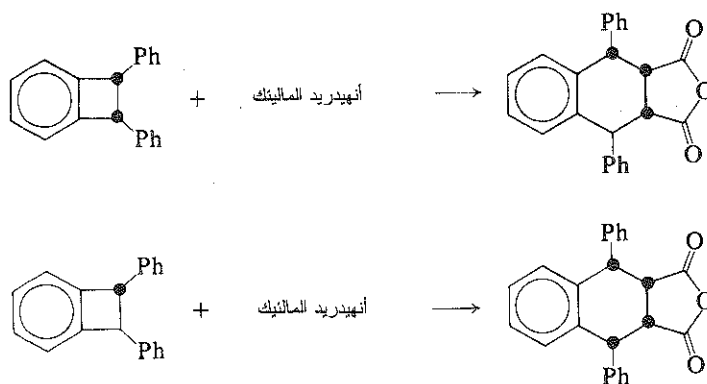
(ابحث عن مركب متوسط متناظر، ما عدا الحالة التي يوجد فيها الديتريوم).

9. اقترح تفسيراً للحقائق التالية. (أ) عندما يعالج ملح الديازونيوم IV بـ مفروق، مفروق-2،4-الهكسادين، ينطلق N_2 و CO_2 ، ويتشكل المركب V النقي كيميائياً فراغياً. (إرشاد: انظر المسألة 13، من مسائل نهاية الفصل 26).



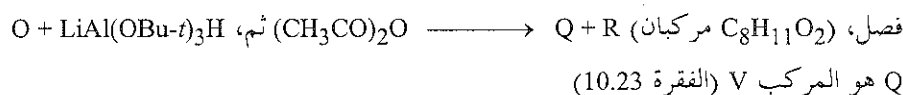
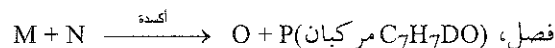
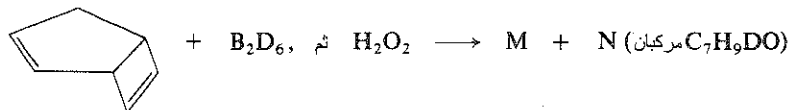
(ب) وعلى العكس يعطي تفكك IV سواء كان في مقرون- أو مفروق-1،2-ثنائي كلورو الإيتسان مزيجاً من مقرون- ومفروق-VI.

10. اقترح مركباً متوسطاً يمكنه تحليل تشكل المنتج في كل من التفاعلات الآتية، وبين الكيمائية الفراغية الصحيحة. (راجع الشكل 24.28).



11. (أ) اصطنع مراكبا 6،9-ثنائي متيل سبيرو [4،4] النونا-1،3-دين اللامتخيلان بتفاعل حلقي البنتادين مع مماكبي 2،5-ثنائي برومو الهكسان اللامتخيلين بوجود أميد الصوديوم. من من لامتخيلي 2،5-ثنائي برومو الهكسان تتوقع أن يعطي كلاً من مماكبي السيران spirane؟
(ب) أمكن تبيان الكيمياء الفراغية لمماكبي السيران بمقارنة أطيفاهما NMR، وبخاصة، القمم العائدة إلى الهيدروجينات الأوليفينية. وضح ذلك.

12. (أ) اصطنع بيرسون المركب الموسوم النوعي فراغياً V (الفقرة 10.28) بالسلسلة التالية من التفاعلات. اكتب بنى المركبات من M إلى R.

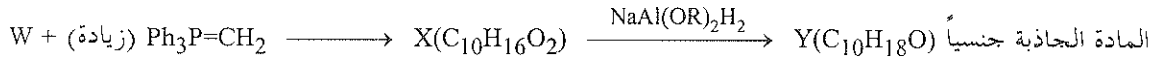
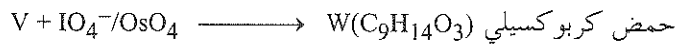
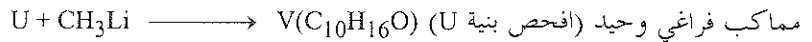
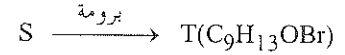
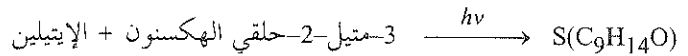


(ب) تعقدت دراسة بيرسون لإعادة ترتيب V إلى VI (الفقرة 10.23) بميل VI المتشكل للتفكك إلى حلقي البنتادين وأستات الفينيل. ما هو نوع التفاعل الذي يؤدي إلى هذا التفكك.

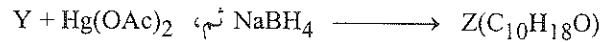
13. (أ) اقترح وودورد وهوفمان أن الإضافة الداخلية في تفاعلات ديلز - ألدري هي تأثير ثانوي للتناظر المداري، وهناك دليل يؤدي هذا الاقتراح. بين مستعملاً تفاعل بلمرة البوتادين (الشكل 19.28) بوصفه مثلاً على كيفية ظهور هذه التأثيرات الثانوية. (ارسم المدارات المتضمنة، وتفحص البنى بدقة).

(ب) على العكس من ذلك هناك تنبؤ بأن الإضافة الحلقية [4+6] تجري وفق الإضافة الخارجية. وقد أكدت التجربة ذلك. بين، مستعملاً تفاعل مقرون-1،3،5-الهكساترين مع 1،3-البوتادين بوصفه مثلاً، بين كيف يمكن اقتراح هذا التنبؤ.

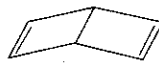
14. اصطنعت المادة الحاذبة جنسياً لذكر دودة القطن بالتسلسل التالي من التفاعلات. اكتب البنى الكيميائية الفراغية للمركبات S إلى Y:



(ب) تأكدت الكيمياء الفراغية للمادة الحاذبة جنسياً بالتفاعل الآتي. اكتب الصيغة الكيميائية للمركب Z، وبين كيف يؤكد هذا التفاعل الكيمياء الفراغية هذه.



15. (أ) على الرغم من أن صيغة البنزين لديوار VII أقل استقراراً من مماكبه البنزين بـ 60 كيلوحريرة، فإن تحوله إلى البنزين يجري ببطء مذهل بطاقة تنشيط E_{act} تبلغ 37 كيلو حريرة تقريباً، ولهذه البنية نصف عمر مقداره يومان عند درجة حرارة الغرفة. يستغرق التحول الكامل إلى البنزين نصف ساعة عند الدرجة 90°س. تعزى طاقة التنشيط المرتفعة لتحول المركب VII إلى البنزين لكون التفاعل ممنوعاً تناظرياً. وضح ذلك.



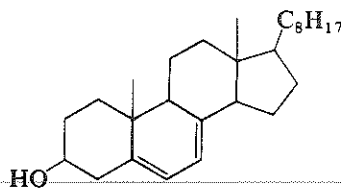
VII



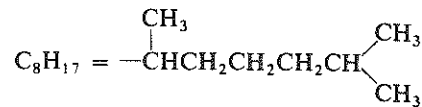
VIII

(ب) كتبنا في المسألة 17 (من مسائل نهاية الفصل 27)، ترسيمة لاصطناع VIII وعلى الرغم من أن هذا المركب أقل استقراراً بكثير من مماكبه العطري التولوين، فإن هذا المركب يعيش طويلاً بصورة ملفتة للنظر. وهنا يمكن النظر إلى هذا التحول أيضاً على أنه ممنوع تناظرياً. وضح ذلك.

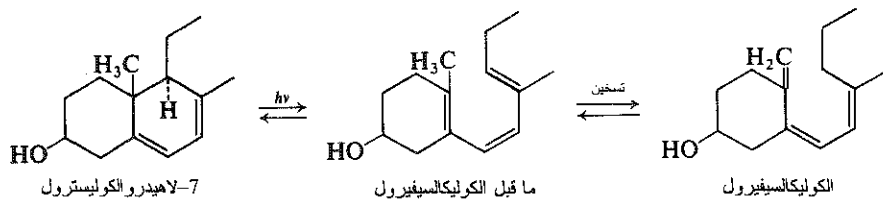
16. (أ) يتحول 7-ديهيدرو الكولستيرول الموجود في جلد الحيوانات المعرضة لضوء الشمس إلى هرمون الكوليالكالسيفيرول cholecalciferol، الذي يدعى بالفيتامين D₃ والذي يقوم بدور حيوي في تطور العظام.



7-لاهدروالكوليستيرول

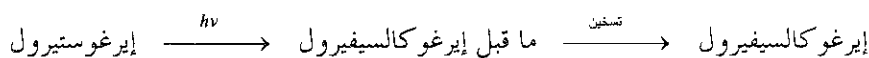


وقد لوحظ مخبرياً التسلسل التالي من التفاعلات:



ما هي العمليات التي تجري في هذين التفاعلين؟ بين ذلك بالتفصيل.

(ب) يستعمل تسلسل مشابه من التفاعلات تماماً لتحويل الستيروئيد النباتي إيرغوستيرول (ergosterol) (الفقرة 11.33) إلى إيرغوكالسيفيرول وهو الفيتامين D₂ الذي يضاف إلى الحليب:

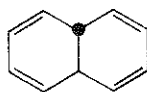


ما هي بنية ما قبل الإيرغوكالسيفيرول وبنية الإيرغوكالسيفيرول؟

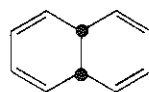
(ج) يتحول ما قبل الإيرغوكالسيفيرول عند تسخينه في الدرجة 190°س إلى IX و X وهما مماكان فراغيان للإيرغوستيرول. ما هو التفاعل الحاصل وما هما بنيتا IX و X؟

(د) هناك مماكان فراغي آخر للإيرغوستيرول هو XI يمكنه أن يتحول بوساطة الأشعة فوق البنفسجية إلى ما قبل الإيرغوكالسيفيرول. ما هو المركب XI؟

17. يتحول مفروق-XII عند تعرضه للتحلل الضوئي في درجة حرارة الغرفة إلى مقرون-XII. عندما أخضع مفروق-XII إلى التحلل الضوئي عند 190°س لم يلاحظ أي أثر لمقرون-XII في المزيج التفاعلي.



مفروق-XII



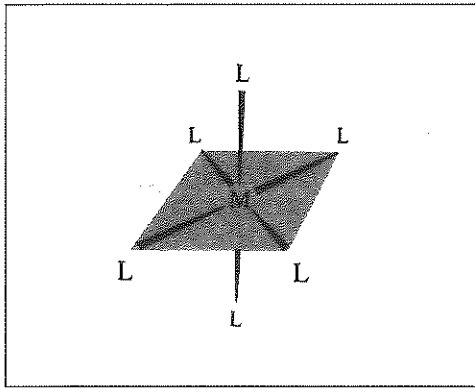
مقرون-XII

عندما أخضع مفروق-XII للتحلل الضوئي عند درجة الحرارة 190°س وترك ليسخن إلى درجة حرارة الغرفة، ثم بُرد ثانية إلى 190°س تشكل مقرون-XII. وبدلاً من ذلك إذا أرجع المزيج الناتج عن التحلل الضوئي المنخفض الحرارة عند الدرجة 190°س تشكل حلقي الديكان، أما إرجاع مزيج التحلل الضوئي عند درجة حرارة الغرفة فيعطي آثاراً من حلقي الديكان فقط.

اقترح ي. ي. فان تاميلين E.E. van Tamelen من جامعة ستانفورد اعتماداً على هذه الحقائق وحقائق أخرى آلية ثنائية الخطوة لتحويل مفروق-XII إلى مقرون-XII تتوافق مع نظرية التناظر المداري.

(أ) اقترح آلية لهذا التحول. بين كيف تعلق هذه الحقائق.

(ب) يعد المركب المتوسط الذي اقترحه فان تاميلين والذي لم يعزل أبداً، ولم تحدد هويته قبلاً على جانب عظيم من الأهمية النظرية. لماذا؟ ما هو الاستنتاج الذي توصلت إليه عن هذا المركب من الحقائق المشار إليها؟



Symphoria

Neighboring Group Effects. Catalysis By Transition Metal Complexes

السيمفوريا

تأثيرات الزمر المجاورة. الحفز بوساطة معقدات المعادن الانتقالية

1.29 السيمفوريا Symphoria

درسنا حتى الآن بعضاً من التأثيرات في التفاعلات، مثل تأثيرات العوامل القطبية، والعوامل الفراغية والمذيب. إلا أنه يوجد ملمح بنوي آخر يجب أخذه في الحسبان، وهو العلاقة الفراغية بين الذرات والجزيئات المتفاعلة. سنجد أن هذه العلاقة قد تكون العامل الأقوى بين جميع العوامل في تعيين السرعة التي يجري بها التفاعل، وتعيين المنتج الذي يعطيه هذا التفاعل.

سندرس في هذا الفصل تفاعلات معينة مختارة من أماكن مختلفة. سندرس مثلاً الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز التي تبدو ظاهرياً عادية، والحفز بوساطة معقدات المعادن الانتقالية وفعل الأنزيمات في الخلايا الحية. وعلى الرغم من أن هذه التفاعلات تبدو مقارنة بما درسناه حتى الآن غير عادية إلى درجة كبيرة، فهي تجري بسرعات عالية غير متوقعة وبكيمياء فراغية غير متوقعة أيضاً.

والآن كيف يمكننا تحليل هذا السلوك غير العادي؟ الملمح المهم في جميع هذه التفاعلات أصبح كما يلي : تقترب المواد المتفاعلة من بعضها وتأخذ مواضعها الصحيحة قبل بدء التفاعل، تمهيداً لحدوثه. ويحدث اقتراب المواد المتفاعلة هذا بطرائق مختلفة. يمكن أن ترتبط الركيزة والمتفاعل إلى جزيء الأتزيم بارتباط ثانوي. ويمكنهما الارتباط أيضاً في الكرة التساندية للمعدن الانتقالي. يمكن أن تكون الركيزة والمتفاعل زميرتين وظيفتين في جزيء وحيد، وفي هذه الحالة يقتربان من بعضهما في علاقة فراغية خاصة بدوران بسيط حول رابطة كربون - كربون.

وعندما يقترب كل من الركيزة والكاشف من بعضهما فإنهما يصبحان (ولو مؤقتاً) قسمين من الجزيء نفسه. ويكون لهما عندما يتفاعلان فائدة عظيمة تفوق على المواد المتفاعلة العادية المستقلة. وليس من الضروري الانتظار

حتى تتقاطع مساراتهما كما أنه ليس من الضروري أن يتخليا عن حرية الحركة الهامة (الانتروبي الانتقالية) عندما يصبحان محتجزين في الحالة الانتقالية. هذا ولا يوجد بين المواد المتفاعلة أي ارتباط متين لحريقات المذيب يعيق تجريدها عندما يحدث التفاعل وينتج عن ذلك تفاعل ذو سرعة معززة بشكل هائل، تفاعل ذو فراغية كيميائية خاصة. يدعى العامل الذي يجعل كل ذلك ممكناً بالسيمفوريا *symphoria* وهي تعني تقريب المواد المتفاعلة من بعضها في علاقة فراغية خاصة.

أخذت كلمة سيمفوريا من الكلمة اليونانية *sympherein* التقريب المفيد من بعض (*sym, together*) + (*pher/phor, to bring*) .

سندرس في الفقرات التالية بشكل أعمق عدداً من التفاعلات التي تعمل فيها السيمفوريا. سنجد في كل حالة ان التفاعل يحدث لأن الذرات المتفاعلة تكون قريبة من بعضها، وتكون تماماً في مواقعها الصحيحة، فمن الواضح ان السيمفوريا كيمياء ثلاثية الأبعاد، ولكنها من النوع الذي يتجاوز كثيراً ما يعتقد أنه كيمياء فراغية. لنبدأ بتفحص مجموعة من التفاعلات التي نستطيع أن نرى ونقيس فيها بسرعة التأثيرات السيمفورية، أي التفاعلات التي يمكن أن نرى فيها دليلاً على أن شيئاً مثل السيمفوريا موجود فعلاً. نبدأ أولاً بدراسة مثال على تفاعل مألوف وهو الاستبدال المحفز بحمض في كحول ماء، وهو مثال خاص جداً غير مسار الكيمياء العضوية.

2.29 تأثيرات الزمرة المجاورة: اكتشافها. الكيمياء الفراغية

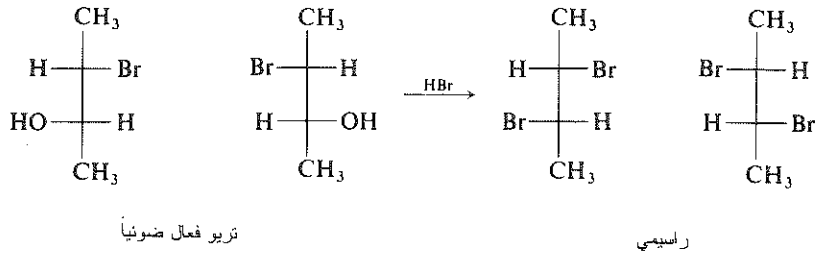
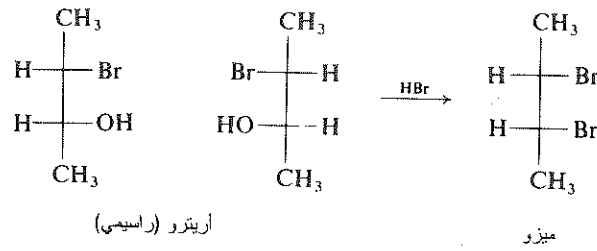
Neighboring Group Effects: the discovery . Stereochemistry

عندما يعالج بروموهيدرين-3-برومو-2-البوتانول بحمض هيدروالبروميك المركز يتحول إلى 3،2-ثنائي برومو البوتان. لا يوجد شيء في هذا التفاعل غير عادي، فهو ببساطة هجوم نوكلوفيلي وفق (S_N1 أو S_N2) بأيون البروميد على الكحول المبرتن (الفقرة 13.6).

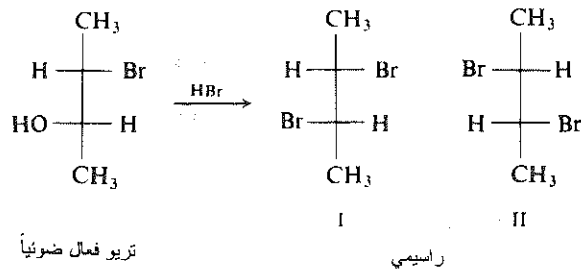
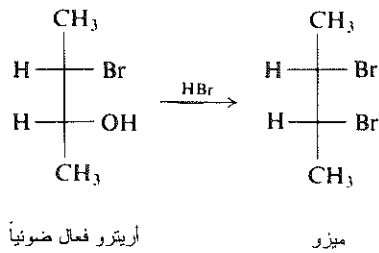


في عام 1939 وصف ساوول وينستن Saul Winstein وهورد ج. لوكاس Howard J. Lucas (من معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا) الكيمياء الفراغية لهذا التفاعل، وفتح عملهم هذا الباب أمام تصور جديد في الكيمياء العضوية وهو تأثير الزمرة المجاورة.

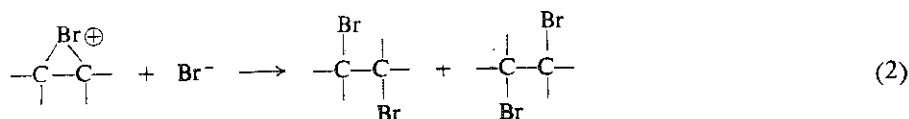
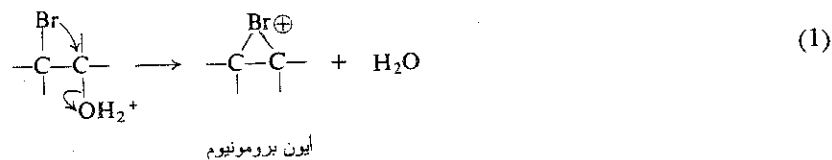
وجد وينستن ولوكاس أولاً ان إريترو برومو هيدرين الراسيمي يعطي ميزو ثنائي البروميد الراسيمي فقط. بينما يعطي تريو برومو هيدرين الراسيمي ثنائي البروميد الراسيمي فقط. ومن الواضح أن التفاعل يجري مع احتفاظ كامل بالتشكيل، وهذا غير عادي بالنسبة للاستبدال النوكليوفيلي. ولكن لا يزال هناك شيء أكثر من غير عادي سيمر معنا.



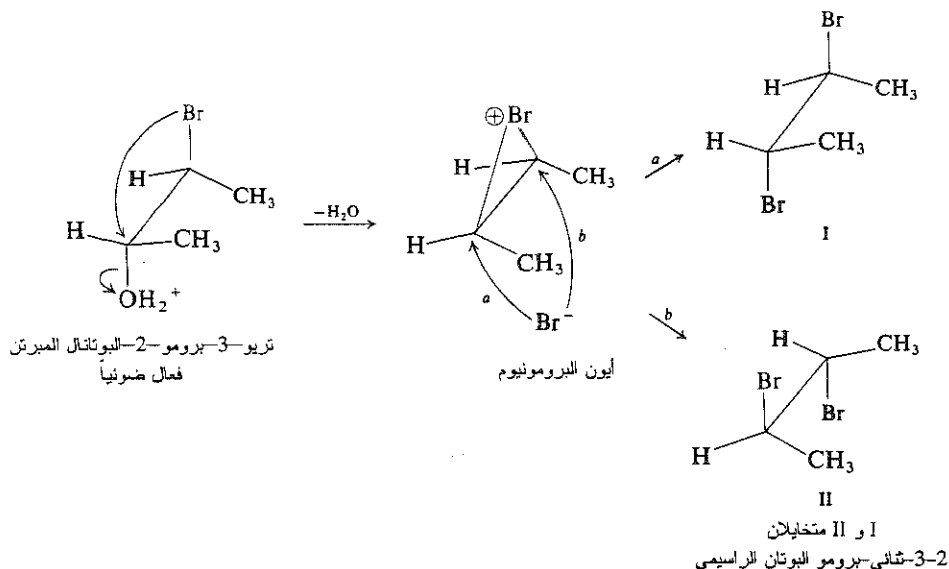
أجرى العالمان التفاعل نفسه مرة أخرى، ولكن استعمالاً هذه المرة مواد أولية فعالة ضوئياً، وقد حصلنا من إريترو برومو هيدرين الفعال ضوئياً، بالطبع، على منتج غير فعال ضوئياً وهو ميزو ثنائي البروميد. بينما أعطى تريو برومو هيدرين الفعال ضوئياً منتجاً غير فعال ضوئياً وهو ثنائي البروميد الراسيمي.



وجد في أحد المنتجات وهو (I) الناتج من تريو برومو هيدرين القدرة على الاحتفاظ بالتشكيل. بينما في المنتج الآخر (II) انقلاب في التشكيل، ليس عند الكربون الحامل لزمرة الهيدروكسيل فحسب، بل أيضاً عند الكربون الحامل للبروم، وهو كربون يبدو ظاهرياً أنه لم يشارك في التفاعل، فكيف يمكن للمرء أن يعلل أن نصف الجزئيات تماماً تتفاعل مع احتفاظ كامل بالتشكيل، بينما يتفاعل النصف الآخر مع انقلاب مزدوج وغريب في التشكيل؟
قدم وينستن و لو كاس التفسير الآتي. يفقد برومو هيدرين المبرتن في الخطوة (1) الماء معطياً أيون برومونيوم جسري وليس كربوكاتيون مفتوح. يهاجم أيون البروميد في الخطوة (2) أيون البرومونيوم هذا معطياً ثنائي البروميد.



يستطيع أيون البروميدي أن يهاجم أيون البرومونيوم عند أي من ذرتي الكربون فيه، فيعطي هجومه على إحدى ذرتين منتجاً مع احتفاظ بالتشكيل عند المركزين الكيراليين كليهما. أما هجومه على الذرة الأخرى فيعطي منتجاً مع انقلاب في التشكيل عند المركزين الكيراليين كليهما.



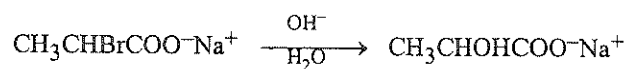
وكان روبرتس Roberts و كامبل Kimball قد اقترحا البنية نفسها لأيون البرومونيوم قبل ذلك بستين بوصفه مركباً متوسطاً عند دراستهما لاضافة البروم إلى الألكينات (الفقرة 3.10). وقد تشكل أيون البرومونيوم هذا هنا بطريقة مختلفة، إلا أن تفاعله هو نفسه، وكذلك المنتج النهائي.

يتألف التفاعل من استبدالين نوكلوفيليين متتاليين. يكون النوكلوفيل في الاستبدال الأول البروم المجاور، أما في الاستبدال الثاني فيكون النوكلوفيل أيون بروميد من خارج الجزيء. وقد صُوِّر الاستبدالان بوصفهما مشابهان للاستبدال S_N2 أي انهما عمليتان أحاديتا الخطوة يحدث فيهما ارتباط النوكلوفيل وفقدان الزمرة المغادرة في الحالة الانتقالية نفسها، يتوافق هذا مع الانتقائية الفراغية الكاملة، حيث يتوقع أن يتشكل من الكربوكاتيون المفتوح في أيّ من (1) و (2) مزيج من اللامتخايلات.

(سنرى أن البروم المجاور يستطيع أن يؤثر أكثر من الكيمياء الفراغية في مثل هذا التفاعل).

مسألة 1.29 بين مستعيناً برسم بنى تشبه البنى المرسومة أعلاه المسار الكيميائي الفراغي لتفاعل إريترو-3-برومو-2-بوتانول الفعّال ضوئياً مع بروميد الهيدروجين.

مسألة 2.29 كان الباب الذي فتحه وينستن ولوكاس في الواقع مفتوحاً قليلاً قبلاً. ففي عام 1937 قدم ي. د. هيوذ وأنيغولد ومساعداهما تقريراً مفاده أنه خلافاً للحمض المعتدل أو إستره تخضع α -برومو بروبيونات الصوديوم إلى الحلمهة مع الاحتفاظ بالتشكيل :



α -برومو بروبيونات الصوديوم

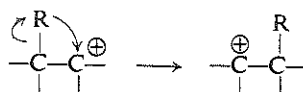
لاكتات الصوديوم

أعط تفسيراً محتملاً لهذه المكتشفات.

3.29 تأثيرات الزمرة المجاورة : الهجوم النوكليوفيلي الجزيئي الداخلي

Neighboring group effects: intramolecular nucleophilic attack

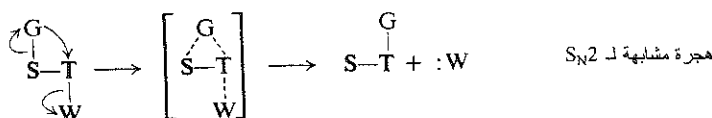
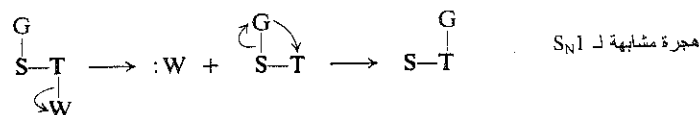
لنر ماذا تتضمنه تأثيرات الزمرة المجاورة. أصبحت العملية الأساسية قريبة الصلة إلى العملية التي أمضينا بعض الوقت سابقاً في دراستها وهي إعادة ترتيب الكربوكاتيونات. ولذلك سنبدأ بإلقاء نظرة على إعادة الترتيب. نعرف أنه يمكن للكربوكاتيونات أن تترتب عبر هجرة زمرة عضوية أو ذرة هيدروجين مع زوجيها الإلكترونيين إلى كربون معوز إلكترونياً.



في الحقيقة، عندما افترضت الكربوكاتيونات أول مرة بوصفها مركبات متوسطة (الفقرة 16.5)، كان ذلك لتعليل إعادة ترتيب من نوع خاص. ولا تزال مثل إعادة الترتيب هذه توفر لنا الدليل الوحيد الأفضل بأننا نتعامل مع تفاعل كربوكاتيوني.

القوة الدافعة وراء جميع التفاعلات الكربوكاتيونية هي الحاجة إلى توفير الكاتيونات للكربون المعوز إلكترونياً. عندما يتولد كربون معوز إلكترونياً، يمكن أن تقوم الزمرة المجاورة بالمساعدة على تخفيف هذا العوز. يمكن لهذه الزمرة ان تبقى، بالطبع، في مكانها ثم تحرر الإلكترونات عبر الفراغ أو عبر الهيكل الجزيئي تحريضاً أو طنينياً. أو أنه يمكنها حمل الإلكترونات إلى حيث الحاجة إليها وهو ما نهتم بدراسته في هذا الفصل.

لننظر إلى عملية الهجرة من وجهة النظر نفسها، مثلما فعلنا في الفقرة 17.22 بخصوص إعادة ترتيب هوفمان. يتولد الكربون المعوز إلكترونياً غالباً برحيل الزمرة المغادرة آخذة معها الإلكترونات الرابطة. يكون النوكليوفيل بالطبع الزمرة المهاجرة، وهكذا ترقى إعادة الترتيب من هذا النوع إلى الاستبدال النوكليوفيلي الجزيئي الداخلي. والآن يمكن لإعادة الترتيب أن تكون مثل الأمثلة الأخرى في الاستبدال النوكليوفيلي على نوعين $\text{S}_{\text{N}}1$ و $\text{S}_{\text{N}}2$. يمكن أن تكون إعادة الترتيب من النوع الشبيه بـ $\text{S}_{\text{N}}1$ الذي يتضمن انتظار الزمرة المجاورة لرحيل الزمرة المغادرة قبل أن تتحرك. أو يمكن أن تكون من النوع الشبيه بـ $\text{S}_{\text{N}}2$ الذي يتضمن مساعدة الزمرة المجاورة في إخراج الزمرة المغادرة في تفاعل أحادي الخطوة؛



G = الزمرة المهاجرة

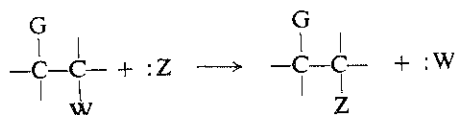
S = بداية الهجرة

T = نهاية الهجرة

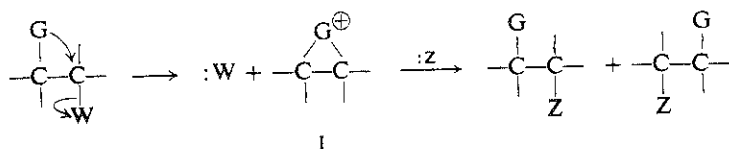
تدعى هذه المساعدة بمساعدة الجوار anchimeric assistance.

تقوم الزمرة المجاورة في إعادة الترتيب بحمل الإلكترونات إلى كربون معوز إلكترونياً حيث تستقر عنده. وقد يحدث أحياناً أن تقوم زمرة بحلب الإلكترونات وبعدها تعود إلى حيث أتت. وهذا يسبب ما يدعى بتأثيرات الزمرة المجاورة neighboring group effects: أي التأثيرات الجزئية الداخلية التي تؤثر في التفاعل عبر تحرك يقع ضمن البعد الرابط.

تتضمن تأثيرات الزمرة المجاورة العملية الأساسية نفسها بوصفه إعادة ترتيب. يوجد في كثير من الحالات إعادة ترتيب ولكنها محتفية، وإن ما نراه ظاهرياً يمكن أن يكون ما يلي:



ولكن يمكن أن يكون ما يحدث فعلاً هو ما يلي:

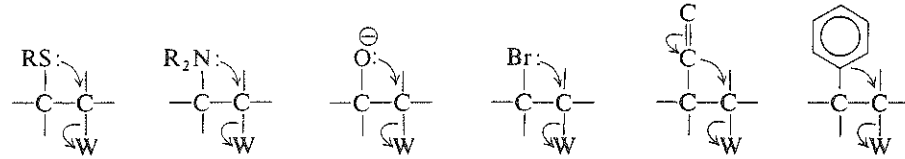


تهاجم الزمرة المجاورة، التي تقوم بدور نوكلوفيل داخلي الكربون الموجود عند مركز التفاعل؛ تخرج الزمرة المغادرة ويتشكل مركب متوسط جسري (I) يكون كاتيوناً، يتعرض لهجوم نوكلوفيل خارجي معطياً المنتج. تتعين الكيمياء الفراغية الكلية بالطريقة التي يتشكل بها الأيون الجسري وبالطريقة التي يتفاعل بها، وهي تختلف نموذجياً عن الكيمياء الفراغية التي لوحظت في حالة الهجوم البسيط الذي يقوم به نوكلوفيل خارجي.

رأينا في إعادة ترتيب 3-برومو-2-البوتانول مثلاً نموذجياً على هذه الكيمياء الفراغية غير المألوفة. وجد أن العملية الأساسية هي نفسها كما في إعادة الترتيب وهي الهجوم النوكلوفيلي الجزئي الداخلي (2،1). وفي الحقيقة فقد حدثت هنا إعادة ترتيب حيث لوحظ في نصف الجزيئات المتشكلة هجرة البروم من إحدى ذرات الكربون إلى ذرة الكربون المجاورة.

غير أنه لوحظ شيء ما فضلاً عن الكيمياء الفراغية. فإذا ساعدت الزمرة المجاورة في إخراج الزمرة المغادرة أي قدمت لها مساعدة الجوار، فإنه يمكن تسريع التفاعل تسريعاً هائلاً أحياناً. وهكذا يمكن الكشف عن مشاركة الزمرة

المجاورة بنوع خاص من الكيمياء الفراغية أو بالسرعة غير العادية للتفاعل وأحياناً بكليهما معاً. إذا كان على الزمرة المجاورة أن تشكل كاتيوناً جسرياً، فإن عليها أن تملك الكترولونات لتشكيل رابطة إضافية. وقد تكون هذه أزواج الكترولونات غير المشترك بها في ذرات مثل الكبريت أو الآزوت أو الأكسجين أو البروم. أو الالكترولونات π في الرابطة المزدوجة أو في الحلقة، أو حتى الالكترولونات σ في بعض الحالات.



تنافس الزمرة المجاورة عند هجومها النوكليوفيلي مع جزيئات خارجية تكون غالباً نوكليوفيلات أقوى كثيراً منها وحتى الآن يبين الدليل بوضوح أن الزمرة المجاورة تتمتع بفضل قوتها النوكليوفيلية بمزية عظيمة جداً على النوكليوفيلات الخارجية. لماذا؟ الجواب بسيط تماماً. وهو لأنها موجودة هناك.

توجد الزمرة المجاورة هناك، أي في الجزيء نفسه، وتكون موجودة في موضع خاص استعداداً للهجوم. إلى جانب هذه المزية للزمرة المجاورة توجد المزايا التي تحدثنا عنها سابقاً مثل التركيز الفعال وأنتروبية التنشيط المفضلة ونقص التداخل الناتج عن جزيئات المذيب. تحدث إعادة التنظيم الالكتروني أي التغيرات في التراكب والمرافقة للتفاعل دون شك بسهولة أكبر في الحمل الحلقية. من الواضح أن تأثير الزمرة المجاورة هو تأثير سمفوري، ومن النوع الأكثر بساطة. ووفقاً لهذا التأثير فقد أصبحت الركيزة والكاشف جزءاً من الجزيء نفسه، وكل ما هو مطلوب لتقريبهما من بعضهما في علاقة فراغية صحيحة هو دورانهما حول رابطة كربون - كربون.

مسألة 3.29 ارسم بنية المركب المتوسط الجسري (I السابق) المتوضع من كل من الزمر الآتية فيما لو قامت بدور زمرة مجاورة. إلى أي صنف من المركبات ينتمي كل مركب متوسط؟

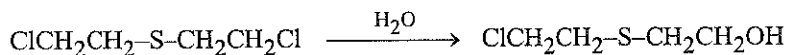
- | | |
|----------------------|------------------|
| (و) $-C_6H_5$ | (أ) $-N(CH_3)_2$ |
| (ز) $-C_6H_4OCH_3-p$ | (ب) $-SCH_3$ |
| (ح) $-C_6H_4O^-p$ | (ج) $-OH$ |
| (ط) $-CH=CH R$ | (د) $-O^-$ |
| | (هـ) $-Br$ |

لننتفت الآن إلى الاستبدال النوكليوفيلي ولننظر إلى الدليل على أن مساعدة الجوار موجودة فعلاً. ولتحقيق ذلك علينا أن نتحول ليس إلى الكحولات بل إلى ركائز أخرى.

4.29 تأثيرات الزمرة المجاورة: سرعة التفاعل. مساعدة الجوار

Neighboring group effects: rate of reaction. Anchimeric assistance

يقوم غاز الخردل (2,2'-ثنائي كلوروثنائي إيثيل السلفيد) بتفاعل الحلمهة شأنه شأن هاليدات الألكيل الأخرى. غير أن هذه الحلمهة غير عادية من عدة نواحي: (أ) الحركية في المرتبة الأولى، بسرعة مستقلة عن الأساس المضاف؛ (ب) على الرغم من أن الركيزة أولية فإن حلمتها أسرع كثيراً جداً من حلمهة كلوريدات الألكيل الأولية العادية.

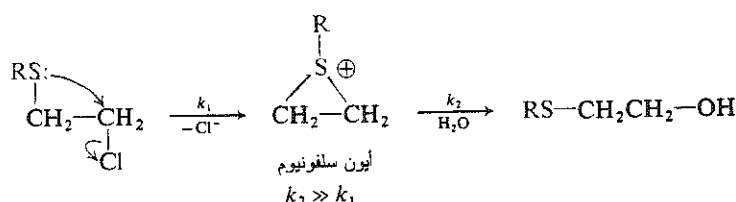


2،2-ثنائي كلورو ثنائي إيثيل السلفيد

2-هيدروكسي-2-كلورو ثنائي إيثيل السلفيد

صادفنا مثل هذا النوع من الحركة قبلاً في تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}1$ وعرفنا أنه في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل تتفاعل الركيزة تفاعلاً أحادي الجزيء مشكلة مركباً متوسطاً، يتفاعل بدوره بسرعة مع المذيب أو نوكليو فيل آخر. ولكن ما هو هذا المركب المتوسط؟ بالكاد يمكن أن يكون كربوكاتيون. يكون الكاتيون الأولي غير مستقر إلى درجة كبيرة ويصعب تشكيله، ولذلك تتفاعل كلوريدات الألكيل الأولية عادة بالآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ بدلاً من $\text{S}_{\text{N}}1$ ، أضف إلى ذلك أن ذرة الكبريت الساحبة للإلكترونات تعمل على عدم استقرار الكربوكاتيون.

وفيما يلي مثال آخر على تأثير الزمرة المجاورة الذي يتجلى ليس في الكيمياء الفراغية بل في سرعة التفاعل، يساعد الكبريت في إخراج أيون الكلوريد مشكلاً أثناء سير التفاعل أيون سلفونيم حلقى. وحالما يتشكل هذا المركب المتوسط فإنه يتفاعل مع الماء معطياً المنتج.

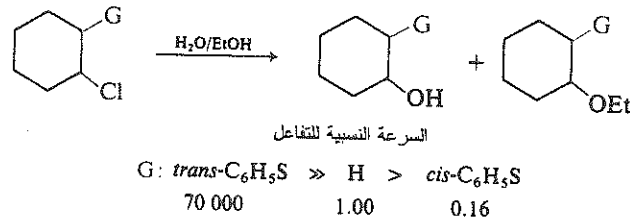


وهكذا لا يتشكل عبر التفاعل كربوكاتيون ذي كربون معوز إلكترونياً وعلى درجة عالية من عدم الاستقرار، بل يتشكل بدلاً منه كاتيون يحتوي كل ذرة منه ثمانية الكترونية.

معروف عن أيونات السلفونيم المفتوحة السلسلة R_3S^+ أنها جزيئات مستقرة. أما أيونات السلفونيم الحلقية هنا فهي أقل استقراراً، وفعالة جداً بسبب الاجهاد الزاوي، مع ذلك فإنها تظل أكثر استقراراً وأسهل تشكلاً من الكربوكاتيونات.

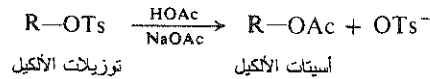
الخطوة الأولى المعينة لسرعة التفاعل هي أحادية الجزيء ولكنها مشابهة للآلية $\text{S}_{\text{N}}2$ ، ويكون النوكليو فيل ضرورياً للمساعدة على إخراج الزمرة المغادرة كما هو الحال مع الهاليدات الأولية الأخرى. هنا يكون النوكليو فيل جزء من الجزيء نفسه. يملك الكبريت إلكترونات غير مشترك بها ويسعى للمشاركة بهذه الإلكترونات، ولذلك فهو عالي النوكليو فيلية، والشيء الأكثر أهمية هنا هو توضع الشكل الصحيح تمهيداً للهجوم، وتكون النتيجة زيادة هائلة في سرعة التفاعل.

ويوجد برهان إضافي يدعم الافتراض بأن تأثير الكبريت المجاور يعود إلى (مساعدة الحوار). يخضع كلوريد حلقى الهكسيل للحلمهة بمزيج (إيثانول - ماء) معطياً مزيجاً من الكحول و الإيتر. وكما أن تفاعلات ركائز الألكيل الثانوية تجري عادة وفق $\text{S}_{\text{N}}1$ ، فإن التفاعل هنا يجري وفق $\text{S}_{\text{N}}1$ بمساعدة نوكليو فيلية من المذيب (انظر الفقرة 9.7). فيمكن لزمرة $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S}$ على الكربون المجاور أن تسرع التفاعل بقوة فقط عندما تكون موجودة في الموقع المفروق بالنسبة للكلور. أما الكلوريد الذي يكون الاستبدال فيه مقرونناً فيتفاعل بسرعة أبطأ كثيراً من تفاعل المركب غير المستبدل.

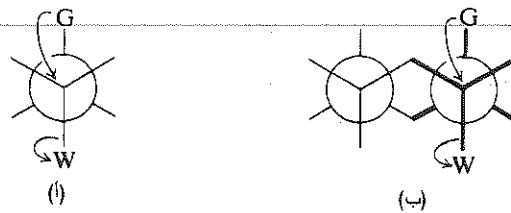
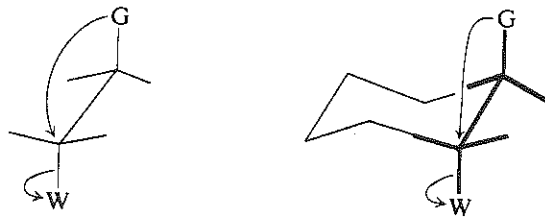


من الواضح أن زمرة السلفيد المفروقة تقدم (مساعدة جوار) قوية. لماذا لا تستطيع زمرة السلفيد المقرونة فعل ذلك؟ وجد الجواب في فحص النماذج الحزبية. تهاجم الزمرة المجاورة الكربون من الجانب المقابل للزمرة المغادرة، شأنها في ذلك شأن النوكليوفيلات الأخرى. يستطيع الدوران حول الرابطة كربون-كربون في مركب مفتوح مثل غاز الخردل، أو أي من لامتخاليبي 3-برومو-3-بوتانول، يستطيع أن يجلب الزمرة المجاورة إلى موقع معين تمهيداً للهجوم من الجانب الخلفي أي الجانب المضاد للزمرة المغادرة (الشكل 1.29أ). تكون المبادلات 1-2، في مشتقات حلقي الهكسان في الوضع المضاد بالنسبة لبعضها فقط عندما يشغل كلاهما مواضع محورية، ويتحقق هذا فقط في حالة المتبادلات المفروقة (الشكل 1.29ب). ومن هنا نجد أن الكلوريد المفروق فقط هو الذي يبين تأثير الزمرة المجاورة، أي (مساعدة الجوار) من الكبريت. ويتفاعل المماكب المقرون، بدون (مساعدة الجوار)، عبر التأثير التحريضي الساحب للالكترونات للكبريت، الذي يعمل على إبطاء تشكل الكربوكاتيون وكذلك سرعة التفاعل.

لننظر الآن في مثال آخر عن الحلحلة، وهو مثال عن منظومة مدروسة دراسة مستفيضة، يكون المذيب فيها حمض الأسيتيك (الذي يمثل غالباً بالصيغة HOAc)، أما الركازة فهي إحدى الركائز المألوفة لدينا قبلاً وهي إستر ألكيلي لحمض السلفونيك مثل التوزيلات ROTs، أو البروزيلات ROBs، إلخ. يؤدي فقدان أيون السلفونات الضعيف الأساسية بمساعدة نوكلوفيلية أكثر أو أقل من المذيب، إلى توليد كاتيون، يكون جزءاً من شفع أيوني يتحد مع المذيب معطياً المنتج.

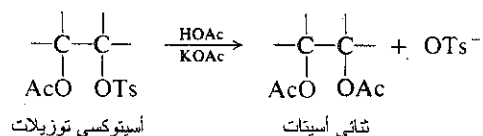


ويكون المنتج إستر ألكيلي لحمض الأسيتيك وهو أسيتات الألكيل. تدعى مثل هذه الحلحلة بالتحلل الأسيتيلي acetolysis، أي التشطر بحمض الأسيتيك.

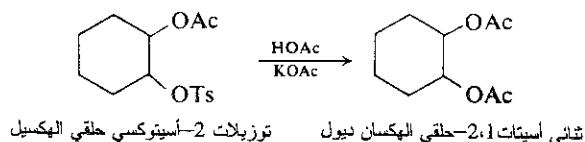


الشكل 1.29 : مساعدة الجوار.
 (أ) علاقة مضادة تعاكس بين الزمرة المجاورة والزمرة المغادرة مطلوبة لتحقيق الهجوم من الخلف. (ب) يمكن للمبادلات المفروقة-1،2 في مشتقات حلقي الهكسان أن تبدي علاقة تضادة.

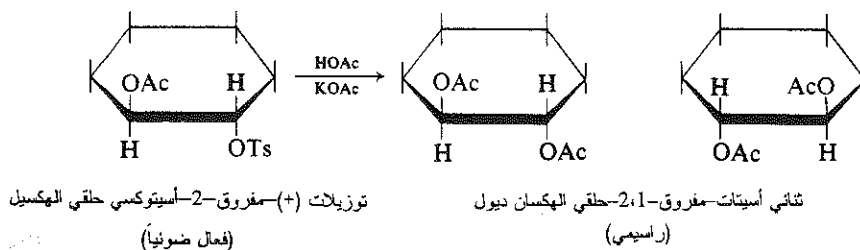
ندرس الآن حالة خاصة لركيزة ليست توزيعات فحسب، بل هي أيضاً أسيتات، تكون التوزيعات في التفاعل هي الزمرة المغادرة، أما زمرة الأسيتات القوية الأساسية فهي زمرة مغادرة فقيرة وتبقى في الجزيء دون أن تعمل شيئاً على ما يبدو. يكون منتج الحلمهة ثنائي أسيتات.



عندما تسخن توزيعات 2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل في حمض الأسيتيك تنتج ثنائي أسيتات المركب 1،2-حلقي الهكسان ديول غير المتوقعة. تكون المادة المتفاعلة على هيئة لامتخايلات، ويتوقف التفاعل الذي يحدث وسرعته على أي متخايل تبدأ به.

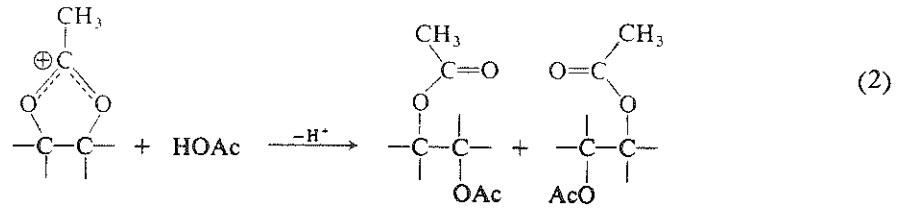
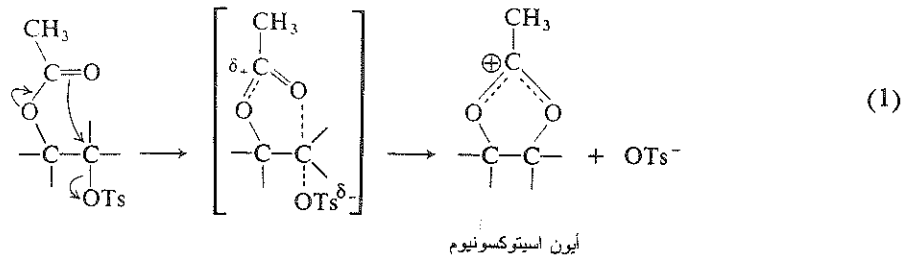


تعطي التوزيعات المقرونة بصورة رئيسة ثنائي أسيتات المفروقة. يجري التفاعل وفق مسار الاستبدال النوكليوفيلي ويكون انقلاب التشكيل مسيطراً في هذا التفاعل. غير أن التوزيعات المفروقة تعطي أيضاً ثنائي أسيتات المفروقة. من الواضح أن التفاعل يجري في حالة المماكب المفروقة مع احتفاظ بالتشكيل، وهذا غير عادي بالنسبة للاستبدال النوكليوفيلي، ويعاكس ما لوحظ بالنسبة للمماكب المقرون. وفيما يلي بنيتان توضحان ماذا يحدث هنا: (أ) تعطي التوزيعات الفعالة ضوئياً ثنائي أسيتات مفروقة غير فعالة ضوئياً (الشكل 2.29)، (ب) تتفاعل التوزيعات المفروقة بسرعة أكبر بـ 800 من سرعة المماكب المقرون. نرى هنا نوعاً خاصاً من الكيمياء الفراغية وسرعة تفاعل غير عادية. وتعلق هاتان البنيتان بتأثير الزمرة المحاورة.



الشكل 2.29 : تحول توزيعات مفروق-2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل إلى ثنائي أسيتات راسيمية.

تحتوي الزمرة المحاورة أسيتوكسي على أكسجين بالكروونات غير مشترك بها. تساعد زمرة الأسيتوكسي عبر الهجوم النوكليوفيلي من الخلف على إخراج أيون التوزيعات (الخطوة 1)، وتقلب أثناء فعلها هذا التشكيل عند الكربون الذي يخضع للهجوم، حيث يتشكل أيون الأسيتوكسينيوم. يتعرض هذا المركب المتوسط لهجوم نوكليوفيلي بالمذيب عند أي من ذرتي الكربون مع انقلاب في التشكيل معطياً المنتج (الخطوة 2). وتكون النتيجة احتفاظ بالتشكيل عند ذرتي الكربون في نصف عدد الجزئيات، وانقلاب في التشكيل عند ذرتي الكربون في النصف الآخر منه.



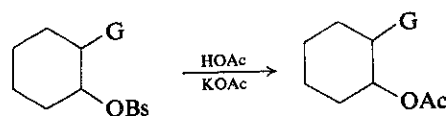
لا تستطيع التوزيلات المقرونة أن تتخذ لنفسها التهايو الثاني المحوري الضروري لهجوم زمرة الأسيتوكسي من الخلف. الكيمياء الفراغية هنا عادية، ويحدث التفاعل بسرعة أكثر ببطناً من سرعة تفاعل التوزيلات المفروقة. تبين توزيلات 2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل عند مقارنتها مع توزيلات حلقي الهكسيل غير المستبدل التفاعليات النسبية الآتية تجاه التحلل الأسيتيلي.

توزيلات-مقرون-2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل	> توزيلات مفروق-2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل	> توزيلات حلقي الهكسيل
0.00045	0.30	1.00

وجد أن تفاعل التوزيلات المقرونة أبطأ كثيراً من تفاعل توزيلات حلقي الهكسيل، ويمكننا أن نفهم هذا حالاً، إذ أن السحب الالكتروني القوي لزمرة الأسيتوكسي يؤدي إلى إبطاء تشكل الكربوكاتيون في العملية $\text{S}_{\text{N}}1$. أما تفاعل التوزيلات المفروقة فعلى الرغم من كونه أسرع كثيراً من تفاعل متخايلتها المقرونة، فهو يظل أبطأ نوعاً ما من تفاعل توزيلات حلقي الهكسيل. ولكن هل يجب على التفاعل الذي يحظى (بمساعدة الحوار) أن يكون أسرع كثيراً من تفاعل التوزيلات غير المستبدلة التي لا تحظى بمثل هذه المساعدة؟ الجواب هو أن ذلك ليس ضرورياً. يجب ألا ننسى التأثير القطبي لمبادل الأسيتوكسي. وعلى الرغم من الآلية الشبيهة بـ $\text{S}_{\text{N}}2$ ، فإن الهجوم يتسم بصفة الآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ بشكل محسوس (الفقرة 24.13)؛ ويميل عدم التنشيط بفعل السحب الإلكتروني إلى تعويض التنشيط بمساعدة الحوار. تشبه التوزيلات المفروقة الكترونياً التوزيلات المقرونة، وهذا مقياس جيد يمكن بوساطته قياس مساعدة الحوار. (ستناقش هذه النقطة في الفقرة التالية).

كنا قد ذكرنا في الفقرة 24.13 أن التوجيه في فتح الحلقة المحجدة مثل أيونات الهالونيوم والإيوكسيدات المبرنة يشير إلى صفة محسوسة للآلية $\text{S}_{\text{N}}1$ في الحالة الانتقالية. ولكن إذا كان لتفاعل فتح الحلقة الصفة $\text{S}_{\text{N}}1$ طبقاً لمبدأ العكسية الميكروسكوبية، فإن الأمر يجب أن يكون كذلك بالنسبة لإغلاق الحلقة كما يحدث في الهجوم الجزئي الداخلي بزمرة الأسيتوكسي. تذكر أن خطوة إغلاق الحلقة هي الخطوة المعينة للسرعة الكلية للتفاعل.

مسألة 4.29 كيف تعلق السرعات النسبية التالية للتحلل الأسيكلي لبروسيلات حلقي الهكسيل المستبدل في الموضوع - 2؟ في أي حالات يوجد برهان على تأثير الزمرة المجاورة؟



السرعة النسبية		
المفروق	المقرون	G
5.9	1.6	Cl
1250	1.5	Br
2.2×10^8		I
1.2×10^4		H

يجب أن نلاحظ مرة أخرى التشابه الأساسي بين تأثير الزمرة المجاورة واستقرارية الكربوكاتيون الأولي بفعل الطنين (الفقرتان 13.11 و 14.11). توفر الذرة أو الزمرة المجاورة في الحالتين الالكترونات لذرة الكربون التي أصبحت معوزة الكترونياً نتيجة رحيل الزمرة المغادرة. يمكن أن تكون الالكترونات في الحالتين شغفاً الكترونياً غير مشترك به على الذرة المجاورة مثل الأكسجين أو النتروجين أو الهالوجين. تستطيع هذه الذرة في الحالتين كليهما أن توطن الشحنة الموجبة المتشكلة بالرغم من كهرسليبيتها بصورة أفضل من ذرة الكربون بسبب انحفاظ الثمانية الالكترونية فيها (الفقرة 18.15) يمكن الفرق بين التأثيرين في الطريقة التي يتم بها تقديم الالكترونات إلى الجهة التي تحتاجها، مثل التراكب الجانبي للمدارات في حالة التأثير الطيني، أو حمل هذه الالكترونات إلى المركز التفاعلي في حالة تأثير الزمرة المجاورة.

يذهب التشابه إلى أبعد من ذلك. رأينا أن التأثير الطيني يمكن أن يتضمن ليس شغفي الالكترونات غير المشترك بهما عند ذرة مثل الأكسجين فحسب، بل أيضاً الالكترونات التي يوفرها الكربون والهيدروجين أي الالكترونات π وحتى الالكترونات σ . وسنرى عند حل المسائل في نهاية هذا الفصل أن الكربون والهيدروجين يمكنهما توفير الالكترونات في تأثيرات الزمرة المجاورة أيضاً. لنتحول الآن إلى تفاعلات مختلفة كلياً تتضمن أنواع مختلفة من المركبات ثم نرى كيف يمكننا أن نجد نموذجاً من السلوك يشابه ما ناقشناه للتو.

5.29 الهدرجة المتجانسة. معقدات المعادن الانتقالية

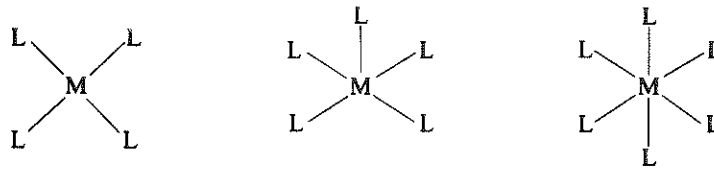
Homogeneous hydrogenation. Transition metal complexes

وصفنا في الفصل 3.9 بإيجاز الهدرجة المتجانسة، وهي هدرجة الروابط الثنائية كربون - كربون المحفزة بمعقدات عضوية للمعادن الانتقالية. لنلق نظرة أكثر قرباً على هذا التفاعل، ونرى كيف يعمل هذا النوع من الحفازات. ونرى أيضاً مثلاً آخر على السيمفوريا.

في عام 1951 حُضِرَ مركب الحديد العضوي (الفيروسين) لأول مرة، وفي عام 1952 وضعت صيغته. وقد استحوذ استقراره غير المتوقع على اهتمام الكيميائيين، وأطلق ثورة في مجال المعقدات العضوية للمعادن الانتقالية. تطورت نظرية آليات تفاعلات هذه المركبات غير العضوية، وهي تشبه في شكلها وسرعة نموها نظرية تفاعلات المركبات

العضوية التي تعود جذورها إلى ما قبل عشرين سنة من هذا التاريخ. تعد هذه المركبات تقنياً عضوية لأنها تحتوي على الكربون. ويعود الفرق إلى العنصر الذي يتركز حوله التفاعل، هل هو المعدن الانتقالي أم الكربون. وسواء كانت هذه المركبات غير عضوية أم لا، فإن معقدات المعادن الانتقالية هذه ذات أهمية متزايدة بالنسبة للكيميائيين العضويين بوصفها حفازات ذات قوة وانتقائية لم يسبق لها مثيل. ستهتم بها بسبب فائدتها، ولأن أسلوب عملها يلائم النموذج الأساسي للتفاعلية الكيميائية الذي توسع ليشمل فعل الأنزيمات في العضويات الحية. أي أنه توسع ليشمل الكيمياء العضوية واللاعضوية.

والآن كيف تعمل معقدات هذه المعادن؟ نبدأ كما هي العادة بدراسة بنيتها. تملك المعادن الانتقالية بالتعريف طبقات خارجية (d ، وأحياناً f) تكون ممتلئة جزئياً فقط. وتمكن هذه المواضع الفارغة (أي عدم الإشباع هذا) المعادن للعمل بوصفها حفازات. يتألف المعقد المعدني من معدن وأيونات معينة وجزيئات تدعى باللواجن ligands (من الكلمة اللاتينية ligare أي يربط) ترتبط به. يرتبط كل لاجن (L) إلى المعدن بتراكب بين المدار الفارغ على المعدن مع المدار الممتلئ على اللاجن.

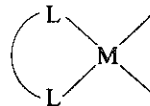


L = اللاجن

M = المعدن الانتقالي

يوجد أحياناً إلى جانب الارتباط σ الارتباط π الذي ينتج عن التراكب بين المدار الممتلئ على المعدن مع مدار فارغ على اللاجن، وهو ما يسمى بالارتباط الخلفي back-bonding. وهكذا يكون الارتباط تشاركياً، مع درجات متفاوتة من الصفة الأيونية وتتوقف على المدى الذي تساعد فيه الشحنات الموجبة والسالبة على المعدن واللاجن في ربطهما إلى بعضهما.

في بعض الجزيئات اللاجئة يوجد أكثر من ذرة تملك شغفاً من الإلكترونات تشارك مع المعدن. يملك اللاجن أكثر من موقع للارتباط، ويقال عنه أنه ثنائي التسنن bidentate وثلاثي التسنن tridentate، إلخ. يستطيع مثل هذا اللاجن، بتشكيله حلقة، أن يمسك المعدن بموقعين أو أكثر من مواقع الرابطة (أي يمسكه بين أسنانه). يدعى الربط من هذا النوع بالتمخبل chelation (من الكلمة اليونانية chele أي مخلب).

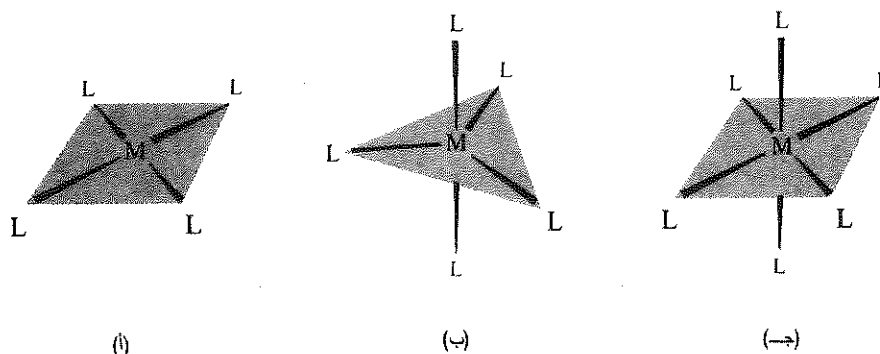


التمخبل:
يصنع أيون معقد
مستقر خاصة

يعطي التمخبل عموماً معقداً أكثر استقراراً من المعقد المتشكل بربط اللواجن المتشابهة المستقلة. نذكر من الأمثلة على تمخبل المعادن الكلوروفيل (الفقرة 1.30) والهيم (الفقرة 15.36).

يتوقف الترتيب الفراغي للمعقدات المعدنية على المدارات المستعملة في ربط اللواجن، والذي يتوقف بدوره على المعدن الذي يتضمنه المعقد وعلى عدد اللواجن التي يمسك بها. يبين الشكل 3.29 بعض الطرائق الشائعة في ترتيب

اللواجن، وبعض الطرائق المستخدمة في تمثيل التشاكيل.



الشكل 3.29 : بعض تشاكيل معقدات المعادن الانتقالية الملاحظة عموماً. (أ) المربع المستوي: أربعة لواجن (L). (ب) ثنائي هرم ثلاثي الوجوه: خمسة لواجن. (ج) ثماني وجوه (هرمان مربعان قاعدة لقاعدة): ستة لواجن.

لا تشارك هذه اللواجن مباشرة في التفاعل المحفز، إلا أن وجودها على سطح المعدن ضروري للغاية. تستطيع هذه اللواجن، شأنها شأن المبادلات في الجزء العضوي، أن تساعد في تعيين مسار التفاعل عبر تأثيرها الإلكتروني أو الفراغي، أو حياها للشحوم lipophilicity أو كيراليتها. تقوم هذه اللواجن بالعمل على استقرار المعقد وتعديل تفاعليته وجعله قابلاً للذوبان في المذيبات العضوية، وتستطيع المساعدة في تحقيق الانتقائية الفراغية في المنتج المتشكل. وأخيراً فإنه يوجد خارج هذه الكرة التساندية أيونات معاكسة موجبة أو سالبة ضرورية لموازنة أي شحنة صافية، يمكنها أن تتوضع على معدن المعقد.

يستطيع المعدن ممارسة تأثيره الحفزي بتقريب الركيزة والكاشف من بعضهما البعض أولاً، ويمكنه تحقيق ذلك بتشكيل روابط معهما. وبهذا تصبح المواد المتفاعلة لواجن في المعقد المعدني الحديد، ويحدث ذلك غالباً بأخذها مواضع بعض اللواجن القديمة. يستطيع المعدن أثناء تشكيله لهذه الروابط أن يغير إحدى المادتين المتفاعلتين أو كليهما تغييراً عميقاً، إذ يمكنه، مثلاً، كسر الرابطة في الهيدروجين الجزيئي H_2 ثم ربط الأيونين الهجينين بوصفهما لاجنين مستقلين.

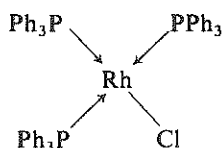
والآن يسمح المعدن للركيزة والكاشف المرتبطين به في علاقة فراغية صحيحة بالنسبة لبعضهما بالتأثر، ويحدث ذلك غالباً على عدة خطوات معطياً المنتج النهائي. يغادر المنتج بعد تشكله المعقد المعدني، ويعود هذا الأخير مرة أخرى ليبدأ دورة حفزية جديدة.

لنلق نظرة أكثر قرباً على أحد الحفازات بغية توضيح ما شرحناه قبل قليل، ثم نرى كيف يمارس تأثيره. لقد اخترنا كاشف ويلكنسون Wilkenson الأكثر انتشاراً بين الحفازات المستعملة في الهدرجة المتجانسة. يمكننا أن نتعلم من هذا المثال الوحيد الكثير عن الكيفية التي تعمل بها جميع هذه الحفازات، نتعلم من هذا المثال ليس الهدرجة فحسب، بل كثيراً من التفاعلات الأخرى أيضاً.

من المناسب بخاصة أن نبدأ بدراسة حفاز معين اكتشفه العالم الكيميائي اللاعضوي السير جيوفري ويلكنسون من الكلية الملكية في لندن (الأمريال كوليدج). وقد حصل ويلكنسون على جائزة نوبل عن عمله في توضيح بنية الفيروسين. وكنا قد قلنا عن هذا العمل سابقاً

بأنه فتح الباب واسعاً أمام كيمياء معقدات المعادن الانتقالية.

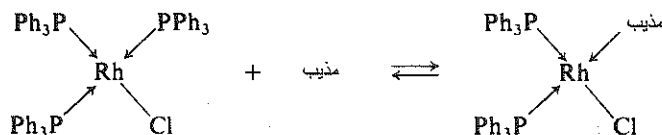
وحفاز ويلكنسون معقد لمعدن انتقالي هو الروديوم ويدعى ثلاث (ثلاثي فنييل الفسفين) كلورو الروديوم I، وصيغته $RhCl(PPh_3)_3$ حيث ترمز Ph إلى الفنييل C_6H_5 . أما اللاجن فهو ثلاثي فنييل الفسفين Ph_3P . ينتمي الفسفور إلى المجموعة التي ينتمي إليها النتروجين في الجدول الدوري، وتشبه الفسفات R_3P . بنويماً الأمينات R_3N ، التي تشتق بدورها من الأمونيا.



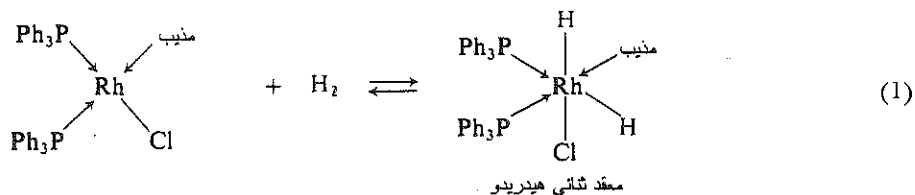
(I) ثلاث (ثلاثي فنييل فوسفين) كلورو الروديوم
حفاز ويلكنسون

تشبه ذرة الفسفور في الفسفينات ذرة النتروجين في الأمونيا والأمينات في كونها تحتوي على شفع الكتروني غير مشترك به يضيفي خاصة الأساسية على هذه الجزيئات، على الرغم من أنها أضعف من أساسية قرينه النتروجيني. يتمكن ثلاثي فنييل الفسفين من الارتباط إلى الروديوم بفضل هذا الشفع الالكتروني.

يعتقد أنه في المحلول يقوم المعقد $RhCl(PPh_3)_3$ بتبادل عكوسي بين جزيء واحد من PPh_3 وجزيء من المذيب معطياً المعقد [مذيب] $[RhCl(PPh_3)_2]$ يكون ارتباط جزيء المذيب فيه متقللاً.

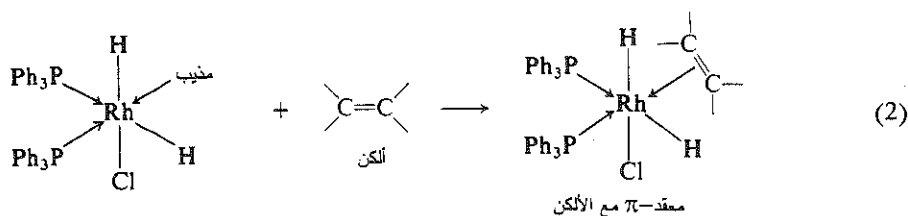


والآن يقترب الحفاز ليصبح في تماس مع المواد المتفاعلة، وهي الألكينات والهيدروجين الجزئي. يتفاعل الحفاز مع الهيدروجين مشكلاً ثنائي هيدرو المعقد $RhH_2Cl(PPh_3)_2$. تنكسر الرابطة H-H ثم يرتبط كل هيدروجين بالروديوم ارتباطاً مستقلاً، الخطوة (1).



يستعمل المعدن لتحقيق هذا الارتباط أحد شفوعه الالكترونية، ولهذا السبب يتأكسد إلى الروديوم ذي حالة الأكسدة (III).

يتفاعل الألكن بعد ذلك مع المعقد، مزيحاً على ما يبدو جزيء المذيب، وارتباطاً نفسه بالروديوم (الخطوة 2).

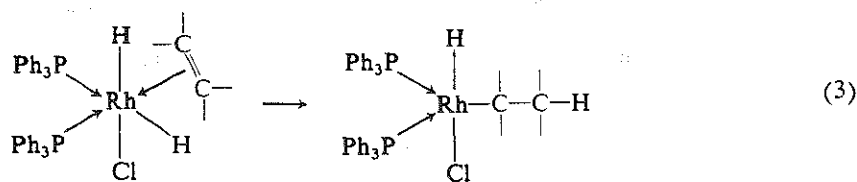


تشكل الرابطة ألكن - معدن نتيجة تراكم مدار فارغ من المعدن مع السحابة الإلكترونية π للألكن، ويرتبط الروديوم ليس بإحدى ذرتي كربون الألكن بل بكليهما.

يمكن أن يوجد مثل هذا الارتباط بين مركبات تحتوي على إلكترونات π مثل الألكينات والعطريات، وجزيئات حمضية من أنواع متعددة مثل أيون الفضة أو الهالوجينات. وقد كشف عن مثل هذه المعقدات π - (π -complexes) طيفاً، وأمكن عزلها في بعض الحالات. وقد أُشير إلى الفيروسين على أنه معقد π -، وتعود أهميته إلى الارتباط القوي بين الحديد والسحابة الإلكترونية لشطر المعقد العضوي. وقد افترض التشكل العكسي للمعقدات π - على أنه خطوة تمهيدية لتفاعل العديد من الألكتروليتات مع الألكينات والمركبات العضوية.

تكون المواد المتفاعلة عند هذه النقطة مرتبطة بالروديوم، وتكون المرحلة مهيأة لحدوث الهدرجة. تنتقل ذرتا الهيدروجين إلى ذرتي الكربون المرتبطتين بالرابطة المزدوجة ليس في وقت واحد، بل كل منهما على حدة في تفاعلين مستقلين.

تهاجر ذرة هيدروجين من المعدن إلى إحدى ذرتي الكربون المرتبطتين بالرابطة المزدوجة (الخطوة 3).

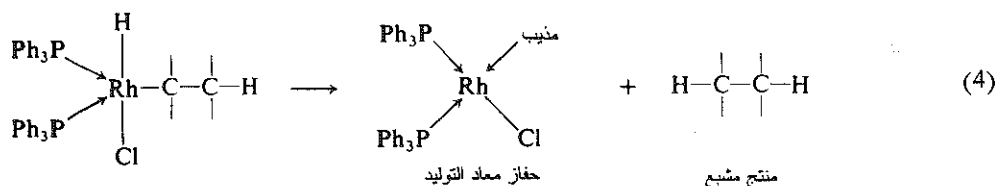


أما ذرة الكربون الأخرى المرتبطة بالرابطة المزدوجة فتصبح مرتبطة إلى المعدن برابطة σ مستقيمة، ويتشكل نتيجة ذلك ألكيل المعدن.

يمكن أن ينظر المرء إلى هذه الخطوة بعدة طرائق، نذكر منها مثلاً الإنزياح $1-2$ ، للهيدروجين من المعدن إلى الكربون، أو إضافة الهيدروجين والمعدن إلى الرابطة المزدوجة كربون - كربون.

ويمكن النظر إليها غالباً بوصفها انحساراً للألكن في الرابطة معدن - هيدروجين. ويعد مثل هذا الانحسار للألكن في الرابطة معدن - لاجن خطوة مفتاحية في عمليات محفزة مهمة غير عملية الهدرجة (الفقرتان 8.29 و 6.31).

يهاجر بعد ذلك الهيدروجين الثاني (الخطوة 4) من المعدن إلى الكربون، وتكون الهجرة هذه المرة إلى الكربون الذي لا يزال مرتبطاً. فتصبح إضافة الهيدروجين مكتملة، ويغادر المنتج المشبع الكرة التساندية للحفاز المعاد توليده.



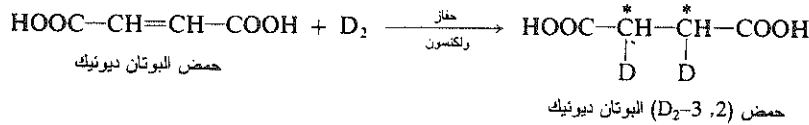
(استعاد المعدن الالكترونات واستخدم في تشطر H_2 ، وأرجع إلى الروديوم الأصلي ذي حالة الأكسدة I).
تدعمت الآلية التي درسناها بقوة ببراھين من أنواع عديدة بما فيها الدراسات الحركية. وجرى الكشف عن المركبات المتوسطة المفترضة في المحلول، وعزلت في بعض الحالات، وصيغت بناھا استناداً إلى طرائق طيفية وبخاصة NMR، (الفصل 17) والتحليل بأشعة X. يتفوق الحفز المتجانس على الحفز غير المتجانس بفوائده الكثيرة، وإحدى هذه الفوائد إمكانية دراسة آليات التفاعل بسرعة باستخدام القوة التي تعطيها هذه المعرفة، فيمكن تعديل الحفز لتحقيق أشياء لم يكن تحقيقها ممكناً من قبل.

يختلف تفاعل الإضافة الذي درسناه توأ عن الإستبدال النووي فيلي المدروس في الفقرات السابقة، حيث يكون العنصر المركزي هنا معدناً انتقالياً بدلاً من الكربون. ولكن العامل المؤثر في الحالتين هو نفسه وهي السيمفوريا. إذ يمسك الكربون أو المعدن الإنتقالي الذرات المتفاعلة ليحعلها في مواضع معينة مناسبة لحدوث التفاعل. ناقشنا حتى الآن الناحية التفاعلية للهدرجة المتجانسة وبيننا لماذا يحدث التفاعل عموماً. تعرضنا عند دراستنا لتأثيرات الزمرة المجاورة للناحية الكيمائية الفراغية. وسنلقي الآن نظرة على الكيمياء الفراغية لتفاعل الهدرجة.

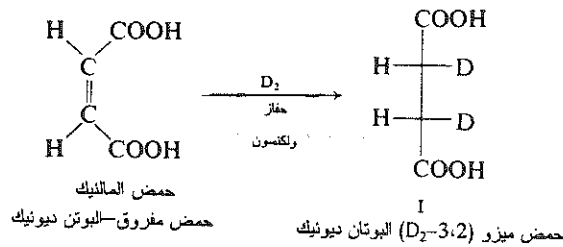
6.29 الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية اللاتخايلية

Stereochemistry of homogeneous hydrogenation: Diastereoselectivity

لندرس الهدرجة المتجانسة للحمض الكربوكسيلي غير المشبع حمض البوتن ديويك. يستعمل في عملية الهدرجة الديتريوم D_2 وليس الهيدروجين العادي. يتشكل حمض البوتان ديويك الحاوي على ذرتي ديتريوم.

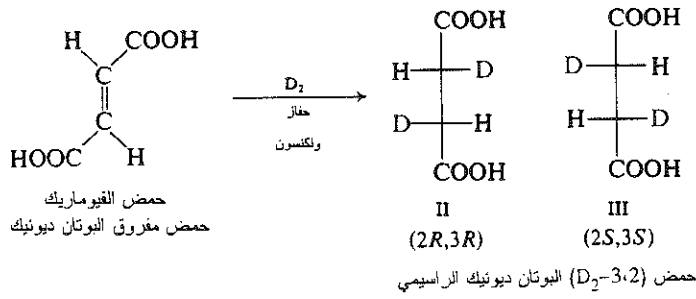


يتولد نتيجة التفاعل مركزان كيراليان، ويمكن أن نرى ببساطة أن المنتج يوجد على هيئة مركب ميزو وشفع من المتخايلات. يوجد المتفاعل أيضاً على هيئة مماكبين فراغيين، وهما شفع من المركبات الهندسية، ويدعيان بتسميتين شائعتين هما حمض المالثيك (المماكب المقرون) وحمض الفيوماريك (المماكب المفروق).
إذا بدأنا بحمض المالثيك نحصل على حمض ميزو البوتان ديويك فقط، ولا نحصل على مركب راسيمي.



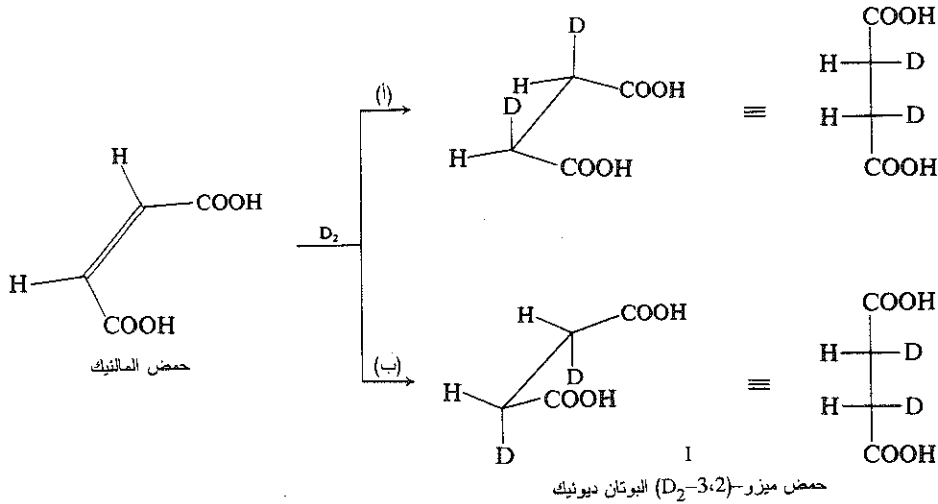
يكون التفاعل بذلك انتقائياً فراغياً بصورة كاملة (الفقرة 2.10) بما أن الإنتقائية تحدث بين منتجات لاتخايلية،
فأنها تدعى بالانتقائية اللاتخايلية.

أما إذا بدأنا بحمض الفيوماريك فأننا نحصل على حمض البوتان ديويك الراسيمي فقط.



تتفاعل المواد الأولية المختلفة كيميائياً فراغياً بطريقة مختلفة. فهي تعطي منتجات مختلفة كيميائياً فراغياً. وهكذا لا يكون التفاعل انتقائياً فراغياً، بل نوعياً فراغياً أيضاً.

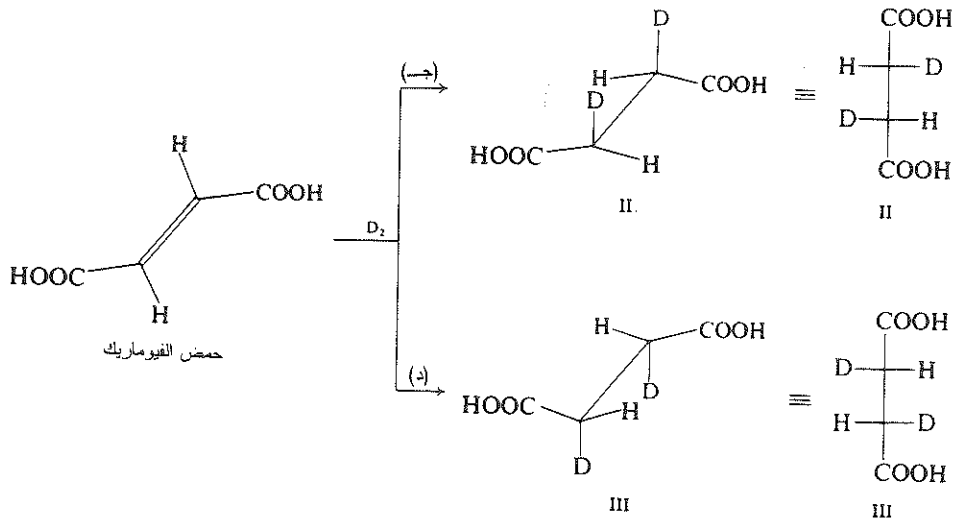
رأينا سابقاً (الفقرة 2.10) أن تفاعلات الإضافة الإنتقائية فراغياً تكون على نوعين: المناضد *syn* والمضاد *anti*، وهذا يتوقف على ما إذا ارتبطت الزمر المضافة إلى الوجه نفسه من الرابطة المزدوجة، أو إلى وجهيها المتعاكسين: رأينا في الفصل 10 أمثلة على كل من الإضافة المناضدة والإضافة المضادة. أي نوع من الإضافة يعد درجة متجانسة؟ يبين تفحص البنى التي تتضمنها الإضافة أن الهدرجة بحفاز ويلكنسون يتضمن لإضافة مناضدة. لننظر إلى أن الأمر كذلك. فإذا بدأنا بحمض المالكينك (الشكل 4.29)، يمكننا ربط الهيدروجينين إلى الوجه نفسه من الرابطة المزدوجة بطريقتين مختلفتين، فأما أن نحقق ذلك من القمة كما في (أ)، أو من الأسفل كما في (ب). نحصل على مركب I الذي ميزناه على أنه المنتج ميزو مهما كانت الطريقة التي نختارها.



الشكل 4.29 : الإضافة المناضدة إلى حمض المالكينك يعطي الارتباط كما في (أ) أو (ب) المنتج ميزو.

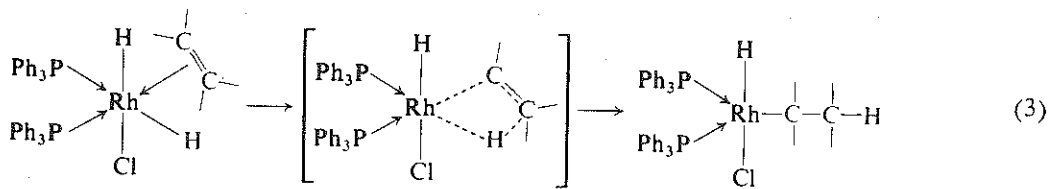
نستطيع مرة أخرى إذا بدأنا بحمض الفيوماريك (الشكل 5.29) أن نربط الهيدروجينين إلى الوجه نفسه من الرابطة المزدوجة وفق طريقتين:

يعطي الربط من الأعلى (الطريق c) المتخايل II، أما الربط من الأسفل (الطريق d) فيعطي المتخايل III. وبما أن الطريقتين (ج) و (د) متكافئتان على الأرجح، مهما كانت آلية التفاعل، فإننا نحصل على المزيج الراسيمي.

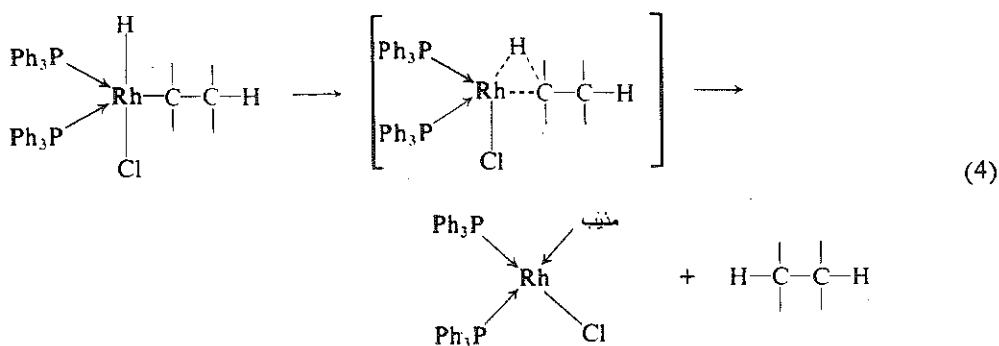


الشكل 5.29 : الإضافة المناضدة إلى حمض الفيوماريك. الارتباط كما في الطريقتين (ج) أو (د) متكافئ تقريباً، ويعطي المزيج الراسيمي.

يمكن تفسير الإضافة المناضدة الكلية الملاحظة بالطريقة الآتية. يربط المعدن والهيدروجين نفسيهما في الخطوة (3) في وقت واحد إلى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة. يرتبط المعدن والهيدروجين ببعضهما في المادة المتفاعلة بسبب موقعيهما المتجاورين. ونظراً لتجاور المعدن والهيدروجين بسبب ارتباطهما إلى بعضهما في المادة المتفاعلة، تحدث إضافة الذرتين بالضرورة على أسس هندسية إلى الوجه نفسه من الرابطة المزدوجة. وهكذا تتضمن هذه الخطوة إضافة مناضدة.



يهاجر الهيدروجين في الخطوة (4) من المعدن إلى الكربون، ويربط نفسه أثناء ذلك إلى الوجه من الكربون المرتبط إلى المعدن. وهذا يعني حدوث هجوم من الجانب الأمامي أدى إلى الاحتفاظ بالتشكيل حول ذرة الكربون. أما الهجوم البديل من الجانب الخلفي فمستحيل ويفسر ذلك على أسس هندسية أيضاً، حيث يُمسك الهيدروجين قريباً من الوجه الأمامي للكربون بواسطة المعدن الذي يكون مرتبطاً في الحالة الانتقالية إلى كل من الهيدروجين والكربون.

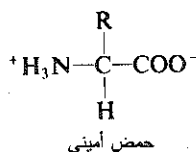


وتكون النتيجة النهائية للإضافة المناضدة في الخطوة (3) والاحتفاظ بالتشكيل في الخطوة (4) في تفاعل الهدرجة إضافة مناضدة كلية. يرتبط أحد وجهي الألكن أو وجهه الآخر إلى المعدن في معقد (معدن - ألكن) أولي، ويرتبط إلى ذلك الوجه الهيدروجينيان كلاهما.

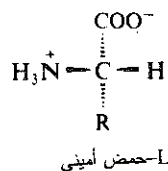
7.29 الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية التخليقية

Stereochemistry of homogeneous hydrogenation: enantioselectivity

نتحول الآن إلى وجه آخر من وجوه الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة. ندرس مثلاً على ذلك تفاعلاً مهماً جداً من الناحية العملية، وهو اصطناع الحموض الأمينية. تعد الحموض الأمينية أحجاراً لبناء التي تتشكل منها الجزيئات العملاقة الحيوية مثل البروتينات (الفصل 36). تملك الحموض الأمينية الصيغة العامة الآتية:



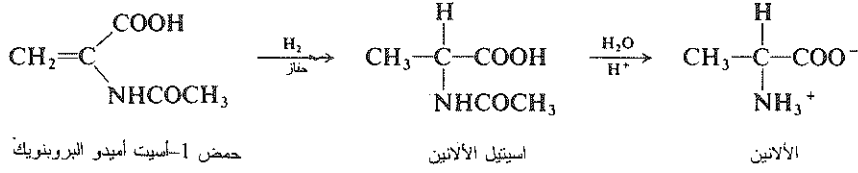
تحتوي الحموض الأمينية، ما عدا الحالة الأبسط التي يكون فيها R هو الهيدروجين، على مركز كيرالي هو الكربون α - (الكربون ألفا) ولذلك يمكنها أن توجد على هيئة شفع من المتخاليات. بما أن الحمض الأميني يحضر من ركيزة غير فعالة ضوئياً وكواشف غير فعالة ضوئياً، فإن الحمض الأميني يتشكل بالطبع من كميات متساوية من متخايلين على هيئة مزيج راسيمي. غير أن الحموض الأمينية الطبيعية المنشأ التي تساعد في صنع البروتينات ليست راسيمية بل فعالة ضوئياً. تتشكل هذه الحموض الأمينية على هيئة متخابلة واحدة فقط. ويكون لها، فيما عدا استثناءات نادرة، التشكيل المطلق التالي وُصِفَ لأسباب سنراها فيما بعد على أنه التشكيل L.



وهكذا يحتاج المرء لتحضير بروتين اصطناعي أن يبدأ بحموض أمينية فعالة ضوئياً وذات تشكيل مناسب. فإذا صنعت الحموض الأمينية بالطرائق العادية تطلب الأمر تحليلها إلى مكونات (الفقرة 27.4) قبل استعمالها، أي أن عملية الاصطناع تتضمن خطوة غالباً ما تكون طويلة يحدث فيها ضياع نصف المادة.

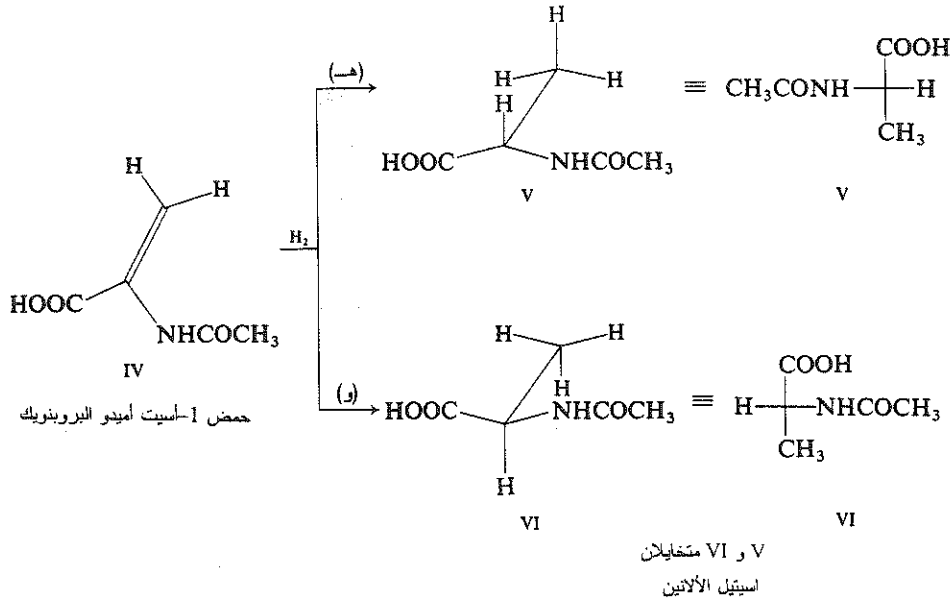
من الواضح أن المطلوب اصطناع حموض أمينية تعطي مباشرة متخايلاً واحداً فقط وهو اصطناع انتقائي تخايلاً enantioselective وقد طور هذا الاصطناع الذي يقوم على الهدرجة بتحفيز متحانس منذ أن بدأ البحث في هذا المجال عام 1970.

ندرس اصطناع الحمض الأميني الألانين من مادة أولية غير مشبعة وغير كيرالية IV.



تستعمل زمرة الأسيتيل COCH_3 غالباً في حماية زمرة الأمينو، ويمكن إزاحتها بسهولة في الخطوة النهائية بالحلمهة. يتولد المركز الكيرالي في خطوة الهدرجة، وتوقف طبيعة المتخايل المتشكل إلى أي من وجهي IV ينضم الهيدروجين. (يحتوي المركب IV على وجه مولدة للتخايل، الفقرة 6.32).

يبين الشكل 6.29 أن الارتباط من الأعلى وفق الطريق (هـ) يعطي المتخايل V، أما الارتباط من الأسفل وفق الطريق (و) فيعطي المتخايل VI. يبين الاختبار أن للمتخايل V له التشكيل L وهو المماكب الذي يتشكل طبيعياً. والآن إذا استعملنا حفاز ويلكنسون العادي غير الفعال ضوئياً الذي وصفناه قبلاً فإننا نستطيع أن نتوقع أن يكون الارتباط إلى وجهي الالكن متكافئاً على الأرجح، وهذا يعني أننا سنحصل على المزيج الراسمي. وهذا هو ما يحدث بالضبط.

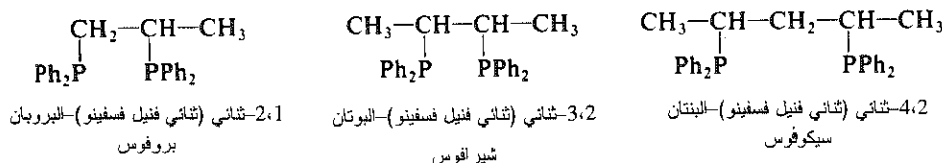


الشكل 6.29: توليد مركزي كيرالي بتفاعل إضافة إلى وجهي الرابطة المزدوجة كربون-كربون المولدين للتخايل.

نفترض بأننا عدلنا الحفاز بغية جعله فعالاً ضوئياً. وفي هذه الحالة يمكن أن تتفاعل الكواشف المرتبطة إلى المعدن في وسط كيرالي.

وهو الكرة التساندية الكيرالية للمعدن. يمكننا أن نتوقع في شروط كهذه تشكلاً مفضلاً لأحد المتخيلين على الآخر، وهذا هو ما يدعى بالانتقائية التخيلية.

ولكن كيف يمكن للمرء صنع معقد فعال ضوئياً؟ والجواب هو بالطبع تحضير حفاز يحتوي على لاجن فعال ضوئياً. وقد طور عدد من هذه اللواجن، وكثير منها طوره برايس بوسنيش Brice Bosnich من جامعة شيكاغو. نذكر منها على سبيل المثال:



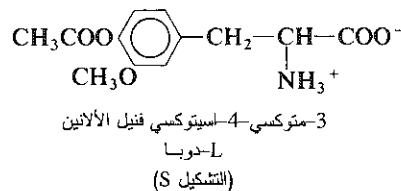
هذه المركبات لواجن ثنائية التسنن وتمخبل مع الروديوم معطية حفازات فعالة ضوئياً. وقد لوحظت النتائج الحاصلة نتيجة استعمال هذه الحفازات. حضرت الحموض الأمينية وأنواع أخرى من المركبات من مركبات غير كيرالية وغير مشبعة بدرجة من الانتقائية التخيلية تنافس الأنزيمات. تصل النقاوة الضوئية في بعض الحالات إلى 100٪ تقريباً!

يصادف المرء عدة عبارات لها علاقة بالاصطناعات الانتقائية تخيلياً مثل النقاوة الضوئية والمردود الضوئي والفائض التخيلي. وهذا كله يعني الشيء نفسه وهو النسبة المئوية للمتخيل السائد الذي يشكل مع المكونات الأخرى ما يمكن أن يكون مزيجاً راسيمياً. تحسب هذه القيم بتقسيم التدوير الضوئي الملاحظ على تدوير المادة النقية ضوئياً ثم نضرب بـ 100.

يمكننا تصور طريقتين مختلفتين تظهر فيها الانتقائية التخيلية.

يرتبط المعدن في الطريق الأول ارتباطاً مفضلاً إلى أحد وجهي الألكن أكثر من الوجه الآخر، إذ يأخذ الألكن وضعاً مناسباً في الكرة التساندية، ويتشكل معقد π -لا تخيلي واحد يكون مفضلاً على الآخر. أما الطريق الآخر فهو تشكّل المعقدين π - ويكون أحدهما أكثر تفاعلية من الآخر، حيث ينتقل الهيدروجين في داخله بسرعة كبيرة ربما تعزى إلى العلاقة الفراغية بين الهيدروجين والألكن المرتبط. تقترح البراهين الحديثة في حالة واحدة على الأقل، أن التوضيح الأخير هو الأكثر صحة.

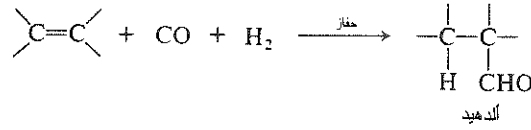
يمكن التحكم بالمتخيل المتشكل باختيار تشكيل اللاجن الكيرالي. فيعطي (R)-بروفوس [(R)-prophos] مثلاً حموضاً أمينية طبيعية تشكيلها L ويعطي (S,S)-شيرافوس [(S,S)-chirophos] حموضاً أمينية ذات تشكيل معاكس. تستعمل هذه الطريقة حتى على سلم صناعي للحصول مثلاً على L-دوبا [L-dopa] وهو حمض أميني يستعمل في معالجة مرض باركنسون.



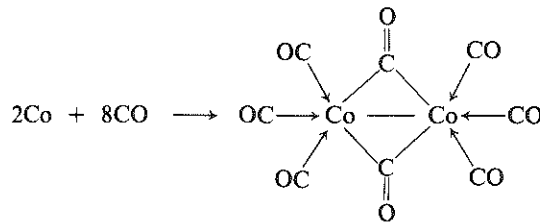
وقد طورت المعقدات المعدنية لتحفز تفاعلات عديدة أخرى غير الهدرجة بانتقائية فراغية على جانب من الأهمية. وهذه هي البداية فقط. ويتطور هذا الاتجاه في البحث بخطى واسعة.

8.29 عملية أوكسو The oxo process

رأينا في الفقرة 6.6 أن الطريقة الصناعية المهمة في صنع الكحوليات هي عملية أوكسو. تتفاعل الألكينات بوجود حفاز خاص مع أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين معطية الألدهيدات.

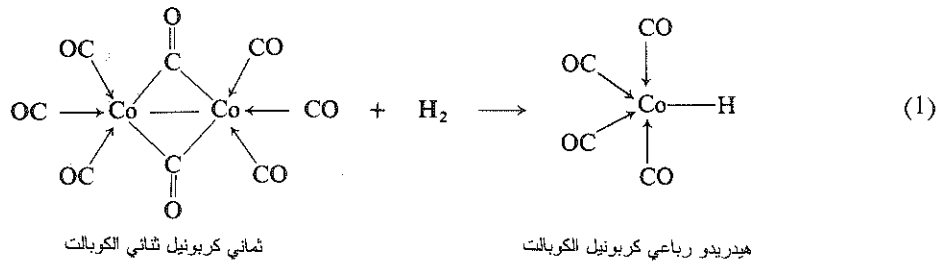


وتعطي الألدهيدات عند إرجاعها كحوليات أولية. يستعمل في تحقيق هذا التفاعل حفاز كلاسيكي هو ثماني كربونيل - ثنائي الكوبالت $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ الذي يتشكل بتفاعل الكوبالت المعدني مع أحادي أكسيد الكربون.

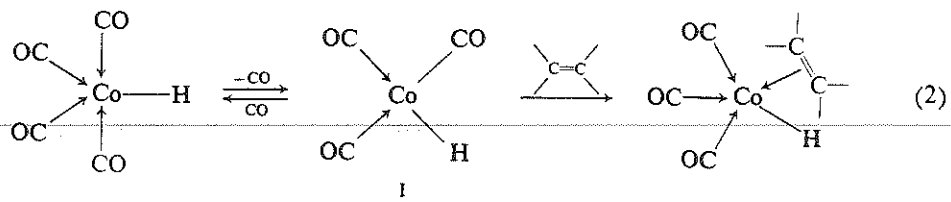


ثنائي كربونيل ثنائي الكوبالت

لننظر كيف يقوم هذا الحفاز بتحفيز التفاعل. يعتقد أن الخطوات الآتية تحدث أثناء عملية أوكسو. يتفاعل ثماني كربونيل ثنائي الكوبالت مع الهيدروجين (الخطوة 1) مشكلاً معقد الهيدريدو والمعقد $\text{CoH}(\text{CO})_4$ وهو الحفاز الفعال. (وهذا المعقد ذواب في الهيدروكربونات، وهكذا فإننا نتعامل مرة أخرى مع حالة الحفز المتجانس).

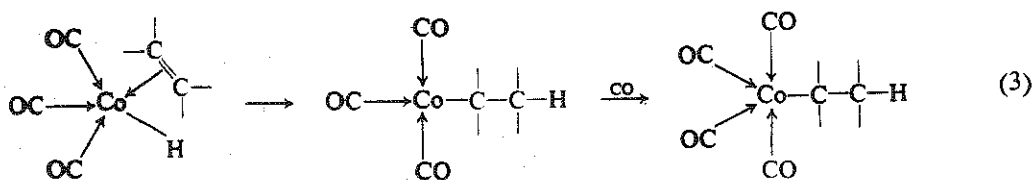


يزيح الألكن بعد ذلك جزيئاً واحداً من أحادي أكسيد الكربون مشكلاً المعقد π -المألوف (الخطوة 2).

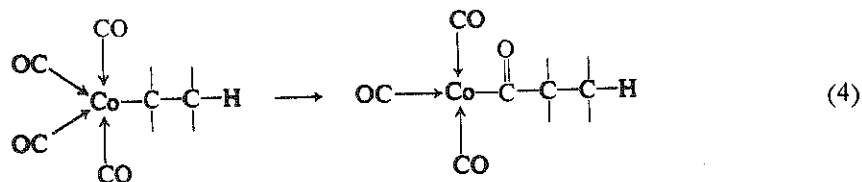


يسمك الكوبالت عند هذه النقطة الثلاث وحدات التي يجب أن تتفاعل مع بعضها بوصفها نواجن وهي الألكن وأحادي أكسيد الكربون والهيدروجين. يهاجر الهيدروجين من الكوبالت كما في الهدرجة المتجانسة إلى إحدى ذرات

كربون الرابطة المزدوجة (الخطوة 3)، وفي الوقت نفسه يضم كربون الرابطة المزدوجة الآخر نفسه إلى الكوبالت، ويتشكل ألكيل المعدن، الذي يكتسب جزيئاً إضافياً من أحادي أكسيد الكربون.

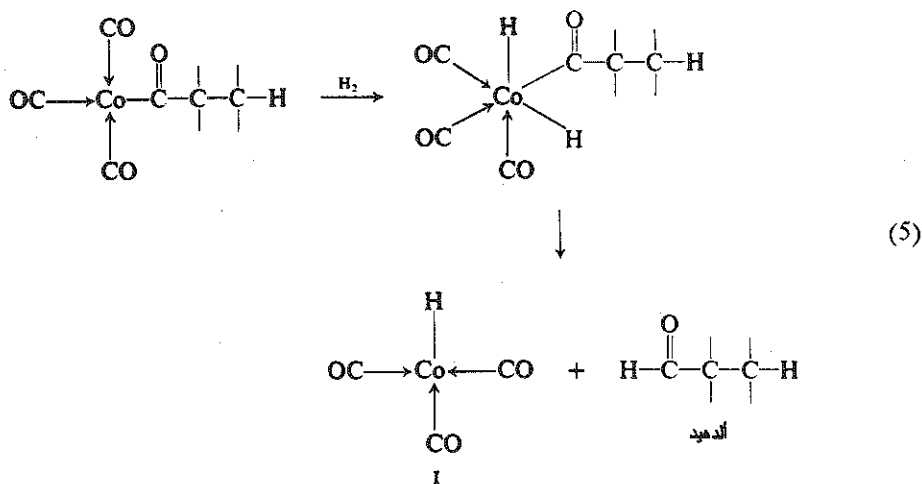


وبعد ذلك تهجر زمرة الألكيل المتشكلة حديثاً (الخطوة 4) إلى كربون أحادي أكسيد الكربون.



والآن يمتص هيدروجين ويتشكل ثنائي الهيدريدو والمعقد (الخطوة 5).

يهاجر أحد الهيدروجينات إلى كربون الزمرة C=O مشكلاً جزيء الذهب يغادر الكرة التساندية للحفاز المعاد توليده.



وقد وجد ويلكنسون أن المعقد $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ الذي يشبه كثيراً حفازه في تفاعل الهدرجة، أكثر كفاءة من المعقد الكوبالتي في تحفيز عملية أوكسو. ووجد ويلكنسون عند استعماله لحفازه برهاناً على وجود خطوات مشابهة لتلك الخطوات التي أشرنا إليها قبل قليل.

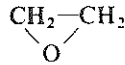
نرى في عملية أوكسو أن الحفاز يمارس تأثيره بالأسلوب نفسه الذي مارسه في الهدرجة المتجانسة. سنجد عملية أخرى مشابهة في تفاعل البلمرة وفق زيغلر - ناتا Ziegler - Natta (الفقرة 6.31).

9.29 Enzyme action الأنزيمي

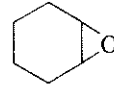
الأنزيمات حفازات للتفاعلات التي تتضمنها العمليات الحياتية. فهي تسرع كثيراً هذه التفاعلات وبدرجة عالية من الانتقائية. ينجز الأنزيم هذا العمل بربطه أولاً للركيزة في جيب من جزيء الأنزيم العملاق الملتف. ويتحقق هذا الارتباط بعدد من القوى منها قوى فاندرفالس، والتأثر ثنائي قطب - ثنائي قطب (وبخاصة الارتباط الهيدروجيني، والارتباط الايوني. وبعد أن تستقر الركيزة في وضعها الصحيح تتعرض لهجوم الكاشف، يمكن أن تكون الزمرة الوظيفية إما جزءاً دائماً من جزيء الأنزيم أو جزيئاً مرتبطاً مؤقتاً بالأنزيم (أنظر مثلاً على ذلك في الفقرة 18.36). لوحظ أن التشابه مع فعل المعقدات المعدنية مذهل. يمتاز المعقد المعدني ببنية أبسط كثيراً من بنية الأنزيم، وهو يربط إليه الركيزة بقوى مختلفة. ولكن أسلوب العمل هو نفسه، وهو ربط الركيزة والكاشف في علاقة فراغية صحيحة. ينطوي فعل الأنزيم والحفز بالمعقدات المعدنية تحت مفهوم السيمفوريا.

مسائل

1. يتحول 2-كلورو الإيتانول عند معالجته بمحلول مائي مركز من هيدروكسيد الصوديوم إلى الإيوكسيد (أكسيد الإيتلين).



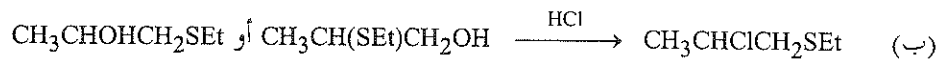
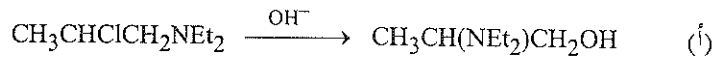
أكسيد الإيتلين



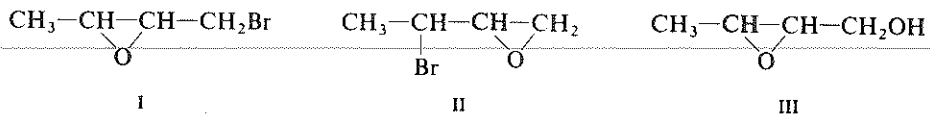
أكسيد حلقي الهكسن

(أ) اقترح آلية محتملة لهذا التفاعل مبيناً جميع خطواته.
 (ب) بين مستعملاً النماذج الجزيئية المسار الفراغي المحتمل الذي يتبعه التفاعل.
 (ج) اقترح سبباً تبين فيه لماذا يحول هيدروكسيد الصوديوم مفروق-2-كلورو حلقي الهكسانول إلى أكسيد حلقي الهكسن بينما يحول المماكب المقرون إلى منتجات مغايرة تماماً.

2. علل بالتفصيل كلاً من الملاحظات التالية:

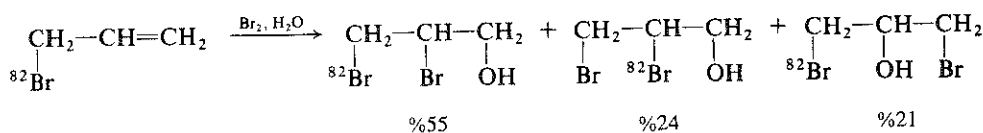


(ج) تعطي معالجة الإيوكسيد I أو الإيوكسيد II بمحلول OH^- مائي المنتج نفسه III.



3. رأينا سابقاً أن بروميد الأليل يعطي عند معالجته بماء البروم بصورة رئيسة الكحول الأولي $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$ ، ويعود السبب في ذلك على ما يبدو إلى السحب الإلكتروني لذرة البروم -Br- الموجودة مسبقاً في الجزيء (المسألة

12، من مسائل نهاية الفصل (9). وقد لوحظ عند قيام بروميد الأليل الموسوم بـ ^{82}Br بهذا التفاعل تتشكل المنتجات التالية:



(أ) كيف تعلق تشكل المنتج ذي النسبة المئوية (24%) الذي يكون فيه ^{82}Br مرتباً بـ C-2؟

(ب) عندما يستعمل كلوريد الأليل الموسوم بصورة مشابهة يتشكل المنتج الذي يكون الوسم فيه عند C-2 بنسبة 4%.

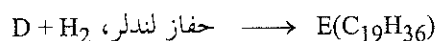
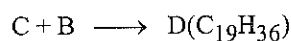
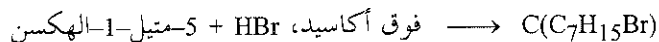
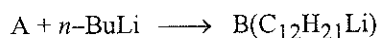
كيف تعلق هذا الاختلاف بين الكلوريد والبروميد؟

4. يتحول كل من مقرون- ومفروق-2-برومو حلقي الهكسانول عند معالجته بـ HBr المائي إلى المنتج نفسه. ماذا تتوقع أن يكون هذا المركب؟ وكيف يمكنك تعلق تشكل من الركينتين كليهما؟

5. علل لماذا تؤدي إضافة الكلور والماء إلى حمض الأوليك (حمض مقرون-9-أوكسا ديكنويك) متبوعة بالمعالجة بأساس إلى تشكل الإيوكسيد نفسه (المماكب الفراغي نفسه)، وهو المنتج الذي تعطيه معالجة حمض الأوليك بفوق الحمض.

6. عندما يتفاعل (E)-3-متيل-2-البتن مع CO و H_2 بوجود $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ يتشكل تريو-2،3-ثنائي متيل-1-البتانول الراسيمي بمرود يصل إلى 95%. ما هي الكيمياء الفراغية لهذا التفاعل؟ كيف تعلقها؟

7. (أ) حُضِّر ديسبارلور *disparlure* وهو الفيرومون الجنسي لفراشة عث الغجر بالطريقة الآتية:

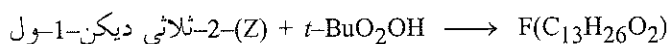


غير فعال ضوئياً

ما هي بنية الديسبارلور؟

(ب) الفيرومون الطبيعي فعال ضوئياً خلافاً للمنتج المتشكل أعلاه. تفحص بنية الجزيء وبين ما هو سبب الفعالية الضوئية. علل سبب تشكل المادة غير الفعالة ضوئياً في البند (أ).

(ج) يوجد طريق بديل للحصول على الديسبارلور يتضمن الخطوة المتوسطة الآتية التي تجري بوجود رباعي إيزوبروبوكسيد التيتانيوم وطرطرات ثنائي الإثيل:

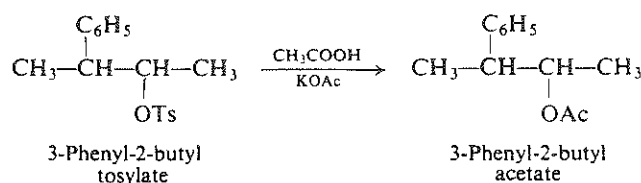


ثلاثي بوتيل هيدروبيروكسيد

ما هي بنية F؟

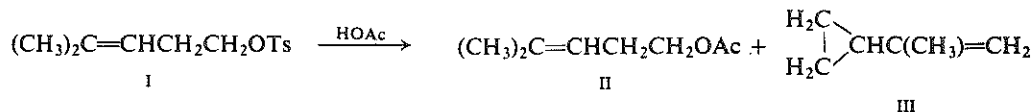
(د) عندما يستعمل (-) -طرطرات ثنائي الإيتيل في (ج)، يكون المركب F المتشكل فعالاً ضوئياً ويعطي في النهاية (+) -ديسبارلور الطبيعي. ما هي وظيفة (-) -طرطرات ثنائي الإيتيل في هذا الاصطناع؟
 (هـ) (+) -الديسبارلور جاذب أكثر قوة من المادة غير الفعالة ضوئياً المتشكلة بوساطة الاصطناع (أ). كيف يمكنك بعبارة عامة تعليل ذلك؟

8. تعطي حلحلة توزيعات 3-فنيل-2-بوتيل في حمض الأسيتيك الأسيات. وتعطي إريترو التوزيعات الراسيمية إريسترو الأسيات الراسيمية فقط، بينما تعطي تريو التوزيعات الراسيمية تريو الأسيات الراسيمية فقط.



تعطي تريو التوزيعات الفعالة ضوئياً تريو الأسيات الراسيمية (غير الفعالة ضوئياً).
 (أ) علل بالتفصيل هذه الملاحظات، معطياً بنى جميع المركبات المتوسطة المقترحة. (ب) وعلى العكس من ذلك، تعطي إريترو التوزيعات الفعالة ضوئياً أسيات فعالة ضوئياً. هل تتوافق هذه الحقيقة مع إجابتك على البند (أ)؟ اشرح ذلك.

9. علل بالتفصيل الملاحظات الآتية. يتفاعل المركب I مع حمض الأسيتيك بسرعة أكبر من سرعة توزيعات الإيتيل 1200 مرة، معطياً ليس المركب II فقط بل المركب III أيضاً.



عندما يستعمل المركب الموسوم Ia، فإن المنتج II يتألف من مقادير متساوية من IIa والمركب IIb.



Ia

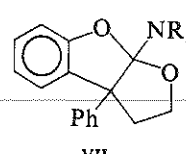
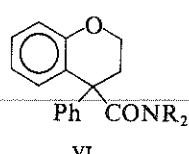
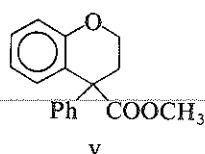
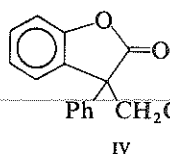


IIa

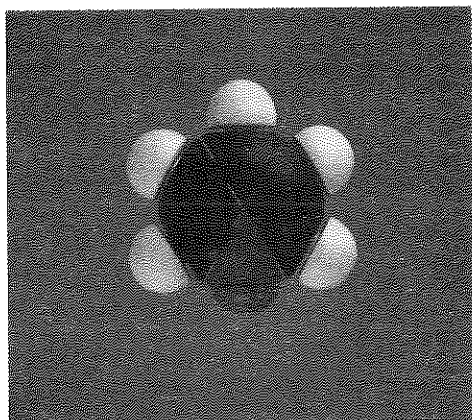


IIb

10. تعطي معالجة IV بـ NaOCH₃ المنتج V؛ وتعطي معالجة IV بـ R₂NH المنتج الموافق VI. (أ) بين جميع الخطوات في الآلية الأكثر احتمالاً لإعادة الترتيب هذه.



(ب) يتشكل المركب VII أيضاً من تفاعل IV مع R₂NH. كيف يتشكل المركب VII؟ ما هي الأهمية العامة لفصله؟

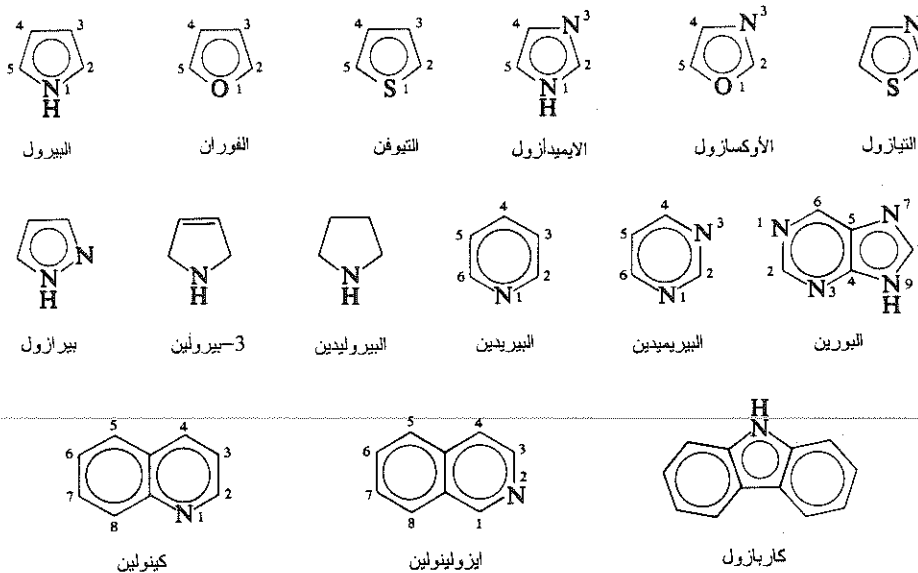


Heterocyclic Compounds

المركبات الحلقية غير المتجانسة

1.30 المنظومات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic systems

المركب الحلقية غير المتجانس هو المركب الذي يحتوي على حلقة متشكلة من أكثر من نوع واحد من الذرات. لقد كانت الحلقات في المركبات التي درسناها سابقاً - كالبنزين والنفثالين وحلقي الهكسانول. وحلقي البنتادين - مشكلة من ذرات الكربون فقط: تدعى مثل هذه المركبات المركبات الحلقية المتجانسة homocyclic. أما الحلقات التي تتضمن بالإضافة إلى ذرة الكربون أنواعاً أخرى من الذرات مثل النتروجين والأكسجين والكبريت فندعوها الحلقات غير المتجانسة مثل ذلك:



الجدول 1.30 : المركبات الحلقية غير المتجانسة

نقطة الغليان	نقطة الانصهار	الاسم	نقطة الغليان	نقطة الانصهار	الاسم
س°	س°		س°	س°	
115	42-	البيريدين	32	30-	الفوران
128	64-	α -البيكولين	66	108-	رباعي هيدروفوران
143		β -البيكولين	171		كحول الفورفورييل
144		γ -بيكولين	162	36-	الفورفورال
106	9-	البيريدين		134	حمض الفوروثيك
	137	حمض البيكولينيك	130		البيروول
	237	حمض النيكوتينيك	88		بيروليدين
	317	حمض إيزونيكوتينيك	84	40-	التيوفن
254	53	الإندول			
238	19-	الكينولين			
243	23	إيزوكينولين			

يلاحظ، في ترقيم المواقع على الحلقات أن الذرات غير المتجانسة قد أعطيت عموماً أصغر الأرقام. لقد تعرضنا في كتابنا لعدد كبير من المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل الأنهيدريدات الحلقية (الفقرة 9.20) والإيميدات الحلقية (الفقرة 14.20)؛ واللاكتونات (الفقرة 15.20) واللاكتامات (المسألة 10.22)؛ والأسيتالات الحلقية للكحولات ثنائية الهيدروكسيل (المسألة 15 من مسائل نهاية الفصل 18)؛ والمذيبات مثل الديوكسان ورباعي هيدروفوران (الفقرة 18.13). وفي جميع هذه الحالات كانت كيمياء هذه المركبات جوهرياً نفس كيمياء مماثلاتها ذات السلاسل المفتوحة.

إن الإيترات التاجية crown ethers (الفقرة 19.13) هي، بالطبع، مركبات حلقية، غير متجانسة، وقد وجدنا فيها توافر الخاصة العامة للإيترات - أي مقدراتها على تذوب الكاتيونات - وقد اكتسبت هذه الجزيئات أهمية خاصة، نظراً لكونها ليست فقط حلقات، بل حلقات ذات مقاس خاص. كما درسنا باختصار شديد في الفقرة 14.22، عدة مركبات حلقية غير متجانسة للنتروجين، فقط من حيث الخواص التي تشترك فيها مع الأمينات الأخرى: الأساسية.

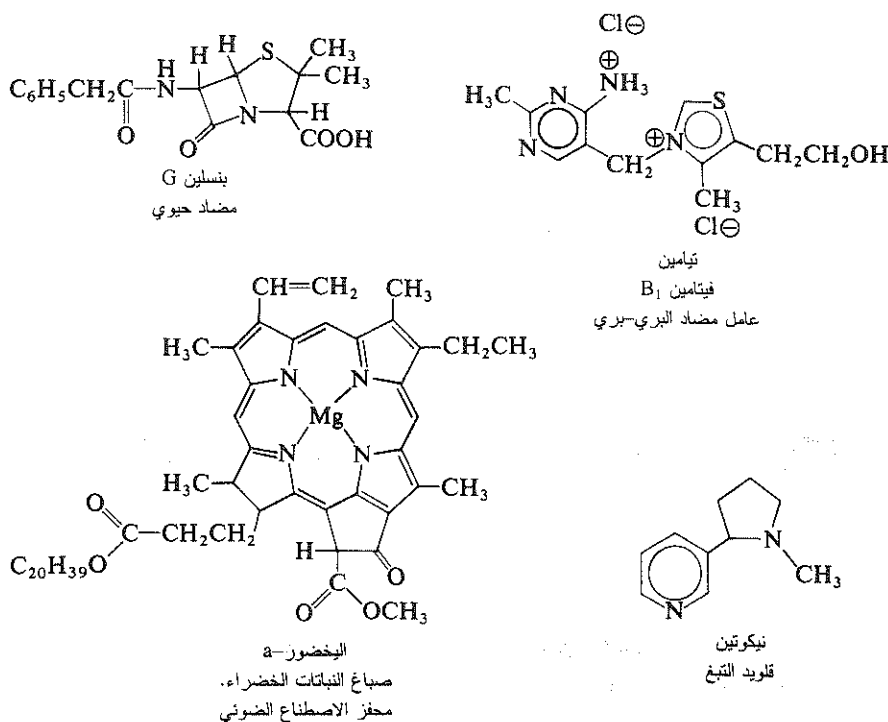
صادفنا أيضاً حلقات ثلاثية الأضلاع غير متجانسة، ذات تفاعلية عالية بسبب إجهاد الحلقة مثل: الأيوكسيدات (الفقرتان 20.13 و 14.24) والأزيريدينات aziridines (الفقرة 6.22)؛ أو المركبات المتوسطة المهمة التي تتلاشى بسرعة مثل أيونات الهالونيوم الحلقية cyclic halonium ions (الفقرات 13.9، و 2.10، و 2.29) وأيونات السلفونيوم الحلقية (الفقرة 4.29).

استعملت المركبات المتوسطة الحلقية غير المتجانسة كثيراً في الاصطناع العضوي بوصفها زمرة واقية protecting group وهي سهلة التوليد وعند انتهاء وظيفتها تزال بسهولة. لقد رأينا مثالين عليها: الإدخال المؤقت لزمرة الكربوكسيل ضمن الحلقة 2-أوكسازولين (الفقرة 6.25)، والتشكل المؤقت لإيترات وإسترات رباعي هيدروبيرانيل tetrahydropyranyl، المقاومة للقلويات، لكنها تنشط بسهولة بالحموض (الفقرة 19.18 والمسألة 15 من مسائل نهاية الفصل 20).

تصادف المركبات الحلقية غير المتجانسة كثيراً في العالم الحيوي، وهذا ما سنراه في الفصول الأخيرة من هذا الكتاب. فالكربوهيدرات هي حلقات غير متجانسة، ومثلها اليخضور الذي يجعل أوراق النبات خضراء، والهيم الذي يجعل الدم أحمر، وهما المسؤولان عن الحياة في النباتات والحيوانات. وتشكل الحلقات غير المتجانسة مواقع التفاعل في العديد من الأنزيمات وتميمات الأنزيمات coenzymes. وأخيراً فإن الوراثة تتعلق بالارتباط التسلسلي الخاص لسنت حلقات غير متجانسة مع الحموض النووية غير المتجانسة.

لا يمكن في هذا الفصل دراسة سوى عدد قليل من المنظومات الحلقية غير المتجانسة العديدة. ومن بين المركبات الحلقية غير المتجانسة الأكثر أهمية والأكثر منفعة نورد تلك التي تمتلك خواصاً عطرية والتي سوف نركز اهتمامنا على دراسة بعضها وبشكل خاص على دراسة صفاتها العطرية.

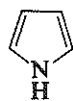
نستطيع أن نكون تصوراً عن أهمية - وكذلك تعقيد - المنظومات الحلقية غير المتجانسة من الأمثلة التالية، إضافة إلى الهيم (الفقرة 15.36) والنيكوتين أميد أدنين ثنائي النوكليوتيد (الفقرة 15.36)، و أوكسي توسين oxytocin (الفقرة 8.36).



الحلقات خماسية الأضلاع FIVE - MEMBERED RINGS

2.30 بنية البيرول والفوران والتيوفن Structure of pyrrole, furan, and thiophene

يعد البيرول والفوران والتيوفن من أبسط المركبات الحلقية غير المتجانسة حيث يحتوي كل منها على ذرة واحدة مخالفة.



I
البيروول



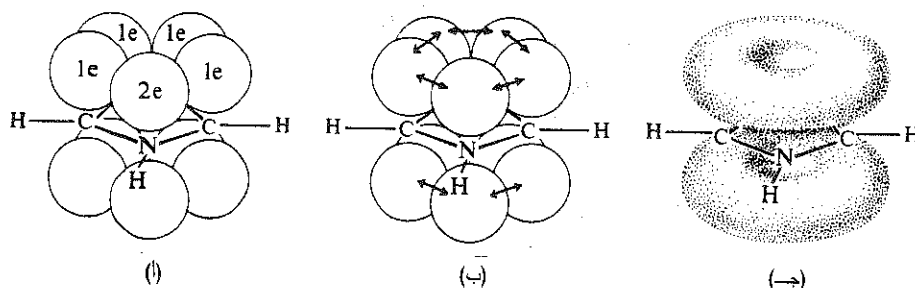
II
الفوران



III
التيوفن

واستناداً للبنى شائعة الاستعمال I و II و III نستطيع أن نتوقع أن كل من هذه المركبات يتمتع بخواص الديين diene المترافق وخواص الأمين أو الإيتر أو السلفيد. إن هذه الحلقات غير المتجانسة لا تمتلك الخواص المتوقعة باستثناء محدود لتفاعلات الإضافة، فمثلاً: لا يخضع التيوفن للأوكسدة المميزة للسلفيدات؛ كما لا يمتلك البيروول الخواص الأساسية المميزة للأمينات.

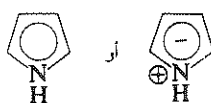
وبدلاً عن ذلك تقوم الحلقات غير المتجانسة ومشتقاتها الأكثر شيوعاً بتفاعلات استبدال الكتروفيلية كتفاعلات النترنة والسلفنة والهلعنة والأسيلة وفق فريدل - كرافت Friedel-Craft، وحتى أنها تقوم بتفاعل رايمر - تيمان Reimer - Tiemann والاقتران بأملح الديازونيوم. تبين قيم حرارات الاحتراق وجود استقرار طيني إلى المدى 22 - 28 كيلو حريرة/مول فهي إلى حد ما أقل من الطاقة الطينية للبتزين (36 كيلوحريرة/مول)، لكنها أكبر من تلك القيم العائدة للديينات المترافقة (نحو 3 كيلو حريرة/مول). واعتماداً على هذه الخواص يُنظر إلى البيروول والفوران والتيوفن على أنها مركبات عطرية. يبدو واضحاً أن الصيغ I و II و III لا تمثل على نحو مرض البنى الحقيقية لهذه المركبات. بالنظر إلى الصورة المدارية لأحد هذه الجزئيات وهو البيروول، نلاحظ أن كل ذرة من الحلقة سواء كانت كربوناً أم نتروجيناً مثبتة برابطة σ إلى ثلاث من الذرات الأخرى. تستخدم الذرة في تشكيلها لهذه الروابط مدارات من نوع sp^2 متوضعة في مستوى ومتباعدة عن بعضها بزوايا قدرها 120° . تسهم ذرة الكربون بتقديم الكترون واحد لكل رابطة σ وبالتالي فإن كل ذرة كربون في الحلقة تكون قد تخلت عن الكترون واحد في حين تتخلى ذرة النتروجين عن اثنين من الإلكترونات؛ تشغل هذه الإلكترونات المدارات p . إن تراكب مدارات p يعطي السحابات الإلكترونية π ، واحدة فوق مستوى الحلقة وأخرى تحت مستوى الحلقة؛ تضم سحابات π ستة إلكترونات، أي السداسية العطرية aromatic sextet (الشكل 1.30).



الشكل 1.30 : جزيء البيروول: (أ) إلكترونات في المدار p للنتروجين؛ الكترون في المدار p من كل ذرة كربون. (ب) تتراب مدارات لتشكل الروابط π . (ج) السحابات الإلكترونية فوق سطح الحلقة وتحتها؛ فالمجموع ستة إلكترونات π إنها السداسية العطرية.

يؤدي عدم توضع إلكترونات π إلى استقرار الحلقة. ونظراً لكون حرارة احتراق البيروول منخفضة وغير عادية؛ فهو يميل لإنجاز تفاعلات تحافظ فيها الحلقة على استقرارها. لذا فهو يخضع لتفاعلات الاستبدال. تشمل السحابة π على الزوجين الإضافيين من إلكترونات النتروجين المسؤولين عن الصفة الأساسية المعروفة لمركبات البيروول وهذه الإلكترونات غير متاحة ليتشارك بها هذا الجزيء مع الحموض. وخلافاً للعديد من الأمينات، يُعد البيروول أساساً ضعيفاً جداً ($K_b \sim 2.5 \times 10^{-14}$). وللسبب نفسه توجد كثافة إلكترونية عالية في الحلقة وهو الأمر الذي يجعل البيروول ذا تفاعلية مفرطة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية: فهو يقوم بتفاعلات مثل النترنة والاقتران

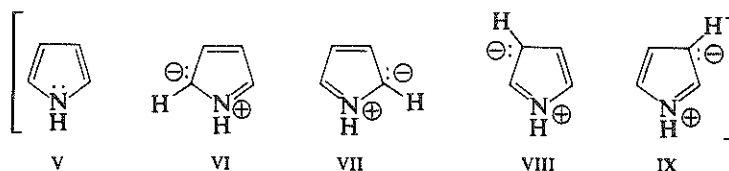
مع أملاح الديازونيوم. وتعد هذه التفاعلات سمة مميزة لمشتقات البنزين الأكثر تفاعلية والفينولات والأمينات. لهذا يبدو من الأفضل تمثيل البيرول بالصيغة IV، التي تمثل فيها الدائرة السداسية العطرية.



IV

البيروول

ماذا تعني الصيغة IV بدلالة البنى التقليدية القائمة على الرابطة التكافؤية؟ نستطيع النظر إلى البيروول على أنه هجين لمجموعة البنى V - IX. ويُدل على منح الإلكترونات للحلقة من قبل النتروجين بالبنى الأيونية التي يحمل فيها النتروجين الشحنة الموجبة في حين تحمل ذرات الكربون في الحلقة الشحنة السالبة.



البيروول

يملك الفوران والثيوفن بنيتين مشابهتين لبنية البيروول. يحمل النتروجين في البيروول ذرة هيدروجين في حين يحمل الأكسجين أو الكبريت في مدار من المدارات sp^2 شفع غير مشترك به من الإلكترونات. كما هو الحال في النتروجين توفر ذرة الأكسجين أو ذرة الكبريت إلكترونين للسحابة π ؛ ونتيجة لذلك تسلك هذه المركبات أيضاً سلوك مشتقات البنزين ذات التفاعلية العالية.

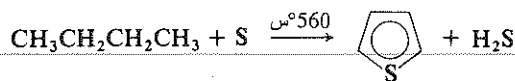


الفوران

التيوفن

3.30 مصدر البيروول والفوران والتيوفن Source of pyrrole, furan, thiophene

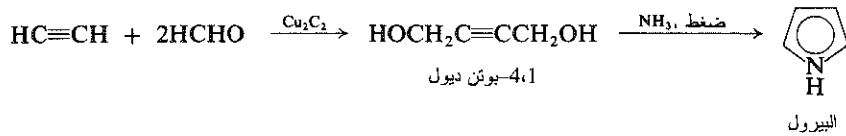
يوجد البيروول والتيوفن بكميات صغيرة في قطران الفحم. وأثناء التقطير التجزيئي لقطران الفحم يُجمع التيوفن (نقطة الغليان 84°C) مع البنزين (نقطة الغليان 80°C)؛ ولذلك يحتوي البنزين العادي على نحو 0.5% من التيوفن. يجب أن يعالج هذا المزيج معالجة خاصة إذا كان المطلوب هو الحصول على بنزين خال من التيوفن. يمكن أن يُصطنع التيوفن صناعياً بتفاعل نظامي البوتان والكبريت في درجة مرتفعة من الحرارة.



نظامي البوتان

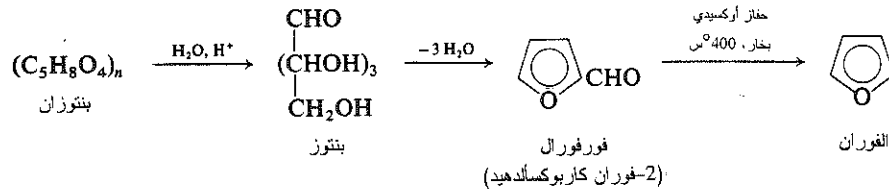
التيوفن

ويصطنع البيروول بعدة طرق. مثلاً:

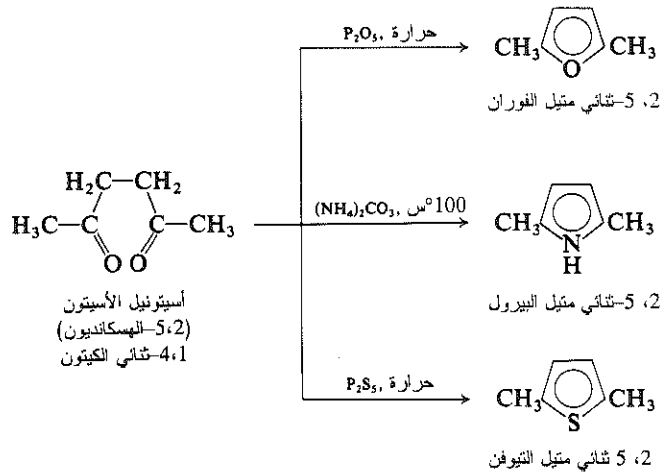


إن حلقة البيرول هي الوحدة الأساسية في منظومة البورفيرين porphyrin، التي توجد في اليخضور مثلاً (الفقرة 1.30) وفي الهيموغلوبين (الفقرة 15.36).

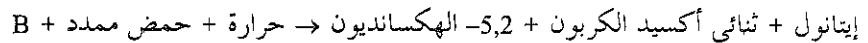
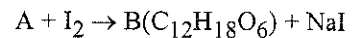
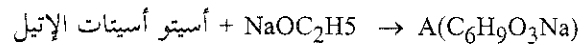
يُحضّر الفوران بسهولة عن طريق نزع الكربلة decarbonylation (حذف أحادي أكسيد الكربون) من الفورفورال (فورفورالدهيد)، الذي يحصل عليه بمعالجة قشور الشوفان، أو أكواز الذرة، أو قشور الرز بحمض كلوريد الهيدروجين الساخن. ففي التفاعل الأخير، تتحلّمه البنتوزانات pentoses (متعدد البنتوزيدات) لتعطي البنتوزات، التي تخضع بدورها لنزع الماء والتحلّق مشكلة الفورفورال.



تُحضّر بعض مشتقات البيرولات المستبدلة والفورانات والثيوفينات من الحلقات غير المتجانسة الأم عن طريق الاستبدال (انظر الفقرة 4.30)، ولكن يُحضّر أغلبها من المركبات المفتوحة السلسلة عن طريق إغلاق الحلقة. مثلاً:



مسألة 1.30 اكتب الصيغ البنوية لكل من المركبات المتوسطة في اصطناع 5,2-الهكسانديون التالي:

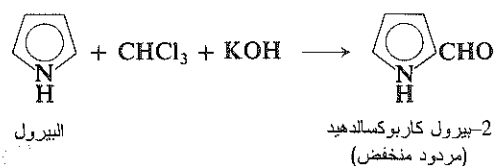
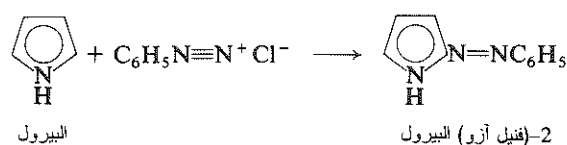
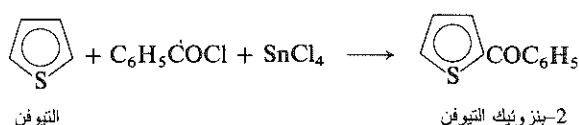
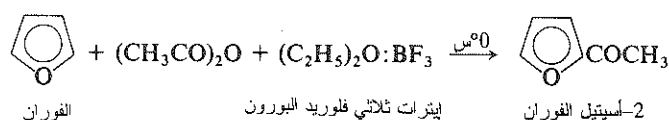
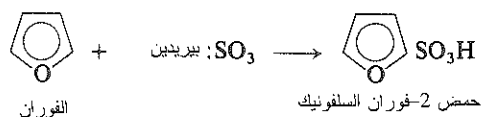


مسألة 2.30 أكتب المخطط العام لاصطناع 5,2-ثنائي فنييل الفوران، انطلاقاً من بنزوات الإثيل وأسيتات الإثيل.

4.30 تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية في البيروول والفوران والتيوفن. التفاعلية والتوجيه

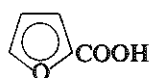
Electrophilic substitution in pyrrole, furan, and thiophene. Reactivity and orientation

تخضع الحلقات غير المتجانسة ذات الأضلاع الخمسة. كغيرها من المركبات العطرية للنترة والهجنة والسلفنة والأسيلة وفق فريدل - كرافت. فهي أكثر تفاعلية من البنزين وتشبه بذلك مشتقاته (الأمينات والفينولات) الأكثر تفاعلية منه في خضوعها لتفاعلات مثل تفاعل رايمر - تيمان Reimer-Tiemann، والنتزة والاقتران بأملح الديازونيوم. وغالباً ما تجري التفاعلات في الموقع-2. مثلاً:



نلاحظ في بعض تلك الأمثلة تعديلات في الكواشف الإلكتروفيلية الاعتيادية. فالتفاعلية لهذه الحلقات تسمح باستعمال كواشف معتدلة القوة في معظم الحالات، مثل، استعمال حمض لويس الضعيف كلوريد القصدير في أسيلة فريدل - كرافت للتيوفن. في حين تقتضي حساسية الفوران تجاه أحماض البروتونية protic acids (حيث تفتح الحلقة)، ومثله البيروول (حيث يتعرض للبلمرة) ضرورة تعديل كاشف السلفنة الاعتيادي.

مسألة 3.30 تعرض حلقة الفوران للفتح لدى معالجتها بحمض الكبريت: وهي تتفاعل انفجارياً تقريباً مع الهالوجينات. فسّر الحقيقة التي تشير إلى أن حمض 2-فورونيك 2-furoic acid يمكن أن يسلفن (في الموقع 5) بمعالجته بحمض الكبريت المدخن، ويمكن أن يُبروم (في الموقع 5) بمعالجته بالبروم في الدرجة 100°س.

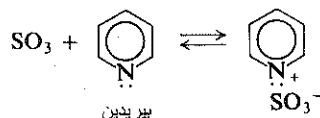


حمض 2-فورونيك

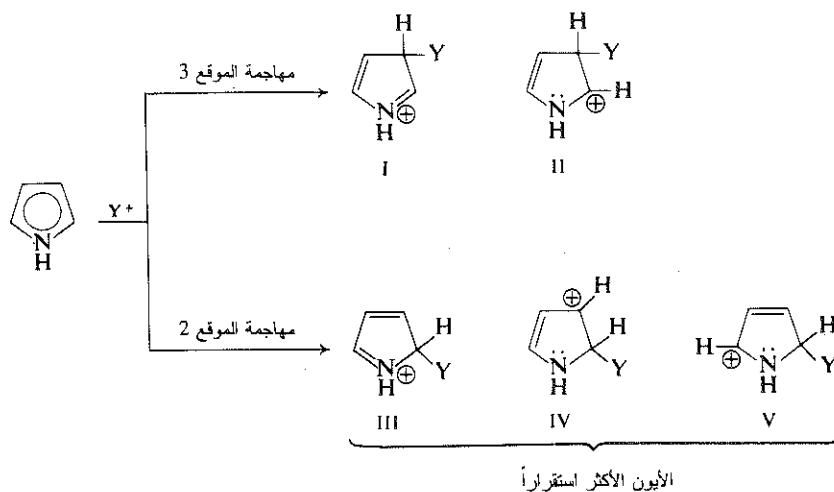
مسألة 4.30 يتحول 4,2-ثنائي ميثيل-3-بيروول كربوكسيلات الإثيل إلى مركب صيغته $C_{19}H_{26}O_4N_2$ لدى معالجته بالفورم ألدهيد وحمض. ماهي البنية الأكثر احتمالاً لهذا المنتج؟ وكيف تشكل؟ (إرشاد : انظر الفقرة 7.31).

مسألة 5.30 ما هي المنتجات المتوقعة عند معالجة الفورفورال (2-فوران كربوكسالدهيد) بمحلول مائي مركز من NaOH؟

مسألة 6.30 يُذاب ثلاثي أكسيد الكبريت في البيريدين «الأمين الثالثي» مشكلاً ملحاً. يبين كافة الخطوات التي تتضمنها الآلية الأكثر احتمالاً لسلفنة المركب العطري بهذا الكاشف.



في دراستنا للاستبدال الإلكتروليفي العطري (الفقرة 17.15) وجدنا أنه باستطاعتنا تفسير التوجيه على الحلقة بالاعتماد على القاعدة التالية: يُعد ارتباط الكاشف الإلكتروليفي بالحلقة العطرية الخطوة الضابطة، التي تجري على نحو يقود إلى تشكل الكربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً. لنطبق هذا المنحى على تفاعلات البيروول.



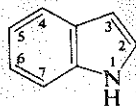
تعطي مهاجمة الموقع 3 كربوكاتيوناً، وهو هجين للبنيتين I و II. في حين ينجم عن مهاجمة الموقع 2 كربوكاتيوناً أيضاً ولكنه في هذه الحالة هجين ليس فقط للبنيتين III و IV (المشابهتين لـ I و II) وإنما للبنية V أيضاً؛ فالاستقرارية الإضافية التي تبديها البنية V تجعل هذا الأيون الأكثر استقراراً.

وبالنظر إلى الموضوع من وجهة نظر أخرى نجد أن مهاجمة الموقع 2 هي الأسرع، لأن الشحنة الموجبة النامية تتوضع على ثلاث ذرات من الحلقة بدلاً من اثنتين فقط.

يتمتع البيروول بتفاعليته العالية بالمقارنة مع البتزين، وبسبب إسهام البنية III المستقرة نسبياً. ففي البنية III، تملك كل ذرة ثمانية إلكترونات؛ وتتوضع الشحنة الموجبة على النتروجين ببساطة عن طريق التشارك بأربعة أشفاع من الإلكترونات. وليس من قبيل المصادفة أن يماثل البيروول الأنيلين في التفاعلية؛ ففي كليهما تعود التفاعلية العالية إلى قابلية النتروجين للمشاركة بأربعة أشفاع من الإلكترونات.

وبأسلوب مشابه، يمكن أن يُفسَّر توجيه الاستبدال في الفوران والثيوفن وكذلك تفاعليتهما العاليتين.

مسألة 7.30 يُمثل الإندول الحلقي غير المتجانس بالصيغة VI. يوجد الإندول في قطران الفحم وفي زهر البرتقال.



VI

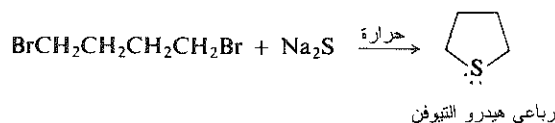
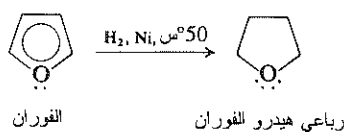
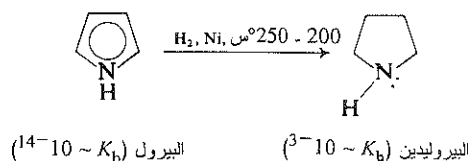
الاندول

يقوم هذا المركب بتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية. وبشكل خاص عند الموقع 3. فسّر (أ) الخواص العطرية للإندول. (ب) توجيه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية. (إرشاد: انظر الفقرة 21.15)

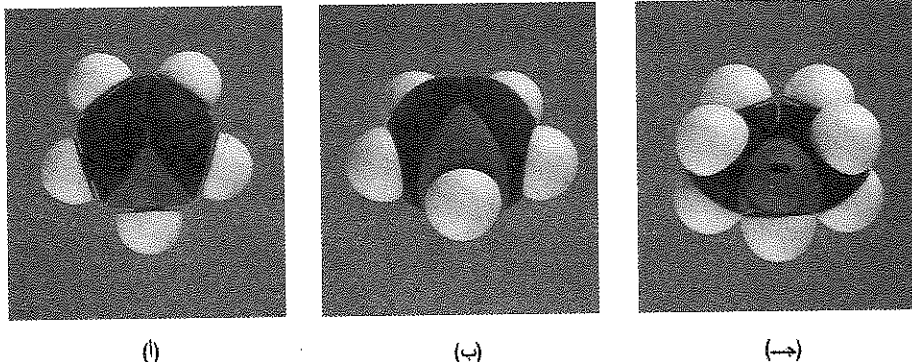
5.30 الحلقات غير المتجانسة المشبعة ذات الخمسة أضلاع

Saturated five-membered heterocycles

تحول الهدرجة الحفزية البيروول والفوران إلى المركبات الموافقة ذات الحلقات غير المتجانسة المشبعة، البيروليدين ورباعي هيدرو الفوران. ونظراً لأن الثيوفن يُسمم أغلب الحفازات، لذا يُحضّر رباعي هيدرو الثيوفن من مركبات مفتوحة السلسلة.

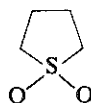


يؤدي إشباع هذه الحلقات إلى تخريب البنية العطرية وبذلك تزول الخواص العطرية. يملك كل مركب من المركبات الحلقية غير المتجانسة المشبعة خواصاً متوقعة نذكر منها: خواص الأمين الأليفاتي الثانوي، وخواص، الإيتر الأليفاتي، وخواص السلفيد الأليفاتي. ولما كان هناك زوجان من الإلكترونات إضافيان من النتروجين متاحان الآن للمشاركة بهما مع الحموض، لذا فإن للبيروليدين ($3-10 \sim Kb$) نفس الأساسية النظامية التي يتصف بها أمين أليفاتي. إذ تؤدي هدرجة البيروول إلى زيادة القوة الأساسية بمقدار 10^{11} مرة (100 بليون)؛ وهكذا يتضح أن هناك تغييراً جوهرياً واضحاً قد حدث في البنية. (انظر الشكل 2.30).



الشكل 2.30 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي: (أ) و (ب) بيرول عطري (ج) بيروليدين أليفاتي. يظهر التغير الجوهري في البنية بالتغير الواضح في هيئة كل من الجزيئين. وكما نرى يملك البيروول الهيئة العطرية المميزة فهو مسطح كالبنزين - ويتوافق أكبر يشبه أنيون حلقي البنثادينيل (الشكل 7.14) ، الذي هو متساوي معه إلكترونياً Isoelectronic. ومن جهة أخرى، من الواضح. أن البيرووليدين أليفاتي ويشبه حلقي البنثان جداً مع وجود زوجين من الإلكترونات غير مشترك بهما في مكان إحدى ذرات الهيدروجين.

يعد رباعي هيدرو الفوران مذيباً مهماً، فهو يستعمل مثلاً: في الإرجاع بحضور هديد الليثيوم والألمنيوم، وفي تحضير كلوريدات أريل المغنزيوم (الفقرة 4.26)، وفي البؤرة الهيدروجينية hydroborations. وتعطي أكسدة رباعي هيدرو التيوفن رباعي متيلين السلفون (أو السلفولان Sulfolane). المستعمل أيضاً مذيباً لا بروتونياً aprotic (الفقرة 4.7).



رباعي متيلين السلفون
(السلفولان)

لقد درسنا البيرووليدين بوصفه أميناً ثانوياً شائع الاستعمال في تحضير الإنأمينات ذات الرابطة المزدوجة (الفقرة 8.25). وتصادف حلقة البيرووليدين في الطبيعة في عدد من القلويدات (الفقرة 27.4)؛ موفرة لها الأساسية التي تعطي لهذه المركبات أسماءها (شبيه القلوي).

مسألة 8.30 تبدأ أقدم عملية لاصطناع كلاً من حمض الأديبيك وسداسي متيلين ثنائي الأمين المطلوب لإنتاج النايلون-6,6 (الفقرة 7.31) برباعي هيدرو الفوران. اقترح الخطوات الممكنة لاصطناع هذه المركبات مستخدماً فقط تفاعلات كيميائية مألوفة.

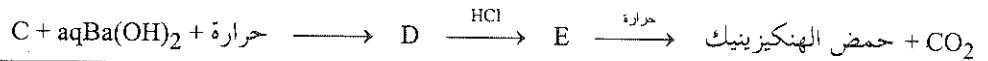
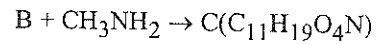
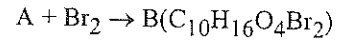
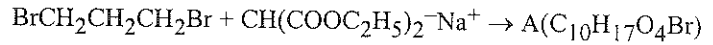
مسألة 9.30 ما هي المنتجات المتوقعة لدى معالجة البيرووليدين بـ:

- | | |
|------------------------|---|
| (أ) محلول مائي من HCl | (د) كلوريد بنزين السلفونيل + محلول مائي من NaOH |
| (ب) محلول مائي من NaOH | (هـ) يوديد المتيل متبوعاً بمحلول مائي من NaOH |
| (ج) أنهيدريد الأستيك | (و) معالجة متكررة بيوديد المتيل متبوعة بـ Ag ₂ O |
- ومن ثم تسخين قوي.

مسألة 10.30 وجد قلويد الهيكارين hygrine في نبات الكوكا. اقترح بنية له معتمداً على الدلائل التالية:

لا يذوب الهيكارين ($C_8H_{15}ON$) في محلول مائي من NaOH بل يذوب في محلول مائي لـ HCl. وهو لا يتفاعل مع كلوريد بنزين السلفونين بل يتفاعل مع الفينيل هيدرازين معطياً الفينيل هيدرازون. يتفاعل مع NaOI معطياً راسباً أصفر وحمضاً كربوكسيمياً ($C_7H_{13}O_2N$). تحول الأوكسدة العنيفة بواسطة CrO_3 الهيكارين إلى حمض الهيكارينيك ($C_6H_{11}O_2N$).

يمكن لحمض الهيكارينيك أن يصطنع وفق ما يلي:



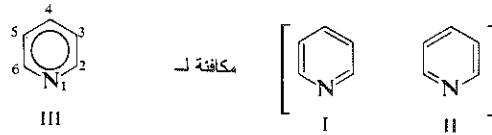
SIX - MEMBERED RINGS الحلقات سداسية الأضلاع

6.30 بنية البيريدين Structure of pyridine

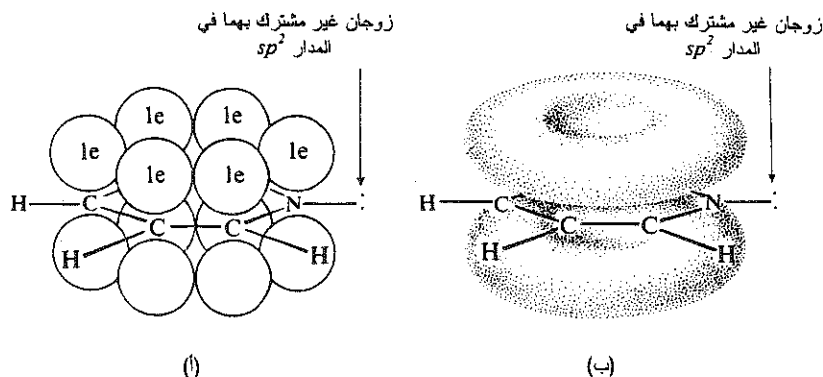
سنختار للدراسة أحد المركبات الحلقية السداسية الأضلاع وهو البيريدين.

يصنف البيريدين بوصفه مركباً عطرياً استناداً إلى خواصه. فهو مسطح. وتشكل كل رابطتين متجاورتين فيه زاوية مقدارها 120° ، والروابط الأربع كربون - كربون متساوية في الطول، وكذلك الرابطتان كربون - نتروجين. يقاوم البيريدين تفاعلات الإضافة لكنه يخضع لتفاعلات الاستبدال الألكتروفيلية. وتشير حرارة الاحتراق إلى وجود طاقة طنين مقدارها 23 كيلوحريرة/مول.

يمكن أن يُعد البيريدين هجيناً لينيئي كيكوليه Kekule structures I و II، لكننا سوف نصوره بالبنية III، التي تمثل فيها الدائرة الإلكترونية العظمية الستة.



يختلف إلى حد بعيد التشكيل الإلكتروني للنتروجين في البيريدين عن النتروجين في البيروول. ففي البيريدين تبدو ذرة النتروجين مثل أي ذرة من ذرات الكربون، فهي مرتبطة مع غيرها من عناصر الحلقة بواسطة مدارات sp^2 وتقدم إلكترونات واحداً للسحابة π . يستعمل المدار الثالث sp^2 من كل ذرة كربون لتشكيل رابطة مع الهيدروجين، في حين يحتوي المدار sp^2 الثالث من ذرة النتروجين على زوجين من الإلكترونات جاهزين للأشراك بهما مع الحموض (الشكل 3.30).



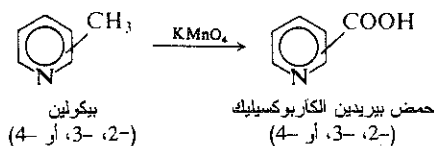
الشكل 3.30 : جزيء البيريدين. (أ) يشغل كل مدار p إلكترونات واحداً؛ ويوجد زوجان من الإلكترونات غير مشترك بهما في sp^2 العائد للنتروجين. (ب) تتراكب المدارات p مشكلة السحابة π فوق مستوي الحلقة وتحتها؛ ويبقى زوجان من الإلكترونات غير مشترك بهما في المدار sp^2 العائد للنتروجين.

استناداً لهذا التشكيل الإلكتروني فإن ذرة النتروجين تجعل البيريدين أساساً أكثر قوة بكثير من البيرول، وتؤثر في تفاعلية الحلقة بطريقة مختلفة تماماً كما سنرى.

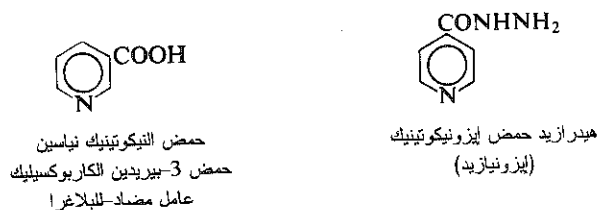
7.30 مصدر مركبات البيريدين Source of pyridine compounds

يوجد البيريدين في قطران الفحم مع عدد من متيل البيريدينات. أهمها المركبات أحادية المتيل المعروفة بالبيكولينات picolines.

تقود أكسدة البيكولينات إلى الحصول على حموض بيريدين الكاربوكسيليك pyridinecarboxylic acids.



إن المماكب 3- (حمض النيكوتينيك أو النياسين) هو فيتامين؛ ويستعمل المشتق الهيدرازيني للمماكب 4- (حمض إيزونيكوتينيك) في معالجة مرض السل (التدرن الرئوي Tuberculosis).



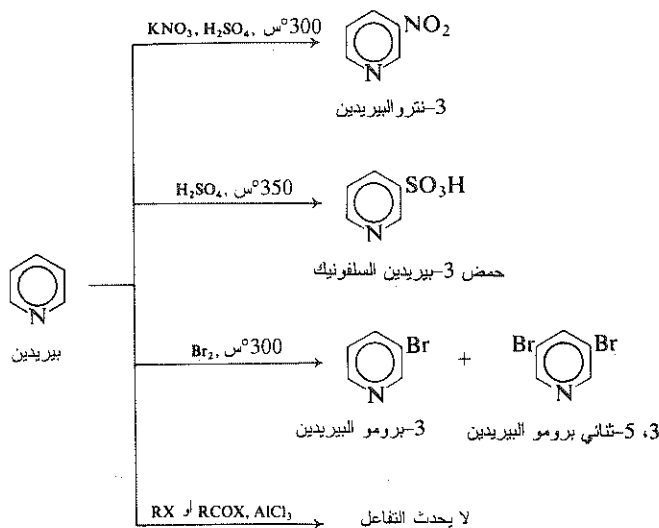
8.30 تفاعلات البيريدين Reactions of pyridine

نستطيع إنطلاقاً من البنية الكيميائية للبيريدين أن نتوقع جملة من الخواص الكيميائية لهذا المركب؛ فيمكن لحلقته أن تخضع لتفاعلي الاستبدال الإلكتروني والنكليوفيلي والمميزة للحلقات العطرية؛ وسنركز اهتمامنا بصورة رئيسة على المسلك الذي تنتهجه ذرة النتروجين في هذه التفاعلات.

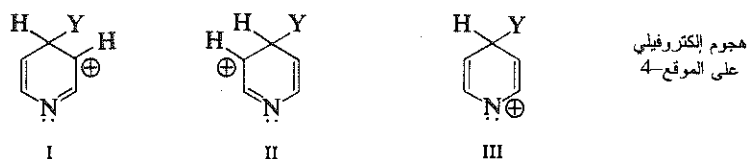
وهناك مجموعة أخرى من التفاعلات، التي يقوم فيها البيريدين بدور أساس أو نوكليو فيل، وتشمل التفاعلات التي يشترك فيها النتروجين مباشرة. والتفاعلات الناجمة عن زوجي إلكترونات غير مشترك بهما.

9.30 الاستبدال الإلكتروفيلي في البيريدين Electrophilic substitution in pyridine

يشبه البيريدين أحد مشتقات البنزين المخملة بشدة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية. فهو قابل للنترة والسلفنة والهلجنة فقط في شروط قاسية جداً، ولا يقوم بتفاعل فريدل - كرافت على الإطلاق. تحدث تفاعلات الاستبدال بصورة رئيسة على الموقع 3- (أو β-).

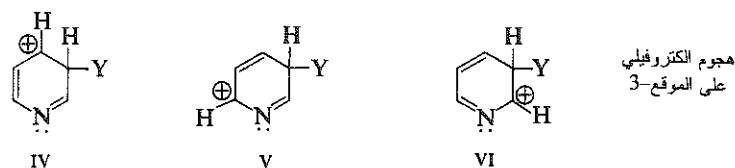


لنرى إذا كان باستطاعتنا تقدير التفاعلية والتوجيه استناداً إلى الأسس المألوفة لاستقرار الكاربوكاتيون المتوسط. يقود هجوم الكاشف على الموقع - 4 إلى الحصول على كاربوكاتيون هجين للبنى I و II و III.



غير مستقر (بخاصة)
 يملك النتروجين ستة إلكترونات

يعطي الهجوم على الموقع 3- هجيناً للبنى IV و V و VI.



(يشبه الهجوم على الموقع - 2 مثيله الهجوم على الموقع - 4 تماماً كما يشبه الهجوم على الموقع أورثو مثيله الهجوم على الموقع بارا في سلسلة البنزين).

إن كافة هذه البنى أقل استقراراً من البنى الموافقة لها في الهجوم على البنزين، بسبب السحب الإلكتروني الذي تقوم به ذرة النتروجين. وكنتيجة لذلك، تجري تفاعلات الاستبدال في البيريدين ببطء أكثر مما هي عليه في البنزين. لدى تفحص هذه البنى نرى أن البنية III هي بنية غير مستقرة وبخاصة لأن ذرة النتروجين الكهرسلبية فيها تملك

فقط سداسية إلكترونية. ونتيجة لذلك. فإن الهجوم على الموقع 4 (أو الموقع 2) يكون بطيئاً بشكل خاص. في حين يجري الاستبدال بصورة مفضلة على الموقع 3.

من المهم أن نلاحظ أوجه الاختلاف بين الاستبدال في البيريدين والاستبدال في البيروول. ففي حالة البيروول، تكون البنية التي يحمل فيها النتروجين شحنة موجبة (انظر الفقرة 4.30) مستقرة بشكل خاص لأن كل ذرة فيه تملك الثمانية الإلكترونية وتظهر الشحنة الموجبة على النتروجين ببساطة بواسطة أربعة أشعاع من الإلكترونات. وتكون البنية، في حالة البيريدين، التي يحمل فيها النتروجين شحنة موجبة (III) بشكل خاص غير مستقرة، لأن النتروجين فيها يمتلك فقط سداسية إلكترونية، يشارك النتروجين بالإلكترونات بسهولة. ولكن نظراً لكون النتروجين ذرة كهرسلبية لذلك فإنه يقاوم انتزاع الإلكترونات.

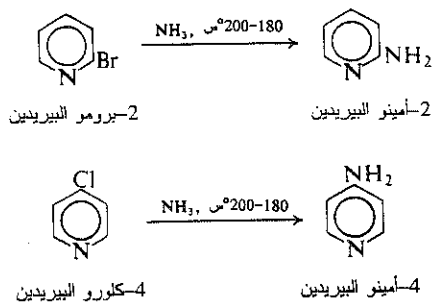
مسألة 11.30 يمكن نترتة أو سلفنة 2-أمينو البيريدين في شروط أكثر اعتدالاً من الشروط اللازمة للبيريدين نفسه؛ تجري تفاعلات الاستبدال بصورة رئيسة بالموقع 5. علل هذه الحقائق.

مسألة 12.30 نظراً لصعوبة نترتة البيريدين، فإن اصطناع 3-أمينو البيريدين عن طريق حمض النيكوتينيك هو الأكثر ملاءمة. أكتب مخططاً تمهيدياً لاصطناع 3-أمينو البيريدين من β -البيكولين.

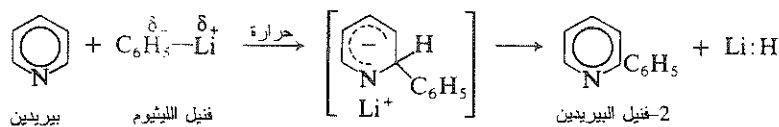
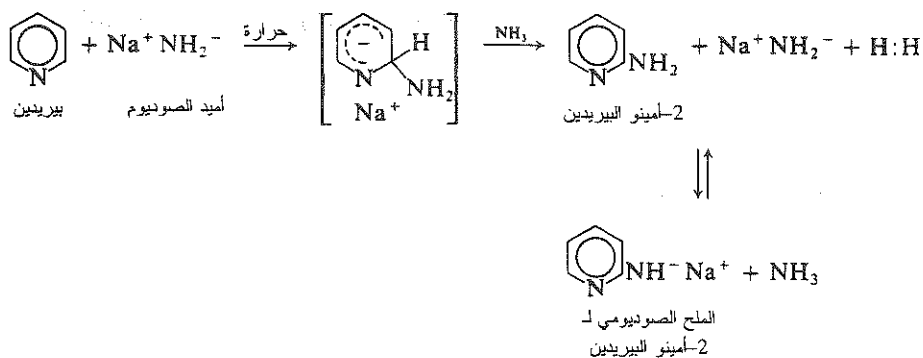
مسألة 13.30 علل ما يلي: (أ) تعطي معالجة الكينولين (الفقرة 1.30) بـ HNO_3 و H_2SO_4 ، 5- و 8-نترو كينولينات؛ (ب) تقود أكسدة الكينولين بـ KMnO_4 إلى حمض 3,2-بيريدين ثنائي الكربوكسيليك. (إرشاد: انظر الفقرة 21.15).

10.30 الاستبدال النوكليوفيلي في البيريدين Nucleophilic substitution in pyridine

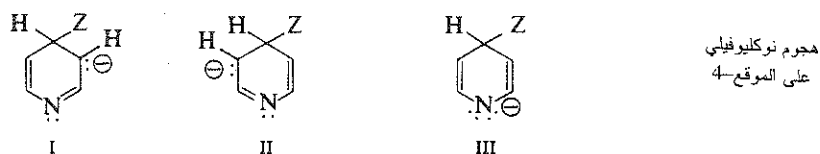
تشبه حلقة البيريدين هنا كما في الاستبدال الإلكتروليفي. حلقة البتزين ذات المتبادلات الساجبة للإلكترونات بقوة. يجري الاستبدال النوكليوفيلي عملياً في الموقعين 2- و 4. فمثلاً:



إن تفاعلية البيريدين تجاه الاستبدال النوكليوفيلي كبيرة جداً. حتى أنها قادرة على استبدال أيون الهيدريد الأساسي القوي H^- : نجد بين هذه التفاعلات مثالين مهمين هما الأمينة بواسطة أميد الصوديوم (تفاعل شيشيبابين Chichibabin reaction). والألكلة أو الأريلية بواسطة مركبات الليثيوم العضوية.

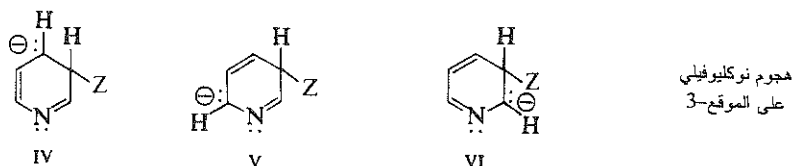


وكما رأينا (الفقرة 8.26) يمكن للاستبدال النوكليوفيلي العطري أن يجري بآلية مماثلة تماماً لآلية الاستبدال الإلكتروني. يجري التفاعل وفق خطوتين: تعين سرعة الخطوة الأولى، أي تشكل جسيم مشحون، سرعة التفاعل الكلي. يكون المركب المتوسط مشحوناً إيجابياً في تفاعلات الاستبدال الإلكتروني: في حين يكون المركب المتوسط مشحوناً سلبياً في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي. تعين مقدرة الحلقة على احتواء الشحنة استقرارية المركب المتوسط والحالة الانتقالية التي تؤدي إليه، وبالتالي تعين سرعة التفاعل. ينجم عن الهجوم النوكليوفيلي على الموقع 4- كاربانايون هجين من البنى I و II و III:



مستقر بشكل خاص:
شحنة سالبة على النتروجين

وينجم عن الهجوم على الموقع 3- الكاربانايون هجين من البنى IV و V و VI:



(كما لاحظنا سابقاً، إن الهجوم على الموقع 2- يشبه الهجوم على الموقع 4-). تبدو كل هذه البنى أكثر استقراراً من تلك المقابلة لها مقارنة بالهجوم على مشتقات البنزين وذلك بسبب السحب الإلكتروني الذي تقوم به ذرة النتروجين. إن البنية III مستقرة بشكل خاص، لأن الشحنة السالبة متوضعة على ذرة النتروجين الكهربية التي تعد المكان الملائم لتوضعها لذلك فمن المعقول، أن يحدث الاستبدال النوكليوفيلي في حلقة البيريدين بسرعة أكبر من سرعة حدوثه في حلقة البنزين: وعلى الموقعين 2- و4- بسرعة أكبر من الموقع 3- إن كهربية ذرة النتروجين هي التي تجعل تفاعلية البيريدين قوية تجاه الاستبدال النوكليوفيلي، وهي ذاتها التي تجعله غير فعال (خاملاً) تجاه الاستبدال الإلكتروني.

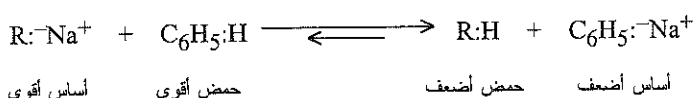
11.30 أساسية البيريدين Basicity of pyridine

إن البيريدين أساس ($K_b = 2.3 \times 10^{-9}$) أقوى بكثير من البيروك ($K_b \sim 2.5 \times 10^{-14}$) لكنه أضعف بكثير من الأمينات الأليفاتية ($K \sim 10^{-4}$).

يملك البيريدين زوجين من الإلكترونات (sp^2 المدار متاحين للتشارك بهما مع الحموض؛ في حين لا يملك البيروك ذلك، لكنه يستطيع قبول الحمض فقط على حساب العطرية الخاصة للحلقة.

يصعب تفسير كون البيريدين أساساً أضعف من الأمينات الأليفاتية، لكن على الأقل يتوافق مع النموذج العام، لتعد بسرعة إلى أساسية مضاهياته بالكربون من الأمينات، أي الكاربانيونات ونستعمل المنحى الوارد في الفقرتين 12.6 و 11.12.

يلاحظ أن البنزين حمضاً أقوى من أي ألكان، كما يتضح من مقدرته على إزاحة الألكان من أملاحه، وهنا بالطبع، يدل على أن أنيون الفينيل $C_6H_5^-$ هو أساس أضعف من أنيون الألكيل، R^- .



وبنفس الأسلوب يُعد الأستيلين حمضاً أقوى من البنزين، وأنيون الأستيليد أساساً أضعف من أنيون الفينيل.



وبذلك يكون لدينا التسلسلان التاليان لحموضة الهيدروكربونات ولأساسية أنيوناتها:



إن التفسير الممكن لهذين التسلسلين نجده في التشكيل الإلكتروني للكاربانيونات. ففي أنيونات الألكيل والفينيل والأستيليد، يشغل الزوجان الإلكترونيان غير المشترك بهما المدار sp^3 و sp^2 و sp على الترتيب. وتُحدّد سهولة التشارك مع الحموض بهذين الزوجين من الإلكترونات الأساسية الخاصة بالأنيون. وكلما تقدمنا وفق السلاسل sp^3 و sp^2 و sp فإن صفة المدار p تتراجع أمام تزايد صفة المدار s . فالإلكترون الموجود في المدار p هو على مسافة ما من النواة وارتباطه بمداره ضعيف نسبياً، أما الإلكترون الموجود في المدار s ، فيكون أقرب إلى النواة وارتباطه بمداره أشد. يبدو من بين الأنيونات الثلاثة أن أيون الألكيل هو الأساس الأقوى لأن زوجي الإلكترونات العائدين له ضعيفا الارتباط بالمدار sp^3 . بينما نجد أن أيون الأستيليد هو الأساس الأضعف، لأن ارتباط زوجي الإلكترونات التابع له مع المدار sp أشد.

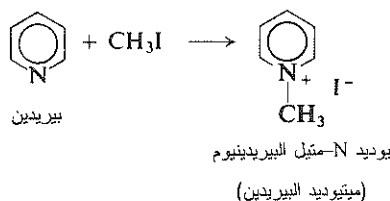
تكون صلة البيريدين بالأمين الأليفاتي كصلة أنيون الفينيل بأنيون الألكيل. إذ يشغل زوجا الإلكترونات الذي يعطي للبيريدين أساسيته أحد المدارات sp^2 ويرتبط الزوجان بإحكام أشد وهما أقل توافراً في المشاركة بهما مع الحموض من زوجي الإلكترونات العائدين للأمين الأليفاتي، واللذين يشغلان المدار sp^3 .

مسألة 14.30 ما هي الأساسية النسبية المتوقعة للأمينات (RCH_2NH_2)، والأمينات ($RCH=NH$)، و النتريلات ($R-C\equiv N$).

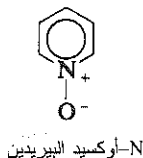
يستعمل البيريدين بشكل واسع في الكيمياء العضوية بوصفه أساساً ذواباً في الماء. كما في عملية الأسيلة Schotten-Baumann (الفقرة 8.20).

مسألة 15.30 يتحول بروموسوكسينات الإثيل إلى إستر غير مشبع هو فيومارات الإثيل بفعل البيريدين. ما هي وظيفة البيريدين؟ ما هي الميزة التي يتميز بها على استعمال الـ KOH الكحولي؟

يملك البيريدين كغيره من الأمينات الأخرى خواصاً نوكلوفيلية، ويتفاعل مع هاليدات الألكيل معطياً أملاح الأمونيوم الرباعية.



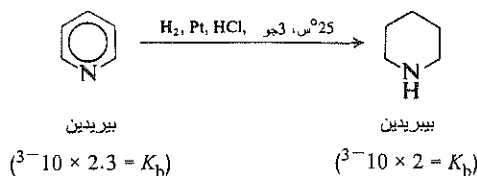
مسألة 16.30 يستطيع البيريدين، كغيره من الأمينات الثالثية. أن يتحول (بوساطة حمض فوق أكسيد البنزويك) إلى مشتقه N-أو أكسيد. وعلى عكس البيريدين ذاته، يخضع N-أو أكسيد البيريدين بسهولة للترتة خصوصاً في الموقع 4. كيف تفسر هذه التفاعلية وهذا التوجيه؟



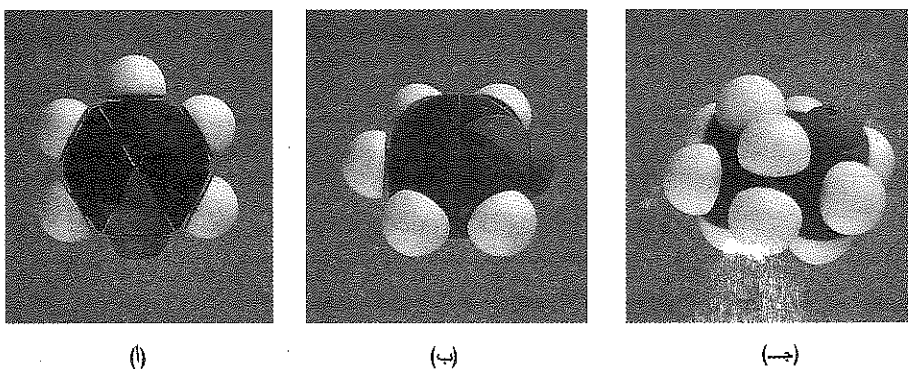
مسألة 17.30 تبدي مشتقات N-أو أكسيد البيريدين تفاعلية ليس فقط تجاه الاستبدال الإلكتروفيلي وإنما أيضاً تجاه الاستبدال النوكلوفيلي خاصة في الموقعين 2 و 4. فمثلاً تعطي معالجة N-أو أكسيد 4-تروالبيريدين بحمض الهيدروبروميك N-أو أكسيد 4-برومو البيريدين. كيف تفسر هذه التفاعلية وهذا التوجيه؟

12.30 إرجاع البيريدين Reduction of pyridine

تقود الهدرجة الحفزية للبيريدين إلى الحصول على مركب أليفاتي حلقي غير متجانس هو البيريدين $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$.



يملك البيريدين ($3^{-10} \times 2 = K_b$) الأساسية المعروفة للأمين الأليفاتي الثانوي، وهي أكبر بمليون مرة من البيريدين: ويبدو بوضوح أن تغيراً جوهرياً قد حدث للبنية (انظر الشكل 4.30). غالباً ما يستعمل البيريدين كنظيره البيريدين محفزاً أساسياً في التفاعلات المتنوعة كتفاعل الإضافة لمايكل (الفقرة 7.27).



الشكل 4.30 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي: (أ) و(ب) البيريدين عطري؛ (جـ) بيبيريدين، أليفاتي. مرة ثانية نرى التباين بين البنى العطرية والبنى الأليفاتية التي تبدو بالشكل الجزيئي المتغاير. يملك البيريدين شكل البنزين (الشكل 5.14)، مع زوجي إلكترونات غير مشترك بهما في موقع إحدى ذرات الهيدروجين. يملك البيبيريدين الهيئة المألوفة لكرسي حلقي الهكسان (الشكل 5.13)، مع زوجي إلكترونات غير مشترك بهما يشغلان الوضعية الاستوائية أو في التهايق الآخر - الوضعية المحورية.

تُصادف حلقتا البيريدين والبيريدين كمثيلتها حلقة البيروليدين في عدد من القلويدات مثل النيكوتين، والستركنين، والكوكائين والريزربين.

مسألة 18.30 لماذا لا يستعمل البيريدين مكان البيريدين في إجراء شوتن - بومان Shotten-Baumann؟

مسائل

- اكتب البنى وأسماء المنتجات الرئيسية الناتجة (إذا وجدت) عن تفاعل البيريدين مع:

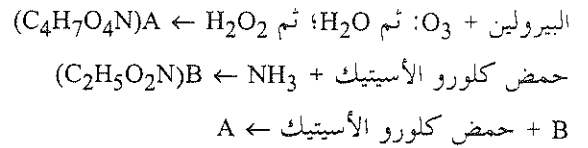
(أ)	Br_2 , 300°C	(ح)	محلول NaOH ممدد
(ب)	H_2SO_4 , 350°C	(ط)	أنهدريد الأسيتيك
(جـ)	كلوريد الأسيتيل، AlCl_3	(ي)	كلوريد سلفونيل البنزين
(د)	KNO_3 , H_2SO_4 , 300°C	(ك)	بروميد الإثيل
(هـ)	حرارة، NaNH_2	(ل)	كلوريد البنزيل
(و)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	(م)	حمض بيروكسي البنزويك ثم HNO_3 , H_2SO_4
(ز)	محلول HCl ممدد	(ن)	Pt , H_2

2. اكتب بنى وأسماء المنتجات الرئيسية الناتجة عن كل من التفاعلات التالية:

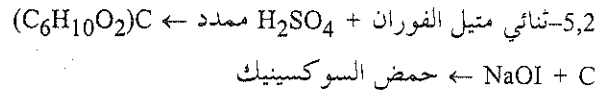
- التيوفن + H_2SO_4 مركز
- التيوفن + أنهدريد الأسيتيك، ZnCl_2
- التيوفن + كلوريد الأسيتيل، TiCl_4
- التيوفن + حمض النتريك المدخن في أنهدريد الأسيتيك.
- الناتج من (د) + Sn , HCl

- (و) التيوفن + 1 مول Br₂
- (ز) الناتج من (و) Mg⁺؛ ثم CO₂؛ ثم H⁺
- (ح) البيروول + البيريدين: SO₃
- (ط) البيروول + حمض السلفانيليك المديأز diazotized
- (ي) البيروول + Ni, H₂ ← C₄H₉N
- (ك) الفورفورال + أسيتون + أساس

3. يمكن أن يرجع البيروول بوساطة الزنك وحمض الأسيتيك ليعطي البيروولين، C₄H₇N. (أ) ما هي البنية الممكنة للبيروولين؟ (ب) إستناداً إلى الشواهد التالية ما هي البنية التي يجب أن تكون للبيروولين؟



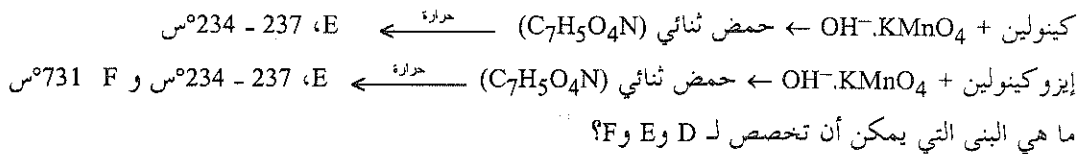
4. إن الفوران ومشتقاته حساسة للحموض البروتونية (Protic acids). وتبين التفاعلات التالية ماذا يحدث لهذه المركبات.



(أ) ماهو المركب (C)؟ (ب) اكتب سلسلة محتملة من الخطوات لتشكيله من 5,2-ثنائي متيل الفوران.

5. يتفاعل البيروول مع الفورم ألدهيد في البيريدين الساخن معطياً مزيجاً من المنتجات التي يمكن أن نعزل منها كمية صغيرة من مركب صيغته (C₅H₅N)₄. اقترح بنية ممكنة لهذا المركب. (إرشاد: انظر الفقرة 7.31).

6. توجد ثلاثة مماكبات من حموض بييريدين الكاربوكسيليك (C₅H₄N)COOH: D، ودرجة انصهارها هي 137°س؛ و E و 234 - 237°س؛ و F و 317°س. ويبرهن على صحة هذه البنى كما يلي:




7. لخص جميع الخطوات التي يتضمنها كل من الاصطناعات التالية مستخدماً أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) β-سيانو البيريدين من β-البيكولين

(ب) 2-متيل البييريدين من البييريدين

(ج) إيثيل 5-نترو-2-فوروات من الفورفورال

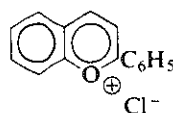
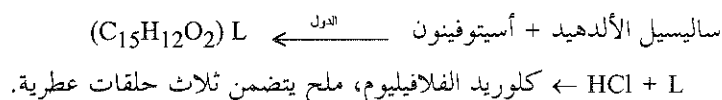
(د) حمض فوريل الأكريليك، ، من الفورفورال

(هـ) 5,2,1-ثلاثي كلورو البنثان من الفورفورال

(و) 3-أندول الكاربوكسالدهيد من الإندول.

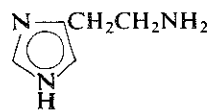
8. (-) النيكوتين، هو قلويد موجود في التبغ، ويمكن اصطناعه بالطريقة التالية:
 حمض النيكوتينيك + SOCl_2 ، حرارة ← كلوريد النيكوتينويل ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCl}$)
 كلوريد النيكوتينويل + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CdCl}$ ← $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N})\text{G}$ ، كيتون
 $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ON}_2)\text{H}$ ← حفاز، $\text{H}_2, \text{NH}_3 + \text{G}$
 $\text{HBr} + \text{H}$ + تسخين شديد ← $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{I}$ + بروميد الإثيل
 $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2)$ ← (\pm) -النيكوتين + $\text{NaOH}, \text{CH}_3\text{I} + \text{I}$
 (\pm) -النيكوتين + (+)-حمض الطرطريك ← J و K (كلاهما له $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$)
 $\text{NaOH} + \text{J}$ ← (-)-النيكوتين + طرطرات الصوديوم
 ما هي بنية (\pm) -النيكوتين؟ اكتب معادلات كافة التفاعلات الواردة فيما سبق.

9. تعود الألوان الحمراء والزرقاء التي يُعرف بها العديد من الأزهار والفواكه إلى الأنتوسيانينات Anthocyanins، وجليكوزيدات أملاح البيريليوم Pyrylium إن البنية الأم لأملاح البيريليوم هي كلوريد الفلافيليوم flavylium، الذي يمكن أن يُصطنع وفق ما يلي:



كلوريد الفلافيليوم

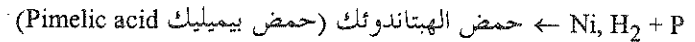
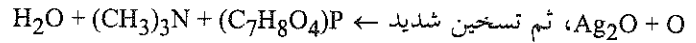
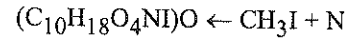
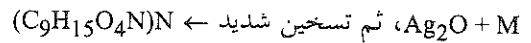
- (أ) ما هي بنية المركب L؟ (ب) اكتب سلسلة الخطوات التي من المحتمل أن تقود من L إلى كلوريد الفلافيليوم.
 (ج) علل الصفة العطرية لمنظومة الحلقة الملتحمة .
 10. (أ) علل الخواص العطرية لحلقة الأيميدازول.
 (ب) رتب ذرات التروجين في الهيستامين (المادة المسؤولة عن العديد من التفاعلات التحسسية) وفق الأساسية المتوقعة لها. وعلل إجابتك.



الهيستامين

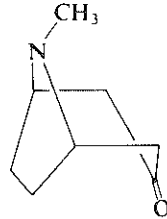
- (ج) علل البنية الخاصة ثنائية القطب المعطاة للحمض الأميني الهيستيدين في الجدول 1.36.

11. إن حمض التروپينيك Tropic acid $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ هو منتج تدرّك الأتروبين وهو قلويد عنب الثعلب المमित، *Atropa belladonna*. يبلغ مكافئ التعديل له 1 ± 94 . وهو لا يتفاعل مع كلوريد سلفونيل البنزين، ولا المحلول البارد والمدد من KMnO_4 ، ولا يتفاعل مع CCl_4/Br_2 .
 تعطي المتيلة العميقة النتائج التالية:
 حمض التروپينيك + CH_3I ← $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NI})\text{M}$



(أ) ما هي البنية المحتملة لحمض التروبينيك؟

(ب) يتشكل حمض التروبينيك بأكسدة التروبينون بواسطة CrO_3 ، وقد عينت بنية التروبينون بالاصطناع. والآن ما هي البنية الأكثر احتمالاً لحمض التروبينيك؟

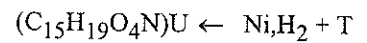
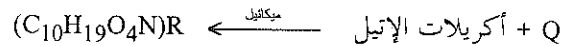


تروبينون

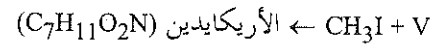
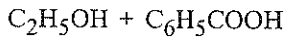
12. اصطنع التروبيليدين tropilidene، 5,3,1-حلقي الهيتاترين من التروبينون (المسألة 11). بين كيف يمكن أن يجري ذلك. (إرشاد: راجع المسألة 24، من مسائل نهاية الفصل 23).

13. يؤدي إرجاع التروبينون (المسألة 11) للحصول على التروبين والتروبين الكاذب، ولكليهما الصيغة المحتملة $C_8H_{15}ON$. ولدى تسخين التروبين مع أساس فإنه يتحول إلى التروبين الكاذب. أورد بُنى محتملة للتروبين والتروبين الكاذب، وشرح إجابتك.

14. إن الأريكايدين Arecaidine، $C_7H_{11}O_2N$ يوجد في جوزة الفوفل Betel nut يصطنع وفق المسار التالي:



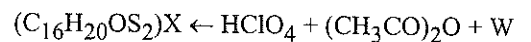
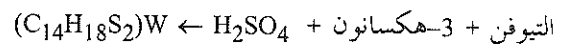
U + حمض، تسخين $\leftarrow (C_6H_9O_2N)V$ ، الجوفاسين، Guvacine، وهو قلويد آخر من جوزة الفوفل +

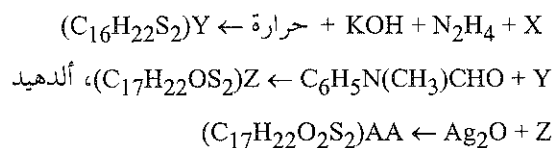


(أ) ما هي البنية الأكثر احتمالاً للأريكايدين؟ من الجوفاسين؟

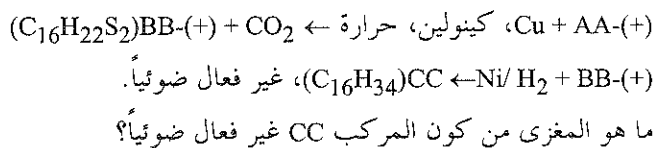
(ب) ماذا سيعطي الجوفاسين لدى نزع الهيدروجين منه؟

15. اكتب بنى المركبات من W وحتى CC. (إرشاد: الفقرة 7.31).

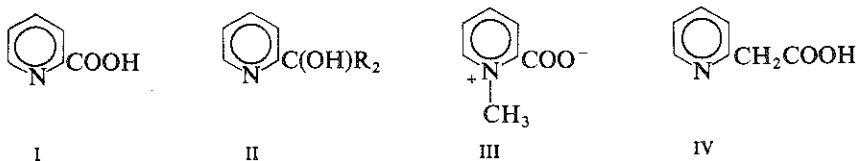




جرى تفريق AA



16. لدى تسخين محلول حمض 2-البيريدين كربوكسيليك (I) يفقد هذا المركب غاز ثنائي أو أكسيد الكربون مشكلاً البيريدين. تُخفّض سرعة انتزاع الكربوكسيل بإضافة حمض أو أساس. ولدى تنفيذ عملية نزع الكربوكسيل بحضور الكيتون. R_2CO ، فإننا نحصل، ليس فقط على البيريدين وإنما أيضاً على الكحول الثالثي II. إن نزع الكربوكسيل من المشتق N-متيل (III) يجري بسرعة أكبر بكثير من (I).



(أ) بيّن كافة الخطوات الممكنة للآلية الأكثر احتمالاً لنزع الكربوكسيل من I. ثم بيّن كيف أن هذه الآلية تتوافق مع كل من الحقائق الواردة أعلاه.

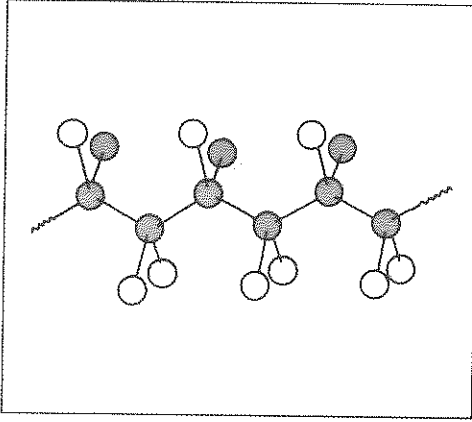
(ب) يكون ترتيب التفاعلية في نزع الكربوكسيل من حموض البيريدين كربوكسيليك المتماكية (I ومماكبته)، كالتالي:

$$2 > 3 > 4$$

ومن جهة أخرى، يكون ترتيب التفاعلية في نزع الكربوكسيل من حموض البيريدين أسيتيك المتماكية (IV ومماكبته) كالتالي:

$$2 \text{ أو } 4 > 3$$

كيف تفسر التفاعلية الملاحظة لكل تسلسل. لماذا يوجد اختلاف بين مجموعتي الحموض هذه؟ (بيدو أن الآلية ذاتها مستخدمة في كلا الحالتين).



Macromolecules

Polymers and Polymerization

الجزئيات الضخمة

البوليمرات والبلمرية

1.31 الجزئيات الضخمة Macromolecules

تعاملنا في دراستنا للكيمياء العضوية، حتى الآن، بصورة رئيسة، مع جزئيات صغيرة إلى حد ما، يتراوح عدد ذراتها ما بين 50 إلى 75 ذرة. ولكن توجد جزئيات هائلة تسمى الجزئيات الضخمة macromolecules تحتوي على مئات الآلاف من الذرات. بعض هذه الجزئيات ذات منشأ طبيعي، وتؤلف أصنافاً من المركبات يمكن القول حرفياً أنها حيوية مثل: متعددات السكاريد والنشاء والسلولوز التي توفر لنا الغذاء والملبس والمأوى (الفصل 35). والبروتينات التي تبني الجسم الحيواني وتعمل على تماسكه وحركته (الفصل 36)، والحموض النووية التي تتحكم في الوراثة على المستوى الجزيئي (الفصل 36).

يمكن أن تكون الجزئيات الضخمة من صنع الإنسان أيضاً. كانت أولى المواد المصنعة تهدف إلى إيجاد بدائل عن الجزئيات الضخمة الطبيعية مثل المطاط والحريز. غير أن التكنولوجيا تتطور تطوراً سريعاً وتنتج المئات من المواد التي لا توجد مثيلاتها لها في الطبيعة.

تشمل المركبات ذات الجزئيات الضخمة الاصطناعية مركبات نذكر منها: الممرونات elastomers وهي تمتاز بنوع خاص من المرونة المميزة للمطاط؛ والألياف fibers الطويلة والرفيعة والشبيهة بالخيط وتمتاز بالقوة الكبيرة على طول الليف والمميزة لألياف القطن والصوف والحريز؛ واللدائن plastics التي يمكن بثقها على شكل ألواح وأنايب مطبقة السطوح، كما يمكن قولبتها لتشكيل سلع لا حصر لها. نحن نلبس هذه المواد، ونأكل ونشرب منها وننام بينها ونجلس ونقف عليها، وندير الأزرار ونسحب المفاتيح ونمسك المقابض المصنوعة منها؛ نسمع بالاستعانة بها الأصوات ونرى المناظر البعيدة عنا من حيث الزمن والبعد؛ نعيش في بيوت ونتحرك في مركبات مصنوعة منها.

نحن أحياناً على المقاومة تجاه مواد يبدو أنها لا تفنى ونخاف من أن تُدفن الحضارة يوماً ما تحت ركام الأنقاض البلاستيكية، فقد وجدت أعقاب لفافات تبغ طافية فوق مياه بحر سارغاسو، ولكننا نستطيع أن نصنع من هذه الأنقاض أشياء لم يمكن تحقيقها ممكناً قبلاً. ويستطيع المكفوفون الآن الرؤية كما يستطيع المقعدون السير بفضل المواد

البلاستيكية؛ ويمكن إصلاح صمامات القلب، وترقيع الشرايين، وقصبات الرئة المعطوبة والحناجر والجوالب، كما يمكن استبدال القلب كلية. تحمينا هذه المواد من الحرارة والبرودة والصدمات الكهربائية والنار والصدأ والتلف. ويمكن استعمالها في استخلاص الماء النقي من البحر، مثلها في ذلك مثل المذيبات.

تستطيع المهارات التي أنتجت هذه المواد، بالتأكيد، أن تخترع الطرائق التي يمكن بواسطتها التخلص من الفضلات التي أوجدتها. فالمشكلة ليست تقنية بل اجتماعية ويمكن أن تكون في النهاية سياسية.

سنركز اهتمامنا في هذا الفصل، بصورة رئيسية على التفاعلات الكيميائية التي تشكل بواسطتها الجزيئات الضخمة، وكذلك البنى التي تنتجها هذه التفاعلات. سندرس بإيجاز كيف تقود هذه البنى إلى الخواص التي يتوقف عليها استعمال هذه الجزيئات الضخمة. ندرس مثلاً لماذا المطاط مرن ولماذا النايلون ألياف قوية. نستعرض بعد ذلك في الفصول التي تبحث في الجزيئات الحيوية الجزيئات الضخمة طبيعية المنشأ مثل متعددات السكاريد والبروتينات والحموض النووية، ثم ندرسها بالطريقة نفسها.

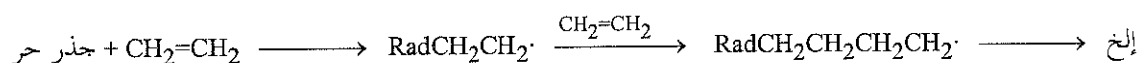
يجب أن نتذكر في دراستنا هذه أن ما يجعل الجزيئات الضخمة متميزة هو بالطبع حجمها الضخم. يسمح هذا الحجم الضخم بحدوث تعقيد معين في البنية ليس على المستوى الجزيئي فقط، بل على المستوى الثانوي الذي يتضمن ترتيب هذه الجزيئات بالنسبة لبعضها. هل تمتد الجزيئات إلى جانب بعضها بانتظام أم تلتف حول نفسها مستقلة عن بعضها؟ ما هي القوى الفاعلة بين الجزيئات المختلفة؟ ماذا يحدث لكل مجموعة من الجزيئات العملاقة عند تسخينها أو تبريدها أو مطها؟ سنرى أن الإجابات على مثل هذه الأسئلة نجدها بالنهاية في البنية، وبخاصة، في طبيعة الزمر الوظيفية والمبادلات وتسلسلها في الجزيء، وفي ترتيبها في الفراغ.

2.31 البوليمرات والبلمرة Polymers and polymerization

يعود سبب الحجم الضخم للجزيئات الضخمة الطبيعية منها والاصطناعية إلى كونها بوليمرات (من الكلمة اليونانية متعددة الأجزاء many parts)، وهذا يعني أن كلاً منها يتألف من عدد كبير من وحدات بسيطة متشابهة مع بعضها، أو أنها كيميائياً متشابهة الارتباط ببعضها بطريقة منتظمة. وهي تشكل بعملية درسناها سابقاً وهي البلمرة، وهي تعني ربط عدد كبير من جزيئات صغيرة ببعضها وتشكيل جزيئات كبيرة جداً. تسمى المركبات البسيطة التي تتألف منها البوليمرات بالمونوميرات monomers.

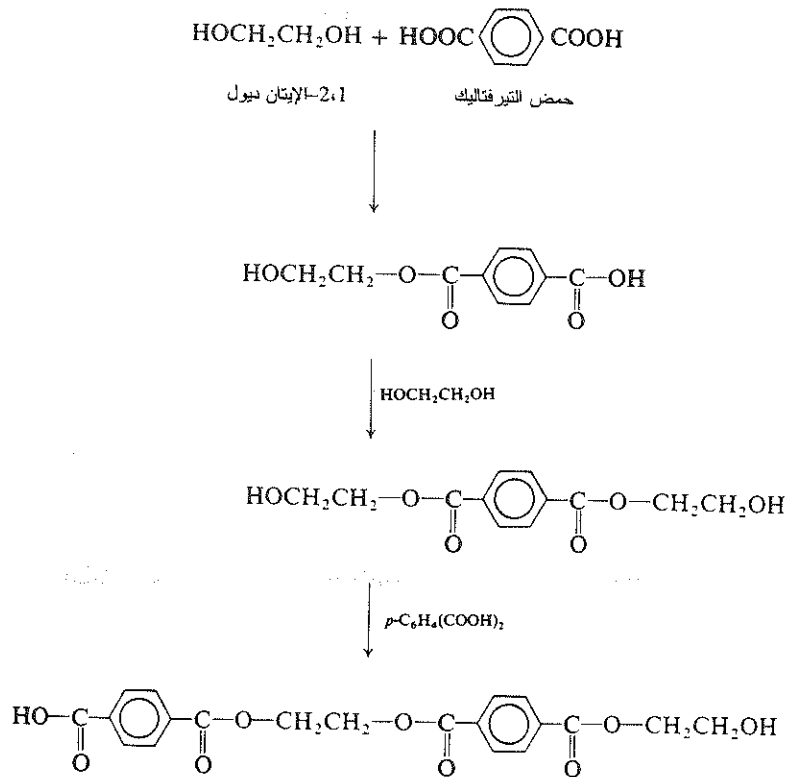
تشكل البوليمرات بطريقتين عامتين.

(أ) البلمرة السلسلية chain-reaction polymerization. وهي سلسلة من التفاعلات يستهلك كل منها جسيماً فعلاً فيعطي جسيماً آخر مشابهاً، وهكذا يعتمد كل تفاعل مستقل على التفاعل الذي يسبقه. يمكن أن تكون الجسيمات الفعالة جذوراً حرة أو كاتيونات أو أنيونات. والمثال النموذجي على ذلك هو بلمرة الإيثيلين (الفقرة 24.9). تكون الجسيمات الحاملة للسلسلة جذوراً حرة ينضم كل منها إلى جزيء موجود مشكلة جذراً حراً جديداً أكبر.



(ب) البلمرة المرحلية Step-reaction polymerization. وهي سلسلة من التفاعلات يكون كل منها مستقلاً عن الذي يسبقه. ويتشكل البوليمر، لأن المونومير يقوم بالتفاعل عند أكثر من زمرة وظيفية. يتفاعل الديول مثلاً مع حمض ثنائي الكربوكسيل مشكلاً إستراً. وتبقى كل سلسلة متنامية من الإستر حاوية زمرة يمكنها توليد رابطة إسترية أخرى،

فيتشكل جزيء أكبر يمكنه التفاعل لاحقاً وهكذا.

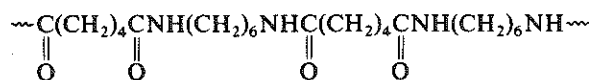


يوجد تصنيف آخر بديل ولكنه أقل أهمية: البلمرة بالإضافة **addition-polymerization** وفيها تنضم جزيئات المونومير ببساطة إلى بعضها. البلمرة بالتكاتف **condensation-polymerization** وفيها تتحد جزيئات المونومير مع بعضها فاقدة بعض الجزيئات البسيطة مثل الماء. ويتوافق التصنيفان تماماً. تتضمن جميع حالات البلمرة السلسلية تقريباً البلمرة بالإضافة وتتضمن جميع حالات البلمرة مرحلية النمو تقريباً البلمرة بالتكاتف. وفي الحقيقة يستعمل بعض الكيميائيين عبارة البلمرة بالإضافة للدلالة على البلمرة عبر التفاعلات السلسلية.

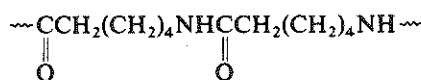
لندرس أولاً البلمرة السلسلية مبتدئين بنوع البلمرة الذي يتضمن الجذور الحرة.

مسألة 1.31 تفحص بنية البوليمرات الاصطناعية الآتية:

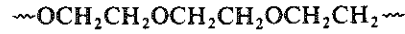
بين الصنف الذي ينتمي إليه كل مركب واكتب بنى المونوميرات الأكثر احتمالاً.
(أ) النايلون-6،6 (ألياف)،



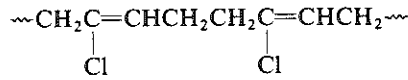
(ب) النايلون-6 (ألياف)،



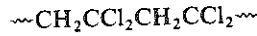
(ج) الشمع الكربوني carbowax (شمع ذواب في الماء)



(د) النيوبرين (ممرن مقاوم للزيت)



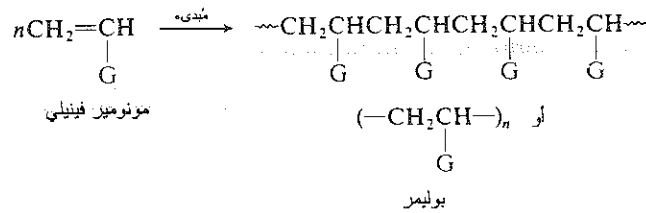
(هـ) الساران (رقائق التغليف، أغطية المقاعد)



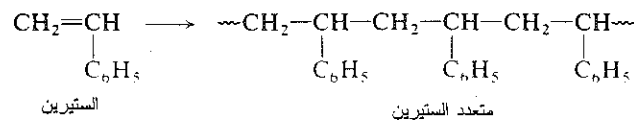
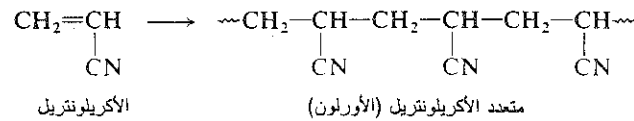
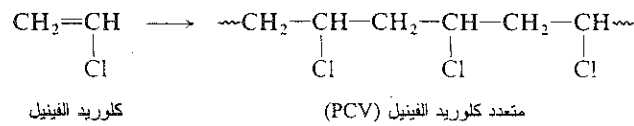
مسألة 2.31 أجب عن أسئلة المسألة 1.31 لكل من أنواع الجزيئات الضخمة الطبيعية الآتية:
 (أ) البروتين في الفقرة 12.36؛ (ب) الحمض النووي في الفقرة 19.36؛ (ج) النشاء (الأميلوز) في الفقرة 8.35؛
 (د) السيلولوز في الفقرة 11.35.

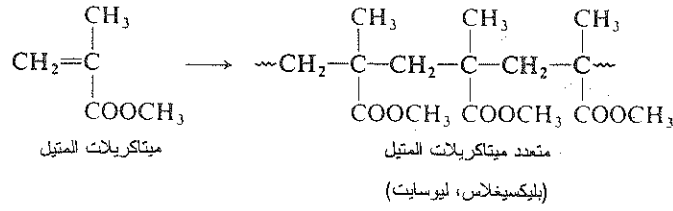
3.31 بلمرة جذر الفينيل الحر Free-radical vinyl polymerization

ناقشنا في الفقرة 24.9 باختصار بلمرة الإيتيلين والإيتيلينات المستبدلة في الشروط التي تتولد فيها الجذور الحرة نموذجياً بوجود كميات صغيرة من مُبدئ initiator مثل فوق الأكسيد. يحدث التفاعل عند ذرات الكربون المرتبطة بروابط مزدوجة (أي عند الزمر الفينيلية) وتدعى هذه البلمرة بالبلمرة الفينيلية.

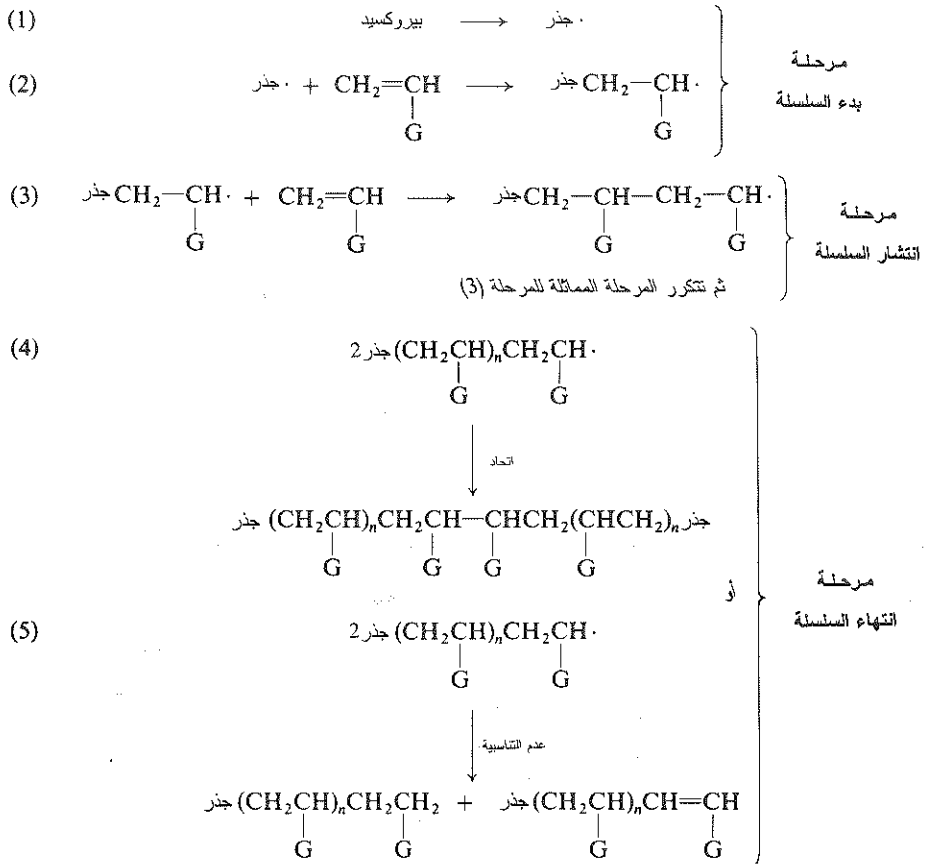


يمكن استعمال تشكيلة واسعة من المونوميرات غير المشبعة للحصول على بوليمرات بزمر متدللية مختلفة (G) مرتبطة بالعمود الفقري للبوليمر. نذكر على سبيل المثال:



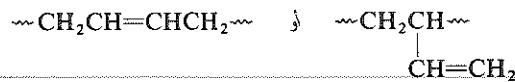


تتضمن البلمرة إضافة الجذور الحرة إلى الرابطة المزدوجة للمونومير. تجري أولاً إضافة الجذر الحر المتولد من المبدئ تلي ذلك إضافة الجزيء البوليمري المتنامي. وهذا بالطبع. مثال عن البلمرة السلسلية.



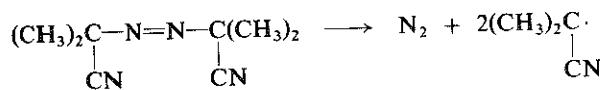
يترافق استهلاك الجذر الحر في كل مرحلة مع تشكل جذر حر جديد أكبر. أخيراً تنتهي سلسلة التفاعل بمراحل تستهلك الجذور الحرة دون أن تشكلها. وذلك باتحاد combination أو عدم تناسبية disproportionation جذرين حرين.

مسألة 3.31. تعطي البلمرة بالجذور الحرة للمركب 1،3-البوتادين جزئيات تحتوي على الوحدتين الآتيتين



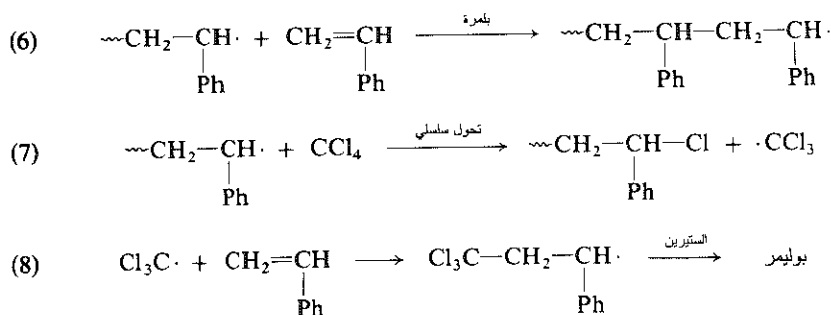
وتوقف نسبتها إلى بعضهما على درجة الحرارة. علل بالتفصيل تشكيل الوحدتين المختلفتين.

مسألة 4.31 وجد أن متعدد الستيرين المتشكل مع المبدئ الموسوم نظرياً AIBN يحتوي على شظيتين من المبدئ لكل جزيء. ما هو تفاعل الانتهاء الذي يمكن استنتاجه من هذه المعطيات؟



أزوبايوترونيتريد
(AIBN)

تستطيع المركبات المضافة تحوير عملية البلمرة تحويراً شديداً. فيقوم الستيرين، مثلاً، بوجود رباعي كلوريد الكربون، بتفاعل البلمرة بالسرعة نفسها كما لو كان غير موجود. إلا أن الوزن الجزيئي لمتعدد الستيرين يكون ذا قيمة وسطية منخفضة، أضف إلى ذلك احتواءه على كميات صغيرة من الكلور. وهذا مثال على انتقال السلسلة chain transfer، وهو انتهاء السلسلة البوليمرية (7) بإبداء متواقت لسلسلة أخرى (8).



ينضم جذر متعدد الستيرين المتنامي، عادة، إلى مونومير الستيرين (6) ليعمل على استمرار السلسلة التفاعلية. تنتزع كل سلسلة غالباً ذرة من عميل انتقال السلسلة منهيّة بذلك السلسلة البوليمرية الأصلية ومولدةً جسيماً جديداً (7) (وهو في هذه الحالة CCl_3)، يقوم هذا الأخير بإبداء سلسلة بوليمرية جديدة (8). بما أن السلسلة التفاعلية استبدلت بأخرى فإن سرعة البلمرة لا تتأثر. وبما أن العدد الوسطي لمراحل انتشار السلسلة في كل تفاعل يتناقص فإن الوزن الجزيئي الوسطي للبوليمر ينخفض. وهكذا يتنافس عميل الانتقال مع المونومير من أجل الجذور المتنامية. تدعى نسبة ثابت سرعة التفاعل (7) إلى ثابت سرعة التفاعل (6) $[K/\text{الانتقال}]$ باللمرة، وهو يقيس مقدار تأثير عميل الانتقال في خفض الوزن الجزيئي للبوليمر.

مسألة 5.31 قيست ثوابت انتقال السلسلة في تفاعل بلمرة الستيرين عند الدرجة 60°س. علل الفعالية النسبية للأفراد في كل مجموعة من المركبات الآتية:

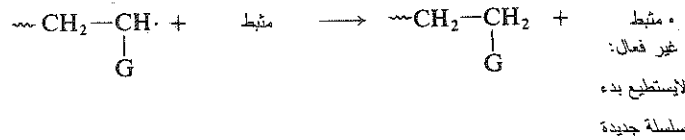
(أ) البنزين 0.018 ؛ ثالثي بوتيل البنزين 0.04 ؛ التولوين 0.125 ؛ إيثيل البنزين 0.67 ؛ إيزوبروبيل البنزين 0.86.

(ب) نظامي الهبتان 0.42 ؛ 2- الهبتن 2.7.

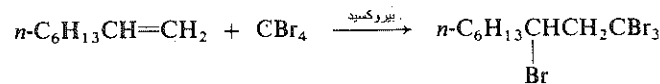
(ج) 90 CCl_4 ؛ 13600 CBr_4 .

يمكن أن يتفاعل المركب المضاف مع الجذر الحر المتنامي مشكلاً جذراً حراً جديداً ولكنه ليس فعالاً بما فيه الكفاية لينضم إلى المونومير فتنتهي السلسلة التفاعلية ولا تبدأ سلسلة جديدة. ومثل هذا المركب بالطبع مثبط inhibitor (الفصل 2. 14). نذكر من هذه المثبطات الأمينات والفنولات والكيتونات.

وعلى الرغم من أن آلية عملها غير المفهومة، فإنه من الواضح أنها تتحول إلى جذور حرة لا تنضم إلى المونومير، وبدلاً من ذلك فإنها إما أن تتحد مع بعضها أو يحدث لها عدم تناسب، أو تتحد مع جذر متنامي آخر موقفة بذلك السلسلة التفاعلية.



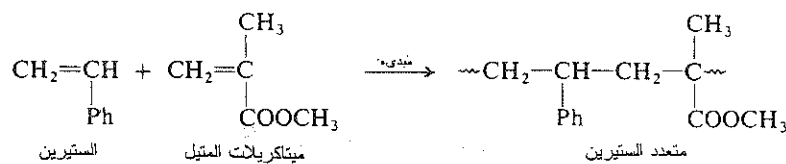
وبما أنه حتى آثار من شوائب معينة تقوم بدور عملاء انتقال السلسلة أو بدور المثبطات وتستطيع أن تتداخل في عملية البلمرة، لذلك يجب أن تكون المونوميرات المستعملة من أنقى الكيماويات العضوية في حالة حدية، إذا كان الألكن منخفض التفاعلية وكان عميل الانتقال عالي التفاعلية يكون نقل السلسلة فعالاً بحيث لا تحدث بلمرة. نلاحظ ببساطة حدوث إضافة عميل الانتقال إلى الرابطة المزدوجة، وهو التفاعل الذي صادفناه في الفقرة 9. 23. نذكر مثلاً على ذلك التفاعل الآتي:



مسألة 6.31 (أ) يمكن أن يؤدي انتقال السلسلة إلى تفريع الجزيء البوليمري. بين كيف يحدث هذا. ما هو عميل الانتقال؟ (ب) تعزى التفرعات القصيرة (أربع أو خمس ذرات كربونية) إلى «الاعتياب back-biting». ما المقصود بهذه العبارة؟ بين التفاعلات الكيميائية التي يحتمل حدوثها.

4.31 البلمرة المشتركة Copolymerization

درسنا حتى الآن فقط بلمرة مركب مونوميري وحيد لتشكيل بوليمر متجانس وهو بوليمر يتألف من وحدات متماثلة ما عدا بالطبع نهايتي الجزيء الطويل. والآن إذا أخضع مزيج من مونوميرين أو أكثر لتفاعل البلمرة فإنه يتشكل بوليمر مشترك copolymer وهو بوليمر يحتوي على نوعين أو أكثر من وحدات بوليمرية في الجزيء نفسه، نذكر على سبيل المثال:

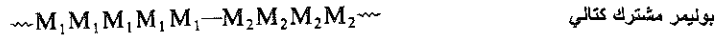


(بمشاركة ميتاكريلات الميثيل)

يمكن بالبلمرة المشتركة تصنيع مواد تختلف خواصها عن خواص كل من البوليمرين المتجانسين، وبذلك يمكن إضافة بُعد آخر للتقانة. يعطي الستيرين مثلاً عند بلمرته وحيداً بوليمراً عازلاً جيداً للكهرباء، ويمكن قولبته إلى قطع لأجهزة المذياع والتلفزة والسيارات. تؤدي بلمرته مع البوتاديين بنسبة (30%) إلى تقسيته، وبلمرته مع الاكريلونتريل

بنسبة (20 - 30%) تزيد مقاومته ضد الصدمات والهيدروكربونات، أما مع انهيدريد المائتيك فتعطي بوليمراً مشتركاً يتحول بالحلمهة إلى مادة ذوابة في الماء، يمكن استعمالها عميلاً مبعثراً، كما تستعمل عميلاً في عمليات اللصق بالغراء.

وعندما يكون البوتاديين هو المسيطر في البوليمر المشترك (البوتاديين 75%، والستيرين 25%) يصبح عندها هذا البوليمر ممروناً، ومنذ الحرب العالمية الثانية أصبح البديل الرئيس للمطاط المصنوع في الولايات المتحدة. يمكن صنع البوليمرات المشتركة ليس من مونوميرين فقط، بل من ثلاثة أو أربعة أو حتى أكثر. يمكن صنعها أيضاً ليس فقط بتفاعلات جذرية حرة متسلسلة، بل أيضاً بأية طريقة من طرائق البلمرة التي سندرسها مثل البلمرة الأيونية والتساندية والمرحلية. يمكن أن تتوزع الوحدات المونوميرية بطرائق مختلفة تتوقف على التقنية المستعملة. وقد رأينا أن هذه الوحدات يمكن أن تكون متناوبة على طول السلسلة أو عشوائية أو بدرجات مختلفة من الانتظام. يتألف البوليمر المشترك الكتالي block copolymer من قطع مؤلفة من أحد المونوميرين تتناوب مع قطع مؤلفة من المونومير الآخر:



أما في البوليمر المشترك المطعم graft copolymer فتكون السلسلة المشكلة من أحد المونوميرين مطعمة بسلسلة متفرعة مشكلة من المونومير الآخر.

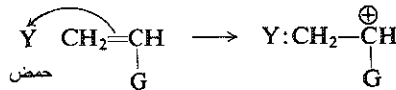


مسألة 7.31 يمكن تصنيع البوليمر المشترك المطعم بإحدى العمليات الآتية. بين الكيمياء الأكثر احتمالاً لهذه العمليات وبين بنية المنتج في كل منها. (أ) يعالج متعدد البوتاديين بالستيرين بوجود مبدئ جذري حر. (ب) يعالج متعدد كلوريد الفينيل مع ميتا أكريلات المتيل بوجود فوق أكسيد البنزويل $(C_6H_5COO)_2$.

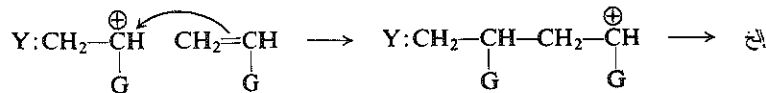
5.31 البلمرة الأيونية. البوليمرات الحية Ionic polymerization. Living polymers

يمكن أن تجري البلمرة السلسلية بالأيونات بدلاً من الجذور الحرة بوصفها جسيمات حاملة للسلسلة، وتكون هذه الأيونات إما كاتيونية أو أنيونية، وهذا يتوقف على نوع المبدئ المستعمل.

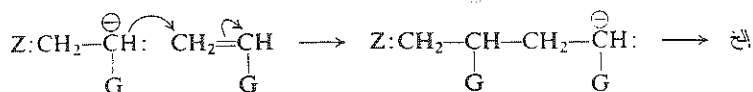
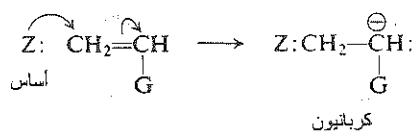
بلمرة كاتيونية



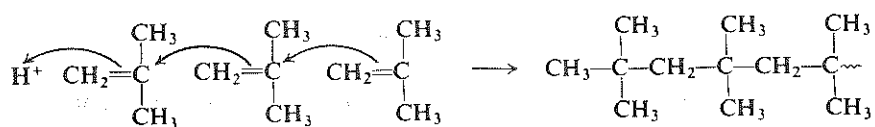
كربوكاتيون



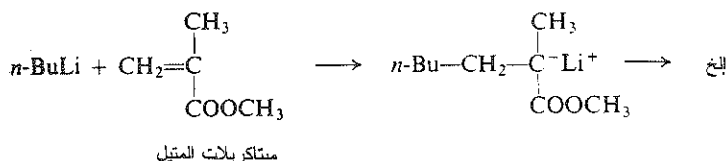
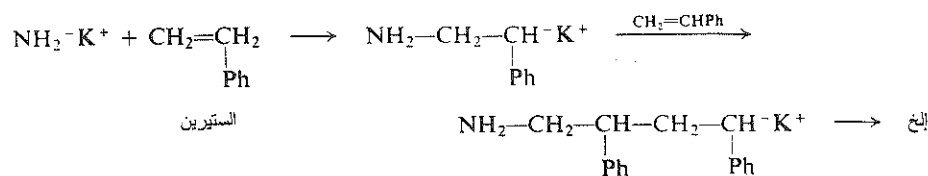
بلمرة أنيونية



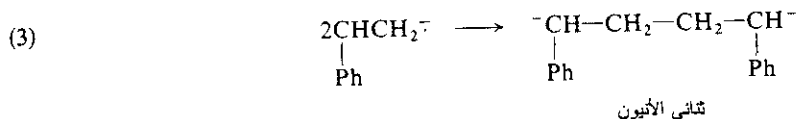
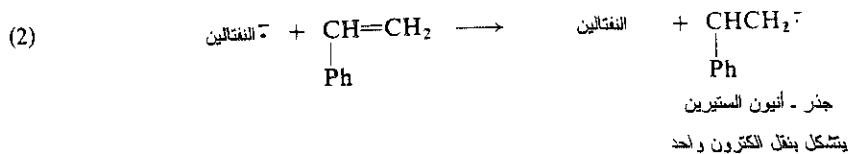
يجري بدء البلمرة الكاتيونية cationic polymerization بالحموض. يقوم الإيزوبوتيلين، مثلاً، بالبلمرة الكاتيونية متحولاً إلى مادة دبقية تستعمل في المواد اللاصقة. تعطي بلمرته المشتركة مع قليل من الإيزوبرين المطاط البوتيلي الذي يستعمل في صنع الإطارات الداخلية للسيارات، والقوارب المطاطية. يمكن لتحقيق هذه البلمرة استعمال تشكيلة من الحموض مثل حمض الكبريت، أو AlCl_3 أو BF_3 إضافة إلى آثار من الماء. يمكن النظر إلى هذه العملية وكأنها استمرار لعملية الديمرة التي نوقشت في الفقرة 15.9.



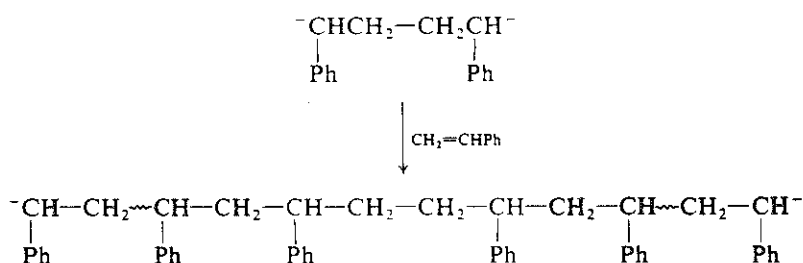
ويجري إبداء البلمرة الأنيونية anionic polymerization كما هو متوقع بالأسس مثل Li^+NH_2^- ، والمركبات المعدنية العضوية مثل نظامي بوتيل الليثيوم. وفيما يلي مثال على هذه البلمرة:



ويمكن استعمال معادن فعالة مثل Li و Na ، ويصبح البدء في هذه الحالة أعقد قليلاً، كما في بلمرة الستيرين بفعل معدن الصوديوم والنفتالين:

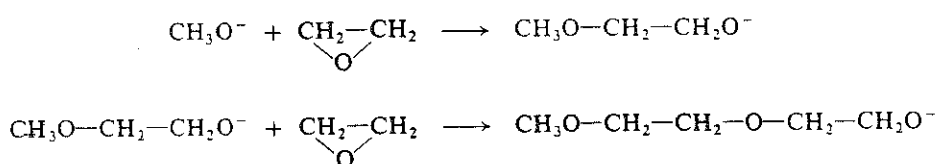


يمنح جذر الأنيون الكترولاً إلى الستيرين مشكلاً جذر أنيون الستيرين (2). وبعد ذلك تتدimer مثل الجذور الحرة الأخرى (3). ويعد ثنائي الأنيون الناتج مُبدئاً حقيقياً، ويبدأ بالتنامي من الطرفين كليهما.



ليست البلمرة الأنيونية قصراً على النوع الفينيلي من المركبات والتي تجري عبر الإضافة إلى الروابط المزدوجة كربون - كربون.

فيتحول أكسيد الإيتيلين، مثلاً، بوجود كمية صغيرة من الأساس إلى بوليمر ذي وزن جزيئي مرتفع.



مسألة 8.31 يميل وجود الميتانول أثناء بلمرة أكسيد الإيتيلين بواسطة متوكسيد الصوديوم إلى تخفيض الوزن الجزيئي للمنتج.

(أ) كيف تفسر دور الميتانول في ذلك؟ ما هي العملية التي يشرحها هذا المثال؟ (ب) ما هو المنتج المتشكل عند استعمال كمية أكبر من الميتانول؟

في عام 1956 قدم ما يكل سوارك من جامعة نيويورك في سيراكوز تقريراً تضمن المشاهدات التالية. عندما عولجت عينة من الستيرين بقليل من نفثالين الصوديوم بوصفه مُبدئاً، حدثت بلمرة سريعة انتهت في ثوان معدودة. وعند

إضافة زيادة من الستيرين حدثت بلمرة أيضاً، وقد أظهرت قياسات اللزوجة أن الوزن الجزيئي لمتعدد الستيرين كان أعلى من ذي قبل. لوحظ عند إضافة دفعة من البوتاديين بدلاً من الدفعة الثانية للستيرين حدوث بلمرة أيضاً، ولكن وجد أن المنتج لا يحتوي على بوليمر متجانس، بل وجد أن جميع الوحدات الستيرينية أصبحت قطعة من بوليمر مشترك كتالي مع البوتاديين. كيف تفسر هذه النتائج؟

لم نتعرض حتى الآن لمراحل انتهاء السلسلة في البلمرة الأيونية. يستطيع الكربوكاتيون المتنامي في البلمرة الكاتيونية، مثلاً، القيام بأحد تفاعلين مألوفين، إما أن يطرح بروتوناً معطياً ألكناً، أو يتحد مع أنيون. أما في البلمرة الأيونية فتتحقق مرحلة الانتهاء، وبخاصة، بتفاعل الكربانيون المتنامي مع إحدى الشوائب أو مع جزيء ليس جزءاً ضرورياً من المنظومة البوليمرية. لا توجد مراحل إنتهاء، أو على الأقل لا تحدث هذه المراحل بسرعة عندما تكون شروط البلمرة مُتحكم فيها بعناية. ويتوقف التفاعل عندما يُستهلك المونومير بأكمله. غير أن المزيج التفاعلي يحتوي على ما سماه العالم سوارك جزيئات البوليمر الحية. عندما تلقم هذه الجزيئات بمونومير إضافي سواء الستيرين أو البوتاديين، مثلاً، فإنها تستمر في النمو. فهي ليست خالدة، ويمكن أن تموت بإضافة مركب يتفاعل مع الكربانيون مثل الماء. ويعد توليد بوليمرات حية أمراً مهماً جداً من الناحية العملية، إذ يوفر وسيلة أفضل في تصنيع البوليمرات المشتركة الكتالية، ويسمح بإدخال تشكيلة من الزمر الطرفية.

مسألة 9.31 أرسم البنية المتوقعة من إخماد متعدد الستيرين الحي بأي من الكواشف الآتية: (أ) الماء؛ (ب) ثنائي أكسيد الكربون ثم الماء؛ (ج) كمية قليلة من أكسيد الإيتيلين ثم الماء؛ (د) كمية كبيرة من أكسيد الإيتيلين ثم الماء.

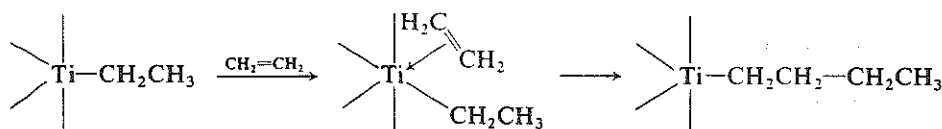
6.31 البلمرة التساندية Coordination polymerization

كانت جميع البلمرة الفينيلية ذات الأهمية التجارية تقريباً حتى عام 1953 من نوع البلمرة بالجذور الحرة. ومنذ ذلك الوقت ظهر نوع جديد من البلمرة أحدث ثورة في هذا المجال وهي البلمرة التساندية. وقد توصل العالمان كارل زيغلر من معهد ماكس بلانك لأبحاث الفحم - وجولييو ناتا من معهد البوليتيكنيك في ميلانو إلى اكتشافات هامة، فقد طورا حفازات تسمح بالتحكم في عملية البلمرة إلى درجة لم تكن ممكنة قبل ذلك، وحازا سوية على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1963 على عملهما هذا.

رأينا في الفصل 29 أمثلة على القوة المتميزة لمعقدات المعادن الانتقالية في سير التفاعلات والتحكم فيها. نتعرف في هذا الفصل على حفازات أخرى لعمليات البلمرة.

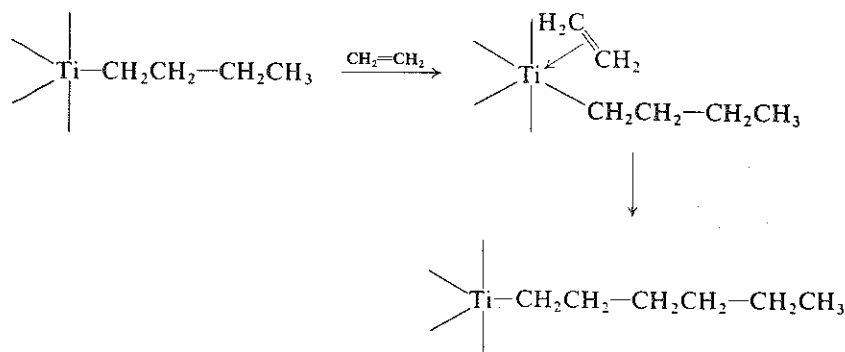
تألف حفازات زيغلر - ناتا Ziegler-Natta من ملح معدن انتقالي وهو تحديداً ثلاثي كلوريد التيتانيوم ومركب ألكيلي معدني مثل ثلاثي إيتيل الألمنيوم. تتفاعل هذه المواد مشكلة حفازاً فعالاً هو معقد التيتانيوم الحامل زمرة إيتيل واحدة.

ندخل الألكن (الإيتيلين مثلاً) إلى التفاعل. فيربط الألكن نفسه وفقاً للآلية العامة المقبولة إلى التيتانيوم برابطة π ، حيث تتراكم السحابة الالكترونية π مع مدار فارغ في المعدن (الفقرة 29.5).



وبعد ذلك ترتبط زمرة الإيتيل والألكن بالمعدن، ثم تحدث المرحلة الأولى من عدد من المراحل المتشابهة. تحشر وحدة الإيتيلين نفسها بين المعدن وزمرة الإيتيل. ونتيجة لذلك تصبح زمرة نظامي بوتيل مرتبطة بالتيتانيوم بدلاً من زمرة الإيتيل. ويصبح موقع الارتباط الذي كانت تشغله زمرة الإيتيل فارغاً ثانية، ويعود الحفاز للعمل من جديد. يرتبط جزئي آخر من الإيتيلين بالمعدن بالرابطة π ، ثم يقوم بحشر نفسه بين المعدن والألكيل مشكلاً هذه المرة زمرة نظامي هكسيل.

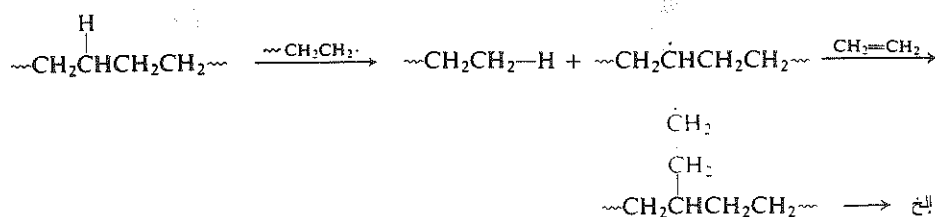
وهكذا تستمر العملية مراراً وتكراراً، وتتنامى أثناء ذلك الزمرة الألكيلية بمقدار ذرتين كربونيتين في كل دورة. وأخيراً يمكن للسلسلة الطويلة أن تنفصل عن المعدن نتيجة انحشار ذرة هيدروجين مشكلة جزيئاً من متعدد الإيتيلين.



سرى الآن مثلاً آخر على السيمفوريا *symphoria* وهي تعني تقريب الجزيئات إلى بعضها من أجل غرض مفيد. يوجد تشابه ملفت للأنظار بين هذه الآلية وآليات الهدرجة المتجانسة (الفقرات 5.29 - 7.29) وعملية الأوكسو (الفقرة 8.29). يحمل التيتانيوم زمرة الألكيل، أما الروديوم أو الكوبالت فقد حملا الهيدروجين. وفي كل حالة يوجد موضع ارتباط شاغر (مدار فارغ) على المعدن، يستطيع الألكن الارتباط به عبر الكترونات π قبل أن يحشر نفسه بين التيتانيوم والألكيل، أو بين الروديوم والهيدروجين، أو بين الكوبالت والهيدروجين. والتفاعل بمحملة هنا هو تفاعل إضافة مثل التفاعلات الأخرى المشار إليها أي أن عملية الانحشار تكون في النهاية إضافة للمعدن والألكيل عبر الروابط المزدوجة. تمتاز البلمرة بوساطة حفازات زيغلر - ناتا بفائدتين مهمتين تتفوق بهما على البلمرة بالجذور الحرة: (أ) تعطي جزيئات بوليمرية خطية؛ (ب) تسمح بالتحكم الكيميائي الفراغي.

أولاً: يتصف متعدد الإيتيلين المصنع بعملية الجذور الحرة باختوائه على سلاسل شديدة التفرع بسبب انتقال السلسلة، التي هي من نوع خاص والتي يكون عميل انتقال السلسلة فيه جزئي بوليمري. لا تنضم الجذور الحرة المتنامية عند درجات الحرارة العالية التي تتطلبها هذه البلمرة الخاصة إلى الرابطة المزدوجة للمونومير فحسب، بل يحصل نزع للهيدروجين من السلسلة المتكونة قبلاً. يولد هذا النزع مركزاً جذرياً حراً يستطيع الفرع أن ينمو منه. تنتضد جزيئات متعدد الإيتيلين هذه إلى جانب بعضها بشكل رديء وعشوائي، ويقال عندئذ أن للمركب تبلورية

منخفضة، ويملك نقطة انصهار منخفضة، وهو ضعيف ميكانيكياً.



وعلى العكس من ذلك، يكون متعدد الإيتيلين المصنوع بالعملية التساندية في الحقيقية غير متفرع. تتنضد هذه الجزيئات غير المتفرعة إلى جانب بعضها جيداً ويكون للبوليمر درجة تبلورية عالية، ويملك نتيجة لذلك نقطة انصهار وكثافة أعلى مما هي في متعدد الإيتيلين منخفض الكثافة، كما أنه أقوى ميكانيكياً. وسندرس في الفقرة 8.31 تبلورية البوليمرات وأثرها في خواصها.

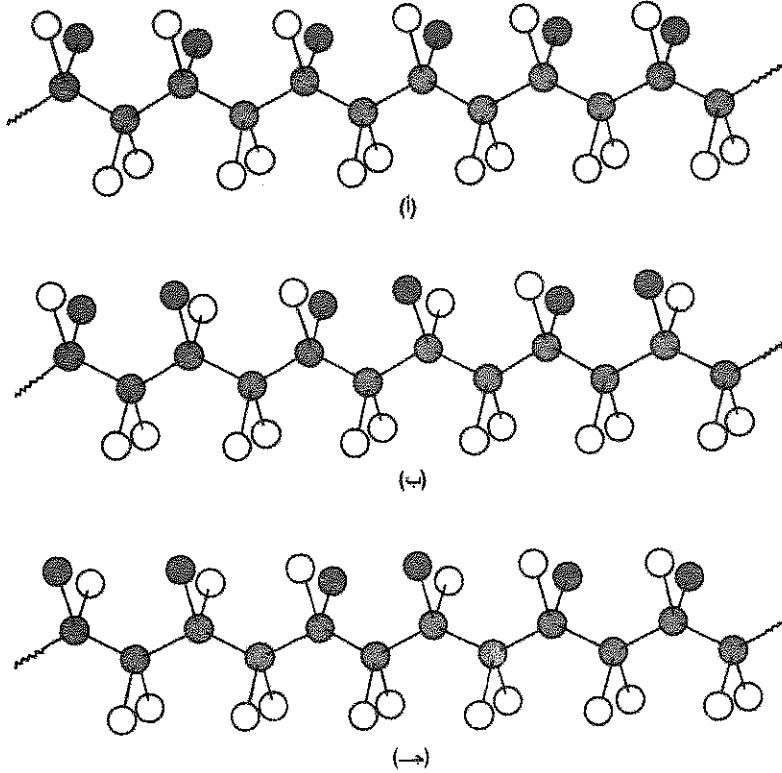
ثانياً: حدث تطور هائل في البلمرة التساندية وهو التحكم الكيميائي الفراغي فيها. فيستطيع البروبيلين، مثلاً، أن يتبلر وفق ثلاثة ترتيبات مختلفة (الشكل 1.31):

متماثلة الترتيب isotactic وتقع جميع زمر المتيل فيه على جانب واحد من السلسلة الممتدة؛ ومتناوبة الترتيب syndiotactic وتتناوب زمر المتيل فيه بانتظام من جانب إلى جانب؛ واللاترتيبي atactic وتوزع فيه زمر المتيل عشوائياً على جانبي السلسلة.

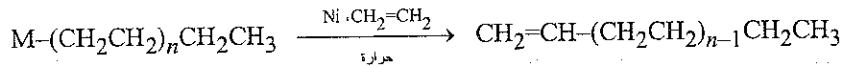
يمكن تصنيع كل من هذه البوليمرات المتحاكية فراغياً باختيار مناسب للشروط التجريبية مثل الحفاز ودرجة الحرارة والمذيب. متعدد البروبيلين اللامتراط مادة مطاطية طرية ومرنة. أما متعدد البروبيلين متماثل الترتيب ومتعدد البروبيلين متناوب الترتيب فهما على درجة عالية من التبلورية، ويسمح انتظام البنية لجزيئات كل منهما بالتضد جيداً إلى جانب بعضها وينتج سنوياً ما يزيد عن ثلاثة بلايين باوند متعدد البروبيلين متماثل الترتيب، الذي يخضع إما للقولبة أو البثق على هيئة ألواح أو أنابيب أو شعيرات. وهو يعد أحد الألياف الاصطناعية الرئيسة.

تسمح الحفازات التساندية أيضاً بالتحكم الكيميائي الفراغي حول الرابطة المزدوجة كربون - كربون. تؤدي بلمرة الإيزوبرين بوساطة هذه الحفازات إلى مواد مشابهة في الحقيقة للمطاط الطبيعي وهو مقرون-1،4-متعدد الإيزوبرين (أنظر الفقرة 11. 24). يمكن النظر إلى هذا المثال على أنه اصطناع انتقائي فراغياً (الفقرة 2.10)، وهو يشبه في ذلك تشكل متعدد البروبيلين المتماثل الترتيب والهدرجة بحفاز ويلكنسون.

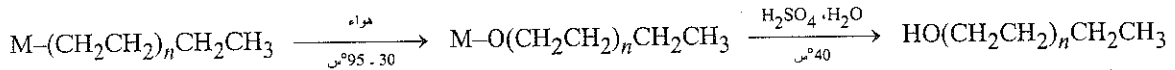
يمكن تكييف بلمرة الإيتيلين بوساطة حفاز زيغلر - ناتا للحصول على جزيئات متوسطة الحجم (C₆ - C₂₀) وحاوية زمراً وظيفية معينة. إذا سخنت، مثلاً، الألكيلات المعدنية المتشكلة مبدئياً بوجود الإيتيلين وحفاز من النيكل، فإن الزمر الهيدروكربونية تنزاح على هيئة 1-ألكينات مستقيمة السلسلة ذات عدد زوجي من ذرات الكربون. تستهلك كميات كبيرة من مثل هذه الألكينات التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها ما بين C₁₂ و C₂₀ في صناعة المنظفات (الفقرة 6.33).



الشكل 1.31 : متعدد الستيرين (أ) متمائل الترتيب. (ب) متناوب الترتيب. (ج) لا ترتيب.



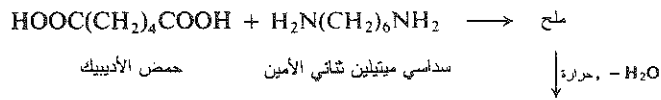
ويمكن للألكيلات المعدنية أن تتأكسد بالهواء معطية كحولات أولية مستقيمة السلسلة.



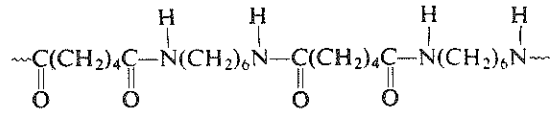
«يشغل الكيميائي الذي ينطلق في بناء جزيئة ضخمة، الموضع نفسه الذي يشغله المهندس المعماري الذي يصمم البناء. فهو يملك عدداً من الكتل البنائية المختلفة الأشكال والحجوم، ويتلخص واجبه في جمعها مع بعضها في بناء يخدم هدفاً معيناً... ما يجعل كيميائي البوليمرات العالية أكثر إثارة الآن هو أنها جاءت خلال السنوات القليلة الاخيرة باكتشاف طرائق جديدة حول جمع هذه الكتل البنائية مع بعضها، هذه الطرائق الواعدة بإنتاج ضخمة من المواد التي لم تكن موجودة على الأرض قبلاً». جيوليو ناتا، مجلة ساينتيفيك أميركان Scientific American، سبتمبر 1957 الصفحة 98.

7.31 البلمرة المرحلية Step-reaction polymerization

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأمينات معطية الأميدات، ومع الكحولات معطية الإسترات. عندما يتفاعل الحمض الذي يحتوي على أكثر من زمرة كربوكسيلية $-COOH$ مع أمين يحتوي على أكثر من زمرة $-NH_2$ ، أو مع كحول يحتوي على أكثر من زمرة $-OH$ تكون المنتجات متعددة الأميدات ومتعددات الإستر نذكر منها مثلاً:

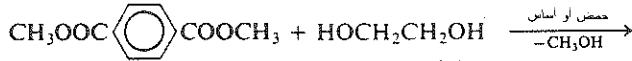


↓ حرارة، -H₂O



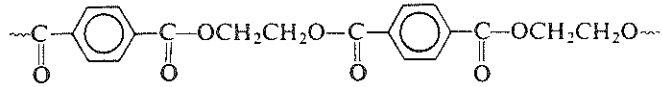
النيلون-6,6

متعدد أميد



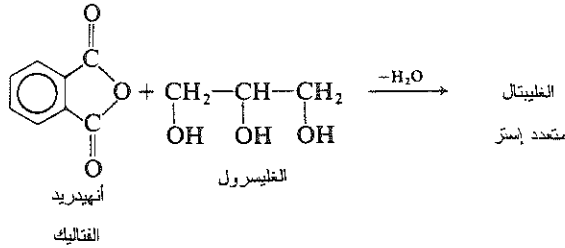
تيرفثالات الميثيل

إيثيلين غليكول



الداكرون

متعدد إستر



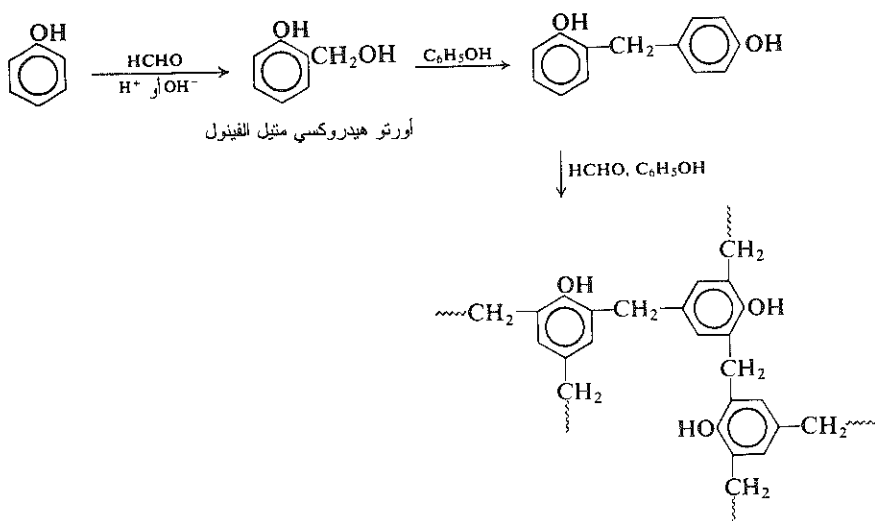
هذه هي أمثلة على البلمرة المرحلية (الفقرة 2.31). ولا يعتمد هذا التفاعل، خلافاً للبلمرة السلسلية، على الحذور الحرة أو الأيونات الحاملة للسلسلة. وهو يختلف أيضاً بكون مراحلته مستقلة تماماً عن بعضها؛ وتحدث هذه المراحل بفضل وجود أكثر من زمرة وظيفية واحدة في الجزيء المونوميري.

إذا احتوى جزيء المونومير على زمرتين وظيفيتين فإن نمو السلسلة يمكن أن يحدث في اتجاهين فقط، ويتكون نتيجة ذلك بوليمر خطي كما في الداكرون. أما إذا حصل التفاعل عند أكثر من موقعين في المونومير، فإن المنتج يكون بوليمراً شبيكياً فراغياً على درجة عالية من الارتباط المتشابك cross-linked، كما في الغليتيال وهو الكليد راتنجي. الداكرون والغليتيال من متعددات الإستر، وتختلف بنيتاهما عن بعضهما تماماً، وسنرى أن استعمالهما مختلفة أيضاً.

مسألة 10.31 اكتب البنية الممكنة لألكيد راتنجي يتشكل من أنهيدريد الفثاليك والغليسول آخذاً في حسابك النقاط التالية: (أ) يتشكل في المرحلة الأولى متعدد إستر خطي (أي من الزمر الهيدروكسيلية تتأثر بسرعة أكبر، الأولية أم الثانوية؟) (ب) في المرحلة الثانية ترتبط الجزيئات الخطية ارتباطاً متشابكاً معطية شبكة جسيمة نوعاً ما.

تستطيع البلمرة المرحلية أن تتضمن تشكيلة واسعة من الزمر الوظيفية وتشكيلة واسعة من الأنماط التفاعلية.

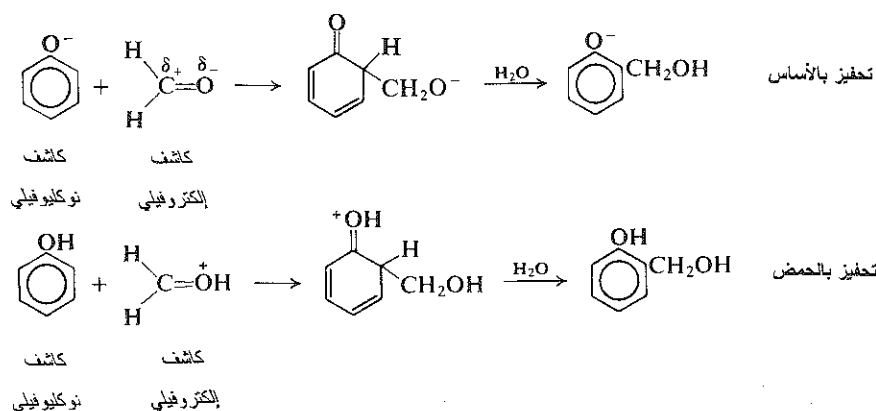
لا تزال البوليمرات الناتجة من تفاعل الفينول والفورم ألدهيد والتي تعد من أقدم البوليمرات الاصطناعية مهمة للغاية. وهذه البوليمرات هي راتنجات الفينول - الفورم ألدهيد وينتمي إليها الباكاليت. عندما يعالج الفينول بالفورم ألدهيد بوجود قلوي أو حمض تنتج مادة مرتفعة الوزن الجزيئي ويكون عدد كبير من الحلقات الفينولية مرتبطة ببعضها بزمر -CH₂-.



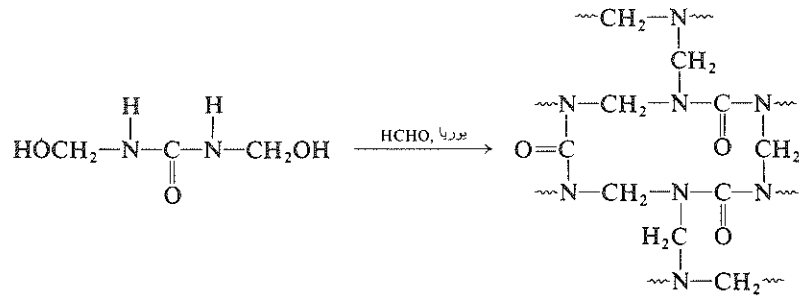
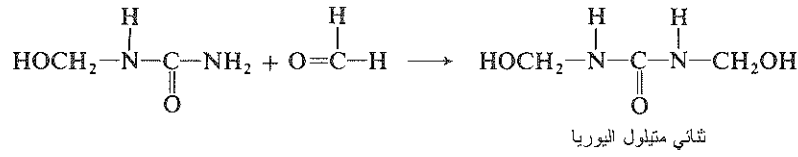
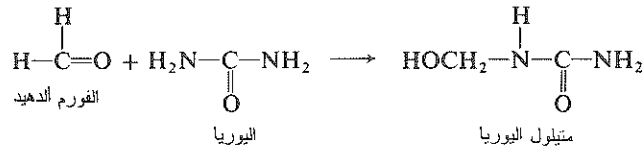
يعتقد أن المراحل التي يتضمنها تشكيل البوليمر هي الآتية:

يتفاعل الفينول أولاً مع الفورم ألدهيد مشكلاً أورتو - أو بارا - هيدروكسي مثيل الفينول. يتفاعل هذا الأخير مع جزيء آخر من الفينول فيفقد جزيئاً من الماء مشكلاً مركباً ترتبط فيه الحلقتين بزمرة -CH₂- تستمر هذه العملية بعد ذلك معطية منتجاً مرتفع الوزن الجزيئي. وبما أن المواضع الثلاثة في جزيء الفينول حساسة تجاه الهجوم، فإن المنتج النهائي يحتوي على رباطات متشابكة عديدة وبالتالي يكون لها بنية حسيمة ثلاثية البعد. وهكذا يكون المنتج بوليمراً شبكياً فراغياً، وتعكس خواصه هذه البنية (الفقرة 8.31).

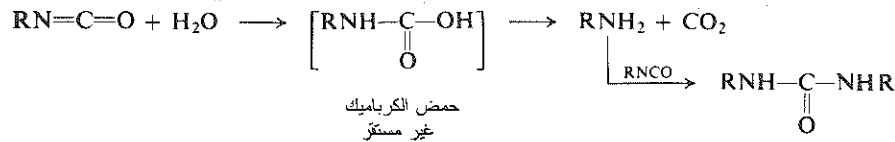
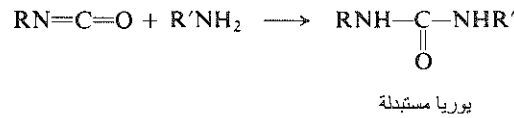
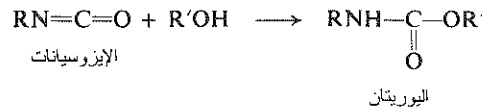
يمكن النظر إلى المرحلة الأولى على أنها استبدال الكتروفيلي على الحلقة بالكربون المعوز الكترونيا في الفورم ألدهيد وإضافة نوكلوفيلية للحلقة العطرية إلى زمرة الكربونيل. يحفز الأساس التفاعل بتحويله الفينول إلى أيون الفينوكسيد الأكثر تفاعلية (الأكثر نوكلوفيلية). أما الحمض فيحفز برتنة الفورم ألدهيد وزيادة العوز الالكتروني عند كربون الكربونيل.



تستطيع البوريا بوصفها ثنائي أميد تشكيل بوليمرات؛ فهي تتفاعل مع الفورم ألدهيد مشكلة راتنجات البوريا - الفورم ألدهيد ذات الأهمية العظيمة في عالم المنتجات البلاستيكية المقولبة. ويتشكل هنا أيضاً بوليمر شبكي فراغي.



تقوم الإيزوسيانات العضوية RNCO بتفاعلات من الأنماط الآتية (قارن مع الفقرة 23.20)، التي استعملت جميعها بطريقة أو بأخرى في اصطناع البوليميرات. يعطي تفاعل الكحولات ثنائية الهيدروكسيل مع ثنائي الإيزوسيانات متعددات اليوريتان المهمة.



مسألة 11.31 اكتب بنية البوليمر المتوقعة من تفاعل 1،2-الإيتان ديول و 2،4-ثنائي إيزوسيانات التولوين، $(\text{OCN})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$.

8.31 بنية الجزيئات الضخمة وخواصها Structure and properties of macromolecules

الخاصة المميزة للجزيئات الضخمة التي تكلمنا عنها هي ضخامة حجمها. ويملك هذا الحجم تأثيراً ضئيلاً على الخواص الكيميائية. فتفاعل الزمرة الوظيفية كما نتوقعها، سواء كانت موجودة في جزيء كبير أو صغير، فالإستر يتحلل والإيبوكسيد يخضع لفتح الحلقة والهيدروجين الأليلي حساس تجاه انتزاع الجذور الحرة له.

مسألة 12.31 صف الكواشف والشروط التي يمكنك توقعها (إن وجدت) للقيام بتشطير البوليمرات الطبيعية المذكورة في المسألة 2.31 إلى مونوميرات.

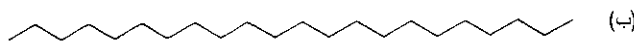
المسألة 13.31 عندما يعالج متعدد (أسياتات الفينيل) بالميتانول (ن. غ 65°س) بوجود قليل من حمض الكبريت، تتقطر من المزيج التفاعلي مادة نقطة غليانها 57°س مخلقة وراءها بوليمراً جديداً.

(أ) ما هو التفاعل الذي يحدث؟ ما هي بنية البوليمر الجديد؟ لماذا يجب أن يحضر هذا البوليمر بهذه الطريقة غير المباشرة؟

(ب) عندما يعالج هذا البوليمر الجديد بنظامي البوتير ألدهيد بوجود قليل من حمض الفسفوريك يتشكل بوليمر ثالث هو البوتفار butvar الذي يستعمل في صنع زجاج مأمون. ما هو التفاعل الذي يحدث هنا، وما هي بنية البوتفار؟

تختلف الجزيئات الضخمة في خواصها الفيزيائية عن الجزيئات العادية، وتوقف هذه الخواص على الوظائف الخاصة لهذه الجزيئات.

نبدأ دراسة هذه الخواص بالنظر في خاصة التبلورية. نحن نعرف أن الوحدات البنوية (وهي الجزيئات في حالة المركب غير الأيوني) تكون مرتبة في البنية البلورية الصلبة بطريقة منتظمة ومتناظرة جداً وبأسلوب هندسي يتكرر باستمرار. إذا انتظم الجزيء الطويل وفق هذا الأسلوب فإنه لن يتمكن من تشكيل عقد أو الالتفاف على نفسه في تهايو عشوائي، بل يجب أن يمتد على هيئة متعرجة zig-zag (أنظر الشكل 2.31).



الشكل 2.31 : سلسلة طويلة (أ) في تهايو عشوائي (ب) سلسلة ممتدة.

يوافق هذا النقص في العشوائية أنتروبية غير مفضلة لهذه المنظومة (الفقرات 23.2 و 11.19). يسمح انتظام الجزيئات وتنظيمها المحكم في البلورة، من جهة أخرى، بحدوث قوى بين - جزيئية قوية مثل الارتباط الهيدروجيني والتجاذبات ثنائي قطب - ثنائي قطب وقوى فاندرالس التي يكون نتيجتها أنتالبية مفضلة (محتوى حراري). سنرى أن لعبة شد الحبل بين الأنتروبية والأنتالبية هي العامل المفتاحي في تعيين المجال الذي يمكن استخدام هذه الجزيء الضخم فيه.

وعموماً، لا يوجد البوليمر العالي الذي يكون في هيئة بلورية كاملة، ولا حتى البوليمر الذي يمكن أن نتوقع من انتظام بنيته الجزيئية أن يسمح بوجود مثل هذه البنية البلورية. والمشكلة هي حجم الجزيء. فحالما يبدأ تصلب البوليمر ترتفع لزوجة المادة، وتجد الجزيئات صعوبة في الحركة وصعوبة في ترتيب سلاسلها الطويلة في أسلوب منتظم يتطلبه التهايو البلوري.

تصبح السلاسل متشابكة، ويجب أن يتضمن تغير شكل السلسلة دوراناً حول الروابط الأحادية، ويصبح هذا صعباً بسبب إعاقة التآرجح حول الزمر المتدلّية. عندئذ تشكل البوليمرات مواداً صلبة تتألف من مناطق تبلورية تدعى البذور البلورية crystallites وتكون مدفونة في المادة عديمة الشكل. نعرف درجة التبلورية degree of crystallinity لبوليمر ما على أنها المدى الذي تتشكل فيه البذور البلورية.

مسألة 14.31 على الرغم من أن كلاً من البوليمرين متعدد (كلوريد الفينيل) ومتعدد (كلوريد الفينيلدين) يحضر بالعملية الجذرية الحرة فإن البوليمر الأول عديم الشكل أما الآخر فعلى درجة عالية من التبلور. كيف تعلق هذا الاختلاف؟ (علماً بأن كلوريد الفينيلدين هو 1،1-ثنائي كلورو الإيثان).

لنختبر الاستعمالات المختلفة للبوليمرات، ونرى كيف تعتمد على بنائها الجزيئية وما بين الجزيئية. تتميز الألياف طويلة ورفيعة وخيطية المظهر بقوة امتطاط (سحب) كبيرة في اتجاه الليف. تعد الألياف الطبيعية مثل القطن والصوف والحرير نموذجية. يمكن قتل الألياف وتحويلها إلى خيوط ثم نسجها على هيئة أقمشة أو غمرها في مادة بلاستيكية لزيادة قوتها. يمكن أن تكون قوة الامتطاط (الشد) كبيرة جداً، وهناك بعض الألياف الاصطناعية تنافس من حيث أهميتها الفولاذ.

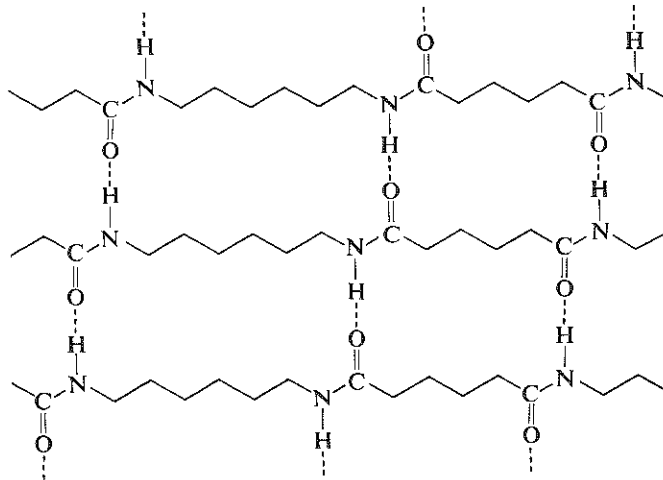
تنعكس خصائص الألياف من حيث ضخامتها على المستوى الجزيئي، فالجزيئات طويلة ورفيعة وخيطية المظهر أيضاً. بالإضافة إلى ذلك، وهو الأهم، أن الألياف تتوضع ممتدة إلى جانب بعضها ومتراصة في اتجاه الليف. تكمن قوة الليف، في نهاية الأمر، في قوة الروابط في السلاسل البوليميرية. ويحدث تراس الألياف هذا بسحب (مط) المادة البوليميرية. وتستقر الجزيئات بهذه الطريقة بمجرد تراسها (اصطفافها)، وتفوق التجاذبات ما بين الجزيئية على ميل هذه الجزيئات للعودة إلى التشابك والتعقيد والالتفاف. تتفوق الأنتالبية في الليف على الأنتروبية. وتترافق هذه الدرجة العالية من التوجيه الجزيئي عادة (وليس دائماً) بتبلورية محسوسة.

المتطلبات الأساسية في الليف هو شكله الجزيئي الذي يسمح بتراص الألياف جنباً إلى جنب، والقوى بين الجزيئية هي القوة التي تحافظ على هذا التراص، بالإضافة إلى ذلك تمنع هذه القوى بين الجزيئية انزلاق إحدى الجزيئات عن الأخرى. والآن ما هي هذه القوى بين الجزيئية؟

نذكر من الألياف الاصطناعية الأساسية متعددات الأמיד (النايلونات)، ومتعددات الإستر (الداكرون والتيريلين والفيكرون) ومتعدد الأكريلونتريل («ألياف الأكريليك» والأورلون والأكريلان) ومتعددات اليورتان (السابانديكس والفيكرا) ومتعدد البروبيلين المتماثل الترتيب. ترتبط السلاسل الجزيئية في النايلون ومتعددات اليورتان ببعضها بروابط هيدروجينية (الشكل 3.31). تؤدي زمر الكربونيل والسيانو القطبية في متعددات الإستر ومتعددات الأكريلونتريل إلى تجاذبات (ثنائي قطب - ثنائي قطب) قوية. تترافق السلاسل المنتظمة فراغياً في متعدد البروبيلين مع بعضها جيداً بصورة تصبح معها قوى فاندرفالس قوية بصورة كافية تسمح لها بالمحافظة على هذا التراص.

يملك الممرن elastomer درجة عالية من المرونة المميزة للمطاط، ويمكن أن يتشوه إلى حد كبير ثم يعود ثانية إلى شكله الأصلي، فهو يستطيع، مثلاً، أن يتمدد إلى ثمانية أمثال طوله الأصلي. تشبه الممرونات الألياف من حيث جزيئاتها التي تكون طويلة ورفيعة، وهي تشبه الألياف أيضاً في تراسف جزيئاتها عند امتطاط المادة. ويتلخص الخلاف

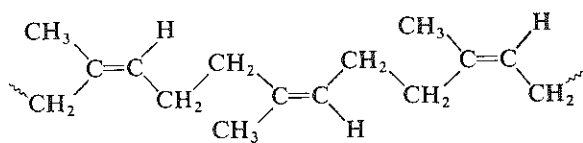
الكبير بينهما في أنه عندما تزول قوة الامتطاط لا تبقى السلاسل الجزيئية في الممرور ممتدة ومتراصفة، بل تعود إلى نهاياتها العشوائية الأصلية المفضلة أنثروبياً. فهي لا تبقى متراصفة لأن القوى بين الجزيئية الضرورية لربطها بتلك الطريقة تكون أضعف مما هي في الليف. وعموماً لا تحتوي الممرونات على زمر عالية القطبية أو مواضع تناسب الارتباط الهيدروجيني، كما أن السلاسل الممتدة لا تتراصف مع بعضها جيداً بصورة تكفي لقوى فاندرفالس لتقوم بعملها. تتفوق الأنثروبية في الممرور على الأتالبية.



الشكل 3.31 : الارتباط الهيدروجيني في البذور البلورية في النايلون-6,6.

يوجد متطلب آخر وهو أن السلاسل الطويلة للممرور يجب أن تتصل ببعضها بربطات متشابكة أحياناً كافية لمنع انزلاق الجزيئات إحداهما عن الأخرى. يجب أن لا تكون هذه الربطات كثيرة إلى درجة تجريد السلاسل من ليونتها الضرورية للامتداد والعودة ثانية إلى العشوائية.

يوضح المطاط الطبيعي هذه المتطلبات البنيوية للممرور، وهي تكونه من سلاسل طويلة ليننة، وقوى بين جزيئية ضعيفة وارتباط متشابك عرضي. والمطاط الطبيعي هو مقرون-1،4-متعدد الإيزوبرين. وهو لا يحتوي على مبادلات عالية القطبية، ويكون التجاذب ما بين الجزيئي محدوداً إلى درجة كبيرة بقوى فاندرفالس، وهذه القوى ضعيفة لأن جميع التشكيلات حول الروابط المزدوجة من النوع المقرون.

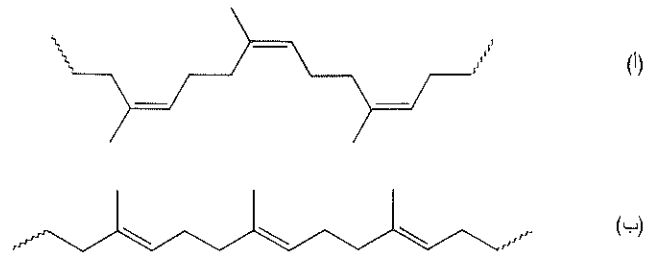


مطاط طبيعي

جميع التشكيلات من النوع المقرون

يبين الشكل 4.31 مقارنة بين سلاسل المطاط وسلاسل مماكبه الفراغي المفروق. يمكننا أن نرى أن التشكيل المفروق يسمح للسلاسل المتعرجة zig-zag العالية الانتظام بالتراصف جيداً مع بعضها. بينما لا يتمكن التشكيل المقرون من فعل ذلك.

يتشكل المماكب الفراغي الذي تكون جميع تشكيلاته من النوع المفروق طبيعياً على شكل مادة تعرف بالفوتنا بيرتشا gutta percha وهي عالية التبلور وليست مرنة.



الشكل 4.31 : سلاسل ممتدة من (أ) المطاط الطبيعي، مقرون-1،4-متعدد الإيزوبرين (ب) الفوتنا بيرتشا، وهي مماكبه الفراغي المفروق.

كنا قد رأينا أنه يمكن تحقيق الارتباط المتشابك في المطاط بالبركنة vulcanizing أي التسخين مع الكبريت الذي يؤدي إلى تشكيل جسور كبريتية بين الحزيفات. ويتضمن هذا التفاعل مواضع أليلية فعالة، ولذلك فهي تعتمد على الرابطة المزدوجة في البوليمر.

يعد مطاط الستيرين - البوتاديين SBR الممرن الاصطناعي الرئيس، وهو بوليمر مشترك يتشكل من البوتاديين (75%) والستيرين (25%) في شروط البلمرة بالجذور الحرة، وهو ينافس المطاط الصناعي في الاستعمال الرئيس للممرونات وهي صناعة إطارات السيارات. يمكن اصطناع متعدد البوتاديين ومتعدد الإيزوبرين المقرونين كلية بالبلمرة وفق زيغلر - ناتا.

يكون الممرن الذي هو متعدد الدينين إما كلياً أو في معظمه على درجة عالية من عدم الإشباع. غير أنه يشترط في الممرن أن يحتوي على عدم إشباع كاف يسمح بالارتباط المتشابك.

فيزم، مثلاً، 5% فقط من الإيزوبرين لإجراء بلمرة مشتركة مع إيزو البوتيلين وذلك للحصول على المطاط البوتيلي (الفقرة 5.31).

مسألة 15.31 (أ) يمكن الحصول على ممرن. مطاوع بالبلمرة المشتركة للإيتيلين والبروبين وفق زيغلر - ناتا وبوجود قليل من مركب دين، يخضع المنتج بعد ذلك للبركنة. كيف يساعد استعمال الإيتيلين والبروبيلين معاً بدلاً من استعمال أي منهما بصورة منفصلة في إعطاء المرونة البوليميرية؟
(ب) يمكن صنع بوليمر مشترك مشابه بدون الدينين. ويمكن تحقيق ذلك باستعمال فوق أكسيد البنزويل وليس بالكبريت.

لماذا يحدث هذا؟ ما هي الربطات المتشابكة المتولدة في هذه الحالة؟

على الرغم من الكميات الهائلة من الألياف والممرونات التي تنتج كل عام، فإن الاستهلاك الرئيس للبوليمرات الاصطناعية يكون على هيئة مواد بلاستيكية plastics وهي مواد تستعمل على شكل ألواح وأنايب ورقائق، وأكثر هذه المواد أهمية هي السلع المقولبة مثل الدمى والقوارير وأزرار الأجهزة والمقايض والمفاتيح والصحون وأقلام الحبر وفراشي الأسنان والصمامات وتروس التعشيق gears والحوامل bearings وحافظات للراديو والتلفاز والقوارب وهياكل

السيارات وحتى البيوت.

تصنف البنية الجزيئية للمواد البلاستيكية في صنفين عامين.

يمكن أن تكون البوليمرات الخطية والمتفرعة أكثر أو أقل بلورية، وتشمل بعض المواد التي تستعمل أيضاً أليافاً مثل النايلون. وهي تتضمن متعدد الألكن المختلفة التي مر ذكرها، مثل متعدد الإيثيلين ومتعدد (كلوريد الفينيل) ومتعدد الستيرين، الخ.

تلين هذه البوليمرات عند التسخين، وتدعى لهذا السبب المتلدّنات بالحرارة thermoplastic ويمكن لهذه البوليمرات وهي في هذه الحالة اللينة أن تُخضع للقولبة أو البثق.

تستطيع البوليمرات الشبكية الفراغية (أو الراتنجات) ذات الارتباط الشديد التشابك تشكيل بنى جسيمة غير منتظمة ثلاثية البعد، مثل راتنجات الفينول - الفورم ألدهيد واليوريا - الفورم ألدهيد. يمكن أن تكون عينة من مادة كهذه جزيئاً عملاقاً واحداً، لا يلين بالتسخين، إذ أن التسخين يؤدي إلى كسر الروابط التشاركية. ويمكن أن يسبب التسخين تشكيل ربطات متشابكة إضافية، الأمر الذي يجعل المادة أكثر قساوة. ولهذا السبب تدعى هذه البوليمرات المتصلّدات بالحرارة thermosetting. يترافق الاستمرار في عملية البلمرة بوساطة التسخين غالباً بتشكيل المنتج.

تشبه بعض البوليمرات الخطية المتلدنة بالحرارة البوليمرات الشبكية الفراغية في كونها عديمة الشكل للسبب نفسه. فتشكل جزيئاتها عند التبريد بنية جسيمة ولكنها ثلاثية البعد وغير منتظمة. وتكون مرتبطة هناك ليس بربطات تشاركية، بل بقوى (ثنائي قطب - ثنائي قطب) قوية تحتجز الجزيئات في مواقعها قبل أن تتمكن من الدخول في الترتيب المنتظم الذي يتطلبه تشكل البلورة. تدعى هذه المواد بالزجاجيات glasses، ويعد متعدد (ميثا اكريلات الميثيل) - البليكسيغلاس، اللوسايت - الأكثر شيوعاً. ومثلها مثل الزجاج العادي (غير العضوي) تقتقر إلى المستويات البلورية العاكسة للضوء كما أنها شفافة. وهي تشبه الزجاج العادي والبوليمرات الشبكية الفراغية في هشاشتها. وعند تعرض هذه الجزيئات لصدمة فإنها لا تستطيع أن تحمّد هذه الصدمة عبر انزلاق المستويات البلورية، ولذلك فهي إما أن تتحمل أو تنكسر.

كُرّس ما تبقى من هذا الكتاب للمركبات العضوية ذات الأهمية الحيوية، وكثير منها جزيئات ضخمة. وسنرى أن وظيفة الجزيئات الضخمة الحيوية تعتمد على البنية شأنها في ذلك شأن الجزيئات الضخمة التقاينة مثل الألياف والممرونات والمواد البلاستيكية. ويقوم دورها على تماسك العضوية ببعضها وتغذيتها والتحكم فيها وتسمح لها بإعادة إنتاج نفسها.

مسائل

1. علل كون البلمرة الفينيلية تعطي منتجات يكون ترتيب الوحدات فيها، بصورة استثنائية، رأس إلى ذيل، بغض النظر عن آلية البلمرة كاتيونية كانت أم أنيونية أم بالجذور الحرة.
2. تنحل الكحولات في H_2SO_4 المركز البارد شأنها شأن المركبات الأخرى المحتوية على الأكسجين (الفقرة 22.6). يُتبع الانحلال في حالة الكحولات الثانوية والثالثية بفصل تدريجي للسائل غير الذواب ذي نقطة الغليان المرتفعة. كيف نعلل هذا السلوك؟

3. لا يعطي إيزو البوتيلين أنواع البوليمرات المتماكية فراغياً (متماثلة الترتيب، متناوبة الترتيب، اللامتراتبة) التي يعطيها البروبيلين لماذا؟ ماذا تتوقع من 1-البوتن؟

4. يتبلر الفورم ألدهيد بفعل أساس قوي مثل ميتوكسيد الصوديوم.

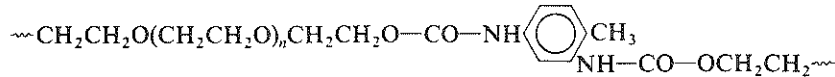
اقترح آلية لهذه العملية وبنية للبوليمر. إلى أي صنف عام من التفاعلات العضوية تنتمي هذه البلمرة؟

5. طورت شركة فورد موتورز طريقة بسيطة لإعادة تدوير متعددات اليوريتان. هل يمكنك اقتراح طريقة لتحقيق ذلك؟ ما هي المنتجات التي تتوقع الحصول عليها؟

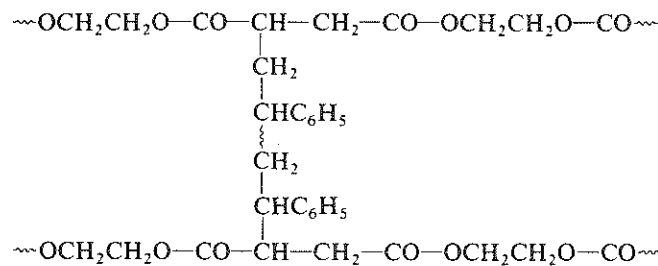
6. تعطي معالجة كحول البنزيل (C₆H₅CH₂OH) مع H₂SO₄ المركز البارد مادة راتنجية درجة غليانها مرتفعة. ما هي البنية المحتملة لهذه المادة، وكيف يمكن أن تتكون؟

7. علل كلاً من المشاهدات الآتية: (أ) يتفاعل CCl₄ مع 1-الأوكتن RCH=CH₂ بوجود فوق الأكاسيد معطياً ليس فقط منتج الإضافة RCHClCH₂Cl₃ بنسبة 1:1، بل منتج الإضافة RCHClCH₂CH(R)CH₂CCl₃ بنسبة 1:2. (ب) على عكس ذلك ينضم CBr₄ إلى 1-الأوكتن معطياً منتج إضافة بنسبة 1:1. (ج) يتفاعل الستيرين مع فوق الأكاسيد بوجود CCl₄ معطياً بوليمراً فقط.

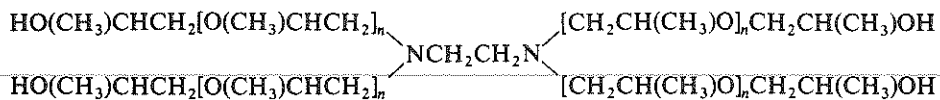
8. اكتب ترسيمة جميع مراحل الاصطناع المحتمل من مواد أولية ليست بوليمرية لكل من البوليمرات الآتية: (أ) الألياف المرنة المستعملة في صناعة الأحزمة وثياب الاستحمام (سبانديكس، ليكرا).



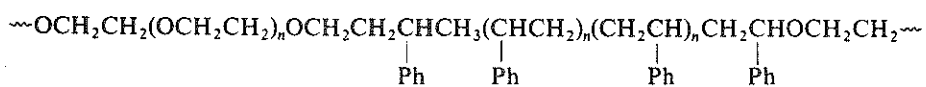
(ب) الراتنج المتعدد الإستر المستعمل في صنع الأنابيب والقوارب وهياكل السيارات، الخ.

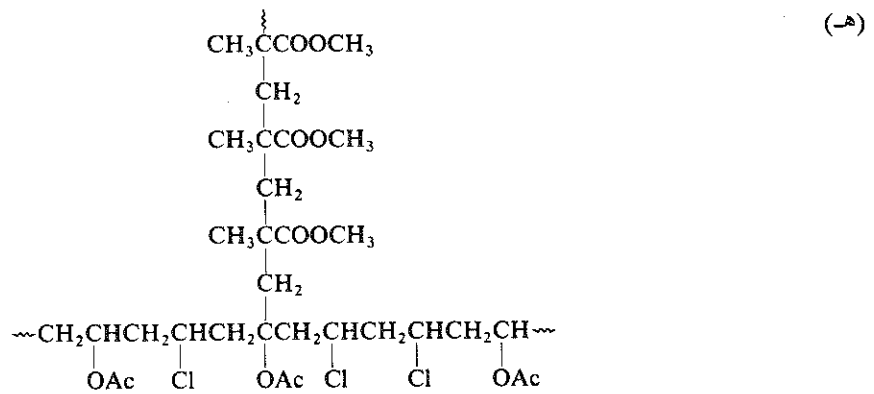


(ج) البوليمر الفعال سطحياً.



(د)



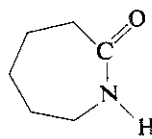


9. تعطي معالجة β -بروبيولاكتون بأساس بوليمراً. أعطِ البنية المحتملة لهذا البوليمر، وبين الآلية المحتملة للعملية. هل هذا مثال على البلمرة السلسلية أو البلمرة المرحلية؟

10. يعطي الستيرين عند معالجته بـ KNH_2 في الأمونيا السائلة بوليمراً ميتاً يحتوي على زمرة واحدة -NH_2 لكل جزيء لا يحتوي على عدم إشباع. اقترح مرحلة انتهاء للعملية.

11. إذا حلّمه متعدد (أسيئات الفينيل)، وعولج المنتج بحمض فوق اليود، ثم أعيدت أستلته، ينتج متعدد (أسيئات فينيل) ذو وزن جزيئي أخفض من المادة الأولية. ماذا يشير ما ذكر حول بنية البوليمر الأصيل؟ وما يشير حول عملية البلمرة.

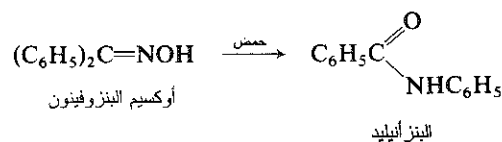
12. (أ) ما هي بنية النايلون-6 المصنوع من البلمرة القلوية للكابرولاكتام؟



الكابرولاكتام

(ب) اقترح آلية لهذه العملية. هل البلمرة من النوع السلسلي أو المرحلي؟

13. تتحول الأوكسيمات في إعادة ترتيب بكممان بفعل الحموض إلى أميدات (المسألة 20، من مسائل نهاية الفصل 23). نذكر على سبيل المثال:



يمكن اصطناع الكابرولاكتام (المسألة السابقة) بإعادة ترتيب بكممان. ما هو الكاتيون الذي يجب أن تبدأ به العملية؟

14. يمكن صنع الألياف ذات قوة الشد المرتفعة جداً high-modulus fibers بتفاعلات مشابهة لتفاعل

حمض التيرفتاليك وبارا فينيلين ثنائي الأمين، $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ والعامل المهم هنا هو التركيب التماكبي للمونوميرات، إذ أنه بمقدار ما يكون كمية الباراك أكثر تكون نقطة الانصهار أعلى وتكون ذوبانية البوليمر أخفض، وتكون الألياف أقوى. كيف تعلق هذا التأثير؟

15. تشير الدلائل المختلفة إلى أن الرابطة معدن - كربون في مركبات مثل نظامي بوتيل الليثيوم تشاركية على الرغم من قطبيتها العالية. تملك محاليل متعدد السستيرين الحية الملونة، في الواقع، أطياً ممتائلة سواء كان المعدن هو الصوديوم أو البوتاسيوم أو السيزيوم أو الليثيوم. هل يمكنك اقتراح تفسير لذلك؟

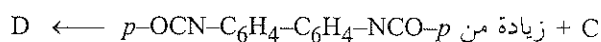
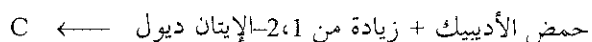
16. (أ) عندما حضر الألكان 2،4،6،8-رباعي متيل النونان بطريقة لا لبس فيها (المسألة 22، من مسائل نهاية الفصل 18) تشكل منتج فصل بطريقة الكروماتوغرافيا الغازية إلى مكونين A و B. يملك المكونان وزنين جزئيين وتركيبين عنصرين متطابقين.

ولكن نقطتي انصهارهما وجليانتهما وأطيفاهما تحت الحمراء و NMR مختلفة. انظر بنية المنتج المتوقع وبين ما هما هذان المكونان.

(ب) عندما يُجرى الاصطناع نفسه انطلاقاً من متفاعل فعال ضوئياً يتشكل المركب B في هيئة فعالة ضوئياً. بينما يبقى المركب A غير فعال ضوئياً. ما هي بنية A؟ وما هي بنية B.

(ج) قورنت أطيف NMR والأشعة تحت الحمراء للمكونين A و B مع أطيف متعددات البروبيلين ممتائلة الترتيب متناوبة الترتيب (الشكل 1.31). أظهر المكون A من حيث الأطيف تشابهاً محسوساً مع أحد البوليمرين، بينما أظهر B تشابهاً محسوساً مع الآخر. كانت النتائج التي تم التوصل إليها تؤكد البنى التي عينها أصلاً ناتاً (الفقرة 6.31) لبوليمري البروبيلين البلورين. أي بوليمر يشبهه A؟ وأي بوليمر يشبهه B؟

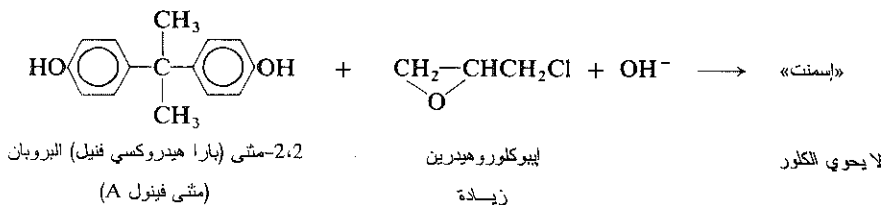
17. يمكن تحضير مادة مشابهة للمطاط الرغوي بالتفاعلات المتتالية:



اكتب معادلات جميع المراحل، وبين بني كل من C و D و E. علل الارتباط المتشابك في البوليمر النهائي، وصفته الرغوية. (تذكر أن الرغوة هي تبعثر الغاز في الصلب).

18. تعطي أسيتات الأليل بوجود فوق أكسيد البنزويل مراديد ضئيلة من بوليمر منخفض الوزن الجزيئي. يتبلر الإستر الموسوم بالديتريوم $\text{CH}_2=\text{CHCD}_2\text{OAc}$ بسرعة أكبر بمرتين إلى ثلاث مرات من بلمرة الإستر العادي معطياً بوليمراً وزنه الجزيئي أكبر بمرتين من الوزن الجزيئي للإستر العادي. كيف تعلق هذه الحقائق؟

19. يمكن استعمال إسمنت الإيبوكسي بمزج السائل (الإسمنت) مع مادة (مُقسّية)، ثم تطلّى السطوح المطلوب لصقها مع بعضها. تقرب هذه السطوح إلى بعضها لتلتصق مباشرة. يجب الانتظار إلى أن تحدث التقسية. يحضر الإسمنت السائل الذي هو بوليمر منخفض الوزن الجزيئي وفق التفاعل الآتي:



أما المقسّي فيمكن أن يكون واحداً من عدد من المركبات نذكر منها مثلاً ثنائي إيتيلين ثلاثي الأمين $\text{.NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

(أ) ما هي بنية الإسمنت المائع وكيف يتشكل؟ ما هو الهدف من إضافة زيادة من الإيبوكلوروهيدرين؟ (ب) ماذا يحدث أثناء التقسية؟ ما هي بنية راتنج الإيبوكسي النهائي؟
(ج) اقترح طريقة لصنع مثنى الفينول A انطلاقاً من الفينول.

20. زيت بذر الكتان وزيت التانغ tung (زيت الحور) من المكونات الهامة للدهانات. وهي إسترات مشتقة من الحموض التي تحتوي على رابطتين مزدوجتين أو ثلاث لكل جزيئة مثل حمض 9،12-الأوكتايديكادينيوك (الفقرة 7.33). يشكل الدهان عند تعريضه للهواء غشاءً قاسياً واثقاً، ويبدو مستغرباً، أنه بعد التبخر السريع للمذيب يترافق تحفيف الدهان بازدياد في الوزن. ما هو نوع العملية التي تعتقد أنها تحدث؟
كن محدداً بقدر ما تستطيع.

21. يحضر متعدد (ميتاكريلات المثيل) بطريقتين مختلفتين:

يحضر البوليمر F بإبداء بوساطة فوق أكسيد البنزويل عند الدرجة 100°س، ويحضر البوليمر G بإبداء بوساطة نظامي بوتيل الليثيوم عند 62°س. وفيما يلي معطيات أطيف NMR للبوليمرين كليهما مع تبسيط محسوس:

(أ) F أحادية، 81.10

(ب) أحادية، 82.0

(ج) أحادية، 83.58

النسب التقريبية للمساحات أ:ب:ج = 3:2:3

(أ) G أحادية، 81.33

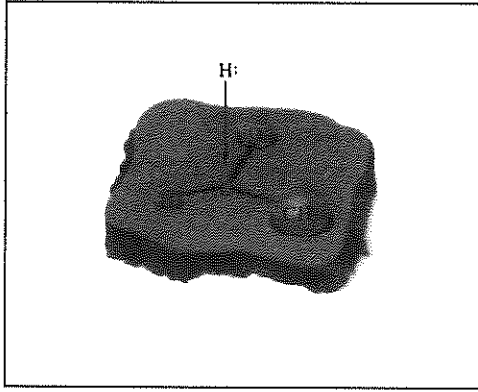
(ب) ثنائية، 81.7

(ج) ثنائية، 82.4

(د) أحادية، 83.58

النسب التقريبية للمساحات أ:ب:ج:د = 3:1:1:3

علل بالتفصيل الاختلاف في الأطياف. ما هو البوليمر F؟ وما هو البوليمر G؟



Stereochemistry III

Enantiotopic and Diastereotopic Ligands and Faces

الكيمياء الفراغية III

اللواجن والوجوه المولدة للتخايل والمولدة للاتخايل

1.32 مدخل Introduction

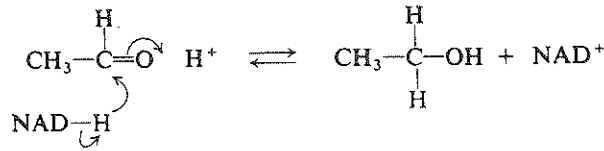
ناقشنا حتى الآن في هذا الكتاب العلاقات الكيميائية الفراغية بين الجزيئات، وقد وجدنا أن بعضاً منها متخايلات وبعضاً منها لا متخايلات، كما أن هناك جزيئات ليست مختلفة كلية بل أنها متطابقة. ناقشنا أيضاً تفاعلات نوعية فراغياً وهي التفاعلات التي تتفاعل فيها الجزيئات المختلفة من الناحية الكيميائية الفراغية بصورة مختلفة. سنرى أيضاً في هذا الفصل أن هذا غير كاف إذا أدركنا الكيمياء الفراغية للتفاعلات التي تجري في العضويات الحية أو العدد المتزايد من التفاعلات التي يمكن إجراؤها مخبرياً. يجب علينا أن نبحث عميقاً، ونفحص العلاقات الكيميائية الفراغية بين الأجزاء من الجزيء نفسه. يجب أن نوسع تعريفنا للتفاعلات النوعية فراغياً لتشمل نظرة أوسع للكيمياء الفراغية.

ومن أجل مدخلنا إلى هذه التصورات الحديثة نعود إلى دراسة المنظومة التفاعلية المألوفة وهي تحول الكحولات والألدهيدات فيما بينها بتفاعلات الأكسدة والإرجاع، ولكن تفاعلاً الأكسدة والإرجاع في هذه الحالة يجريان في محيط خاص نوعاً ما.

2.32 الأكسدة والإرجاع الحيويان. الإيتانول والأسيت ألدهيد

Biological oxidation and reduction. Ethanol and acetaldehyde

يمكن للكحولات أن تتأكسد ليس فقط في أنبوب الاختبار، بل أيضاً في العضويات الحية. دعنا ندرس مثلاً واحداً فقط على مثل هذه الأكسدة وهو تحول الإيتانول إلى الأسيت ألدهيد. يبين هذا المثال البسيط كيف تجري التفاعلات الحيوية، ولكننا نستطيع أن نتعلم منها الأفكار الأساسية للمفهوم، الذي هو الأساس في فهمنا للنوعية الفراغية: وهذا



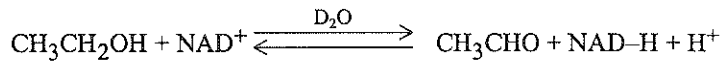
وهذا مثال على تفاعل نموذجي للألدهيدات والكتونات وهو الإضافة النوكلوفيلية حيث يقوم أيون الهيدريد بدور النوكلوفيل. سنهتم هنا بدراسة تفاعل الإرجاع هذا أيضاً.

3.32 الأكسدة والإرجاع الحيويان. تجارب موسومة بالديتريوم

Biological oxidation and reduction. Deuterium labeling experiments.

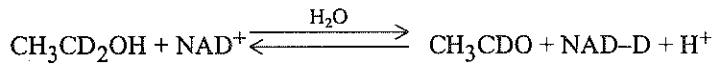
ندرس الآن تجارب كلاسيكية معينة أجريت على هذا التفاعل باستعمال الأيزيم النازع لهيدروجين الكحول المستخلص من الخميرة حفازاً و NAD عميلاً مؤكسداً مرجعاً.

عندما يؤكسد الإيتانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ في محلول D_2O ينتج NADH العادي غير الموسوم.



غير موسوم

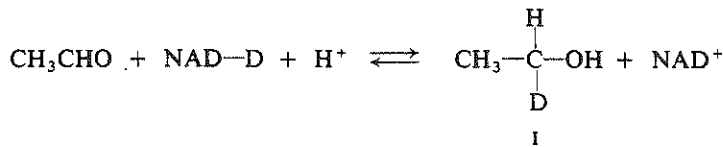
عندما يؤكسد الإيتانول ثنائي الديتريوم $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ في الماء العادي يتشكل NADD، وهذا يعني أن NAD يحتوي على ديتريوم واحد لكل جزيء.



موسوم

من الواضح أن نقل الهيدروجين يحدث مباشرة من الإيتانول إلى NAD^+ ، وليس من المذيب. عندما يسمح لـ NADD المتشكل بهذه الطريقة بإرجاع الأسيت ألدهيد العادي CH_3CHO ، فإنه يتكون الإيتانول

أحادي الديتريوم I، CH_3CHDOH

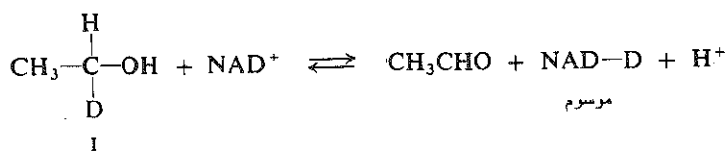


وبذلك يعيد NADD نقل الهيدروجين من النوع الذي استقبله سابقاً وهو الديتريوم.

هناك شيء ما يدعو للحيرة، فقد وجد أنه عندما يتأكسد الإيتانول I ينتقل جميع الديتريوم فيه إلى NAD^+ معطياً

NADD.

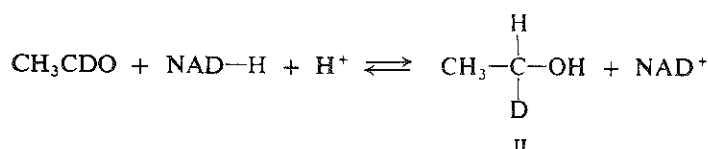
ويتشكل الأسيث ألدهيد العادي فقط. يوجد هيدروجينان α - في الإيتانول (I) أحدهما بروتيوم والثاني ديتريوم.



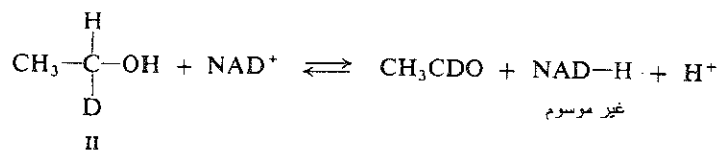
وجد أنه من بين هذه الهيدروجينات ينتقل واحد فقط إلى NAD^+ وهو الديتريوم، أي الهيدروجين نفسه الذي نقله NADD سابقاً إلى الأسيث ألدهيد.

كيف يستطيع جزيء NAD أن «يتذكر» أي هيدروجين انتقل إلى الأسيث ألدهيد؟ من الواضح أنه يجب على الإيتانول أن يحفظ هذا الهيدروجين الخاص في «درج» مختلف عن الهيدروجين الآخر. ولكن كيف يمكن أن يحدث ذلك، إذا كان كلاهما من الهيدروجينات α -؟

ننظر الآن إلى تجربة أخرى يحضر فيها الأسيث ألدهيد الموسوم CH_3CDO . عند إرجاعه بـ NADH العادي يتشكل الإيتانول أحادي الديتريوم II.



وعندما يتأكسد هذا الإيتانول، لا ينتقل أي ديتريوم من ديتريوماته إلى NAD^+ ، ويتشكل NADH العادي، ويبقى الديتريوم في الأسيث ألدهيد.



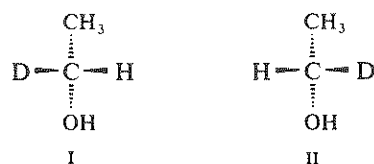
يسترد جزيء NAD مرة أخرى الهيدروجين الذي انتقل قبلاً إلى الألدهد. يملك الإيتانول هذه المرة في «درجه» الخاص البروتيوم وليس الديتريوم.

4.32 الأكسدة والإرجاع الحيويان. الكيمياء الفراغية

Biological oxidation and reduction. Stereochemistry

يوجد لدينا الآن نوعان من الإيتانول أحادي الديتريوم I و II. ينقل أحدهما الديتريوم فقط إلى NAD^+ ، بينما ينقل الآخر البروتيوم فقط. كيف يختلف I و II عن بعضهما؟

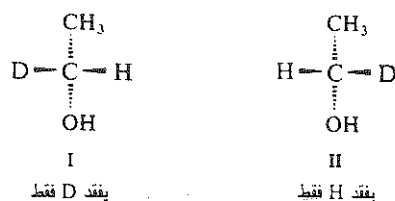
لإيجاد الجواب علينا تفحص بنية الجزيء. إذا كان أحد الهيدروجينات α - ديتريوم فإن الجزيء كيرالي، ويمكنه أن يوجد على هيئة شفع من المتخايلات، أحدهما الإيتانول I والآخر الإيتانول II.



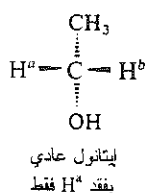
أجرى فرانك ويستهيمر وبيرجت فينيسلانند من جامعة شيكاغو أكثر الأعمال أناقة في هذا المجال وقدموا تقريراً بذلك عام 1953. لقد تأكد تشكّل الكحولين المتخاليين I و II. بشكل قطعي دون قياس التدوير الضوئي، حيث لم يكن متوفراً كمية كافية من المادة! ولم تُقسّ الفعالية الضوئية للكحول CH_3CHDOH مباشرة إلا بعد مرور أربع سنوات.

يملك المتخاليان التشكليين التاليين: I وهو المماكب (R) - (+) و II وهو المماكب (S) - (-). من الواضح أن «الدرج» الخاص الذي يحفظ فيه الإيتانول هيدروجينه القابل للانتقال هو موضع كيميائي فراغي خاص في الجزيء.

يستطيع الجزيء I أن يفقد D فقط، ويستطيع II أن يفقد H فقط، وتبين هذه الصيغ الكيميائية الفراغية أن

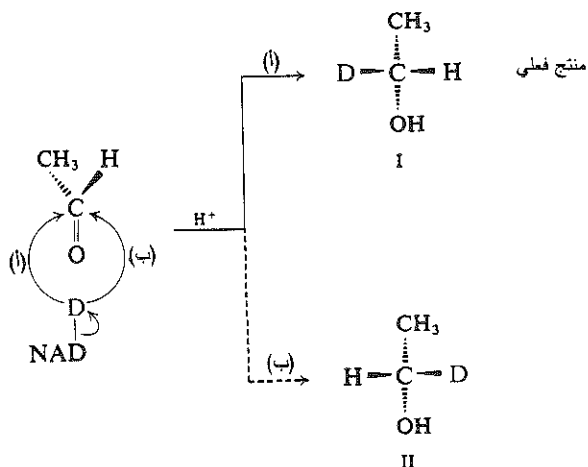


هذه الذرات تشغل المواضع النسبية نفسها في الجزئيين وهما واقعتان إلى «اليسار» كما رسمناهما أعلاه. والآن تأتي النقطة الأكثر أهمية. لا يوجد أدنى شك أن الإيتانول غير الموسوم وهو النوع الذي تتعامل معه العضويات بانتظام، يتصرف بالطريقة نفسها تماماً التي تتعامل بها الجزيئات الموسومة. فالأكسدة بـ NAD^+ تعطي H^a فقط وهو الهيدروجين الواقع إلى اليسار بينما يُبقي على H^b . وما استعمال الديتريوم وتشكيل المتخاليات إلا تقنيتان تستخدمان لتبيان الطريق الكيميائي الفراغي للتفاعل فهي تبين أن العميل المؤكسد يميز كلياً بين الهيدروجينات التي تبدو متكافئة تماماً في الإيتانول.



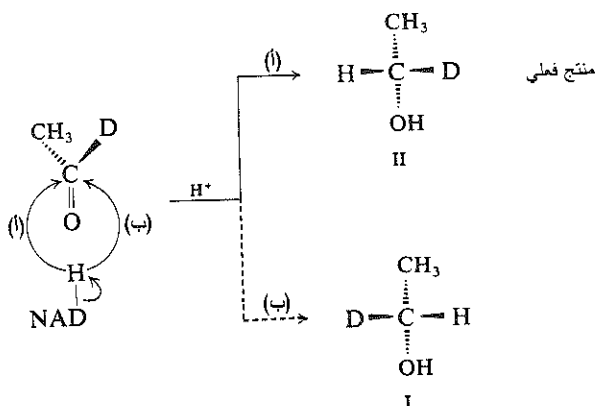
هذه هي نصف القصة. فقد أظهر البرهان الذي وصفناه للتو أن هناك تمييز كيميائي فراغي في تشكّل الإيتانول، في الإرجاع كما في الأكسدة أيضاً. لنعود إلى كحولاتنا الموسومة فنجد أن المركب I فقط هو الذي يتشكل بإرجاع الأسيت ألدهيد غير الموسوم بـ NADD، بينما يتشكل II فقط بإرجاع الأسيت ألدهيد الموسوم بـ NADH. لنتفحص الإرجاع مبتدئين بتشكّل المركب I. يرتبط كربون الكربونيل في الأسيت ألدهيد إلى ثلاث ذرات أخرى،

ويكون هذا القسم من الجزيء منبسّطاً. يتضمن الإرجاع انتقال D من NADD إلى كربون الكربونيل، أي أحد وجهي الجزيء المنبسّط أو إلى وجهه الآخر. ويبين الشكل 1.32 أن المنتج المتكون يتوقف على الوجه الذي يصبح D مرتبطاً إليه. يعطي الهجوم وفق الطريق (أ) الإيتانول I أما الهجوم وفق الطريق (ب) فيعطي الإيتانول II. يبين التشكل الفعلي للمركب I فقط أن الهجوم يحدث وفق الطريق (أ) فقط. إذ يقوم NADD بنقل D إلى وجه واحد فقط من الأسيت ألدهيد، متحاشياً الوجه الآخر.



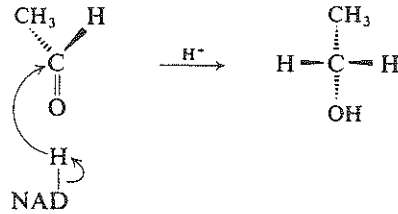
الشكل 1.32 : الإرجاع الأنزيمي لـ CH_3CHO بواسطة NADD. يمكن أن يحدث ارتباط D إما وفق الطريق (أ) أو الطريق (ب) معطياً المركب I أو المركب II. والطريق (أ) هو الطريق الفعلي الذي يسلكه هذا الارتباط.

إذا تفحصنا إرجاع الأسيت ألدهيد الموسوم بواسطة NADH بالطريقة نفسها (الشكل 2.32) نجد تماماً الشيء نفسه، إذ يقوم NADH بنقل H إلى وجه واحد فقط من وجهي الجزيء المنبسّط. إضافة إلى ذلك فإن الوجه الذي يختاره NADH هو الوجه نفسه الذي يختاره NADD في التفاعل الآخر. بهاجم NAD المُرجع في الحالتين كليهما متبعاً الطريق (أ) فقط وذلك من الجهة اليسرى حسب توجيهنا للجزيئات.



الشكل 2.32 : الإرجاع الأنزيمي لـ CH_3CDO بـ NADH. يمكن أن يحدث الارتباط وفق الطريق (أ) أو الطريق (ب) معطياً إما II أو I. والطريق (أ) هو الطريق الفعلي الذي يسلكه هذا الارتباط.

وهنا، كما في الأكسدة، لا يوجد شك بأن تفاعل الجزيئات غير الموسومة يتبع الطريق الكيميائي الفراغي نفسه، الذي تتبعه الجزيئات الموسومة، وأن NADH يميز بشكل مطلق بين وجهي جزيء الأسيت ألدهيد. نجد مرة أخرى أن استعمال الديتريوم في تشكيل المتخايلات هو جهيزة Device تستخدم في توضيح الكيمياء الفراغية للتفاعل.

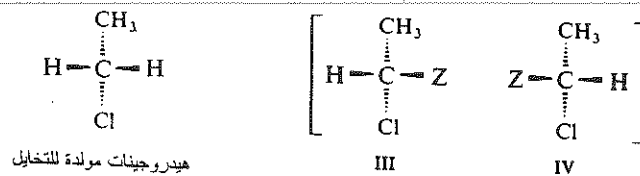


ندعو هذا بالكيمياء الفراغية ولكنها نوع غريب من الكيمياء الفراغية. الأسيت ألدهيد والإيتانول غير الموسوم غير كيراليين. حتى الآن لم يتركز الاهتمام على توليد مركز كيرالي أو تعظيمه في التفاعلات، وقد تركز الاهتمام حتى الآن على تفاعل لم يتضمن تشكل أو تفاعل المماكبات الفراغية. لا تزال تتعامل مع كيمياء فراغية تتعلق بمنظومة أنزيم تميم أنزيم تميز على أساس ثلاثي البعد بين مواضع في الإيتانول تبدو ظاهرياً متكافئة وبين وجهي الأسيت ألدهيد اللذين يدوان ظاهرياً متكافئين. يجب علينا توسيع تعريفنا للنوعية الفراغية. فالتفاعل النوعي فراغياً Stereospecific هو تفاعل تتفاعل فيه جزيئات مختلفة كيميائياً فراغياً (أو أقسام من جزيئات مختلفة كيميائياً فراغياً) بصورة مختلفة. يعد مثل هذا التمييز (أو النوعية الفراغية) في المنظومات الحيوية قاعدة وليس استثناء. وقد أمكن تحقيقها في منظومات من عمل الإنسان. لكي نرى ماذا تتضمنه هذه المنظومات، أي ما هي الركائز الحساسة، وما هي الشروط المطلوبة، يجب علينا العودة إلى التصور الكيميائي الفراغي الذي تعرضنا له حتى الآن.

5.32 اللواجن المولدة للتخايل والمولدة للتخايل

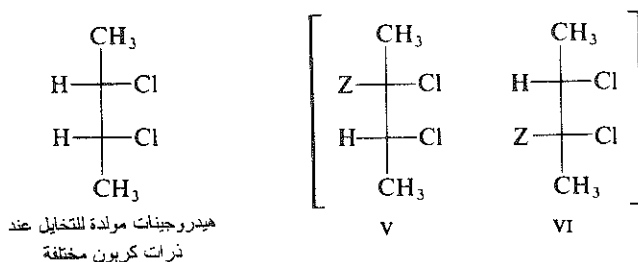
Enantiotopic and diastereotopic ligands

وجدنا في الفقرة 10.17 أنه لتعليل عدد الإشارات في طيوف NMR كان علينا أن نأخذ في حسابنا العلاقة الكيميائية الفراغية بين الأقسام المختلفة في الجزيء نفسه. علينا أن نقرر أي لواجن معينة (ذرات أو مجموعات) كانت متكافئة في تركيبها الكيميائي وموضعها في السلسلة أو الحلقة وكانت متكافئة أو غير متكافئة كيميائياً فراغياً. لتتعمق الآن أكثر في هذه المسألة مستخدمين كما استخدمنا سابقاً أدواتنا القديمة وهي التصور عن عدد التماكب (الفقرة 2.4) إذا كانت ذرتان في جزيء ما متكافئتين حقاً فإن إزاحة إحداهما ستعطي المنتج نفسه. لنأخذ جزيئاً بسيطاً مثل كلوريد الإيتل ونركز انتباهنا على ذرة الكربون C-1 وعلى الهيدروجينين المرتبطين بها. لتتصور أن أحد هذين الهيدروجينين أبداً بذرة أو زمرة أخرى Z. نحصل على III أو IV وهذا يتوقف على أي



هيدروجين أزيج. نرى بسهولة أن المركبين متخايلين. إننا بهذا نكون قد أحدثنا ذهنياً مركزاً كيرالياً جديداً. وبما أن المنتجين ليسا متماثلين (ولكنهما مماكبان فراغيان). فإن الهيدروجينين ليسا متكافئين كيميائياً فراغياً. تدعى مثل هذه الأزواج من اللواجن باللواجن المولدة للتخايل enantiotopic، وتعطي إزاحة أحدهما أو الآخر أحد المتخايلين أو متخايله الآخر.

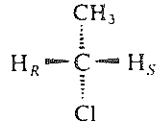
يرتبط اللاجنان المولدان للتخايل في كلوريد الإثيل إلى ذرة الكربون نفسها. ولكن ليست هذه هي الحالة التي يمكن تعميمها. يرتبط الهيدروجينان الواقعان إلى اليسار في ميزو - 2،3 - ثنائي كلورو البوتان، مثلاً، بذرتي كربون مختلفتين. ولا يزال تصورنا عن الإزاحة يبين لنا بدون شك، أن هذين الهيدروجينين مولدان للتخايل (لكي تتأكد من أن VI و VI هما حقاً متخايلان عليك بتدوير VI من طرف إلى طرف).



لا تعني الإزاحة، تصورية كانت أم فعلية، بالضرورة نقل لاجن كلياً من موضعه ووضع لاجن جديد مكانه. فاللاجن $-CH_2OH$ ، مثلاً، ينزاح باللاجن $-CH_2Z$ إذا حلت Z محل OH.

يدعى الكربون الذي يرتبط به اللاجنان المولدان للتخايل بالمركز قبل الكيرالي Prochiral center، حيث أن إزاحة أحد اللاجنين يحول الكربون إلى مركز كيرالي. بما أن الكربون في CWXYZ هو مركز كيرالي، فإن الكربون CWWXY هو مركز ما قبل كيرالي. يمكن أن يكون هذا التصور مفيداً أحياناً في الكشف عن اللواجن المولدة للتخايل، ولكن ليست جميع الأزواج المولدة للتخايل تتلائم مع هذه الطريقة في الكشف عنها. ومثال على ذلك هيدروجينات المركب ميزو - 2،3 - ثنائي كلورو البوتان. الذي درسناه توأماً. والطريقة الأسلم والأبسط في الكشف عن اللواجن المولدة للتخايل تكون عبر الإزاحة التصورية.

كيف يمكننا أن نشير إلى لاجن معين من لاجنين مولدين للتخايل دون أن نرسم البنئ الكيميائية الفراغية ونقوم بوسم اللاجن؟ نستعمل إجراء كاهن - اينغولد - بيرلوغ (الفقرتان 15.4 و 16.4) بطريقة خاصة. نسب للاجن المعين الأفضلية عن شريكه الآخر، فننتصور مثلاً أن ذرة ما أزيحت بنظير أثقل منها (نذكر مثلاً على ذلك حلول الديتريوم محل البروتيوم). نوصف بعد ذلك هذا الجزئيء التخيليء بطريقة عادية بوصفه R أو S. إذا أعطت إزاحة اللاجن المعين التشكيل R يوصف اللاجن على أنه ما قبل R (Pro-R)، أما إذا أعطت التشكيل S يشار إلى اللاجن على أنه ما قبل S. يمكننا باستعمال هذا الإجراء مع كلوريد الإثيل، مثلاً، أن نوصف الهيدروجينات المولدة للتخايل بالطريقة الآتية، حيث H_R هو ما قبل R- و H_S هو ما قبل S.



هيدروجينات مولدة للتخايل:
ما قبل R- وما قبل S-

يجب أن لا نخلط. بين هذه التوصيفات مع التوصيف R و S بالنسبة لأي متخايلات حقيقية تتشكل بالإزاحة الفعلية للاجن. فالتوصيف الأخير يعتمد على أفضلية اللاجن الحديد. وتعطي الإزاحة الفعلية للهيدروجين ما قبل R- بالنظر D في كلوريد الإثيل المتخايل (R-)، بينما تعطي إزاحة ب OH المتخايل (S-).

مسألة 1.32 ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لكل من المركبات الآتية. حدد هوية جميع أزواج اللاجنات المولدة

للتخايل، ووصّف كل منها بوصفه ما قبل R- أو ما قبل S-

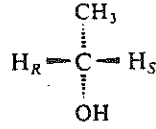
- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| (أ) البروبان | (ز) 1،1-ثنائي كلورو الإيثان |
| (ب) نظامي البوتان | (ح) الإيثانول |
| (ج) إيزو البوتان | (ط) كحول نظامي البروبيل |
| (د) كلوريد نظامي البروبيل | (ي) كحول إيزو البروبيل |
| (هـ) كلوريد إيزو البروبيل | (ك) ميزو-2،3-البوتان ديول |
| (و) كلوريد إيزو البوتيل | (ل) 2،3-البوتان ديول (R,R) |

والآن لماذا نهتم بهذا المفهوم؟ تعني كلمة المولد للتخايل «في مواضع الخيال في المرآة in mirror – image places. وهي تعني أن اللواجن المولدة للتخايل توجد في الأوساط التي هي خيالات بعضها في المرآة. لا يستشعر الكاشف العادي غير الفعال ضوئياً هذا الفرق في الوسط المحيط، فهو لا يميز بين اللواجن المولدة للتخايل. وستجد ذرة البروم المهاجمة، مثلاً، أن هيدروجيني كلوريد الإثيل المولدين للتخايل متماثلان، ولن تميز بينهما عند هجومهما؛ ويجري انتزاعهما بسرعات متماثلة.

لكن ليست جميع الكواشف غير فعالة ضوئياً. فقد رأينا سابقاً (الفقرتان 11.4 و 5.10) أن أنزيمات الحمل الحيوية فعالة ضوئياً، وكذلك الحفازات الصناعية التي يتنامى عددها باضطراد والمستعملة في الاصطناع العضوي (الفقرة 7.29). تشعر الكواشف الفعالة ضوئياً (أو الكواشف بحضور حفازات فعالة ضوئياً) بالفرق بين الأوساط المحيطة والتي هي خيالات بعضها في المرآة، كما أنها تميز بين اللواجن المولدة للتخايل. لا نستطيع أن نأمل بفهم أهمية كيمياء مثل هذه الكواشف إذا لم نستطع الاعتراف بالعلاقة المولدة للتخايل (توليد التخايل).

يجب أن يكون لدينا نقطة واحدة واضحة تماماً. لقد استعملنا الإزاحة التصورية للواجن ببساطة بوصفها الطريقة الأكثر ملائمة في إيجاد هل هذه اللواجن مولدة للتخايل أم لا، وهي عملية ذهنية صرفة. لا يكون التمييز بين اللواجن المولدة للتخايل بواسطة كاشف كيرالي في تفاعل حقيقي ما محدوداً بتشكيل أحد الزوجين المتخايلين أو الآخر، إذ لا يتطلب الأمر توليد مركز كيرالي جديد بتاتاً.

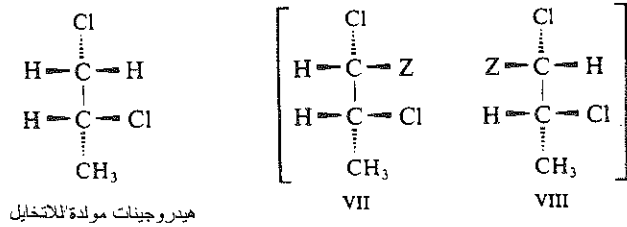
تتضمن أكسدة الإيتانول إلى الأسيت ألدهيد، مثلاً، فقدان أحد الهيدروجينات α - في الكحول. نستطيع أن نرى ببساطة عند تطبيق اختبارنا في الإزاحة أن هذه الهيدروجينات هي مولدة للتخايل. (لقد طبقنا بالفعل هذا الاختبار سابقاً، فقد رأينا في الفقرة السابقة أن الإزاحة بالديتريوم تؤدي إلى تشكل المتخايلات.



هيدروجينات مولدة للتخايل
ما قبل R- وما قبل S-
تتعد H_R إلى NAD⁺

نحن نعرف أنه عندما تكون الأكسدة أنزيمية يقوم تميم الأنزيم NAD⁺ بانتزاع واحد فقط من هذه الهيدروجينات، وهو الهيدروجين الذي يمكننا توصيفه على أنه (ما قبل R-). يلاحظ أن الركيزة وهي الإيتانول والمنتج وهو الأسيت ألدهيد كيراليان. ولا يزال الكاشف المؤكسد الفعال ضوئياً يميز كلياً بين الأوساط المحيطة التي هي خيالات بعضها في المرآة لهذه الهيدروجينات المولدة للتخايل.

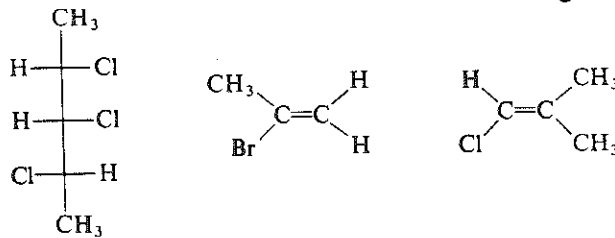
ندرس الآن جزيئاً آخر وهو 1، 2- ثنائي كلورو البروبان وليكن المماكب R، ونركز اهتمامنا على الهيدروجينات المرتبطة بـ C-I. لتتصور مرة أخرى أن أحد هذه الهيدروجينات قد أزيح بـ Z، فنحصل إما على VII أو VIII، وهذا يتوقف على أي من الهيدروجينات ينزاح. نرى أن هذين المركبين لامتخايلان.



هيدروجينات مولدة للتخايل

مرة أخرى يكون الهيدروجين اللذان يجري إزاحتها غير متكافئين من الناحية الكيميائية الفراغية، إذا نظر إليهما وفق طريقة مختلفة عما رأيناه سابقاً. تدعى مثل هذه الأزواج من اللواجن (باللواجن المولدة للتخايل) تؤدي إزاحة أحد اللواجنين أو الآخر إلى تشكيل أحد اللامتخايلين أو الآخر.

نجد بتطبيق اختبارنا في الإزاحة أن مجموعة اللواجن المولدة للتخايل ترتبط أحياناً إلى ذرات كربون مختلفة داخل الجزيء، وترتبط أحياناً أخرى إلى نفس الكربون المرتبط برابطة مزدوجة (أي حالة المماكبات الهندسية)، ومهما يكن فإنها ليست سوى نوعاً واحداً من اللامتخايلات.



لواجن مولدة للتخايل

مسألة 2.32 ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لكل من المركبات الآتية وعين هوية جميع مجموعات اللواجن المولدة للآتخايل.

(أ) البروبيلين	(ج) 2-ميتيل-2-بوتن	(هـ) (S)-كلوريد ثانوي البوتيل
(ب) إيزو البوتيلين	(د) كلوريد الفينيل	(و) (S)-2-كلورو البنتان

توجد اللواجن المولدة للآتخايل في أوساط محيطية ليست متماثلة وليست خيالات بعضها في المرآة. يشعر الكاشف المهاجم سواء كان فعالاً ضوئياً أو غير فعال ضوئياً بالفرق بين هذه الأوساط المحيطة، ويميز بين اللواجن. وستجد حتى ذرة البروم، مثلاً، أن الهيدروجينين المولدين للآتخايل للمركب 1،2 – ثنائي كلورو البروبان مختلفان، وستميز بينهما في هجومها، وسيحدث انتزاعهما بسرعتين مختلفتين.

كما رأينا سابقاً تكون الإزاحة التصورية للواجن هي ببساطة طريقتنا في الكشف عن العلاقة الكيميائية الفراغية. ولا يحتاج الأمر هنا إلى إجراء إزاحة فعلية، كما أنه ليس ضرورياً تشكل المماكبات الفراغية. سيميز الكاشف بين اللواجن المولدة للآتخايل بغض النظر عن نوع التفاعل الذي يحدث.

تعرف اللواجن المولدة للآتخايل واللاتخايل باللواجن المولدة لعدم التحانس heterotopic إذا كانت مرتبة في مواضع مختلفة.

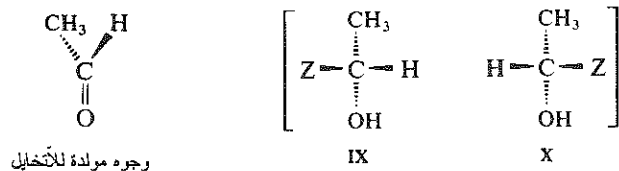
أما مجموعات اللواجن في الأوساط الكيميائية الفراغية المتماثلة (أي اللواجن التي تقود إزاحتها التصورية إلى منتجات متماثلة) فتدعى باللواجن المولدة للتحانس homotopic أي اللواجن المرتبطة في المكان نفسه.

6.32 الوجوه المولدة للآتخايل واللاتخايل

Enantiotopic and diastereotopic faces

نبدأ بتفحص العلاقة الكيميائية الفراغية بين الأجزاء المختلفة في الجزيء نفسه، وقد ناقشنا حتى الآن لواجن مختلفة (أي ذرات أو زمر مختلفة مرتبطة بالجزيء). عندما نتعامل مع جزيء منبسط أو جزيء يحتوي على قسم منبسط، فإننا نتكلم عنه كما لو كان يملك وجوهاً faces. نتعامل مع الأمر، مثلاً، عند مناقشتنا لتفاعلات الإضافة إلى الألكانات (الفقرة 2.10)، وإلى المركبات الكربونيلية (الفقرة 4.32). لتتحول الآن إلى دراسة العلاقة الكيميائية الفراغية بين الوجوه المختلفة للجزيء نفسه.

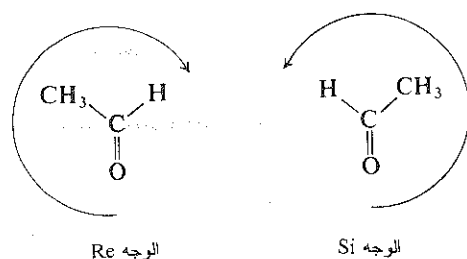
لنستعمل المفهوم عن عدد التماكب كما فعلنا سابقاً. إذا كان وجهاً الجزيء متكافئين حقيقة، فإن ارتباط ذرة أو زمرة ما إلى أي منهما سيعطي المنتج نفسه. لندرس جزيئاً بسيطاً مثل الأسيت ألدهيد. يقوم بوصفه ألدهيداً بتفاعلات الإضافة النوكليوفيلية النموذجية. لتتصور أن نوكليوفيلاً ما Z: يرتبط إلى كربون الكربونيل، ثم يقوم بروتون بالارتباط إلى أكسجين الكربونيل لإتمام التفاعل. نرى أن الأسيت ألدهيد جزيء منبسط، ويمكننا ربط Z: إلى أي من وجهيه، فنحصل على إما 1X أو X وذلك حسب الوجه الذي يرتبط به Z: تدعى هذه المماكبات بالمتخايلات. بهذا نكون قد ولدنا ذهنياً مركزاً كيرالياً جديداً.



بما أن المنتجات ليست متماثلة، ولكنها متماكية فراغياً، فإن الوجهين ليسا متكافئين من الناحية الكيميائية الفراغية. هذه أمثلة على الوجوه المولدة للتخايل، إذا أن ارتباط لاجن ما إلى أحد الوجهين أو إلى الوجه الآخر يؤدي إلى تشكل أحد المتخايلين أو تشكل متخايله الآخر.

تعد الذرة المركزية للوجوه المولدة للتخايل نوعاً آخر من المركز (قبل الكيرالي). وبما أن كربون CWWXY مركز رباعي وجوه (قبل كيرالي)، فإن كربون CWXY هو مركز مثلثي (قبل كيرالي).

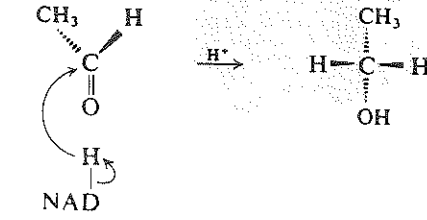
نقوم من أجل توصيف وجه معين من الوجهين المولدين للتخايل بتكليف إجراء كاهن - اينغولد - بيرلوج مرة أخرى. نعين ترتيب الأفضلية بالنسبة للواجن الثلاث المرتبطة بالمركز المثلثي (قبل الكيرالي) استناداً إلى الأسس العادية (الفقرة 16.4)، ثم نتصور هذه اللواجن متوضعة بصورة منبسطة أمامنا على الورقة. فإذا انتقل نظرنا، ونحن نتبع الطريقة العادية في التوصيف، وفق تناقص ترتيب الأفضلية للواجن باتجاه عقارب الساعة يوصف الوجه على أن الوجه Re face (rectus)، أما إذا انتقل نظرنا عكس اتجاه عقارب الساعة، فإنه يوصف على أنه الوجه Si face (sinister). وفيما يلي مثال على ذلك:



لا يشعر الكاشف غير الفعال ضوئياً عند اقترابه من أحد وجهي الشفع المولدين للتخايل أو الوجه الآخر بأي فرق بينهما وسيهاجمهما دون تمييز. ولكن الكاشف الفعال ضوئياً سيحس بالفرق وسيميز بينهما عند هجومه، ويكون ارتباطه مفضلاً بأحد الوجهين أو الآخر وبدرجة أكثر أو أقل.

نذكر مرة أخرى أن الارتباط التصوري للاجن هو ببساطة اختبار ذهني، وهو الطريقة الأبسط في تعيين هوية الوجوه المولدة للتخايل. يميز الكاشف الكيرالي بين هذه الوجوه حتى قبل تشكل المتخايلات. ولا يتطلب الأمر في التفاعل الكيميائي الفعلي توليد مركز كيرالي جديد.

رأينا في الإرجاع الأنزيمي للأسيت ألدهيد إلى الإيتانول أن NADH ينقل H إلى أحد وجهي الألدهيد، وهو الوجه الذي وصفناه على أنه الوجه Re. وبما أن اللاجن الذي سيرتبط هو H نفسه الموجود سابقاً في الجزيء، فلا تتشكل المتخايلات. ولا تزال هذه الوجوه مولدة للتخايل، ويوجد تمييز كلي بينها.



تهاجم الوجه Re فقط

يمكن أن توجد أيضاً وجوه مولدة للأنحاييل، وهذا يتوقف على بنية بقية الجزيء. حيث أن ارتباط اللاجن إلى أحد الوجهين أو إلى الآخر يؤدي إلى تشكل أحد اللامتخايلين أو إلى اللامتخايل الآخر. تشبه هذه الوجوه المولدة للأنحاييل اللواجن المولدة للأنحاييل من حيث تمييز أي كاشف بينها فعالاً ضوئياً كان أو غير فعالاً ضوئياً. تدعى الوجوه المولدة للأنحاييل أو اللامتخايل بالوجوه المولدة للأنجانس heterotopic، وتدعى الوجوه التي هي ليست كذلك (أي المتكافئة من الناحية الكيميائية الفراغية) بالوجوه المولدة للأنجانس homotopic.

مسألة 3.32 ارسم الصيغ البنوية لكل من المركبات الآتية. عين جميع أزواج الوجوه المولدة للأنجانس، وبين أي من الزوجين في كل حالة مولد للأنحاييل وأي منهما مولدة للأنحاييل. وصّف كل وجه على أنه Re أو Si.

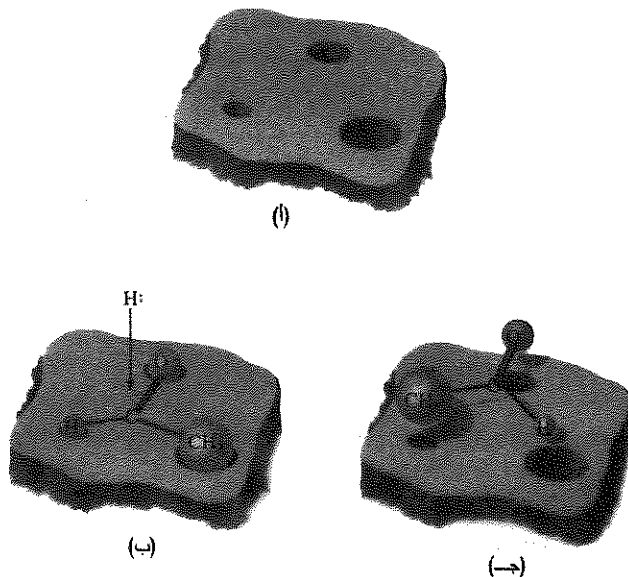
- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| (أ) البروبيون ألدهيد | (هـ) إيزو البوتيلين |
| (ب) الأستون | (و) 3-برومو-2-مethyl البروين |
| (جـ) (R)-3-مethyl-2-البنتانون | (ز) 1-(Z)-كلورو البروين |
| (د) 2-برومو البروين | (ح) 3-(S)-فنيل-1-البوتن |

7.32 أصل النوعية التخليقية. Origin of enantiospecificity.

تكلمنا حتى الآن بعبارات عامة، فقلنا أن الكاشف الفعال ضوئياً يشعر بالفرق بين الأوساط ذات الخيال في المرآة، ولذلك فهو يفرق بين اللواجن والوجوه المولدة للأنحاييل. لكن الآن أكثر تحديداً، ولنأخذ مثلاً على ذلك الإرجاع الأنزيمي للأسيت ألدهيد وننظر في الشيء الذي يجب أن يتضمنه هذا الإرجاع.

سنرى أن الأنزيم جزئيء ضخم يتشكل كليته أو معظمه من البروتين. وهو سلسلة طويلة متعقدة أو ملتفة أو مطوية بطريقة معقدة وغير نظامية. يبدو من النظرة الأولى أن ترتيبها عشوائياً، ولكن وجد في الحقيقة أن هذا الترتيب مميز جداً لكل جزئي في الأنزيم. (أنظر مثلاً، البنية ثلاثية البعد ل- α -كيموتريسين α -chymotrypsin في الفقرة 18.36). هذا الشكل المميز للأنزيم يمكنه من القيام بوظيفته الخاصة به.

يرتبط الأسيت ألدهيد بالأنزيم شأنه شأن أي ركيزة. يوجد في مكان خاص في الجزئيء الضخم موقع ذو حجم وشكل وطبيعة كيميائية مناسبة لربط الأسيت ألدهيد. وقد لخص إميل فيشر (الفقرة 17.36) هذه الخاصية كما يلي: يجب على الأنزيم والركيزة أن يناسب أحدهما الآخر مثل القفل والمفتاح. لنمثل الموقع بطريقة تخطيطيه (الشكل 3.32) على هيئة تحاوير ثلاثية على سطح الأنزيم.



الشكل 3.32 : تمثيل تخطيطي للارجاع الأنزيمي للأسيت أدهيد. (أ) الموقع الرابط على سطح الانزيم بتجاويف ثلاثة لتوضع CH_3 و H_2O . (ب) يرتبط الأسيت أدهيد إلى الموقع بالطريقة الوحيدة المناسبة بحيث يكون الوجه Re إلى الأعلى. وهذا الوجه الوحيد الذي يستطيع استقبال H من NADH

لقد خصص التجويف الكبير للزمرة CH_3 ، والتجويف المتوسط الحجم للأكسجين، أما التجويف الصغير فخصص لـ H . يبين الشكل أننا نستطيع وضع الأسيت أدهيد على الموقع بحيث يتوضع كل لاجن في تجويفه الخاص به، وهذا ممكن فقط اذا كان وجه معين من الجزيء (الوجه Re مثلاً) متجهاً إلى الأعلى. اذا قلبنا الجزيء في الفراغ فإن التجاويف تصبح غير ملائمة لتوضع اللواجن، نستطيع وضع O في التجويف المتوسط الحجم، أما CH_3 فتقع فوق التجويف الصغير و H تقع فوق التجويف الكبير، (إذن يجب ان يكون الوجه الأيمن للمفتاح متجهاً إلى أعلى ليلائم القفل).

يرتبط العميل المرجع تميم الأنزيم NADH بالأنزيم وبطريقة محددة أيضاً ومن الوجه اليميني لنقل H إلى الأسيت أدهيد. يمكن أن يحدث طبقاً لتمثيلنا التخطيطي فقط إلى الوجه الأعلى المكشوف من الأسيت أدهيد. بما أنه يجب على الوجه Re للأسيت أدهيد أن يكون متجهاً إلى الأعلى، فإن نقل H يحدث إلى هذا الوجه فقط. (يدخل المفتاح في القفل فقط عندما يلتقط طرفه البارز).

وهكذا يتعرف الكاشف وهو الانزيم - تميم الأنزيم عبر كيرالته على الأوساط التخيلية (في المرآة) للوجهين ويميز بينهما.

وقد تحققنا أن كل ذلك ممكن بسبب الطريقة الخاصة التي يقوم فيها الأنزيم بتقريب الركيزة والكاشف إلى بعضهما.

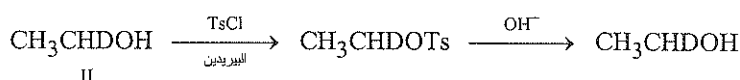
تنضوي هذه النوعية التخيلية تحت مفهوم السمفوريا Symphoria .

مسائل

1. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لكل من المركبات الآتية. عين أزواج اللواجن والوجوه المولدة للاتجانس heterotopic، وبين هل الفرد في كل زوجين هما مولدان للتخايل أم مولدان للاتخايل ووصّف كل لاجن بوصفه (قبل R- أو قبل S-)، وكل وجه بوصفه (Re) أو (Si) (تنبيه: في غالبية هذه المركبات ربما هناك أكثر من مركب واحد يلفت النظر:

(أ)	3-كلوروالبتان	(و)	(S)-CH ₃ CHOHCHO
(ب)	1،3-البروبان ديول	(ز)	متيل حلقي البروبان
(ج)	2-البوتانول	(ح)	3-متيل حلقي البروبان
(د)	(S,R)-2،4-البتان ديول	(ط)	مقرون-2-البوتان
(هـ)	(R,R)-2،4-البتان ديول	(ي)	2-متيل-2-البوتان

2. عولج الإيتانول الموسوم II في تجربة إضافية لويستهيرم وفينسلاند (الفقرة 4.32) وفق الطريقة الآتية.



وأكسد المنتج CH₃CHDOH بـ NAD⁺ غير الموسوم.

(أ) ما هو المنتج CH₃CHDOH؟ ماذا تتوقع أن تحصل على NADH أو NAD⁺؟

3. يبين الشكل 6.29 أن هدرجة حمض I - أستاميدو البروبيونيك بحفاز ويلكنسون تعطي أستيل الألانين، الذي يعطي عند حلمته الحمض الأميني الألانين.

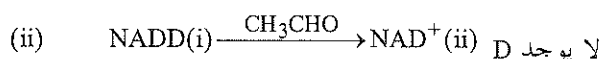
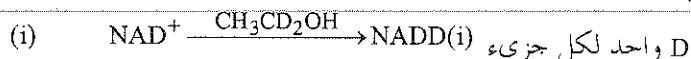
(أ) عندما يكون (R)- بروفوس (R)-prophos جزءاً من الحفاز فإن هذا الاصطناع يعطي في النهاية الحمض الأميني الطبيعي (S) - الألانين إذا أخذنا في حسابنا طبيعة مرحلة الحلمة (أنظر إلى البنى التي تتضمنها هذه الخطوة)، بيّن أي من أستيل الألانينات في الشكل 6.29 يمكننا أن نتوقع أن يعطي هذا الحمض الأميني؟.

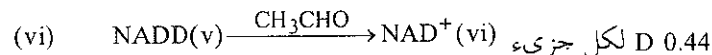
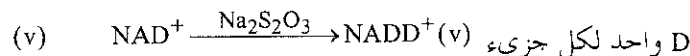
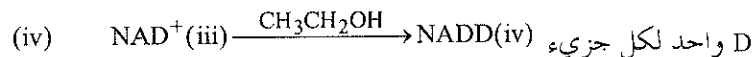
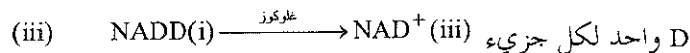
(ب) عين الوجوه المولدة للتخايل في حمض I - أستاميدو البروبيونيك. سمّ كل منها وفق Re أو Si.

(ج) إلى أي من هذه الوجوه يكون انضمام الهيدروجين مفضلاً؟

4. بين مستعملاً الطريقة نفسها الظاهرة في الشكل 3.32 بصورة تخطيطية كيف نميز NAD⁺ بين الهيدروجينات المولدة للتخايل في الإيتانول.

5. لننظر إلى العمل الذي أجرين على تفاعل (أكسدة - إرجاع) الأنزيمي للإيتانول - الأسيت ألدهيد من وجهة نظر NAD. لوحظت المشاهدات الآتية. (التفاعل في (V) هو إرجاع كيميائي عادي. أما التفاعلات الأخرى فهي محفزة بالأنزيم. تتضمن الأكسدة بالغلوكوز في (iii) أنزيماً يختلف عن الأنزيم النازع للهيدروجين في الكحول (ديهيدروجيناز).

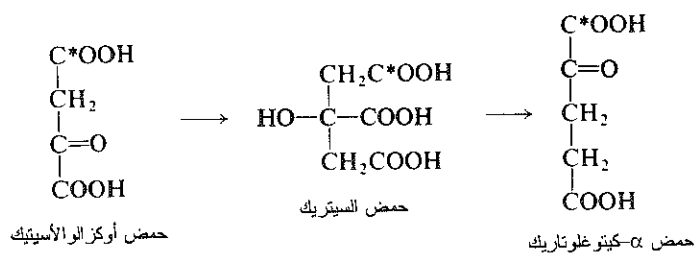




وهكذا يوجد ثلاث عينات من NADD، يحتوي كل جزيء منها على ذرة ديتريوم: (i) NADD و (iv) NADD و (v). عند الأكسدة بـ CH_3CHO كل NADD يعطي NAD^+ ، يحتوي على عدد مختلف من ذرات الديتريوم لكل جزيء: إما لا شيء أو واحد أو 0.44.

ماذا يمكنك أن تستنتج من هذه الملاحظات حول بنية NADH، بغض النظر عن الصيغ البنوية الصحيحة له؟ ارسم مستعملاً الحروف للإشارة إلى الزمر غير المعروفة الصيغ البنوية لـ NADH. ما هي العلاقة بين NADD (i) و NADD (iv)؟ ما هو NADD (v)؟ علل بالتفصيل كلاً من هذه المشاهدات.

6. تعد منظومة التفاعلات المسماة بتفاعلات التنفس المرحلة النهائية والهوائية في عملية الاستفادة الحيوية من الغذاء (الكربوهيدرات والبروتينات والدهون) بوصفه وقوداً. يحدث في تفاعلات التنفس، هذه، تحول بيني لبعض الحموض الكربوكسيلية، وهذه العملية تحدث تقريباً في كل عضوية هوائية. وفي عام 1937 اقترح ه.أ. كرييس تعاقب خاص لتغيرات كيميائية لهذا التحول البيئي أطلق عليه دورة كرييس للحمض ثلاثي الكربوكسيل. يتضمن جزء من الحلقة تحول عبر مركب متوسط مفتاحي هو حمض السيتريك.



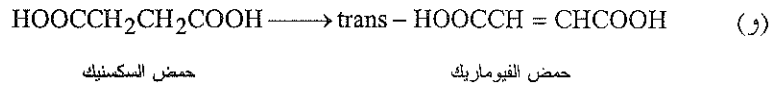
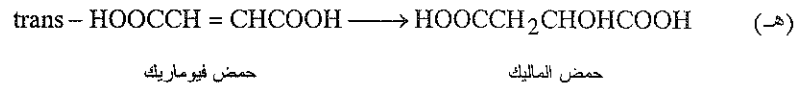
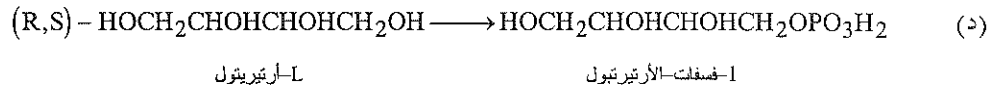
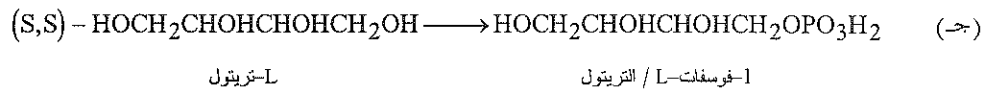
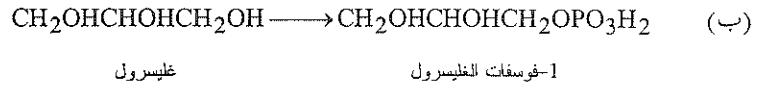
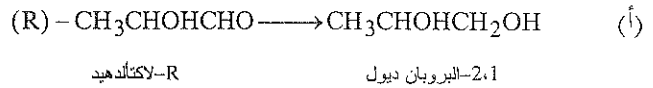
وقد تنبأ كرييس بما يلي: لو كان حمض السيتريك مركباً متوسطاً حقاً لأعطى حمض أوكزالوأسيتيك الموسوم نظرياً عند إحدى زمري الكربوكسيل (C^*OOH) حمض α -كيتوغلوتاريك الموسوم وسمماً موزعاً بالتساوي بين الزمر الكربوكسيلية. وفي عام 1941 قُدم تقرير عن نتائج هذه التجارب الموسومة، وقد وجد أنه خلافاً لتنبؤ كرييس بتشكل حمض α -كيتوغلوتاريك الذي يحتوي على وسم في إحدى الزمر الكربوكسيلية فقط كما هو ظاهر في المعادلة السابقة.

(أ) ماذا تعتقد حول السبب الذي دفع كرييس إلى تنبؤه؟

(ب) هل كانت مجريات النقاش صحيحة؟ وضح إجابتك.

(ج) هل يستطيع حمض السيتريك في ضوء التحارب الموسومة أن يكون مركباً متوسطاً في العملية المبينة أم لا يستطيع.

7. يظهر فيما يلي بعض التحولات البينية المحفزة بأنزيم. بين في كل منها هل يمكن أن يوجد تمييز على أسس كيميائية فراغية أم لا. (أي هل يختلف هذا التمييز عن أي تمييز مشار إليه في التحولات الآتية). وضح إجابتك في كل حالة باستعمال الصيغ الكيميائية الفراغية.



PART THREE

القسم الثالث

Biomolecules

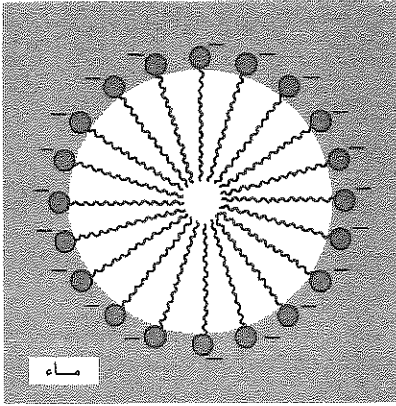
الجزئيات الحيوية

15/12

30/12/1969

15/12

30/12/1969



Lipids

Fats and Steroids

الشحومات

الدهون والستيرويدات

1.33 الكيمياء العضوية للجزيئات الحيوية The organic chemistry of biomolecules

تدعى دراسة علم الأحياء على المستوى الجزيئي بالكيمياء الحيوية وهي فرع من علم الأحياء، ولكنها في ذات الوقت هي على نحو متساوٍ من الكيمياء العضوية أيضاً. بوجه عام، إن الجزيئات المتضمنة أي الجزيئات الحيوية هي أكبر وأكثر تعقيداً من أغلب الجزيئات التي درسناها سابقاً، وأن بيئتها - أي العضوية الحية - تقع على مسافة بعيدة من البساطة الواضحة التي يتصف بها المزيج التفاعلي الذي يتعامل معه الكيميائي العضوي. لكن الخواص الكيميائية والفيزيائية لهذه المركبات تعتمد على البيئة الجزيئية تماماً كما هو الحال في خواص المركبات العضوية. إن الكيمياء التفصيلية للعمليات الحيوية واسعة ومعقدة، وهي تقع خارج نطاق هذا الكتاب وفي الحقيقة، إن دراسة الكيمياء الحيوية يجب أن تؤسس على مفاهيم الكيمياء العضوية. وسنحاول مع ذلك ردم الفجوة الموجودة بين موضوع "الكيمياء العضوية" وموضوع "الكيمياء الحيوية".

سوف نهتم في الفصول المتبقية من هذا الكتاب بدراسة الصفوف الرئيسية principal classes للجزيئات الحيوية: الشحومات، والسكريات، والبروتينات والحموض النووية. وسيكون هدفنا في المقام الأول هو دراسة بنيتها - لطالما أن البنية هي الأساس لأي شيء - مستخدمين الأساليب المعتمدة لتحديدتها. ونظراً لكون أغلب الجزيئات الحيوية هي جزيئات كبيرة الحجم - جزيئات ضخمة (الفصل 31) - فإننا سوف نصادف البنية على مستويات متعددة: أولاً، بالطبع تعاقب الزمر الوظيفية والتشكيل عند المراكز الكيرالية أو الروابط المزدوجة، ثم التهاؤ conformation مع انتفاخات ووسائل وخطوط متعرجة وفق مقياس أضخم من أي شيء رأيناه حتى الآن؛ في النهاية، سندرس ترتيب مجموعات من الجزيئات وحتى مجموعات مشكلة من هذه المجموعات.

سوف نرى تأثيرات متميزة ناشئة عن القوى المألوفة بين الجزيئات؛ تعمل بين الجزيئات الحيوية؛ أو بين الجزيئات الحيوية - أو أجزاء منها - والمذيب؛ أو بين الأجزاء المختلفة من نفس الجزيء الحيوي. سنرى، في كل ذلك كما فعلنا في حالة الجزيئات الضخمة التي صنعها الإنسان (الفقرة 8.31)؛ كيف تعتمد وظائف هذه الجزيئات الضخمة على

طبيعية للاصطناعات الحيوية للدهون: إذ تبني الحزيمات من ذرتي كربون في كل مرة، من وحدات الأسيتات، في خطوات سنحدها مألوفة بشكل مدهش.

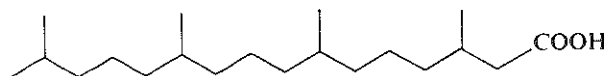
الجدول 1.33 : تركيب الحموض الدهنية من الدهون والزيت

الدهن أو الزيت	حموض مشبعة %										حموض غير مشبعة %			
	حموض مشبعة %										أوليك (رابطة مضاعفة واحدة)			تريونيك (ثلاث روابط مضاعفة)
	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	<C ₁₆	C ₁₈	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	
شحم البقر	1-2 ¹	2-3	0.2	2-3	25-30	21-26	0.4-1	0.5	2-3	39-42	0.3	2		
الزبدة	5-9	4-10	1-4	8-13	25-32	8-13	0.4-2	1-2	2-5	22-29	0.2-1.5	3		
جوز الهند			44-51	13-18	7-10	1-4				5-8	0-1	1-3		
اللوز				0-2	8-10	1-4			1-2	30-50	0-2	34-56		
بذر القطن				0-3	17-23	1-3				23-44	0-1	34-55		
شحم الخنزير				1	25-30	12-16		0.2	2-5	41-51	2-3	3-8		
الزيتون			0-1	0-2	7-20	1-3	0-1		1-3	53-86	0-3	4-22		
التخيل				1-6	32-47	1-6				40-52		2-11		
ثمرة التخيل (بذرة التخيل)	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	1-3	1-2		0-1	10-18		1-2		
الفول السوداني				0.5	6-11	3-6	5-10		1-2	39-66		17-38		
فول الصويا				0.3	7-11	2-5	1-3		0-1	22-34		50-60		
											C ₂₀	2-10		
											>C ₂₀			
كبد القد (من الأسماك)				2-6	7-14	0-1		0-2	10-20	25-31	25-32	10-20		
بذر الكتان				0.2	5-9	4-7	0.5-1			9-29		8-29 ^ب		
زيت التانغ										4-13		8-15 78-82 ^د		

أ C₆، 4-3%
 ب حمض إيثونيك، حمض الكتان (حمض الكتان) حمض مقرون، مقرون - 9، 12-13 كاتيك ثنائي إيثونيك.
 ج حمض إيثونيك (حمض القنب)، حمض مقرون، مقرون، مقرون-9، 12، 15-15 كاتيك ثلاثي إيثونيك.
 د حمض إيثونيك، حمض مقرون، مقرون، مقرون-9، 11، 13-13 كاتيك ثلاثي إيثونيك) و 3-6% حموض مشبعة.

مسألة 1.33 وجد نظامي الهبتاديكان وهو نظامي ألكان رئيس، وجد في أصداف عمرها نحو الـ 50 مليون سنة، وفي الطحالب الزرقاء - الخضراء، وفي العضويات البدائية وما يزال يعثر عليه فيها حتى الآن. ولدى استنبات الطحالب الزرقاء - الخضراء في وسط يحتوي على $[14C - 18]$ حمض الستيريك وجد أن كل النشاط الإشعاعي الذي لم يتبق في حمض الستيريك غير المستهلك موجود في نظامي الهبتاديكان. فبأي تفاعل كيميائي أُنتج هذا الهيدروكربون؟ ما هي الأهمية الجيولوجية لهذا الاكتشاف؟

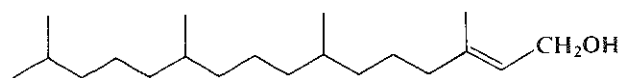
مسألة 2.33 (أ) ليست الأستات هي لبنة البناء الوحيدة للسلاسل الطويلة في الشحميات. فقد عزل حمض 15،11،7،3-رباعي متيل الهكساديكانوثيك من صدف عمرها 50 مليون سنة (انظر المسألة 1.33). كما عُزل من العضويات الحديثة.



حمض 3, 7, 11, 15 - متيل الهكساديكانوثيك

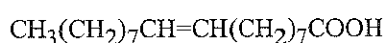
ما هي الوحدة البنوية المقترض وجودها هنا؟

(ب) تشتق السلسلة الجانبية الطويلة للكوروفيل من كحول الفيتول، الذي هو مقرون -11،(R)7،(R)3،(R)11،(R)7،(R)3،(R)15،11،7،3- رباعي متيل - 2 - الهكسادين - 1 - أول. كما وجد أن الحمض في (أ) هو مزيج من لامتخايلين: 3(S), 7(R), 11(R) و 3(R), 7(R), 11(R) ماهي الأهمية الوراثية الحيوية لهذا الاكتشاف.

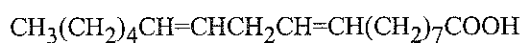


مقرون - 7(R), 11(R) - 3(R), 7(R), 11(R) - رباعي متيل - 2 - هكسادين - 1 - ول الفيتول

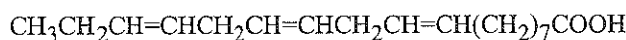
توجد إلى جانب الحموض الدهنية المشبعة حموضاً غير مشبعة، يحتوي الجزئيء الواحد منها على رابطة مزدوجة واحدة أو أكثر. نورد فيما يلي ثلاثة من الحموض غير المشبعة الأكثر شيوعاً:



حمض الأراك (المالكب مقرون)



حمض اللينوليك (المالكب مقرون، مقرون)

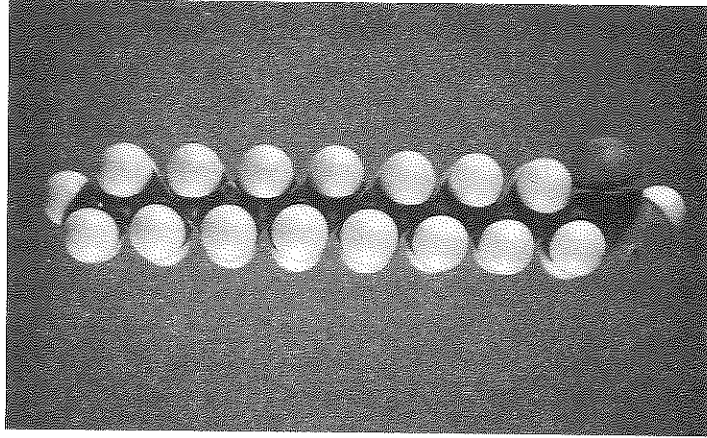


حمض اللينولينيك (المالكب مقرون، مقرون، مقرون)

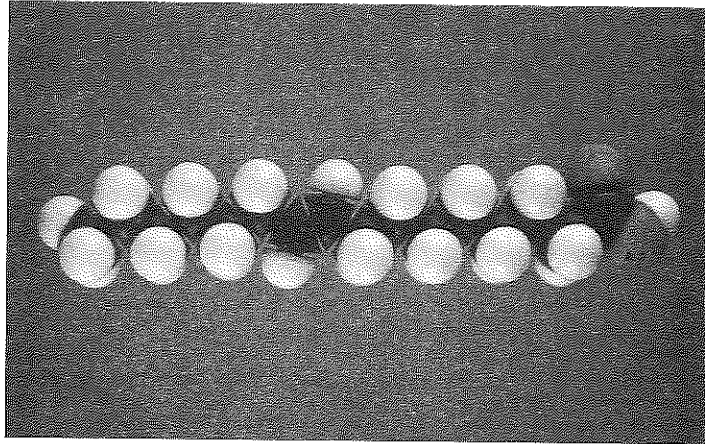
يكون التشكيل حول هذه الروابط المضاعفة من النوع مقرون بصورة تامة تقريباً بدلاً من التشكيل المفروق الأكثر استقراراً.

إن لعدم الإشباع مع الكيمياء الفراغية الخاصة تلك تأثيراً يبدو غير ذي قيمة، إلا أنه في الواقع (الفقرة 9.33) على درجة عالية من الأهمية الحيوية الحياتية. إذ أنها تخفض نقطة الانصهار. وفي الطور الصلب، تتطابق جزيئات الدهن مع بعضها على أفضل نحو ممكن، وكلما كان التطابق أفضل كانت القوى الفاعلة بين الجزيئات أقوى. ونقطة الانصهار أعلى. تمتد سلاسل الحمض المشبع وفق نمط حياتي - بالطبع، على نحو متعرج zig-zag. ناشيء عن زوايا الروابط في رباعي الوجوه - وتتطابق معاً إلى حد ما بصورة جيدة. ويمكن أن تكون سلاسل الحمض غير المشبع - المفروق ممتدة بشكل يشبه التشكيلات الخطية التي تماثل السلاسل المشبعة بصورة جيدة (الشكل 1.33). لكن سلاسل الحمض غير المشبع - المقرون تحني عند الرابطة المزدوجة وتتطابق مع بعضها - مع السلاسل المشبعة - بشكل سيء.

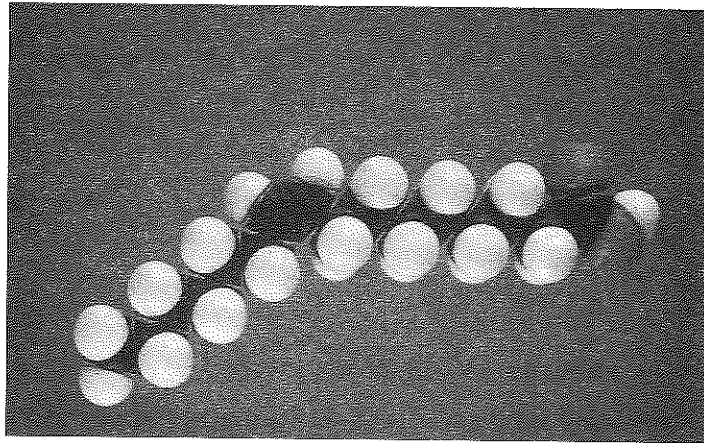
وتكون المحصلة النهائية هي أن عدم الاشباع - المقرون يؤدي إلى تخفيض نقطة إنصهار الدهن.



(أ)



(ب)



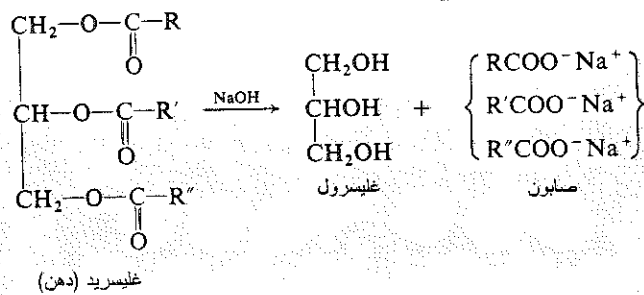
(ج)

الشكل 1.33 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية. امتداد سلاسل الحموض الدهنية: (أ) حمض الهكساديكانونيك، (ب) حمض مفروق -9- الهكساديكانونيك، (ج) حمض مقرون - 9 - الهكساديكانونيك. يكون كل من الحمض المشبع (أ) والحمض غير المشبع - المفروق (ب) بشكل مستقيم. أما الحمض غير المشبع المقرون (ج) فله إنحناء عند الرابطة المزدوجة، وتتطابق جزيئاته بضعف ضمن الشبكة البلورية. وبالتالي له نقطة انصهار منخفضة.

وبينما نصطنعُ الدهون في أجسامنا، تتناول الدهون المُصنَّعة في النباتات والحيوانات، إنها أحد الأصناف الرئيسة من الأغذية، إلى جانب السكاريدات (الفصل 35) والبروتينات (الفصل 36). لقد استعملت الدهون بكميات كبيرة كمواد خام في العديد من العمليات الصناعية؛ لتتعرف بعضاً منها قبل أن نحولَ اهتمامنا إلى بعض المواضيع ذات الصلة الوثيقة بالدهون.

4.33 حلمة الدهون، الصابون، المذيلات Hydrolysis of fats, Soap, Micelles

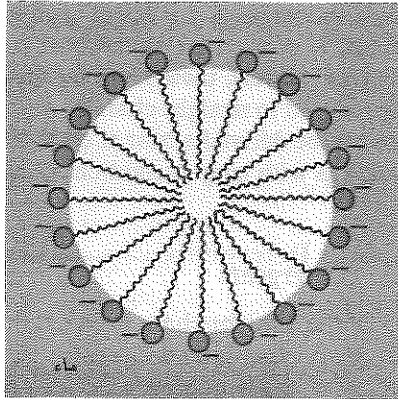
إن صنع الصابون هو أحد أقدم الاصطناعات الكيميائية. (بالطبع إنه ليس قديماً جداً، مثل إنتاج الكحول الإيتيلي: فرغبة الإنسان بالنظافة أحدثت من رغبته بالثمالة). فعندما على رجال القبائل الألمان في زمن القيصر، شحم الماعز مع البوتاس المرتشح عن الرماد المتخلف عن حرائق الأخشاب، كانوا قد نفذوا بذلك التفاعل الكيميائي ذاته الذي يُنفذ على مستوى ضخم في معامل الصابون الحديثة: وهو حلمة الغليسيريدات. تعطي الحلمة القلوية أملاح الحموض الكربوكسيلية والغليسرول $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$.



وفي الوقت الحاضر ليس الصابون الاعتيادي إلا مزيجاً من أملاح صوديومية لحموض دهنية طويلة السلسلة. وهو مزيج، لأن الدهن الذي اصطنع منه مزيج أيضاً، ولأجل غسيل أيدينا أو ألبستنا فإن المزيج مفيد تماماً كما لو كان الملح لوحده منفرداً. يمكن أن يختلف الصابون في تكوينه وطريقة تصنيعه: فإذا صُنِع من زيت الزيتون، يحصل على الصابون القشتالي castile soap؛ ويُضاف الكحول لجعل الصابون شفافاً؛ ويمكن أن ينفخ الهواء فيه لجعله قابلاً للعوام؛ كما قد تُضاف إليه العطور والأصبغة ومبيدات الحرائيم؛ وعندما يكون الصابون ملحاً بوتاسيومياً (عوضاً عن الملح الصوديومي)، يصبح طرياً. وعلى أي حال يبقى الصابون من الوجهة الكيميائية ذاته تقريباً، ويؤدي الفعل ذاته وبنفس الأسلوب.

لأول وهلة، يمكن أن نتوقع أن تكون هذه الأملاح ذوابة في الماء - وفي الحقيقة - يستطيع المرء تحضير ما يسمى "محاليل الصابون". لكن هذه المحاليل ليست محاليل حقيقية. التي تسبح فيها جزيئات المُذاب تقريباً وبشكل منفصل بعضها عن بعض. بالمقابل يشكل الصابون تبعثرات متعقدات كروية spherical clusters تدعى بالمذيلات micelles. وبوسع كل واحدة منها أن تحتوي على المئات من جزيئات الصابون. يمتلك جزيء الصابون نهاية قطبية $\text{COO}^- \text{Na}^+$ ونهاية غير قطبية، هي السلسلة الكربونية الطويلة التي تتألف من 12 إلى 18 ذرة كربون. تكون النهاية القطبية ذوابة في الماء، وهي بذلك مُحببة للماء hydrophobic. والنهاية اللاقطبية غير ذوابة في الماء ولذا هي كارهة للماء (أو محبة للشحم، الفقرة 3.7)؛ وبالطبع، إنها ذوابة في المذيات غير القطبية. تدعى مثل هذه الجزيئات مزدوجة المحبة amphipathic: فهي تمتلك نهاية قطبية وأخرى غير قطبية، علاوة على أنها كبيرة بشكل كافٍ لإبراز سلوكها الذوباني. وعلى خطي قاعدة "الشبيه يذيب شبيهه"، فإن كل نهاية غير قطبية تنشُد بيئة غير قطبية؛ في هذه الحالة، فإن النهايات غير القطبية من جزيئات الصابون هي الوحيدة التي تتجمع مع بعضها في مركز المذيلة (الشكل 2.33). وتبرز النهايات

القطبية خارجاً ضمن المذيب القطبي، الماء.



الشكل 2.33 : مذيلة الصابون. "تذوب" سلاسل الهيدروكربون غير القطبية بعضها في بعض. وتذوب الزمر القطبية $-COO^-$ في الماء. وتتنافر المذيلات المتماثلة في الشحنة فيما بينها.

تصطف زمر الكربوكسيلات المشحونة سلباً على سطح المذيلة، فتحيطها بغلاف أيوني. ويحافظ التنافر بين الشحنات المتماثلة على المذيلات مبعثرة.

والآن، كيف ينظف الصابون؟ تكمن مشاكل التنظيف في الدهون والشحوم التي تتجمع مع الأوساخ. ولا يستطيع الماء وحده أن يذيب المواد الكارهة للماء؛ إذ تسعى قطيرات الزيت الموجودة على تماس مع الماء إلى الاندماج بعضها مع بعض بحيث تظهر طبقة من الزيت وطبقة من الماء. ولكن وجود الصابون يغير هذه الحالة. فتذوب النهايات غير القطبية من جزيئات الصابون في قطيرات الزيت، تاركة نهايات الكربوكسيلات متوجهة ضمن طبقة الماء المحيط. يقي التنافر بين الشحنات المتماثلة قطيرات الزيت من الاندماج؛ ويتشكل في الوسط مستحلب ثابت من الزيت والماء، الذي يمكن إزالته عن السطح وبالتالي يصبح السطح نظيفاً. وكما سنرى، إن خاصية الاستحلاب ومن ثم التنظيف ليست مقصورة فقط على أملاح الكربوكسيلات، ولكن تمتلكها أيضاً جزيئات أخرى مزدوجة المحبة amphipathic molecules (الفقرة 6.33).

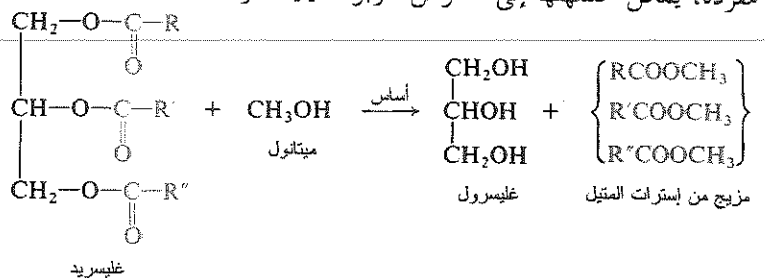
يحتوي الماء القاسي على أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم، التي تتفاعل مع الصابون مشكلة أملاحاً من كربوكسيلات الكالسيوم وكربوكسيلات المغنيزيوم غير القابلة للذوبان (القشور في حوض الاستحمام).

5.33 الدهون بوصفها مصدراً للحموض والكحولات النقية

Fats as sources of pure acids and alcohols

تؤدي معالجة جزيئات الصابون الصوديومي بحمض معدني (أو حلمهة الدهون في الشروط الحمضية) إلى تحرير مزيج من الحموض الكربوكسيلية الحرة. لقد تطور في السنوات الحديثة، التقطير التجزيئي لهذه المزائج على المستوى التجاري لتوفير حموض كربوكسيلية مفردة ذات نقاوة تفوق الـ 90%.

تقلب الدهون، أحياناً، بواسطة الأسترة المفروقة transesterification إلى إسترات متيل الحموض الكربوكسيلية؛ إذ يسمح للجليسيريدات بالتفاعل مع الميثانول بحضور حفاز حمضي أو أساسي. يفصل المزيج من إسترات المتيل بالتقطير التجزيئي إلى إسترات مفردة، يمكن حلمتها إلى حموض كربوكسيلية مفردة ذات نقاوة عالية.



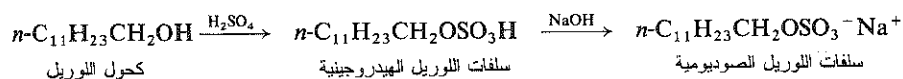
لهذا، تُعد الدهون مصدراً للحموض مستقيمة السلسلة ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون الذي يتراوح بين ست ذرات وحتى ثمان عشر ذرة كربون.

وبصورة اختيارية، يمكن لإسترات المتيل هذه، نقية كانت أم مزيجاً أن تُختزل حفزياً إلى كحولات أولية ذات سلسلة مستقيمة مؤلفة من عدد زوجي من ذرات الكربون، إذ يشتق من هذه الجزئيات حشد كبير من المركبات (كما في المسألة 10.19). بذلك تزودنا الدهون بوحدات طويلة ومستقيمة السلسلة لاستعمالها في الاصطناع العضوي.

6.33 المنظفات Detergents

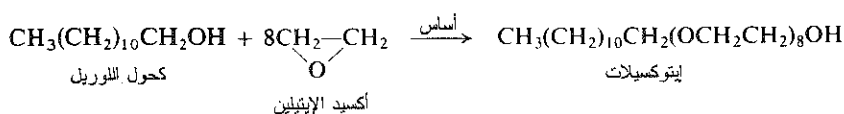
تستعمل الكحولات الأولية ذات السلاسل المستقيمة من أقران C₈ و C₁₀، التي يحصل عليها من الدهون - أو بطرق أخرى (الفقرة 6.31) - في إنتاج الإسترات التي تتميز بدرجات غليان مرتفعة والمستخدمه ملدنات plasticizers (مثل، فتالات الأوكثيل). بينما تستعمل الكحولات من C₁₂ إلى C₁₈ بكميات ضخمة في تصنيع المنظفات (عوامل التنظيف).

وعلى الرغم أن اختلاف المنظفات الصناعية من حيث البنية الكيميائية ذو أهمية بالغة، فإن كافة جزئياتها تمتلك صفة عامة، تشترك بها مع الصابون العادي: إنها مزدوجة المحبة amphipathic، وذات نهاية هيدروكربونية غير قطبية ضخمة ذوابة في الزيت، ونهاية قطبية ذوابة في الماء. تُحوّل الكحولات المكونة من C₁₂ إلى C₁₈ إلى أملاح من ألكيل سلفات الهيدروجين. مثال ذلك:



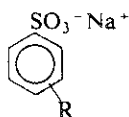
يلاحظ في هذه المركبات أن النهاية غير القطبية هي سلسلة هيدروكربونية طويلة. والنهاية القطبية هي: $-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$

تؤدي معالجة الكحولات بأكسيد الإيتيلين (الفقرة 23.13) إلى الحصول على منظفات غير أيونية:



ويجعل الهيدروجين المرتبط إلى العديد من ذرات الأكسجين النهاية متعددة الإيتيرية من الجزئيء ذوابة في الماء. وبصورة بديلة، يمكن للإيتوكسيلات أن تتحول إلى سلفات وتستعمل بشكل أملاح صوديومية.

لعل الأملاح الصوديومية لحمض ألكيل بنزين السلفونيك من أكثر المنظفات وانتشاراً واستعمالاً. ترتبط زمرة الألكيل الطويلة السلسلة إلى حلقة البنزين بفعل حفاز فريدل كرافت وحضور هاليد ألكيل، أو ألكن أو كحول، ثم تعود السلفنة والتعديل إلى الحصول على المنظف.



سابقاً، استعمل متعدد البروبيلين بشكل شائع في اصطناع ألكيل بنزين السلفونات؛ لكن السلاسل الغنية بالفروع الجانبية تُكبل عمليات التدرك الحيوي لبقايا المنظف في مياه الصرف الصحي والأحواض المتعفنة. ومنذ عام 1965 استبدلت في الولايات المتحدة الأمريكية، المنظفات "اللينة" (القابلة للتدرك الحيوي) بالمنظفات "القاسية": مثل

الألكيل سلفات والإيتوكسيلات وسلفاتها وألكيل بنزين السلفونات التي ترتبط فيها زمرة الفينيل بصورة عشوائية إلى مواضع ثانوية مختلفة من السلسلة الطويلة المستقيمة (من المجال $C_{12} - C_{18}$). (انظر المسألة 15 من مسائل نهاية الفصل 16). تشتق السلاسل الجانبية للألكيل بنزين السلفونات "الخطية" من السلسلة المستقيمة للألكانات - 1 (الفقرة 6.31)، أو من الألكانات المكورة مستقيمة السلسلة المفصولة (باستعمال المصافي الجزئية) من الكيروسين. تؤثر هذه المنظفات بصورة أساسية بنفس الأسلوب الذي يؤثر به الصابون. وهي تستعمل لأنها تتميز بعدة مزايا. فمثلاً تحافظ أملاح السلفات والسلفونات على فعاليتها في الماء القاسي، نظراً لأن أملاح الكالسيوم والمغنسيوم الموافقة ذوابة في الماء. ولطالما أنها أملاح لحموض قوية فهي تعطي محاليلاً معتدلة خلافاً للصابون الذي هو أملاح لحموض ضعيفة فيعطي محاليلاً ذات قلوية ضعيفة (الفقرة 10.19).

7.33 الدهون غير المشبعة، تقسية الزيوت، الزيوت الجفوفة Unsaturated fats, Hardening of oils, Drying oils

كما رأينا، تحتوي الدهون على غليسريدات الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة بنسب مختلفة. ورأينا أيضاً أن مسائل أخرى تبدو متعادلة، ويؤدي عدم الإشباع في الدهون إلى تخفيض نقطة انصهارها، وهذا الأمر يجعلها سائلة في درجة حرارة الغرفة. ففي الولايات المتحدة، أدى الاستعمال المألوف لشحم الخنزير والزبدة في أعمال الطهي إلى عدم الاستعداد لاستعمال الزيوت المغذية الرخيصة المكافئة لها. وتحول هدرجة بعضاً من الروابط المزدوجة في مثل هذه الدهون الرخيصة، مثل زيت بذر القطن، وزيت الذرة، وزيت فول الصويا، هذه السوائل إلى مواد صلبة ذات قوام مشابه لشحم الخنزير والزبدة. وتعد تقسية الزيوت (hardening of oils)، أساس صناعة مهمة لإنتاج دهون الطهي (مثل Crisco) والمارجرين Oleomargarine (السمن الصناعي). تجري هدرجة الروابط المزدوجة كربون - كربون في شروط معتدلة (حفاز Ni، 175 - 190°س، 20 - 40 ليبرة/الإنش²) بحيث لا يحدث خلالها تحلل هيدروجيني hydrogenolysis للرابطة الإسترية.

تغير عملية الهدرجة ليس فقط الصفات الفيزيائية للدهن وإنما - وهذا أمر أكثر أهمية - تبدل أيضاً صفاته الكيميائية: فيصبح الدهن المهدرج أقل عرضة للترنخ من الدهن غير المهدرج. يُعزى زنخ Rancidity الدهن إلى وجود حموض وألدهيدات طيارة ذات رائحة كريهة. تنتج هذه المركبات (على الأقل جزئياً) عن مهاجمة الأكسجين للمواقع الأليلية النشطة في جزيئات الدهن؛ في حين تؤدي الهدرجة إلى إبطاء تطور الترنخ المتوقع عن طريق إنقاص عدد الروابط المزدوجة وبالتالي عدد المواقع الأليلية.

(تخضع المركبات غير المشبعة بحضور حفازات الهدرجة ليس فقط للهدرجة ولكن أيضاً للتماكب - إزاحة الروابط المضاعفة أو تحولات كيميائية فراغية - الأمر الذي يؤثر أيضاً في الصفات الفيزيائية والكيميائية).

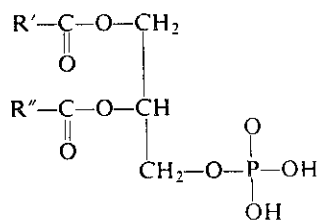
يملك زيت بذر الكتان وزيت التانغ tung أهمية خاصة نظراً لمحتواهما المرتفع من الغليسريدات المشتقة من الحموض التي تحتوي على رابطتين أو ثلاث روابط مزدوجة. إنها تعرف بالزيوت الجفوفة drying oils، وتعد من المكونات المهمة للطلاء والورنيش. إن "جفاف" الدهان لا يشمل تبخر المذيب (تربتين وغيره...) فحسب، بل يتضمن تفاعلاً كيميائياً أيضاً تتشكل بنتيجته رقاقة عضوية كتيمة. وعلاوة على اللون الناشئ عن وجود الأصبغة فإن حماية السطح بهذه الرقاقة الكتيمة هو الهدف الرئيس للطلاء. تتشكل الرقاقة نتيجة تبلر الزيوت غير المشبعة الذي سببه الأكسجين. إلا أن عملية البلمرة وبنية البوليمر هي إلى حد ما معقدة وغير مفهومة بوضوح. إذ يبدو أن هذا

الإجراء يشتمل، جزئياً، على مهاجمة الجذر الحر للهيدروجين الأليلي النشط. وتبلمر الجذر الحر بتفاعل سلسلي بصورة مشابهة لما شُرح سابقاً (الفقرتان 24.9 و 6.31) والتشابك بواسطة الأكسجين مشابهاً لذلك المُحدث بالكبريت في المطاط المبركن (الفقرة 24.11).

مسألة 3.33 "يجف" زيت التانغ في الدهانات بسرعة أكثر من زيت بذر الكتان. اقترح سبباً لذلك. (انظر الجدول 1.33).

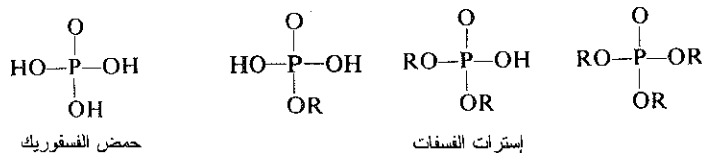
8.33 الفسفوغلوسريدات. الإسترات الفسفاتية Phosphoglycerides. Phosphate esters

لقد تحدثنا سابقاً فقط عن الغليسريدات التي تعود فيها كل الأواصر الإسترية الثلاث، تعود لزمر الأسيل، إنها، ثلاثي أسيل الغليسرولات. تتشكل أيضاً شحوم من نوع آخر، هي الفسفوغلوسريدات، التي تضم فقط زمري أسيل، وزمرة فسفات مكان المجموعة الثالثة. إن البنية الأصلية هي ثنائي أسيل غليسروول فسفات أو حمض الفسفاتيديك.

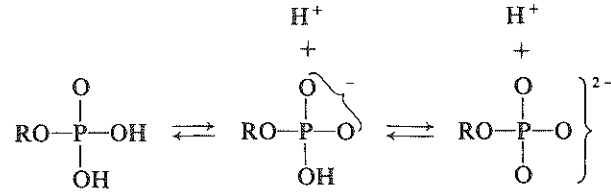


حمض الفسفاتيديك
(فسفوغلوسريد)

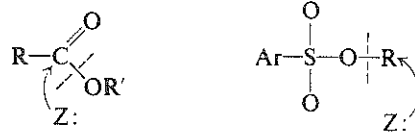
فالفسفوغلوسريدات ليست إسترات كربوكسيلية فقط بل هي أيضاً إسترات فسفاتية. ماذا تُشبه الإسترات الفسفاتية؟ من المفيد أن نعرف بعض الشيء عنها طالما أننا سنصادفها مراراً: تشترك مع الشحوم الفسفورية phospholipids في تشكيل أغشية الخلايا (الفقرة 9.33)؛ وتميم الأنزيم A (الفقرة 10.33) العنصر الأساسي (من بين أمور عديدة) في الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية؛ والإيزوبنتيل بيروفسفات الذي يُعد مصدر كافة الستيرويدات والتريينات (الفقرة 11.33)؛ والحموض النووية المتحكممة في مجموعة الصفات الوراثية heredity وهي متعدد إسترات لحمض الفسفوريك. ويكون الأدينوزين ثلاثي الفسفات (ATP) الركن الأساسي في النظام الطاقي لدى العضويات. وهي تقوم بعملها بتحويل عدد من المركبات الأخرى إلى إسترات فسفاتية. (انظر، كمثال، المسألة 14 من مسائل آخر هذا الفصل).



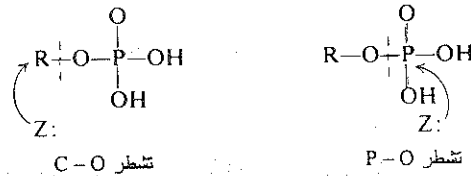
لنبدأ بمشتقات الفسفات الواردة بأصناف متنوعة إذ يحتوي حمض الفسفوريك على ثلاث زمير هيدروكسي باستطاعتها تشكيل الإسترات؛ باستبدال واحدة أو اثنتين أو ثلاثة منها بمجموعات ألكوكسي. إن حمض الفسفوريك شديد الحموضة ومثله الإسترات أحادية الألكيل وثنائية الألكيل؛ فهي تميل في المحاليل المائية لأن تكون أنيونات، تعتمد درجة تأينها بالطبع، على حموضة الوسط. فمثلاً:



تعرض المشتقات الفسفورية، كغيرها من الإسترات، للحلمهة معطية الحمض الأصلي والكحول. ففي ذلك يبدو أن لحموضة الـ OH- المتصلة بالفسفور تأثيرات متعددة. ففي المرتبة الأولى، ونظراً لإمكانية إسترات الفسفات الحمضية أن تخضع للتأين، فإنه يمكن أن يوجد عدد من الأصناف الأيونية في محلول الحلمهة. فالإستر الأحادي الألكيل، مثلاً، يمكن أن يكون إسترًا ثنائي الأنيون dianion؛ وأحادي الأنيون monoanion وإسترًا متعادلاً neutral ester وإسترًا مرتين protonated ester؛ ويمكن أن تكون كافة الأنواع أو أي منها خاضعاً للحلمهة. في الواقع، إن الحالة ليس تماماً بذلك التعقيد. إذ نستطيع من ثوابت التفكك لهذه الإسترات الحمضية، حساب الجزء من الإستر المرافق لكل حالة في المحلول المعطى. إن تبعية معدل السرعة لحموضة المحلول غالباً ما تبين أي من الأصناف هو المتفاعل الرئيس. وبوجه عام، نذكر أنه في الكربوكسيلات يحدث الهجوم على كربون الأسيل، أما في السلفونات فيجري الهجوم على كربون الألكيل، مع اختلاف يتضح في نقطة التشطر. ففي السلوك الهيدروليكي نرى:



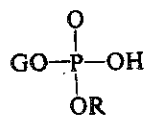
إن المشتقات الفسفورية تقع عند درجة متوسطة بين الكربوكسيلات والسلفونات. فالتشطر يمكن أن يحدث في أي موضع، اعتماداً على طبيعة الزمرة الكحولية.



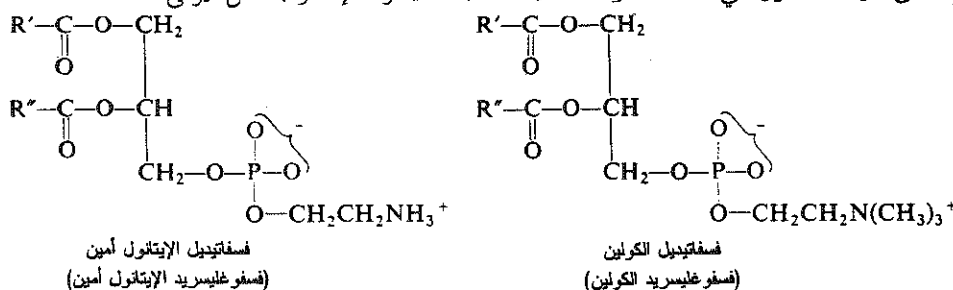
ومرة ثانية تتدخل هنا حموضة حموض الفسفوريك. إن تشطر الرابطة ألكيل-أكسجين في الكربوكسيلات صعب لأن أنيون الكربوكسيلات أساس قوي وهو زمرة مغادرة ضعيفة؛ أما في السلفونات فإن مثل هذا التشطر يبدو مفضلاً لأن أنيون السلفونات أساس ضعيف وهو زمرة مغادرة جيدة جداً. في حين أن حمض الفسفوريك متوسط الحموضة بين الكربوكسيليك وحمض السلفونيك؛ ونتيجة لذلك فإن أنيون الفسفات زمرة مغادرة أفضل من الكربوكسيلات ولكنه أضعف من السلفونات. في هذه الإسترات، يرتبط الفسفور مع أربع مجموعات؛ وهو قادر على قبول مجموعات أكثر. يشهد على ذلك استقرار المركبات خماسية التكافؤ مثل PCl_5 ويتنافس الهجوم النوكليوفيلي على الفسفور مع الهجوم على كربون الألكيل.

في المحلول الحمضي تشطر الإسترات الفسفورية بسهولة معطية حمض الفسفوريك. بينما في المحلول الأساسي تتحلله فقط مركبات ثلاثي الألكيل الفسفات. $(\text{RO})_3\text{PO}$ وتزاح فقط زمرة ألكوكسي واحدة. في حين تكون الإسترات أحادية الألكيل ROPO(OH)_2 ، وثنائية الألكيل $(\text{RO})_2\text{PO(OH)}$ ، خاملة تجاه الأساس وحتى في المعالجة الطويلة

الأميد. يمكن أن يبدو ذلك سلوكاً غير عادياً، لكنه يمكن أن يُفسر تماماً على نحو منطقي. فالإسترات أحادية الألكيل وثنائية الألكيل تحتوي على زمر OH- الحمضية مرتبطة بذرة الفسفور. وفي المحلول الأساسي تكون هذه الزمر على شكل أيونات؛ فالتنافر بين الشحنات المتماثلة يمنع الهجوم على هذه الأيونات بواسطة أيون الهيدروكسيد. وتكون في معظم الشحوم الفسفورية الفسفات من النوع:



حيث تمثل G زمرة الغليسريد - بفتيتها المؤسرتين بالحموض الكربوكسيلية - وتكون R مشتقة من كحول آخر. أما ROH، فغالباً ما يكون إيتانول الأمين، HOCH₂CH₂NH₂، أو الكولين HOCH₂CH₂N(CH₃)₃⁺. وطالما أن OH- المتبقية على ذرة الفسفور هي ذات حموضة عالية، فغالباً ما يكون الإستر بشكل أيوني.



علاوة على ذلك، يحتوي الكحول ROH عادة على زمر أمينو، وبالتالي فإن وحدة الفسفات تحمل كلا الشحنتين السالبة والموجبة معاً، ويكون الفسفوليبيدات بذلك - في هذه النهاية - أيوناً ثنائي القطب. وفي الحلمهة، تتعرض هذه الفسفاتات عموماً للتشطر في موقع بين الفسفور والأكسجين $\text{P}-\text{O}-\text{R}$.

مسألة 4.33 ادرس حلمهة $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{OH})$ بمحلول هيدروكسيدي مائي، وافترض أنه لأسباب كهرساكنة لا يمكن للهجوم بـ OH^- أن يحدث. لماذا لا يؤدي الهجوم بالنوكليوفيل المائي إلى الحلمهة؟ وبالرغم من ذلك، فالماء نوكلبيوفيل ناجح في الحلمهة الحمضية. (إرشاد: انظر الفقرة 18.20).

9.33 الشحوم الفسفورية (الفسفوليبيدات) والأغشية الخلوية

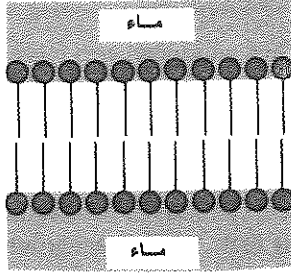
Phospholipids and cell membranes

ذكرنا، أن الدهون توجد في خلايا المنوط بها احتزان الدهون في النباتات والحيوانات. وتبقى وظيفتها متعلقة بخواصها الكيميائية؛ فعبير الأكسدة يجري استنفاد الدهون لتزويد العمليات الحياتية بالطاقة.

ومن جهة أخرى، توجد الشحوم الفسفورية في أغشية الخلايا - كافة الخلايا - وتعد عنصراً بنوياً أساسياً للعضويات الحية. وتعتمد هذه الوظيفة الحيوية على خواصها الفيزيائية بأسلوب فاتن.

فجزيئات الفسفوغلوسيريدي متعددة الشعور، وهي من هذه الناحية تختلف عن الدهون - لكنها تشبه الصابون والمنظفات. إذ تمثل سلاسل الحمض الدهني الطويلة مرة ثانية الجزء المحب للشحم lipophilic، أما الجزء المحب للماء فهو الطرف الأيوني. ثنائي القطب؛ إنها زمرة الفسفات المستبدلة بشحنتها السالبة والموجبة. تشكل الفسفوغلوسيريديتات في المحلول المائي وكما هو متوقع مذيلات. ففي حالات معينة - عند سطح التماس بين محلولين مائين، مثلاً - تميل هذه الجزيئات لتشكيل طبقات مضاعفة bilayers: إذ يصطف رتلان من الجزيئات، بشكل ذيل

لذيل، وبحيث تتوجه نهاياتها القطبية من جهة سطحي الطبقة المضاعفة نحو الماء (الشكل 3.33). وعلى الرغم من ضرورة الزمر القطبية لربط الجزئيات في ترتيب معين فإن كتلة الطبقة المضاعفة تتشكل من سلاسل الحمض الدهني. لهذا السبب تستطيع الجزئيات غير القطبية الذوبان في الجدار الذي هو في الغالب هيدروكربوني والمرور عبره، لكنه يُعد حاجزاً فعالاً أمام الجزئيات القطبية والأيونات.



الشكل 3.33 : طبقة مضاعفة من شحم فسفاتني (فسفوليبيد). تمسك سلاسل لحمض الدهني المحبة للشحم مع بعضها بقوى فاندرفالس. وتذوب النهايات المحبة للماء في الماء.

يعتقد بأن الفسفوجليسريدات توجد في الأغشية الخلوية على هيئة طبقات مضاعفة. إنها تكوّن الجدران الخلوية التي لا تطوق الخلية فحسب ولكنها تضبط أيضاً عبور المواد المتنوعة بانتقائية عالية. - مغذيات، فضلات، هرمونات، وغيرها - من وإلى داخل الخلية، وحتى من محلول ذي تركيز منخفض إلى محلول ذي تركيز مرتفع. والآن، إن العديد من هذه المواد التي عبرت الخلايا أو غادرتها هي جزئيات ذات قطبية عالية مثل السكريات والحموض الأمينية، أو أيونات مثل الصوديوم والبوتاسيوم.

كيف يمكن لهذه الجزئيات المرور عبر جدران الخلية في حين أنها غير قادرة على المرور عبر طبقات مضاعفة بسيطة؟ وكيف يمكن للنفوذية أن تكون بهذه الانتقائية العالية؟

تبدو الإجابة على هذين السؤالين شاملة للبروتينات التي توجد أيضاً في أغشية الخلية: كجزء لا يتجزأ من الطبقة المضاعفة، وحتى أنها منتشرة ضمنها بوضوح.

إن البروتينات، كما سنرى في الفصل 36، هي سلاسل أميدية طويلة جداً، لبوليمرات مؤلفة من عشرين حمضاً أمينياً مختلفاً. وتستطيع السلاسل البروتينية أن تكون مُتحلقة أو ملتفة بأساليب متنوعة؛ ويعتمد التناهي *conformation* المفضل لبروتين معين على تسلسل دقيق للحموض الأمينية على طول سلسلته.

لقد اقترح أن النقل عبر الأغشية يجري بالأسلوب التالي. يذوب جزيء البروتين الملتف بحيث يدير جزأه المحب للشحم نحو الخارج، في الطبقة المضاعفة مشكلاً جزءاً من جدار الخلية. يقترب جزيء وليكن أيون بوتاسيوم. فإذا كان البروتين الخاص مصمم لإلتقاط أيون البوتاسيوم فإنه يستقبل الأيون في داخله القطبي. يهرب الأيون المُحب في هذا الغطاء المحب للشحم من خلال الطبقة المضاعفة ويُحرر في الجانب الآخر.

إن هذه الآلية في النقل الأيوني هي بالضبط تلك التي أوردناها سابقاً لتقدير فعل المضاد الحيوي مثل نوناكتين Nonactin (الفقرة 19.13). فهي هنا ضرورية لوظيفة الخلية العادية؛ وهناك ينهار التوازن الأيوني وتعطل وظيفة الخلية. ففي كلا الحالتين نرى علاقة زائر - مضيف *host - guest*، هي في الأساس مثل العلاقة القائمة بين الإيتر التاجي والكاتيون: إذ يوجد النوع ذاته من الارتباط بين المضيف والزائر، والوظيفة هي عينها - وهي نقل الكاتيون إلى الوسط غير القطبي.

والآن، لكي يؤدي البروتين الناقل عمله، يجب أن يكون حراً ليتحرك ضمن الغشاء. فجزئيات الطبقة المضاعفة، وعلى الرغم من تراصها بالضرورة، يجب أن لا تكون مقلدة في شبكة بلورية جسيمة - الأمر الذي يحدث عندما تكون كافة سلاسل الحمض الدهني مُشعبة. ففي الحقيقة، إن بعضاً من هذه السلاسل الموجودة في الشحوم الفسفاتية

(الفسفوليبيدات) المؤلفة للغشاء هي غير مشبعة وبالتالي، فالكيمياء الفراغية العائدة للرابطة المزدوجة بوضعها المقرون والمصاحب بانحناء (الشكل 1.33)، يُعطل الاصطفااف بشكل يكفي لجعل الغشاء نصف سائل في درجات الحرارة الفيزيولوجية.

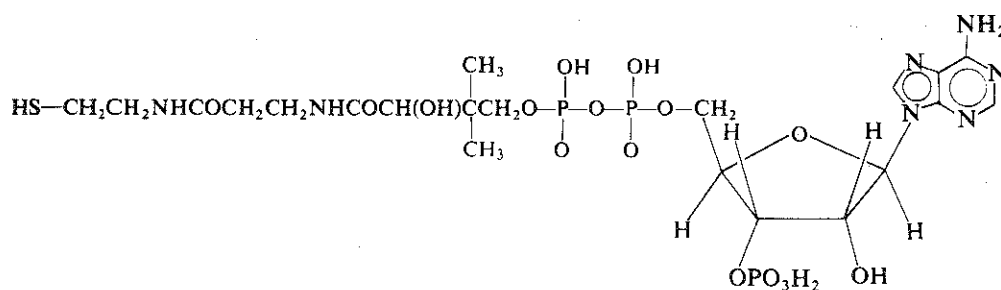
إذاً أوردنا هنا لمحة خاطفة عن عملية بيولوجية معقدة. ومع ذلك استطعنا البدء في رؤية كيف أن فهم البيولوجيا يقوم على أساس المفاهيم الكيميائية: قوى فاندرفالس والروابط أيون - ثنائي قطب؛ والقطبية والذوبانية؛ ونقطة الانصهار والشكل الجزيئي؛ والتشكيل والتهاوي؛ وأخيراً تسلسل الذرات في السلاسل الجزيئية.

مسألة 5.33 لوحظ أن درجة عدم الإشباع لشحوم الغشاء في قوائم - الرنة (نوع من الأيائل) هي أكثر ارتفاعاً في الخلايا قرب الحوافر منها في الخلايا القريبة من الجسم. ما هي قيمة الفائدة البقاية لهذا التدرج في عدم الإشباع في استمرار بقاء هذا النوع من الحيوانات.

10.33 الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية Biosynthesis of fatty acids

عندما يتناول الحيوان من السكاريدات أكثر مما يستهلك، فإن العضوية تحتزن الفائض: قسم على شكل متعدد السكاريد الغليكوجين (الفقرة 9.35)، ولكن معظمه يحتزن كدهون. إن الدهون التي رأيناها هي ثلاثيات أسيل الغليسول، وإسترات مشتقة (في معظم الحالات) من حموض كربوكسيلية مستقيمة وطويلة السلسلة وتضم عدداً زوجياً من ذرات الكربون. هذه الأعداد الزوجية التي ذكرناها هي نتيجة طبيعية ومنطقية لمسار الدهون المصطنعة في المنظومات الحيوية. وسوف نرى في هذا الفصل كيف يحدث ذلك.

لكن لندرس أولاً، قليلاً من الأسس الكيميائية. إن الحزء المفتاح في هذا الاصطناع - وبالواقع، في معظم العمليات الحيوية الحياتية - هي تميم الأنزيم A، coenzyme A.

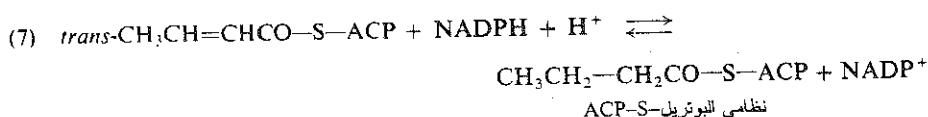
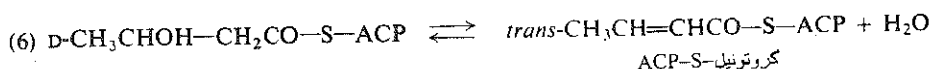
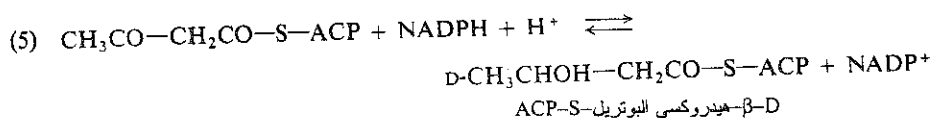


تميم الأنزيم A
CoA

كما نرى، يحتوي هذا الحزء على زمرة سلفهيدريلية SH-، ولهذا فهي تنتمي لصف المركبات التي تدعى الثيولات thiols. تشارك الثيولات في عدد من الأدوار في كيمياء الجزيئات الحيوية. فهي تتأكسد بسهولة، إذ تتحول زمرة SH من إلى ثنائي السلفيد، -S-S-، الذي يمسك بسلسلتين شحميتين مختلفتين بعضهما مع بعض أو يمسك أجزاء مختلفة من ذات السلسلة. (انظر، كمثال، أوكسي توسين oxytocin في آخر الفقرة 8.36).

إن الثيولات هي المشابهات الكبريتية للكحولات، فهي تشكل الأنواع ذاتها من المشتقات كما الكحولات: ثيوإثيرات thioethers، وثيوأستالات thioacetals، وإسترات ثيولية thiol esters. وتبدي زمرة الإسترات الثيولية نفس السلوك الكيميائي الذي نتوقعه لها: فهي تتعرض لاستبدال نوكليفيلي على الأسيل. وتجعل الهيدروجينات - α حمضية

والكاربانيون العائد لها يشبه الكربون - α . هنا كما في الاصطناعات التي تجري في أنبوب الاختبار، فإن تشكل الروابط كربون - كربون ذو أهمية شاملة؛ وهنا، كما في الاصطناعات التي تجري في أنبوب الاختبار (الفقرة 1.25)، يلعب الكاربانيون دوراً جوهرياً مثل الكربون. ففي اصطناع إستر المالونيك، تلي خطوة التكاثف عملية نزع الكربوكسيل؛ وفي ذلك تبدو الخطوات واقعية مع فقدان ثنائي أكسيد الكربون الذي يوفر القوة المحركة للتفاعل. أما الخطوات التالية فهي مطابقة تماماً لما نجريه في المختبر: إرجاع للوصول إلى الكحول (5)، ونزع للماء (6) وهدرجة (7). إن عامل الإرجاع لكلا التفاعلين (5) و (7) هو الشكل المرجح للنيكوتين أميد أدنين ثنائي النوكليوتيد فسفات NADPH (الفقرة 15.36).



لدينا الآن سلسلة مستقيمة مشبعة لحمض دهني، وبها تبدأ الدورة من جديد: فتتفاعل مع مالونيل-ACP-S، ثم يُنتزع الكربوكسيل، يلي ذلك الإرجاع ونزع ماء وأخيراً هدرجة. وبعد سبع من هذه الدورات نصل إلى حمض ذي 16- ذرة كربون، هو حمض البالمتيك - ولأسباب عدة تتوقف العملية عند هذه النقطة - ويكون إدخال ذرات كربون إضافية فيها ممكناً، ولكن بإجراء مختلف. كما يمكن أن تولج فيها روابط مزدوجة منتجة بذلك حموضاً غير مشبعة. وأخيراً، تتشكل إسترات الغليسرول: مثل ثلاثي أسيل الغليسرولات، التي يُحتفظ بها، إذ تؤكسد عند الحاجة، لتأمين الطاقة؛ وفسفوغليسيريدات (الفقرة 9.33) للمساعدة في ترميم جدران الخلية.

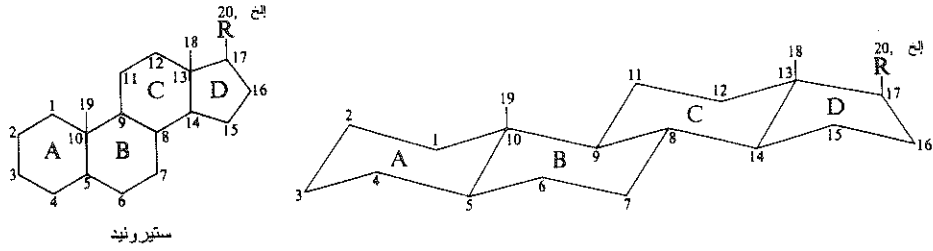
تعد الأنزيمات - حفازات رائعة. وعلى الرغم من أنها أداة مُساعدة للتفاعلات الحيوية. ذات تأثيرات قوية وسيمفورية، فإن هذه التفاعلات تسلك المسار الأسهل. وهي بعملها هذا تمتاز بالأفضلية على العمل الذي يقوم به الكيميائي العضوي للوصول إلى التأثيرات البنوية ذاتها: حموضة الهيدروجينات - α ، قابلة زمرة معينة على المغادرة، وسهولة نزع الكربوكسيل من حموض β - كيتونية.

مسألة 6.33 في العام 1904 وضع فرانز كنوب مخططاً تمهيدياً للأكسدة الحيوية للحموض الدهنية التي تبين - بعض مضي 50 عاماً - أنها صحيحة. لقد أطمع الأرناب في تجاربه المبدئية حموضاً دهنية صيغتها $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. فعند إحتواء السلسلة الجانبية (1 + n) على عدد زوجي من ذرات الكربون، يطرح مشتق من حمض فنييل أسيتيل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ في البول؛ في حين لو احتوت على عدد فردي، يطرح مشتق من حمض البنزويك. ما هي الفرضية العامة التي بإستطاعتك تكوينها من هذه النتائج.

11.33 الستيرويدات Steroids

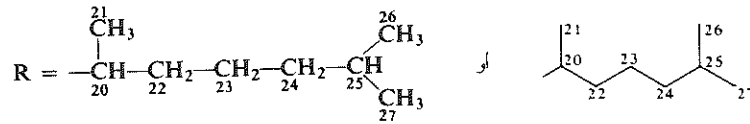
الكولسترول (انظر الصيغة في هذه الفقرة)، مركب رديء السمعة بوصفه مادة تتوضع على جدران الشرايين، ومكون رئيس للخصى الصفراوية، وهو نوع من الكحول يدعى ستيروول sterol. الستيروولات بدورها تنتمي لصف من

المركبات تدعى الستيرويدات steroids: مركبات لها الصيغة العامة:

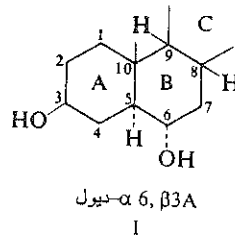


ستيروئيد

تكون الحلقات (عموماً) أليفاتية. تمثل الخطوط العمودية المتصلة بالمواقع 10 و 13 زمر المتيل الزاوي angular methyl. ويوجه عام نورد الكولسترول، كمثال.

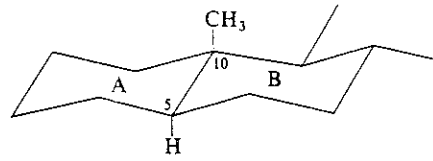
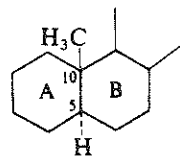


تدل الخطوط الصلبة في الكيمياء الفراغية على (الروابط - β)، التي تبرز خارجة من مستوي الورقة)، والخطوط المتقطعة على (الروابط - α) التي تتوجه إلى خلف مستوي الورقة).

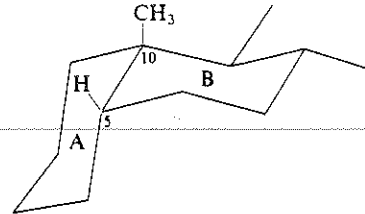
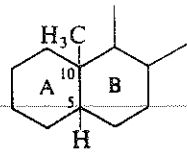


ديول α -6, β 3A
I

هكذا في I، ال H وال OH- في الموقعين 5- و 6- هما في الوضع المقرون cis بعضهم بالنسبة لبعض، لكنهما في الوضع المفروق trans بالنسبة لـ 3-OH وللمتيل الزاوي في الموقع 10. وقد يكون التحام الحلقات مقروناً أو مفروقاً، وبذلك تزداد تعقيدات الكيمياء الفراغية.

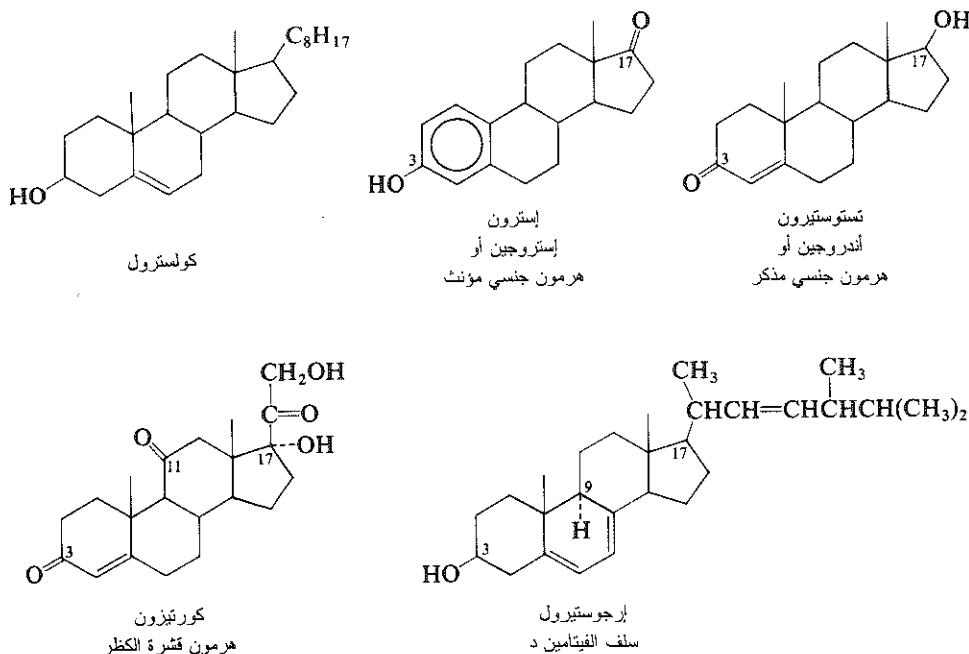


التحام مفروق

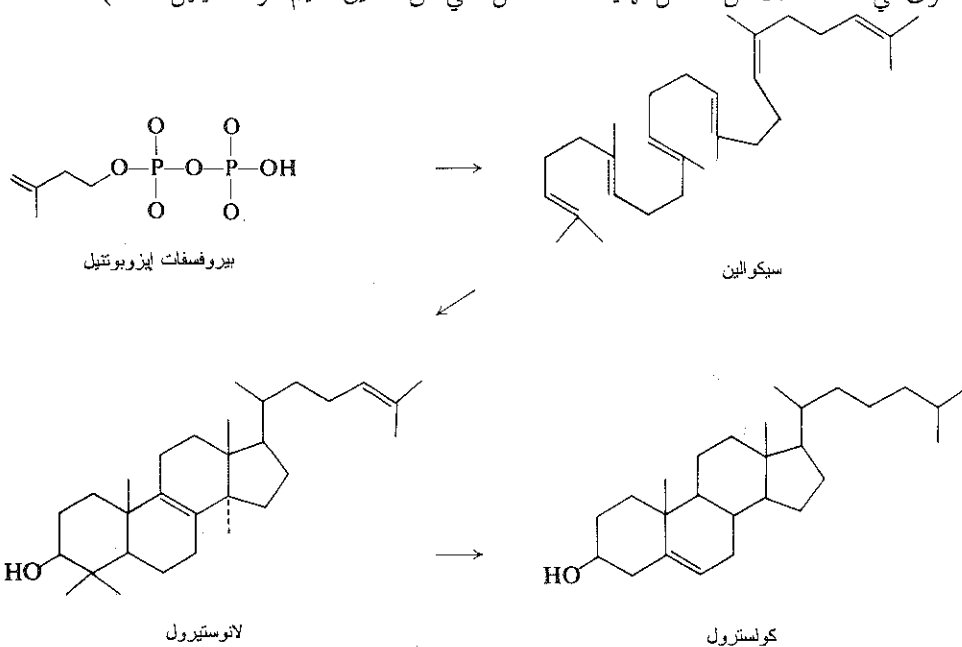


التحام مقرون

أخيراً، ففي أي منظومة حلقية جسيمة مثل ذلك، تلاحظ تأثيرات التهاؤ، وعلى الأغلب سيطرة كاملة على مسار التفاعل. تشمل الستيرويدات أيضاً الهرمونات الجنسية وهرمونات قشرة الكظر (أحدها هو الكورتيزون)، والجليكوزيدات القلبية، والحموض الصفراوية. ونظراً لأهميتها الحيوية - وبدون شك، نظراً للتعقيد الكيميائي الساحر - فإن دراسة الستيرويدات كانت وما زالت إحدى المجالات الأكثر دراسة في أبحاث الكيمياء العضوية.

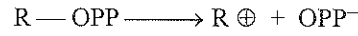


على الرغم من المفهوم السيء الشائع، فإن الكولسترول هو مكون أساسي لكافة الخلايا، ومركب متوسط في النشوء الحيوي للستيرويدات الأخرى. فالكولسترول مثل التربينات (الفقرة 25.11) يُبنى بصورة تدرجية من وحدات الإيزوبرين. وهي مثل كل وحدات الإيزوبرين في الطبيعة، يبدو أنها تنشأ من بيروفسفات إيزو البنتينيل isopentenyl pyrophosphate (والتي كما سنرى في المسألة 14 من مسائل نهاية هذا الفصل تأتي من صديق قديم هو الأستيل CoA).



مسألة 7.33 (أ) وسمت وحدات الإيزوبرين المُشكلة لجزء السكوالين، ووجدت أن (ب) هناك شذوذ واحد في السلسلة عن التسلسل، رأس - إلى - ذيل. أين هو؟ هل أن موضعه الخاص يوحى لك بأي شيء، بصورة عامة، بشأن النشوء الحيوي لهذا الجزء؟ (ج) ما هي التغيرات الهيكلية، إن وجدت المرافقة لتحويل السكوالين إلى اللانوستيرول؟ واللانوستيرول إلى الكولسترول؟

مسألة 8.33 في بداية النشوء الحيوي للسكوالين، يتماكب الإيزوبنتينيل بيروفسفات. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPP}$ ، أنزيمياً معطياً ثنائي متيل أليل بيروفسفات. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OPP}$. بعد ذلك يتفاعل هذان المركبان معاً لينتجا جيرانيل بيروفسفات، $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OPP}$. (أ) بفرض أن الأساس الضعيف أيون البيروفسفات مثل زمرة الهيدروكسيل المُبرته، هو زمرة مغادرة جيدة.



هل باستطاعتك اقتراح سلسلة من الخطوات المألوفة التي يمكن أن يتشكل وفقها جيرانيل بيروفسفات؟ (ب) بعدها يتفاعل الجيرانيل بيروفسفات مع جزء آخر من الإيزوبنتينيل بيروفسفات مُشكلاً فارانيزيل بيروفسفات. ما هي بنية الفارانيزيل بيروفسفات؟ (ج) ما هي العلاقة القائمة بين الفارانيزيل بيروفسفات والسكوالين؟ (د) تُحفز منظومة أنزيمية من نبات المطاط، تحول بيروفسفات إيزو البنتينيل بيروفسفات إلى المطاط؛ وقد اتضح أن ثنائي متيل أليل بيروفسفات يؤثر كمبادر للعملية. هل بإمكانك اقتراح "آلية" لتشكل المطاط الطبيعي (الفقرة 24.11).

مسائل

1. جرى الحصول على حمض النرفونيك من تصبن السيريريوزيدات، وهي شحوم توجد في أغشية الدماغ والخلايا العصبية. يزيل هذا الحمض لون محاليل KMnO_4 الممددة و CCl_4/Br_2 . وتؤدي هدرجه بحضور النيكل إلى الحصول على حمض رباعي كوزانويك $n\text{-C}_{23}\text{H}_{47}\text{COOH}$. وتقود الأكسدة العنيفة لحمض النرفونيك إلى الحصول على حمض ذي مكافئ تعديل 156 ± 3 وحمض آخر ذي مكافئ تعديل 137 ± 2 . ما هي بنية أو البنى المحتملة لحمض النرفونيك؟

2. لدى تسخين زيت الفول السوداني فترة وجيزة من الزمن مع قليل من ميتوكسيد الصوديوم فإن صفاته تتغير بشكل مفاجئ - إذ يصبح شديد اللزوجة ويسيل بصعوبة - ويعطي تصبن هذا الزيت المزيج ذاته من الحموض الدهنية التي يعطيها الزيت غير المعالج. ما هو الشيء الذي قد يكون حدث؟ وما هو دور ميتوكسيد الصوديوم؟

3. وجد أن أكسدة متيل أوليات (متيل 9-مقرون الأوكتاديكنوات) بـ O_2 تعطي مزيجاً من الهيدروبيروكسيدات ذات الصيغة $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$. وقد وجد فيها أن الزمرة $-\text{OOH}$ مرتبطة ليس فقط مع C-8 و C-11 وإنما أيضاً مع C-9 و C-10. ما هي البنية المحتملة للهيدروبيروكسيدات الأخرين منها؟ وكيف تشكلا؟ بين كافة خطوات آلية محتملة لهذا التفاعل.

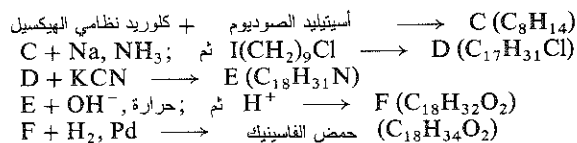
4. على الرغم من أن الحلمة القلوية لأحادي ألكيل أو أحادي أريل فسفات هي عادة صعبة جداً، إلا أن 4,2-ثنائي تروفنيل فسفات $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OPO}_3\text{H}_2$ يتفاعل مع محلول أساسي في الوسط المائي، مع تشطر الرابطة فسفور -

أكسجين. اقترح تفسيراً لذلك.

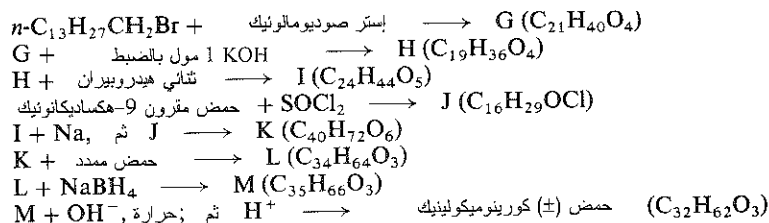
5. يشبه السبيرماسيتي (شمع مأخوذ من رأس حوت العنبر) الهيدروكربونات ذات الوزن الجزيئي المرتفع في صفاتها الفيزيائية وحمولها تجاه محلول CCl_4/Br_2 ومحلول KMnO_4 ؛ وهي تعطي في التحليل الكيفي اختبارات ايجابية فقط للكربون والهيدروجين. على أي حال، يُظهر طيف تحت الأحمر وجود زمرة إسترية، ويعطي التحليل الكمي له الصيغة المحملة $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$.

نسخن محلولاً كحولياً من الشمع و KOH فترة طويلة بشكل مرتد. أظهرت معايرة أجزاء من المحلول أن مكافئاً واحداً من الأساس قد استهلك من أجل كل 10 ± 475 غرام من الشمع. أضيف الماء والإيستر لتبريد المزيج المتفاعل، فصلت الطبقتان المائية والإيترية. وقد أعطى تجميع الطبقة المائية مركباً صلباً A، ن. إ. 62 - 63°س. ومكافئه التبادلي 5 ± 260 . كما أدى تبخير الطبقة الإيترية إلى الحصول على مركب صلب B. ن. إ. 48 - 49°س. (أ) ما هي البنية الموافقة للسبيرماسيتي؟ يعطي ارجاع السبيرماسيتي أو المركب A بواسطة LiAlH_4 المنتج B فقط. هل يؤكد ذلك البنية التي اقترحتها في (أ).

6. استناداً على الاصطناع التالي، اعطِ بنية حمض الفاسينيك vaccenic acid.

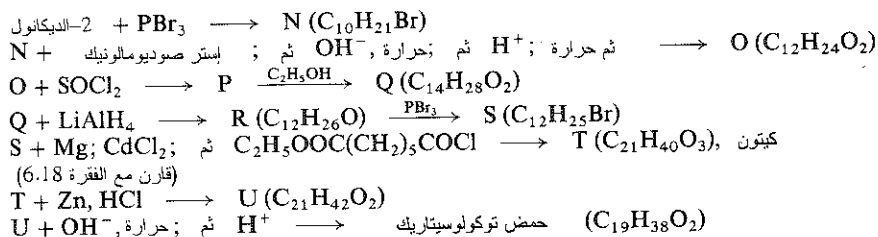


7. جرى الحصول على حمض كورينوميكولينيك corynomycolenic acid من شحوم البكتريا الديقترية corynebacterium diphtherium. وقد أثبتت بنيتها بالاصطناع التالي.



ما هي بنية حمض كورينوميكولينيك.

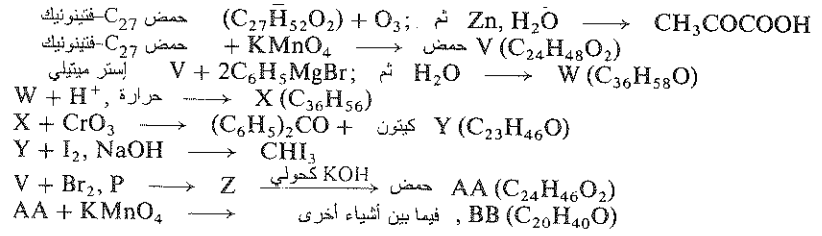
8. جرى الحصول على حمض توبركولوستياريك tuberculostearic acid من كبسولة دهنية متصينة من العصيات السلية tubercle bacillus. وقد برهنت بنيتها بالاصطناع التالي.



ما هي بنية حمض توبركولوستياريك tuberculostearic acid؟

9. تعطي كبسولة العصيات السلية إلى جانب حمض توبركولوستياريك (المسألة السابقة)، حمضاً آخر هو حمض -

C₂₇ - فتينويك C₂₇-phthienoic، الذي يؤدي حقه في الحيوانات إلى إحداث آفة نموذجية للسمل. بناء على المعطيات التالية. حدد بنية هذا الحمض.



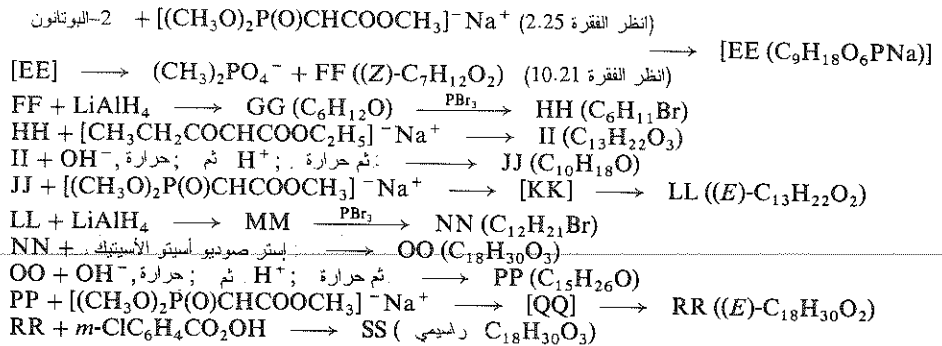
لقد وجد أن المركب BB مماثلاً لعينة من CH₃(CH₂)₁₇COCH₃.

تحذير: إن KMnO₄ كاشف عنيف، وبالتالي، ليس بالضرورة أن تكون كافة التشطرات قد حدثت على الرابطة المزدوجة. قارن عدد ذرات الكربون في AA و BB.

10. استناداً إلى طيف NMR التالي، عين البنى المحتملة للمركبات الحمضية الدهنيين CC و DD ذوي الصيغة المجدولة C₁₇H₃₅COOH.

المركب DD -	المركب CC -
3H, δ 0.8، (أ) ثلاثية،	3H, δ 0.8 ثلاثية (أ)
3H, δ 1.15، (ب) ثنائية،	30H, δ 1.35 عصابة عريضة (ب)
28H, δ 1.35، (ج) عصابة عريضة،	2H, δ 2.3، (ج) ثلاثية،
1H, δ 2.2، (د) متعددة،	1H, δ 12.0، (د) أحادية،
1H, δ 12.05، (هـ) أحادية،	

11. تشارك هرمونات أضعاف النضوج Juvenile hormones في التوازن المضعف للفعالية الهرمونية التي تضبط نمو الحشرات. فلدى تطبيقها على نحو صناعي تمنع النضوج وتقدم بذلك مسلكاً عالي الدقة لضبط تعابش تكاثر الحشرة. لقد تأكدت بنية هرمون إضعاف النضج من العث Hyalophora cecropia بالاصطناع التالي. (عند كل مرحلة نحصل فيها على مراكبات هندسية، تفصل المراكبات، ويُختار منها المراكب المرغوب (Z) أو (E) بناء على طيف (NMR).



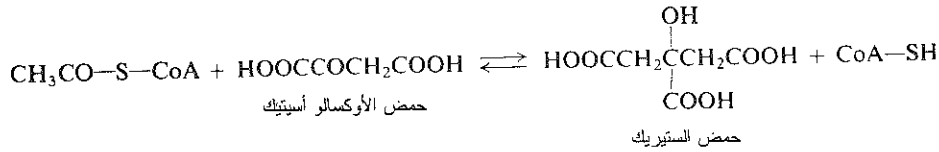
إن SS هو مزيج من مراكبات موضعية موافقة للهجوم بواسطة حمض فوق البنزويك على مختلف الروابط المزدوجة في RR. وجد من ذلك مراكب واحد (تحويل راسيمي) مماثل في الخواص الفيزيائية والحيوية لهرمون

إضعاف النوضح الطبيعي. لقد كان هذا المماكب أحد نتائج التفاعل الذي يحدث على الرابطة المزدوجة التي أدخلت أولاً على الجزيء.

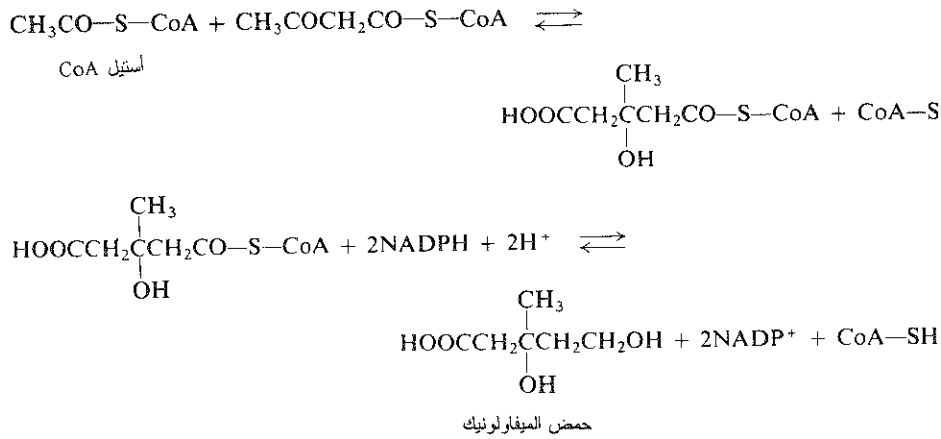
ما هي بنية هرمون عدم النضوج لـ *Hyalophora cecropia*؟ علل الحقيقة القائلة بأن الاصطناع يعطي تحويراً راسيمياً.

12. تتطلب عمليات تحويل أسيتيل CoA إلى حموض دهنية ثنائي أكسيد الكربون. لكن يلاحظ أنه عندما استعمل ثنائي أكسيد الكربون الموسوم بـ ^{14}C ، لا تظهر أي ذرة كربون موسومة في الحموض الدهنية المتشكلة. كيف تفسر هذه الحقائق.

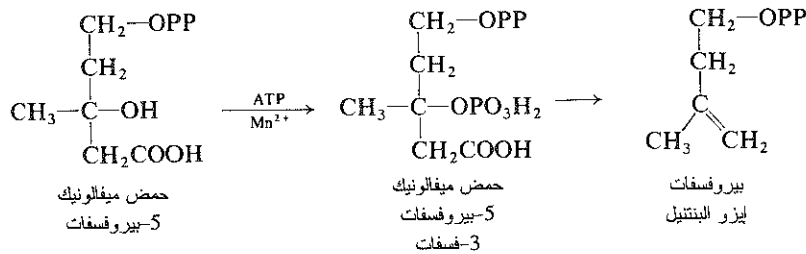
13. من أجل كل تفاعل مُحفَظ أنزيمياً. مبين في المعادلات التالية، تحدث عن الكيمياء العضوية الجوهرية المستخدمة. (أ) هكذا يمكن للأسيتيل CoA أن يخترق الغشاء من داخل الميتاكوندريا (حيث يتشكل) إلى السيتوبلازما حيث تُصطنع الحموض الدهنية ويُحول إلى حمض الستريك.



(ب) يتشكل حمض الميفالونيك Mevalonic acid (طليعة ايزوبنتنيل بيروفسفات) من أسيتيل CoA.



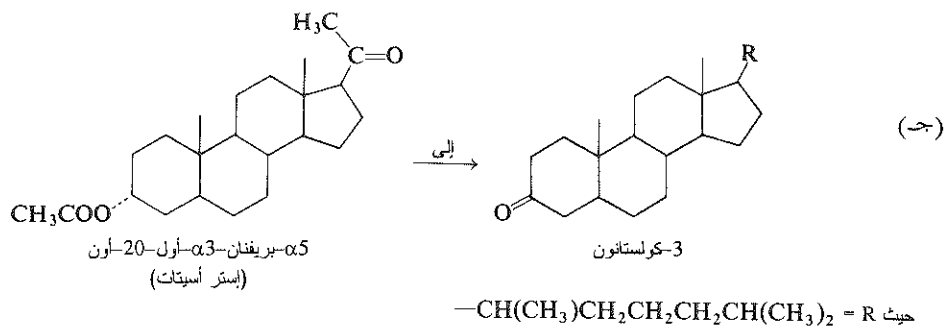
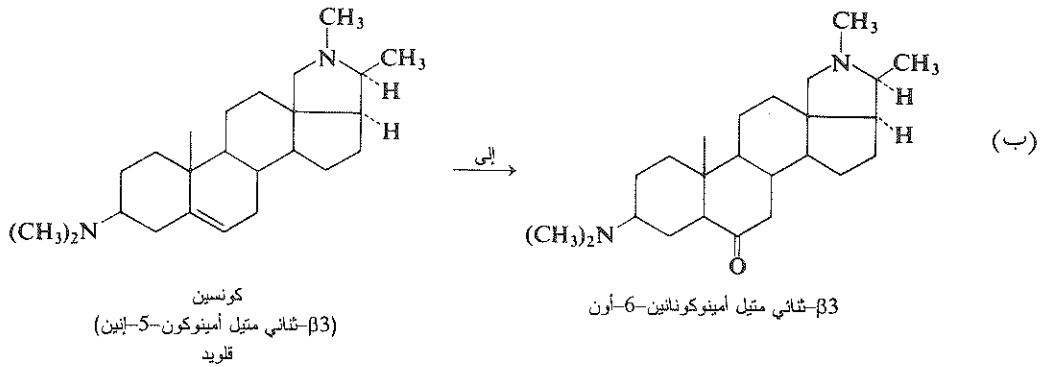
14. يتشكل ايزوبنتنيل بيروفسفات أنزيمياً من بيروفسفات حمض الميفالونيك بتأثير ATP (أدينوزين ثلاثي الفسفات) وبحضور أيون Mn^{2+} .



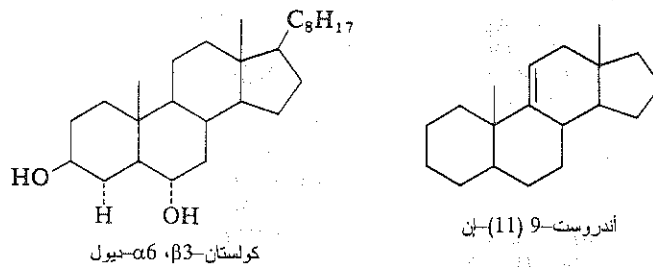
إذ يعتقد بأن وظيفة الـ ATP هي فسفرة حمض ميفالونيك بيروفسفات في الموقع -3.

ماذا يحدث في الخطوة الأخيرة من هذا التحول؟ لماذا يخضع مشتق 3 - فسفات لهذا التفاعل بسهولة أكثر من مركب 3 - هيدروكسي؟

15. اكتب مخططاً تفاعلياً، مستعملاً أي كواشف عضوية أو غير عضوية تراها ضرورية لإتمام التحول:
(أ) أندروست - 9 (11) - إن (المسألة 16، التالية) في المشتق المشبع 11 - كيتو.

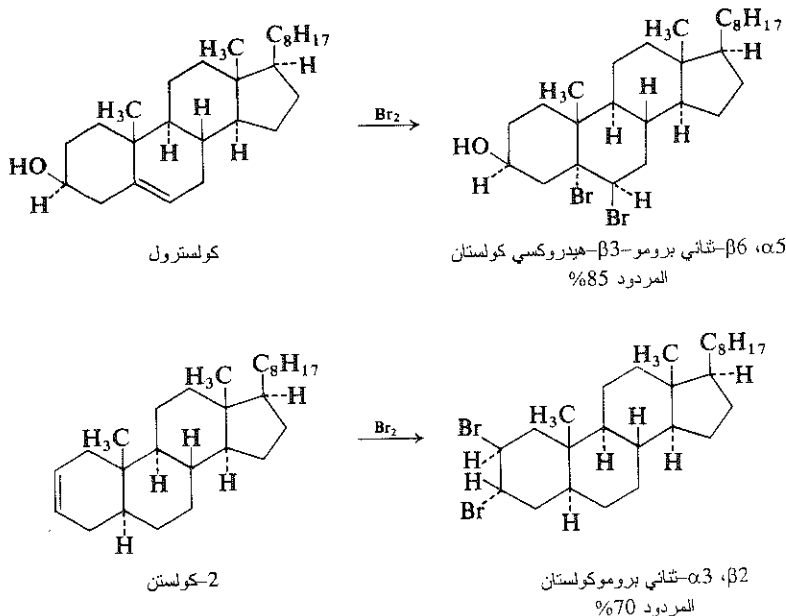


16. يتحول الكولسترول إلى كولستان - β3, α6 - ديول عن طريق الحلمهة بواسطة بؤرّة هيدروجينية - أكسدة.
(أ) ما هو المماكب الفراغي الناتج الذي باستطاعته أن يتشكل أيضاً بحلمهة مناضدة -Syn؟ في الواقع، يعطي التفاعل 78% كمردود من الكولستان - β3, α6 - ديول. ومقدار ضئيل من مماكبة الفراغي فقط. ما هو العامل الذي تراه مسؤولاً عن هذه الخاصية في الانتقائية الفراغية؟



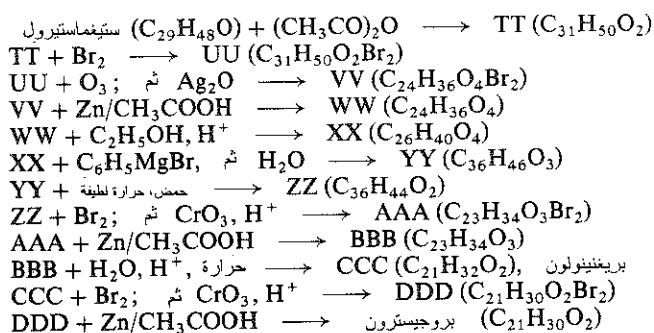
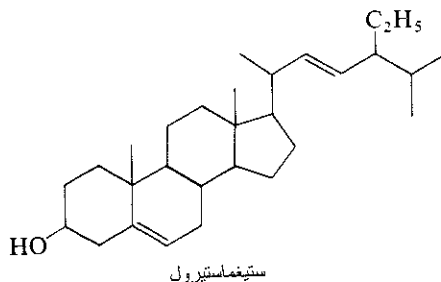
(ب) تعطي البؤرّة الهيدروجينية لـ أندروست - 9 (11) - إن 90% من مماكب فراغي وحيد. ماذا تتوقع أن يكون هذا المماكب.

17. (أ) ما المماكبان اللامتخايلان اللذان يمكن أن يتشكلا من جراء إضافة مضادة للبروم إلى الكولسترول؟ إلى 2-الكولستن؟ (ب) في الواقع، كما نرى، يسيطر منتج واحد بشكل كبير في كل حالة:



كيف تُفسر الكيميائية الفراغية الملاحظة؟ (إنها ليست مسألة الاستقرار النسبي للمتماكبات اللامتخيلة). (مساعدة: تأمل بحذر الإمكانيات الكيميائية الفراغية لكل خطوة من الآلية).

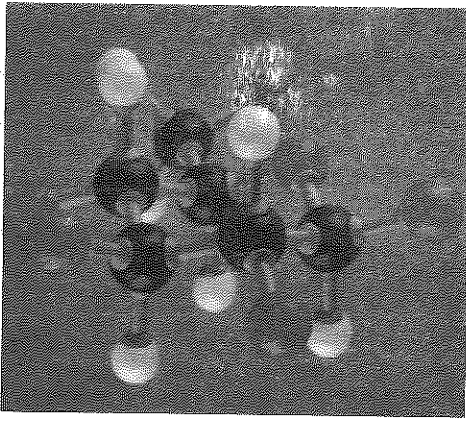
18. البروجستيرون هرمون، يفرزه الجسم الأصفر، يسهم في ضبط الحمل. لقد أثبتت بنيته، إلى حد ما، بالإصطناع التالي انطلاقاً من ستيريود الستيفماستيرول، الذي حُصل عليه من زيت فول الصويا.



(أ) اكتب الصيغة البنوية للبروجستيرون والمركبات المتوسطة TT - DDD.

(ب) يُبدي البروجستيرون امتصاصاً قوياً في فوق البنفسجي القريب: $\lambda_{\text{max}} 240 \text{ nm}$ ، $\epsilon_{\text{max}} 17600$. بناء على

ذلك، ما هي الصيغة البنوية للبروجستيرون؟



Carbohydrates I.

الكربوهيدرات I.

Monosaccharides

السكريات الأحادية

1.34 مدخل

تتحد المركبات البسيطة من ثنائي أكسيد الكربون والماء في أوراق النبات لتشكل السكر (+) - غلوكوز. تعرف هذه العملية بالاصطناع الضوئي Photosynthesis، وهي تتطلب تحفيزاً بوساطة مادة الكلوروفيل chlorophyll ذات اللون الأخضر، وتحتاج الطاقة على شكل ضوء. بعدها يمكن لآلاف من جزيئات (+) - غلوكوز أن تتحد لتشكل جزيئات من السيلولوز Cellulose أكثر ضخامة، التي تُكوّن الأجزاء الهيكلية الدعامية في النبات. تستطيع جزيئات (+) - غلوكوز أن تتحد أيضاً بطريق مختلف إلى حد ما لتشكل جزيئات ضخمة من النشاء starch. الذي يخترن فيما بعد في البذور ليستخدم غذاء لنمو النبات الجديد. وحينما يؤكل النشاء من قبل الحيوان - أيضاً السيلولوز كما هو الحال لدى بعض الحيوانات - تتحلل جزيئاته متكسرة إلى وحدات (+) - غلوكوز الأصلية. وتنقل هذه الوحدات بمجرى الدم إلى الكبد ليعاد اتحادها هناك مُشكلة الغليكوجين glycogen، أو النشاء الحيواني؛ وعندما تشتد الحاجة إلى الغلوكوز، يمكن للغليكوجين أن يتحلل مرة أخرى إلى (+) - غلوكوز. ينقل (+) - غلوكوز بمجرى الدم إلى الأنسجة حيث يؤكسد بالنهاية إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء مع تحرير للطاقة التي هي في الأصل مأخوذة من أشعة الشمس. يتحول بعض من جزيئات (+) غلوكوز إلى دهون؛ والبعض منها يتفاعل مع مركبات تحتوي على النتروجين مُكوناً الحموض الأمينية التي بدورها تتحد بمشكلة البروتينات التي تُؤلف جزءاً ضخماً من جسم الحيوان.

ينتمي (+) - غلوكوز، والسيلولوز والنشاء. والغليكوجين كلها إلى صف المركبات العضوية المعروفة بالكربوهيدرات. وتعد الكربوهيدرات مصدراً أساسياً لمعظم أغذيتنا: فنحن نأكل الحبوب المحتوية على النشاء، أو نعلف بها الحيوانات لتحويلها إلى لحم ودهن نأكله فيما بعد نحن نكسي أنفسنا بالسيلولوز بشكل ملابس قطنية وكتانية، وخيوط الرايون وأسيات السيلولوز. وبنى البيوت ونصنع الأثاث من السيلولوز باستخدامه على شكل خشب.

فالكربوهيدرات بكل بساطة تزودنا. بضروريات الحياة: الغذاء والملبس والمأوى.
علاوة على الضروريات الأساسية، تعتمد حضارتنا الحالية إلى درجة مدهشة على السيلولوز، وبصورة خاصة كورق: فالكتب والصحف التي نقرأها، والرسائل التي نكتبها والفواتير التي ندفعها والأوراق النقدية. والشيكات التي ندفع بها، رخص الزواج ورخص القيادة، وشهادات الميلاد، وصكوك الرهن؛ الورق بهيئة أكياس وعلب ورقائق ولفائف.

تعد دراسة الكربوهيدرات واحدة من الحقول الأكثر إثارة في الكيمياء العضوية. فهي تمتد من مسألة بالغة التعقيد لفهم عملية الاصطناع الضوئي إلى مسألة على درجة مساوية لها في الصعوبة في حل لغز الخطوات المتشابكة والمحفزة أنزيمياً لإعادة تحول (+)-غلوكوز إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء. وهناك بين هاتين المسألتين الكيميائيتين يقع الكثير من المسائل التقليدية أمام الكيميائي العضوي: تعيين بنية وخواص الكربوهيدرات، ودراسة تحولاتها إلى مركبات عضوية أخرى.

ستتعلم في هذا الكتاب شيئاً عن الخواص الكيميائية الأساسية للكربوهيدرات لتكون هذه المعلومات ركيزة لأي دراسة مستقبلية لهذه المركبات.

2.34 تعريف وتصنيف Definition and classification

الكربوهيدرات هي ألدهيدات متعددة الهيدروكسيل أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل أو هي مركبات تعطي الألدهيدات والكيتونات لدى حلمتها.

تدعى الكربوهيدرات التي لا يمكن حلمتها إلى مركبات أبسط السكريدات الأحادية monosaccharide. وتدعى الكربوهيدرات التي يمكن حلمتها إلى جزئين من السكريد الأحادي بالسكريدات الثنائية disaccharide. في حين تدعى الكربوهيدرات التي يمكن حلمتها إلى عدة جزئيات من السكريد الأحادي بالسكريدات المتعددة polysaccharide.

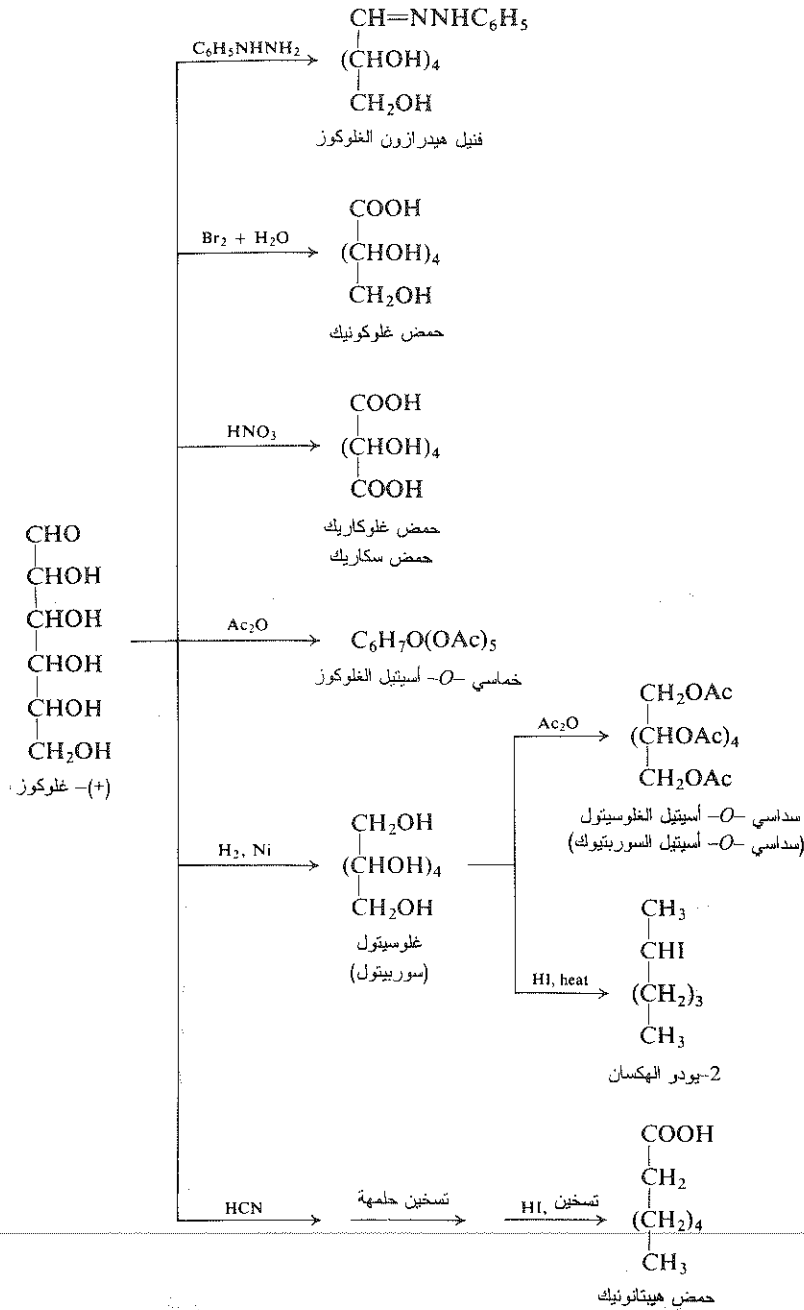
يمكن للسكريدات الأحادية بدورها أن تُصنّف أيضاً. فإذا هي تضمنت زمرة ألدهيد عُرفت باسم ألدوز aldose: وإذا تضمنت زمرة كيتون عُرفت باسم كيتوز Ketose وحسب عدد ذرات الكربون التي يحتويها أحادي السكريد فإنها تدعى تريوز triose وتروز tetrose وبتوز pentose وهكسوز hexose. وهكذا فمثلاً الألدوهكسوز aldohexose هو أحادي سكاريد يتألف من ست ذرات من الكربون يحتوي على زمرة ألدهيدية، والكيتوبنتوز ketopentose هو أحادي سكاريد يتألف من خمس ذرات من الكربون ويحتوي على زمرة كيتونية. إن معظم السكريدات الأحادية التي توجد في الطبيعة هي بنتوزات أو هكسوزات.

تعرف الكربوهيدرات التي تُرجع كاشف فهلنغ Fehling (أو بنديكيت Benedict's) أو تولانز Tollens السكار المرجة reducing sugars. وتعد كافة السكريدات الأحادية. سواء كانت ألدوزية أم كيتوزية سكار مرجة. ومعظم السكريدات الثنائية هي سكار مرجة؛ ويبقى السكاروز (سكر المائدة الشائع) استثناءً بارزاً، نظراً لكونه سكر غير مرجع.

3.34 (+)-الغلوكوز: ألدوهكسوز (+)-Glucose

يعد (+)-الغلوكوز إلى حد بعيد. السكريد الأحادي الأكثر وفرة في الطبيعة لكونه الوحدة البنائية التي تتألف منها النشاء والسيلولوز والجليكوجين. ولدوره الخاص في العمليات الحيوية - وربما توجد وحدات من (+)-الغلوكوز في

الطبيعية أكثر من أي مجموعة عضوية أخرى - إنه إلى حد ما السكاريد الأحادي الأكثر أهمية. إن معظم ما نحتاج معرفته عن السكاريدات الأحادية نستطيع اكتشافه بدقة من دراسة مركب واحد منها، وفي الواقع، من دراسة دقيقة لجانب واحد: هو البنية، وكيف توصلنا إليها. فلدى دراستنا لبنية (+) غلوكوز، سندرسي في ذات الوقت خواصه، بعد ذلك، وبناءً على هذه الخواص تُستنتج البنية. إن (+) غلوكوز هو سكاريد أحادي نموذجي، لذا لدى دراسة بنيته وخواصه سنتعرف على بنية وخواص الأفراد الآخرين من هذه الطائفة.



الشكل 1.34 : (+) -غلوكوز نموذج عن الألدوهكسوز

يملك (+)-الغلوكوز الصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ ، هذا ما أظهره التحليل العنصري وتحديد الكتلة الجزيئية. يبين الشكل 1.34 دليلاً آخر حول بنية الغلوكوز: يتوافق هذا الدليل مع الحقيقة القائلة أن (+)-غلوكوز يتكون من ست ذرات كربون وله سلسلة مستقيمة، وهو ألدهيد خماسي هيدروكسي وهذا يعني أن (+)-غلوكوز هو ألدهوكسوز. لكن ذلك ليس إلا البداية فقط.

فهناك كما سنرى لاحقاً، 16 ألدهوكسوز ممكناً وجميعها، مماكبات فراغية بعضها لبعض ونحن نريد أن نعرف أي منها هو (+)-غلوكوز. فيما عدا ذلك هناك حقيقة هي أن (+)-غلوكوز يوجد بشكلين ألفا α وبيتا β مشيراً إلى حد بعيد إلى الإمكانات الكيميائية الفراغية التي لا تتوافق مع الصورة البسيطة للألدهيد خماسي الهيدروكسي. وأخيراً علينا أن نسلط الضوء على التهاؤ الغالب الذي يوجد فيه المركب. كل ذلك هو بنية (+)-غلوكوز، وعندما نصل إليها، سنرى المزايا التي تجعله جزيئاً ذا خصوصية عالية.

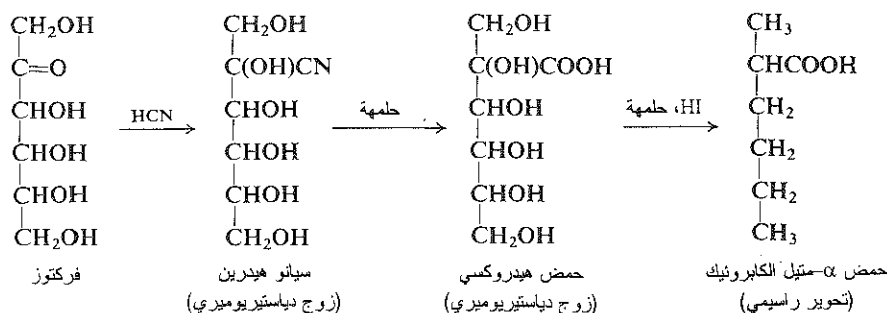
مسألة 1.34 بفرض أنك بدأت تعرف الصيغة الجزيئية لـ (+)-غلوكوز فقط. وقد أنجزت كل من التفاعلات الواردة في الشكل 1.34، ودرست كل من المنتجات التي حصلت عليها: وحددت المنتج بالنسبة للطائفة: حددت كتلته الجزيئية، وإن أمكن مكافئه التعديلي. وبالمقارنة مع عينات معيارية تمكنت من مطابقة 2-يودو الهكسان وحمض الهبتانويك.

(أ) تحدث عن ما تلاحظه في الموقع من أجل كل منتج. (ب) خذ كل دليل بدوره، وبين ما يكشفه فيما يتعلق ببنية (+)-الغلوكوز.

4.34 (-)-الفركتوز: 2-كيتوهكسوز Fructose: a 2-ketohexose (-)

يصادف (-)-الفركتوز وهو الكيتوز الأكثر أهمية، كثيراً في الفواكه. متحداً مع الغلوكوز في ثنائي السكاريد المدعى السكاروز Sucrose (سكر المائدة الشائع).

يؤكد التسلسل التالي من التفاعلات أن (-) الفركتوز هو كيتوناً أكثر منه ألدهيداً، كما وتظهر موضع الزمرة الكيتونية في السلسلة:

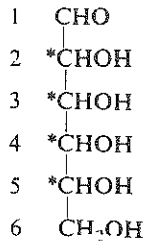


وبذلك يكون الفركتوز 2 - كيتوهكسوز.

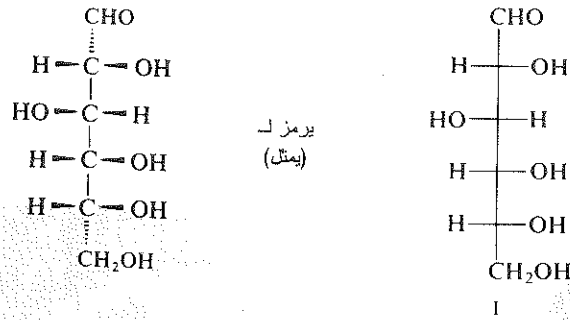
5.34 المماكبات الفراغية لـ (+)-غلوكوز. تسمية المشتقات الألدوزية.

Stereoisomers of (+)-glucose. Nomenclature of aldose derivatives

إذا تفحصنا الصيغة البنوية التي رسمناها للغلوكوز، نرى أنها تتضمن أربعة مراكز كيرالية (مشاراً إليها بنجمة):



تُمثل عادة كل من المماكبات الممكنة بصيغة تصالبيه كما في I مثلاً. يُعرف عادة في مثل هذا النوع من الصيغ أن الخطوط الأفقية تمثل الروابط المتجهة نحونا خارجة من مستوي الورقة، وتمثل الخطوط العمودية الروابط المبتعدة عنا والواقعة خلف مستوي الورقة. (أنظر الشكل 2.34).

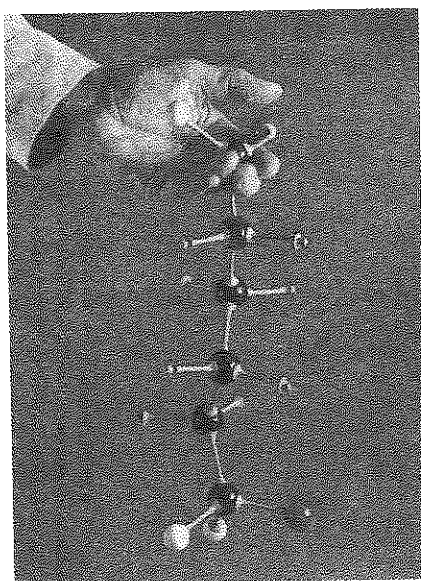


يؤدي تباين طرفي جزئي ألدوهكسوز إلى الحؤول دون وجود مركبات ميزو meso (الفقرة 18.4)، لهذا السبب نتوقع أن يكون هناك 24 أو 16 مماكباً فراغياً - ثمانية أشفاع من المتخاليات enantiomers. يعرف الآن كل الـ 16 مماكب من المماكبات الفراغية الممكنة، وذلك إما عن طريق الاصطناع في المختبر أو بالعزل من المصادر الطبيعية: وقد وجد ثلاثة منها فقط - (+) - غلوكوز، و (+) - مانوز، و (+) - غالاکتوز - متوافرة بكثرة.

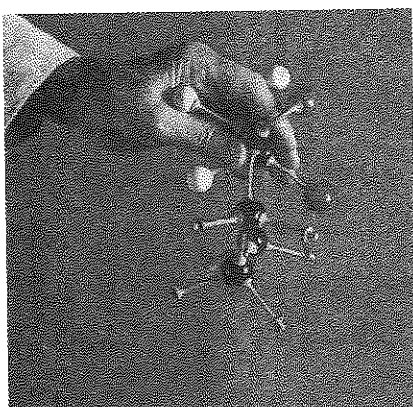
مسألة 2.34 ارسم الصيغة التصالبيه لمتخايل واحد لكل من الأشفاع الثمانية. واضعاً CHO- في الأعلى، وCH₂OH- في الأسفل، وOH- على يمين المركز الكيرالي الأدي (C-5).

من المماكبات الـ 16 هذه، هناك مماكب واحد فقط هو (+) - غلوكوز الذي وصفناه بالسكاريد الأحادي الأكثر وفرة. والمماكب الثاني هو (-) - غلوكوز، المتخايل للمركب المتشكل طبيعياً. أما المماكبات الـ 14 الأخرى فهي جميعها مماكبات لامتخالية لـ (+) - غلوكوز، وقد أعطيت أسماءً مُشتقة من خواصها فمثلاً، مانوز، غالاکتوز، غولوز،... الخ. كما يمكننا أن نتوقع أن تخضع هذه الألدوهكسوزات لحملة التفاعلات ذاتها التي صادفناها في الغلوكوز. إضافة لذلك فهي تخضع لتلك التفاعلات مثل المماكبات اللامتخالية بسرعات مختلفة معطية مركبات مميزة ومختلفة، بصورة أساسية بنفس الآلية الكيميائية.

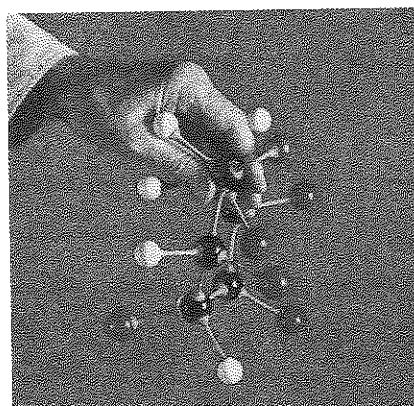
عموماً تعطى المنتجات التي حُصل عليها من الألدوهكسوزات الأخرى أسماءً مماثلة لأسماء المنتجات التي حصلنا عليها من الغلوكوز. هذا المبدأ معروض في الجدول 1.34 من أجل الألدوهكسوز (+) - مانوز، الذي يتشكل بصورة طبيعية في عدد من النباتات (الاسم مشتق من الكلمة التوراتية المن manna).



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل 2.34 مدلول الصيغ التصالبية للكربوهيدرات.

يمكن للنماذج الجزئية فقط أن يبين لنا ما هو في الواقع المعنى المقصود بصيغ مثل 1. من الصعب إنشاء النموذج الصحيح لواحد من هذه الماكبات الفراغية ما لم نتبع قواعد محددة، التي أول من عرضها بوضوح هو كيميائي الكربوهيدرات الكبير إميل فيشر:

- (1) ركب سلسلة من ذرات الكربون مع زمرة CHO في أحد طرفيها. وزمرة CH_2OH في طرفها الآخر.
- (2) إمسك زمرة CHO في إحدى يديك (أ) واترك بقية السلسلة تتدلى إلى الأسفل.
- (3) خذ الـ CH_2OH من الطرف السفلي في يدك الأخرى وارفعها خلف السلسلة إلى أن تمس زمرة CHO .
- (4) الآن يمكنك القبض على كلا الطرفين بثبات بيد واحدة. (ب) وستشكل بقية السلسلة حلقة صلبة بارزة باتجاهك إلى حد ما. (هذا هو هدف كامل العملية حتى هذه النقطة: إضفاء الصلابة على السلسلة المرنة بطريقة مختلفة) لديك في هذا الإجراء CHO فوق CH_2OH - كما في الصيغة 1، وكلا هاتين الزمرتين متجهة بعيداً عنك.
- (5) أخيراً، وأنت ما زلت تمسك بالحلقة كما هو مشروح في الأعلى، انظر لكل ذرة كربون بدورها واربط بها OH - أو H - لليمين أو لليساار تماماً كما تبدو في الصيغة المتصالبة (ج). وستكون هذه الزمر موجهة باتجاهك في كل حالة.

الجدول 1.34 أسماء مشتقات الألدوز

نموذج من المركب	اسم النموذج	أمثلة لأسماء نوعية
سكاريد أحادي $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CHO}$	ألدوز	غلو كوز
حمض أحادي الكربوكسيليك $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{COOH}$	حمض ألدونيك	حمض غلو كونيك
حمض ثنائي الكربوكسيليك $\text{HOOC}(\text{CHOH})_n\text{COOH}$	حمض ألداريك	حمض غلو كاريك
كحول متعدد الهيدروكسي $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$	ألديتول	غلو سيتول
حمض ألدهيدي $\text{HOOC}(\text{CHOH})_n\text{CHO}$	حمض أورونيك	حمض غلو كورونيك

وهكذا، استطاعت الصيغ البنوية التي رسمناها لتمثل (+) - غلو كوز إلى حد بعيد أن تمثل بالفعل أي من الـ 16 ألدوهكسوز. فقط عندما حددنا التشكيل حول كل مركز من المراكز الكيرالية حصلنا على الصيغة البنوية التي توافق فقط الـ (+) - غلو كوز ذاته. وقبل أن نستطيع مناقشة الطريق الراجع الذي استنبط من خلاله تشكيل (+) - غلو كوز علينا أولاً أن نتعلم قليلاً عن كيمياء السكاريدات الأحادية.

مسألة 3.34 (أ) ما هو عدد المراكز الكيرالية الموجودة في (-) - فركتوز؟ (ب) كم مماكباً فراغياً يمكن أن يوجد في 2 - كيتوهكسوزات؟ (ج) ارسم الصيغة المتصلة لمتخايل واحد من كل شفع واضعاً $\text{C} = \text{O}$ بالقرب من القمة العلوية. و OH - على اليمين أخفض مركز كيرالي (5-C).

6.34 الأكسدة. تأثير القلوي Oxidation. Effect of alkali

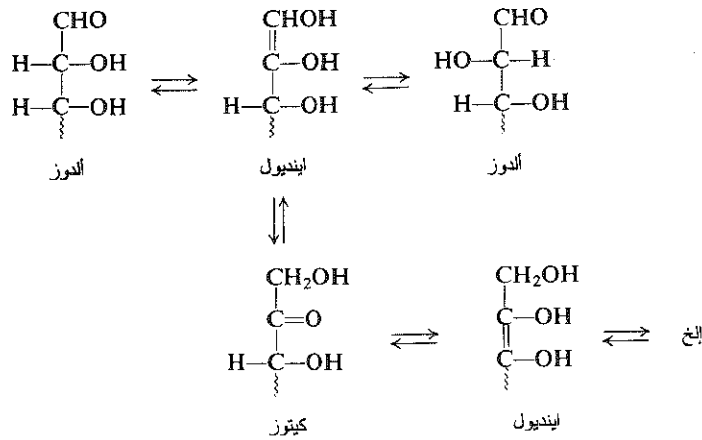
تتأكسد الألدوزات بأربع طرائق مهمة: (أ) بوساطة كاشف فهلنغ أو كاشف تولانز، (ب) بوساطة ماء البروم: (ج) بوساطة حمض النتريك؛ و(د) بوساطة حمض فوق اليوديك، HIO_4 .

ترجع الألدوزات كاشف تولانز، كما هو متوقع أن تفعل الألدهيدات، وترجع أيضاً محلول فهلنغ، المحلول القلوي لإيون النحاس المتعدد مع أيون الطرطرات (أو محلول بنديكيت الذي يكون فيه أيون النحاس متعقداً مع أيون السيرات)؛ ويختفي اللون الأزرق القاتم، وترسب أكسيد النحاسي الأحمر. على أي حال، إن هذه التفاعلات أقل نفعاً مما يمكن توقعه في البداية.

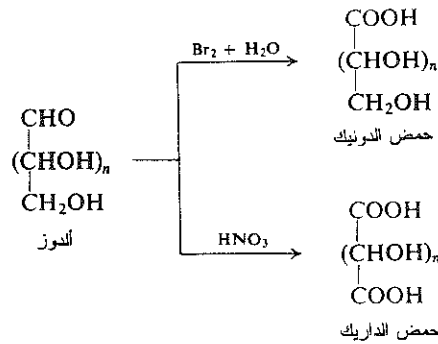
أولاً، لا يمكن استخدام هذه التفاعلات لتمييز الألدوزات عن الكيتوزات. فالكيتوزات أيضاً، ترجع كاشفي فهلنغ وتولانز؛ وهذا هو السلوك المميز للكيتونات α -هيدروكسي.

ثانياً، لا يمكن استخدام الأكسدة بوساطة كاشف فهلنغ أو تولانز لتحضير حموض ألدونيك (حموض أحادية الكربوكسيليك) من الألدوزات. إذ أن كلا كاشفي فهلنغ وتولانز هما كاشفان قلويان وتؤدي معالجة السكاريدات بالقلوي إلى إحداث تماكب شديد وقد تنفكك السلسلة. يمارس القلوي هذا التأثير على الأقل جزئياً، عن طريق إحداث

توازن بين السكريد الأحادي وبنية الإينديول enediol structure .

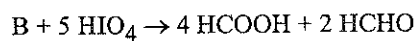
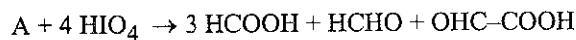


يؤكسد ماء البروم الألدوزات، ولا يؤكسد الكيتوزات؛ وهو بوصفه كاشفاً حمضياً لا يحدث تماكباً للجزيء. فهو لذلك يمكن أن يستعمل لتمييز الألدوز عن الكيتوز، وهو الكاشف المختار لاصطناع حمض ألدونيك (حمض أحادي الكربوكسيليك) من الألدوز.



تؤدي معالجة الألدوز بكاشف أكسدة أكثر عنفاً مثل حمض النتريك إلى أكسدة ليس فقط زمرة الـCHO- وإنما أيضاً زمرة الـCH₂OH-. وتعود إلى تشكيل حمض ألداريك aldarcic acid (حمض ثنائي الكربوكسيليك). تخضع الكربوهيدرات كغيرها من المركبات المحتوية على زمرتين أو أكثر من OH- أو C=O واقعتين على ذرتي كربون متجاورتين إلى التشطر التأكسدي بوساطة حمض فوق اليوديك HIO₄ (الفقرة 22.18). قدّم هذا التفاعل مالابراي L.Malaprade (من جامعة نانسي. فرنسا) في العام 1928. وهو يُعد أكثر الوسائل نفعاً في الأبحاث الحديثة على بنية الكربوهيدرات.

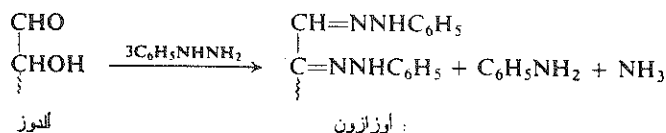
مسألة 4.34 تعطي معالجة (+)- غلوكوز بـ HIO₄ نتائج تؤكد بنيتة الألدوهكسوزية. ماهي المنتجات المتشكلة، وكم جزيئاً يستهلك من HIO₄؟
مسألة 5.34 عين كل من مشتقات الغلوكوز التالية:





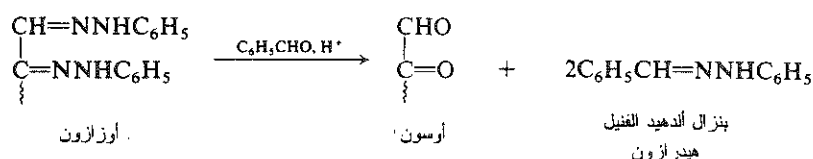
7.34 تشكيل الأوزازون. الصنوان Osazone formation. Epimers

تتفاعل الألدوزات مثل الألدهيدات مع الفينيل هيدرازين مُشكلة فنيل هيدرازونات. وإذا ما استعملت زيادة من الفينيل هيدرازين، فإن التفاعل يواصل تقدمه معطياً منتجات تُعرف باسم الأوزازونات Osazones، تحتوي على باقتين من الفينيل هيدرازين في الجزيء الواحد؛ في حين يتحول الجزيء الثالث من الكاشف إلى الأنيلين والأمونيا. (أما كيف تأكسدت زمرة -OH فليس واضحاً تماماً).



إن تشكيل الأوزازون ليس وفقاً على الكربوهيدرات. وإنما هو بصورة عامة نموذجياً لـ α -هيدروكسي الألدهيدات و α -هيدروكسي الكيتونات (مثل، البنزوين $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOC}_6\text{H}_5$).

وتؤدي عملية نزع زمر الفينيل هيدرازين إلى تشكل مركبات ثنائية الكربونيل تُعرف باسم أوسونات osones مثل:



مسألة 6.34 تُرجع الألدهيدات بسهولة أكثر من الكيتونات. بناء على ذلك، ما هو المنتج الذي تتوقعه من تفاعل إرجاع الغلوكوزون بوساطة الزنك وحمض الأستيك؟ واكتب سلسلة مختصرة من التفاعلات التي بوساطتها يمكن للألدوز أن يتحول إلى 2-كيتوز.

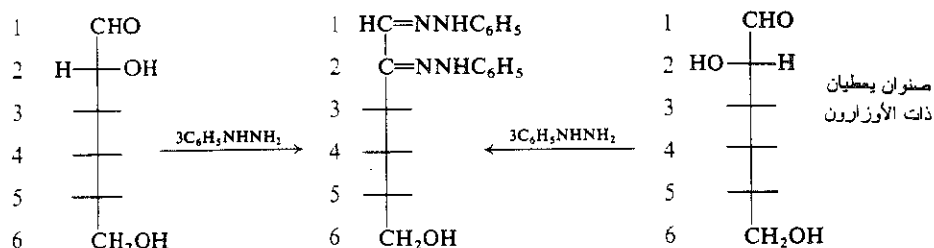
اكتشف بيتر غريسي Peter Griess في العام 1858 أملاح الديازونيوم. (خلال وقت كان يستقطعه من عمله في مصنع إنكليزي للحمعة).

وفي العام 1875 وجد اميل فيشر (في جامعة ميونيخ) أن إرجاع كلوريد بنزين الديازونيوم بثنائي أكسيد الكبريت يعطي فنيل هيدرازين. وبعد مضي تسع سنوات أي في العام 1884 كتب فيشر أن الفينيل هيدرازين الذي اكتشفه يمكن أن يكون وسيلة ممتازة في دراسة الكربوهيدرات.

يعد ميل الكربوهيدرات إلى تشكيل الأشربة اللزجة إحدى الصعوبات التي تظهر عند العمل بها، إن ذلك مفيد من أجل إسالتها على الفطائر المحلاة لدى تناول طعام الفطور لكنه يصعب العمل بها في المختبر. تحوّل المعالجة بالفينيل هيدرازين الكربوهيدرات إلى أوزازونات صلبة تعزل بسهولة وتُنقى. ويمكن تمييزها اعتماداً على خاصية أشكالها البلورية.

لقد وجد فيشر ان تشكل الأوزازون مفيد ليس فقط في تمييز الكربوهيدرات، ولكن أيضاً - وهذه كانت الأكثر

أهمية - في تحديد تشكيلاتها. فمثلاً، يعطي المماكيان اللامتخايلان، للألدوهكسوزات (+) - غلوكوز و (+) - مانوز نفس الأوزازون. يخرب تشكل الأوزازون التشكيل الفراغي حول C-2 للألدوز، ولكن لا يؤثر في التشكيل لبقية الجزئية. وهو لذلك يختلف (+) - غلوكوز و (+) - مانوز في التشكيل حول C-2، ولهما ذات التشكيل حول C-3 و C-4 و C-5. وباستطاعتنا أن نرى أنه متى عُرف التشكيل الفراغي لأحد هذه المركبات فإن التشكيل الفراغي للآخر يُعرف مباشرة من علاقة الأوزازون هذه .



يدعى الزوجان من الألدوزات المتماكية اللامتخايلة التي تختلف فقط بالتشكيل الفراغي حول C-2 الصنوان epimers. وهناك وسيلة وحيدة التي يمكن فيها معرفة أن زوجين من الألدوزات هما صنوان هي طريقة تشكيل الأوزازون ذاته.

مسألة 7.34 نحصل لدى معالجة الكيتوهسكوز (-) - فركتوز بالفنيل هيدرازين، على أوزازون مماثل للأوزازون المُحضّر إما من (+) - غلوكوز أو من (+) - مانوز. كيف يرتبط التشكيل لـ (-) - فركتوز مع (+) - غلوكوز و (+) - مانوز؟

8.34 إطالة السلسلة الكربونية للألدوزات. اصطناع كيليانى - فيشر

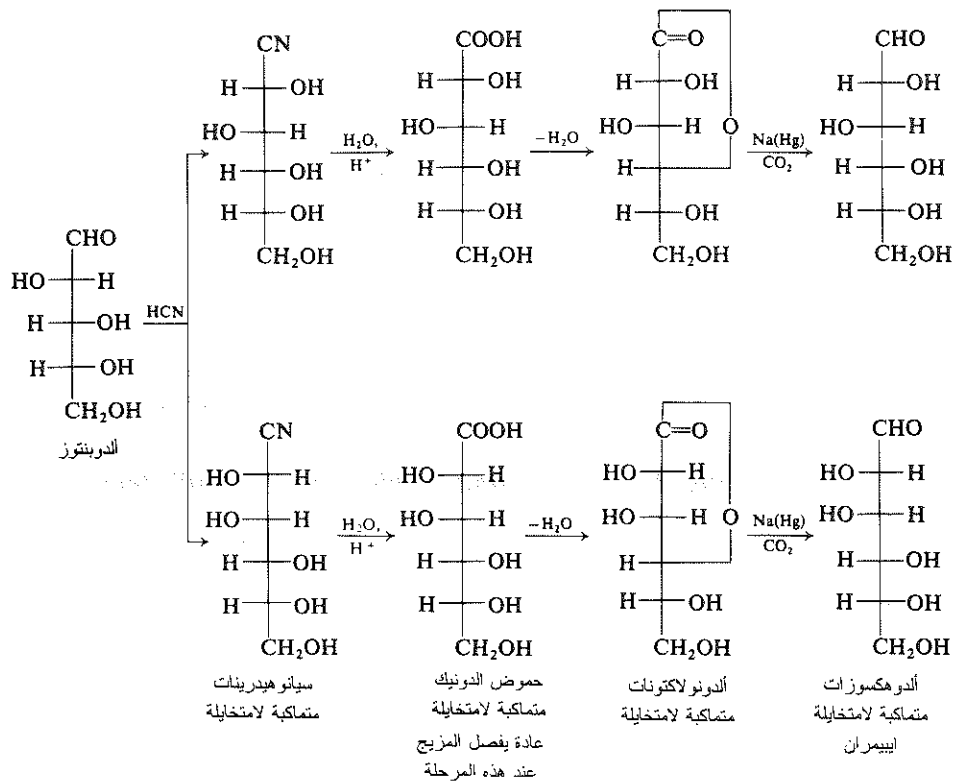
Lengthening the carbon chain of aldoses. The Kiliani – Fischer synthesis

في الفقرات التالية سوف نبحث في بعض السبل التي بواسطتها يمكن للألدوز أن يتحول إلى ألدوز آخر مختلف. يمكن لهذه التحولات أن تستعمل ليس فقط لإصطناع كربوهيدرات جديدة، وإنما أيضاً، كما سنرى لمساعدتنا في تحديد تشكيلاتها.

أولاً، دعنا نفتش عن طريقة لتحويل الألدوز إلى ألدوز آخر يحتوي على ذرة كربون واحدة أكثر منه، أي أن نفتش عن طريقة لإطالة السلسلة الكربونية. ففي 1886 أظهر هاينريش كيليانى Heinrich Kiliani (في المدرسة التقنية العليا في ميونيخ) أنه يمكن للألدوز أن يتحول إلى حمضى ألدونيك أعلى بذرة كربون واحدة لدى إضافة HCN وحلمهة السيانوهيدرين الناتج. وفي عام 1890 أعلن فيشر أن عملية إرجاع حمض الألدونيك (بشكله اللاكتوني، الفقرة 15.20) يمكن أن تُضبط لإعطاء الألدوز الموافق. نعرض في الشكل 3.34 كامل اصطناع كيليانى - فيشر لتحويل الألدوبنتوز إلى اثنين من الألدوهكسوزات.

تولّد عملية إضافة السيانيد إلى الألدوبنتوز مركزاً كيرالياً جديداً، يؤدي إلى تشكيلين ممكنين. ونتيجة لذلك نحصل على مماكبين لامتخايلين من السيانوهيدرين يُعطيان حمضين كربوكسيليين متماكبين لامتخايلين (حموض ألدونيك) وأخيراً ألدوزات متماكية لامتخايلة.

إن الحالة هنا مشابهة تماماً لتلك الواردة في الفقرة 26.4. ونستطيع باستخدام النماذج، أن نلاحظ أن التشكيل الخاص الذي حصلنا عليه هنا يعتمد على الجانب من زمرة الكربونيل الذي تعرض للهجوم من أيون السيانيد. ونظراً لأن الألدهيد هو الآن كيرالي لذا يحتمل أن يكون الهجوم على جانبية غير متكافئة. وبذلك فإن كلا المتحجين المتماكبين اللامتخايلين قد يتشكلا بكميات غير متساوية. وبما أن حمض الألدونيك يحتوي على ست ذرات كربون ويحتوي على زمرة -OH في المواقع γ و δ فإننا نتوقع أن يشكل لاكتوناً في الشروط الحمضية (الفقرة 15.20). وعموماً، يحدث ذلك لأن γ -اللاكتون المنتج الأكثر استقراراً. إنه اللاكتون الذي يُرجع فعلياً مُشكلاً ألدوزاً في الخطوة الأخيرة من اصطناع كيلباني - فيشر.



الشكل 3.34 مثال عن اصطناع كيلباني - فيشر

يختلف الزوجان الألدوزيان اللذان حصلنا عليهما من السلسلة التفاعلية، بالتشكيل الفراغي حول C-2 فقط، لذا فهما صنوان يمكن أن يُعرف الزوجان من الألدوزات على أنهما صنوان ليس فقط من تحولها إلى ذات الأوزازون (الفقرة 7.34)، وإنما أيضاً بتشكيلهما في نفس الاصطناع لـ «كيلباني - فيشر». وكغيرها من المماكبات اللامتخايلة يختلف الصنوان في الخواص الفيزيائية ولذلك فهما قابلان للفصل. على أية حال، ونظراً لصعوبة تنقية الكربوهيدرات فإنه من الملائم عادة أن ينجز فصل المنتجات المتماكية اللامتخايلة في المرحلة الحمضية حيث تتشكل الأملاح المتبلورة بسهولة، لذا يمكن أن يُرجع لاكتون وحيد نقى إلى ألدوز وحيد نقى.

مسألة 8.34 استعمل فيشر ملغمة الصوديوم وحمض بمثابة عميل إرجاع. واليوم تُرجع اللاكتونات إلى الدوزات بإضافة NaBH_4 لمحلول اللاكتون المائي. على أي حال. إذا أضيف اللاكتون لـ NaBH_4 فإننا سنحصل على منتج آخر غير الألدوز. ماذا تتوقع أن يكون هذا المنتج الآخر؟ لماذا يكون ترتيب مزج الكواشف مهماً في نتيجة التفاعل؟

مسألة 9.34 (أ) لخص باستعمال الصيغ التصالبية لتبيان التشكيل كافة الخطوات في اصطناع كيليانى - فيشر مبتدئاً بـ ألدوتريوز R(+)- - غليسراًلدهيد $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$. ماهو عدد الألدوتتروزات المتوقعة؟ (ب) يبين تشكيلات الألدوتتروزات المتوقعة من كل هذه الألدوتتروزات باصطناع كيليانى - فيشر أو كذلك تشكيلان الألدوهكسوزات المتوقعة من هذه الألدوتتروزات.

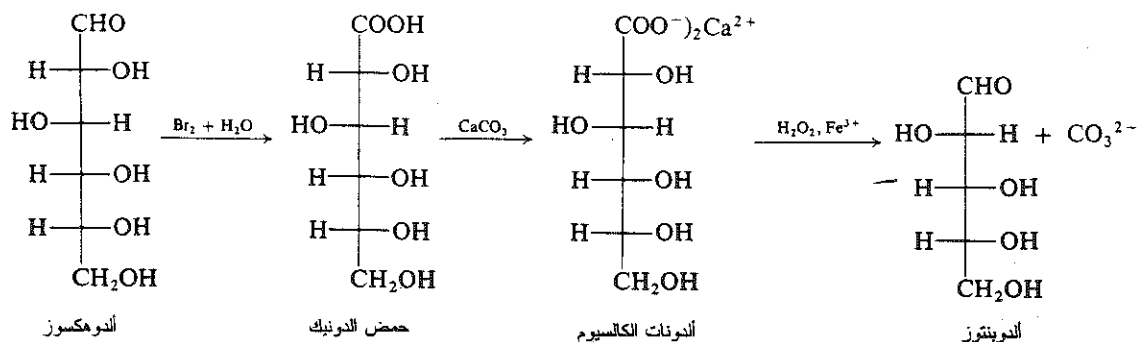
(ج) أنشئ «شجرة الطائفة» التي تبين تشكيلات هذه الألدوزات الافتراضية متحدرًا من R(+)-غليسراًلدهيد. إذا وضعت في كل حالة -CHO في الأعلى، ما هي السمة التشكيلية المشتركة في كل هذه الصيغ؟ ولماذا؟

مسألة 10.34 (أ) اكتب التشكيل للحمض ثنائي الكربوكسيليك (حمض الألداريك) الذي ستحصل عليه لدى أكسدة كل تتروز تصادفه في المسألة 9.34 بـ حمض النتريك. (ب) افترض أنك أنجزت فعلياً الأكسدة الكيميائية في الجزء (أ). بأي أسلوب بسيط تستطيع أن تعين تشكيل كل من التتروزات التي حصلت عليها؟

9.34 تقصير السلسلة الكربونية للألدوزات. تدرك روف

Shortening the carbon chain of aldoses. The Ruff degradation

يوجد عدد من الطرائق التي يمكن أن يُحول بها الألدوز إلى ألدوز آخر أقل منه بذرة كربون واحدة. ويعد تدرك روف Ruff degradation للألدوز بماء البروم المستعملة في تقصير السلسلة الكربونية أحد هذه الطرائق. إذ يُؤكسد أولاً الألدوز بماء البروم معطياً حمض ألدونيك ثم يلي ذلك أكسدة الملح الكالسيومي لهذا الحمض بفوق أكسيد الهيدروجين بحضور أملاح الحديد معطياً أيون الكربونات والألدوز الأقل بذرة كربون من الألدوز الأصلي (انظر الشكل 4.34).



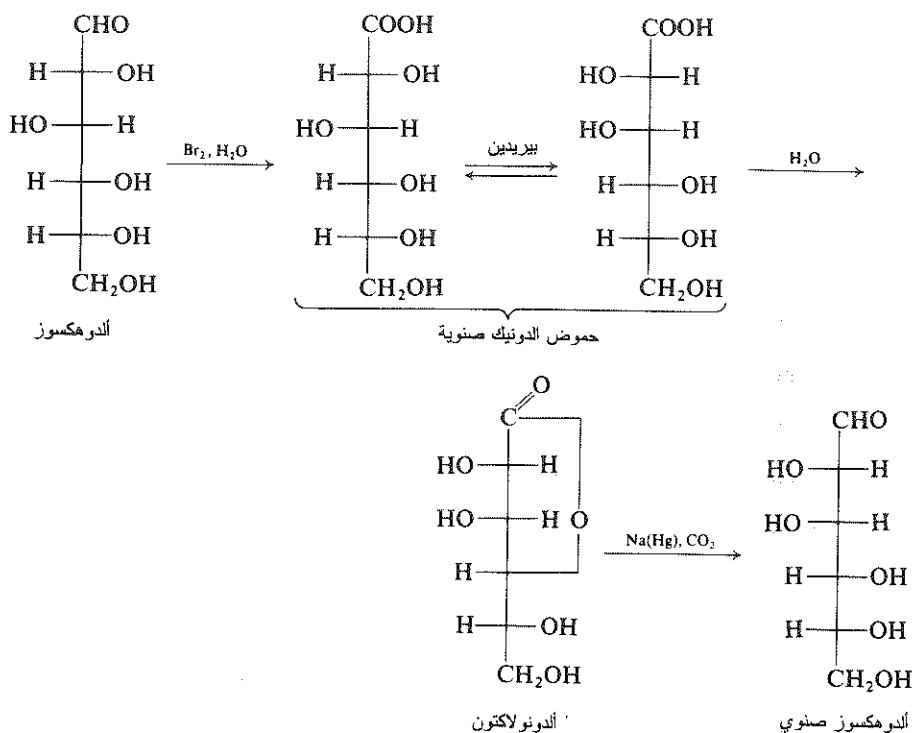
الشكل 4.34 : مثال عن تدرك روف

10.34 تحويل الألدوز إلى صنوه Conversion of an aldose into its epimer

يستتب التوازن بين حمض ألدونيك وصنوه بحضور أميني ثالثي. وبشكل خاص البيريدين (الفقرة 6.30). وبعد هذا التفاعل الأساس للطريقة المثلى لتحويل الألدوز إلى صنوه، نظراً لأن التشكيل الوحيد الذي يتأثر هو ذلك العائد لـ C-2. يؤكسد الألدوز بماء البروم معطياً حمض ألدونيك. الذي يعالج فيما بعد بالبيريدين.

يفصل حمض الألدونيك الصنوي من المزيج المتوازن المتشكل ويُرجع (بشكله اللاكتوني) إلى ألدوز صنوي. انظر،

كمثال الشكل 5.34.



الشكل 5.34 : تحويل الألدوز إلى صنوه

11.34 تشكيل (+) - غلوكوز. دليل فيشر Configuration of (+)-glucos. The Fischer proof

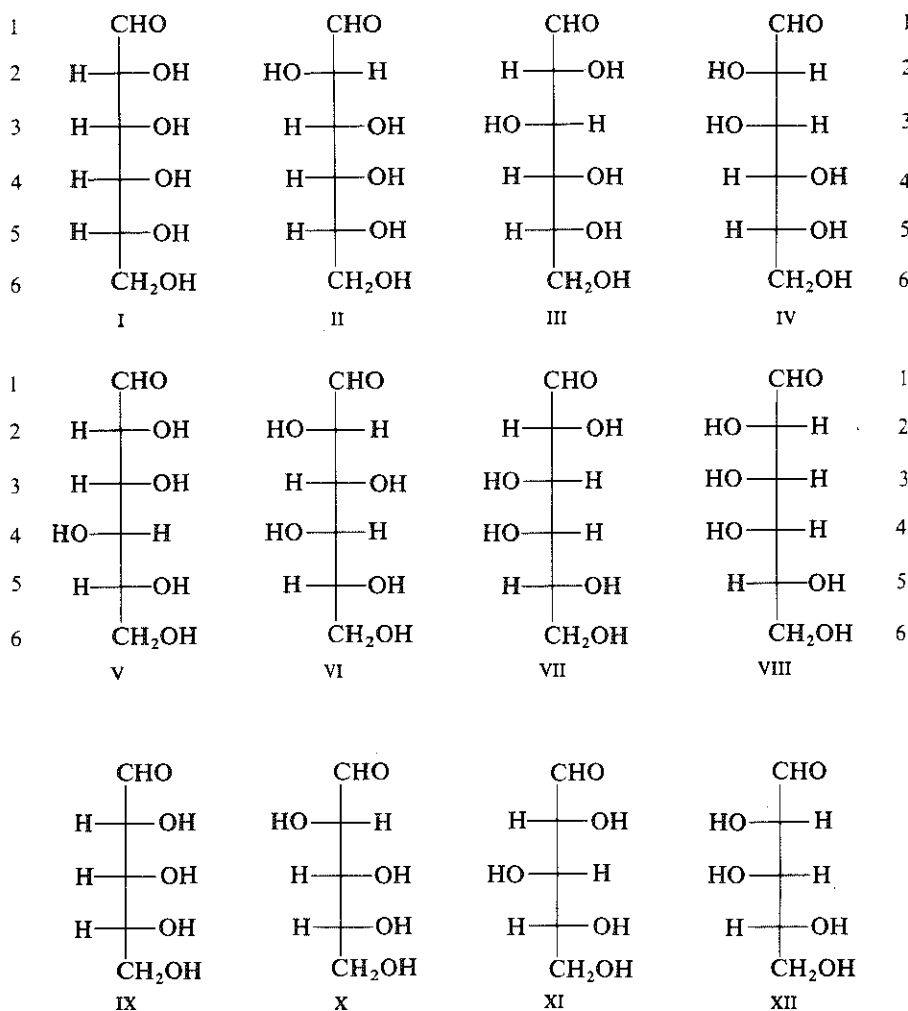
دعنا نعود للعام 1888. لقد كانت هناك عدة سكاريدات أحادية معروفة. من بينها (+)- غلوكوز، و(-) - فركتوز، و(+)-أرابينوز. وكان قد اصطنع للتو (+)- مأنوز. وكان من المعروف أن (+)- غلوكوز هو ألدوهكسوز وأن (+)-أرابينوز هو ألدوبنتوز. وكان اميل فيشر (1884) قد اكتشف إمكانية الفينيل هيدرازين في تحويل الكربوهيدرات إلى أوزازونات. كما كان قد مضت سنتان على طريقة السيانو هيدرين لـ كيليان من أجل إطالة السلسلة الكربونية.

لقد كان معروفاً أنه يمكن إرجاع الألدوزات إلى ألديتولات كما يمكن أن تؤكسد إلى حموض ألدونيك أحادية الكربوكسيليك، وإلى حموض الألداريك ثنائية الكربوكسيليك. وكان فانت - هوف ولويس (1874) قد اقترحا نظرية التماكب الفراغي والفعالية الضوئية. وقد عرفت أيضاً طرائق فصل المماكبات الفراغية، وأمكن قياس الفعالية الضوئية. وتأكدت بصورة جيدة مفاهيم المزايج الراسيمية والمركبات ميزو meso والصنوان.

عرف (+)-غلوكوز بكونه ألدوهكسوزاً؛ ولكن الألدوهكسوز باستطاعته أن يكون واحداً من التشكيلات 16 الممكنة. وكان السؤال: أي تشكيل يمكن أن يكون؟ في 1888 أعلن اميل فيشر (من جامعة فورزبورغ) عن وجود

جواب لهذا السؤال، وفي 1891 أعلن رسمياً إكمال النموذج اللافت للنظر الاستثنائي من البحث الكيميائي. الذي على أساسه تسلّم جائزة نوبل في 1902. دعنا نتبع خطوات فيشر المؤدية لتشكيل (+)- غلوكوز. وعلى الرغم من تحويلها إلى حد ما، إلا ان الدلائل التالية هي بصورة أساسية تلك التي اقترحها فيشر.

تألف التشكيلات الـ 16 الممكنة من ثمانية أشفاح من المتخايلات. وعلى الرغم من أن طرائق تحديد التشكيل المطلق لم تكن آنذاك متاحة، أدرك فيشر أنه استطاع في أحسن الأحوال، تحديد تشكيل (+)- غلوكوز في زوجين من التشكيلات المتخايلة: ولم يكن بوسعه معرفة أي تشكيل من الزوجين المتخايلين هو التشكيل الصحيح بصورة مطلقة. لتبسيط المسألة استعد فيشر ثمانية من التشكيلات الممكنة، واحتفظ على نحو اعتباطي بتلك التشكيلات (VIII-I) فقط، التي تحمل فيها C-5 زمرة -OH إلى اليمين (لاحظ أن H- و -OH تبرز باتجاه المشاهد). وقد أدرك أن أي حجة تقود إلى اختيار واحدة من هذه الصيغ تُطبق بنفس القوة على الخيال في المرآة لتلك الصيغة. (وكما ثبت في النهاية فإن اختياره الاعتباطي لـ -OH إلى اليمين من C-5 في صيغة (+)- غلوكوز كان اختياراً صائباً).

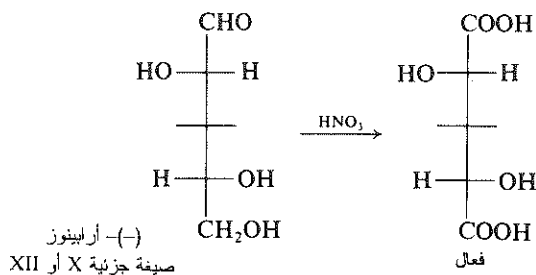


ومع أنه اعتمد جزئياً في برهانه على العلاقة بين (+)- غلوكوز والألدوبنتوز (-)- أرابينوز، فقد درس فيشر التشكيلات الفراغية للألدوزات ذات الخمس ذرات كربون. وعن التشكيلات الفراغية الثمانية الممكنة لها، احتفظ

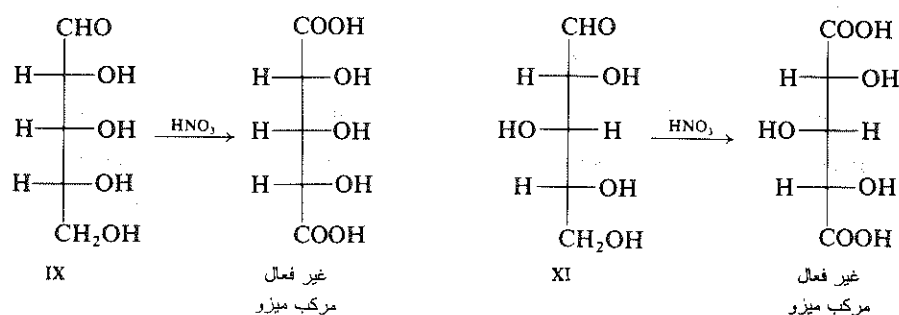
فيشر بأربعة منها فقط، IX - XII، ومرة ثانية كانت تلك الصيغ التي تحمل في المركز الكيرالي السفلي زمرة الـ OH- موجهة نحو اليمين.

إن مسار المناقشة هو كما يلي:

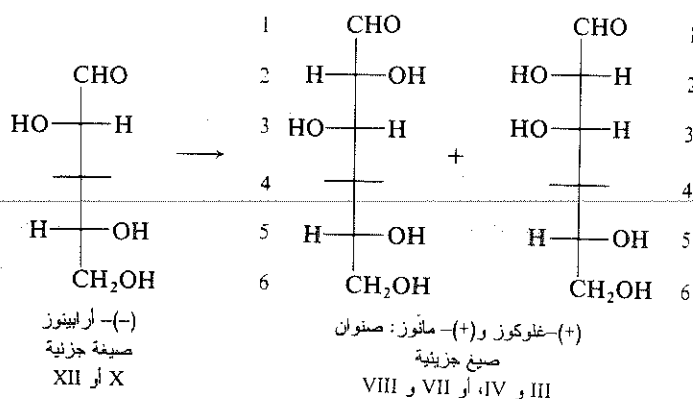
(1) يعطي (-) الأرابينوز لدى أكسدته بحمض النتريك حمضاً ثنائي الكربوكسيل فعالاً ضوئياً. وبما أن OH- قد وضعت إلى اليمين في المركز الكيرالي الأدنى بصورة اعتباطية، هذا يعني أن الـ OH- الموجودة في المركز الكيرالي الأعلى هي إلى اليسار (كما في X أو XII).



أما لو كانت متجهة إلى اليمين (كما في IX أو XI) فإن الحمض ثنائي الكربوكسيل سيكون بالضرورة حمض ميزو meso غير فعال ضوئياً.

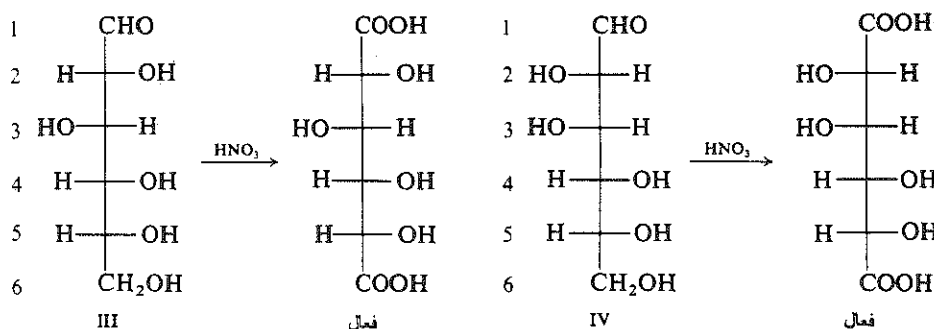


(2) يتحول (-) - أرابينوز باصطناع كيلساني - فيشر إلى (+) - غلوكوز و (+) - مأنوز. لهذا السبب يُعد (+) - غلوكوز و (+) - مأنوز صنوان، يختلفان فقط في التشكيل حول C-2، ولهما ذات التشكيل حول C-3 و C-4 و C-5 كما في (-) - أرابينوز. لهذا يجب أن يكون (+) - غلوكوز و (+) - مأنوز III و IV أو VII و VIII.



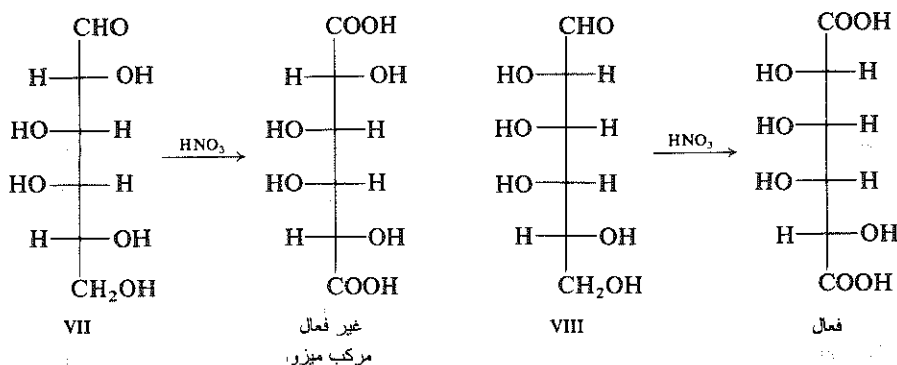
(3) يعطي (+) - غلوكوز و (+) - مانوز على حد سواء تحت تأثير الأوكسدة بواسطة حمض النتريك حموضاً

ثنائية الكربوكسيل فعالة ضوئياً. هذا يعني أن الـ OH في C-4 هي إلى اليمين كما في III و IV.

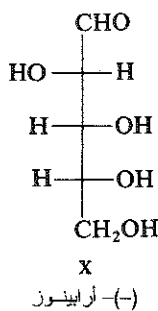


أما لو كانت OH- إلى اليسار، كما في VII و VIII، فإن واحداً من حموض الألداريك سيكون بالضرورة حمض

ميزو غير فعال.



فيجب أن يملك الـ (-) - أرابينوز أيضاً ذات OH- إلى اليمين، وبالتالي له نفس التشكيل X.



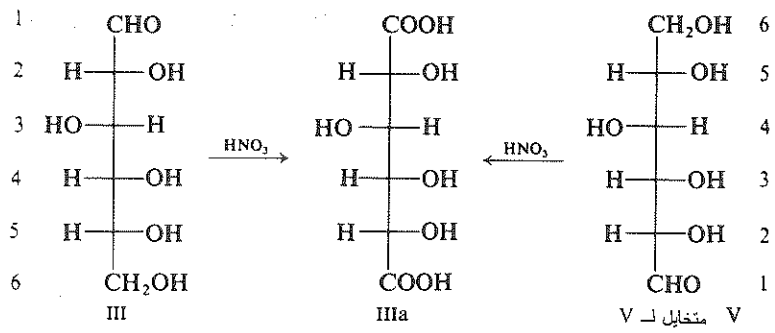
(+) - غلوكوز و (+) - مانوز لهما التشكيلان III و IV، ولكن يبقى سؤال واحد: أي مركب يملك أي تشكيل؟

نحتاج إلى خطوة أخرى - الخطوة الأكثر روعة في هذا التسلسل الرائع.

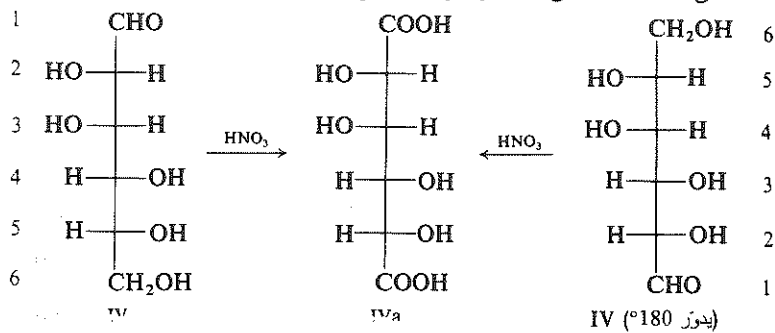
(4) تعطي أكسدة هكسوز آخر، (+) - غولوز حمض ثنائي الكربوكسيل ذاته، حمض (+) - غلوكاريك كما

في أكسدة (+) - غلوكوز. (لقد اصطنع فيشر الغولوز لهذه الغاية). فلو تفحصنا التشكيلين لحمض (+) - غلوكاريك

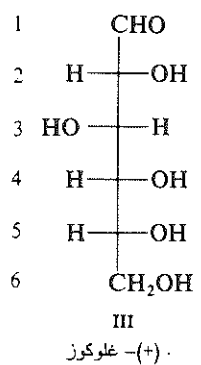
IIIa و IV لرأينا أن الصيغة IIIa فقط يمكن اشتقاقها من هكسوزين مختلفين: من III والمتخايل من V.



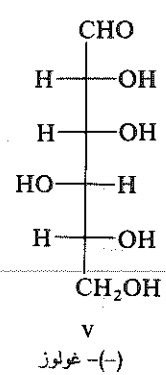
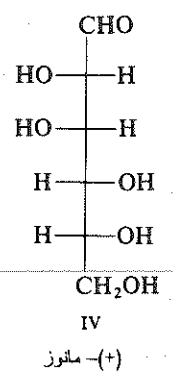
يمكن أن يُشتق الحمض IVa تماماً من هكسوز واحد: من IV.



يتبع ذلك أن حمض (+) - غلوكاريك له التشكيل IIIa، ولهذا السبب فإن (+) - غلوكوز له تشكيل III.



وبالطبع لـ (+) - مانوز التشكيل IV، ولـ (-) - غولوز (المتخايل الذي استخدمه فيشر). التشكيل V.

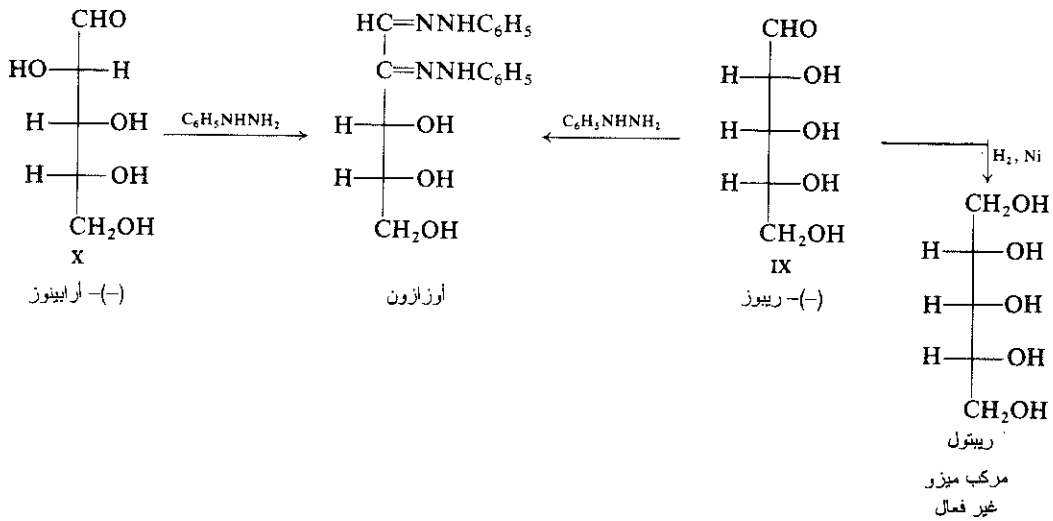


12.34 التثكيلات للألدوزات Configuration of aldoses

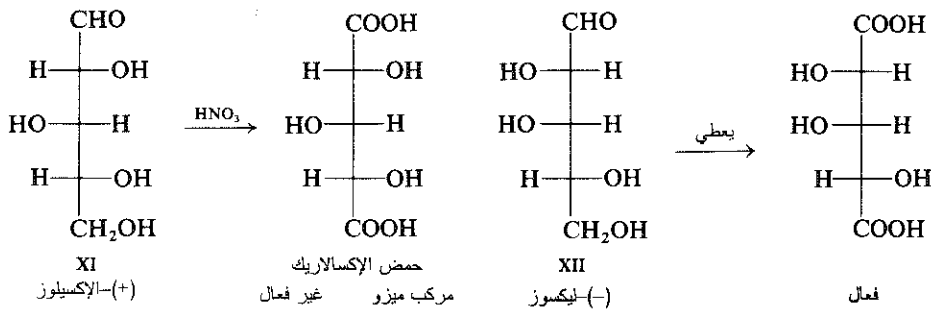
تعرف اليوم كافة الألدوزات (والكيتوزات) الممكنة المؤلفة من ست ذرات كربون أو أقل وكذلك يعرف عدد كبير من الألدوزات التي تتألف من أكثر من ست ذرات كربون: معظمها لا يتشكل طبيعياً وقد جرى اصطناعه مخبرياً. لقد حددت التثكيلات لكل هذه المركبات بتطبيق نفس المبادئ التي استعملها فيشر لثبيان التثكيل لـ (+)-غلوكوز؛ وفي الواقع أن 12 من 16 ألدوهكسوزاً كان فيشر وتلامذته قد استنبطوها.

رأينا حتى هذه المرحلة من نقاشنا كيف نُسبت في الفقرة السابقة تثكيلات المركبات III و IV و V و X إلى (+)-غلوكوز و (+)-مانوز، و (-)-غولوز، و (-)-أرابينوز على التوالي. دعنا نرى كيف تحدد تثكيلات بعض السكاريدات الأحادية الأخرى.

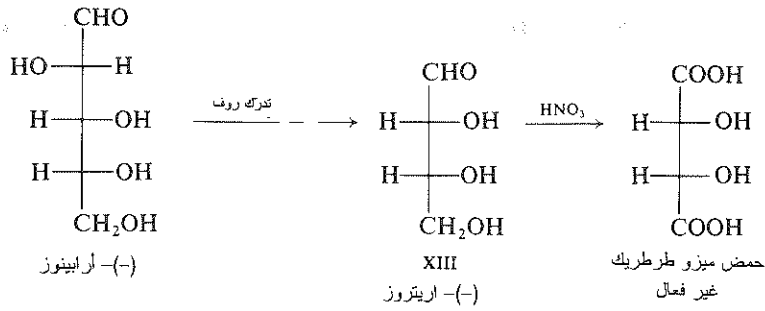
يُشكل الألدوبنتوز (-) ريبوز نفس الأوزازون كما (-) أرابينوز. ونظراً لإثبات أن لـ (-) أرابينوز التثكيل X، فيجب أن يكون لـ (-) ريبوز التثكيل IX. وقد بُرهن هذا التثكيل بإرجاع (-) ريبوز إلى مركب خماسي هيدروكسي غير فعال ضوئياً (ميزو) هو ريبيتول ribitol.



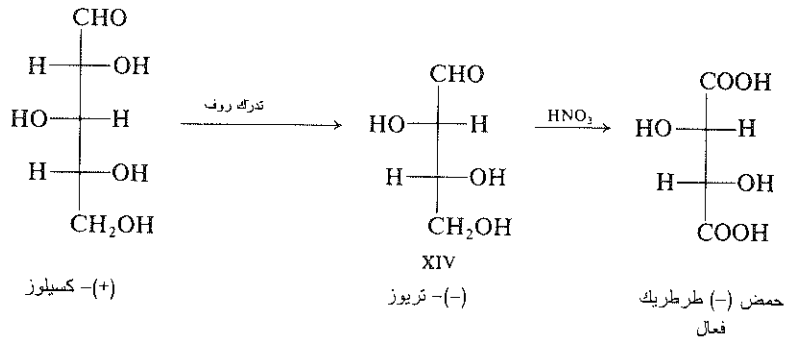
يجب أن يكون للألدوبنتوزين المتبقين (+)-كسيلوز xylose و (-) -ليكسوز lyxose- التثكيلان XI و XII. وتحول الأكسدة بحمض النتريك (+)-كسيلوز إلى ميزو حمض ألداريك غير الفعال ضوئياً. لذلك يجب أن يكون XI هو (+)-كسيلوز و XII هو (-) -ليكسوز.



يؤدي تدرك (-) - أرابينوز إلى الحصول على التتروز (-) - أريتروز، الذي يجب أن يكون له التشكيل XIII. ولدى مناقشة هذا التشكيل نرى أنه لدى أكسدة (-) أريتروز بحمض النتريك نحصل على حمض ميزو الطرطريك.



يعطي تدرك (+) - كسيلوز وفق طريقة روف ruff تترواً هو (-) تريوز الذي يجب أن يكون له التشكيل XIV. وقد بُرهن ذلك باكسدة (-) - تريوز والحصول على حمض (-) - الطرطريك الفعّال ضوئياً.



مسألة 11.34 عين اسماً لـ I و II و VI و VII و VIII (الفقرة 11.34) بناءً على البرهان التالي والتشكيلات التي حددتها للتو:

(أ) تعطي الألدوهكسوزات (+) - غالاكتور و (+) - تالوز talose - (+) نفس الأوزازون. في حين يؤدي تدرك (+) - غالاكتور إلى الحصول على (-) - ليكسوز. وتعطي أكسدة (+) - غالاكتور بحمض النتريك حمض ميزو غير فعّال. هو حمض غالاكتاريك (يدعى أيضاً حمض الموسيك mucic acid).

(ب) يُحوّل (-) ريبوز باصطناع كيليانى - فيشر إلى إثنين من الألدوهكسوزات هما (+) - أألوز allose - (+) و (+) - ألتروز altrose - (+). وأكسدة (+) - ألتروز تعطي حمض (+) - ألترايك الفعّال ضوئياً. في حين يعطي إرجاع (+) - الأألوز كحولاً سداسي الهيدروكسيل غير فعّال ضوئياً هو أليتول Allitol.

(ج) يعطي الألدوهكسوز (-) - أيدوز idose - (-) نفس الأوزازون الذي يعطيه (-) - غولوز.

مسألة 12.34 عدّ إلى شجرة الطائفة التي أنشأتها في المسألة 9.34 وخصص أسماء لجميع البنّي فيها.

مسألة 13.34 ما هو تشكيل 2 - كيتوهكسوز (-) - فركتوز؟ (انظر المسألة 7.34)

مسألة 14.34 اعط تشكيلات (-) - غلوكوز، و (-) - مانوز، و (+) - فركتوز.

مسألة 15.34 توجد ثلاثة من D - 2 - كيتوهكسوزات بالإضافة لـ D - فركتوز هي: D - بسيكوز D-psicose،

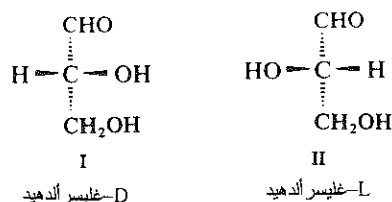
D و - سوربوز D-sorbose، و D - تاغاتوز D-tagatose. (أ) ارسم التشكيلات الممكنة لهذه الكيتوزات الثلاثة.
(ب) إذا علمت التشكيلات لكافة الألدوهكسوزات، بين كيف تستطيع أن تنسب تشكيلات محددة للكيتوزات.

13.34 الطوائف الضوئية D و L Optical families. D and L

قبل أن نسبر بعمق بنية (+) الغلوكوز وأقرانه، لا بُد لنا من دراسة موضوع من الكيمياء الفراغية لم ندرسه من قبل: هو استعمال السابقتين D و L.

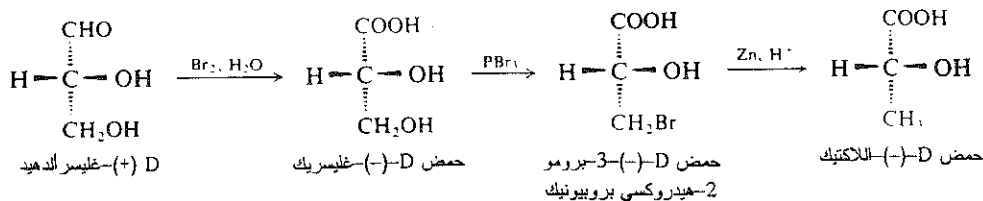
فكما رأينا سابقاً إن معظم تطبيقات الكيمياء الفراغية مبنية على أساس التشكيلات النسبية لمركبات مختلفة، وليس على أساس تشكيلاتها المطلقة. إننا نهتم في المقام الأول فيما إذا كانت تشكيلات المتفاعل ومنتجه هي ذاته أم أنها مختلفة، وليس فيما هو عليه تشكيل أي منهما فعلياً. وقبل أن تُحدد أي تشكيلات مطلقة، لا تكون المسألة هي فقط تحديد التشكيلات النسبية لمختلف المركبات الفعالة ضوئياً وإنما أيضاً إظهار هذه العلاقات حين حدوثها. كان هذا الأمر مسألة ملححة خصوصاً في الكربوهيدرات.

لقد اختير المركب غليسرألدهيد $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ ، بمثابة مرجع قياسي لكونه أبسط الكربوهيدرات -الدوتريوز- القابلة للتماكب الضوئي. ونظراً لزمرة الوظيفية ذات التفاعلية العالية يمكن أن يحول إلى أصناف مختلفة من المركبات العضوية. ولهذا فإن تشكيله يمكن أن يكون مرتبطاً بالكربوهيدرات. نسب (+) غليسرألدهيد على نحو اعتباطي للتشكيل I. وأشير إليه بـ D- غليسرألدهيد؛ في حين نسب (-) - غليسرألدهيد للتشكيل II وأشير إليه بـ L- غليسرألدهيد.



وقد نسبت التشكيلات إلى تشكيلي الغليسرألدهيد لسهولة التعامل معهما؛ إن احتمال أن يكون هذا التحديد الخاص صحيحاً هو 50 بالمائة وقد تبين أن التشكيل المختار هو في الواقع التشكيل الصحيح المطلق.

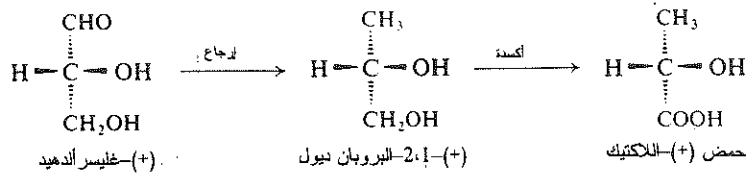
تستطيع مركبات أخرى أن ترتبط تشكيمياً بأحد تشكيلي الغليسرألدهيد بتفاعلات لا تتضمن تغيراً في روابط المركز الكيرالي (الفقرة 24.4). واستناداً إلى التشكيل المفترض للغليسرألدهيد، فإن هذه المركبات ذات الصلة يمكن أن تكون عدد التشكيلات المطلوبة أيضاً، وكما تبين بعد ذلك فإن هذه التشكيلات كانت التشكيلات الصحيحة بصورة مطلقة؛ على أي حال، فقد استخدمت هذه العلاقات عدة سنوات كأسلوب ملائم للدلالة على العلاقات البنيوية. انظر، كمثال، الشكل 6.34.



الشكل 6.34 : ربط التشكيلات بالغليسرألدهيد

لإظهار العلاقة المثبتة، تعطى المركبات ذات الصلة بـ D- غليسرألدهيد الدلالة D، وذات الصلة بـ L- غليسرألدهيد الدلالة L. يشير الرمزان D و L (تلفظ «دي» و«إل») إلى التشكيل وليس إشارة تدوير مستوي الضوء المستقطب وفي هذا الشأن لدينا كمثال حمض D- (-) -غليسيريك وحمض L- (+) -لاكتيك. (تصادف أحياناً، البادئتان d و l، اللتان تلفظا «ديكسترو dextro» و«ليفو levo»، على التوالي، لكن معناهما ليسا واضحين دائماً. في الوقت الحاضر، يدل هذان الرمزان إلى اتجاه التدوير أو قد استعمالاً في بعض المؤلفات القديمة للدلالة على الطائفة الضوئية. وبسبب هذا التشويش فقد استعمال الرمزان D و L).

لسوء الحظ، لا يخلوا استعمال الدلالات D و L من غموض. ففي علاقة غليسرألدهيد مع حمض اللاكتيك، كمثال أمكننا إنجاز سلسلة من الخطوات التي تتحول فيها زمرة CH_2OH إلى الزمرة COOH وليست إلى زمرة CHO :-

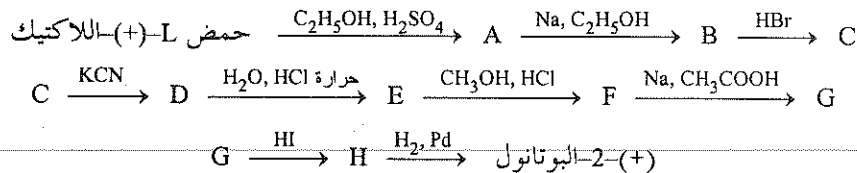


بهذه السلسلة من التفاعلات يعطي (+) غليسرألدهيد حمض (+)-اللاكتيك؛ وبوساطة التسلسل السابق يعطي (+)-غليسرألدهيد حمض (-)-اللاكتيك.

يبدو أن ذلك يعتمد على التسلسل الخاص المستعمل، إذ باستطاعتنا تبيان أي من حموض اللاكتيك هو حمض D-اللاكتيك؛ فالتسلسل الأول هو الأكثر حدوثاً وهو التسلسل المقبول عرفاً. نلاحظ أنه مهما يكن الغموض المرتبط باستعمال D و L، فليس هناك إلتباس في العلاقة التشكيلية؛ فقد توصلنا إلى التشيكالات الموافقة لحموض (+) و (-)-اللاكتيك مهما كان المسار المستعمل. يخولنا الدليلان R و S في توصيف التشكيل المطلق لمركب بدون التباس، لأن استعمالهما لا يعتمد على الارتباط بأي مركب آخر. لكن بنفس الطريقة لا يكشف الحرفان R و S حالاً العلاقات التشكيلية بين مركبين؛ إذ علينا استنباط ومقارنة التشيكالات في كل حالة. من جهة أخرى، لا يخبرنا الدليلان D و L بشيء يخص تشكل المركب ما لم نعلم المسار الذي بوساطته تأسست العلاقة التشكيلية. ومع ذلك ففي حالة الكربوهيدرات (والحموض الأمينية، الفصل 36)، هناك اصطلاحات محددة تخصها، بحيث نجعل هذين الدليلين مفيدين إلى أبعد حد.

مسألة 16.34 أي من التوصيفين R أو S، تعطى لما يلي: (أ) D- (+)- غليسرألدهيد؛ (ب) حمض D- (-) -غليسيريك؛ (ج) حمض D- (-) - برومو - 2 - هيدروكسي البروبيونيك؛ (د) حمض D- (-) -اللاكتيك.

مسألة 17.34 أنجز تحول حمض L- (+) - اللاكتيك إلى (+) - 2 - بوتانول وفق التسلسل التالي من التفاعلات:



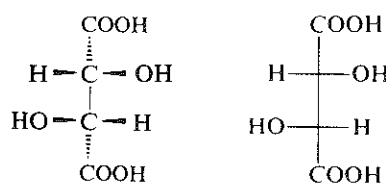
ما هو التشكيل المطلق لـ (+) - 2 - بوتانول؟

14.34 حمض الطرطريك Tartaric acid

لعب حمض الطرطريك HOOCCHOHCHOHCOOH دوراً أساسياً في تطوير الكيمياء الفراغية، وبشكل خاص الكيمياء الفراغية للكربوهيدرات.

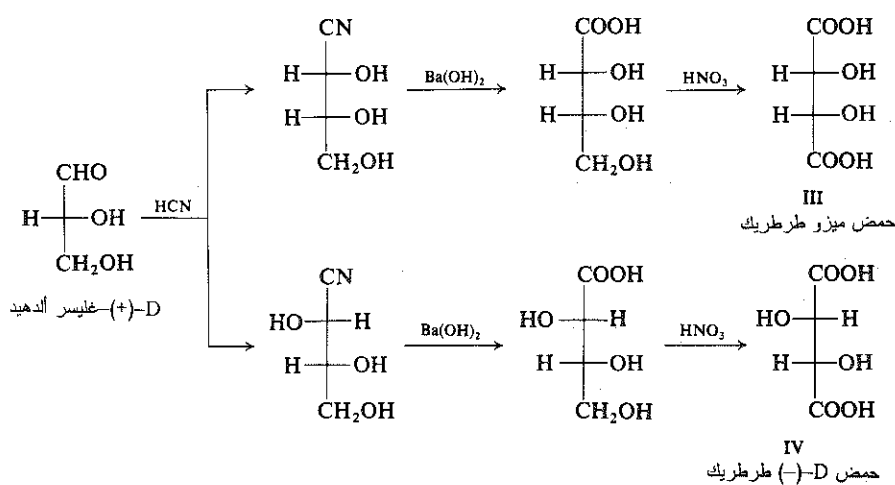
ففي 1848 استعمل لويس باستور عدسة يدوية وزوجين من الملاقط، وفرّق جاهداً كمية من الملح الأمونيومي الصوديومي لحمض الطرطريك الراسيمي إلى كومتين من بلورات متخالفة ومن ثم أنجز أول فصل للتحوير الراسيمي الذي قاد إلى اكتشاف ظاهرة التخاليل enantiomerism.

وبعد مضي 100 عام تماماً. أي في 1951، عيّن بيجفويت Bijvoet الترتيب الحقيقي في الفراغ لذرات الملح الصوديومي الروبيديومي لحمض (+) - الطرطريك مستخدماً انعراج أشعة X- مع كثير من المشقة وبذلك فقد أجرى أول تحديد للتشكيل المطلق لمادة فعّالة ضوئياً.



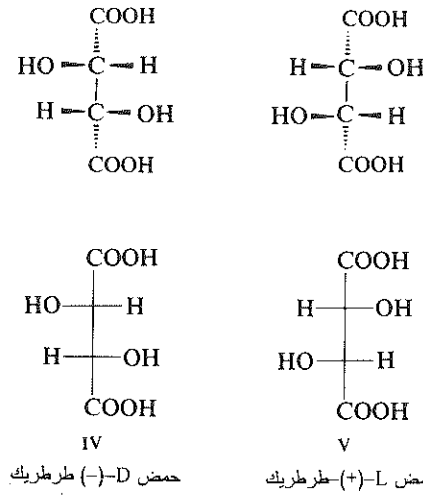
حمض (+) - الطرطريك

وكما سنرى في الفقرة التالية، فإن حمض الطرطريك هو الصلة الكيميائية الفراغية بين الكربوهيدرات ومرجعنا القياسي غليسراًلدهيد. وفي عام 1917 استنبطت العلاقة التشكيلية بين الغليسراًلدهيد وحمض الطرطريك. فعندما أنجزت كتابة التسلسل التفاعلي المبين في الشكل 7.34. بدءاً من D- غليسراًلدهيد، حصلنا على منتجين أحدهما غير فعّال ضوئياً والآخر يحرف مستوي الضوء المستقطب نحو اليسار. بالطبع، كان المنتج غير الفعّال هو حمض ميزو الطرطريك III. في حين كان حمض (-) - الطرطريك هو الفعّال الذي حصلنا عليه محدداً بالتشكيل IV: ولطالما أنه مرتبط بـ D- غليسراًلدهيد فقد صنف على أنه حمض D- (-) طرطريك.



الشكل 7.34 : العلاقة التشكيلية بين الغليسراًلدهيد وحمض الطرطريك

وبناءً على التشكيل المُفترض لـ D-(+) غليسرألدهيد، سيكون لحمض L-(+) - طرطريك. المخايل لحمض D-(-) - طرطريك التشكيل V، خيال IV في المرأة. وعندما حدد بيجيوفيت Bijuot التشكيل المطلق لحمض (+) - طرطريك. وجد أن له في الواقع، التشكيل الذي إفترض سابقاً.



فالتشكيلات المفترضة للغليسرألدهيد، وبالتالي التشكيلات المفترضة لكافة المركبات ذات الصلة كانت بحق تشكيلات صحيحة.

يُعد توصيف حموض الطرطريك موضوعاً غامضاً. فقد عالنا في هذا الكتاب. حموض الطرطريك على أنها حموض تتشكل منها الكربوهيدرات: نظراً لأن زمرة CHO- من الغليسرألدهيد هي المكان الذي من خلاله جرت إطالة السلسلة عن طريق تفاعل السيانيدرين. ومن جهة أخرى يرى بعض الكيميائيين حموض الطرطريك على أنها الحموض التي تتشكل منها الحموض الأمينية (الفقرة 5.36)، ويشيرون لحمض (-) الطرطريك بـ L، ولحمض (+) طرطريك بـ D، لأن COOH- مشتقة من زمرة CHO- للغليسرألدهيد. وبإهمال العرف المُتبع، يبقى لهذا الواقع: حمض (-) - و(+) - طرطريك - و(+) - و(-) - غليسرألدهيد التشكيلات المُطلقة المُبينة أعلاه في الفقرة السابقة.

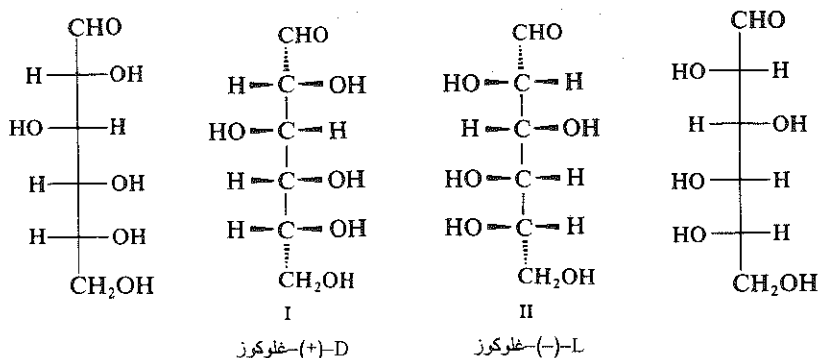
مسألة 18.34 أعط مواصفات كل مما يلي بواسطة المنظومة الـ R/S لـ: (أ) حمض (-) طرطريك i (ب) حمض (+) طرطريك i (ج) حمض ميزو طرطريك.

مسألة 19.34 (أ) من التسلسل المبين على الشكل 7.34، تكون نسبة المُنتجين III: IV بنحو 1: 3. لماذا يتوقع الحصول على المُنتجين III و IV بكميتين غير متساويتين؟ (ب) اكتب المخطط العام لنفس التسلسل منطلقاً من L - (-) - غليسرألدهيد. مَيِّز كل منتج بإسمه، مظهراً تدويره ودلالته L/D. بأي نسبة ستحصل المنتجات.

(ج) اكتب المخطط العام لنفس التسلسل منطلقاً من (±) غليسرألدهيد الراسيمي. كيف تُفسر الحقيقة التي حصل على أساسها على مادة غير فعّالة فقط. على الرغم من وجود كميات غير متساوية من المنتجات المتماكية اللامتخايلة المتشكلة من كل من الغليسرألدهيد المتخايل؟

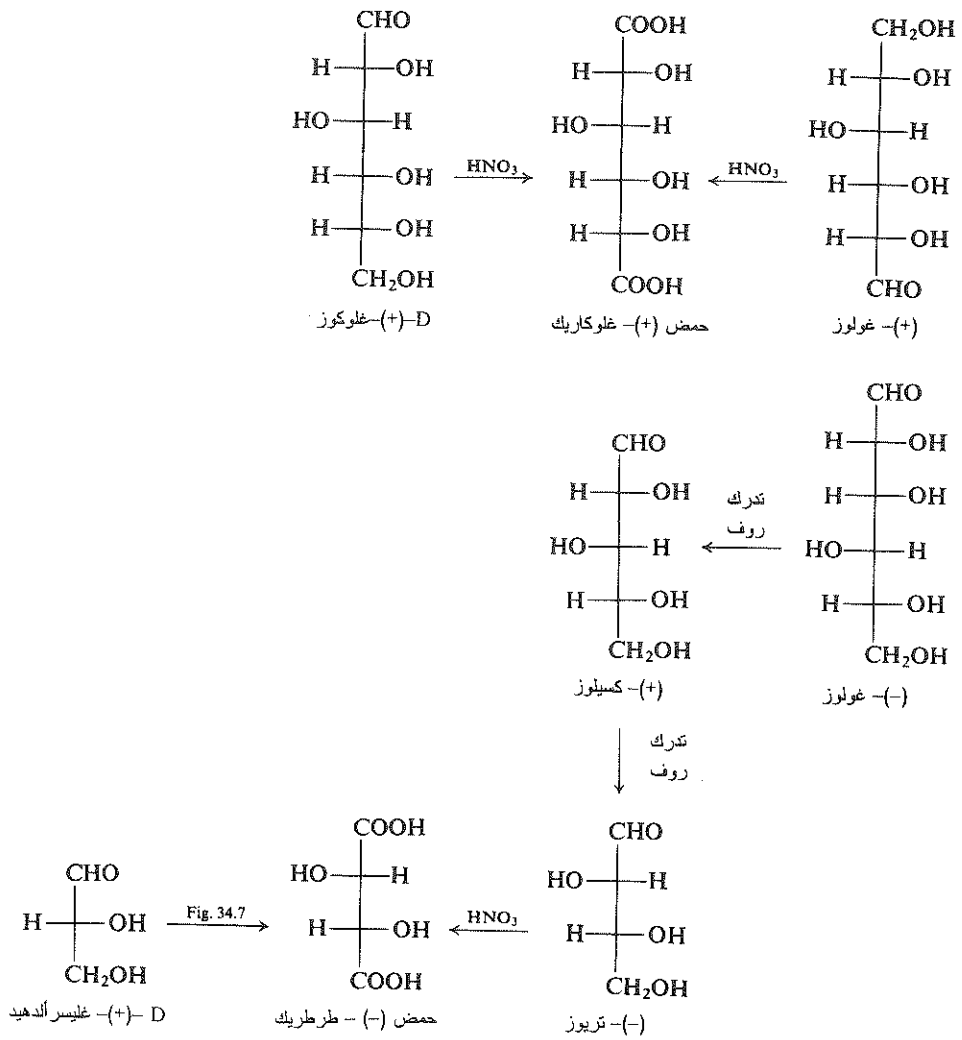
15.34 طوائف الألدوزات. التشكيل المطلق Families of aldoses. Absolute configuration

يقود الدليل الذي أعطى فيشر على أساسه تشكيل (+) الغلوكوز إلى إحدى البنى المتخالفة I و II. اختار فيشر بشكل اعتباطي البنية I، التي يحمل فيها المركز الكيرالي الأدنى زمرة OH- متجهة نحو اليمين.



نُعرف البنية I على أنها المتخاليل الذي اشتق بصورة افتراضية؛ من D-(+)- غليسرألدهيد بوساطة سلسلة من اصطناعات كيليانى - فيشر ويحتفظ بموقعه كأدنى مركز كيرالي في الألدوزات المشتقة منه. (انظر المسألة 9.34) لقد أُثبت ارتباط (+) - غلوكوز مع D-(+) - غليسرألدهيد بعدد من التسلسلات التفاعلية، التي نبين واحدة منها في الشكل 8.34. إذاً، على هذا الأساس. تصبح البنية I هي D-(+) - غلوكوز، وتغدو البنية II هي L-(-) - غلوكوز.

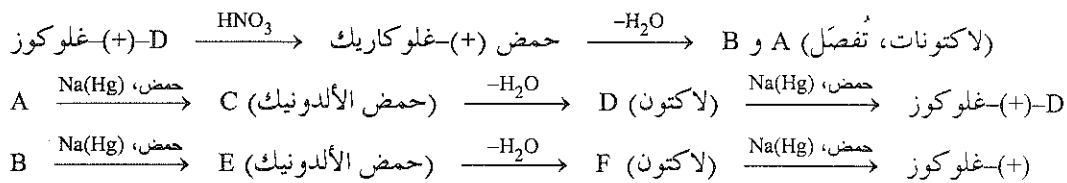
في عام 1906 افترض الكيميائي الأمريكي م.أز روزانوف (كان، آنذاك مدرساً في جامعة نيويورك) أن الغليسرألدهيد هو المركب المرجعي الذي يجب أن تنسب إليه تشكيلات الكربوهيدرات. وبعد مضي أحد عشر عاماً أظهرت التجربة أن (+) غليسرألدهيد ذا العلاقة بـ (+) - غلوكوز هو يميني التدوير dextrorotory. بناءً على ذلك، أُعطي (+) - غليسرألدهيد الدلالة D وقد اختير التشكيل ليتطابق مع ذلك الذي اختاره فيشر اعتباطياً لـ (+) - غلوكوز. وقد صار عُرف وزانوف هذا مقبولاً في جميع الأحوال على الرغم من رفض فيشر له. ويإهمال الاتجاه الذي تدور به السكاريدات الأحادية الضوء المستقطب، فإن كافة السكاريدات الأحادية يدل عليها بـ D أو L على أساس التشكيل حول أخفض مركز كيرالي وتكون زمرة الكربونيل واقعة في قمة الجزيء: إذ تستعمل D إذا كانت OH- إلى اليمين، وL إذا كانت OH- إلى اليسار. (كما هو الحال دائماً، يُفهم أن كل من H- و OH- تبرز من سطح الورقة متجهة نحونا) فمثلاً ينتمي كل من (+) - مأنوز و (-) - أرابينوز إلى الطائفة D على أساس علاقتهما بـ D-(+) - غلوكوز، وعن طريقه بـ D-(+) - غليسرألدهيد.



الشكل 8.34 : علاقة (+)-D-غلو كوز ب (+)-D-غليسرالدهيد

كانت هذه التشكيلات حتى العام 1951، قد قُبلت أساس تحريبي صرف، وعدت أسلوباً ملائماً لإظهار العلاقات التشكيلية فيما بين مختلف الكربوهيدرات بينها وبين مركبات عضوية أخرى. ولكن ويقدر ما يعرف أي فرد، فإن تشكيلات هذه المركبات ممكن أن تكون فعلياً خيالات في المرأة لتلك التشكيلات المختارة: فأدنى مركز كيرالي في السلسلة D للسكرات الأحادية يمكن أن يحمل -OH إلى اليسار. ومع ذلك كما رأينا عندما حدد بيجفويت Bijvoet التشكيل المطلق لحمض (+)-الطرطريك بتحليل طيف أشعة X- في 1951. وجد أن له فعلياً التشكيل الذي كان حتى ذلك الوقت بعد افتراضياً. فالاختيار الاعتباطي السذي اعتمده إميل فيشر في 1891 كان اختياراً صحيحاً؛ وهكذا فإن التشكيل الذي اختاره لـ (+)-غلو كوز - ومنه لأي كربوهيدرات - هو التشكيل المطلق الصحيح.

مسألة 20.34 اصطنع فيشر (+)-غلو كوز، الذي شكل جزءاً مهماً في البرهان على تشكيل D- (+)-غلو كوز، عن طريق التسلسل التفاعلي التالي:

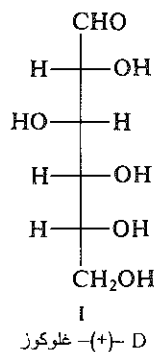


اكتب بُنى كل المركبات من M إلى R. ما هو تشكيل (+)-غلووز؟ هل هو أحد أفراد الطائفة D أو الطائفة L؟ لماذا؟

16.34 البنية الحلقية لـ D-(+)-غلووز. تشكل الغلوكوزيدات

Cyclic structure of D-(+)-glucose. Formation of glucosides

لقد رأينا برهاناً واضحاً يشير إلى أن D-(+)-غلووز هو ألدهيد خماسي الهيدروكسيل. ورأينا كيف بُرهن على تشكيله. لهذا السبب، يبدو أنه قد أثبتت بلا ريب أن لـ D-(+)-غلووز البنية I.



لكن، خلال الوقت الذي استمر فيه الكثير من العمل الذي وصفناه، تراكت حقائق جديدة بالاهتمام غير منسجمة مع هذه البنية لـ D-(+)-غلووز. وقد أصبح واضحاً خلال العام 1895 أنه من الضروري تحويل صورة D-(+)-غلووز التي تظهره كخماسي هيدروكسي الألدهيد.

ومن بين الحقائق التي ما زالت بحاجة إلى تفسير ما يلي:

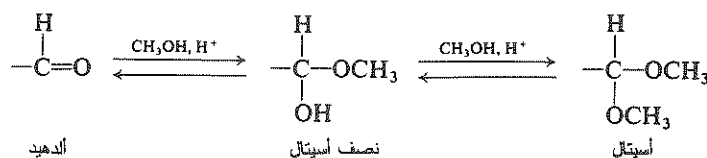
(أ) لا يقوم D-(+)-غلووز ببعض التفاعلات النموذجية للألدهيدات. إذ بالرغم من أنه يتأكسد بسهولة فهو يعطي نتيجة سلبية في اختبار شيف ولا يُشكل منتجاً لدى إضافة البيسلفيت.

(ب) يوجد D-(+)-غلووز في شكلين مماكبين يخضعان للتدوير المتبادل *mutarotation*. فعندما تذاب بلورات من D-(+)-غلووز المألوف الذي نقطة غليانه 146°س في الماء، فإن التدوير النوعي للمحلول سوف يتضاءل تدريجياً من الدرجة البدئية +112° إلى +52.7°.

ومن جهة أخرى، عندما تذاب بلورات من D-(+)-غلووز ذي نقطة الغليان 150°س (حصل عليها بعملية بلورة في درجات حرارة فوق 98°س) في الماء، فإن التدوير النوعي للمحلول سوف يتزايد تدريجياً من الدرجة البدئية +19° إلى +52.7°. يدعى الشكل ذو التدوير الموجب الأعلى باسم α-D-(+)-غلووز وذو التدوير الأدنى β-D-(+)-غلووز. ويدعى التغيير في التدوير لكل من هذين الشكلين للوصول إلى القيمة التوازنية باسم التدوير المتبادل *mutarotation*.

(ج) يشكل D-(+)-غلووز مماكبين من D-غلوكوزيد المتبيل نحن نذكر أن الألدهيدات تتفاعل مع الكحولات بحضور HCl اللامائي مشكلة الأستينات (الفقرة 12.18). فلو كان الكحول هو الميثانول لاحتوى الأستينال

على زمري متيل:



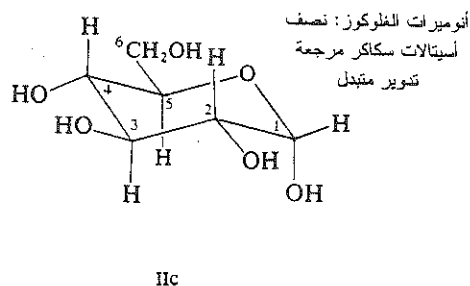
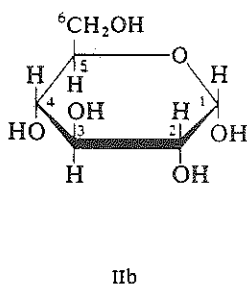
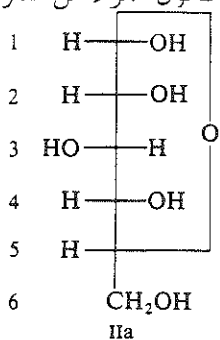
وعندما يعالج D-(+)- غلوكوز مع الميثانول و HCl، فالمنتج، D- غلوكوزيد المتيل، يحتوي على زمرة واحد؛ فقط من CH₃-؛ ومع ذلك فهو يتمتع بخواص مشابهة لخواص الأسيتال الكامل. وهو لا يرجع تلقائياً إلى الألدهيد والكحول لدى تماسه مع الماء، لأن ذلك يتطلب حلمهة بواسطة المحاليل المائية للحموض.

علاوة على ذلك، فقد عُرف مشتقان من أحادي المتيل لـ D-(+)- غلوكوز وليس مشتقاً واحداً، أحدهما ذو نقطة غليان 165°س وتدوير نوعي + 158°، والآخر ذو نقطة غليان 107°س وتدوير نوعي -33°. يدعى المماكب ذو التدوير الموجب الأعلى باسم D-α- غلوكوزيد. ويدعى المماكب الآخر باسم β- D- غلوكوزيد المتيل. لا تخضع هذه الغلوكوزيدات للتدوير المتبدل ولا تُرجع كاشف تولانز أو فهلنغ.

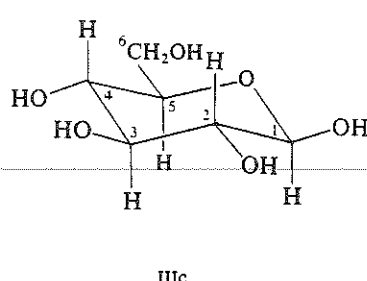
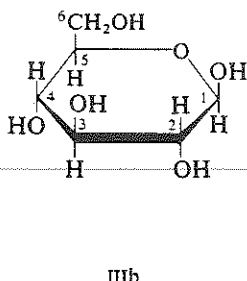
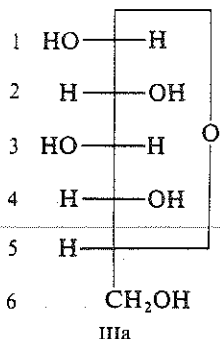
ولأجل ملاءمة مثل هذه الحقائق، لا بُد من تغير المفاهيم فيما يخص بنية D-(+)- غلوكوز. ففي عام 1895. ونتيجة لأعمال قام بها عدد من الكيميائيين بما فيهم تولانز وفيشر وتانرت أظهرت للعيان صورة لـ D-(+)- غلوكوز كبنية حلقية. وفي 1926 صُحح حجم الحلقة، وفي الأعوام اللاحقة جرى توضيح التشكيل المفضل.

يملك D-(+)- غلوكوز بنية حلقية، تُمثل بصورة غير مُتقنة بالبنية IIa و IIIa. وتمثل على نحو أكثر دقة بالبنية IIb و IIIb، والأفضل من كل ذلك تمثيلها بالبنية IIc و IIIc (الشكل 9.34).

إن D-(+)- غلوكوز هو نصف الأسيتال الذي يقابل التفاعل بين زمرة الألدهيد وزمرة الهيدروكسيل الواقعة على C-5 من السلسلة المفتوحة للبنية I. فله بنية حلقية واضحة لأن كل من الألدهيد والكحول أجزاء من الجزيء ذاته.



(D-α-غلوكوز (ن.ا. 146°س، [α]_D+112°)

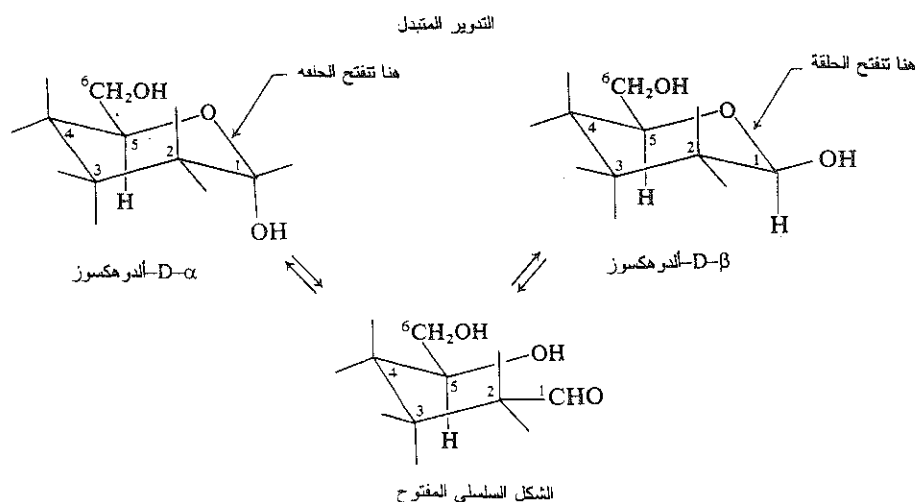


(D-β-غلوكوز (ن.ا. 150°س، [α]_D+19°)

الشكل 9.34 : البنى الحلقية لـ D-(+)- غلوكوز

يوجد شكلان متماكبان من D-(+)- غلوكوز لأن لهذه البنية الحلقية مركزاً كيرالياً جديداً إضافة للمراكز الكيرالية الموجودة في نموذج فيشر ذي السلسلة المفتوحة البنية (I). ويُعد α -D-(+)- غلوكوز و β -D-(+)- غلوكوز تماكبان لامتخايلان، يختلفان في التشكيل الفراغي حول C-1. يدعى مثل هذا الزوجان من التماكبات اللامتخايلة بـ أنوميرات anomers .

يتحملة α و β -D-(+)- غلوكوز، كغيرهما من أنصاف الأستيتالات بسهولة في الماء. ففي المحلول المائي يُحول أي من الأنوميرين - عبر الشكل السلسلي المفتوح - إلى مزيج متوازن يحتوي على كلا التماكبين الحلقيين. ينتج هذا التدوير المتبدل عن انفتاح وانغلاق الحلقة نصف الأستيتالية الجاهزة (الشكل 10.34).



الشكل 10.34 التدوير المتبدل

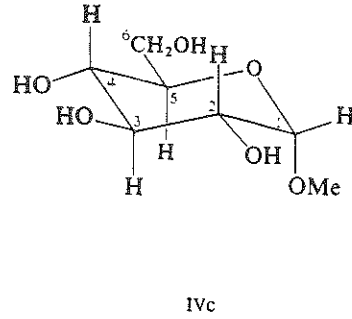
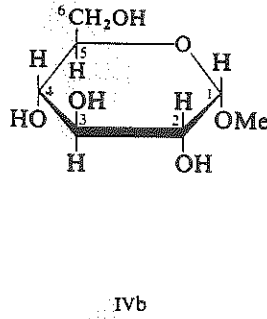
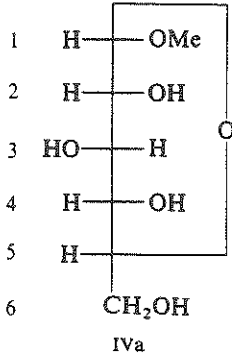
يمكن افتراض أن التفاعلات النموذجية للألدهيدات الحارية على D-(+)- غلوكوز - تشكل الأوزازون وربما إرجاع كواشف تولانز وفهلنغ - أنها ناشئة عن وجود كمية ضئيلة من مركب مفتوح السلسلة، الذي يعوض بنفس السرعة التي يستهلك بها. وعلى أي حال فإن تركيز هذه البنية ذات السلسلة المفتوحة. منخفض جداً (أقل من 0.5%) في تفاعلات الألدهيد السهلة العكوسة مثل إضافة البسفيت واختبار شيف.

تعد الأشكال المتماكبة لـ D- غلوكوزيد المتيل أنوميرات لها البنى الحلقية IV و V (الشكل 11.34).

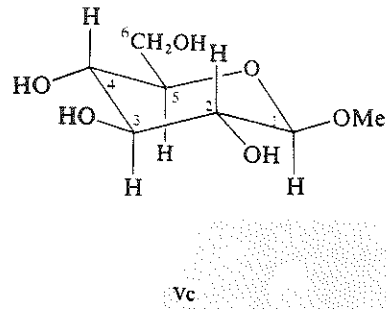
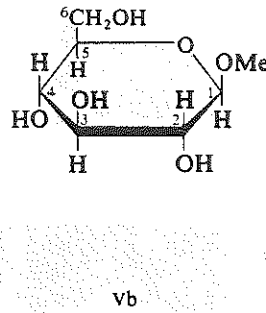
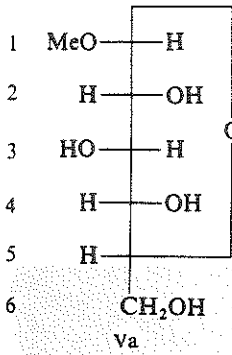
وعلى الرغم من أن الغلوكوزيدات تتشكل من مول واحد فقط من الميتانول حيث يكون المول الآخر من الكحول هو D-(+)- غلوكوز ذاته من خلال زمرة الهيدروكسيل الواقعة على C-5، تتميز الغلوكوزيدات بأنها لا تعاني من عملية التدوير المتبدل طالما أنها أستيتالات، وهي ثابتة بوضوح في المحاليل المائية. تتحلل الغلوكوزيدات لدى تسخينها مع محاليل الحموض معطية أنصاف الأستيتالات من جديد (II و III).

في حين نجد أن الغليكوزيدات كغيرها من الأستيتالات بوجه عام ثابتة تجاه القلويات. وتعد الغلوكوزيدات أيضاً سكاكر غير مُرجعة نظراً لأنها لا تتحلل مباشرة إلى ألدهيد مفتوح السلسلة بواسطة القلوي الموجود في كاشف تولانز أو فهلنغ.

أوميرات الغلوكوزيد:
أسيتالات، سكاريدات غير
مرجمة ولا تعاني تدويراً متبدلاً



α -D-غلوكوزيد المتبل (ن. 165° س، $[\alpha]_D^{158} +$)



β -D-غلوكوزيد المتبل (ن. 107° س، $[\alpha]_D^{107} -$)

الشكل 11.34 : البنى الحلقية لـ D-غلوكوزيدات المتبل

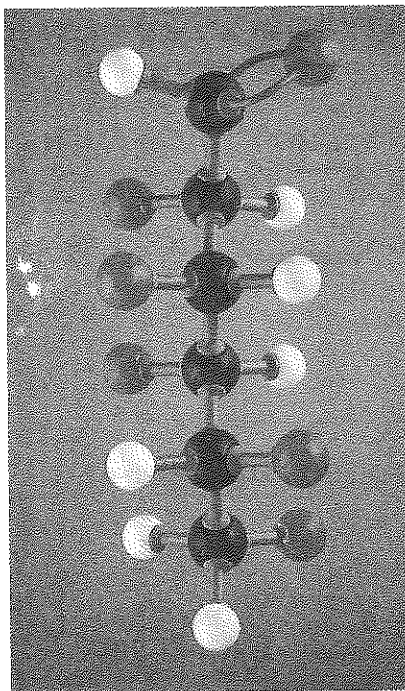
توجد السكاريدات الأحادية الأخرى مثل D-(+)-غلوكوز، في أشكال أنوميرية قادرة على التدوير المتبدل، وعلى التفاعل مع الكحولات معطية غليكوزيدات glycosides أنوميرية.

لقد عرضنا البنى الحلقية لـ D-غلوكوز و D-غلوكوزيد المتبل بأساليب متعددة ومختلفة: فمثلاً، عرضنا β -D-غلوكوز بالبنية IIIa و IIIb و IIIc. ومن هذه الناحية يجب أن نقنع أنفسنا أن كل هذه التمثيلات الثلاثة تعود لذات البنية وأن التشكيلات حول الذرات C-2 و C-3 و C-4 و C-5 هي ذاتها كما في بنية السلسلة المفتوحة التي ابتدعها فيشر. مرة ثانية يمكن للنماذج الجزيئية فقط أن تبين لنا واقع هذه العلاقات بصورة حقيقية (الشكل 12.34).

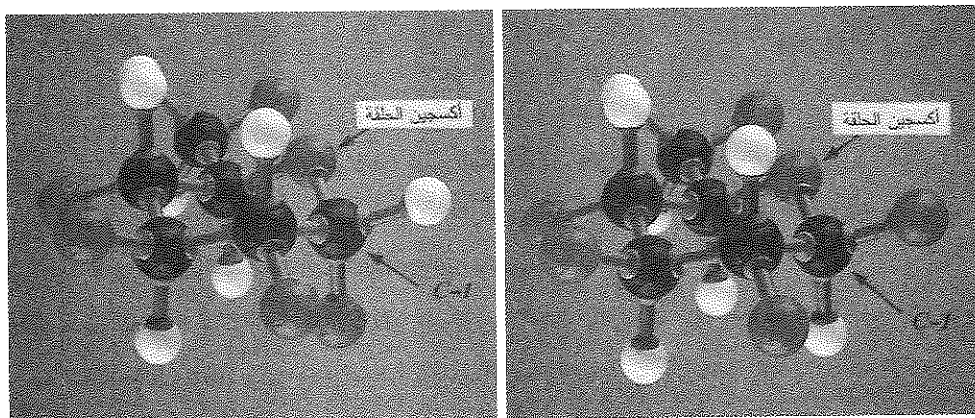
مسألة 21.34 (أ) احسب المقادير النسبية للأشكال α و β في لحظة التوازن إنطلاقاً من قيم التدوير النوعي لمحاليل مائية نقية من α - و β -D-(+)-غلوكوز. ومن قيمته بعد التدوير المتبدل (مفترضاً وجود كمية مهملة من الشكل السلسلي المفتوح). (ب) بعد تفحص البنيتين IIIc و IIIc. اقترح حجة مقنعة تعلق وجود نسبة مرتفعة من أحد المماكين. (إرشاد: انظر الفقرة 14.13).

مسألة 22.34 اقترح آلية للتدوير المتبدل المحفز حمضياً لـ D-(+)-غلوكوز مستفيداً مما تعلمته في الفقرتين 7.18، و 12.18.

مسألة 23.34 يتفاعل (+)-غلوكوز مع أنهيدريد الأسيتيك معطياً مماكين من مشتقات خماسي أسيتيل. أي منهما غير قادر على إرجاع كاشف فهلنغ أو تولانز. فسر هذه الحقائق.



(أ)



(ب)

(ج)

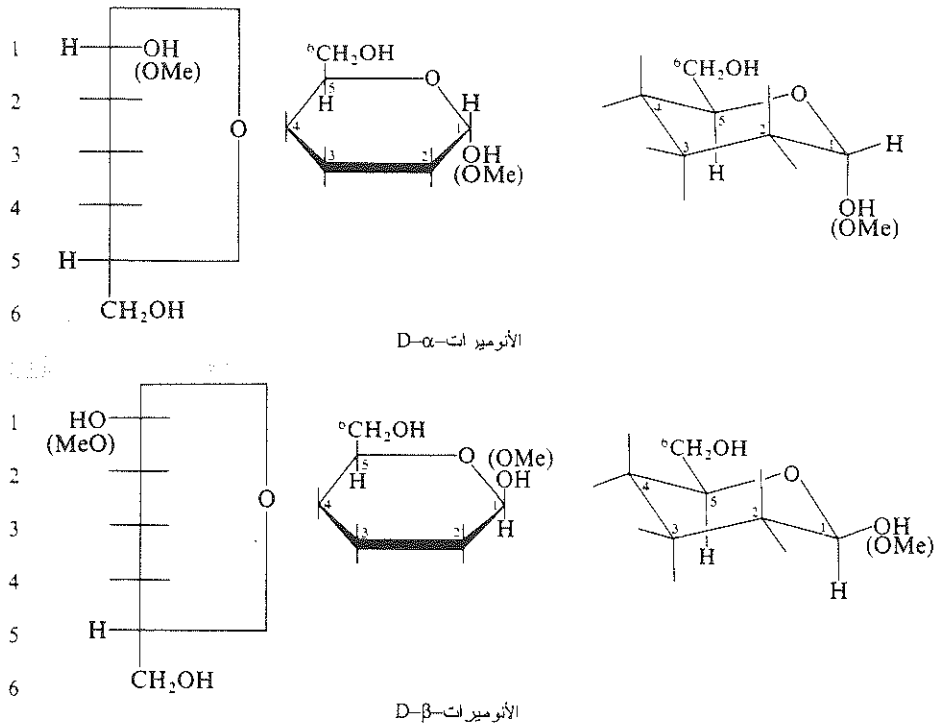
الشكل 12.34 : تحول نموذج السلسلة المفتوح إلى نموذجين حلقيين: (أ) D-غلوكوز بهيئة سلسلة مفتوحة. (ب) α -D-غلوكوز (ج) β -D-غلوكوز. من أجل تحويل (أ) إلى (ب) أو (ج) نربط أكسجين الهيدروكسيل في C-5 إلى كربون الألدهيد في C-1. واعتماداً على أي جانب من جوانب زمرة الكربونيل المسطحة ونستعمله لربط أكسجين C-5، فإننا نحصل على البنية α (ب) أو البنية β (ج).

تمثل الصيغ IIIb و IIIc، مثل (ب) (ج)، الحلقة ممتدة على جانبيها، لذلك فإن الزمر التي كانت إلى اليمين في نموذج السلسلة المفتوحة (امسك النموذج كما في الشكل 2.34 ج). تظهر متجهة إلى الأسفل، والزمر التي كانت إلى اليسار في نموذج السلسلة المفتوحة تظهر متجهة إلى الأعلى. (يلاحظ عملياً أن زمرة CH_2OH تنتج نحو الأعلى). وفي التمثيلات أكثر دقة IIIc و IIIc. يُعد ترتيب هذه الزمر بتجدد الحلقة ذات الأضلاع الستة: يمكن لهذا التجدد أن يظهر في (ب) و (ج)، وسوف يناقش أيضاً في الفقرة 20.34).

17.34 التشكيل حول C-1 Configuration about C-1

إن معرفة أن للألدوزات وجليكوزيداتنا بُنى حلقية يثير فوراً السؤال التالي: ما هو التشكيل حول C-1 في كل من البنى الأنوميرية؟

قدّم هيدسون عام 1909 (من إدارة الصحة العامة في الولايات المتحدة) الاقتراح التالي: في السلسلة D يسمى الفرد ذو التدوير اليميني الأكثر من زوجين الأنوميرات α ، β باسم α -D، يُسمى الآخر باسم β -D. وفي السلسلة L، يسمى الفرد ذو التدوير اليساري الأكثر من مثل ذلك الزوجين α -L ويسمى الآخر β -L. لهذا فإن متخايل α -D-(+) - غلوكوز هو α -L-(-) - غلوكوز. علاوة على ذلك. تكون الزمرة -OH أو -OCH₃ على C-1 إلى اليمين في الأنومير α -D وإلى اليسار في الأنومير β -D كما هو موضح في الشكل 13.34 من أجل الألدوهكسوزات. (لاحظ أن «إلى اليمين» يقصد بها «إلى الأسفل» في البنية الحلقية).

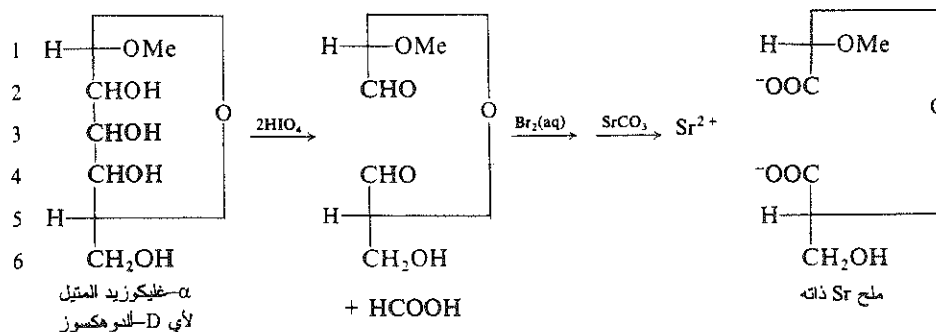


الشكل 13.34 تشكيل أنوميرات الألدوهكسوزات

لقد أقرت مقترحات هيدسون بشكل عام. وعلى الرغم من أنها كانت مرتكزة في الأصل على علامات ظاهرية محددة ولكنها غير مؤكدة بين التشكيل والتدوير الضوئي، إلا أن كافة البراهين تشير إلى أن التشكيلات المنسوبة هي تشكيلات صحيحة. فمثلاً:

يملك α -D - غلوكوز و α -D - غلوكوزيد المتيل نفس التشكيل وكذلك يملك β -D - غلوكوز و β -D - غلوكوزيد المتيل. البرهان: تحرر الحلمهة الأنزيمية لمتيل α -D - غلوكوزيد المتيل مبدئياً α -D - غلوكوز ذا التدوير الأكثر ارتفاعاً، في حين تحرر حلمهة متيل β -D - غلوكوزيد المتيل مبدئياً β -D - غلوكوز.

إن التشكيل حول C-1 هو ذاته في α -غلو كوزيدات المتيل لكافة الـ D-ألدوهكسوزات. البرهان: تعطي هذه المركبات ذات المركب عند الأكسدة بـ HIO_4 .



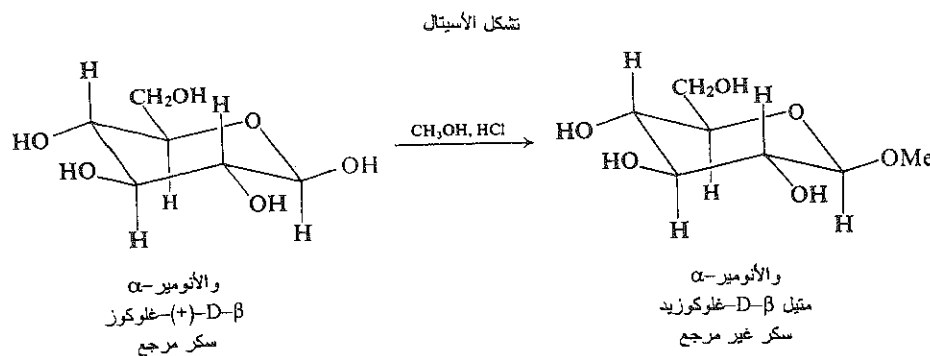
تخرب هذه الأكسدة المراكز الكيرالية C-2 و C-3 و C-4، لكن التشكيل حول C-1 و C-5 يبقى مصاناً دون تغيير. فالتشكيل حول C-5 هو ذاته من أجل كافة أعضاء الطائفة D. يمكن الحصول على المنتجات ذاتها من كل هذه الغليكويزيدات فقط إذا كان لها التشكيل ذاته حول C-1.

إن الـ OH على C-1، هي إلى اليمين في السلسلة D- α ، وهي إلى اليسار في السلسلة D- β . البرهان: نتائج التحليل بأشعة X.

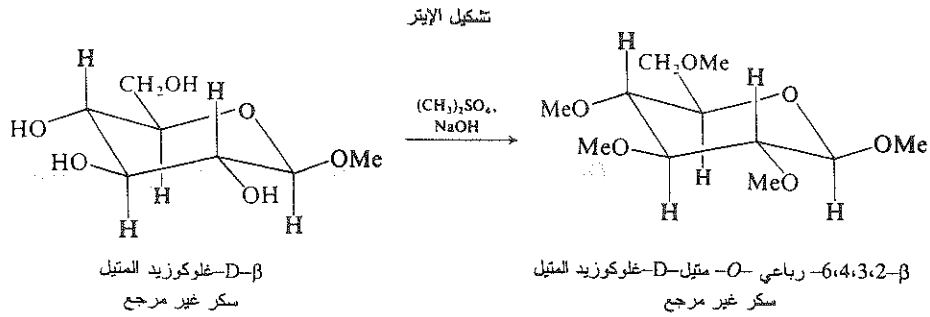
مسألة 24.34 (أ) ما هي المنتجات التي ستتشكل لدى معالجة أملاح السترونسيوم المبينة أعلاه بـ HCl الممدد؟
(ب) استخدمت الأكسدة لهذا النوع من المركبات لإثبات العلاقة التشكيلية بين (+)-غلو كوز و (+)-غليسرالدهيد. كيف جرى ذلك؟

18.34 المتيلة Methylation

قبل أن نتابع دراسة الوجه التالي من بنية D-(+)-غلو كوز، أي تحديد قياس الحلقة، لا بُد لنا أولاً من أن نتعلم قليلاً عن متيلة الكربوهيدرات. كما نعلم، تقود معالجة D-(+)-غلو كوز بالميتانول و كلوريد الهيدروجين الحاف إلى الحصول على D-غلو كوزيدات المتيل:



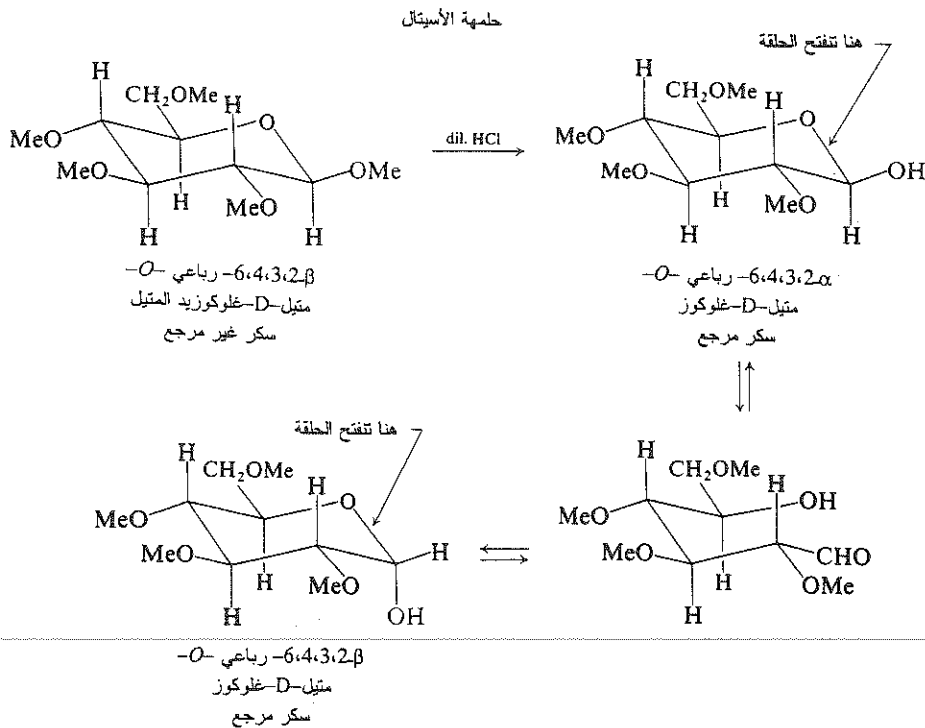
في هذا التفاعل، يتحول الألدهيد (أو بدقة أكثر، مُشتقة نصف الأستالي) إلى الأستال بالإسلوب العادي. وتؤدي معالجة D-غلو كوزيد المتيل مع سلفات المتيل وهيدروكسيد الصوديوم بسبب متيلة الأربع زمر OH- المتبقية، ومعطية متيل رباعي O- متيل D-غلو كوزيد المتيل.



تشكلت الروابط الإيثرية في هذا التفاعل بتحويل اصطناع وليامسن. وهذا الأمر ممكن هنا بسبب الحموضة المرتفعة نسبياً لزمرة الـ OH- هذه. (لماذا تكون زمرة الـ OH- هذه أكثر حمضية من تلك الموجودة في الكحول العادي؟).

لدينا الآن زمرة $-OCH_3$ متصلة مع كل ذرة كربون في الكربوهيدرات ما عدا واحدة مرتبطة مع C-1 عبر الارتباط الأسيثالي، فإذا كانت البنية الحلقية السداسية الأضلاع صحيحة، فإنه يوجد على كل ذرة كربون زمرة $-OCH_3$ ما عدا C-5.

تنزع معالجة رباعي-O-مethyl-D-غلوكوزيد الميثيل بحمض الهيدروكلوريك الممدد زمرة واحدة من زمرة $-OCH_3$ فقط، معطية رباعي-O-مethyl-D-غلوكوز (الشكل 14.34). إذ أنه في هذه الشروط المعتدلة تتحلله فقط الرابطة الأسيثالية ذات التفاعلية؛ في حين تبقى الزمر الأخرى من $-OCH_3$ مثبتة بالروابط الإيثرية العادية وغير متأثرة.



الشكل 14.34 : حلمة غلوكوزيد الميثيل

إن ما وصفناه الآن من أجل D-غلوكوز هو مثيلة نموذجية للسكريد الأحادي. تحتوي الكربوهيدرات الممتيلة

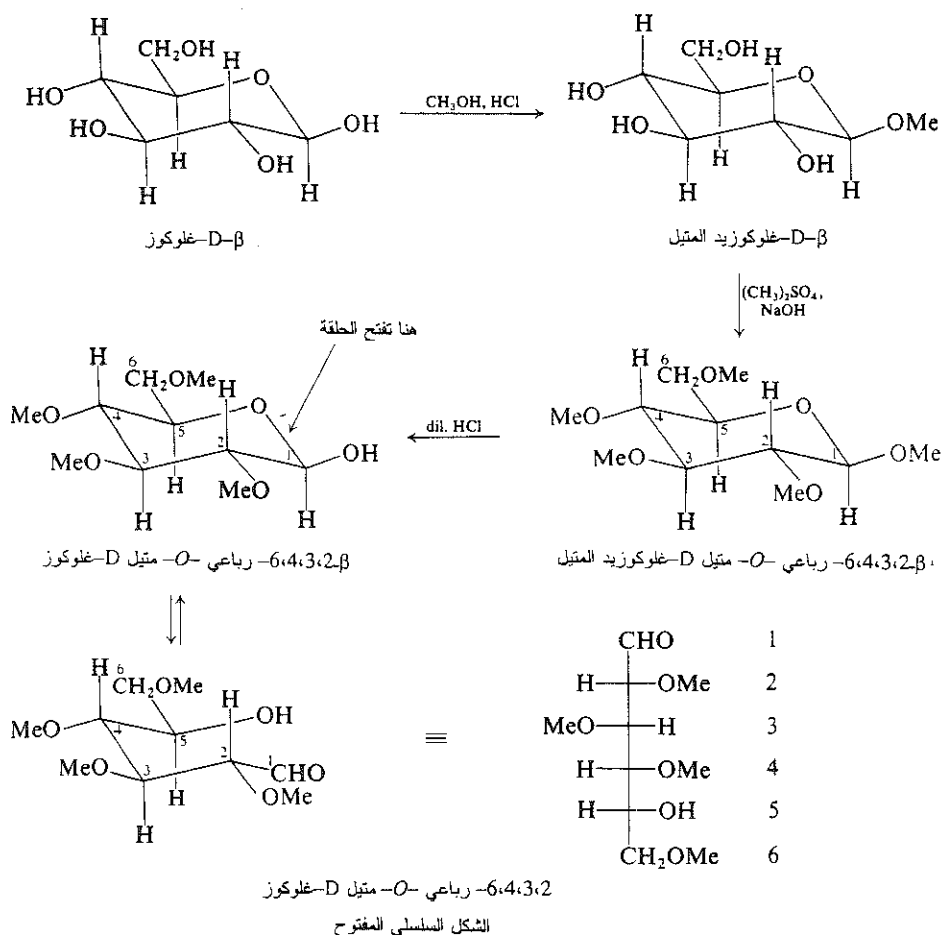
بصورة كاملة على كل من الروابط الأسيائية والروابط الإيتيرية العادية. إذ تتشكل هذه الروابط بأساليب مختلفة وتحلمه أيضاً في شروط مختلفة أيضاً.

19.34 تعيين قياس الحلقة Determination of ring size

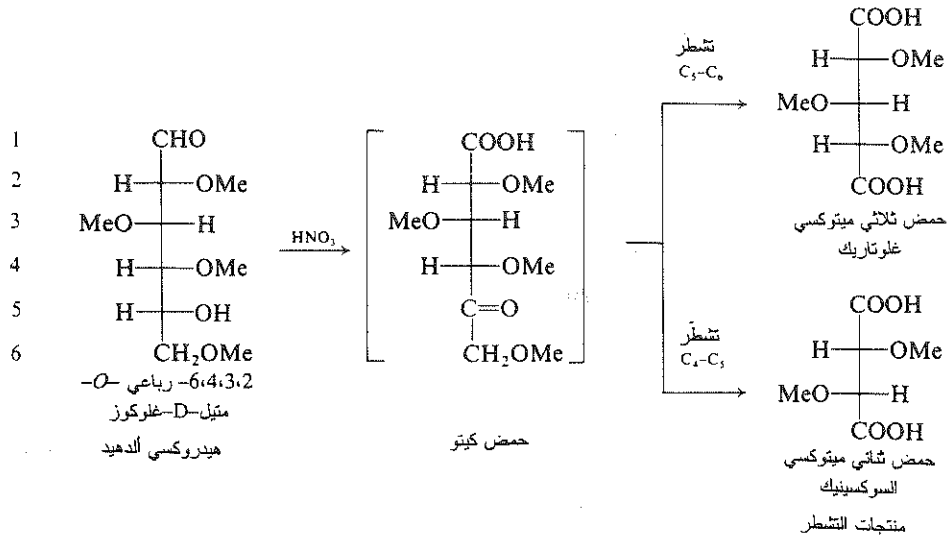
يظهر في البنى الحلقية التي استعملناها حتى الآن، من أجل α - و β -D-(+)- غلوكوز والغلوكوزيدات أن الأكسجين يربط لـ C-1 و C-5 معاً أي أن هذه المركبات قد مثلت مشتتة على حلقة ذات ستة أضلاع. ولكن قد يصادف حلقات ذات قياسات أخرى. وبشكل خاص، حلقات خماسية الأضلاع حيث يتصل في أحدها C-1 مع C-4. ما هو البرهان الذي يؤكد أن هذه المركبات تضم فعلياً حلقة سداسية الأضلاع؟

عندما يعالج β -D- غلوكوزيد المتيل مع سلفات المتيل وهيدروكسيد الصوديوم ثم يحلمه المنتج بحمض الهيدروكلوريك الممدد نحصل على رباعي-O- متيل-D- غلوكوز. إن هذا المركب هو نصف أسياتال حلقي، ويوجد في المحلول متوازناً مع نسبة ضئيلة من الشكل السلسلي المفتوح (الشكل 15.34).

تتضمن هذه السلسلة المفتوحة لرباعي-O- متيل-D- غلوكوز على زمرة ألدهيدية وأربع زمرة OCH_3 . كما تحتوي أيضاً على زمرة OH - حرة غير ممتيلة على ذرة الكربون C-5 التي كانت أصلاً متضمنة في الحلقة الأسيائية، إذا كانت الحلقة سداسية الأضلاع صحيحة.



لقد أصبح تعيين قياس الحلقة أمراً متعلقاً بمعرفة أي ذرة كربون هي التي تحمل زمرة الـ OH- حرة. ماذا نتوقع أن يحدث فيما إذا جرت أكسدة رباعي-O- متيل-D- غلوكوز بشدة بحمض النتريك؟ ستأكسد في هذه الشروط زمرة الـ CHO- وزمرة الـ OH- الحرة مشكلة حمضاً كيتونياً. لكن مما نعرفه عن الكيتونات (الفقرة 8.18). لا نتوقع أن تتوقف عملية الأكسدة هنا: إذ لا بد أن يتشطر الحمض الكيتوني على أحد جانبي زمرة الكربونيل. عملياً، تعطي عملية الأكسدة هذه حمض ثلاثي ميتوكسي الغلوتاريك وحمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك (الشكل 16.34).



الشكل 16.34 : أكسدة 2، 3، 4، 6- رباعي-O-متيل-D- غلوكوز

إذ يمكن أن يتشكل فقط مزيجاً من حموض ذات أربع أو خمس ذرات كربون لدى حدوث التشطر على أحد طرفي C-5. لذلك. يجب أن تكون C-5 حاملة لأكسجين الكربونيل في المركب المتوسط intermediate حمض كيتو، وبالتالي تحمل زمرة الـ OH- الحرة في رباعي-O- متيل-D- غلوكوز، مما يستدعي أن تكون C-5 متضمنة في حلقة الأستال في الغلوكوزيد الأصلي، إذاً يجب أن يحتوي متيل-β-D- غلوكوزيد على حلقة سداسية الأضلاع.

بهذا الأسلوب الذي شرح أعلاه ومن خلال العمل الضخم الذي قام به هاورث W.N.Haworth (من جامعة برمنغهام انكلترا) والذي نال على أثره جائزة نوبل فقد بات مؤكداً أن الحلقة السداسية الأضلاع هي السائدة في غلوكوزيدات الألدوهكسوزات. وتدل براهين من طبيعة أخرى (حلمهة أنزيمية وتحليل بأشعة X) أن الألدوهكسوزات الحرة، تحتوي أيضاً حلقات سداسية الأضلاع.

إذا استخدم اسم الكربوهيدرات لإظهار البنية الخاصة بدقة، فلا بد من الإشارة إلى حجم الحلقة. ولهذا الغاية تقدم هاورث Haworth باقتراح تسمى بموجبه الكربوهيدرات باسم يُظهر علاقتها بأحد المركبات الحلقية اللامتجانسة البيران أو الفوران.

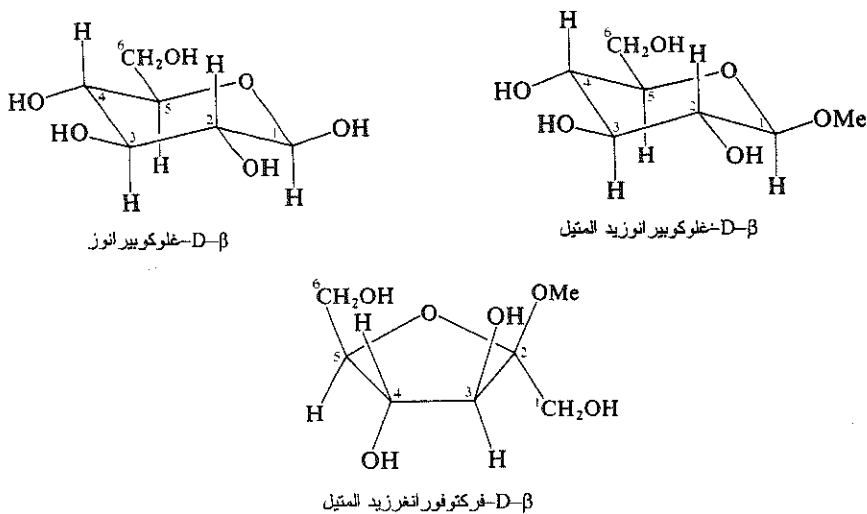


البيران



الفوران

يُعدّ الغليكوز *glycose* الحاوي على حلقة ذات ستة أضلاع بيرانونزاً *Pyranose* وتكون غليكوزيداته هي بيرانونزيدات *Pyranosides*. أما الغليكوز المشتمل على حلقة ذات خمسة أضلاع فيعدّ فورانونزاً *furanose* وتكون غليكوزيداته هي فورانونزيدات *furanosides* فمثلاً:



مسألة 25.34 يُعرض في الفقرة 17.34. منتجات الأكسدة بـ HIO_4 لـ α -غليكوزيدات الميثيل الـ D -ألدوهكسوزات. ما هي المنتجات التي سنحصل عليها فيما لو احتوت هذه الغليكوزيدات على حلقات خماسية الأضلاع؟

مسألة 26.34 عندما يُمتيل α -I-أرابينوزيد الميثيل أو β -D-كسيلوزيد الميثيل ويحلّمه ومن ثم يؤكسد بحمض النتريك، نحصل في هذه الحالة على حمض ثلاثي ميتوكسي الغلوتاريك. (أ) ما هو حجم الحلقة الذي تستنتجه فيما يخص هذه الألدوبينتوزيدات؟ (ب) اذكر منتجات الأكسدة بـ HIO_4 لكل من هذه الألدوبينتوزيدات.

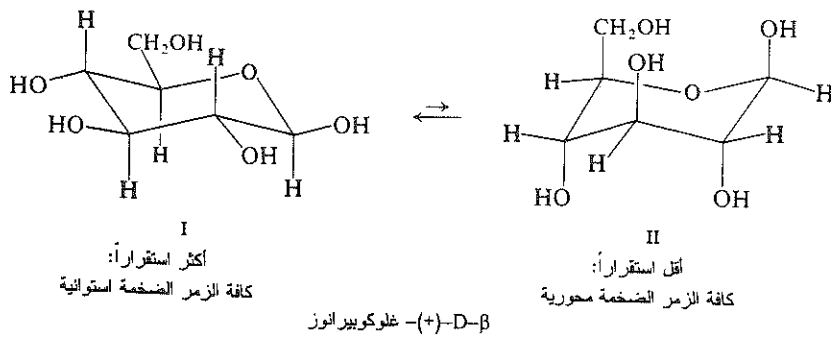
مسألة 27.34 عندما يُمتيل α -D-فركتوزيد البلوري ويحلّمه، ويؤكسد بـ KMnO_4 ومن ثم يحمض النتريك نحصل في هذه الحالة على ثلاثي ميتوكسي حمض الغلوتاريك. (أ) ما هو حجم الحلقة الذي تستنتجه فيما يخص هذا 2 - كيتوهكسوزيد؟ (ب) كيف تقارن هذا الحمض مع ذلك الذي حصلت عليه من α -I-أرابينوزيد الميثيل؟

مسألة 28.34 تُحضّر عادة بلورات ميثيل α - و β -D-غليكوزيدات الميثيل التي درسناها باستخدام حمض HCl المتيانولي في الدرجة 120°C . عندما يُمتيل لـ D - (+) - غلوكوز في درجة حرارة الغرفة، نحصل على D - غلوكوزيد الميثيل السائل المعروف بـ « γ » - غلوكوزيد. وعندما يُمتيل « γ » - غلوكوزيد ويحلّمه ومن ثم يؤكسد بحمض النتريك نحصل على حمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك. (أ) ما هو حجم الحلقة المتوقع لـ « γ » - غلوكوزيد؟ (ب) هل سيكون حمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك فعالاً أم غير فعال ضوئياً؟ ما هو تشكيله المطلق؟ (ج) عندما يُمتيل « γ » - غليكوزيد السائل الناتج من D - (-) - فركتوز، ويحلّمه ومن ثم يؤكسد بحمض النتريك. في هذه الحالة نحصل أيضاً على حمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك. كيف تقارن هذا الحمض مع ما حصلت عليه في (ب)؟

20.34 التهايو Conformation

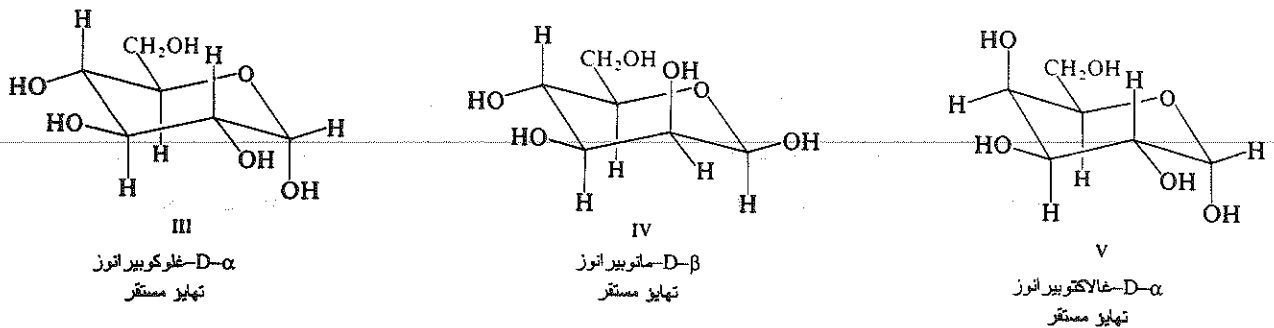
لقد تتبعنا حل لغز بنية ل-D-(+)- غلوكوز ومعه بُني غيره من السكاريدات الأحادية، حتى الوصول في النهاية لحجم الحلقة في العام 1926. وبقي للدراسة وجهاً واحداً وهو التهايو الذي أُدركت أهميته منذ العام 1950. يتألف ال-D-(+)- غلوكوز من حلقة البيرانوز السداسية الأضلاع. وبما أن الزاوية الرابطة C-O-C (111°) قريبة جداً من قيمة زاوية رباعي الوجوه أي (109.5°)، فإن الحلقة البيرانوزية لا بُد أن تكون مشابهة تماماً لحلقة حلقي الهكسان (الفقرة 14.13). إذ يجب أن تكون متجعدة، وموجودة بتهايوات الكرسي، لإنقاص الالتواء وإجهاد فاندرفالس بتفضيل أكثر من تهايوات القارب المفتول. وقد أظهر التحليل بأشعة X- صحة هذا الاستنتاج.

لكن توجد إمكانية لتهايوتين الكرسي للأنومير D-(+)- غلوكوبيرانوز: فمثلاً الهيئة I و II من أجل D-(+)- غلوكوبيرانوز.

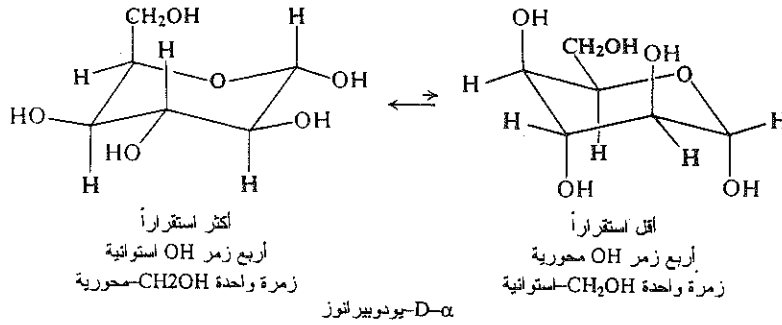


أي من هذين التهايوتين هو الأكثر استقراراً، وبأي هيئة تقضي الجزيمات معظم أوقاتها؟ يبدو أن الجواب واضحاً، في حالة D-(+)- غلوكوبيرانوز: ففي التهايو I تشغل كافة المتبادلات الضخمة (CH₂OH و -OH) الأوضاع الاستوائية الفسيحة، وبالتأكيد تكون أكثر استقراراً من التهايو II، الذي تكون فيه كافة الزمر الضخمة منحشرة في أوضاع محورية. ومرة ثانية، يُظهر التحليل بأشعة X- صحة هذه الاستنتاجات. (انظر الشكل 12.34 ج).

ماذا تستطيع أن تقول عن α-D-(+)- غلوكوز وغيره من الألدوهكسوزات؟ لقد بحث ريفز R.E.Reeves (آنذاك كان في مختبر البحث الأقليمي لجنوب الولايات المتحدة) هذه المسألة بإسهاب عبر دراسته لمعقداتها النحاسية. عموماً، إن التهايو الأكثر استقراراً هو ذلك التهايو الذي تشغل فيه الزمرة الأكثر ضخامة CH₂OH الوضعية الاستوائية. فمثلاً:



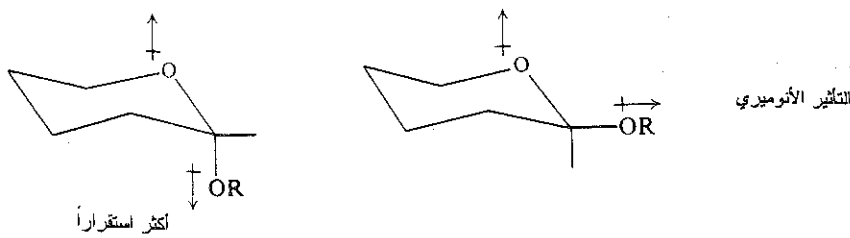
وفي حالة نادرة، يمكن لزمرة CH_2OH أن تحشر بصورة قسرية في الوضعية المحورية من أجل السماح لعدد من زمر ال OH لشغل الأوضاع الاستوائية. فمثلاً:



نلاحظ أنه من بين كافة ال D -الألدوهكسوزات يبرز β -D-(+)-غلوكوز ليكون قادراً على التهايو بشكل تشغل فيه كل زمرة ضخمة الوضعية الاستوائية. إنها لمصادفة نادرة أن يكون أيضاً β -D-(+)-غلوكوز المركب العضوي الأكثر انتشاراً في الطبيعة.

يُعد β -D-(+)-غلوكوز أداة مرجعية ملائمة في رسم الصيغ البنوية أو في صنع نماذج الألدوهكسوزات. إذ نرسم الحلقة كما هي مبينة في I، بحيث تكون C-1 متجهة إلى الأسفل وC-4 إلى الأعلى والأكسجين إلى اليمين من الزاوية الخلفية، ثم نرتب كل زمر OH وزمرة ال CH_2OH في أوضاع استوائية. ونرسم بُنى الألدوهكسوزات الأخرى من الطائفة D فحسب مع الأخذ بالحسبان تمايزهم عن I. لذلك يختلف α -D-(+)-غلوكوز (III) في التشكيل عند C-1: ويختلف β -D-مانوز (IV) في التشكيل عند C-2؛ ويختلف α -D-غالاكتوز (V) في التشكيل عند C-1 و-4. وبالطبع، تكون المركبات من العائلة L أخيلة المركبات السابقة في المرآة.

تميل الزمر الضخمة أيضاً في البيرانوزات الممتيلة والمؤستلة، لشغل الأوضاع الاستوائية، باستثناء عام واحد: إذ تميل زمرة ميتوكسي أو أسيتوكسي في C-1 لأن تكون محورية. ويعزى هذا التأثير الأنوميري anomeric effect للتنافر القائم بين ثنائيات القطب المرتبطة مع الأكسجين على C-1 وأكسجين الحلقة.



كما هو متوقع من أجل التأثيرات المتبادلة بين ثنائي القطب - ثنائي القطب يضعف التأثير الأنوميري بإزدياد قطبية المذيب (الفقرة 10.13) فمن أجل السكاكر الحرة المذابة في الماء. يكون التأثير الأنوميري عادة مُرجحاً بسبب عوامل أخرى؛ فمثلاً، يوجد D -غلوكوز بصورة سائدة كأنومير β مع زمرة OH على C-1 في الوضع الاستوائي.

مسألة 29.34 ارسم التهايو الأكثر استقراراً الذي تتوقعه لـ

- | | |
|---------------------------|----------------------------------|
| (أ) $D-\beta$ ألوويرانوز | (د) $D-\alpha$ أرابينويرانوز |
| (ب) $D-\beta$ غولويرانوز | (هـ) $L-\beta$ (-) - غلوكويرانوز |
| (ج) $D-\beta$ كسيلويرانوز | (و) $D-\beta$ (-) - فركتويرانوز |

مسائل

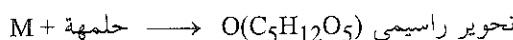
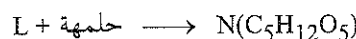
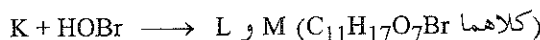
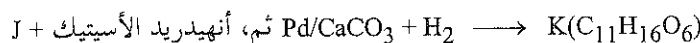
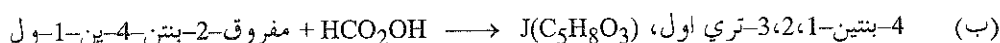
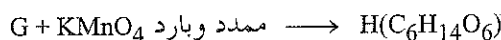
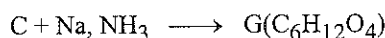
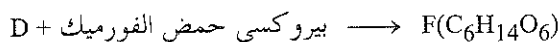
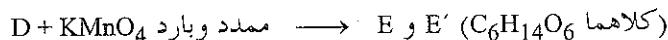
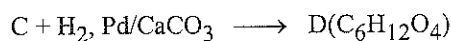
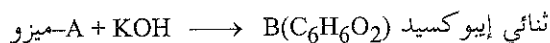
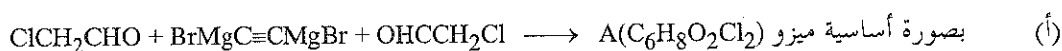
1. اكتب البنى والاسم، حيثما أمكن، للمنتجات الرئيسة لتفاعل (إن وجد) $D-(+)$ -غلالتوز مع:

- | | |
|---|---|
| (أ) هيدروكسيلاين | (ز) HCl, CH_3OH |
| (ب) فنييل هيدرازين | (ح) HCl, CH_3OH ثم $(CH_3)_2SO_4, NaOH$ |
| (ج) ماء البروم | (ط) كواشف (ح) ثم HCl ممدد |
| (د) HNO_3 | (ي) كواشف (ح) و (ط) ثم أكسدة شديدة |
| (هـ) HIO_4 | (ك) Ni, H_2 |
| (و) أنهيدريد الأستيك | (ل) $NaBH_4$ |
| (م) H^+, CN^- ثم حلمهة، ثم مول واحد من $NaBH_4$ | |
| (ن) Ni, H_2 ثم أكسدة للوصول إلى حمض أحادي الكربوكسيليك | |
| (س) Br_2 (محلول مائي)، ثم بيريدين، ثم H^+ ثم $Na(Hg), CO_2$ | |
| (ع) فنييل هيدرازين، ثم بنزالدهيد، H^+ | |
| (ف) كواشف (ط)، ثم إرجاع لمركب أحادي الكربونيل | |
| (ص) Br_2 (محلول مائي)، ثم $CaCO_3$ ، ثم H_2O_2, Fe^{3+} | |
| (ق) كاشف (ع)، ثم $NaOH$ | |
| (ر) HCl, CH_3OH, HIO_4 | |
| (ش) كواشف (ر)، ثم Br_2 (محلول مائي)، ثم HCl ممدد | |

2. اكتب معادلات تبين كيف يمكن أن يحوّل $D-(+)$ -غلوكوز إلى:

- | | |
|---|-----------------|
| (أ) $D-\beta$ غلوكوزيد المتيل | (ط) D -فركتوز |
| (ب) β -2,3,4,6-رباعي-O-متيل- D -غلوكوزيد المتيل | (ي) CHO |
| (ج) β -2,3,4,5-رباعي-O-متيل- D -غلوكوز | $HO- H$ |
| (د) D -مانوز | $H- OH$ |
| (هـ) L -غلولوز | $HO- H$ |
| (و) D -أرابينوز | $H- OH$ |
| (ز) حمض ميزوالطرطريك | $H- OH$ |
| (ح) سداسي-O-أستيل- D -غلوسيتول | CH_2OH |

3. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية للمنتجات A وحتى O، واكشف عن أي من الألدوزات E، E'، F، H، I، I'، N، O ذات صلة:



(ج) اكتب مخططاً تفاعلياً لاصطناع كل من أريترتول و LD—تريتول انطلاقاً من 2-بوتين-1،4-ديول.

(د) يحضر 2-بوتين-1،4-ديول (في الأعلى) بتفاعل الأسيتيلين مع الفورم ألدهيد تحت الضغط. ما هو نوع هذا التفاعل؟

4. عندما يطعم كلب بالبورنيول borneol (ROH) تُطرح هذه المادة السامة كمركب P، $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{-OR}$ ، حيث تمثل R

زمرة البورنيل. لا يرجع المركب P محلول بنديكيت. وهو يتفاعل مع المحلول المائي لـ NaHCO_3 محرراً غازاً.

وتعطي معالجة P مع حمض مائي مركب البورنيول (ROH) وحمض D-غلو كورونيك (الجدول 1.34) الذي يؤكسد

بماء البروم معطياً حمض D-غلو كاريك. ما هي بنية المركب P؟

5. وجد أن سرعة أكسدة السكاريدات المرجعة بأيون النحاسيك متناسباً طردياً مع السكر و $[\text{OH}^-]$ لكنه لا يعتمد على

$[\text{Cu}^{2+}]$. ماذا تقترح الحركية الكيميائية فيما يخص آلية الأكسدة هذه؟

6. يعطي غليكوزيد المتيل Q تحت تأثير الأكسدة بـ HIO_4 نفس المنتج (المبين في الفقرة 17.34) وكالذي يحصل

عليه من α -غليكوزيدات المتيل لـ D-الدوهكسوزات، على أي حال فإن هذه الأكسدة تستهلك مولاً واحداً فقط من

HIO_4 ولا تعطي حمض الفورميك.

(أ) كم هو عدد ذرات الكربون الموجودة في Q، وما هو حجم الحلقة؟

(ب) أي من ذرات الكربون تعرف تشكيلها؟

(ج) عندما يمتيل Q ويحللمه ويؤكسد بعنف، فإن الحمض ثنائي الكربوكسيليك الذي حصلت عليه هو ثنائي-O-متيل

الإثير لحمض (-)-طرطريك. ما هي البنية الكاملة للمركب Q؟ وما هو تشكيله؟

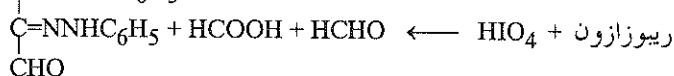
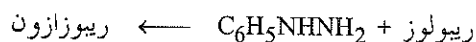
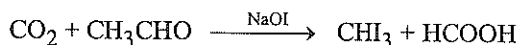
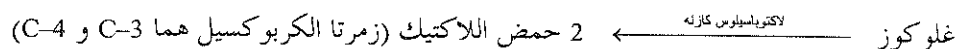
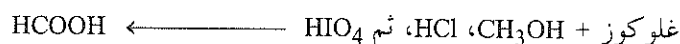
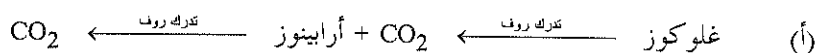
7. وجد الساليسين salicin، $C_{13}H_{18}O_7$ في الصفصاف (الذي اشتق منه اسم الساليسيليك salicylic)، وتعطي حلمته بواسطة الإيمولسين D-غلو كوز والساليجنين saligenin، $C_7H_8O_2$. الساليسين غير قادر على إرجاع كاشف تولانز. ولكن تعطي أكسدته بحمض النتريك مركباً يمكن حلمته إلى D-غلو كوز وساليسيل ألدهيد. تقود متيلة الساليسين إلى الحصول على خماسي متيل الساليسين، الذي يعطي لدى حلمته 2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غلو كوز.

ما هي بنية الساليسين؟

8. يرجع بيو-اينونوز bio-inonose، $C_6H_{10}O_6$ ، وهو كربوهيدرات غير فعال ضوئياً، محلول بنديكيت، لكنه لا يتفاعل مع ماء البروم. وهو يرجع إلى R، S، من الصيغة $C_6H_{12}O_6$. تؤكسد مركبات R و S بواسطة HIO_4 معطية ستة مولات من $HCOOH$ ، وتتفاعل مع أنهيدريد الأسيتيك معطية منتجات من الصيغة $C_{18}H_{24}O_{12}$. وتؤدي الأكسدة العنيفة لبيو-اينونوز إلى الحصول على حمض LD-إيداريك DL-idaric acid (وهو حمض ثنائي الكربوكسيل من إيدوز) ذات ست ذرات كربون فقط.

ما هي بنية بيو-اينونوز؟ وما هما البنيتان R و S؟

9. الكثير مما هو معروف عن الاصطناع الضوئي قد اكتشف بتعيين مصير ثنائي أكسيد الكربون $^{14}CO_2$ المشع. لقد وجد ال ^{14}C في عدد كثير من المنتجات بما فيها الغلو كوز والفركتوز والسكراروز. ولقياس النشاط الإشعاعي لكل ذرة كربون في جزئي معين يعتمد إلى تدرك الجزئي إلى شظايا كل منها ذات ذرة كربون واحدة. تحدث مبيناً من أي موقع أو مواقع في الجزئي تأتي كل من المنتجات التالية المحتوية على ذرة كربون واحدة. بين كيف يمكن معرفة فاعلية ذرة الكربون في كل موقع.



10. الحموض النووية، وهي بوليميرات تتألف من وحدات نوكلويدية، وتقوم بضبط الصفات الموروثة على المستوى الجزيئي. لقد حددت بنى النوكلويدات وفق الأسلوب التالي، كما هو موضح من أجل حمض الأدينيليك adenylic acid، الذي عُزل من خلايا الخميرة.

تعطي حلمهة حمض الأدينيليك جزيئاً واحداً من كل من الأساس الحلقى اللامتجانس، والسكر T، وحمض الفوسفوريك. يدعى الأساس الأدينين، وسوف يعبر عنه بالرمز R_2NH . ويكون لحمض الأدينيليك الصيغة المجملة $R_2N-C_5H_8O_3-OPO_3H_2$.

السكر T هو يساري التدوير وله الصيغة المجملة $C_5H_{10}O_5$ ، وهو يرجع كاشف تولانز ومحلول بنديكت. يؤكسد T بماء البروم معطياً مركباً $(C_5H_{10}O_6)$ فعالاً ضوئياً. يشكل T أوزاناً يطابق الأوزان المستحصل عليه من بتوز آخر. (-)U. ويقود تدرّك (-)U المتبوع بالأكسدة بحمض النتريك إلى الحصول على مركب $C_4H_6O_6$ غير الفعال ضوئياً. (أ) ما هو المركب T؟

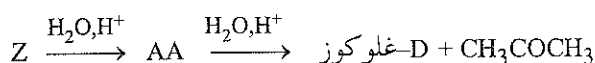
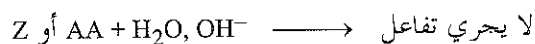
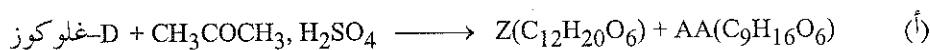
تعطي الحلمهة الحمضية المعتدلة لحمض الأدينيليك الأدينين وفوسفات المركب T، $C_5H_9O_4-OPO_3H_2$. ويؤدي إرجاع هذا المشتق الفوسفاتي بـ Pt/H_2 إلى الحصول على المركب V، $C_5H_{11}O_4-OPO_3H_2$ ، غير الفعال ضوئياً. في حين تعطي حلمهة V مركباً W، $C_5H_{12}O_5$ ، غير فعالاً ضوئياً يتفاعل مع أنهيدريد الأسيتيك معطياً مركباً X، $C_{15}H_{22}O_{10}$ ، غير فعال ضوئياً أيضاً. (ب) ما هي بنية فوسفات المركب T؟

لا يستطيع حمض الأدينيليك إرجاع كاشف تولانز أو محلول بنديكت. وعندما يحلمه حمض الأدينيليك بحضور محلول الأمونيا يعطي حمض الفوسفوريك ونوكلوزيد الأدينوزين. وتؤدي معالجة الأدينوزين بسلفات المثل و NaOH والمتبوعة بحلمهة حمضية إلى الحصول على المركب Y، الذي هو منتج متيلة المركب T. يملك المركب Y الصيغة المجملة $C_8H_{16}O_5$. تعطي الأكسدة العنيفة لـ Y حمض 2،3-ثنائي-O-متيل ميزو الطرطريك دون الحصول على شظايا أكثر ضخامة. يظهر اصطناع الأدينوزين أن ذرة النتروجين مرتبطة مع ذرة الكربون في المركب T؛ كما يظهر أيضاً أن لـ T التشكيل β.

(ج) أعط بنية لحمض الأدينيليك مستخدماً R_2NH لوحدة الأدينين.

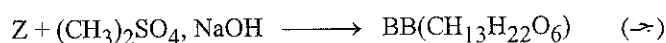
تحقق من إجابتك بمراجعة الشكل 10.36.

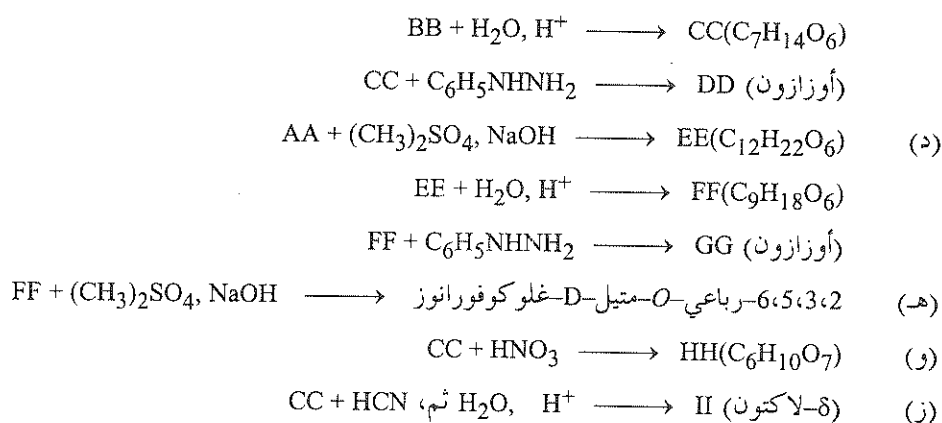
11. اكتب الصيغ البنوية للمركبات من Z إلى II. وتحدث عن إسهام كل معلومة من (أ) و (ب) و (ج) ... إلخ فيما يخص بنيتي Z و AA.



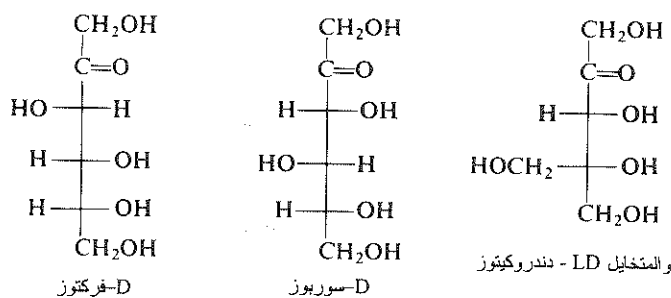
إلى أي صنف من المركبات ينتمي Z و AA؟

(ب) لا يجري تفاعل محلول بنديكت + AA أو Z





12. لدى معالجة D-جليسرألدهيد أو ثنائي هيدروكسي الأسيتون $\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$ ، بأساس نحصل على مزيج من المركبات التالية:



اقترح آلية ممكنة لهذا التفاعل. (إرشاد: انظر الفقرة 6.34. أحص عدد ذرات الكربون في المواد المتفاعلة والمنتجات، خذ بالحسبان الكاشف المستخدم).

13. تتميز حلمهة D-غلو كوز-1-فوسفات في حمض ممدد عن حلمهة الإسترات الألكيلية المعتادة من النموذج $(\text{ROPO}_3\text{H}_2)$ بنقطتين فهي سريعة بصورة غير عادية، وتجري مترافقة بتشط في رابطة كربون - أكسجين. هل باستطاعتك اقتراح تفسير لسلوكها غير الاعتيادي؟

14. درسنا في الفصل 17 علاقات محددة بين طيف NMR ونهايات الحلقات سداسية الأضلاع: ففي المسألتين 11 و 12 (من مسائل نهاية الفصل 17) نرى أن بروتوناً معطى يمتص في المنخفض عندما يكون في الوضعية الاستوائية أفضل مما يحدث عندما يكون في الوضعية المحورية؛ ولو حظ في الفقرة 14.17، إن قيمة ثابت التزاوج J ، بين البروتونات المضادة (محوري، محوري) أكبر من قيمته بين البروتونات اليسارية (محوري، استوائي أو استوائي، استوائي). لقد جرى تمييز هذه العلاقات أول مرة في دراسة الكربوهيدرات التي قام بها لوميو Lemieux، وكان أول من اعتمدها (الفقرة 5.35).

(أ) في طيف NMR للألدوبيرانوزات ومشتقاتها، تصادف إشارة بروتون واحد في حقول أخفض من أي بروتونات أخرى. أي البروتونات هو ذلك البروتون، ولماذا؟

(ب) تظهر في طيف NMR ذرتا الحقل الأدنى للأنوميرين من D-رباعي-O-أسيتيل كسيلوبيرانوز كما يلي:

$$\text{الأنومير JJ: الثنائية، } \delta 5.39, \quad J = 6 \text{ هرتز}$$

الأنومير KK: الثنائية، δ 6.03، $J = 3$ هرتز

حدد هوية كل من JJ و KK، أي وضع أي منهما هو الأنومير α وأي منهما هو الأنومير β . اشرح إجابتك.

(ج) أحب على (ب) من أجل أنوميرات D-رباعي-O-أسيتيل ريبويرانوز:

الأنومير LL: الثنائية، δ 5.72، $J = 5$ هرتز

الأنومير MM: الثنائية، δ 5.82، $J = 2$ هرتز

(د) خذ بالحسبان شفعين من الأنوميرات: NN مع OO، و PP مع QQ. وليكن الشفع الأول هو أنوميري D-خماسي-

O-أسيتيل غلو كويرانوز، والشفع الآخر هو أنوميري D-خماسي-O-أسيتيل مانوبيرانوز.

الأنومير NN: الثنائية، δ 5.97، $J = 3$ هرتز

الأنومير OO: الثنائية، δ 5.68، $J = 3$ هرتز

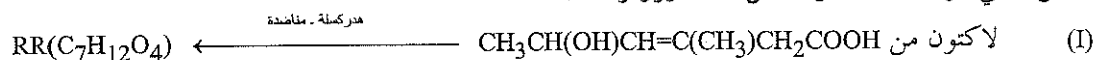
الأنومير PP: الثنائية، δ 5.54، $J = 8$ هرتز

الأنومير QQ: الثنائية، δ 5.99، $J = 3$ هرتز

حدد هوية كل من NN و OO و PP و QQ. اشرح إجابتك.

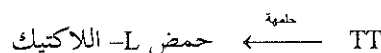
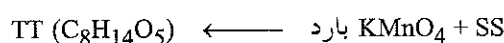
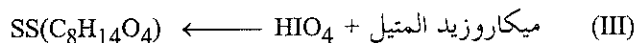
15. يصادف السكر النادر (-)ميكاروز mycarose (-) كجزء من جزيئات العديد من المضادات الحيوية. استخدم

الدليل التالي، واستنبط بنية وتشكيل الميكاروز وتشكيله.



(II) في طيف NMR لـ (-)ميكاروز لعدد من مشتقاته. يساوي ثابت التزاوج بين البروتون C-4 والبروتون C-5

القيمة 9.5 - 9.7 هرتز.



(أ) بإهمال الكيمياء الفراغية، ما هي بنية الميكاروز؟

(ب) ما هي التشكيلات النسبية الموجودة حول C-3 و C-4 و C-5؟ وحول C-4 و C-5؟

(ج) ما هو التشكيل المطلق لـ C-5؟

(د) ما هو التشكيل المطلق لـ (-)ميكاروز؟ ولأي طائفة، D أم L، ينتمي؟ وبأي تشكيل يوجد بصورة

مفضلة؟

(هـ) يستطيع (-)ميكاروز أن يتحول إلى أنوميرين من ميكاروزيدات المتيل. وتظهر ذروة الحقل الأدنى

في الطيف NMR، لواحد من الأنوميرين كثنائية ذات $J = 2.4$ هرتز. أي من الأنوميرين α أو β يحتمل أن

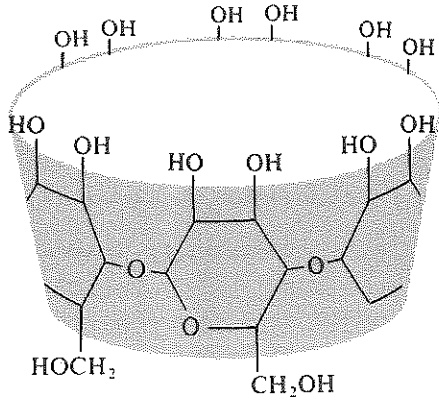
يكون كذلك؟

ماذا تتوقع أن تشاهد في طيف NMR للأنومير الآخر؟

(و) تظهر ذروة الحقل الأدنى في طيف NMR لـ (-)ميكاروز الحر، (1H) كثنائيتين لهما $J = 9.5$ و

2.5 هرتز. أي من الأنوميرين α أو β للميكاروز يحتمل أن يمثل ذلك؟

16. كيف تفسر الحقائق التالي: (أ) يسود في المزيج التوازني لـ α -D-غلو كوزيد المتيل و β -D-غلو كوزيد المتيل، الأنومير α . (ب) تشغل ذرتا الكلور في التهايو الأكثر استقراراً لـ مفروق-2،5-ثنائي كلورو-1،4-ديوكسان، المواضع المحورية.



Carbohydrates II. Disaccharides and Polysaccharides

الكربوهيدرات II. السكريات الثنائية والسكريات المتعددة

1.35 السكريات الثنائية Disaccharides

السكريات الثنائية هي تلك الكربوهيدرات التي تتشكل من وحدتين من السكريات الأحادية. وتعطي حلمة جزئية من السكريات الثنائية جزئيين من السكريات الأحادية. سندرس أربعة من السكريات الثنائية هي (+)-مالتوز (سكر الشعير)، و (+)-سيللوبيوز، و (+)-لاكتوز (سكر الحليب)، و (+)-سكروروز (سكر القصب أو الشمندر السكري). وسنركز اهتمامنا كما في حالة السكريات الأحادية. على دراسة بنية هذه الجزئيات: على السكريات الأحادية التي يتشكل منها السكريات الثنائية، وكيف ترتبط هذه السكريات الأحادية مع بعضها. في عملنا هذا سنبحث أيضاً إلى حد ما في خواص السكريات الثنائية.

2.25 (+)-Maltose مالتوز

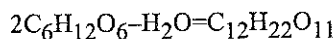
يُحصل على (+)-المالتوز بالحلمة الجزئية المائية للنشاء في الوسط الحمضي، مع غيره من منتجات الحلمة. ويتشكل (+)-المالتوز أيضاً بمرحلة واحدة من عملية تخمير النشاء بهدف الحصول على الكحول الإيثيلي: وفي هذه الحالة تُحَفَّر عملية الحلمة بأنزيم دياستاز، الذي يوجد في الشعير (الشعير النابت). دعنا ننظر إلى بعض الحقائق التي استنتجت منها بنية (+)-المالتوز.

يملك (+)-المالتوز الصيغة الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$. وهو يرجع كاشفي تولانز وفهلنغ. وهو بالتالي سكاريد مرجع. يتفاعل المالتوز مع الفينيل هيدرازين معطياً الأوزازون $C_{12}H_{20}O_9(=NNHC_6H_5)_2$. ويتأكسد بماء البروم مشكلاً حمضاً أحادي الكربوكسيليك $(C_{11}H_{21}O_{10})COOH$ ، وهو حمض المالتوبيونيك. يوجد (+)-المالتوز بشكليين: ألفا $([\alpha] = +168^\circ)$ وبيتا $([\alpha] = +112^\circ)$ اللذان يخضعان للتدوير المتبدل في المحلول (في التوازن $[\alpha] = +136^\circ$).

تشير كل هذه الحقائق إلى الشيء ذاته أي: يحتوي (+)-المالتوز على زمرة الكربونيل التي توجد بشكل تفاعلي نصف أسيتالي، كما في السكريات الأحادية التي سبق أن درسناها. فهي تحتوي فقط على زمرة كربونيل واحدة

«حرة»، نظراً أنه: (أ) يتضمن الأوزون فقط باقيتين من الفينيل-هيدرازين، و(ب) تعطي الأكسدة بماء البروم حمضاً أحادي الكربوكسيل فقط.

يتحول (+)-المالتوز كلياً إلى D-(+)-غلو كوز عندما يحلّمه في المحلول الحمضي، أو عندما يعالج بأنزيم المالتاز (من الخميرة). مما يشير إلى أن (+)-المالتوز (C₁₂H₂₂O₁₁) يتألف من وحدتين من D-(+)-غلو كوز متحدتين معاً بطريقة ما مع فقدان جزئي ماء واحد:



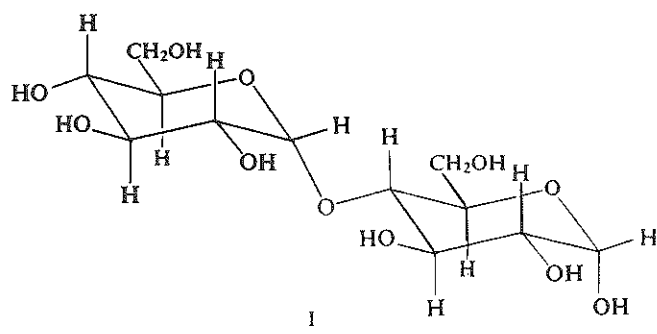
تعد حلمهة الغليكوزيدات بوساطة الحموض مميزة لها، فهي تعطي زمرة مرجعة جديدة (جزئان مرجعان من D-(+)-غلو كوز عوضاً عن جزئي (+)-مالتوز واحد). في حين تميز الحلمهة بأنزيم المالتاز الغلو كوزيدات ألفا. فالغلو كوزيد هو أسيثال، يتشكل بتفاعل الكحول مع زمرة الكربونيل في الكربوهيدرات (الفقرة 16.34). إن الكحول المقصود في هذه الحالة يمكن أن يكون فقط جزئاً ثانياً من D-(+)-غلو كوز. نستنتج من ذلك أن (+)-المالتوز يحوي على وحدتي من D-(+)-غلو كوز متحدتين برابطة ألفا غلو كوزيدية تنشأ من الارتباط بين زمرة الكربونيل التابعة لإحدى وحدتي D-(+)-غلو كوز مع زمرة OH- من الوحدة الأخرى.

يبقى أمامنا سؤالان: أي زمرة من زمرة الـ OH- متورطة في الارتباط؟ وما هي مقاسات الحلقات في وحدتي D-(+)-غلو كوز؟ تعطي الإجابات عن هذين السؤالين بتسلسل الأكسدة والتميلة، والحلمهة المبينة في الشكل 1.35. تحوّل الأكسدة بماء البروم (+)-المالتوز إلى حمض أحادي الكربوكسيل هو حمض D-المالتوبيونيك. وتقود معالجة هذا الحمض بسلفات الممتيل وهيدروكسيد الصوديوم إلى الحصول على حمض ثماني O-متميل D-المالتوبيونيك. ويعطي الحمض الممتيل تحت تأثير الحلمهة في محلول حمضي منتجين هما حمض 6,5,3,2-رباعي - O-متميل D-غلو كونيك و6,4,3,2-رباعي O-متميل D-غلو كوز.

تشير هذه الحقائق إلى أن لـ (+)-المالتوز البنية I، كما هو مبين في الشكل 1.35، وقد أُعطي الاسم 4-O-α-D-غلو كوبرانوزيل-D-غلو كوبرانوز. تقوم زمرة الـ OH- على الـ C-4 بدور الكحول في تشكيل الغلو كوزيد، كما ويحتوي كلا نصفي الجزئي على حلقة بيرانوزية سداسية الأضلاع. دعنا نرى كيف توصلنا إلى البنية I من الحقائق التجريبية.

بادئ ذي بدء، توسم الأكسدة الابتدائية (بزمرة COOH-) وحدة D-غلو كوز التي تحتوي زمرة ألدهيدية «حرة». بعد ذلك توسم المتميلة (مثل CH₂-) كل زمرة حرة من OH-. وأخيراً لدى الحلمهة. يشير غياب زمرة الميتوكسيل إلى زمرة OH- التي كانت مشغولة.

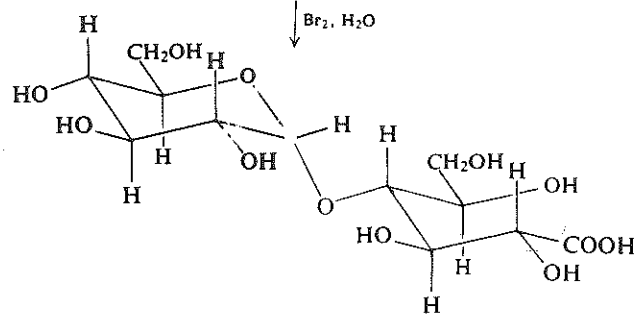
يجب أن ينشأ الناتج المؤكسد، حمض 6,5,3,2-رباعي O-متميل D-غلو كونيك، من وحدة D-غلو كوز (القابلة للتأكسد) المرجعة. ويشير وجود زمرة OH- الحرة على C-4 إلى أن هذا الموضع كان غير متاح للمتميلة أثناء مرحلة متميلة حمض المالتوبيونيك؛ وطالما أن OH- تقع على C-4 هذا يعني أنها مشتركة في الرابطة الغلو كوزيدية لحمض المالتوبيونيك. ولـ (+)-المالتوز ذاته. وهذا يترك فقط زمرة OH- على C-5 لتكون مشغولة في تشكيل حلقة الوحدة المرجعة (القابلة للتأكسد) في السكاريد الثنائي الأصلي. لذلك، وبناءً على هذه الحقائق، فقد عيّنا وحدة D-(+)-غلو كوز الأولى بوصفها O-4-مستبدلة-D-غلو كوبرانوز.



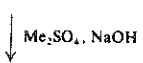
(+)-مالتوز
(-α-أنومير)



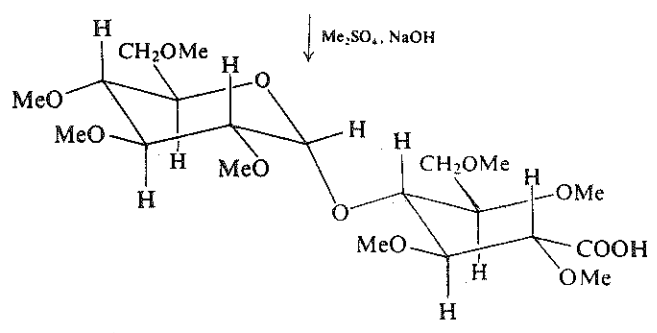
أكسدة



حمض D-مالتوتريونيك
(على الأرجح كالكتون)



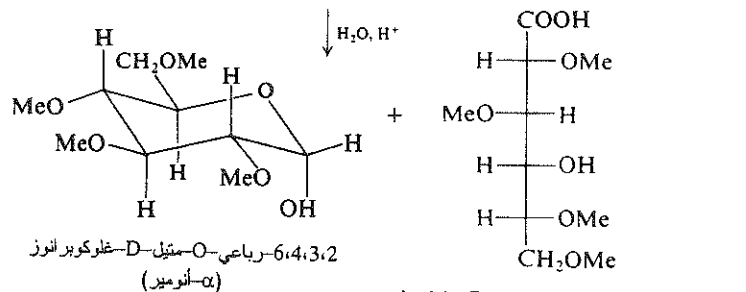
ميتلة



id حمض ثماني-O-ميتيل-D-مالتوتريونيك



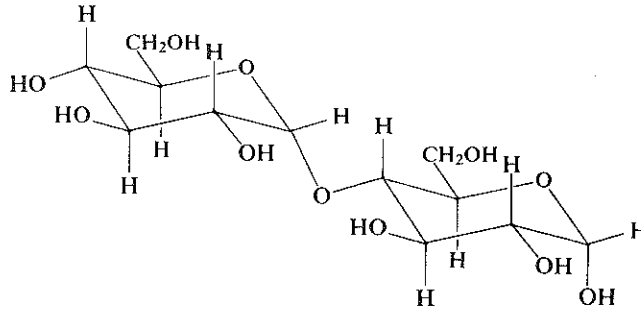
حلقة



D-غلوكوبيرانوز-6-فوسفات-O-ميتيل-4-رباعي-O-ميتيل-D-غلوكوبيرانوز
(-α-أنومير)

حمض 6,5,3,2-رباعي-O-ميتيل-D-غلوكونيك
(على الأرجح كالكتون)

الشكل 1.35 : يُبين تسلسل الأكسدة والميتلة والحلقة أن (+)-المالتوز هو 4-O-(-α-غلوكوبيرانوزيل)-D-غلوكوبيرانوز



I

(+) -المالتوز (أومير- α)D- α -O-4-غلوكوپيرانوزيل-D-غلوكوپيرانوز

يجب أن ينشأ المنتج غير المؤكسد، 2،3،4،6-رباعي-O-مethyl-D-الغلوكو- من وحدة D-غلوكو- غير المرجحة (غير القابلة للتأكسد). ويدل وجود زمرة OH- الحرة على C-5 على أن هذا الموقع قد نجا من المتيلة في مرحلة متيلة حمض المالتوبيونيك؛ وطالما أن OH- تقع على C-5 فهذا يعني أنها مشتركة في الحلقة في حمض مالتوبيونيك وفي (+)-المالتوز ذاته. لذلك، وبناء على هذه الحقائق فقد حددنا وحدة D-(+) -غلوكو- الثانية بوصفها زمرة D- α -غلوكوپيرانوزيل.

مسألة 1.35 تبين الصيغة I بنية الشكل α فقط لـ (+)-المالتوز. ما هي بنية β -(+)-المالتوز التي تكون متوازنة مع I في المحلول؟

مسألة 2.35 لقد وضح موضع زمرة ال-OH في 2،3،4،6-رباعي-O-methyl-D-الغلوكو- بواسطة منتجات الأكسدة التشطرية كما وصفت في الفقرة 19.34. ما هي المنتجات التي يمكن توقعها من الأكسدة التشطرية لحمض 2،3،4،5،6-رباعي-O-methyl-D-الغلوكونيك؟

مسألة 3.35 ما هي المنتجات التي يمكن الحصول عليها إذا كان (+)-المالتوز ذاته عرضة للمتيلة والحلمهة ماذا ستكشف لنا هذه العملية فيما يخص بنية (+)-المالتوز؟ وما هو الشيء الذي يبقى غير مؤكد في بنية (+)-المالتوز؟ ولماذا كان من الضروري أكسدة (+) المالتوز أولاً قبل المتيلة؟

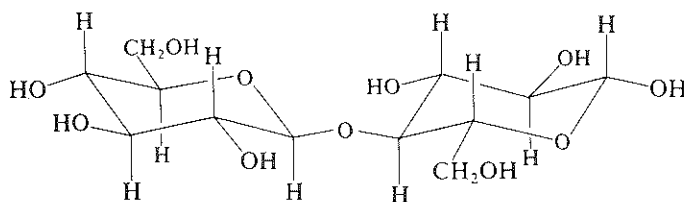
مسألة 4.35 عندما يتعرض (+)-المالتوز لعملية تدرج ذرة كربون واحدة متاليتين، يُحصل على سكاريد ثنائي قادر على إرجاع كاشفي تولانز وفهلنغ لكنه غير قادر على تشكيل الأوزازون. ما هي المنتجات التي يمكن توقعها من الحلمهة الحمضية لهذا السكاريد الثنائي؟ إلى ماذا تشير هذه الحقائق فيما يخص بنية (+)-المالتوز؟

3.35 (+)-سيلوببوز Cellobiose-(+)

لدى معالجة السيلولوز (الألياف القطنية) عدة أيام بحمض الكبريت وأنهيدريد الأستيك تحدث سوية عمليتي الأستلة والحلمهة، ويُحصل على ثماني أستات (+)-السيلوببوز. وتعطي الحلمهة القلوية لثماني الأستات نفس الـ (+)-السيلوببوز.

يملك (+)-السيلوبوز مثل (+)-المالتوز الصيغة الجزيئية المحملة $C_{12}H_{22}O_{11}$. وهو سكاريد مرجع، يشكل الأوزازون. ويوجد بشكليين: ألفا وبيتا يخضعان للتدوير المتبادل. ويمكن أن يحلمه إلى جزئين من D-(+)-غلو كوز. يبين التسلسل المتعاقب للأكسدة والتميلة والحلمهة (كما هي موصوفة من أجل (+)-مالتوز) أن (+)-السيلوبوز يحوي على حلقتين بيرانوزيتين ورابطة غلو كوزيدية مع زمرة -OH على C-4.

يتميز (+)-السيلوبوز عن (+)-المالتوز بميزة واحدة: فهو يتحلّمه بأنزيم الإيمولسين (من اللوز المر)، وليس بـ المالتاز ولما كان الإيمولسين معروفاً في حلمهة الروابط β -الغلو كوزيدية فقط. فباستطاعتنا الاستنتاج أن بنية (+)-السيلوبوز تختلف عن بنية (+)-المالتوز من ناحية واحدة فقط: إذ ترتبط وحدتا D-غلو كوز في (+)-السيلوبوز عبر الرابطة بيتا مفضلة ذلك عن الرابطة ألفا. لهذا السبب فإن (+)-السيلوبوز هو 4-O-(β -D-غلو كوبيرانوزيل)-D-غلو كوبيرانوز.



(+)-السيلوبوز (β -أنومير)

4-O-(β -D-غلو كوبيرانوزيل)-D-غلو كوبيرانوز

وعلى الرغم من أن وحدة D-غلو كوز الواقعة إلى اليمين في صيغة (+)-السيلوبوز تبدو على اختلاف مع وحدة D-غلو كوز الواقعة إلى اليسار، فإن ذلك هو فقط لأنها دوّرت لتسمح بزواوية معقولة للرابطة عند ذرة الأكسجين الغليكوزيدية.

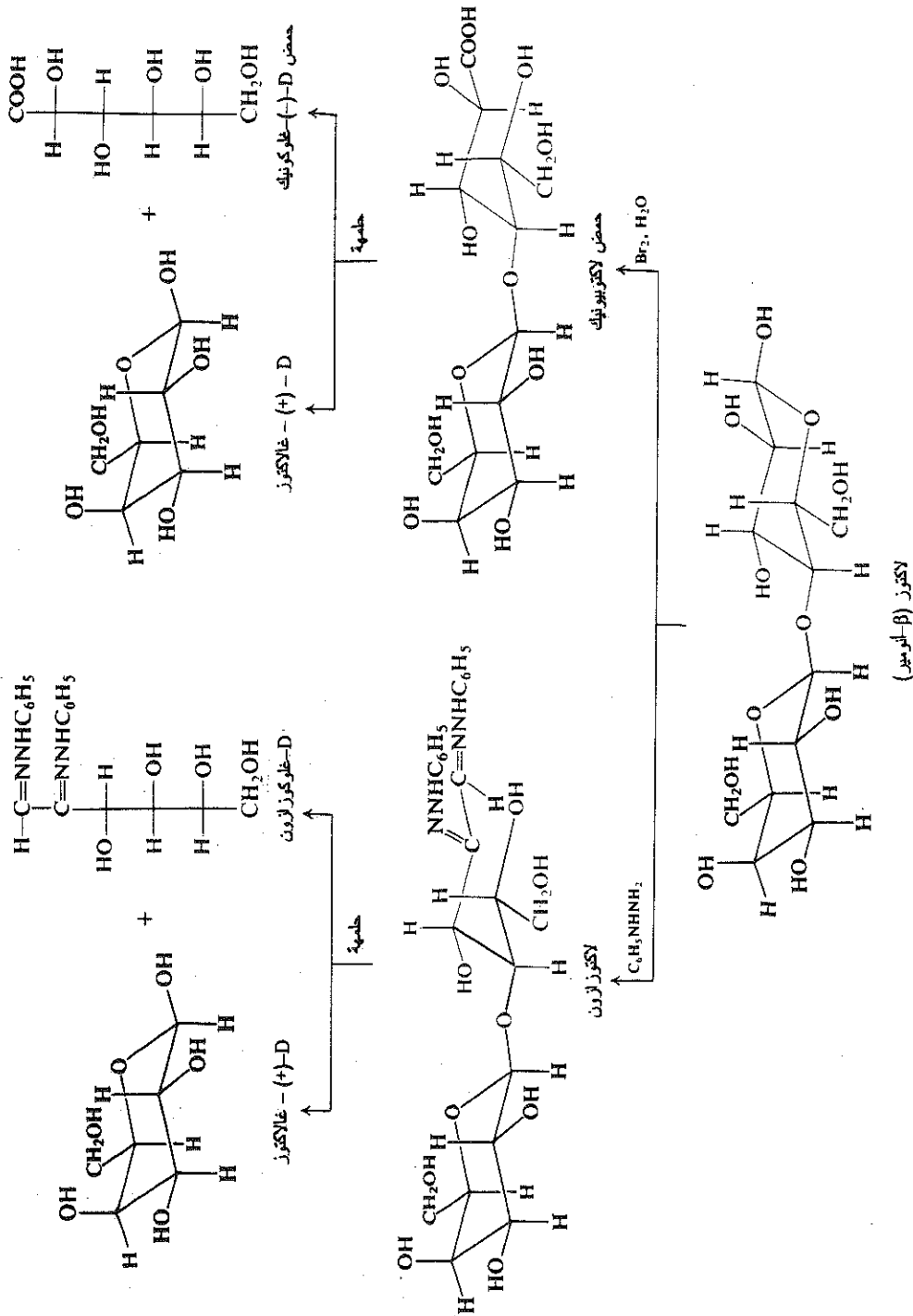
مسألة 5.35 لماذا تكون الحلمهة القلوية لثماني أسيتات السيلوبوز (الأفضل تسميته ثماني-O-أسيتيل السيلوبوز) مفضلة على الحلمهة الحمضية عند الحصول على (+)-السيلوبوز؟

مسألة 6.35 اكتب المعادلات المتسلسلة للأكسدة والتميلة والحلمهة عند تطبيقها على (+)-السيلوبوز.

4.35 (+)-اللاكتوز Lactose-(+)

يشكل اللاكتوز حوالي 5% من الحليب البشري والحليب البقري. ويحصل عليه تجارياً كمنتج ثانوي من صناعة العجن. إذ أنه يوجد في مصّل الحليب whey، المحلول المائي المتبقي بعد تخثر بروتينات الحليب. يحمّض الحليب عندما يتحول اللاكتوز إلى حمض اللاكتيك (حمض مثل كل الحموض) بفضل الفعّل الجرثومي (بوساطة *Lactobacillus bulgaricus*، مثلاً).

يملك (+)-اللاكتوز الصيغة الجزيئية المحملة $C_{12}H_{22}O_{11}$ ، وهو سكاريد مرجع، يشكل الأوزازون، ويوجد بشكليين ألفا وبيتا يخضعان للتدوير المتبادل. وتحوّل الحلمهة الحمضية أو المعالجة بالإيمولسين (الذي يقطع الروابط β فقط) (+)-اللاكتوز إلى كميتين متساويتين من D-(+)-غلو كوز وD-(+)-غالاكتوز. يبدو واضحاً أن (+)-اللاكتوز هو β -غليكوزيد يتشكل باتحاد جزئي من D-(+)-غلو كوز مع جزئي من D-(+)-غالاكتوز.



الشكل 2.35 : حلمية مشتقات (+)لاكتوز: توضح أن الغلوكوز هو وحدة مرجعية. (-)لاكتوز هو 4-O-β-D-غلالتوبيرانوزيد (+)لاكتوز (β-الويسر)

وهنا يبرز السؤال التالي: أي من وحدتي السكاريد الأحادي مرجعة وأي منهما غير مرجعة؟ هل (+)-اللاكتوز غلوكوزيد أم غالاكتوزيد؟

تعطي حلمة اللاكتوزازون D-(+)-غاللاكتوز وD-غلوكوزازون، في حين تعطي حلمة حمض اللاكتوبيونيك (حمض أحادي الكربوكسيليك) حمض D-غلوكونيك وD-(+)-غاللاكتوز (انظر الشكل 2.35، على الصفحة التالية). يبدو جلياً أن وحدة D-(+)-غلوكوز هي التي تحوي الزمرة الألدهيدية «الحرّة» التي تساهم في تشكيل الأوزازون أو أنها تخضع للأكسدة معطية الحمض الموافق. لهذا السبب يُعد (+)-اللاكتوز D-غلوكوز مستبدلاً حيث تكون فيه وحدة D-غاللاكتوزيل مرتبطة بإحدى ذرات الأكسجين، فهو إذاً غاللاكتوزيد، وليس غلوكوزيداً. تعطي عمليات الأكسدة المتبوعة بالتميلة ثم الحلمة نتائج مشابهة لما أحرز مع (+)-المالتوز و(+)-السيلوبوز: فالرابطة الغليكوزيدية تشتمل على زمرة -OH من C-4، وتوجد الوحدتان بالشكل البيروانوزي ذي الستة أضلاع. لهذا السبب فإن (+)-لاكتوز هو D-(β)-غاللاكتوبيروانوزيل-D-غلوكوبيروانوز.

مسألة 7.35 (أ) اكتب المعادلات المتسلسلة للأكسدة والتميلة والحلمة عند تطبيقها على (+)-لاكتوز. (ب) ما هي المركبات المتوقعة من عملية الأكسدة التشرطية للمنتجات النهائية من (أ)؟

مسألة 8.35 ما هي المركبات المتوقعة إذا عُرِّض (+)-اللاكتوز لعملية تدرك ذرة كربون واحدة متاليتين متبوعة بحلمة حمضية؟

5.35 (+)-السكاروز Sucrose-(+)

يُحصل على (+)-السكاروز، الذي هو سكر المائدة الشائع، من قصب السكر والشمندر السكري. وهو أحد الكيمياويات العضوية التي تنتج بشكل نقي وبكمية هي الأكبر.

يملك (+)-السكاروز الصيغة الجزيئية المحملة $C_{12}H_{22}O_{11}$. وهو لا يُرجع كاشف تولانز أو كاشف فهلنغ. فهو سكاريد غير مرجع، ولذلك فهو يتميز عن السكاريدات الثنائية الأخرى التي سبق أن درسناها. وأكثر من ذلك، لا يشكل (+)-السكاروز الأوزازون، ولا يوجد بأشكال أنوميرية، ولا يبدي تدويراً متبدلاً في المحلول. تشير كل هذه الحقائق إلى عدم احتواء (+)-السكاروز على زمرة ألدهيدية أو كيتونية «حرّة».

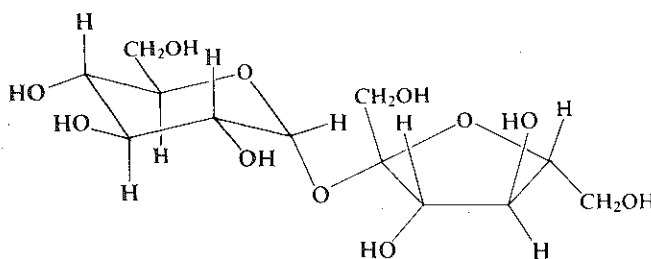
عندما يحلمه (+)-السكاروز بمحلول حمض مخفف، أو بفعل أنزيم الانفرتاز (من الخميرة)، فإنه يعطي كميات متساوية من D-(+)-غلوكوز وD-(-)-فركتوز. تترافق عملية الحلمة هذه بتغير في إشارة دوران مستوي الضوء المستقطب من الموجب إلى السالب. لهذا السبب غالباً ما يدعى ذلك بانقلاب (+)-السكاروز inversion of (+)-sucrose، ولقد دُعي المزيج الحاصل ذو التدوير اليساري والمؤلف من D-(+)-غلوكوز وD-(-)-فركتوز بالسكر المنقلب invert sugar. (العسل هو سكر منقلب في المقام الأول، إذ يوفر النحل الانفرتاز). وعلى الرغم من أن لـ (+)-السكاروز تدويراً نوعياً يعادل +66.5° ولـ D-(+)-غلوكوز تدويراً نوعياً يعادل +52.7°، فإن لـ D-(-)-فركتوز تدويراً نوعياً كبيراً وسالباً يعادل -92.4°، معطياً بذلك قيمة نهائية سالبة للتدوير النوعي للمزيج. (عادة يدعى D-(+)-غلوكوز وD-(-)-فركتوز ديكستروز dextrose ليفولوز levulose نظراً لتدويريهما المتعاكسين، ولأهميتهما كمكونات لـ (+)-السكاروز).

مسألة 9.35 كيف تفسر القيمة $[\alpha] = -19.9^\circ$ الملاحظة تجريبياً للسكر المنقلب؟

يتألف (+)-السكراروز من وحدة D-غلوكوز ووحدة D-فركتوز، أو لظالما أنه لا يوجد زمرة كربونيل «حرة»، فلا بد من أن تكون الوحداتان هما D-غلوكوزيد وD-فركتوزيد. تتصل وحدثا الهكسوز بوضوح بالارتباط الغليكوزيدي الذي يصل بين C-1 و C-2 من الفركتوز. فقط بهذا الأسلوب يمكن للرابطة المفردة بين الوحدات أن تكبل بصورة واقعية وظيفتي الكربونيل على حد سواء.

مسألة 10.35 ماذا ستكون الصيغة الجزيئية لـ (+)-السكراروز إذا ارتبطت C-1 من الغلوكوز مع C-4 من الفركتوز، واتصلت C-2 من الفركتوز مع C-4 من الغلوكوز؟ هل سيكون هذا السكر مرجعاً أم غير مرجع؟

يتعقد تعيين الكيمياء الفراغية للارتباطين D-غلوكوزيد وD-فركتوزيد بحقيقة أن كلا الارتباطين يتحملهان بذات الوقت. تقود قوة الأدلة بما في ذلك نتائج دراسات أشعة X وفي النهاية الاصطناع الكيميائي لـ (+)-السكراروز (1953)، إلى الاستنتاج بأن (+)-السكراروز هو بيتا D-فركتوزيد وألفا D-غلوكوزيد. (لقد وصف اصطناع السكراروز الذي أجراه R. U. Lemieux من جامعة ألبرتا باسم «جبل إيفرست للكيمياء العضوية Mount Everest of organic chemistry».)



(+)-سكراروز

D- α -غلوكوبيرانوزيل D- β -فركتوفورانوزيد

D- β -فركتوفورانوزيل D- α -غلوكوبيرانوزيد

(لأنوميرات: غير قابل للتدوير المتبادل)

مسألة 11.35 عندما يحلّمه (+)-السكراروز أنزيمياً يتبدل تدوير D-غلوكوز الناتج بصورة أولية هابطاً إلى $+52.7^\circ$. على ماذا تدل هذه الحقيقة فيما يخص بنية (+)-السكراروز؟

أظهرت المتيلة والحلمهة أن (+)-السكراروز يتضمن وحدة D-غلوكوبيرانوز ووحدة D-فركتوفورانوز. (فالظهور غير المتوقع للحلقة حماسية الأضلاع الفورانوزية ذات الندرة النسبية سبب صعوبات لانتهائية في إثبات البنية واصطناع (+)-السكراروز). يسمى (+)-السكراروز إما D- α -غلوكوبيرانوزيل D- β -فركتوفورانوزيد أو D- β -فركتوفورانوزيل D- α -غلوكوبيرانوزيد على حد سواء.

مسألة 12.35 (أ) اكتب معادلات لتسلسل المتيلة والحلمهة عند تطبيقهما على (+)-السكراروز. (ب) ما هي المركبات التي يمكن توقعها من الأكسدة التشطرية للمنتجات النهائية في (أ)؟

6.35 السكريات المتعددة Polysaccharides

السكريات المتعددة هي مركبات مؤلفة من عدد - مئات حتى آلاف - من وحدات السكريات الأحادية في الجزيء الواحد. فكما في السكريات الثنائية، ترتبط هذه الوحدات مع بعضها بواسطة الروابط الغليكوزيدية، التي يمكن أن تُكسّر بالحلمهة.

السكريات المتعددة هي بوليمرات متشكلة طبيعياً، ويمكن النظر إليها على أنها مشتقات من الألدوزات أو الكيتوزات عن طريق البلمرة مع فقدان جزيء الماء. يملك السكريات المتعددة المشتق من الهكسوزات، مثلاً، الصيغة العامة $(C_6H_{10}O_5)_n$. بالطبع، تكشف لنا هذه الصيغة القليل جداً فيما يخص بنية السكريات المتعددة. فنحن نحتاج إلى معرفة أي وحدات من السكريات الأحادي تشكلها، وكم عددها في كل جزيء، كيف ترتبط فيما بينها، وفيما إذا كانت هذه الجزيئات الضخمة المتشكلة مستقيمة أو متفرعة، ملتفة أو ذات عرى.

يعد السيلولوز والنشاء إلى حد بعيد من أهم السكريات المتعددة. فكلاهما ينتج في النباتات من ثنائي أكسيد الكربون والماء بعملية الاصطناع الضوئي photosynthesis، وكلاهما، في الواقع، يتشكل من وحدات D-(+) - غلوكوز. ويعد السيلولوز المادة البنائية الرئيسة في النباتات، إذ تعطىها الصلابة والشكل. وربما تكون المادة العضوية المعروفة الأوسع انتشاراً. يؤلف النشاء الغذاء الاحتياطي المخزون في النباتات ويوجد بصورة رئيسة في البذور. وهو أكثر ذوباناً في الماء من السيلولوز، وأسهل منه حلمهة. وبالتالي يُهضم بسهولة أكبر.

بالطبع، النشاء والسيلولوز كلاهما من المواد المهمة جداً للإنسان. عموماً يقال أننا نستخدمهما بكثرة بنفس الأسلوب كما يفعل النبات. فنحن نستعمل السيلولوز للاستفادة من خواصه البنائية: خشب للمنازل، القطن أو رايون الملابس، الورق للاتصال والتغليف. في حين نستعمل النشاء غذاء: البطاطا، الذرة، القمح، الأرز، وغيرها.

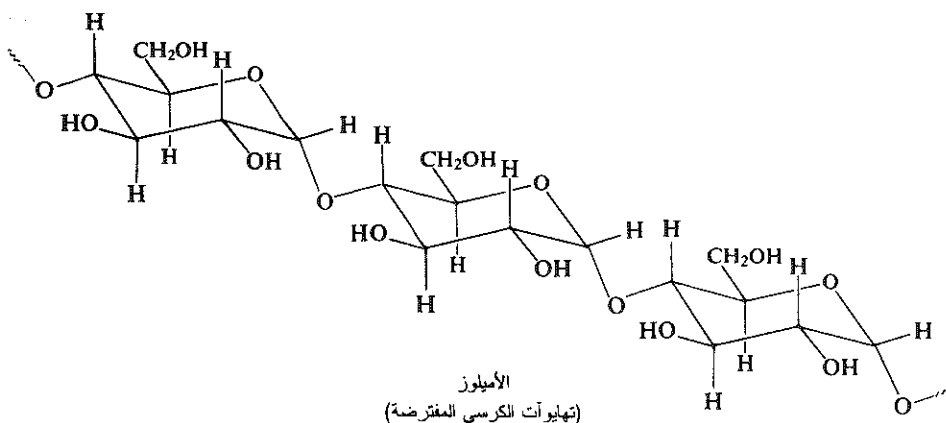
7.35 النشاء Starch

يظهر النشاء كحبيبات ذات أشكال وأحجام مميزة للنبات الذي أُخذ منه. عندما تكون حبيبات النشاء متماسكة تكون غير ذوابة في الماء البارد، وإذا ما مُزّق الغشاء الخارجي لها بالسحق، نجدها تنتفخ في الماء البارد وتشكل الهلامية. ولدى معالجة الحبيبة المتماسكة بالماء الدافئ ينتشر الجزء الذواب من النشاء عبر جدار الحبيبة، أما في الماء الساخن فتنفخ الحبيبات لتصل إلى الحد الذي يجعلها تنبثق.

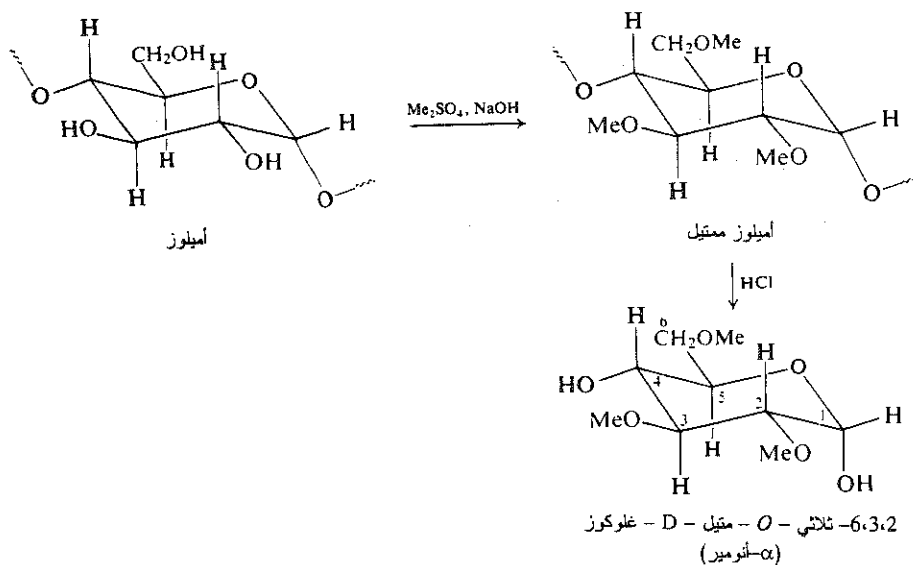
بوجه عام، يحتوي النشاء جزءاً ذواباً في الماء يعادل 20% يدعى بالأميلوز، وجزءاً غير ذواب في الماء يعادل 80% يدعى أميلوبكتين. يبدو أن هذين الجزأين يتوافقان مع سكاريدات مختلفة ذات وزن جزيئي مرتفع وصيغة محملة من الشكل $(C_6H_{10}O_5)_n$. تتحلله مكونات النشاء لدى معالجتها بالحمض أو تحت تأثير الأنزيمات، بصورة تدريجية، إلى ديكسترين (مزيج من متعدد السكريات ذات أوزان جزيئية منخفضة، و (+) - مالتوز لتصل في النهاية إلى D-(+) - غلوكوز. (فمثلاً، يوجد مزيج من كل هذا المكونات في شراب الذرة) يتكون كل من الأميلوز والأميلوبكتين من وحدات D-(+) - غلوكوز، لكنهما يختلفان في الحجم الجزيئي والشكل.

8.35 بنية الأميلوز. تحليل الزمرة الطرفية Structure of amylose. End group analysis

يعد المالتوز السكاريد الثنائي الوحيد وD-(+) -غلو كوز السكاريد الأحادي الوحيد، اللذان يحصل عليهما من حلمهة الأميلوز. ولتفسير ذلك، افترض أن الأميلوز يتألف من عدة سلاسل مولفة من عدة وحدات من D-(+) -غلو كوز، ترتبط كل وحدة منها برابطة ألفا غليكوزيدية بـ C-4 من الوحدة التالية.



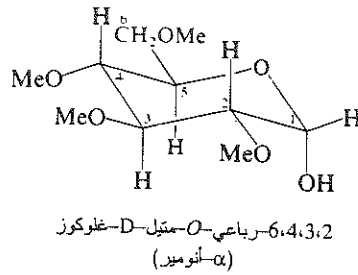
باستطاعتنا الوصول إلى بنية للأميلوز تكون فيها الروابط α و β متناوبة بانتظام. على أية حال، يمكن لمركب له مثل هذه البنية أن يعطي (+) -سيلوبيوز مثلما يعطي (+) -مالتوز، ما لم تحدث حلمهة الروابط β بسرعة أكبر من حلمهة الروابط α . وبما أن الرابطة β في (+) -سيلوبيوز هي بالفعل أبداً من حلمهة الرابطة α في (+) -مالتوز، فتبدو مثل هذه البنية غير محتملة. كم يوجد من وحدات D- α -غلو كوز في الجزيء الواحد من الأميلوز، وما هي أشكال هذه الجزيئات الضخمة؟ إنها أسئلة صعبة، وإيجاد إجابات لها، أجريت محاولات استخدمت فيها طرائق كيميائية وأنزيمية، وطرائق فيزيائية مثل التحليل بأشعة X، والمجهر الإلكتروني، والضغط التناضحي osmotic pressure، وقياسات اللزوجة، والسلوك في المثفلات ذات السرعة الفائقة.



لقد حُصل على معلومات قيمة تتعلق بالحجم والشكل الجزيئي من جراء إدغام عمليتي المتيلة والحلمهة وكان ذلك فعّالاً جداً في دراسة بنى السكاريدات الثنائية.

يحتوي السكاريد الأحادي، D-(+)-غلوكوز، خمس زمر OH- حرة، ويشكل مشتق خماسي متيل هو رباعي-متيل-D-غلوكوبيرانوزيد المتيل. ولدى اتحاد وحدتين من D-(+)-غلوكوز معاً، كما في (+)-مالتوز، فإن كل وحدة منهما تحتوي على أربع زمر حرة من OH-. وتشكل مع وحدتين أخريين، فإنها تحوي ثلاث زمر حرة فقط من OH-، لهذا السبب ستعطي متيلة الأميلوز مركباً محتويًا على ثلاث زمر فقط من OCH₃- في كل وحدة غلوكوز. ما هي الحقائق؟

عندما يتميل الأميلوز ويحلّمه. فإنه يُحصل، كما هو متوقع، على 2،3،6-ثلاثي-O-متيل-D-غلوكوز ولكن يحصل أيضاً قليلاً من 2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز، تقدر بنحو 0.2 – 0.4% من المنتج الكلي. بالنظر لبنية الأميلوز، نرى أن ذلك أيضاً متوقع. ويبرز مبدأ مهم وهو: تحليل الزمرة الطرفية (الشكل 3.35).



تصل كل وحدة من D-غلوكوز في الأميلوز بوحدتين أخريين من D-غلوكوز إحداهما مع C-1 والأخرى مع C-4، وترتبط كل وحدة في الحلقة البيرانوزية مع C-5. ونتيجة ذلك، تتوافر زمر OH- حرة على المواقع C-2 و C-3 و C-6 قابلة للمتيلة. لكن ذلك ليس من أجل كل وحدة D-غلوكوز. فباستثناء سلسلة الأميلوز الحلقية، يجب أن يكون لسلسلة الأميلوز نهايتان. فعند النهاية الأولى يجب أن تتضمن وحدة D-غلوكوز زمرة ألدهيدية «حرة». وعند النهاية الأخرى يجب أن تمتلك وحدة D-غلوكوز زمرة OH- حرة على C-4. وتستجيب وحدة D-غلوكوز الأخيرة هذه لمتيلة أربعة من زمرة OH- التي تعطي لدى حلمتها جزئياً من 2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز.

لذلك فإن كل جزيء من الأميلوز الممتيل كلياً سيعطي لدى حلمته جزئياً واحداً من 2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز، فمن معرفة عدد جزيئات ثلاثي-O-متيل-D-غلوكوز المتشكلة مقابل كل جزيء من مركب رباعي المتيل. نستطيع حساب طول سلسلة الأميلوز.

هنا نرى مثلاً على استعمال تحليل الزمرة الطرفية لتعيين طول السلسلة. إذ تبين المتيلة التي تعطي 0.25% من رباعي-O-متيل-D-غلوكوز أنه من أجل كل زمرة طرفية (ذات OH- حرة على C-4) هناك نحو 400 وحدة في السلسلة.

توحي الطرق الفيزيائية بأن السلاسل هي إلى حد ما أطول من ذلك، إذ تتراوح الأوزان الجزيئية من 150000 إلى 600000، مما يشير إلى وجود 1000 إلى 4000 من وحدات الغلوكوز في الجزيء الواحد. يحدث بعض التدرج

للسلسلة بصورة جلية عبر خطوة المتيلة، وتؤدي حلمهة عدة روابط غليكوزيدية فقط في الوسط القلوي إلى كسر السلسلة إلى أجزاء أكثر قصراً.

مسألة 13.35 ادرس سلسلة الأميلوز ذات الـ 4000 وحدة غلوكوز. ما هو عدد المواقع التي يجب أن يتشطر لكي ينخفض معدل طول السلسلة إلى 2000 وحدة؟ إلى 1000 وحدة؟ إلى 400 وحدة؟ ما هي النسبة المئوية للعدد الكلي للروابط الغليكوزيدية المتحللمهة في كل حالة؟

إذاً يعتقد أن الأميلوز مؤلف من سلاسل طويلة تشتمل كل منها على 1000 وحدة أو أكثر من D-غلوكوز متصلة مع بعضها بروابط α - كما في (+)-المالتوز، كما يعتقد بوجود تفرع قليل أو عدم وجوده إطلاقاً في السلسلة. الأميلوز هو ذلك الجزء من النشاء الذي يعطي لوناً أزرق شديداً مع اليود. ويظهر التحليل بأشعة X أن سلاسل الأميلوز ملتفة بشكل لولبي (كالدرج اللولبي) وبداخلها فضاء يكفي لإيواء جزيء اليود ويعود اللون الأزرق إلى احتباس جزيئات اليود داخل اللولب.

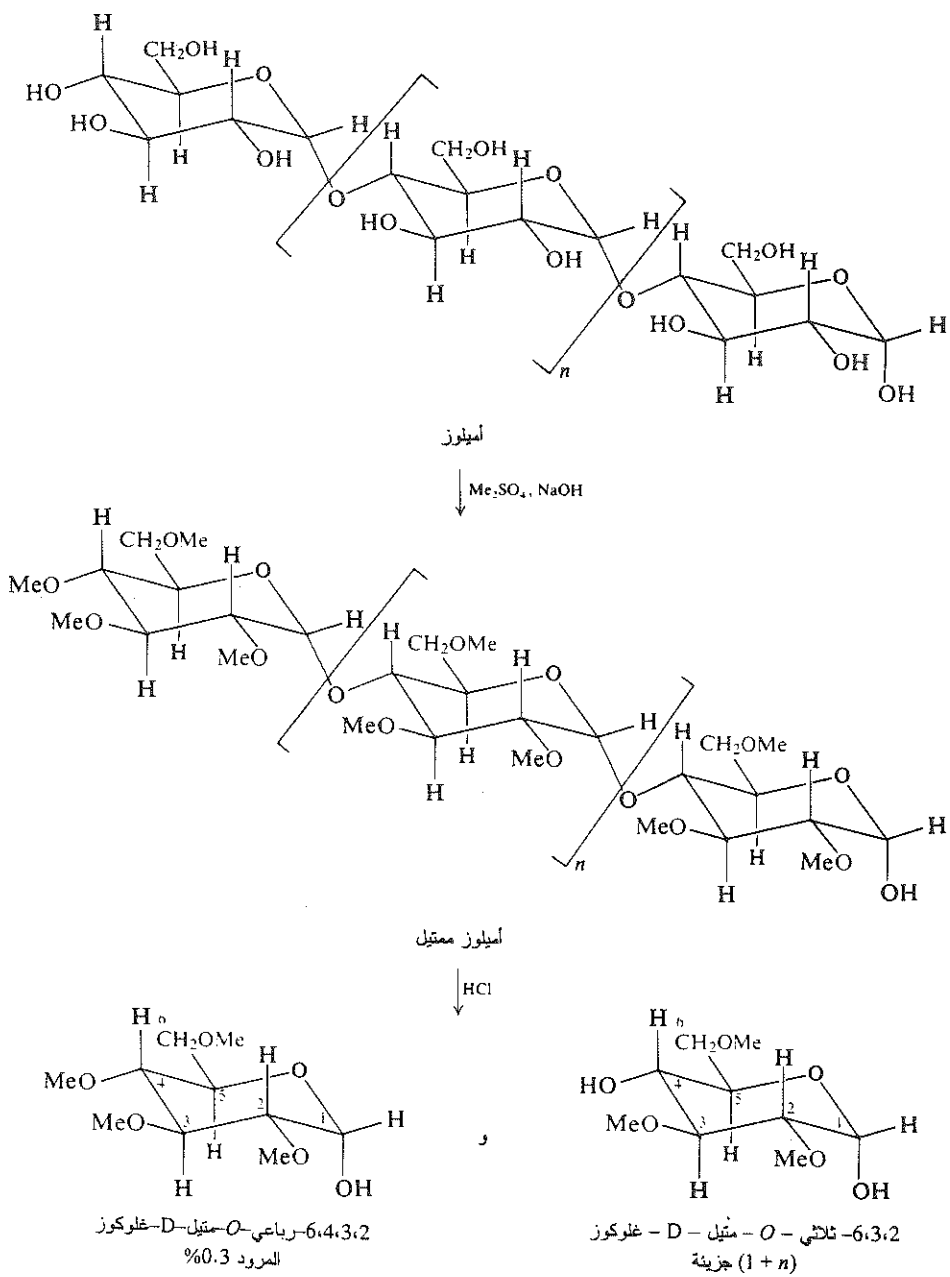
مسألة 14.35 اعتماداً على دليل موثوق، فقد اقترح أن حلقات الأميلوز ذات نهايؤ القارب الملتوي أكثر من ذات نهايؤ الكرسي المعتاد. (أ) ما هي الميزة التي تسعى لجعل أي نهايؤ بشكل الكرسي غير مستقر؟ (ب) اقترح نهايؤ القارب الملتوي الذي يستبعد هذه الصعوبة. (إرشاد: ما هي الزمر الضخمة المتصلة بالحلقة في الأميلوز؟).

9.35 بنية الأميلوبكتين Structure of amylopectin

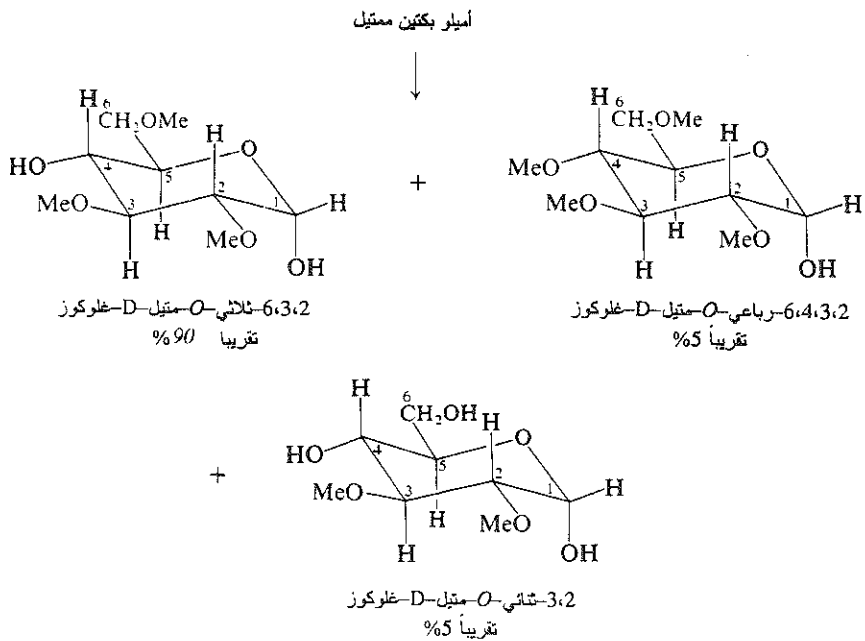
يحللمه الأميلوبكتين إلى سكاريد ثنائي وحيد هو (+)-مالتوز، ويعطي تسلسل المتيلة المتبوعة بالحلمهة بصورة أساسية 6،3،2-ثلاثي-O-متيل-D-غلوكوز. فالأميلوبكتين مثل الأميلوز يتألف من سلاسل من وحدات D-غلوكوز، ترتبط كل وحدة فيها برابطة ألفا غليكوزيدية للموقع C-4 من الوحدة التالية. على أي حال، فإن بنيتها أكثر تعقيداً من بنية الأميلوز.

تبين الأوزان الجزيئية المعينة بالطرق الفيزيائية أن هناك عدداً يصل إلى المليون وحدة من D-غلوكوز في الجزيء الواحد، علاوة على ذلك تعطي حلمهة الأميلوبكتين الممتيل نسبة أعلى تصل إلى 5% من 6،4،3،2-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز، مشيراً بذلك إلى وجود 20 وحدة فقط في السلسلة الواحدة. كيف يمكن لهذه الحقائق أن تكون متوافقة مع ذات البنية؟

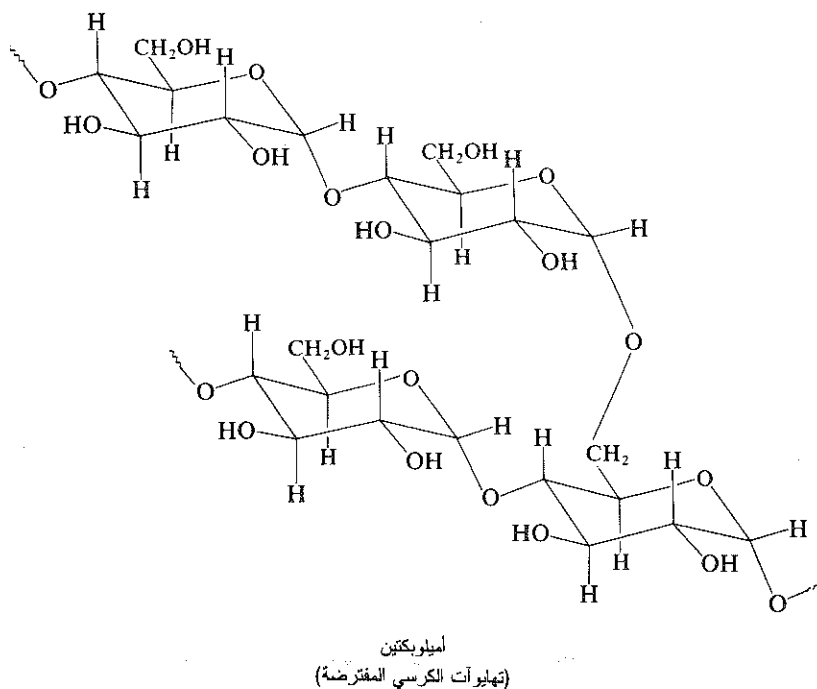
لقد وجد الجواب في الحقيقة التالية: ينتج عن عملية الحلمهة 3،2-ثنائي-O-متيل-D-غلوكوز إلى جانب مركبات ثلاثي متيل ورباعي متيل، وبكمية تعادل تقريباً تلك المشتقة من رباعي متيل.



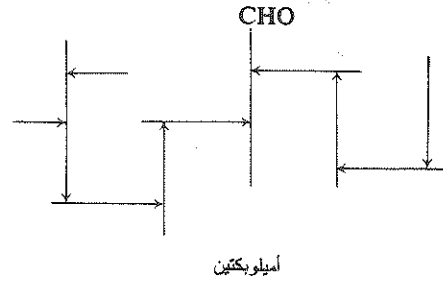
الشكل 3.35 : تحليل الزمرة الطرفية. حلمهة الأميلوز الممتيل. تعطي الوحدة الطرفية من جزيء طويل
2,3,6-ثلاثي-O-مethyl-D-غلوكوز، وتعطي وحدات أخرى 2,3,4,6-رباعي-O-مethyl-D-غلوكوز.



يملك الأميلوبكتين بنية متفرعة كثيراً مؤلفة من عدة مئات من السلاسل القصيرة ذات الـ 20 - 25 وحدة D-غلوكوز في كل منها. وترتبط كل سلسلة من هذه السلاسل من أحد طرفيها عبر C-1 مع الموقع C-6 من السلسلة الأخرى.



يعتقد أن يكون جزيء الأميلوبكتين إلى حد ما مشابهاً تخطيطياً لما يلي:



الجليكوجين، هو الشكل الذي تخزن فيه الكربوهيدرات في العضوية الحيوانية لتحرر منه حين حاجة الاستقلاب لها، له بنية تشبه كثيراً تلك التي يمتلكها الأميلوبكتين، باستثناء أن جزيئاته تبدو على درجة عالية من التفرع، وسلسله أكثر قصراً (12 - 18 وحدة D-غلو كوز في كل واحدة منها).

مسألة 15.35 السكاريدات المتعددة المعروفة باسم ديكسترانات، استعملت بدائل لبلازما الدم في عمليات نقل الدم، لقد شكّلت بفعل نوع محدد من الجراثيم على (+)-السكراروز. اشرح الخواص التالية للديكستران: تقود الحلمة الكاملة بوساطة الحمض إلى الحصول على D-(+)-غلو كوز فقط. وتعطي الحلمة الجزئية سكاريداً ثنائياً واحداً فقط وسكاريداً ثلاثياً واحداً فقط، وهي تشمل فقط روابط α -جليكوزيدية. نحصل تحت تأثير المتيلة والحلمة بصورة رئيسة على 2،3،4-ثلاثي-O-متيل-D-غلو كوز مع كميات صغيرة من 2،4-ثنائي-O-متيل-D-غلو كوز و 2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غلو كوز.

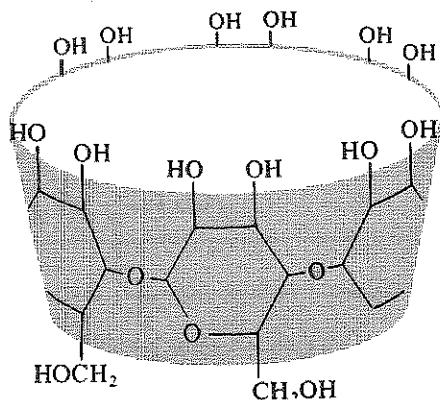
مسألة 16.35 وجدت سكاريدات متعددة تدعى كسيلانات xylans مترافقة مع السيلولوز في الخشب والقش. اشرح الخواص التالية لعينة من الكسيلان: يوحى التدوير الكبير للضوء المستقطب بالاتجاه السالب إلى وجود ارتباطات من نوع β . وتعطي الحلمة الكاملة بحضور الحموض D-(+)-كسيلوز فقط. ونحصل تحت تأثير المتيلة والحلمة، بصورة أساسية على 2،3-ثنائي-O-متيل-D-كسيلوز، مع كميات ضئيلة من 2،3،4-ثلاثي-O-متيل-D-كسيلوز و 2-O-متيل-D-كسيلوز.

10.35 الديكسترينات الحلقية Cyclodextrins

يتشكل لدى معالجة النشاء بأنزيم خاص (الأميلاز المشتق من *Bacillus macerans*) مزيجاً من الديكسترينات الحلقية: سكاريدات متعددة ذات وزن جزيئي منخفض تنتمي لصف عام يدعى باسم قليلة السكاريدات oligosaccharides (oligo = قليل).

يتألف الديكسترين الحلقى من ست أو سبع أو ثمان، أو أكثر، من وحدات D-غلو كوز مرتبطة عبر روابط ألفا-1،4 بأسلوب ما مشكّلة حلقة - سوار سلسلي كل حلقة فيه هي بيرانون سداسي الأضلاع. هذه الحلقات هي بشكل الكعكة المحلاة (دونات)، لا بل هي إترات تاجية (الفقرة 19.13)، لكنها ذات عدد من الفروقات المهمة. إن لأصغر هذه المركبات، α -حلقي ديكسترين، قطراً يعادل نحو مرتين قطر 18-تاج-6، وثقبه (4.5 Å) أوسع بنحو الضعف. يتناقض هذا الثقب تدريجاً بشكل طفيف. لذلك يظهر الجزيء، بشكل يشبه الدلو الصغير الذي لا قعر له (انظر

الشكل 4.35). تشكل الجوانب حلقة مؤلفة من ستة أو أكثر من سداسيات الوجوه. يتوضع كل وجه منها في مستوى من الجوانب، وبالتالي، فإن عمق الدلو هو عرض الحلقة البيرانوزية. تتوضع خارج الدلو وحول الحافة «العلوية» الأكبر، زمر -OH الثانوية العائدة لـ C-2 و C-3؛ وحول الحافة «السفلية» الصغرى تتوضع زمر -OH العائدة لـ C-6، أي زمر -CH₂OH. ويتألف الجزء الداخلي من الدلو من ثلاثة طوابق متوضعة واحدة فوق الأخرى: طابقان من C-H، وبينهما طابق من O الغليكوزيدية.



الشكل 4.35 : رسم تخطيطي يمثل α -حلقي ديكسترين. تبدو زمر الـ -OH الثانوية متوجهة نحو الخارج من الحافة «العلوية»، في حين تبدو زمر -CH₂OH متوجهة نحو الخارج من الحافة «السفلية». يبين التجويف بروابط C-H و O-غليكوزيدية في ثلاثة طوابق متوضعة الواحد فوق الآخر.

يستطيع حلقي ديكسترين أن يعمل مثل الإيتر الناجي مضيفاً لحزيرات زائرة. ففي الواقع، كانت الصلة بخاصية حلقي الديكستريانات هي سبب إدراك الأول للظاهرة المعروفة الآن باسم العلاقة مضيف - زائر. لكن وخلافاً للإيترات الناجية يتمتع حلقي الديكسترين بسطح خارجي قطبي محب للماء، وبسطح داخلي هو نسبياً غير قطبي ومحب للشحوم. ويقود ذلك بصورة طبيعية إلى نتيجتين مهمتين: (أ) يستضيف الديكسترين الحلقي في جوفه المحب للشحوم على نحو نموذجي زائراً، ليس أيوناً بل جزيئاً عضوياً غير قطبي أو الطرف غير القطبي من جزيء عضوي، و(ب) تمنح خاصية حب الماء التي يتميز بها السطح الخارجي لحلقي الديكسترين إمكانية ذوبانه في الماء نتيجة تشكل المعقد الناشئ بينهما. بذلك يتوطن الجزيء الزائر بالاعتماد على حجمه وقطبيته، مع الحجم الخاص لحلقي الديكسترين.

يمكن استخدام الديكستريانات الحلقية لتحضير التفاعلات العضوية، غالباً مع انتقائية للناحية وعلى درجة عالية من الانتقائية الفراغية. والأهم من ذلك، تستخدم كموديلات بسيطة نسبياً لدراسة فعل الأنزيمات.

يظهر تأثير الديكستريانات الحلقية على التفاعلات الكيميائية بعدة طرق:

(أ) تستطيع هذه المركبات ببساطة إخفاء أجزاء معينة من الجزيء الزائر، بينما تعرض الأجزاء الأخرى منه للتفاعل.

(ب) باستطاعتها تغيير تهايؤ الجزيء الزائر.

(ج) توفر البطانة lining المحبة للشحوم وسطاً غير قطبي للجزيء الزائر، لكن ضمن مذيب قطبي.

(د) تستطيع زمر -OH -الإسهام في التفاعل، إما مباشرة - كأسس ونوكليوفيلات أو كمراكز للارتباط الهيدروجيني

- أو عبر المركبات المتوسطة المؤقتة (مثل الإسترات) المتشكلة بالتفاعل مع المضيف أو مع الكاشف المهاجم.

تأتي الفائدة التطبيقية للديكستريانات الحلقية كموديولات أنزيمية من حقيقة أنها تشبه الأنزيمات (انظر، مثلاً، الفقرة 18.36)، إذ أنها ترتبط أولاً مع الركيزة ومن ثم تؤثر فيها عبر زمر المتبادلات، فتبدو بوضوح، مثلاً على التناغم المتبادل السمفوريا *symphoria*.

مسألة 17.35 أثبتت بنية الديكستريانات الحلقية، ليس فقط بالتحليل بواسطة أشعة X، وإنما أيضاً بدليل من النوع الذي عالجه للتو. تحدث بالتفصيل عن الاستجابة المتوقعة من الديكستريانات الحلقية تجاه كل من الكواشف أو التحاليل التالية: (أ) محلول فهلنغ، (ب) حلمهة حمضية، (ج) متيلة متبوعة بحلمهة حمضية، (د) حمض فوق اليوديك، (هـ) تعيين الوزن الجزيئي.

مسألة 18.35 عندما يُمسك بنزين سلفونات الصوديوم بواسطة α -حلقي الديكسترين، يُعرف بأن إحدى نهايتي الجزيء ستبرز منه. أي من النهايتين تتوقع أن تكون النهاية المقصودة، ولماذا؟

مسألة 19.35 يمكن لمزيج مؤلف من α ، β ، و γ -الديكستريانات الحلقية (الذي يحتوي على التوالي على ست وسبع وثمان وحدات من الغلوكوز) أن يُفصل بالترسيب الانتقائي لكل مكون بُعِدَ الإضافة المتعاقبة لثلاثة مركبات: حلقي الهكسان، وفلورو البنزين، والانتراسين (الفقرة 12.14). أي مركب يترسب، وأي حلقي ديكسترين، ولماذا؟

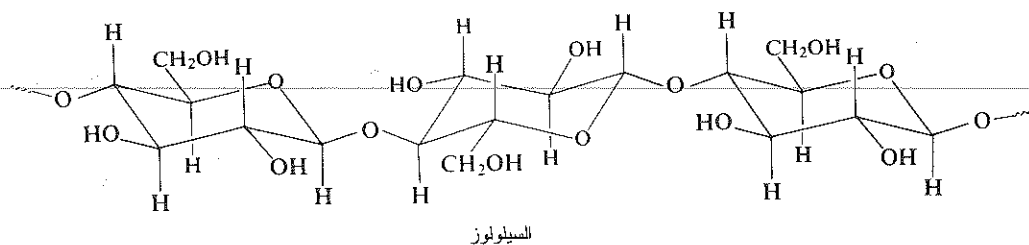
مسألة 20.35 يمكن للديكستريانات الحلقية أن تستعمل لفصل مزيج من أورنو وميتا وبارا سيمينات *cymenes* (مماكبات إيروبروبيل التولوين). هل باستطاعتك الاقتراح كيف يمكن أن يجري ذلك؟

11.35 بنية السيلولوز Structure of cellulose

السيلولوز هو المكون الرئيس للخشب والنسج النباتية. فالقطن مثلاً هو تقريباً سيلولوز نقي، فهو غير قابل للذوبان في الماء وعديم الطعم، إنه كاربوهيدرات غير مرجح. وتعزى هذه الخصائص، على الأقل جزئياً، إلى الوزن الجزيئي المرتفع للجزيء.

يملك السيلولوز صيغة مجملة $(C_6H_{10}O_5)_n$. وتؤدي الحلمهة الحمضية الكاملة للجزيء إلى الحصول على D -(+)-غلوكوز كسكاريد أحادي فقط. بينما تعطي الحلمهة الكاملة للسيلولوز الممتل مردوداً عالياً من 2،3،6-ثلاثي- O -متيل- D -غلوكوز. فهو مثل النشاء، لذلك يتألف السيلولوز من سلاسل من وحدات D -غلوكوز بحيث ترتبط كل وحدة بالرابطة الغليكوزيدية مع $C-4$ من الوحدة التالية.

يختلف السيلولوز عن النشاء في التشكيل الفراغي للارتباط الغليكوزيدي. إذ تعطي معالجة السيلولوز بأنهدريد الأستيك وحمض الكبريت ثمان- O -أسيتيل سيلوبيوز، وهناك دليل على أن كافة الروابط الغليكوزيدية في السيلولوز، تشبه تلك الموجودة في (+)-سيلوبيوز، وهي ارتباطات بيتا.



تقدّر الأوزان الجزيئية للسيليلوز بالطرق الفيزيائية وتبلغ ما بين 250000 إلى المليون أو أكثر، وتبدو على الأرجح أنها تضم على الأقل 1500 وحدة غلوكوز في الجزيء الواحد. أعطي تحليل الزمرة الطرفية بكلا المتيلة والأكسدة بحمض اليوديك أطوالاً للسلاسل تزيد عن 1000 وحدة غلوكوز في السلسلة الواحدة. ودلّ التحليل بأشعة X والمجهر الإلكتروني على أن هذه السلاسل الطويلة متوضعة جنباً إلى جنب على هيئة حزم، يتماسك بعضها مع بعض، دون شك، بالروابط الهيدروجينية التي تنشأ بين عدد من زمر ال-OH المتجاورة. تلتف هذه الحزم مع بعضها لتشكل بنى تشبه الحبل. تتجمع هذه البنى لتشكل الخيوط الشعرية التي نعرفها. بينما في الخشب تنظم هذه «الحبال» السيلولوزية في الليغنين معطية بنية تشبه الاسمنت المسلح.

12.35 تفاعلات السيلولوز Reactions of cellulose

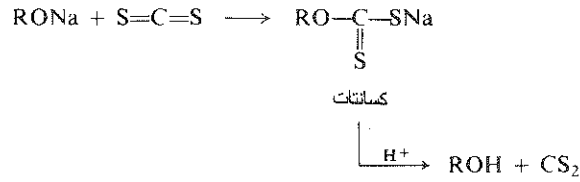
رأينا أن الروابط الغليكوزيدية في السيلولوز تنكسر بفعل الحمض، ويعطي كل جزيء من السيلولوز عدداً من جزيئات D-(+)-غلوكوز. الآن دعنا نرى بصورة مختصرة تفاعلات السيلولوز التي تبقى فيها السلسلة سليمة دون أذى بصورة أساسية. تحتوي كل وحدة غلوكوز في السيلولوز على ثلاث زمر OH- حرة؛ وهذه هي المواقع التي يحدث فيها التفاعل.

تجرى هذه التفاعلات على السيلولوز من أجل تعديل خواص الأنواع الرخيصة المتوافرة، والحصول على بوليمرات جاهزة بعمليات صناعية ضخمة.

يشكل السيلولوز الإسترات مثل أي كحول آخر. إذ يتحول السيلولوز لدى معالجته بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت إلى نترات السيلولوز. وتعتمد خواص هذا المنتج واستعمالاته على درجة النترية. فمثلاً، إن القطن المتفجر guncotton، الذي يستعمل في صنع مسحوق البارود اللادخاني هو إلى حد كبير سيليلوز منترت كلياً، وغالباً ما يدعى باسم السيلولوز ثلاثي النترات (ثلاثة زمر نترات لكل وحدة غلوكوز). أما البيروكسيلين فهو مادة أقل نترية وتحتوي على ما بين اثنتين و ثلاث زمر نترات لكل وحدة غلوكوز. وقد استعمل في صناعة اللدائن مثل السيلولويد والكولوديون، المستخدمة في صنع شرائح أفلام التصوير وفي اللكر. لكن من مساوئ هذا المنتج أنه سريع الالتهاب، ويشكل لدى احتراقه أكاسيد نتروجينية عالية السمية.

يتحول السيلولوز إلى مشتق ثلاثي الأستات لدى معالجته بأنهدريد الأستيك وحمض الأستيك وبحضور قليل من حمض الكبريت. وتزيج الحلمة الجزيئية لهذا المنتج بعضاً من زمر الأستات، كما تقطع السلسلة إلى أجزاء أقصر (200 إلى 300 وحدة لكل جزء). وتعطي أستات السيلولوز (عادة ثنائي الأستات) المنتج المهم من الوجهة التجارية. يعرف عن أستات السيلولوز أنها أقل عرضة للاشتعال من نترات السيلولوز، وقد استعُض بها عن النترات في العديد من التطبيقات العملية، مثل تصنيع أفلام التصوير الآمنة. وعند إمرار محلول أستات السيلولوز في الأستون قسراً عبر ثقب أو شقوق دقيقة يتبخّر المذيب وتخرج شعيرات صلبة، تعرف الخيوط المصنوعة من هذه الشعيرات باسم رايون الأستات.

لدى معالجة الكحول بنائي كبريت الكربون في وسط مائي من هيدروكسيد الصوديوم نحصل على مركب يُعرف باسم كستات xanthate. وتقود معالجة الكستات بالمحلول الحمضي إلى ظهور المواد الأولية من جديد.



يخضع السيلولوز إلى تفاعل مشابه مشكلاً كسائنتات السيلولوز، التي تذوب في الأوساط القلوية معطية تبادلات غروية لزجة تدعى الفيسكوز.

لدى إمرار الفيسكوز قسراً عبر ثقب دقيقة إلى داخل حمام حمضي يتجمد السيلولوز بشكل شعيرات دقيقة تعطي خيوطاً من المادة المعروفة بالرايون. هناك عمليات أخرى لصنع الرايون، لكن عملية تشكل الفيسكوز ما تزال العملية الرئيسة المستخدمة في الولايات المتحدة. أما إذا مرّ الفيسكوز قسراً عبر شقوق ضيقة، فيتجمد السيلولوز ويخرج بهيئة صفائح رقيقة تستعمل بعد معالجة سطحها بالغلبيسول ليصبح ناعم الملس، كرقائق وقائية (سلوفان). يؤكل السيلولوز في الصناعة، مشكلاً الإيترات بفعل كلوريدات الألكيل (لكونه أقل ثمناً من السلوفان) بحضور قلوي.

من الصعب في هذه التفاعلات تجنب تدرك سلاسل السيلولوز الطويلة. وتعد إيترات المتييل والإتيل والبتزيل للسيلولوز مركبات مهمة في إنتاج الأنسجة، والأفلام، ومختلف المواد اللدائنية.

مسائل

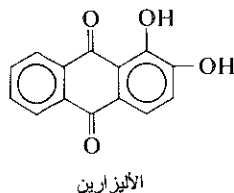
1. وجد (+)-جنتيبيوز gentiobiose (+)- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ في جذور الجنتيان. إنه سكر مرجع، يشكل الأوزازون، ويستجيب للتدوير المتبادل، ويتحلّمه في المحلول الحمضي أو بالإيمولسين معطياً D-غلو كوز. وتعطي متيلة (+)-جنتيبيوز المتبوعة بالحلمهة 6،4،3،2-رباعي-O-متيل-D-غلو كوز و 4،3،2-ثلاثي-O-متيل-D-غلو كوز. ما هي بنية (+)-جنتيبيوز، وما هو الاسم المنهجي له؟

2. (أ) (+)-تريهالوز Trehalose (+)- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ، سكر غير مرجع، يوجد في فطور المشروم الفتية، ويعطي لدى حلمهته بالمحلول الحمضي أو بالمالتاز D-غلو كوز فقط. وتعطي المتيلة مشتق ثماني-O-متيل، الذي يقود تحت تأثير الحلمهة إلى الحصول على 6،4،3،2-رباعي-O-متيل-D-غلو كوز فقط. ما هي بنية (+)-تريهالوز، وما هو الاسم المنهجي له؟

(ب) يشبه (-)-إيزوتريهالوز و (+)-نيوتريهالوز التريهالوز في معظم النواحي. مع ذلك، يحلمه إيزوتريهالوز إما بالإيمولسين أو بالمالتاز. في حين يحلمه نيوتريهالوز بالإيمولسين فقط. ما هي البنية، وما هما الاسمان المنهجيان لهذين المركبين الكربوهيدراتيين؟

3. يُحصل على حمض روبريتريك Ruberythric، $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ ، وهو غليكوزيد غير مرجع، من جذر الفُوّه madder root. تعطي الحلمهة الكاملة له الأليزارين $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ ، و D-غلو كوز و D-كسيلوز في حين تعطي الحلمهة المتدرجة الأليزارين وبريمفروز primeverose، $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. وتعطي أكسدة البريمفروز بماء البروم، المتبوعة بالحلمهة، حمض D-غلو كونيك و D-كسيلوز. ويتّج عن متيلة البريمفروز المتبوعة بالحلمهة 4،3،2-ثلاثي-O-متيل-D-كسيلوز و 4،3،2-ثلاثي-O-متيل-D-غلو كوز.

ما هي البنية أو البنى الممكنة لحمض روبيريتريك؟ كيف يمكن إزالة أي شكوك قد تظهر.



4. وجد (+)-رافينوز Raffinose-(+) في ميلاس الشمندر، وهو سكر غير مرجع، له الصيغة الجزيئية $C_{18}H_{32}O_{16}$. ينتج عن حلمته بحمض ال-D-فركتوز وD-غالاكتوز وD-غلوكوز، وتعطي حلمته بأيزيم α -غالاكتوزيداز D-غالاكتوز والسكراروز، بينما تقود حلمته بأيزيم الانفرتاز (الأيزيم الذي يشطر السكراروز) إلى الحصول على D-فركتوز والسكراريد الثنائي ميليوز.

تؤدي متيلة الرافينوز المتبوعة بالحلمة إلى 1،6،4،3،2-رباعي-O-متيل-D-فركتوز، و2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غالاكتوز، و2،3،4-ثلاثي-O-متيل-D-غلوكوز.

ما هي بنية الرافينوز؟ وما هي بنية الميليبيوز؟

5. يوجد (+)-ميليبيتوز Melezitose-(+) في عسل النحل، وهو سكر غير مرجع، له الصيغة الجزيئية $C_{18}H_{32}O_{16}$. تعطي الحلمة الحمضية D-فركتوز ومولين من D-غلوكوز، بينما تقود الحلمة الجزيئية إلى الحصول على D-غلوكوز والسكراريد الثنائي التورانوز. وينتج عن حلمته بحضور المالتاز D-غلوكوز وD-فركتوز، في حين ينتج السكراروز لدى حلمته بأيزيم آخر.

تقود متيلة الميليبيتوز المتبوعة بالحلمة إلى الحصول على 1،6،4،3،2-ثلاثي-O-متيل-D-فركتوز ومولين من 2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز.

(أ) ما هي بنية الميليبيتوز المتوافقة مع هذه الحقائق وما هي بنية التورانوز؟

يتفاعل الميليبيتوز مع أربعة مولات من HIO_4 معطياً مولين من حمض الفورميك ولكن دون أن يعطي الفورم ألدهيد.

(ب) أثبت أن غياب الفورم ألدهيد يشير إلى بنية فورانوزية أو بيرانوزية تحصى وحدة الفركتوز، أو بنية بيرانوزية أو سبتانوزية (حلقة سباعية أضلاع) لوحدي الغلوكوز.

(ج) ما هو عدد مولات HIO_4 التي ستسهلك وكم عدد مولات حمض الفورميك التي ستنتج إذا كانت وحدتا الغلوكوز على شكل حلقتين سبتانوزيتين؟

(د) أجب عن السؤال (ج) من أجل حلقة سبتانوزية واحدة وحلقة بيرانوزية واحدة.

(هـ) أجب عن السؤال (ج) من أجل حلقتين بيرانوزيتين.

(و) ماذا تستطيع أن تقول فيما يخص حجم الحلقات في وحدات الغلوكوز؟

(ز) أجب عن السؤال (ج) عندما يكون للفركتوز حلقة بيرانوزية، حلقة فورانوزية.

(ح) ماذا تستطيع أن تقول فيما يخص حجم الحلقة في وحدة الفركتوز؟

(ط) هل تتوافق معطيات الأكسدة مع بنية الميليبيتوز التي أعطيتها في (أ)؟

6. عزل العالم بان S. C. Pan (من مؤسسة جوزيف سيكرام وأولاده Joseph E. Seagram and Sons, Inc) سكر (+) - البانوز panose (+) أول مرة من إنماء *Aspergillus niger* على المالتوز. للبانوز وزن جزيئي يساوي 475 - 500 تقريباً. وتعطي حلمته الغلوكوز والمالتوز ومماكب المالتوز الذي يدعى إيزومالتوز. ينتج عن متيلة وحلمهة البانوز كل من 2،3،4-ثلاثي-، و2،3،6-ثلاثي-، و2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز بكميات متساوية المولات بصورة أساسية. ويستدعي التدوير الموجب للبانوز استبعاد أي إمكانية لارتباطات من نوع β.

(أ) ما هو عدد وحدات السكاريد الأحادي التي تؤلف البانوز؟ وما هو عدد الطرق الممكنة لترتيبها؟
 (ب) لا تعطي أكسدة البانوز إلى حمض الدونيك، المتبوعة بالحلمهة المالتوز، بينما يعطي إرجاع البانوز إلى بانيتول، المتبوع بالحلمهة الغلوسيتول والمالتيتول (منتج إرجاع المالتوز). هل باستطاعتك الآن رسم بنية إيزو المالتوز؟
 (ج) يمكن للبانوز وإيزو المالتوز أن يُعزلا من منتجات الحلمهة الجزئية للأميلوبكتين. ما هي علاقة ذلك مع بنية الأميلوبكتين؟

7. اقترح صيغاً بنيوية للسكاريديات المتعددة التالية، متناسياً الكيمياء الفراغية للارتباطات الغلكيوزيدية:

(أ) ينتج عن الأرابان araban المعزول من قشور الفول السوداني لدى حلمهته L-أرابينوز فقط. وتعطي المتيلة المتبوعة بالحلمهة كميات متساوية من مولات 2،3،5-ثلاثي-O-متيل-L-أرابينوز، و2،3-ثنائي-O-متيل-L-أرابينوز، و3-O-متيل-L-أرابينوز.

(ب) يعطي المانان mannan المعزول من الخميرة بالحلمهة D-مانوز فقط. كما تقود المتيلة المتبوعة بالحلمهة إلى الحصول على 2،3،4،6-رباعي-O-متيل-D-مانوز، و2،3،4،6-ثلاثي-O-متيل-D-مانوز، و2،3،4-ثنائي-O-متيل-D-مانوز، بالإضافة إلى كميات صغيرة من 2،3،4-ثلاثي-O-متيل-D-مانوز.

8. عندما يغلي الكسيلان (انظر المسألة 16.35) مع محلول مخفف لحمض الهيدروكلوريك، ينحرف البخار سائل ذو رائحة مستساغة من الفورفورال، $C_5H_4O_2$. يعطي الفورفورال اختبارات إيجابية مع كاشفي تولانز وشيف، وهو يشكل الأوكسيم والفنيل هيدرازون ولكن دون الأوزازون. يمكن أن يُؤكسد الفورفورال بـ $KMnO_4$ معطياً المركب A، $C_5H_4O_3$ ، الذي يذوب في المحلول المائي لـ $NaHCO_3$.

يمكن أن ينتزع الكربوكسيل بسهولة من المركب A والحصول على B، C_4H_4O ، الذي يعطي لدى هدرجه المركب C_4H_8O ، C. لكن المركب C لا يعطي اختبارات إيجابية للزمر الوظيفية باستثناء الذوبانية في H_2SO_4 المركز والبارد، وهو يعطي اختبارات سلبية لعدم الإشباع مع المحاليل المخففة من $KMnO_4$ أو CCl_4/Br_2 .

تؤدي المعالجة المطولة لـ C مع HCl إلى الحصول على D، $C_4H_8Cl_2$ ، الذي يعطي لدى معالجته بـ KCN المركب E، $C_6H_8N_2$. ويمكن للمركب E أن يحلمه معطياً F، $C_6H_{10}O_4$ ، الذي يمكن مطابقته مع حمض الأديبيك. ما هي بنية الفورفورال؟ وما هي بنية المركبات A حتى E؟

9. اكتب بنية ملائمة لكل من السكاريديات المتعددة التالية:

(أ) يستعمل حمض الألجينيك Alginic acid، الذي يحصل عليه من الطحلب البحري seaweed كعامل تخخين في المثلجات وغيرها من الأطعمة. ينتج عن حلمهته فقط حمض D-مانورونيك D-mannuronic acid. في حين تعطي

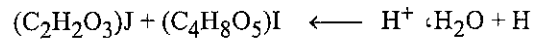
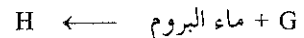
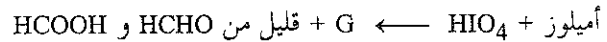
المتيلة المتبوعة بالحلمهة حمض 2،3-ثنائي-O-متيل-D-مانورونيك (حمض مانورونيك هو $(\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{CHO})$). ويعتقد أن تكون الروابط الغليكوزيدية في حمض الألجينيك من النوع بيتا.

(ب) يعد حمض البكتيك pectic acid المكون الرئيس للبكتين والمسؤول عن تشكيل الهلام من الفواكه وثمار التوت. تعطي متيلة حمض البكتيك المتبوعة بالحلمهة حمض 2،3-ثنائي-O-متيل-D-غاللاكتورونيك فقط. ويعتقد أن تكون الروابط الغليكوزيدية في حمض البكتيك من النوع ألفا.

(ج) يستعمل الأغار agar، المعزول من الطحالب البحرية، في إنماء العضويات الدقيقة. وتقود حلمهته إلى الحصول على D-غاللاكتوروز وL-غاللاكتوروز وحمض الكبريت بالنسبة الجزئية 1:1:9. في حين تعطي متيلة الأغار المتبوعة بالحلمهة 2،4،6-ثلاثي-O-متيل-D-غاللاكتوروز، و2،3-ثنائي-O-متيل-L-غاللاكتوروز، وحمض الكبريت بنفس النسبة الجزئية 1:1:9. ما هي الجوانب غير المؤكدة في البنية التي تقترحها؟

10. يعد السكاريد المتعدد (وزن جزيئي نحو 150000) المكون الرئيس للمحفظة المحيدة بالنوع II لجرثوم ذات الرئة الفصية pneumococcus. والمادة المسؤولة عن الانتقائية في تفاعلاته المستضد - ضد antigen-antibody. تعطي حلمهته كميات متساوية من مولات D-غلوكوز وحمض D-غلوكورونيك، $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$: في حين تعطي الحلمهة الحذرة حمض سيلوبورونيك (الحمض أوروبنيك المشتق من السيليبوز) تعطي متيلته المتبوعة بالحلمهة كميات متساوية المولات من 2،3،6-ثلاثي-O-متيل-D-غلوكوز، وحمض 2،4-ثنائي-O-متيل-D-غلوكورونيك. ما هي البنية المتوقعة لهذا السكاريد المتعدد؟

11. اكتب بنى للمركبات G حتى J:



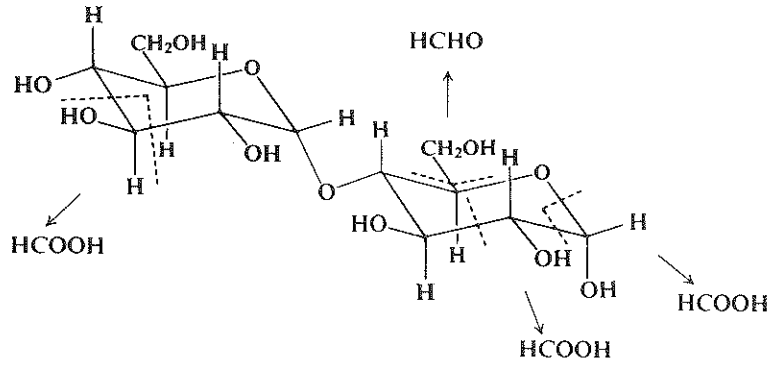
12. يمكن للكلورة العطرية أن تحدث ليس فقط بحمض تحت الكلوري HOCl، (المسألة 5.15)، وإنما أيضاً بواسطة تحت هالينات الألكيل، ROCl، المتشكلة بالتفاعل بين الكحولات و HOCl.

(أ) أوجز كافة الخطوات المحتملة في آلية الكلورة المحفزة حمضياً للأنيسول بواسطة ثنائي-بوتيل هيبوكلوريت، t-BuOCl.

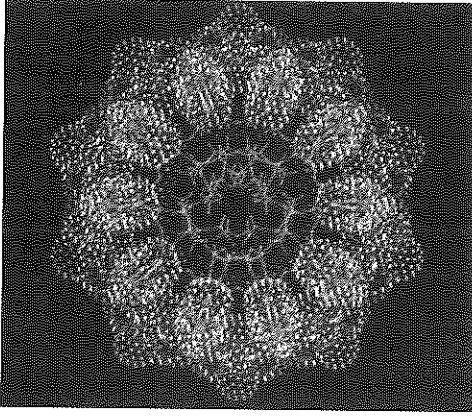
(ب) تعطي كلورة الأنيسول بـ HOCl أو t-BuOCl مزيجاً من أورثو وبارا كلورو الأنيسولات. من جهة ثانية، تعطي الكلورة بـ HOCl بحضور α -حلقي الديكستين المنتج بارا حصراً، وتجري بسرعة أكثر مما تجري في حال غياب حلقي-الدكستين. كف يمكنك تفسير كل من انتقائية الناحية وزيادة السرعة.

(ج) يمارس α -حلقي الديكستين الممتيل في كلا الموقعين C-2 و C-6 تأثيراً مشابهاً لتأثير حلقي الديكستين غير الممتيل. هل باستطاعتك الآن أن تكون أكثر دقة في إجابتك عن الفقرة (ب)؟

13. عندما يعالج مول واحد من سكاريد ثنائي مثل (+)-مالتوز بحمض فوق اليوديك (تحت شروط تجعل حلمهة الرابطة الغليكوزيدية أصغرية)، نحصل على ثلاثة مولات من حمض الفورميك (ومول واحد من الفورم ألدهيد).



(أ) وضح ماذا يحدث للأميلوز (انظر إلى الصيغة في الفقرة 8.35) عندما يعالج بـ HIO_4 . (ب) كيف أمكن استعمال هذا التفاعل في تعيين طول السلسلة؟ (ج) تقود أكسدة 540 ملغ من الأميلوز (من نبات الساغو) بـ HIO_4 إلى الحصول على 0.0102 ميلي مول من HCOOH ما هو طول سلسلة هذا الأميلوز؟



Proteins and Nucleic Acids

البروتينات والحموض النووية

Molecular Biology

البيولوجيا الجزيئية

1.36 البروتينات Proteins

اشتق الاسم «بروتين» من الكلمة اليونانية بروتوس proteios التي تعني الأول. لقد كان اختيار هذا الاسم موفقاً. فالبروتينات من كل المركبات الكيميائية يجب، بالتأكيد، أن تأتي في الترتيب الأول لكونها مادة الحياة. تشكل البروتينات جزءاً ضخماً من الجسم الحيواني، فتجعله متماسكاً وتقوم بتشغيله. توجد البروتينات في كل الخلايا الحية. إنها المادة الأساسية للجلد والعضلات والأوتار والأعصاب والدم والأنزيمات والأضداد والعديد من الهرمونات.

(إن الحموض النووية التي تضبط الوراثة هي فقط التي تستطيع أن تتحدى مكانة البروتينات، وتأتي أهمية الحموض النووية من كونها هي التي توجه اصطناع البروتينات).

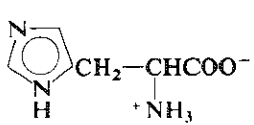
من الوجهة الكيميائية، تعد البروتينات بوليمرات عالية، فهي بولي أميدات، اشتقت من مونوميرات α -أمينو الحموض الكربوكسيلية. يضم جزيء مفرد من البروتين مئات أو حتى آلاف من وحدات الحمض الأميني، إذ يمكن أن تكون هذه الوحدات منتمة إلى عشرين صنفاً مختلفاً. فعدد الاتحادات المختلفة، أي عدد جزيئات البروتين المتنوعة الممكنة هو أيضاً عدد غير محدود. فمن المحتمل أن تحتاج العضوية لعشرات الآلاف من البروتينات المتنوعة لتكوين وتشغيل الجسم الحيواني، وهذه المجموعة من البروتينات لا تتطابق مع المجموعة التي يحتاجها حيوان آخر من صنف آخر.

في هذا الفصل سوف ندرس أولاً كيمياء الحموض الأمينية، ومن ثم سندرس البروتينات التي تتشكل فيها. وسيكون هدفنا الرئيس التماس الطرائق التي استنبطت بواسطتها بنى هذه الجزيئات الضخمة المعقدة، وكيف استقر كل هذا العمل، في التحليل الأخير، على المبادئ الأساسية للنظرية البنوية العضوية، أي على مفاهيم زاوية الرابطة وطولها، وحجم الزمرة وشكلها، والارتباط الهيدروجيني، والطينين، والحمضية والأساسية، والفعالية الضوئية، والتشكيل والتهاؤ.

2.36 بنية الحموض الأمينية Structure of amino acids

يقدم الجدول 1.36 البنى والأسماء لـ 23 حمضاً من الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات. إن عدداً محدداً من هذه الحموض (المعلمة بـ «ض») هي الحموض الأمينية الضرورية، التي يجب أن تغذى بها الحيوانات الياقعة إذا ما أريد لها أن تنمو على نحو سليم؛ فمن الواضح أنه ليس باستطاعة العضوية الحيوانية أن تصنع هذه الحموض الأمينية الخاصة من مواد أخرى موجودة في طعامها.

الجدول 1.36 : الحموض الأمينية الطبيعية

الصيغة	الرمز المختصر	الاسم
$\text{CH}_3-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_3$	Ala A	(+)-ألانين
$\text{H}_2\text{NC(NH}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_2$ NH_2	Arg R	(+)-أرجنين ض
$\text{H}_2\text{NCOCH}_2-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_3$	Asn N	(-)-أسبارجين
$\text{HOOCCH}_2-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_3$	Asp D	(+)-حمض أسبارتيك
$\text{HSCH}_2-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_3$	Cys C	(-)-سيسستين
$-\text{OOCCH}(\text{NH}_3^+)\text{CH}_2\text{S}-\text{SCH}_2-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_3$ $+\text{NH}_3$	Cys-Cys	(-)-سيسستين
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_3$	Glu E	(+)-حمض غلوتاميك
$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2-\text{CHCOO}^-$ $+\text{NH}_3$	Gln Q	(+)-غلوتامين
CH_2COO^- $+\text{NH}_3$	Gly G	جليسين
	His H	(-)-هيسستدين ض

ض: حمض أميني ضروري.

نرى أن كافة الحموض الأمينية هي ألفا-أمينو، وفي حالتها البرولين وهيدروكسي البرولين تشكل الزمرة الأمينية جزءاً من حلقة البيروليدين. تضيفي هذه الخاصية العامة على الحموض الأمينية جملة من الصفات الكيميائية المشتركة، إحدى هذه الصفات هي المقدرة على تكوين سلاسل طويلة من البولي أميد التي تولف البروتينات. وسنركز اهتمامنا على هذه الخواص الكيميائية المشتركة.

من جهة أخرى، تمتاز بنى هذه المركبات كثيراً إلى حد بعيد. فبالإضافة للزمرة الكربوكسيلية والزمرة الأمينية ألفا، فإن بعضاً من الحموض الأمينية تشتمل على زمرة كربوكسيلية إضافية (مثل حمض الأسبارتيك أو حمض الغلوتاميك)، أو على زمرة كربوكسيلية كامنة بهيئة كربوكسي أميد (مثل أسبارجين)؛ تدعى هذه الحموض بالحموض الأمينية الحمضية. بينما يشتمل بعض من الحموض على زمرة أساسية إضافية، التي قد تكون زمرة أمينو (مثل ليزين)، أو زمرة غوانيدين (أرجينين)، أو حلقة الإيميدازول (هستيدين). تدعى هذه الحموض الأمينية الأساسية. كما تشتمل بعضاً من الحموض الأمينية على البنزين أو على منظومات حلقة لامتجانسة وعلى زمر هيدروكسيل فينولية أو كحولية، وعلى ذرات هالوجين أو كبريت. وتستجيب كل من هذه المنظومات الحلقية أو الزمر الوظيفية لحملة من التفاعلات النموذجية الخاصة بكل منها. (انظر الشكل 1.36).

3.36 الحموض الأمينية بوصفها أيونات ثنائية القطب Amino acids as dipolar ions

على الرغم من أن الحموض الأمينية تظهر عموماً مشتملة على زمرة أمينو وزمرة كربوكسيل $H_2NCHRCOOH$ ، فإن هناك خواصاً فيزيائية وكيميائية تبدو غير متوافقة مع هذه البنية:

(أ) الحموض الأمينية، خلافاً للأمينات والحموض الكربوكسيلية، هي بلورات صلبة غير طيارة تنصهر متفككة في درجات الحرارة المرتفعة.

(ب) لا تذوب الحموض الأمينية في المذيبات اللاقطبية مثل إثير البترول أو البنزين أو الإيتر، لكنها تذوب في الماء بصورة يمكن إدراكها.

(ج) تسلك محاليلها المائية سلوكاً مشابهاً لمحاليل المواد التي لها عزم ثنائي قطب مرتفع.

(د) إن ثابتي الحموضة والأساسية لزمري $-COOH$ و $-NH_2$ منخفضان إلى درجة كبيرة، فمن أجل الغليسين، مثلاً، نجد أن $K_a = 10^{-10} \times 1.6 = 1.6 \times 10^{-10}$ و $K_b = 10^{-12} \times 2.5 = 2.5 \times 10^{-12}$ ، في حين يكون لمعظم الحموض الكربوكسيلية قيم لـ K_a من مرتبة 10^{-5} ولأغلب الأمينات الأليفاتية قيم لـ K_b من مرتبة 10^{-4} .

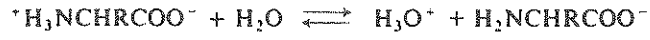
تتوافق كل هذه الخواص إلى حد كبير مع بنية الأيون ثنائي القطب للحموض الأمينية (I).



I

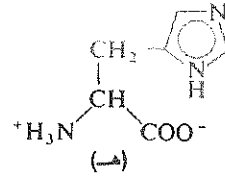
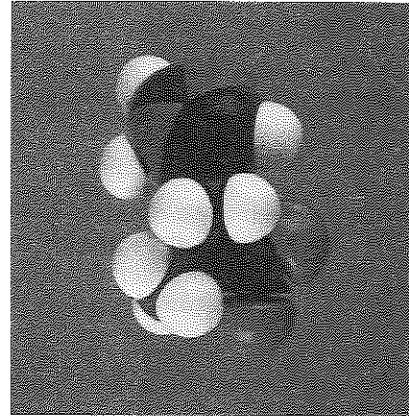
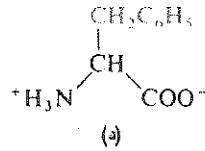
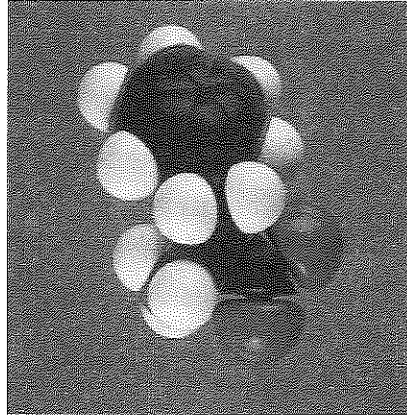
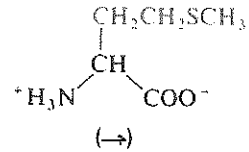
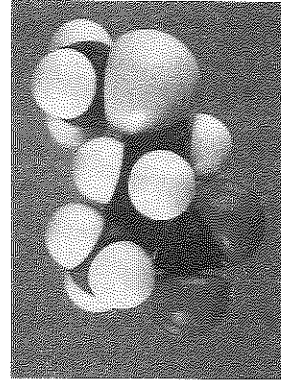
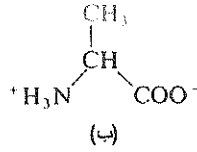
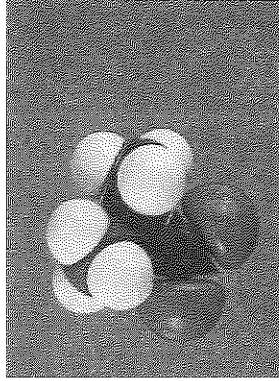
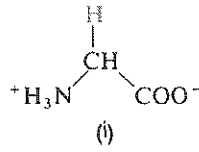
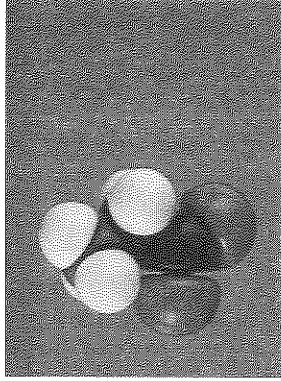
الحموض الأمينية: أيونات ثنائية القطب

إن الخواص الفيزيائية - نقطة الانصهار، الذوبان، وعزم ثنائي القطب المرتفع - هي تماماً كما يتوقع لمثل هذا الملح. وتصبح الخواص حمض - أساس أيضاً قابلة للاستنتاج عندما ندرك أن K_a المقاسة فعلياً تعود لحمضية أيون الأمونيوم RNH_3^+



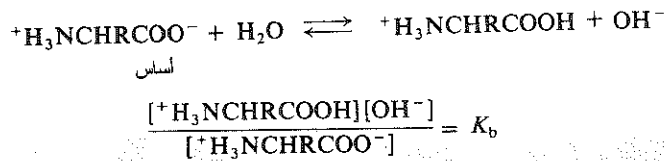
حمض

$$\frac{[H_3O^+][H_2NCHR\text{COO}^-]}{[{}^+H_3NCHR\text{COO}^-]} = K_a$$



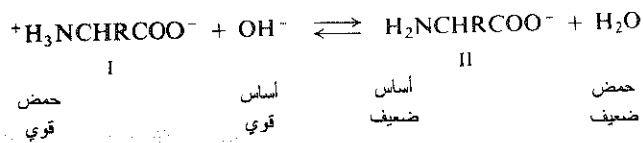
الشكل 1.36 : نماذج لبعض الحموض الأمينية، ${}^+H_3N-CH-COO^-$. (أ) غليسين، (ب) ألانين، (ج) ميثيونين، (د) فنيل آلانين، (هـ) هستيدين. تحتوي كل هذه الحموض على البنية الجوهرية ذاتها، لكنها تختلف فيما بينها بالسلسلة الجانبية R. تتألف البروتينات من وحدات من الحموض الأمينية، إذ يعطي التسلسل الخاص للسلاسل الجانبية فيها لكل بروتين جملة مميزة من الخواص.

بينما يعزى K_b فعلياً لأساسية أيون الكربوكسيلات RCOO^- .

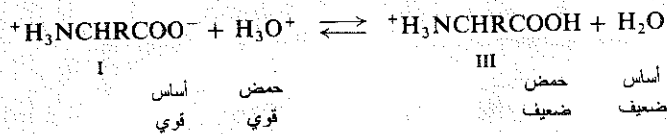


ترتبط القيمة الحمضية والأساسية للحمض وأساسه المرافق (مثل CH_3COOH و CH_3COO^- أو CH_3NH_3^+ و CH_3NH_2) في المحلول المائي، بالعلاقة $K_b \times K_a = 10^{-14}$. فمن ذلك يمكن أن يحسب أن K_a هو من مرتبة $10^{-10} \times 1.6 = 1.6 \times 10^{-10}$ من أجل NH_3^+ للغليسين، مما يشير إلى أن $K_b = 6.3 \times 10^{-5}$ من أجل NH_2^- . وهي قيمة معقولة للأمين الأليفاتي. وبنفس الأسلوب، نجد أن K_b هو من مرتبة 2.5×10^{-12} من أجل COO^- للغليسين مما يشير إلى أن $K_a = 4 \times 10^{-3}$ من أجل COOH . وهي قيمة مقبولة للحمض الكربوكسيلي المحتوي على زمرة NH_3^+ الساحبة للإلكترونات.

فلدى جعل محلول الحمض الأميني قلوياً، ينقلب الأيون ثنائي القطب I إلى الأنيون II، إذ يزيج أيون الهيدروكسيد، الأساس القوي، بروتوناً من أيون الأمونيوم مستبدلاً الأمين، الأساس الضعيف، به.



ولدى جعل محلول الحمض الأميني حمضياً، ينقلب الأيون ثنائي القطب I إلى الكاتيون III: إذ يتخلى الحمض القوي، H_3O^+ ، عن بروتون لأيون الكربوكسيلات، محولاً إياه إلى حمض كربوكسيلي ضعيف.



بإيجاز، تعد NH_3^+ هي الزمرة الحمضية للحمض الأميني البسيط مثل الغليسين وليست COOH ، وبالمقابل تكون الزمرة الأساسية هي COO^- وليست NH_2^- .

مسألة 1.36 يشتمل الحمض الأميني على زمرتين أساسيتين، في محلول قلوي، و NH_2^- و COO^- . أي منهما أشد أساسية؟ إلى أي زمرة سيتوجه البروتون بصورة مفضلة في حال إضافة حمض للمحلول؟ ما هو المنتج المتشكل؟

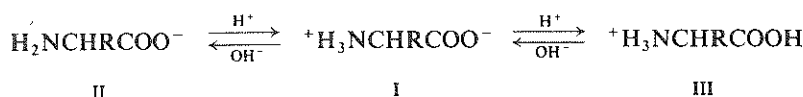
مسألة 2.36 في محلول حمضي، يشتمل الحمض الأميني على زمرتين حمضيتين NH_3^+ و COOH . أي منهما أشد حمضية. أي زمرة ستتخلى بسهولة عن البروتون لدى إضافة أساس للمحلول؟ ما هو المنتج المتشكل؟

مسألة 3.36 فسر الحقيقة القائلة بأن حمض بارا أمينو البنزويك أو حمض أورثو أمينو البنزويك لا يوجد بصفة أيون ثنائي القطب يمكن تقديره، مثلما يوجد حمض بارا أمينو بنزين السلفونيك (حمض السلفانيليك) (إرشاد: ما

هي K_b لمعظم الأمينات العطرية؟).

مسألة 4.36 (أ) ارسم البنيتين ثنائيتي القطب المحتملتين لليزين. برر البنية المختارة المعطاة في الجدول 1.36. (ب) أجب عن (أ) من أجل حمض الأسبارتيك. (ج) أجب عن (أ) من أجل الأرجينين. (إرشاد: انظر المسألة 23.20). (د) أجب عن (أ) من أجل التيروسين.

علينا أن نحفظ في الذاكرة أن الأيونين II و III، اللذين يحتويان على زمرة $-NH_2$ أو زمرة $-COOH$ حرتين هما في توازن مع الأيون ثنائي القطب I، وبالتالي، تستجيب الحموض الأمينية للتفاعلات التي تميز الأمينات والحموض الكربوكسيلية. فمثلاً، حالما يزال أيون II بالتفاعل مع كلوريد البنزويل، ينزاح التوازن باتجاه توفير كمية أكبر من أيون II بحيث سيُنزَل benzoylated الحمض الأميني كلياً في نهاية المطاف.

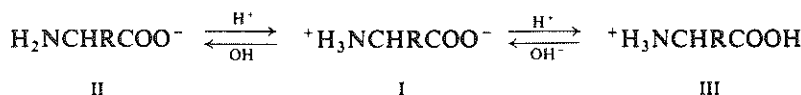


عملياً، باستطاعتنا تسريع التفاعل المرغوب عن طريق ضبط حموضة أو أساسية المحلول بأسلوب يزيد من تركيز الأصناف التفاعلية.

مسألة 5.36 اقترح طريقة لتسريع (أ) إسترة حمض أميني، (ب) أسيلة حمض أميني.

4.36 نقطة التساوي الكهربائي للحموض الأمينية Isoelectric point of amino acids

إن ما يحدث عندما يوضع محلول حمض أميني في حقل كهربائي يعتمد على حمضية أو أساسية المحلول. ففي المحلول القلوي، نجد الأيونات II تفوق الكاتيونات III، مع وجود هجرة إجمالية للحمض الأميني باتجاه الأنود.



وفي المحلول الحمضي، توجد الكاتيونات بوفرة، وتكون هجرة الحمض الأميني باتجاه الكاثود. أما إذا تعادل كل من III و II تماماً، فلن يكون هناك أي هجرة؛ وفي مثل هذه الشروط فإن الجزيء الواحد يوجد كأيون موجب وكأيون سالب في فترات زمنية متساوية تماماً، وإن أي تغير صغير في التوجه نحو أحد الالكترودين يفيئه تغير مساوٍ له باتجاه الالكترود الآخر. يدعى تركيز أيون الهيدروجين للمحلول الذي لا يهاجر فيه الحمض الأميني تحت تأثير الحقل الكهربائي بنقطة التساوي الكهربائي لذلك الحمض الأميني.

فالحمض الأحادي الأمينو الأحادي الكربوكسيليك $+H_3NCHRCOO^-$ ، هو إلى حد ما حمضي أكثر منه أساسي (فمثلاً في الغليسين $K_a = 10^{-10} \times 1.6$ ، و $K_b = 10^{-12} \times 2.5$). فلو أضيفت بلورات من مثل هذا الحمض الأميني إلى الماء، فإن المحلول الناتج يحتوي على الأيون II، $H_2NCHRCOO^-$ ، أكثر من الكاتيون III، $+H_3NCHRCOOH$. إن هذا «الإفراط» في تأين أيون الأمونيوم إلى أمين ($I \rightleftharpoons II + H^+$) يجب أن يكبح بإضافة حمض للوصول إلى نقطة التساوي الكهربائي، التي لهذا السبب تقع إلى حد ما على الجانب الحمضي من التعادل (pH 7). فمثلاً تكون

نقطة التساوي الكهربائي للغليسين عند قيمة الـ pH 6.1.

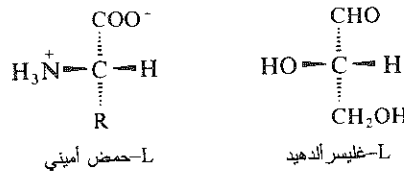
مسألة 6.36 (أ) هل ستكون نقطة التساوي الكهربائي على الجانب الحمضي أم القلوي من 7 pH (متعادل) من أجل حمض أحادي الأمينو ثنائي الكربوكسيليك؟ (ب) من أجل حمض ثنائي الأمينو أحادي الكربوكسيليك؟ (ج) قارن كلاً من نقطتي التساوي الكهربائي هاتين مع تلك العائدة للغليسين.

عادة يبدي الحمض الأميني أخفض ذوبانية له في المحلول عند نقطة التساوي الكهربائي، نظراً لوجود تركيز مرتفع من الأيون ثنائي القطب في الوسط. ولدى جعل المحلول أكثر قلوية أو أكثر حمضية، يزداد تركيز إحدى الأيونات الأكثر ذوبانية II أو III.

مسألة 7.36 فسر الحقيقة التي تنص على أن حمض السلفانيليك يذوب في القلويات لكنه لا يذوب في الحموض.
مسألة 8.36 اقترح طريقة لفصل مزيج من الحموض الأمينية إلى ثلاثة أجزاء: حموض أحادية الأمينو أحادية الكربوكسيليك، وحموض أحادية الأمينو ثنائية الكربوكسيليك (الحموض الأمينية الحمضية)، وحموض ثنائية الأمينو أحادية الكربوكسيليك (الحموض الأمينية الأساسية).

5.36 تشكيل الحموض الأمينية الطبيعية Configuration of natural amino acids

يلاحظ من البنى المعروضة في الجدول 1.36 أن كل حمض أميني باستثناء الغليسين يحتوي على مركز كيرالي واحد على الأقل. وقد وجد كما هو معروف عن عمليات الحلمهة الحمضية أو الأنزيمية للبروتينات أن لكل حمض أميني ما عدا الغليسين فعالية ضوئية. كما أظهرت الدراسات الكيميائية الفراغية للحموض الأمينية المتشكلة طبيعياً أن كافة هذه الحموض تملك التشكيل ذاته حول ذرة الكربون الحاملة لمررة الأمينو ألفا، وبذلك يكون هذا التشكيل هو ذاته كما في L-(-)-غليسرالدهيد. ونظراً لأن الزمرة R هي دائماً تقريباً أقل أفضلية وفق كون - إنغولد - بريلوغ Cohn-Ingold-Prelog من COOH، فإن لمعظمها التشكيل S (الفقرة 16.4).



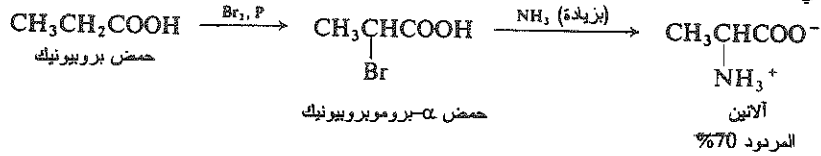
مسألة 9.36 يوجد في الجدول 1.36 حمضان أمينيان لهما التشكيل R على الرغم من أنهما L كالحموض الأخرى. ما هما هذان الحمضان؟ ولماذا تختلف مواصفاتهما؟

مسألة 10.36 ارسم كافة صيغ المماكبات الفراغية الممكنة للحمض الأميني ثريونين threonine. لقد أتى اسم الثريونين المتشكل طبيعياً من علاقته مع التتروز ثريوز، بناءً على ذلك ما هو التشكيل الصحيح للثريونين الطبيعي؟

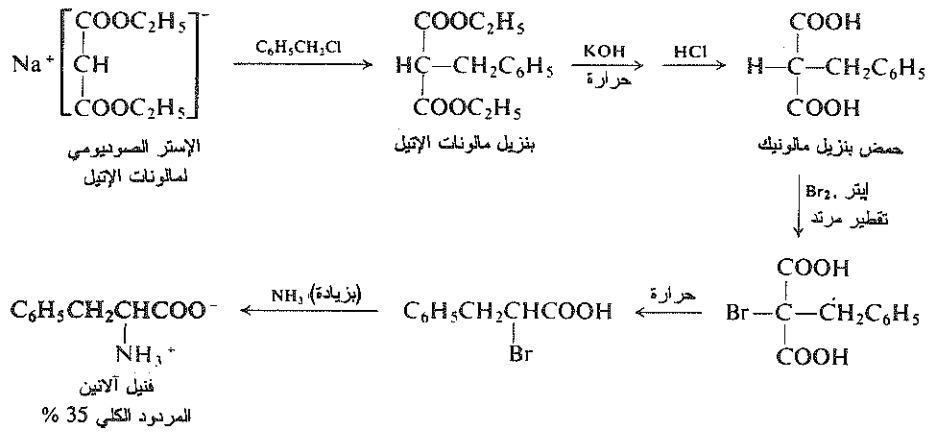
مسألة 11.36 يوجد إلى جانب الثريونين في الجدول 1.36 أربعة حموض أمينية باستطاعتها أن توجد في أكثر من شكلين متماكين فراغياً. (أ) ما هي هذه الحموض؟ (ب) ما هو عدد المماكبات الممكنة في كل حالة؟ أشر إلى المتخايلات، والمماكبات اللامتخايلة، ولأي مركبات ميزو.

6.36 تحضير الحموض الأمينية Preparation of amino acids

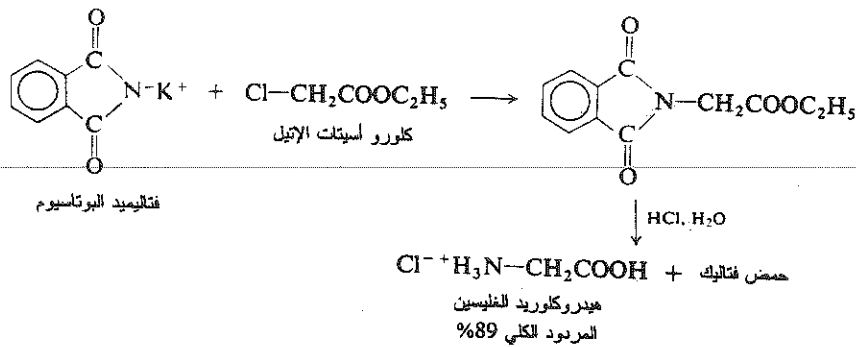
سنختار من بين الطرائق العديدة التي طورت لاصطناع الحموض الأمينية طريقة واحدة فقط هي أمينية الحموض α -الهالوجينية. يعتقد بأن هذه الطريقة هي الأكثر نفعاً على وجه العموم، آخذين بالحسبان تعديلاتها المختلفة. وعلى الرغم من أنها كغيرها من الطرائق إلا أنه لا يمكن تطبيقها لاصطناع الحموض الأمينية كافة. أحياناً، يكون حمض α -كلورو أو α -برومو عرضة لحمنة (تحلل بالأمونيا) مباشرة بزيادة كبيرة (لماذا؟) من محلول الأمونيا المائي المركز، فمثلاً:

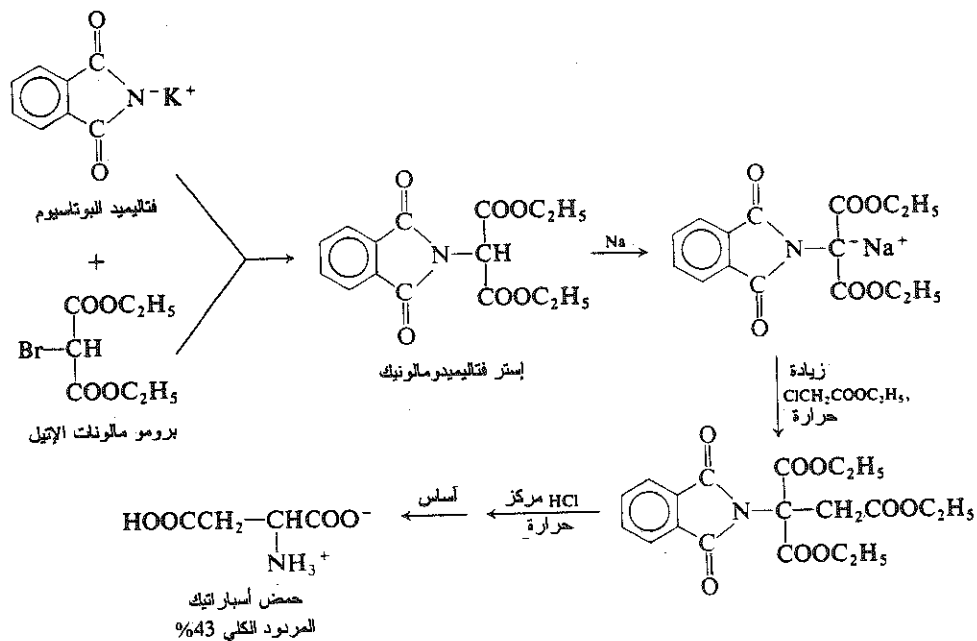


كما يمكن أن تحضّر الحموض α -الهالوجين أو الإسترات الضرورية عن طريق هلجنة الحموض غير المستبدلة وفق هلجنة هيل - فولهارد - زيلنسكي (الفقرة 19.19) أو بتعديل اصطناع إستر المالونيك، المسار الاعتيادي للحموض غير المستبدلة. فمثلاً:



عموماً يمكن الحصول على مردود جيد باصطناع الفتاليميد لغابرييل (المسألة 11، من مسائل نهاية الفصل 22)، وقد استخدمت الإسترات α -الهالوجينية عوضاً عن الحموض α -الهالوجينية (لماذا؟). إن طريقة إستر فتاليميد المالونيك هي تعديل آخر للاصطناع المشترك بين إستر مالونيك واصطناع غابرييل.





بالطبع إن هذه الحموض الأمينية الاصطناعية غير فعالة ضوئياً، ومن الضروري تفريقها إذا كانت المواد الفعالة مطلوبة للمقارنة مع الحموض المتشكلة طبيعياً أو من أجل اصطناع الببتيدات (الفقرة 10.36). هناك اهتمام متزايد في الاصطناعات المولدة للتخايل التي تعطي مباشرة حموضاً أمينية فعالة ضوئياً، وبالطبع، إن مثل هذا التحضير يجب أن ينجز في وسط كيرالي. وقد رأينا للتو مثلاً واعدلاً لمثل هذه الاصطناعات في الفقرة 7.29.

مسألة 12.36 اصطنعت حموض أمينية مختلفة وفق الأساليب التالية:

حلمنة مباشرة: غليسين، آلانين، فالين، لوسين، حمض أسبارتيك.

اصطناع غابرييل: غليسين، لوسين.

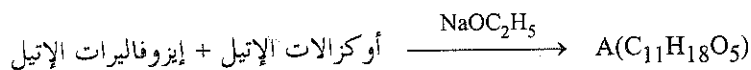
اصطناع إستر مالونيك: فالين، إيزو اللوسين.

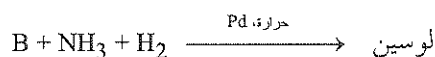
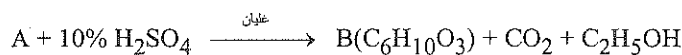
طريقة إستر فتاليميد مالونيك: سيرين، حمض غلوتاميك، حمض أسبارتيك.

اكتب قائمة بمواد البدء الضرورية في كل حالة، واكتب مخططاً مختصراً للتسلسل التفاعلي الكامل لمثال واحد من كل مجموعة.

مسألة 13.36 يتفاعل الأسيت ألدهيد مع مزيج من KCN و NH₄Cl (اصطناع ستريكر) معطياً منتجاً هو C₃H₆N₂ (ما هي بنيته؟)، الذي يعطي آلانين تحت تأثير الحلمهة. وضح كيف يمكن تطبيق اصطناع ستريكر لاصطناع الغليسين واللوسين وإيزولوسين والفالين والسيرين (منطلقاً من C₂H₅OCH₂CH₂OH). اصطنع مركبات الكربونيل اللازمة من مواد متوافرة بسهولة.

مسألة 14.36 (أ) يوضح الاصطناع التالي للوسين اصطناع الحموض الأمينية بوساطة الأمينة الإرجاعية (الفقرة 11.22):



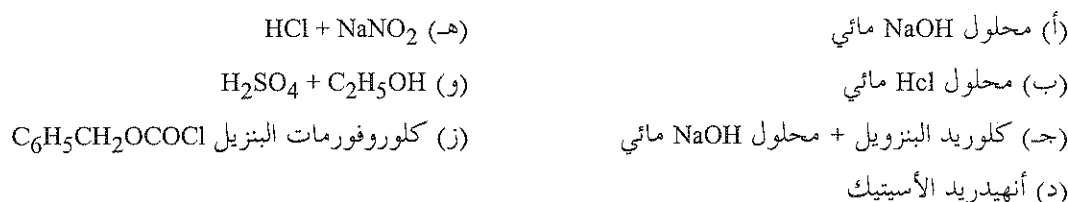


(ب) اكتب مخططاً مختصراً بهذا الأسلوب لاصطناع الآلانين ومخططاً آخر لاصطناع حمض الغلوتاميك.

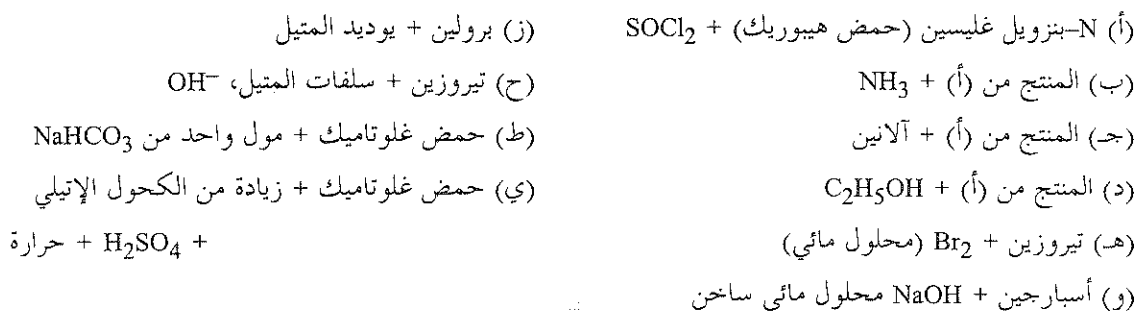
7.36 تفاعلات الحموض الأمينية Reactions of amino acids

إن تفاعلات الحموض الأمينية بشكل عام هي التفاعلات التي نتوقعها من المركبات المحتوية على زمرتي أمينو وكربوكسيل. علاوة على ذلك عند وجود أي زمر أخرى ستخضع هذه الزمر عندئذ لتفاعلاتها الخاصة التي تميزها.

مسألة 15.36 ما هي المنتجات المتوقعة من معالجة الغليسين مع:



مسألة 16.36 ما هي المنتجات المتوقعة من التفاعلات التالية؟



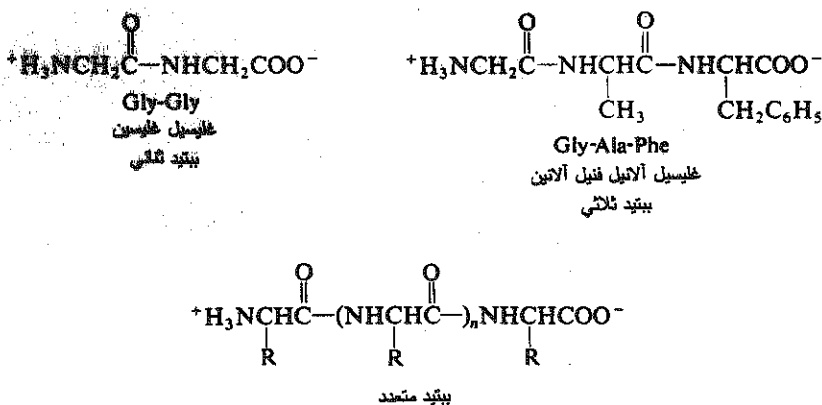
مسألة 17.36 يعطي تفاعل الأمينات الأولية الأليفاتية مع حمض النتروزو مردوداً كيميائياً من غاز النتروجين، وبعد هذا التفاعل القاعدة التي يعتمد عليها تعيين فان سلايك للنتروجين الأميني. ما هو حجم غاز النتروجين الذي يمكن أن يتحرر في الشروط S.T.P، لدى تفاعل 0.001 مول من (أ) لوسين، (ب) ليزين، (ج) برولين؟

مسألة 18.36 لدى معالجة محلول من 9.36 ملغ من حمض أميني مجهول بزيادة من حمض النتروزو، حصل على 2.01 مل من النتروجين عند 748 مم زئبق و 20°س. ما هو الوزن الجزيئي الأصغري لهذا المركب؟ وهل يمكن أن يكون أحد الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات؟ إذا كان كذلك، فأى منها؟

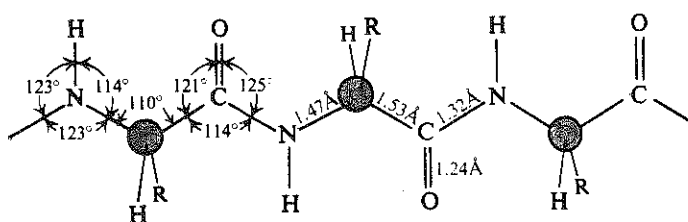
8.36 الببتيدات. هندسة الرابطة الببتيدية Peptides. Geometry of the peptide linkage

الببتيدات هي أميدات تشكلت بالتفاعل بين زمر الأمينو وزمر الكربوكسيل من الحموض الأمينية. فالزمرة الأمينية، -NHCO، في مثل هذه المركبات غالباً ما تشير إلى الرابطة الببتيدية. بالاعتماد على عدد باقيات الحموض الأمينية في الجزيء تعرف الببتيدات على أنها ببتيدات ثنائية وببتيدات ثلاثية،

وهلم جراً، وأخيراً بببتيدات متعددة. (يقال اصطلاحاً أن الببتيدات التي وزنها الجزيئي من رتبة 10000 هي بببتيدات متعددة أما الببتيدات ذات المراتب الأعلى فهي بروتينات) فمثلاً:



يعد استخدام المختصرات المعيارية الموضحة هنا - انظر الجدول (1.36) - طريقة ملائمة لتمثيل البنية الببتيدية. وبحسب العرف تكتب باقية الحمض الأميني الحدي N- (ذي الزمرة الأمينية الحرة) في الطرف الأيسر من الصيغة في حين تكتب باقية الحمض الأميني الحدي C- (ذي الزمرة الكربوكسيلية الحرة) في الطرف الأيمن. تشير دراسات الحموض الأمينية والببتيدات الثنائية بأشعة X إلى أن زمرة الأמיד الكاملة هي زمرة مستوية، إذ يتوضع كربون الكربونيل، والنتروجين والذرات الأربعة المتعلقة بهما كلها في مستو واحد. ويدل الطول القصير للرابطة كربون نتروجين (1.32 Å بالمقارنة مع 1.47 Å من أجل الرابطة المفردة العادية كربون - نتروجين) إلى أن الرابطة كربون - نتروجين تملك خاصية الرابطة المزدوجة إلى درجة جديرة بالاهتمام (نحو 50%)، ونتيجة لذلك، تماثل زوايا الروابط التي يشكلها النتروجين زوايا الروابط حول ذرة الكربون المثالية (الشكل 2.36).



الشكل 2.36: هندسة الاتصال الببتيدي. تملك الرابطة كربون - نتروجين خاصية الرابطة المزدوجة إلى حد بعيد. ويتوضع كربون الكربونيل، والنتروجين والذرات المتعلقة بهما في مستو واحد.

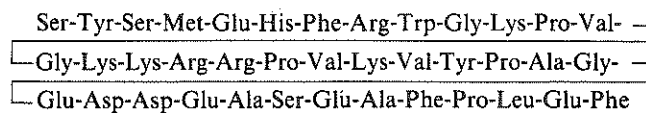
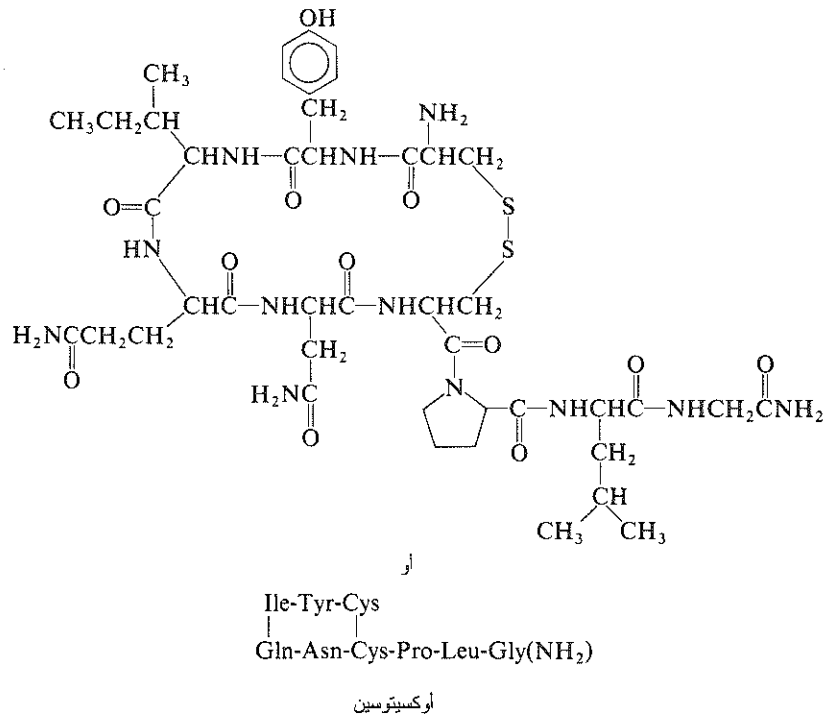
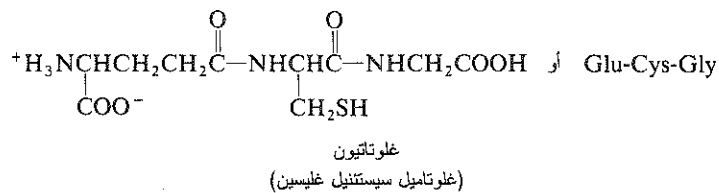
مسألة 19.36 (أ) ما هي البنية (أو البنى) المساهمة التي يمكن أن تفسر صفة الرابطة المزدوجة التي تتصف بها الرابطة كربون - نتروجين؟ (ب) ماذا يعني هذا الطنين بلغة المدارات؟

مسألة 20.36 يعطي N,N-ثنائي متيل الفورم أميد في درجة حرارة الغرفة طيف NMR التالي:

a أحادية، δ 2.88 ، 3H b أحادية، δ 2.97 ، 3H c أحادية، δ 8.02 ، 1H

وحالما ترتفع درجة الحرارة فإن الإشارتين a و b تتسعان وتلتحمان، وأخيراً عند 170°س، تندمج الإشارتان في إشارة أحادية حادة. (أ) كيف تفسر هذه المشاهدات؟ (ب) ما هو التأثير الذي تبديه على بنية الارتباط الببتيدي؟ (إرشاد: لفقرة 16.17).

درست الببتيدات في الغالب على أنها خطوة باتجاه فهم البروتينات، تلك المواد الأكثر تعقيداً. وعلى أي حال، تعد الببتيدات مركبات على درجة عالية من الأهمية في تأثيرها الخاص: فمثلاً يوجد الببتيد الثلاثي غلوتاميون في معظم الخلايا الحية، في حين يتألف α -كورتيكوتروبين من باقيات 39 حمضاً أمينياً، وهو أحد مكونات هرمون الأدرينو كورتيكوتروبين ACTH. ومن المعروف منذ زمن بعيد أن الببتيد التسعي الأوكسيتوسين وهو هرمون النخامة الخلفية، هو المسؤول عن تقلصات الرحم. وتدلل الأعمال الحديثة أن لهذا الببتيد الصغير جداً (نسبياً) تأثيرات واسعة المجال على الرغبة في التفاعل الاجتماعي والجنسي في الثدييات - من الجماع الجنسي حتى العناق -.



α -كورتيكوتروبين (الأغنام)

يملك العلميون وحتى الشعراء حماساً عظيماً فقد دعي بـ «هرمون الرضا» ويقال «المرشد في الابتهاج». سوف نتفحص موضوعين من كيمياء الببتيدات هما تعيين بنيتها واصطناعها في المختبر.

9.36 تعيين بنية الببتيدات. تحليل الباقية الحدية. الحلمة الجزئية

Determination of structure of peptides. Terminal residue analysis. Partial hydrolysis

لتعيين بنية ببتيد ما، يجب معرفة (أ) ما هي باقيات الحموض الأمينية التي يتألف منها جزيء الببتيد وما هو عدد كل منها في الجزيء، (ب) التسلسل الذي تتوالى به باقيات الحموض الأمينية متلاحقة على طول السلسلة. ولتعيين تكوين ببتيد ما، يحلمه الببتيد (في محلول حمضي، لأن المحلول القلوي يحدث رسمزة) وتعيين كمية كل حمض أميني ينتج عن الحلمة. إن إحدى أفضل الطرائق لتحليل مزيج الحموض الأمينية هي تفريقه إلى مكوناته بواسطة الكروماتوغرافيا الأكثر شيوعاً، كروماتوغرافيا التبادل الأيوني، ولكن تستعمل أحياناً الكروماتوغرافيا الغازية، بعد تحويلها إلى الإسترات الميثيلية (لماذا؟).

من معرفتنا لوزن كل حمض أميني حصلنا عليه، نستطيع حساب عدد مولاته، وبهذه الطريقة نعرف الأعداد النسبية لمختلف باقيات الحموض الأمينية الموجودة في الببتيد. يعرف عند هذه المرحلة ما يمكن تسميته بـ «الصيغة الخيرية» للببتيد، أي الوفرة النسبية لكل باقية حمض أميني في الببتيد.

مسألة 21.36 أعطى تحليل منتجات حلمة السالمين salmine، وهو ببتيد متعدد موجود في السائل المنوي لسماك السلمون، النتائج التالية:

غ/100 غ سالمين

1.28	إيزو اللوسين
0.89	آلانين
3.68	فالين
3.01	غليسين
7.29	سيرين
6.90	برولين
86.40	أرجنين

ما هي الأعداد النسبية لمختلف باقيات الحموض الأمينية في السالمين، أي ما هي صيغته الخيرية؟ (لماذا يزيد مجموع الأوزان عن 100 غ؟).

ولحساب «الصيغة الخيرية» للببتيد ت أي العدد الفعلي لكل صنف من باقيات الحموض الأمينية في كل جزيء من الببتيد - يحتاج المرء لمعرفة الوزن الجزيئي. وتعيين الأوزان الجزيئية بالطرائق الكيميائية وكذلك بمختلف الطرائق الفيزيائية، مثل السلوك في النابذة الفائقة، والرحلان الكهربائي (الفقرة 14.36)، وكروماتوغرافيا المناخل الجزيئية.

مسألة 22.36 يقدر الوزن الجزيئي للسالمين (انظر المسألة السابقة) بنحو 10000. ما هي الأعداد الحقيقية لباقيات الحموض الأمينية المختلفة في السالمين، أي ما هي صيغته الجزيئية؟

مسألة 23.36 وجد بروتين يحتوي على 0.29% ترتوفان (الوزن الجزيئي 204). ما هو الوزن الجزيئي الأصغري لهذا البروتين؟

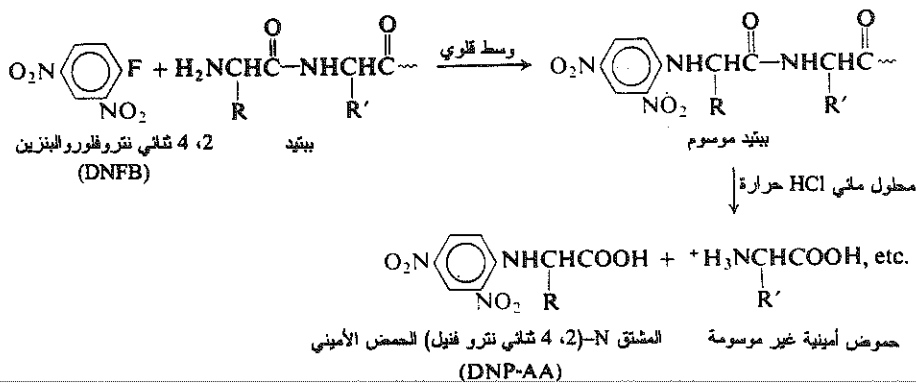
مسألة 24.36 (أ) يحتوي هيموغلوبين دم الحصان على 0.335% Fe. ما هو الوزن الجزيئي الأصغري للبروتين؟ (ب) تعطي قياسات الضغط التناضحي وزناً جزيئياً يقدر بنحو 67000. ما هو عدد ذرات الحديد في الجزيء الواحد؟

يبقى في هذه الدراسة العمل الأصعب على الإطلاق، إنه تحديد التسلسل الذي تكون باقيات الحموض الأمينية مرتبة على طول السلسلة الببتيدية، أي الصيغة البنوية للببتيد. وينجز ذلك بالجمع ما بين تحليل الباقية الحديدية والحلمهة الجزيئية.

تحليل الباقية الحديدية. وهو تمييز باقيات الحموض الأمينية الموجودة في نهايتي السلسلة الببتيدية. تعتمد الإجراءات المستخدمة على حقيقة أن الباقات عند النهايتين تختلف عن كل الباقات الأخرى بعضها عن بعض، إحداهما هي الباقية الحديدية -N، وتحتوي على زمرة ألفا-أمينو حرة، والأخرى هي الباقية الحديدية -C وتحتوي على زمرة كربوكسيل حرة ألفا للارتباط الببتيدي.

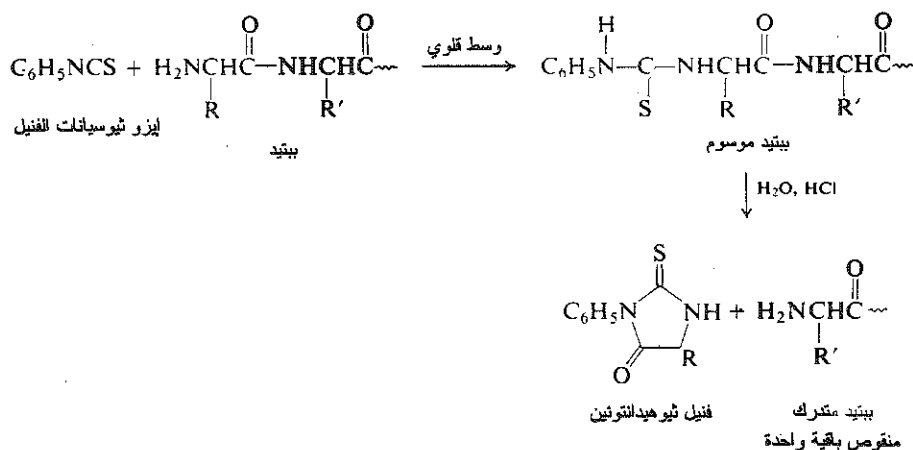
وجدت طريقة ناجحة جداً لتمييز البنية الحديدية -N (أوجدها فريدريك سانغز من جامعة كامبردج في العام 1945) استخدم في هذه الطريقة 2،4-ثنائي نتروفلوروبنزين (DNFB) الذي يخضع إلى استبدال نوكلوفيلي بوساطة الزمرة الأمينية الحرة، معطياً مشتق -N-ثنائي نتروالفنيل (DNP).

يحلمه الببتيد المستبدل إلى مكوناته من الحموض الأمينية، تفصل الباقية الحديدية -N الموسومة بزمرة 2،4-ثنائي نتروفنيل ومن ثم تميز.



تعد الطريقة التي أدخلها بير إدمان (معهد ماكس بلانك للكيمياء الحيوية، ميونيخ) في عام 1950، بتعديلاتها المختلفة، إحدى الطرائق المستعملة الأوسع انتشاراً في تحليل الباقية الحديدية -N. فهي مبنية على التفاعل القائم بين الزمرة الأمينية وإيزوثيوسيانات الفينيل مشكلة ثيووريا مستبدلة (قارن مع الفقرة 7.31) وتزيل الحلمهة المعتدلة بحمض

هيدروكلوريك إنتقائياً الباقية الحديدية N- معطية فنيل ثيوالهيدانتوين، الذي يميز بعدئذ.



إن الفائدة العظيمة لهذه الطريقة هي أنها تترك باقي السلسلة الببتيدية على حالها دون تغيير. لذلك يمكن تكرار التحليل وتمييز الزمرة الحديدية الجديدة من البيبتيد الذي أصبح أقصر. وفي العام 1967 أعلن إدمان أن باستطاعة هذا التحليل أن ينحز آلياً بواسطة «سلسيل البروتين protein sequenator» المتوافر حالياً تجارياً، وتكون جميع العمليات متحكماً بها حاسوبياً، وتعرض النتائج باستمرار على المسجل حيث تميز بقية تلو الأخرى. عملياً، ليس متاحاً توسيع هذا التحليل ليشمل أكثر من 20 بقية حمض أميني، نظراً لوجود تداخل ناتج عن تراكم الحموض الأمينية المتشكلة بالحلمهة (البطيئة) أثناء المعالجة الحمضية.

مسألة 25.36 استنبط إدمان أسلوب «دانسيل» ذا الحساسية العالية الذي فيه يعالج البيبتيد بكلوريد 5-ثنائي مثيل أمينوفتالين السلفونيل، متبوعاً بحلمهة حمضية. يمكن تعقب المشتق الحاصل من الباقية الحديدية N- أثناء تحليله بواسطة تفلوره المميز. ما هو هذا المشتق؟ لماذا يبقى هذا المشتق دون تأثر بالمعالجة الحمضية التي تشطر الروابط الببتيدية؟

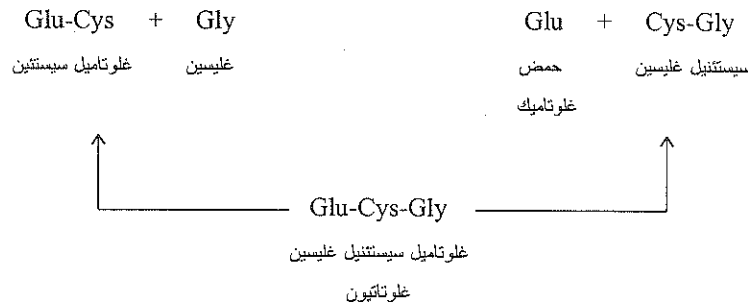
تعد الطريقة الأنزيمية الطريقة الناجحة في تعيين الباقية الحديدية C- والمفضلة على الطريقة الكيميائية. إذ تزال الباقية الحديدية C- إنتقائياً بأنزيم كربوكسي بيبتيداز (المأخوذ من البنكرياس)، حيث يشطر هذا الأنزيم الروابط الببتيدية المجاورة لزمركربوكسيل-ألفا الحرة في سلسلة البيبتيد المتعدد. يمكن أن يكرر التحليل على البيبتيد الذي أصبح أقصر وتميز الباقية الحديدية C- الجديدة، وهلم جراً.

مسألة 26.36 إن لاستعمال كربوكسي بيبتيداز سيئة يتعذر تجنبها. ماذا تتوقع أن تكون هذه السيئة، وكيف باستطاعتك أن تأخذ ذلك بالحسبان عند تفسير النتائج التحليلية؟

مسألة 27.36 هنالك عدد من الطرائق الكيميائية المستخدمة في تعيين الباقية الحديدية C-. اكتب معادلات من أجل كل مما يلي، موضحاً ماذا يحدث وكيف تميز هذه الباقية: (أ) معالجة البيبتيد بـ LiBH_4 ، متبوعاً بحلمهة حمضية وتحليل، (ب) معالجة البيبتيد بالهيدرازين NH_2NH_2 . وتحليل المنتجات. (إرشاد: ما هي الخواص الأساسية التي تتوقعها للهيدرازين؟).

عملياً، ليس من السهل تعيين توالي كافة الباقيات في السلسلة الببتيدية الطويلة بإزالة التدرجية للباقيات الحدية. بدلاً عن ذلك، تعرّض السلسلة لحلمهة جزئية (حمضية أو أنزيمية) تميز الشظايا المتشكلة – ببتيديات ثنائية، وببتيديات ثلاثية وهلم جراً – بمساعدة تحليل الباقيات الحدية. وعند تمييز عدد كاف من الأجزاء الصغيرة، يصبح بالإمكان استنباط توالي الباقيات في كامل السلسلة.

لنأخذ مثلاً بسيطاً للغاية، فمثلاً تستطيع ثلاثة حموض أمينية تشكل الغلوتاميون أن تترتب بست طرق ممكنة، فالحمهة الجزئية للغلوتاميون، التي تعطي ببتيدين ثنائيين غلوتاميل سيستئين (Glu-Cys) وسيستينيل غليسين (Cys-Gly)، تجعل المسألة واضحة وهي وقوع السيستئين في الوسط. وبالتالي يكون التوالي (Glu-Cys-Gly) هو الصحيح.



لقد استنبطت بنى لببتيديات مثل أو كسيبتوسين و α -كورتيكوتروبين (انظر الصيغة في الفقرة 8.6) باستعمال التقريب الموجز السابق. وكان تعيين التوالي لكامل الحموض الأمينية في جزئي الأنسولين بواسطة مجموعة جامعة كامبردج التي يرأسها فريدريك سانغر الحدث الأهم في كيمياء البروتين، التي على إثرها استحق سانغر جائزة نوبل في العام 1958 عن عمله هذا (انظر المسألة 11 في نهاية هذا الفصل). بعد ذلك تزايدت بسرعة أعداد - وتعقيدات - البروتينات التي وضعت خرائطها كاملة مفصلة: فمثلاً السلاسل الأربع للهيموغلوبين، التي تضم كل منها 140 من باقيات الحموض الأمينية، وكموتربسينوجين، ذي السلسلة المفردة ذات الـ 246 وحدة طويلاً، والإيمونوغلوبولين (غامما - غلوبولين) له سلسلتان تضم كل منهما 446 وحدة وسلسلتان تضم كل منهما 214 وحدة، بمجموع كلي يعادل 1320 من باقيات الحموض الأمينية.

وكما هي العادة يكمن الإثبات النهائي للبنية المحددة للببتيد في اصطناعه بطريقة تعطي بوضوح لا ريب فيه مركباً له نفس البنية المعينة. تُدرَس هذه المسألة في الفقرة اللاحقة.

مسألة 28.36 استنبط توالي باقيات الحموض الأمينية في الببتيديات التالية (تشير الفواصل إلى توالٍ غير معروف):

- (أ) الببتيد Val, Phe, His, Glu, Asp يعطي Val-Asp + Glu-His + Phe-Val + Asp-Glu
- (ب) الببتيد Cys, Gly, His, Leu, Ser يعطي Cys-Gly-Ser + His-Leu-Cys + Ser-His-Leu
- (ج) الببتيد Val, Tyr, Phe₂, Leu, Gly₂, Glu, Cys, Arg يعطي Val-Cys-Gly + Gly-Phe-Phe + Glu-Arg-Gly + Tyr-Leu-Val + Gly-Glu-Arg

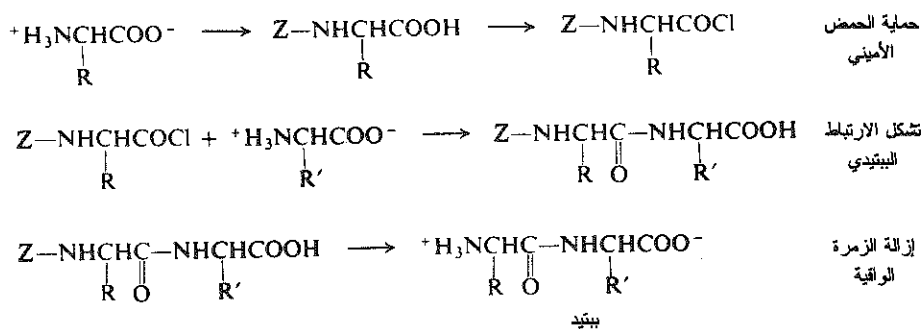
10.36 اصطناع الببتيدات Synthesis of peptides

طورت طرائق يمكن بواسطتها للحمض الأميني المفرد (أو أحياناً الببتيد الثنائي أو الببتيد الثلاثي) أن يتلمر معطياً ببتيدات متعددة ذات أوزان جزئية عالية. تعد هذه المنتجات على قدر كبير من الأهمية بوصفها مركبات نموذجية: تبين مثلاً أي نمط أشعة X أو الطيف تحت الأحمر نحصل عليه من ببتيد معلوم ذي بنية بسيطة بعض الشيء.

يهدف معظم العمل على اصطناع الببتيد إلى تحضير مركبات متماثلة مع تلك المنتجة طبيعياً. ولهذه الغاية، يجب أن تسمح الطريقة بربط حموض أمينية فعالة ضوئياً مع بعضها مشكلة سلاسل ذات طول مقدر مسبقاً وبتعاقب مفروض سلفاً لباقيات الحموض الأمينية. إن اصطناعاً من هذا النوع لم يؤكد فقط بعض من البنى الخاصة المنسوبة للببتيدات الطبيعية، ولكن أدى أيضاً - وهذا أكثر جوهرية - إلى إثبات أن الببتيدات والبروتينات هي في الحقيقة أميدات متعددة.

كان إميل فيشر أول من حضر ببتيدات (أحدها يحتوي على 18 باقية حمض أميني) وبذلك أوجد دعماً لفرضيته التي تشير إلى وجود الارتباط الأميدي في البروتينات. لقد كانت عبقرية فيشر هي التي مكنته من لعب الدور المتميز في كيمياء الكربوهيدرات وفي وضع أسس كيمياء الببتيدات والبروتينات.

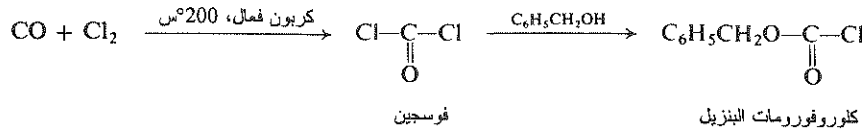
إن حماية الزمرة الأمينية هي المسألة الرئيسة في اصطناع الببتيد، فإلحاحات التفاعل بين الزمرة الكربوكسيلية لحمض أميني مع الزمرة الأمينية لحمض أميني آخر لا بد من منع التفاعل بين زمرة الكربوكسيل و زمرة الأمينو في ذات الحمض الأميني. فمثلاً لدى تحضير غليسيل ألانين، من الضروري منع تشكيل غليسيل غليسين في آن واحد. إذ يمكن أن يُدفع التفاعل ليجري في المسار المطلوب بربط زمرة حماية مع الحمض الأميني بحيث تجعل زمرة $-NH_2$ غير فعالة. هناك العديد من زمر الحماية هذه، فالمسألة هي في إيجاد الزمرة التي يمكن إزالتها فيما بعد دون تخريب أي رابطة ببتيدية متشكلة.



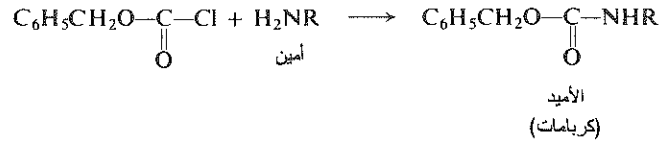
نستطيع مثلاً تحويل بنزويلات غليسين ($Z=C_6H_5CO$) إلى كلوريد حمض، وبالسماح لكلوريد الحمض بالتفاعل مع الألانين نحصل على بنزويل غليسيل ألانين. لكن إذا ما حاولنا إزالة زمرة البنزويل بطريقة الحلمهة، فإننا سنحلمه في آن واحد معاً الرابط الأميدي الآخر (الارتباط الببتيدي) وبذلك ستلف الببتيد الذي نحاول اصطناعه.

سنبداً مع الأسيلة بواسطة كلوروفورمات البنزويل، وهي إحدى الطرائق الكثيرة التي طورت لحماية الزمرة الأمينية (لقد أدخل هذه الطريقة ماكس بيرغمان وليونيداس زيرفاس في العام 1932 من جامعة برلين، التي سميت فيما بعد معهد روكلر). يتميز الكاشف $C_6H_5CH_2OCOCI$ بكونه إستراً وكلوريد حمض مشتق من الكربونيك، $HOCOOH$ ، فهو يصطنع مباشرة بالتفاعل بين الكحول البنزيلي والفوسجين (كلوريد الكربونيل)، $COCl_2$. (بأي نسبة يجب أن يمزج

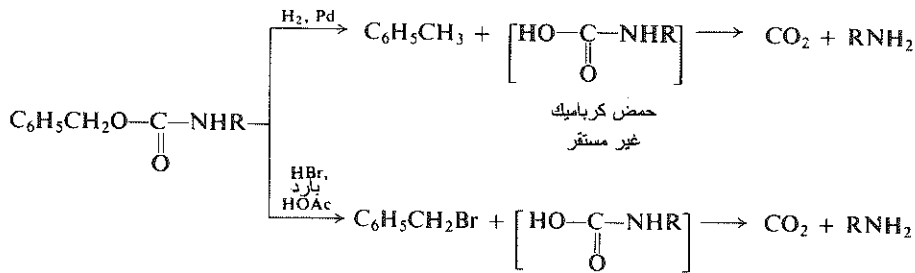
الكحول والفوسجين؟).



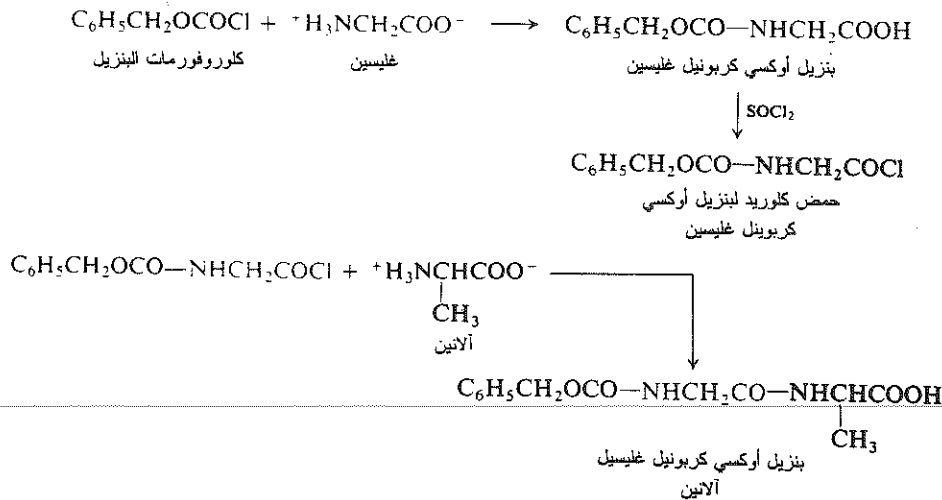
يستطيع الكاشف، مثل أي كلوريد حمض، تحويل الأمين إلى أميد، وفي هذه الحالة إلى الكربامات (الفقرة 23.20). تختلف مثل هذه الأميدات $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONHR}$ ، عن معظم الأميدات الأخرى. في سمة واحدة على الأقل هي أهميتها في اصطناع الببتيد.

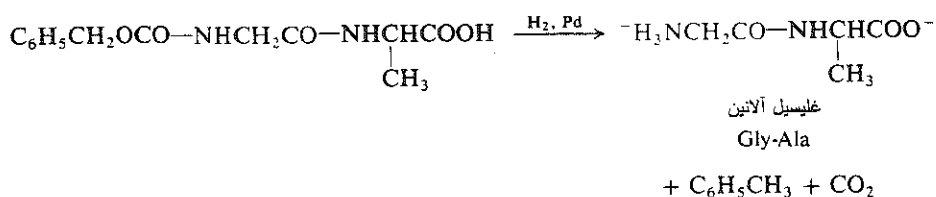


يمكن أن تشطر الزمرة $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}$ (بنزويل أو أكسي كربونيل) بكواشف لا تقلق الارتباطات الببتيدية: الهدرجة الحفزية أو الحلمهة بيروميد الهيدروجين وبحضور حمض الأسيتيك البارد.



توضح طريقة البنزويل أو أكسي كربونيل بواسطة اصطناع غليسيل ألانين التالي (Gly-Ala):

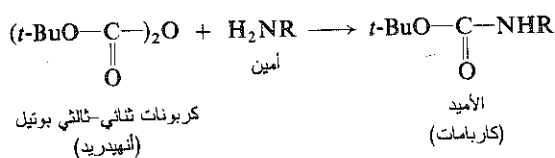




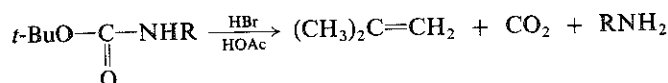
مسألة 29.36 : (أ) كيف يمكن أن يوسَّع الاصطناع السابق للحصول على غليسيل آلانيل فنييل آلانين
(Gly-Ala-Phe)؟

(ب) كيف تستعمل طريق بنزيل أو كسي كربونيل في تحضير آلانيل غليسين (Ala-Gly)؟

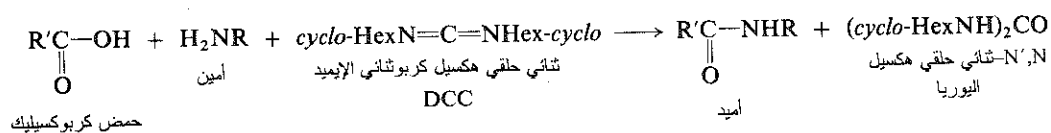
دعنا نرى كيف جرى تعديل هذه المقاربة الجوهرية. إذ يمكن أن تستعمل مجموعة ثالثي-بوتوكسي كربونيل (t-BuOCO أو Boc) لحماية الزمرة الأمينية عوضاً عن بنزيل أو كسي كربونيل. تجري عمية الأسيلة هذه بالأنهيدريد ولا تجري بكلوريد الحمض:



كما هي الحال مع مشابهه البنزيلي المبين أعلاه يمكن إزالة مجموعة ثالثي-بوتوكسي كربونيل بالمعالجة الحمضية دون كسر الارتباط الببتيدي.



لقد أدخل تعديل إضافي، ففي إجرائنا الأساسي، يحول الحمض الأميني ذو الحماية عند N إلى مشتق كلوريد الحمض، الذي يُسمح له فيما بعد - في عملية منفصلة - بالتفاعل مع حمض أميني آخر غير محمي. ولكن وجدت الآن كواشف باستطاعتها إحداث تراوج بين زمرة الكربوكسيل وزمرة الأمينو في مزيج تفاعلي واحد. ويعد ثنائي حلقي هكسيل كربونثاني الإيميد (DCC) أحد هذه الكواشف:

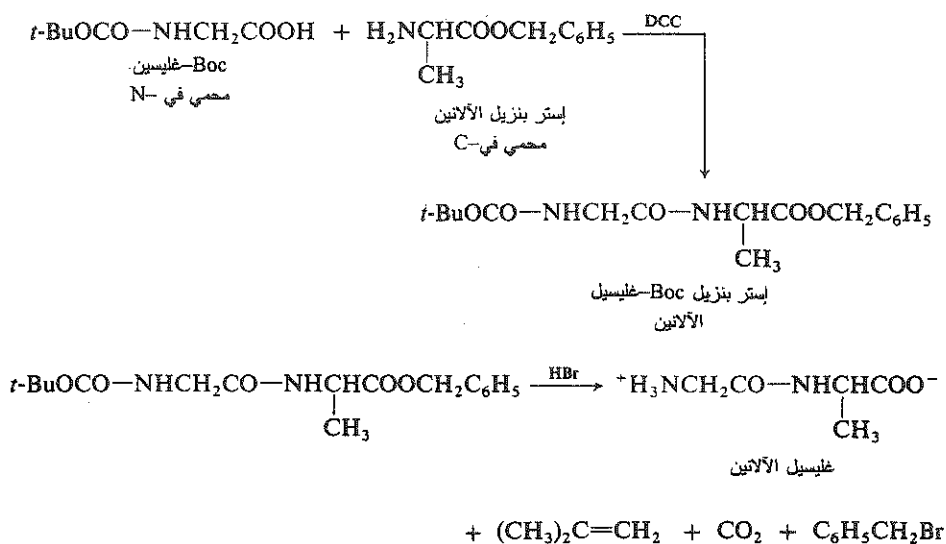
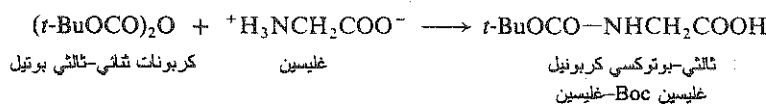


يعتقد بأن DCC يعمل على تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى مشتق ذي تفاعلية عالية مثل كلوريد الحمض أو أنهيدريد الحمض.

لكن تظهر الآن مشكلة أخرى. إذ ما الذي يمنع DCC من التفاعل مع زمرة الكربوكسيل الخاطئ - أي الكربوكسيل من الحمض الأميني التالي، الذي لم تحرّ حمايته في -N؟ الجواب هو أنه يجب أن تكون هذه الزمرة الكربوكسيلية محمية. وهذا عمل من السهل إجراؤه. فمثلاً، من الممكن تحويلها إلى الإستر البنزيلي الذي يحلمه بسهولة بوساطة

أنهيدريد حمض بعد تشكيل الارتباط البيتيدي.

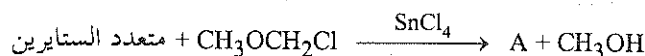
يصبح الآن اصطناع غليسيل آلانين كما يلي:

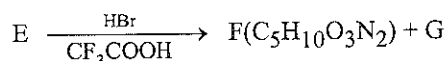
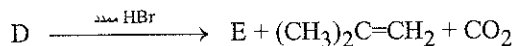
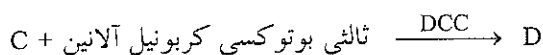
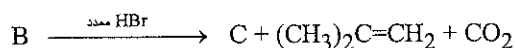
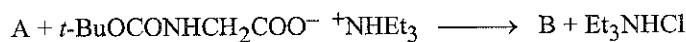


باستطاعة طرق مثل هذه أن تتكرر مرة تلو الأخرى مع إضافة وحدة جديدة في كل مرة. بهذا الأسلوب اصطنع فنسنت دو فينغو من كلية كورنل الطبية هرمون الأوكسيتوسين (فقرة 8.36)، الذي نال على إثره وإثر غيره من الأعمال جائزة نوبل في العام 1955. وفي العام 1963 أعلن عن الاصطناع الكامل لجزيء الأنسولين ذي الـ 51 باقية حمض أميني وفق التعاقب الذي وضع تفصيله سانغر.

لكن العقبة في مثل هذه الاصطناعات هي ضرورة عزل وتنقية الببتيد الجديد المصطنع في كل دورة؛ فالوقت الذي تحتاجه هذه العمليات هائل، علاوة على تضائل مردود المنتج باستمرار. لقد أتى الفرج الكبير في التطور المتمثل في اصطناع الببتيد في الطور الصلب، الأمر الذي اقترحه ميريفيلد R. Bruce Merrifield من جامعة روكفلر. ينجز الاصطناع بالنمو التدريجي لسلسلة الببتيد المرتبط بارتباط كيميائي بحبيبات متعددة الستايرين، إذ كلما تضاف للسلسلة وحدة جديدة، تحرف الكواشف والمنتجات الثانوية بسهولة مخلفة الببتيد الذي استطالت سلسلته، جاهزاً لدورة أخرى. لقد جرت أتمتة هذه الطريقة، وأعلن ميريفيلد رسمياً في العام 1969 أنه باستعماله آتته لصنع البروتين استطاع اصطناع أنزيم ريبونوكلاز ribonuclease - في ستة أسابيع -، المؤلف من 124 باقية حمض أميني. وفي العام 1984 استلم ميريفيلد جائزة نوبل.

مسألة 30.36 اكتب صيغ المركبات $G \leftarrow A$ ، وتكلم عما يحدث في كل تفاعل:





11.36 البروتينات. التصنيف والوظيفة. التمسُّخ

Proteins. Classification and function. Denaturation

تقسم البروتينات إلى صنفين رئيسيين: بروتينات ليفية، وهي بروتينات غير ذوابة في الماء، وبروتينات كروية وهي بروتينات ذوابة في الماء أو في المحاليل المائية للحموض أو للأسس أو للأملاح. (ونظراً لحجم الجزيئات البروتينية الكبير، فإن محاليلها تكون محاليل غروية). يعزى الاختلاف في الذوبانية بين الصنفين إلى الاختلاف في الشكل الجزيئي، الذي يبيّن بصورة تقريبية عن طريق الأسماء.

تكون جزيئات البروتينات الليفية طويلة وتشبه الخيوط، وتميل لأن تتمدد جنباً إلى جنب مشكلة الألياف، وفي بعض الحالات تتماسك مع بعضها بالروابط الهيدروجينية في العديد من النقاط. (مثلاً، انظر الشكل 5.36، أو الشكل 6.36). نتيجة لذلك، فإن القوى بين الجزيئات التي يجب أن يتغلب عليها المذيب هي قوى قوية جداً.

تنطوي جزيئات البروتينات الكروية في وحدات متراسة غالباً ما تقترب من الأشكال شبه الكروية. (مثلاً، انظر الشكل 8.36). يجري الطي بأسلوب تلتف فيه الأجزاء المحبة للشحوم متجهة إلى داخل الجزيء متقابلة مع بعضها، ومبتعدة عن الماء. أما الأجزاء المحبة للماء - مثل الأجزاء المشحونة - فهي تميل إلى الاصطفاف على سطح الجزيء بحيث تكون قريبة من الماء. يكون الارتباط الهيدروجيني هو الارتباط الرئيس وهو داخلي جزيئي. وتكون مناطق الاتصال بين الجزيئات صغيرة، والقوى فيما بينها ضعيفة نسبياً.

تعين البنية الجزيئية وبين الجزيئية ليس فقط ذوبانية البروتين، وإنما أيضاً الوظيفة التي يؤديها بوجه عام.

تعمل البروتينات الليفية بمثابة مواد بناء رئيسة في الأنسجة الحيوانية، بوظيفة تتلاءم مع نزعها لتشكيل الليف وعدم الذوبانية. فهي تشكل الكيراتين في الجلد والشعر والأظافر والصوف والقرون والريش، والكولاجين في الأوتار، والميوزين في العضلات، والفيبرين في الحرير.

تؤدي البروتينات الكروية وظائف متعددة وثيقة الصلة بالمحافظة على عملية الحياة وضبطها، ووظائف تتطلب التحرك وبالتالي الذوبانية. فهي تولف كافة الأنزيمات، وعدداً من الهرمونات. مثال ذلك: الأنسولين (من البنكرياس) والثيروغلوبولين (من الغدة الدرقية)، والـ ACTH (من الغدة النخامية)، والأضداد وهي المسؤولة عن الحساسية وعن استجابات العضوية ودفاعها ضد الكائنات الحية الغريبة، والألبومين في البيض، والهيموغلوبين الذي ينقل الأكسجين من الرئة إلى الأنسجة، ومولد الفيبرين (الفيبرينوجين) الذي يتحول إلى البروتين الليفي فيبرين غير الذواب،

وبالتالي يُحدث الجلطة الدموية.

وتوزع البروتينات ضمن الصنفين الرئيسيين على أساس الخواص الفيزيائية، خصوصاً الذوبانية: فمثلاً الألبومينات (تذوب في الماء وتتخثر بفعل الحرارة) والغلوبولينات (لا تذوب في الماء، لكنها تذوب في المحاليل الملحية الممددة)، إلخ.

يدعى ترسيب البروتينات غير العكوس المسخ **denaturation**، ويمكن إحداثه بواسطة الحرارة، أو بالحموض القوية، أو بالأسس القوية، أو بغيرها من الكواشف المتنوعة. فمثلاً، يعد تخثر بياض البيض بفعل الحرارة مسخاً لبروتين الألبومين البيض. إن السهولة المفرطة التي تمسخ بها معظم البروتينات، تجعل دراستها صعبة، لأن المسخ يحدث تغييراً جذرياً في البروتين، وبشكل خاص تلفاً لأي فعالية فيزيولوجية ممكنة. (يبدو أن المسخ يشتمل على تغيرات في البنية الثانوية للبروتينات، الفقرة 16.36).

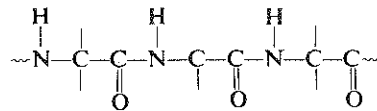
إن الحموض النووية (الفقرة 19.36)، وهي صنف آخر من المركبات التي تبدي ظاهرة المسخ. وبالرغم من أن الببتيدات المتعددة وثيقة الصلة بالبروتينات إلا أنها لا تستجيب للمسخ، ربما لأن جزيئاتها أصغر وأقل تعقيداً.

12.36 بنية البروتينات Structure of proteins

باستطاعتنا النظر إلى بنية البروتينات من عدة مستويات. فهناك البنية الأولية التي تقع في المستوى الأدنى: وهي الأسلوب الذي ترتبط به ذرات الجزيئات البروتينية بعضها مع البعض بالروابط المشتركة مشكلة السلاسل. يلي ذلك البنية الثانوية: وهي الأسلوب الذي ترتب به السلاسل في الفراغ، بواسطة الروابط الهيدروجينية التي تثبت السلاسل المختلفة بعضها مع بعض، أو تثبت أجزاء مختلفة من ذات السلسلة مشكلة اللقائف الحلزونية، أو الصفائح، أو الحسيمات المتراسة شبه الكروية. وقد أصبحت المستويات الأعلى من البنية مفهومة بالتدرج، فمثلاً قد تتداخل السلاسل المتحلزونة متموجة معاً ومشكلة حبالاً، أو تتجمع جزيئات مختلفة معاً مشكلة تكتلات أضخم. في البدء، دعنا ننظر إلى البنية الأولية للبيبتيدات.

13.36 سلسلة البيبتيد Peptide chain

تتألف البروتينات من سلاسل بيبتيدية، أي من بقايا حموض أمينية معاً بالارتباط الأميدي. وهي تتميز عن البيبتيدات المتعددة بأوزانها الجزيئية المرتفعة (اصطلاحاً فوق الـ 10000) بأنها ذات بنى أكثر تعقيداً.

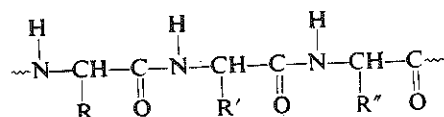


لقد عرفت البنية البيبتيدية للبروتينات عن طريق العديد من الأدلة. إذ تعطي حلمهة البروتينات بواسطة الحموض أو الأسس أو الأنزيمات، البيبتيدات، لتصل في نهاية الحلمهة إلى حموض أمينية، وتظهر العصابات المميزة للزمرة الأميدية في أطيفات تحت الأحمر للبروتينات: ويمكن أن تستنبط البنية الثانوية المبنية على الارتباط البيبتيدي بشكل منسجم تماماً مع معطيات أشعة X.

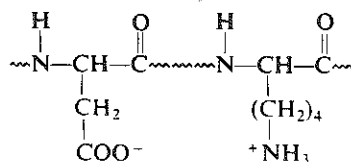
14.36 السلاسل الجانبية. نقطة التساوي الكهربائي. الرحلان الكهربائي

Side chains. Isoelectric point. Electrophoresis

ترتبط مع كل ذرة ثالثة من سلسلة الببتيد سلسلة جانبية. تشتمل بنية السلسلة الجانبية المعتمدة على خصوصية باقية الحمض الأميني على: H- في الغليسين، CH₃- في الألانين، CH(CH₃)₂- في الفالين، CH₂C₆H₅- في الفينيل ألانين، إلخ...



يتضمن بعض من هذه السلاسل الجانبية زمراً أساسية: -NH₂ في الليزين، أو الحلقة الإيميدازولية في الهيستيدين. وتتضمن بعض السلاسل الجانبية الأخرى زمراً حمضية: -COOH في حمض اسبارتيك أو حمض الغلوتاميك. ونظراً لوجود هذه السلاسل الجانبية الحمضية والأساسية، تظهر على طول السلسلة الببتيدية زمر مشحونة إيجاباً وأخرى مشحونة سلباً. ويحدّد سلوك البروتين في الحقل الكهربائي بالأعداد النسبية للشحنات الموجبة والسالبة، التي تتأثر بدورها بحمضية المحلول.



تتعادل الشحنات الموجبة مع الشحنات السالبة تماماً في نقطة التساوي الكهربائي، ولا يبدي البروتين أي هجرة إجمالية، وعادة، تكون في هذه الحالة الذوبانية أصغر، كما في حالة الحموض الأمينية. فعلى الجانب الحمضي من نقطة التساوي الكهربائي تتجاوز الشحنات الموجبة الشحنات السالبة ويتحرك البروتين باتجاه الكاثود (المهبط)، في حين أنه على الجانب الأساسي من نقطة التساوي الكهربائي تتجاوز الشحنات السالبة الشحنات الموجبة ويتحرك البروتين باتجاه الأنود (المصعد).

على الرغم من أن الببتيد هو العمود الفقري لكافة البروتينات، فإن لكل بروتين تعاقباً مميزاً من السلاسل الجانبية يمنحه خصائص مميزة. تملك البروتينات المتنوعة نسباً مختلفة من السلاسل الجانبية الحمضية والأساسية، وبالتالي لها نقاط تساوي كهربائي متميزة. ففي محلول ذي تركيز معين لأيون الهيدروجين، تنتقل بعض البروتينات باتجاه الكاثود، في حين ينتقل بعضها الآخر باتجاه الأنود. علاوة على ذلك تنتقل البروتينات المختلفة بسرعات مختلفة، بشكل يعتمد على مقدار الشحنة والحجم الجزيئي والشكل. ويعد هذا الاختلاف في سلوك البروتينات في الحقل الكهربائي القاعدة التي تقوم عليها طريقة فصل وتحليل المزائج البروتينية: الرحلان الكهربائي.

تؤثر السلاسل الجانبية على خواص البروتينات ليس فقط بحمضيتها أو أساسيتها، ولكن أيضاً بواسطة خواصها الكيميائية الأخرى، وكذلك بحجمها وأشكالها الجزيئية. وتستطيع زمر الهيدروكسيل والسلفهيدريل (-SH) تكوين

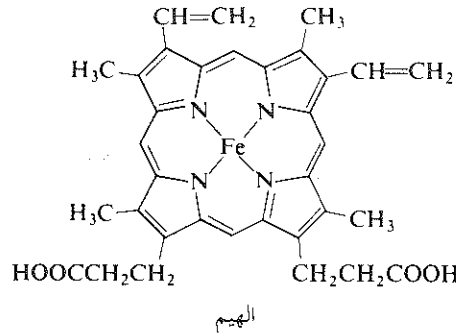
الإسترات، ويعد نتروجين الأمينو ليس فقط أساسياً بل نوكلوفيلياً. يبدو على الأرجح أن التموج الدائم في الشعر يعتمد على تغيرات في ثنائي السلفيد (-S-S-) الأمر الذي توفره السلاسل الجانبية للسيستئين، ويعزى ذلك الاختلاف الكبير بين الحرير والصوف إلى السلاسل الجانبية الصغيرة، -H، و -CH₃، التي تكون سائدة في فيبروئين الحرير، وتنسب المتانة الملاحظة في الأوتار إلى حلقة البيروليدين المنبسطة ولمقدرة الزمرة -OH في هيدروكسي البرولين على تشكيل الروابط الهيدروجينية. ويؤدي استبدال وحدة فالين بإحدى السلاسل الجانبية لحمض الغلوتاميك في جزيء الهيموغلوبين (يوجد 300 من السلاسل الجانبية المختلفة في كامل الجزيء) إلى إحداث فقر الدم المنجلي المميت fatal sickle-cell anemia.

لقد استخدم تعاقب الحموض الأمينية في الهيموغلوبين في دراسة التطور، في علم دعي بعلم الوراثة المستحاثي الكيميائي chemical paleogenetics. فمثلاً تختلف السلسلة بيتا في هيموغلوبين الخيل عن الإنسان بـ 26 مركزاً من أصل 146 مركزاً، وعن الخنزير بـ 10 مراكز، وعن الغوريلا بمركز واحد فقط. لقد قدر أن استبدالاً ناجحاً لحمض أميني واحد يتطلب إحداثه عشرة ملايين من السنوات تقريباً، أي ذلك الاستبدال الذي يعزز فرص البقاء. (يعزى هذا التغير إلى تبدل في تسلسل الأسس في جزيء الحمض النووي، الفقرة 20.36).

15.36 البروتينات المترافقة. الزمر الضميمة. توائم الأنزيمات

Conjugated proteins. Prosthetic groups. Coenzymes

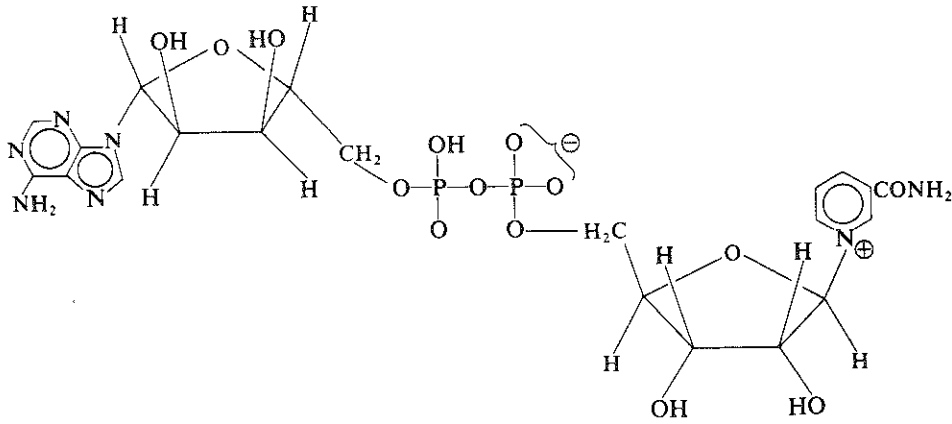
تشتمل بعض الجزيئات البروتينية على جزء غير بيتيدي يسمى الزمرة الضميمة، تدعى هذه البروتينات البروتينات المترافقة. وتكون الزمرة الضميمة معنية بالفعل البيولوجي النوعي للبروتين. على سبيل المثال، الهيم heme هو الزمرة الضميمة للهيموغلوبين. كما نرى، يحتوي الهيم على حديد يرتبط مع منظومة البيروول المعروفة بالبورفين porphrin (قارن مع بنية الكلوروفيل، فقرة 1.30).



إن تشكل المعقد العكوس أكسجين - هيم يجعل الهيموغلوبين قادراً على حمل الأكسجين من الرئة إلى الأنسجة. يشكل أحادي أكسيد الكربون معقداً مشابهاً، لكنه أكثر استقراراً، وهكذا فإنه يوثق الهيموغلوبين ويمنعه من نقل الأكسجين، فتحدث الوفاة. يرتبط الهيم مع الجزء البتيدي (غلوبين) من البروتين بواسطة اتحاد قوي: تساندية الحديد بواسطة نتروجين الهيستدين من البروتين، بارتباط هيدروجيني، وقوى فاندرفالس بين الأجزاء الكارهة للماء (الهيدروفوبية) من الجزيئين.

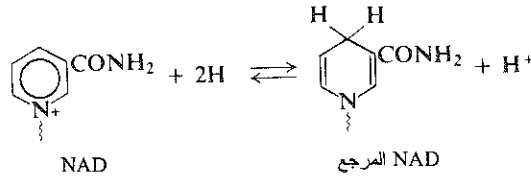
تحتاج معظم الأنزيمات لعوامل تميمية، بهدف إبراز تأثيراتها التحفيزية: مثل الأيونات المعدنية. يدعى القسم

الببتيدي في مثل هذه الأنزيمات – البروتين دون تميم الأنزيم – بـ أبوانزيم *apoenzyme*. ويدعى العامل التيمي العضوي بتميم الأنزيم *coenzyme*. فإذا كان ارتباط العامل التيمي تشاركياً مع الأبوانزيم فيعد عندئذ زمرة ضميمة.



الشكل 3.36 : نيكوتين أميد أدينين ثنائي نوكليوثيد (NAD) (ثنائي فوسفو بيريدين نوكليوثيد).

يرتبط التميم الأنزيمي نيكوتين أميد أدينين ثنائي نوكليوثيد (NAD) على نسيل المثال، مع عدد من أنزيمات نازعة الهيدروجين. (لقد صادفناها سابقاً لدى العمل في الأكسدة الأنزيمية للإيتانول، الفقرة 2.32). يتألف هذا التميم الأنزيمي (الشكل 3.36) من جزئين من D-ريبوز مرتبطين على شكل إسترات فسفاتية، ومن المنظومة الحلقية غير المتجانسة الملتحمة المعروفة بالأدينين، ومن النيكوتين أميد على شكل ملح أمونيوم رابعي. يصادف في بعض المنظومات النيكوتين أميد أدينين ثنائي نوكليوثيد فسفات (NADP)، الذي تكون فيه الزمرة -OH المرتبطة بـ C-2 من وحدة الريبوز اليسارية في الـ NAD على شكل إستر فسفاتين. تقتضي الوظيفة البيولوجية المميزة لهذه الأنزيمات النازعة للهيدروجين تحولاً في جزء النيكوتين أميد من NAD أو NADP إلى البنية ثنائية الهيدروجين.



إن معظم الجزئيات التي تولف التمايم الأنزيمية مثل النيكوتين أميد هي فيتامينات، وهذا يعني أنها مواد يجب أن تكون متوافرة في الوجبات الغذائية لإتاحة الفرصة لنمو مميز أو للمحافظة على البنية. ومن دون شك، تحتاج العضوية الحية لهذه المواد من أجل فعالية تميمها الأنزيمي.

16.36 البنية الثانوية للبروتينات Secondary structure of proteins

يبدو واضحاً أن البروتينات مؤلفة من سلاسل متعدد الببتيد. كيف ترتب هذه السلاسل بعضها بالنسبة لبعض وفي الفضاء المحيط؟ هل هي ممتدة جنباً إلى جنب متحلقة وملتفة حول بعضها، أم منطوية على شكل جسيمات مستقلة شبه كروية؟

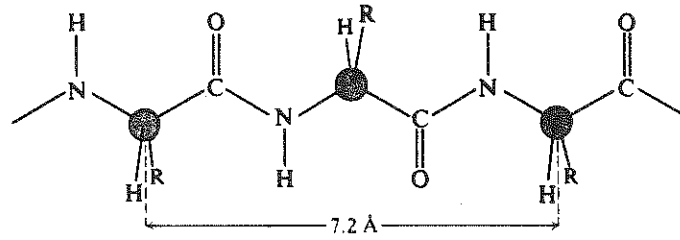
ندين بالكثير من فهمنا للبنية الثانوية للبروتينات للتحليل بأشعة X. فمن أجل معظم البروتينات، تؤكد نماذج انعراج أشعة X تكراراً منتظماً لوحداث بنوية محددة. فعلى سبيل المثال، توجد مسافات مكررة من رتبة 7.0 Å في فيبروتين الحرير، ومن رتبة 1.5 Å و 5.1 Å في α -كيراتين الصوف غير الممتط.

المسألة هي في استنباط بنى تفسر سمات أنماط انعراج أشعة X، وفي الوقت نفسه تتوافق مع ما هو معروف عن البنية الأولية: أطوال الروابط وزواياها، البنية المستوية للزمرة الأميدية، تشابه التشكيل حول المراكز الكيرالية (جميعها من الفصيلة L-)، قياس وتعاقب السلاسل الجانبية. إن الأمر المهم في هذه المسألة هو إدراك التأثير الاستقرارى للروابط الهيدروجينية (5 - 10 كيلو حريرة للمول للرابطة الهيدروجينية الواحدة)، والمبدأ هو أن البنية الأكثر استقراراً هي تلك التي تسمح بتشكيل العدد الأعظمي من الروابط الهيدروجينية. لقد افترض أيضاً، بناءً على دراسة مركبات مشابهة أن الرابطة N-H-O قريبة جداً من الخطية، إذ يتوضع الهيدروجينان على، أو ضمن 20° من الخط الواصل بين النتروجين والأكسجين. لقد قدمت الدراسة الراهنة متعددات الببتيد الصناعية البسيطة التي تحتوي على نوع واحد فقط من باقية الحمض الأميني، مساعدة عظيمة في كل هذا العمل.

إن التقدم الذي تحقق في مسألة من هذا الحجم وبهذه الصعوبة كان بالضرورة نتيجة عمل عدد من الناس. كان لينوس باولينغ من معهد كاليفورنيا التكنولوجي من بين هؤلاء الناس، وهو الذي حصل على جائزة نوبل للعام 1954. لقد كتب باولينغ في العام 1951: «بعد مضي أربعة عشر عاماً على الهجوم العنيف غير الناجح مع البروفيسور روبرت كوريه على مسألة استنباط تشكيلات مقنعة لسلاسل متعدد الببتيد في البروتينات قررت محاولة حل المسألة بطريقة غير مباشرة، طريقة البحث في بلورات كبيرة كاملة للحموض الأمينية، والببتيدات البسيطة، والمواد المرتبطة بها، بهدف الحصول على معلومات كاملة موثوقة ومفصلة عن الميزات البنوية للمواد التي من هذا النوع. وأخيراً توفير فرصة تبنى موثوق يشرح بدقة تشكيلات متعدد الببتيد في البروتين» (Record Chem. Prog., 1951, 12, 156-7). أعطى هذا العمل الذي استمر أكثر من 14 سنة معلومات تتعلق بهندسة الزمرة الأميدية التي أرشدت باولينغ ومساعديه في نهاية الأمر إلى افتراض ما يمكن أن يكون البنية الثانوية الأكثر أهمية في كيمياء البروتين: الحلزون α (the α -helix).

دعنا نتفحص بعضاً من البنى الثانوية التي افترضت.

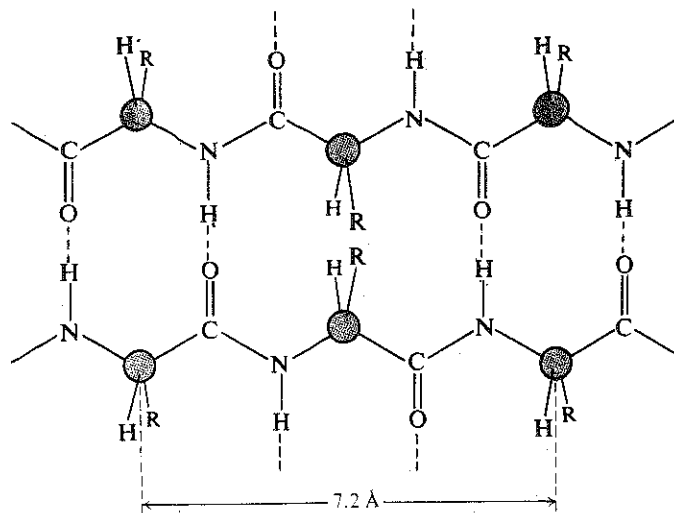
وكنقطة انطلاق، من الملائم أن نتمعن في البنية (ربما افتراضياً) التي تكون فيها السلاسل الببتيدية منبسطة كلياً ومشكلة سطحاً متعرجاً:



سلسلة ببتيدية منبسطة

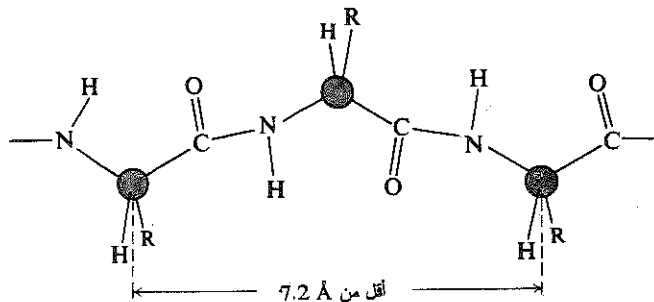
تتوضع هذه السلاسل جنباً إلى جنب مشكلة صفيحة منبسطة. تثبت كل سلسلة من السلسلتين المجاورتين لها بالروابط الهيدروجينية (الشكل 4.36). يكون لهذه البنية مسافة متكررة من رتبة 7.2 Å، وهي المسافة بين باقيات الحمض الأميني المتناوبة. (لاحظ أن السلاسل الجانبية المتناوبة تقع على نفس الجانب من الصفيحة). من جهة أخرى،

يجعل ازدحام السلاسل الجانبية، هذه البنية المنبسطة المثالية غير ممكنة، ربما باستثناء متعدد الغليسرين الصناعي.



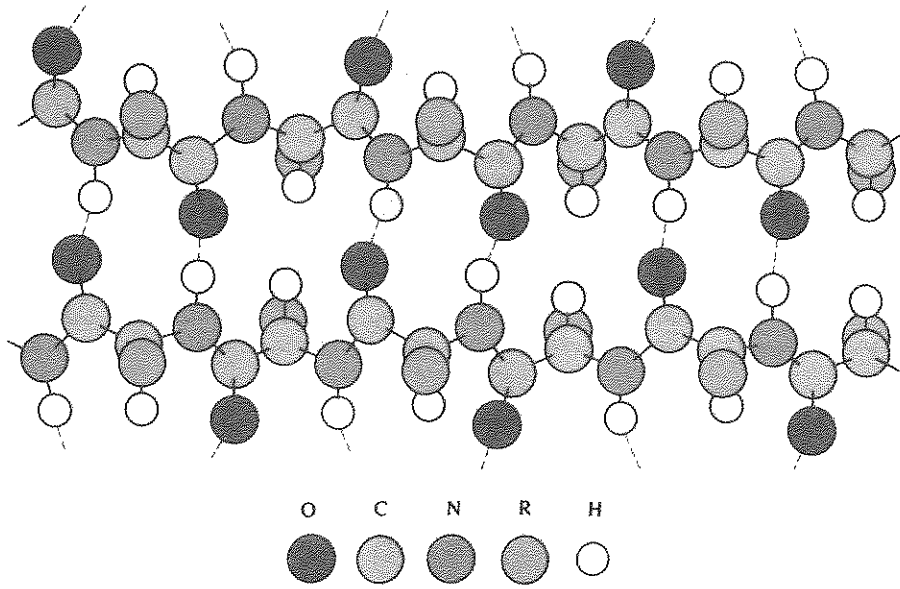
الشكل 4.36 : بنية الصفیحة المنبسطة الافتراضية للبروتين. تكون السلاسل ممتدة بصورة كاملة، ورؤوس السلاسل المتجاورة في اتجاهات متعاكسة، والارتباط الهيدروجيني هو بين السلاسل المتجاورة. وتكون السلاسل الجانبية (R) مزدحمة.

يمكن أن يؤدي انكماش خفيف في السلاسل الببتيدية إلى توفير مكان لسلاسل جانبية صغيرة أو متوسطة الحجم.

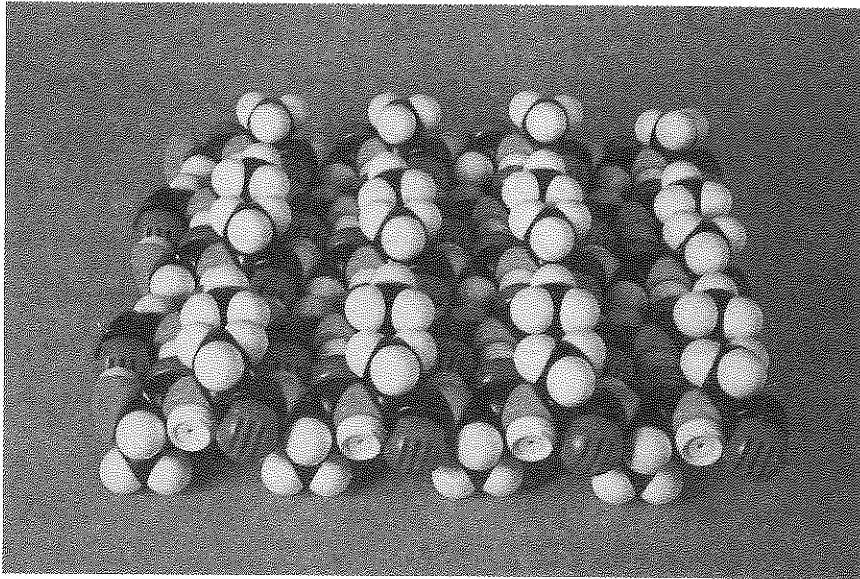


سلسلة ببتيدية منكشمة

تثبت السلاسل الممتدة جنباً إلى جنب مع بعضها بالروابط الهيدروجينية ويؤدي الانكماش إلى ظاهرة الصفیحة المنطوية حيث تكون المسافات بين باقيات الحموض الأمينية المتناوبة أقصر إلى حد ما (انظر الشكل 5.36). افترضت هذه البنية لفيبروتين الحرير ودعيت الترتيب بيتا، الذي يتميز بتكرار مسافة قدرها 7.0 Å وتتقارب بشكل وثيق من بنية الصفیحة المنبسطة الممتدة تماماً. ومن المهم أن نلاحظ أنه بالرغم من وجود 15 صنفاً من باقيات الحموض الأمينية في فيبروتين الحرير - وهذا على درجة من الأهمية - فإن 46% من هذه الباقيات هي من الغليسرين الذي لا يملك سلسلة جانبية في حين أن الـ 38% الأخرى هي من الألانين والسيرين اللذين يملكان سلاسل جانبية صغيرة CH_3 - و CH_2OH - (انظر الشكل 6.36).

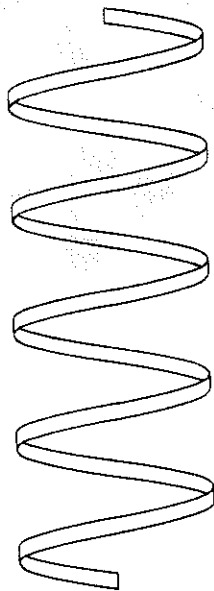


الشكل 5.36 : بنية الصفيحة المنطوية (الترتيب بيتا) التي افترضها باولينغ ليفيرونين الحرير. لقد تقلصت السلاسل موفرة مكاناً للسلاسل الجانبية الصغيرة. تتوضع رؤوس السلاسل المتجاورة في اتجاهات متعكسة، ويكون الارتباط الهيدروجيني هو القائم بين السلاسل المتجاورة.



الشكل 6.36 : طراز من متعدد (L-آلانين) بشكل بنية الصفيحة المنطوية. فلو نظرنا على طول السلسلة من اليسار إلى اليمين يكون باستطاعتنا رؤية السلاسل الجانبية المتتالية تتوجه متناوبة إلى الأعلى وإلى الأسفل (الصف الأمامي هو الأكثر وضوحاً). تتوالى الاثناعشار من الأمام إلى الخلف، وتكون المسافة المتكررة هي من بين تلك القمم التي تحدتها زمر المتيل البارزة.

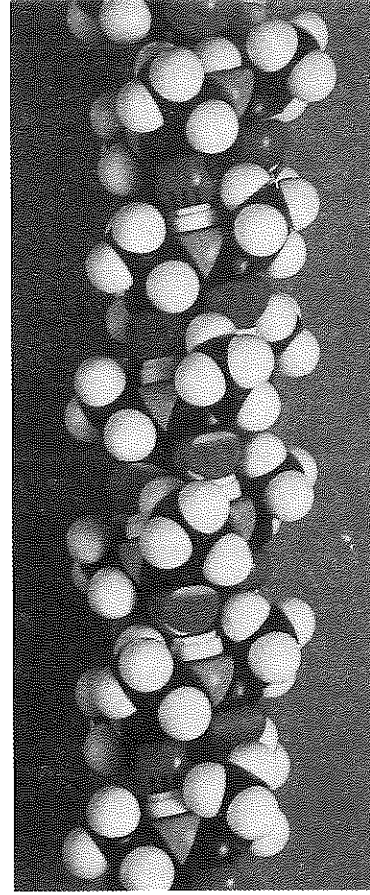
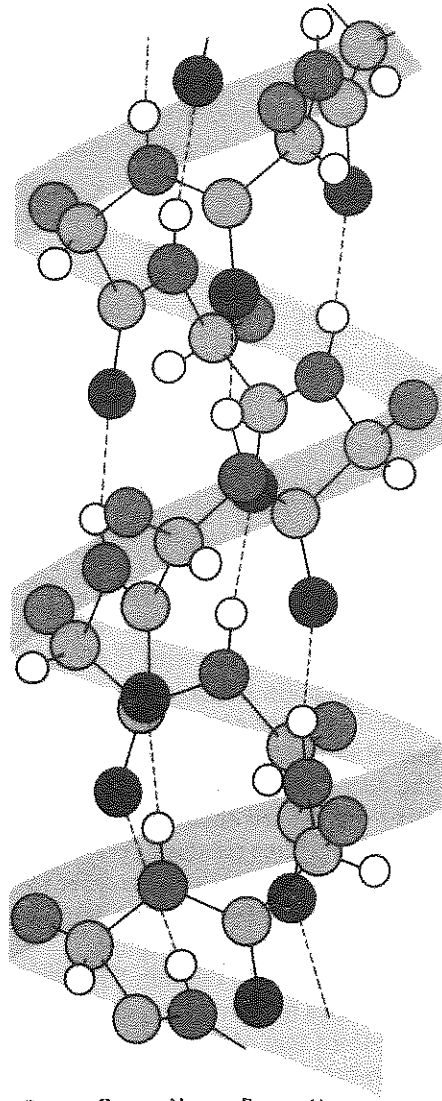
وعندما تكون السلاسل الجانبية ضخمة بالفعل، تتكيف مع الحالة الواقعة بواسطة نوع مختلف من البنية، إذ تلتف كل سلسلة مشكلة اللولب helix (مثل الدرج اللولبي).



اللولب (يميني)

يحدث الارتباط الهيدروجيني بين الأجزاء المختلفة من ذات السلسلة مثبتاً اللولب بعضه إلى بعض. فمن أجل α -كيراتين (الصوف غير المشدود، الشعر، القرون والأظافر) افترض باولينغ وجود لولب يضم 3.6 من باقيات الحمض الأميني في كل لفة (الشكل 7.36). وتبين النماذج أن هذا اللولب - 3.6 يوفر مكاناً للسلاسل الجانبية، ويسمح لكافة الروابط الهيدروجينية الممكنة بالتشكل. كما ويفسر المسافة المتكررة التي من رتبة 1.5 Å، والتي هي المسافة المقاسة بين باقيات الحموض الأمينية على طول محور اللولب. ولكي يبقى ضمن هذا اللولب، يجب أن تكون كافة باقيات الحموض الأمينية من ذات التشكيل، كما هي بالفعل، علاوة على ذلك، وكما هو مبين، تتطلب تشكيلاتها -I أن يكون اللولب يمين التوجه. إن الحلزون ألفا، كما يدعى، يتميز بأهمية أساسية في كيمياء البروتينات.

(لتفسير المسافة المتكررة الثانية من رتبة 5.1 Å في α -كيراتين، علينا أن نتوجه لما هو معروف باسم البنية الثالثة. فقد اقترح باولينغ أن باستطاعة كل لولب أن يلتف ذاتياً مشكلاً اللولب الفائق superhelix، الذي يلتف مرة في كل 35 لفة من اللولب ألفا. تتماوج ستة من اللوالب الفائقة حول اللولب السابع مشكلة جديدة ذات سبعة خطوط على شكل لولب مستقيم).



(ب)

الشكل 7.36 : بنية اللولب ألفا التي افترضها باولينغ لـ α -الكيراتين. (أ) عرض تخطيطي من تسع باقيات. (ب) نموذج CPK لمتعدد (L-آلاتين) ذي 22 باقية: إن كافة السلاسل الجانبية هي متيل. يوفر هذا الترتيب مكاناً للسلاسل الجانبية الضخمة. إنه لولب يميني التوجه ذو 3.6 باقية في اللفة الواحدة، ويكون الارتبط الهيدروجيني هو ضمن السلسلة.

فعندما يمط الصوف يتحول α -الكيراتين إلى β -الكيراتين و يترافق ذلك بتغير في نمط انعراج أشعة X. ويعتقد أن اللولب تصبح عندئذ غير ملتفة وتستلقي السلاسل جنباً إلى جنب معطية بنية صفيحية من النوع بيتا. تتقطع الروابط الهيدروجينية داخل السلسلة اللولبية ويستعاض عنها بروابط هيدروجينية بين السلاسل المتجاورة. (قارن تأثير سحب الليف الصناعي النايلون (الفقرة 8.31) على سبيل المثال، وكذلك متعدد الأميد). وبسبب ضخامة السلاسل الجانبية، تكون السلاسل الببتيدية أقل امتطاطاً (المسافة المتكررة 6.4 Å) مما هو عليه في فيبروتين الحرير (المسافة المتكررة 7.0 Å).

إضافة إلى سمات أنماط انعراج أشعة X للبروتينات من النمط ألفا وبيتا، هناك نوع ثالث: هو الكولاجين، بروتين الأوتار والجلد. يتميز الكولاجين في المستوى الأول، بنسبة مرتفعة من باقيات البرولين وهيدروكسي البرولين، وقطع متكررة من السلسلة Gly-Pro-Hyp. يمكن لحلقة البيروليدين في البرولين وهيدروكسي البرولين أن تؤثر في البنية الثانوية بأوجه عدة. فالنتروجين الأميدي لا يحمل الهيدروجين اللازم للارتباط الهيدروجيني.



إن تسطح الحلقة خماسية الأضلاع المقترن بتسطح زمرة الأמיד يمنع توسع السلسلة الببتيدية كما في الترتيب بيتا، يتداخل بالتحلزن المتراص للولب ألفا. تجمع بنية الكولاجين بين الطبيعة اللولبية للبروتينات من النمط ألفا مع الارتباط الهيدروجيني القائم داخل سلسلة بروتينات النمط بيتا. تلتف ثلاث سلاسل ببتيدية - كل منها بشكل لولب يساري التوجه - بعضها حول بعض مشكلة لولباً فائقاً ذا ثلاثة خطوط يميني التوجه. ينتج باقية الغليسين الصغيرة عند كل ثلث موقع من كل سلسلة مكاناً لحلقات البيروليدين الضخمة على السلسلتين الأخرتين. تتماسك السلاسل الثلاث مع بعضها بقوة الإرتباط الهيدروجيني بين باقيات الغليسين وبين الزمر OH- على هيدروكسي البرولين.

وعندما يغلى الكولاجين مع الماء، فإنه يتحول إلى بروتين معروف ذواب في الماء هو الجلاتين gelatin؛ في حين لا يعود المحلول إلى الكولاجين عندما يبرد، بل يتخذ شكل الهلام. يعادل الوزن الجزئي للجلاتين ثلث الوزن الجزئي للكولاجين. ومن الواضح أن المعالجة المذكورة تفصل حصلات اللولب محطمة الروابط الهيدروجينية بين السلاسل و يستعاض عنها بالروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء.

وبعض النظر عن البروتينات اللينقية غير الذوابة والتحول إلى البروتينات الكروية الذوابة (مثل، الهيموغلوبين، الانسولين، غاما-غلوبولين، وألبومين البيض). نجد أن قضية البنية الثانوية يمكن أن تكون أكثر تعقيداً. فقد أجمعت البراهين هنا أن اللولب ألفا غالباً ما يلعب دوراً رئيساً.

فهذه السلاسل الببتيدية الطويلة ليست موحدة: إذ يمكن لقطع معينة أن تكون ملتفة بشكل لولب أو مطوية بشكل صفائح؛ في حين تتحلق قطع أخرى وتلتف مشكلة ترتيبات معقدة وغير منتظمة. انظر مثلاً إلى α -كيموترسين في الشكل 8.36. وقد يبدو أن هذا التحلق والالتفاف عشوائي، لكنه من دون شك ليس كذلك، فتسلسل الحموض الأمينية يعين وراثياً (الفقرة 20.36). لكن، ما إن تشكلت السلسلة حتى تقع بصورة طبيعية ضمن الترتيب الأكثر استقراراً الخاص بذلك التسلسل المعين. وتوجه هذا الشيء في العضوية بروتينات أخرى تدعى بالوصيفات chaperones.

لقد وجدنا هنا كافة أنواع القوى تفعل «بين الجزيئات» لكن أكثرها ينحصر بين أجزاء مختلفة من ذات السلسلة: قوى فاندرالس، وروابط هيدروجينية، وتجاذب (أو تدافع) أيوني بين الزمر المشحونة. وهناك ارتباط كيميائي متشابك بالروابط ثنائية السلفيد. وتكون الصفة المميزة للبروتينات الكروية هي في توجه الأجزاء المحبة للشحوم نحو الداخل بعضها مقابل بعض بعيدة عن الماء، مثل الذبول المحبة للشحوم في مذيلة الصابون.

تعد البروتينات عالية التحديد فيما يخص وظائفها الفيزيولوجية. فمثلاً، صادفنا الأنزيم الذي يشطر α -الغلو كوزيدات ولكن ليس β -الغلو كوزيدات، والأنزيم الذي يشطر فقط باقية الحمض الأميني الحدي C- في

الببتيدات المتعددة . رأينا في الفقرات (4.32 - 7.32) كيف أن أنزيم الكحول ديهيدروجيناز يفرق بين الهيدروجينات المولدة للتخايل وبين الوجوه المماثلة المولدة للتخايل للأسيت الدهيد، وكيف يفرق أنزيم الأكسدة والإرجاع نفس الأمر (مسألة 5، من مسائل نهاية الفصل 32) أيضاً، ولكن بالأسلوب المعاكس.

يبدو واضحاً أن الفعالية الحيوية للبروتين لا تعتمد فقط على زمرة الضميمة (إن وجدت) والتعاقب الخاص لحموضه الأمينية، وإنما أيضاً على شكل الجزيء. فكما قال إميل فيشر في عام 1894: «... يجب أن يتطابق الأنزيم والغلوكوزيد مع بعضهما مثل القفل والمفتاح...». سرى في الفقرة 18.36 كيف يعتقد أن أنزيماً ما يبدي تأثيره، وكيف يعتمد هذا التأثير على شكل الجزيء الأنزيمي بأسلوب نوعي ومحدد جداً.

يلغي التمسح التفاضل البروتين و يتلف شكله المميز وكذلك تفاعليته الحيوية المميزة. في عام 1962 كان قد منح بيروتس وكيندرو M. F. Perutz و J. C. Kendrew من جامعة كامبردج جائزة نوبل في الكيمياء لشرحهما بنية الهيموغلوبين وبنية الميوجلوبين ذلك الجزيء المختزن الأكسجين والوثيق الصلة، عين هذان العالمان بالتحليل بأشعة X لمعرفة تعاقب الحموض الأمينية، الشكل الجزيئي - الثلاثي الأبعاد -، هذه الجزيئات الهائلة التعقيد: بدقة في حالة الميوجلوبين، على شكل لولب الفا في الباقيات الست عشرة بدءاً من الوحدة الحدية N-، ومن ثم يعطف وفق زاوية قائمة. وأمكهنما القول أيضاً لماذا: توجد باقية حمض الأسباراتيك عند الطرف؛ حيث تغير السلسلة توجهها، إذ تتداخل زمرة الكربوكسيلية مع الارتباط الهيدروجيني الذي يحتاجه لاستمرار التحلزن. تتطابق السلاسل الأربعة المنطوية من الهيموغلوبين مع بعضها مشكلة جزيئاً شبه كروي، $64 \text{ \AA} \times 55 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$. تستطيع زمر الهيم الأربعة المسطحة، التي تحتوي كل واحدة منها على ذرة حديد والتي بإستطاعتها ربط جزيء أكسجين، أن تتطابق مع جيوب مستقلة في هذه الكرة. فعندما ينقل الأكسجين تتحرك السلاسل لتجعل الجيوب أصغر قليلاً؛ وقد وصف بيروتس Perutz الهيموغلوبين بأنه «جزئ التنفس». تبطن هذه الجيوب بالأجزاء الهيدروكربونية من الحموض الأمينية إذ تمنع، مثل هذه البيئة غير القطبية انتقال الإلكترون بين الأكسجين والحديد الثنائي التكافؤ، وتسمح بتشكيل المعقد اللازم لنقل الأكسجين.

17.36 الكيمياء الحيوية، البيولوجيا الجزيئية، والكيمياء العضوية

Biochemistry, molecular biology, and organic chemistry

درسنا، حتى الآن الكيمياء العضوية الأساسية للدهون والكربوهيدرات والبروتينات: البنى وكيفية تعيينها، وأنواع التفاعلات التي تستجيب لها في أنبوب الاختبار. لقد قلنا أن هذه هي الجزيئات الحيوية إنها تشارك في العملية الكيميائية التي نسميها الحياة. لكن ماذا تفعل هذه المواد؟

ماهي التفاعلات التي تقوم بها في العضوية الحية وليس في أنبوب الاختبار؟

إن الإجابة البسيطة المستفيضة عن هذا السؤال سوف تحتاج - وبالفعل - كتاباً ضخماً كهذا الكتاب. ومع ذلك وقد قطعنا شوطاً كبيراً، فنحن لا نستطيع إلا أن نكون فضوليين. ولذلك سوف نلقي نظرة خاطفة، في الفقرات التالية، على الإجابة - أو بالأحرى - على الشيء الذي تستجره الإجابة.

سندرس مثلاً عن العملية الكيميائية الحيوية: كيف يمكن لأنزيم - من آلاف الأنزيمات الموجودة في أجسامنا - أن يعمل. ثم سنبحث قليلاً في صنف آخر من الجزيئات الحيوية، وهي الحموض النووية، وكم هي متضمنة في أكثر

العمليات الكيميائية الحيوية سحراً على الإطلاق، إنها الوراثة.

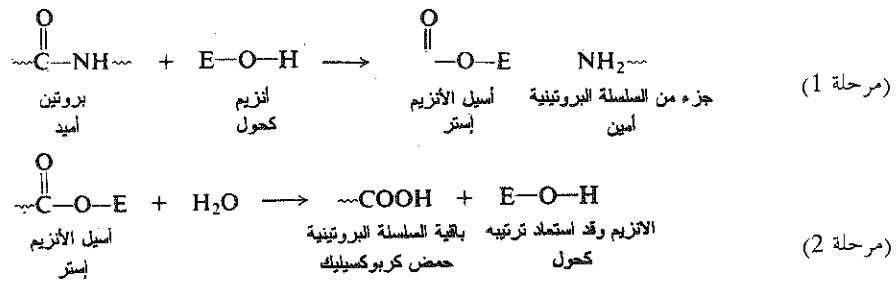
لقد أصبحت دراسة الحموض النووية معروفة باسم «البيولوجيا الجزيئية». وفي الواقع، تعد كافة العمليات الكيميائية الحيوية جزءاً من علم البيولوجيا الجزيئية - البيولوجيا على المستوى الجزيئي - التي هي في النهاية كيمياء عضوية. تؤول كافة العمليات المهمة هذه - بما فيها القوى الغامضة للأنزيمات - إلى مسائل البنية الجزيئية كما نعرفها، الشكل والحجم الجزيئي؛ القوى بين الجزيئات وداخل الجزيئات؛ كيمياء الزمر الوظيفية؛ الحمضية والأساسية؛ والأكسدة والإرجاع؛ تغيرات الطاقة وسرعة التفاعل؛ والعلاقة ضيف - مضيف والسيمفوريا.

18.36 آلية التفاعل الأنزيمي. كيموتربسين Chymotrypsin. Mechanism of enzyme action.

تعد الأنزيمات، كما ذكرنا، بروتينات تعمل محفزات ذات تأثير هائل للتفاعلات الحيوية. ولتعرف كيفية عملها، دعنا نختبر تأثير واحد منها (الكيموتربسين)، وهو أحد الأنزيمات الهاضمة الذي يتلخص عمله بتعزيز تفاعل حلمهة روابط ببتيدية معينة في البروتينات. لقد عين تعاقب 241 باقية حمض أميني في الكيموتربسين وعرف بوساطة التحليل بأشعة X تهاؤ ذلك الجزيء (الشكل 8.36). يعد الكيموتربسين كغيره بروتيناً ذواباً ملتصقاً بأسلوب تنقلب بوساطته الأجزاء المحبة للشحوم إلى داخل الجزيء متوجهة بعضها نحو بعض، بعيدة عن الماء، الأمر الذي يسمح بالارتباط الهيدروجيني الأعظمي الداخلي الجزيئي.

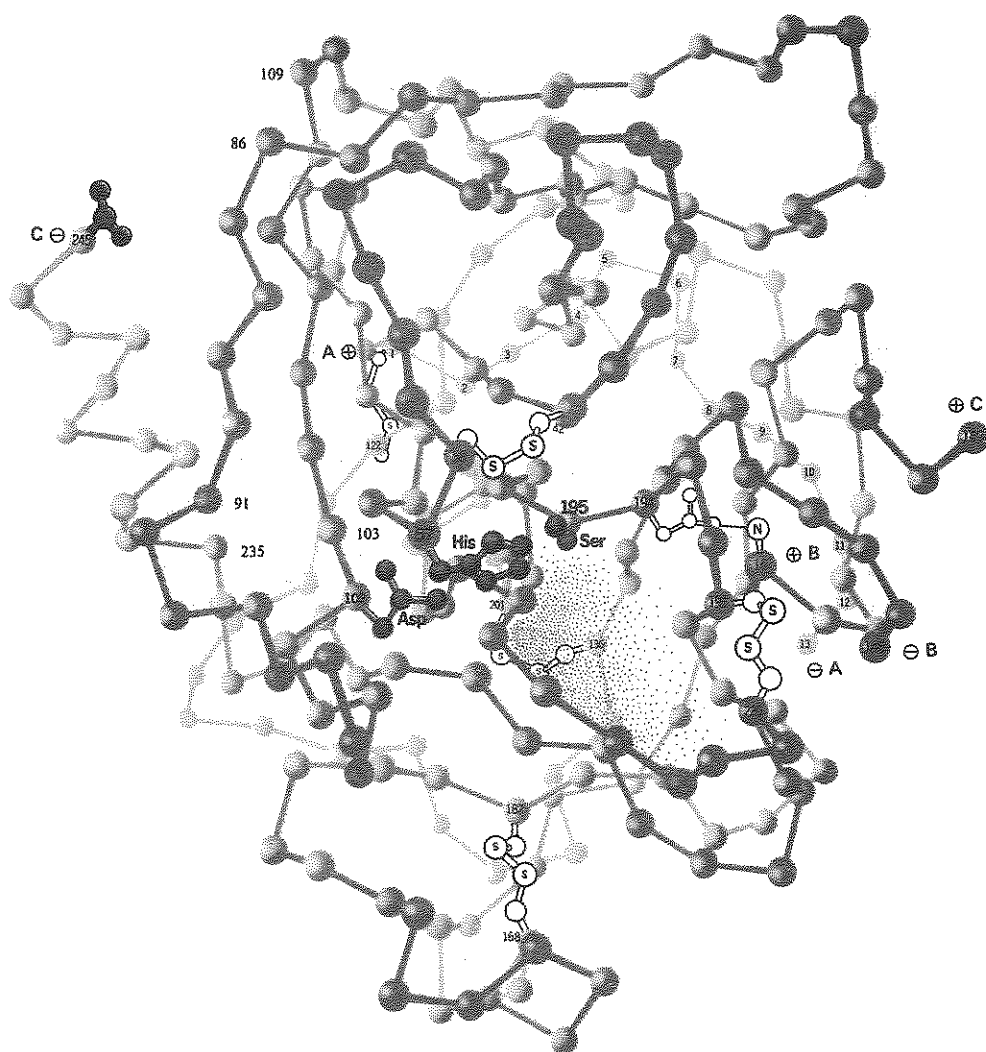
لقد دُرِس تأثير الكيموتربسين دراسة مستفيضة أكثر من أي أنزيم آخر. فقد أتاح وجوده في الشكل البلوري إمكانية دراسته في أنبوب الاختبار في شروط مختلفة. فهو يحفز حلمهة ليس فقط البروتينات وإنما الأميدات العادية والإسترات أيضاً والكثير منها. وقد عرف الكثير باستعمال هذه الركائز البسيطة. وقد صُنعت المركبات النموذجية على شاكلة بروتينات جزئية الكيموتربسين، وقيست تأثيراتها التحفيزية.

أولاً يبدو على الأرجح أن الكيموتربسين يؤثر وفق مرحلتين: ففي المرحلة الأولى يعمل بوصفه كحولاً، ويشطر السلسلة الببتيدية.

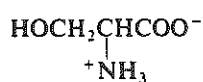


ونسمي ذلك تحللاً كحولياً للأميد المستبدل، أي استبدالاً نوكلوفيلياً للأسيل. وتكون المنتجات هي الأمين - الجزء المتحرر من الركيزة - وإستر الأنزيم، كما سنرى ذلك قريباً. وفي المرحلة الثانية، يحلمه إستر الأنزيم. ينتج ذلك الأمر حمضاً كربوكسيلياً - الجزء الآخر من جزيء الركيزة - ويتحدد الأنزيم، ويصبح جاهزاً للعمل ثانية.

ما هي بنية هذا الإستر المتوسط المتشكل من الأنزيم؟ لقد وُجد الجواب باستخدام الإسترات البسيطة بمثابة ركائز، مثل بارا نتروفيل أسيتات. تتجمع التراكيز المحسوسة للحالة المستقرة للإستر المتوسط الذي يمكن عزله عن طريق إطفاء المزيج التفاعلي بالحمض. يُظهر التحليل التعاقبي لإستر الأنزيم أن زمرة الأسيتيل من الركيزة كانت مرتبطة بالسيرين-195. وعندئذ فإنه عند زمرة OH- من تلك الباقية من الحمض الأميني يتفاعل الأنزيم.

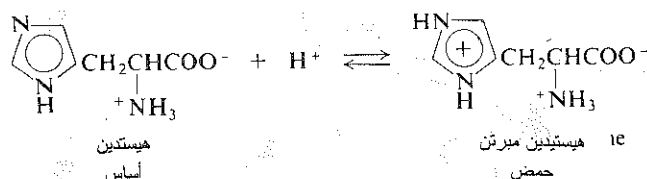


الشكل 8.36 : البنية ثلاثية الأبعاد لـ α -كيموتربسين. لقد جرى ترقيم البقايات من 1 إلى 245 كما في ظليمة الكيموتربسين. لكن البقايات 14-15 و 147-148 فقدت. السلاسل الثلاثة (الوحدات ذات الحدية N- المعطاة أولاً) هي: A، 1-13؛ B، 16-146؛ C، 149-245. تعد الوحدات هيسثيديين-57، سيرين-195، وإيزو اللوسين-16 وحدات أساسية. يتوضع الجيب المحب للشحوم إلى اليمين من الهيسثيديين-57 والسيرين-195، ويشار إليه بالنقاط الحمراء، وهو مرتبط بالباقيات 184-191 و 214-227. بإمكاننا مشاهدة مقطع قصير من اللولب- α عند الباقيات 234-245، ويتوضع اللولب الآخر (غالباً مختبئ) عند 164-170. هناك إشارة خفية للصفحة المنتهية بدءاً من الباقية 91-86 و 103-108 ممتداً باتجاه اليمين.

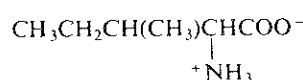


السيرين

لكن الدليل يؤكد أن هناك باقيات أخرى من الحموض الأمينية هي أيضاً جوهرية لفعالية الأنزيم. تتغير سرعة الحلمهة التي يحفزها الأنزيم حالما تتغير حموضة الوسط التفاعلي. فإذا رسم أحد ما بيانياً سرعة الحلمهة بدلالة pH المحلول فسيحصل على منحني له شكل الجرس: إذ يؤدي ازدياد pH الوسط إلى ارتفاع السرعة حتى الحد الأعظمي ومن ثم هبوطها. تكون السرعة مرتفعة عند pH نحو 7.4 (مطابقاً للـ pH الفيزيولوجية) ومنخفضة إما في المحلول الأكثر حمضية أو الأكثر أساسية. وبين تحليل المعطيات ما يلي: تستوجب الحلمهة وجود أساس حر ذي K_b من رتبة 10^{-7} ، وأساس مبرتن ذي K_b 3×10^{-5} . فعندما تكون الـ pH منخفضة (محلول حمضي)، يكون كلا الأساسين بالشكل المبرتن، وعندما تكون الـ pH مرتفعة (محلول قلوي) يكون كلا الأساسين بالشكل الحر. وتكون الحلمهة أسرع ما يمكن عند قيمة pH متوسطة حيث يكون الأساس الضعيف حراً على الأغلب والأساس الأقوى مبرتناً على الأغلب. توافق قيمة K_b للأساس الضعيف تلك العائدة لحلقة الإيميدازول من الهستيدين، وهناك دليل إضافي يشير إلى أنها هي في الحقيقة الأساس، فمثلاً:



تتضمن الدراسات تحفيزاً بوساطة الإيميدازول نفسه. الآن، يُظهر فحص تهايو الكيموتريسين (الشكل 8.36) أن باقية الهستيدين قريبة جداً من باقية السيرين-195. إنه الهستيدين-57، ويعتقد أن له علاقة بنشاط الأنزيم. ماذا عن الأساس القوي، الذي يبدو وفق الحركة أنه متضمن بشكله المبرتن؟ إذ توافق K_b له تلك العائدة لزمرة α -أمينو لمعظم الحموض الأمينية - زمرة α -أمينو، أي تلك التي ليست مشتركة في الارتباط البيتيدي. لكن يمكن لكافة الزمر الأمينية (الحرّة) في الكيموتريسين - باستثناء واحدة منها - أن تكون مؤهلة دون أن يفقد الأنزيم كامل الفعالية. فالمستثنى هو إيزو اللوسين-16، الوحدة الحدية -N للسلسلة B.



إيزو اللوسين

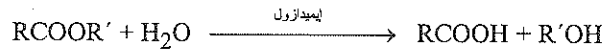
إذاً من المحتمل أن ليس باستطاعة هذه الزمر الأمينية أن تكون مؤهلة، إنما يجب أن تكون حرّة لتبرتن وتؤدي دورها في العمل التحفيزي.

الآن، ما هو عمل كل من هذه الوحدات المفتاحية في جزيء الأنزيم؟ من الواضح ما هو عمل السيرين-195: فهو يوفر الـ OH- من أجل تشكل الإستر. ما هو عمل إيزو اللوسين-16؟ لقد نسب الفرع النازل من منحنى السرعة الذي له شكل الجرس إلى برتنة هذه الوحدة. لكن شيئاً ما يحدث لدى ارتفاع الـ pH فوق الـ 7.4: تتناقص الفعالية الضوئية للمحلول - مشيرة بوضوح إلى تغير في تهايو جزيء الأنزيم - بشكل مواز لتناقص سرعة الحلمهة. ويعتقد أن زمرة الـ NH_3^+ من إيزو اللوسين-16 تنجذب بوساطة COO^- من حمض الأسبارتيك-194، يساعد هذا التزاوج الأيوني على تثبيت السلسلة الأنزيمية بالشكل الملائم للعمل في التحفيز، للحفاظ على الهستيدين-57 بالقرب من السيرين-195 مع

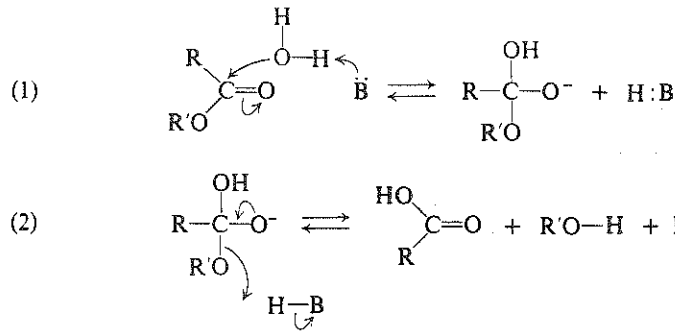
أشياء أخرى. وفي قيم الـ pH المرتفعة تتحول -NH_2 إلى -NH_3^+ ، وتغير السلسلة شكلها، فمع التغير الجاري في الشكل والتدوير الضوئي يفقد الأنزيم قدرته التحفيزية.

بعد ذلك، نأتي للسؤال التالي: ما هو دور الهستيدين-57؟ نحن نعرف مثلاً عن التحفيز العام حمض - أساس، فالتحفيز لا يجري تماماً بواسطة أيونات الهيدروكسيد وأيونات الأوكسونيوم، وإنما بواسطة كافة الأسس والحموض المرافقة الموجودة في الوسط، إذ يسهم كل منها بحسب تركيزه وشدته كحمض أو كأساس.

دعنا ندرس هذا المفهوم أولاً في مثال بسيط: حلمهة إستر محفزة بالإيميدازول، الأساس الحلقي اللامتجانس البسيط. نستنتج من التحفيز بأيونات الهيدروكسيد أن هذه الأيونات الشديدة النوكليوفيلية هي أشد تأثيراً من الماء في مهاجمة الكربون الأسيلي. يولد الإيميدازول بعضاً من أيونات الهيدروكسيد بالتفاعل مع الماء، لكن هذه الأيونات تؤخذ الآن في الحسبان.



تحدث عن الحلمهة التي تتناسب مباشرة مع تركيز الأساس ذاته: الإيميدازول. فما هو الذي يبدو أنه مشمول في مثل هذه التفاعلات؟ إنه شيء ما كالتالي: في الخطوة (1) يضاف الماء إلى كربون الأسيل مع خسارة مترامنة للبروتون لمصلحة الأساس:

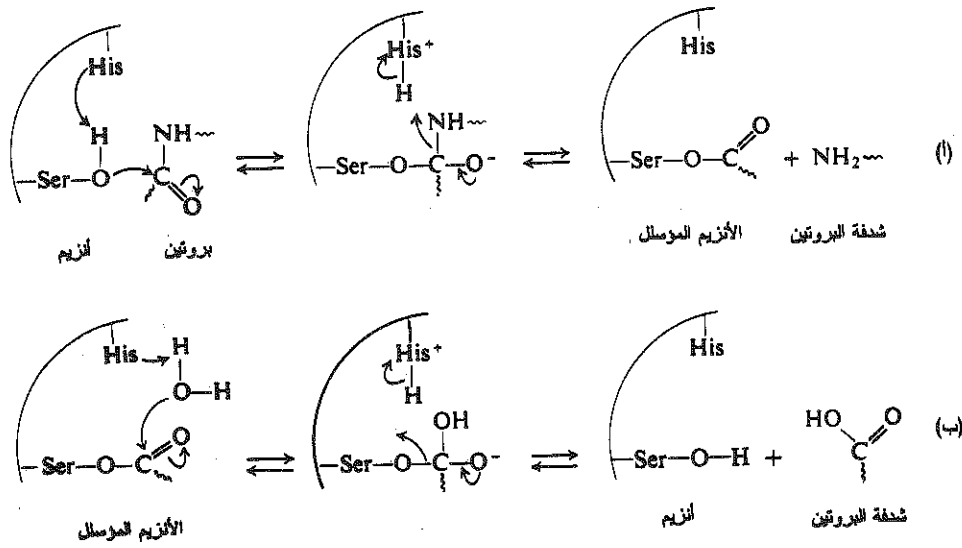


يجري هذا التفاعل بسرعة إنه في الواقع، النوكليوفيل المهاجم ليس هو الماء تماماً وإنما أيون هيدروكسيد أولي. وفي الخطوة (2) يجري انتقال البروتون من الأساس المبرتن مترامناً مع فقدان الزمرة الإيتوكسيلية، من جديد، التفاعل سريع هذه المرة، ليس بسبب كون الزمرة المغادرة أيون الإيتوكسيد الأساس القوي، وإنما جزئياً كحولياً أولاً. إن تفاعلات مثل (1) و (2) لا تتطلب تصادماً ثلاثياً غير محتمل بين الجزيئات المتفاعلة. بالمقابل، هناك ارتباط هيدروجيني سابق بين الأساس والماء أو بين الأساس المبرتن والإستر، فهذه الجزيئات المضاعفة التي تتصادم مع الكاشف الثالث وتخضع للتفاعل، بتجاذب ثنائي القطب - ثنائي القطب، تغير الارتباط الهيدروجيني إلى رابطة تشاركية.

يصف الشكل 9.36 فعل الكيموتريسين في زمرة الإيميدازول من الهستيدين-57 الذي يلعب دور الأساس العام ذاته كالذي وصف منذ لحظات ومع الإيميدازول المبرتن الذي يعمل بالضرورة بمثابة حمض عام. هنا يوجد تحفيز حمض - أساس عام لكلا التفاعلين المشمولين: أولاً في تشكيل أسيل الأنزيم، وثانياً في حلمهته. إن الكيموتريسين ليس كباقي الأنزيمات انتقائياً جداً في تأثيره، فهو يحلمه البروتينات والبيتيدات والأميدات البسيطة

والإسترات بنفس الطريقة. ومع ذلك، هناك متطلب بنيوي واحد، هو وجود زمرة غير قطبية نسبياً في الجزء الأسيلي من الركيزة كالحلقة العطرية على نحو نموذجي. الآن، لنعد ثانية إلى الشكل 8.36، نجد أنه يوجد جيب في المركز التفاعلي للأنزيم؛ هذا الجيب مبطن بمتبادلات محبة للشحوم لاستقبال الزمرة غير القطبية من الركيزة وهو بذلك يثبت الحزىء في وضعية محددة من أجل الحلمهة. يعطي حجم هذا الجيب وطبيعة بطائنه للأنزيم انتقائية، وهنا نجد بشكل حقيقي معنى قفل اميل فيشر الذي يجب أن تتطابق معه الركيزة المفتاح.

نرى هنا بوضوح السيموفوريا التي تعطي الأنزيمات قوتها التحفيزية، فالركيزة ترتبط مع موقع خاص بها في الأنزيم، حيث تتجمع الزمر الوظيفية الضرورية. هنا، نجد هيدروكسيل السيرين وإيميدازول الهيستيدين. وفي معظم الحالات، توجد زمر وظيفية أخرى أيضاً، في جزئيات العوامل التيمية - الكواشف، في الواقع - التي ترتبط بالأنزيم بالقرب من الموقع التفاعلي. إن هذه الزمر الوظيفية، في المعقد أنزيم - ركيزة، هي أجزاء من ذات الحزىء وفي تفاعلاتها تتوضح كافة المزايا التي أوردناها (الفقرة 1.29) لمثل هذه الزمر.



الشكل 9.36 : الآلية المقترحة لتشطير رابطة ببتيدية واحدة في البروتين والمحفزة بأنزيم الكيموتريبسين. يعمل الهيستيدين والهيستيدين المبرتن بصورة عامة بمثابة أساس وحمض في تفاعلي الاستبدال النوكليوفيلي المتعاقبين: (أ) تشطر البروتين المترافق بتشكيل أسيل الأنزيم وتحرير شظية واحدة من البروتين، (ب) حلمهة أسيل الأنزيم مع إعادة توليد الأنزيم وتحرير الشظية الأخرى من البروتين.

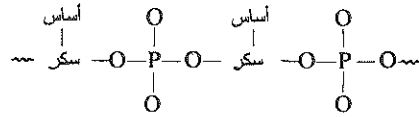
إنها هناك، في توازن في الموقع الصحيح تماماً للهجوم على الركيزة. فهي ليست بحاجة لانتظار اللحظة المواتية للتصادم الحزيمي. في المواقع، إن تركيز الكواشف مرتفع جداً. ويكون توجه الزمر المتفاعلة على نحو صحيح تماماً. ولا توجد هناك جزئيات مذيب ملتصقة يطلب تجريدتها حالما يجري التفاعل. وفي تلك المسألة يمكن أن تكون هناك عوامل أخرى، فقد اقترح مثلاً أن الجيب الذي يجري فيه التفاعل يلائم الحالة الانتقالية بشكل أفضل من ملاءمته الكواشف، لذلك فإن إزالة الإجهاد أو ازدياد تحاذبات فاندرفالس يوفر القوة المحركة.

19.36 البروتينات النووية والحموض النووية Nucleoproteins and nucleic acids

توجد البروتينات النووية في كل خلية حية، إنها مواد تتشكل من بروتينات متحدة مع بوليمرات من نوع آخر هي الحموض النووية. ولعل دراسة الحموض النووية هي الموضوع الأكثر إثارة من كل مواضيع الكيمياء لكون هذه المركبات هي المادة الوراثية. دعنا نتمعن بانتباه شديد في بنية الحموض النووية، ومن ثم، في الفقرة التالية، نرى كيف يمكن لهذه البنية أن تكون مرتبطة بدور هذه الحموض في الوراثة.

تشبه الحموض النووية البروتينات بشكل جوهري، على الرغم من اختلافها كيميائياً، إذ توجد سلسلة طويلة - العمود الفقري - هي ذاتها في كافة جزيئات الحموض النووية (فيما عدا الطول)، وترتبط بهذا العمود الفقري زمر متنوعة تميز بطبيعتها وتسلسلها خصوصية كل حمض نووي مفرد.

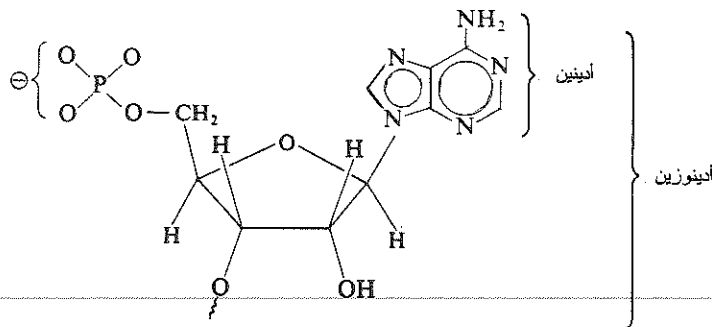
ففي حين تعد سلسلة متعدد الأميد (سلسلة متعدد الببتيد) هي بمثابة العمود الفقري لجزيء البروتين نجد سلسلة متعدد الإستر (التي تدعى سلسلة متعدد النوكليوتيد) هي العمود الفقري لجزيء الحمض النووي. يشتق الإستر من حمض الفسفوريك (الجزء الحمضي) وسكر (الجزء الكحولي).



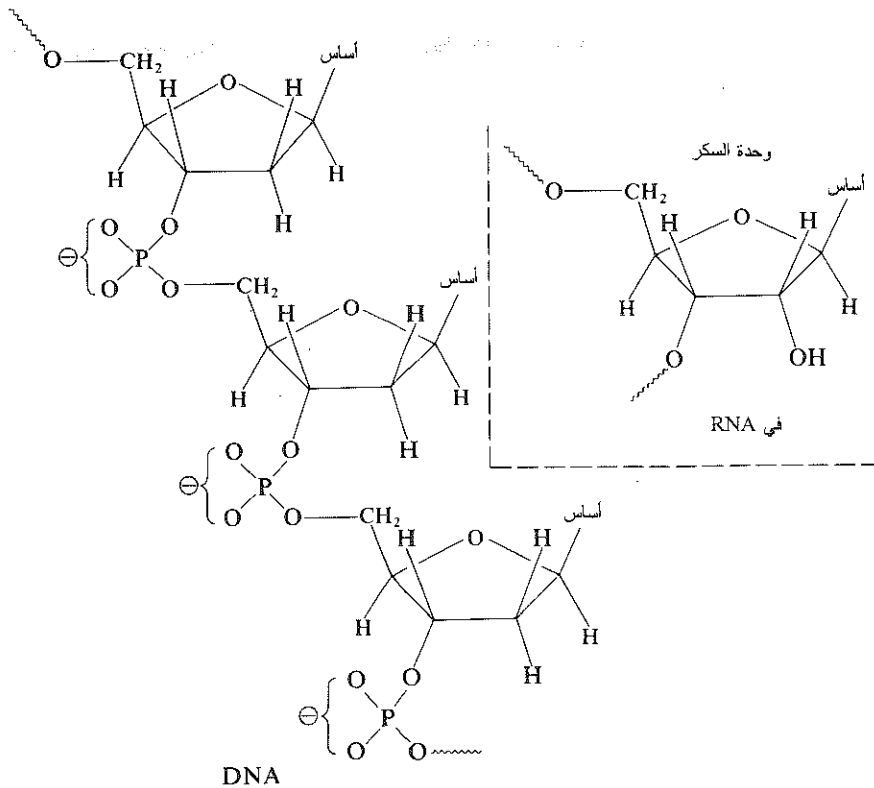
سلسلة متعدد النوكليوتيد

إن D-ريبوز هو السكر في مجموعة الحموض النووية المعروفة بالحموض النووية الريبية (RNA)، و D-2-ريبوز منقوص الأكسجين هو السكر في المجموعة المعروفة بالحموض النووية منقوصة الأكسجين (DNA). (تشير العبارة منقوص الأكسجين - 2 ببساطة إلى النقص في زمرة -OH في الموضع - 2) تكون وحدات السكر في الشكل الفورانوزي ومتصلة مع الفسفات عبر الزمر الهيدروكسيلية على الذرات C-3 و C-5 (الشكل 11.36).

يرتبط واحد من الأسس الحلقية غير المتجانسة مع C-1 من كل سكر عبر الارتباط -β. تدعى الوحدة أساس - سكر نوكليريدياً، وتدعى الوحدة أساس - سكر - حمض الفسفوريك نوكليريدياً. نعرض في الشكل 10.36 مثلاً عن النوكليوتيد.



الشكل 10.36 : نوكليريوتيد: وحدة حمض الأدينينيك من RNA. يكون هنا، النوكليوزيد هو أدينوزين، ويكون الأساس الحلقية غير المتجانسة هو الأدينين.



الشكل 11.36 : الحمض النووي الريبي منقوص الأوكسجين (DNA) والحمض النووي الريبي (RNA).

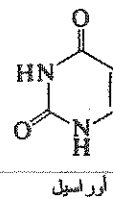
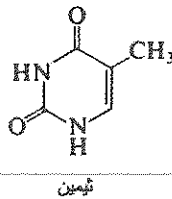
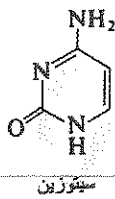
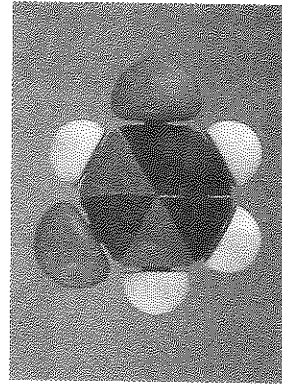
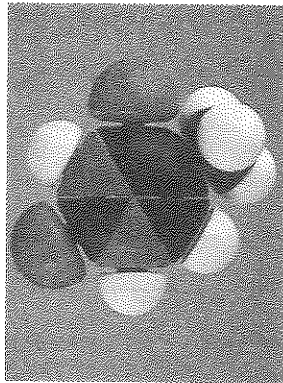
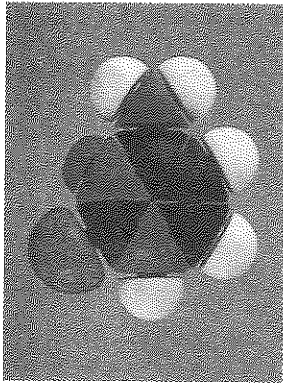
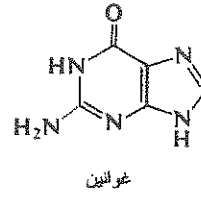
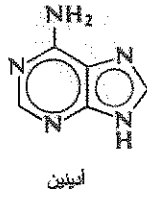
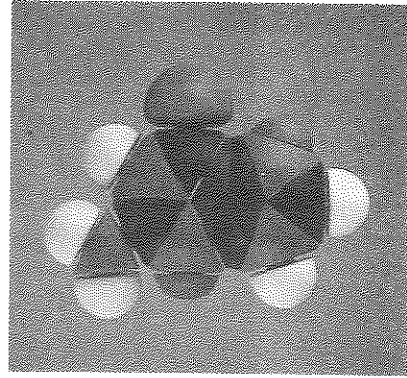
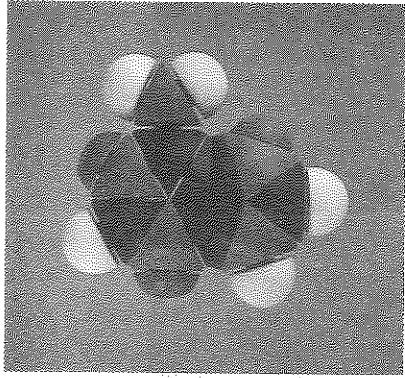
توجد أربعة أسس رئيسة في الـ DNA هي: الأدينين (A)، والغوانين (G)، اللذان يحتويان على منظومة الحلقة البورينية، والسيتوزين (C)، والثيمين (T)، اللذان يحتويان على منظومة الحلقة البيرييميدينية. يحتوي الـ RNA على أدينين، وغوانين، وسيتوزين، وأوراسيل (U) (انظر الشكل 12.36).

تختلف نسب هذه الأسس وكذلك التسلسل الذي به يلي كل واحد منها الآخر على طول سلسلة متعدد النوكليوتيد من نوع لآخر من الحموض النووية. تسير دراسة هذه البنية الأولية في ذات المسار العام الذي تسير فيه البروتينات، أي عن طريق تدرك ومطابقة الشظايا يجعل الطول الضخم لجزء الـ DNA هذا العمل مرعباً؛ فقد توقع في العام 1968 أن تعيين تسلسل الأسس حتى في الجزئيات القصيرة من الـ DNA يمكن أن يكون صعباً للغاية قبل القرن 21. لكن، وبعد مضي تسع سنوات فقط، أي في العام 1977، نشر سانغر التسلسل الكامل لجزء الـ DNA العائد لمثلهم الجراثيم *ϕX174 bacteriophage*، الفيروس الذي يصيب الـ *E. coli*. يلتف جزء الـ DNA هذا مشكلاً حلقة ضخمة مؤلفة من 5386 من الباقيات النوكليوتيدية! (في العام 1980، استلم سانغر مرة أخرى جائزة نوبل عن عمله هذا).

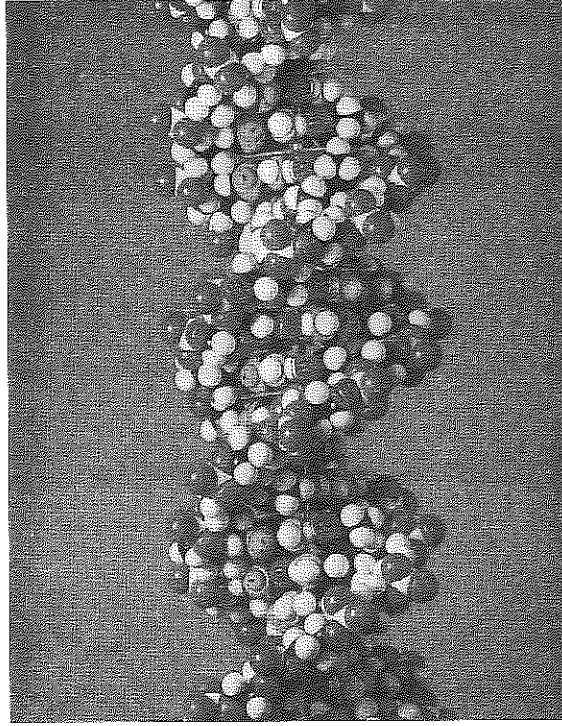
الآن، ما هي البنية الثانوية للحموض الأمينية؟ ففي خريف عام 1951، ابتداءً واطسون (في الوقت الحاضر في مختبر Cold Spring Harbor) وكريك (في الوقت الحاضر في جامعة كامبردج) العمل سوية على بنية الـ DNA.

وقد قاربا المسألة على طول المسار السذي خطه باولينغ في دراسته للبروتينات (الفقرة 16.36). واستنبطوا البنية القادرة على تفسير الدليل الكيميائي وشواهد أشعة X، وفي ذات الوقت البنية التي يجب أن تكون متوافقة مع كافة السمات البنوية للوحدات المتضمنة: الحجم والشكل الجزئي، وزوايا الارتباط، وأطوال الروابط، والتشكيلات

والتهايوات. لقد كان الجانب الأكثر إرباكاً من الدليل الكيميائي - وبالطبع، كان هو المفتاح الأثمن - هو أنه على الرغم من اختلاف النسب العائدة للأسس من جزيء DNA لآخر، إلا أنه كان دائماً $A=T$ و $G=C$.



الشكل 12.36 : الأسس الحلقية اللامتجانسة للـ DNA و الـ RNA. يرتبط كل أساس بالسكر عبر NH- السلفية في كل صيغة، أي يحل الـ C-1 محل الـ H- في السكر.



الشكل 13.36 : اللولب المضاعف للـ DNA، ويبدو أنه مكون من دورين.

لقد جمع واطسون وكريك بعملهما على النماذج الجزيئية، بنية تكون فيها كافة وحدات البناء متطابقة بعضها مع بعض دون ازدحام أو تراص، وبحيث - وهذا في غاية الأهمية - يوفر الاستقرار الأعظمي بوساطة الروابط الهيدروجينية، ليس فقط عن طريق عدد كثير من الروابط الهيدروجينية، ولكن بروابط هيدروجينية من النوع الذي بين باولينغ أنه الأقوى. وتكون تلك الروابط ذات توضع خطي $N-H\cdots N$ أو $O-H\cdots N$. أعلن واطسون وكريك في نيسان 1953 عن البنية التي توصلنا إليها، والمعروفة حالياً باسم اللولب المضاعف. وحصلوا في العام 1962 على جائزة نوبل. يبين الشكل 13.36 نموذجاً لجزء بالغ في الصغر من اللولب المضاعف، ونعرض على الصفحة الأولى من هذا الفصل صورة معدة حاسوبياً للـ DNA، كما تظهر عند النظر وفق محور اللولب المضاعف.

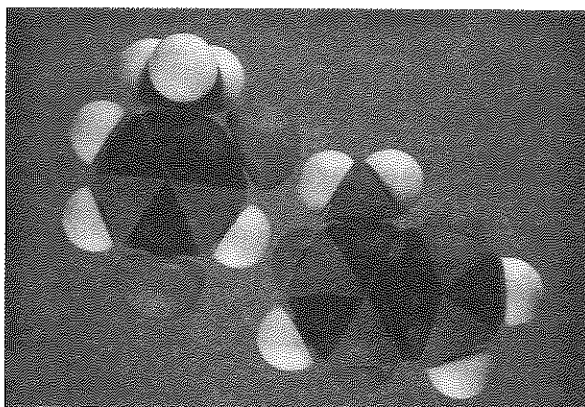
يتألف الـ DNA من سلسلتين من متعدد النوكليوتيد ملتفتين بعضهما حول بعض ومشكلتين لولباً مضاعفاً قطره 20 \AA (مبيناً بصورة تخطيطية في الشكل 14.36).



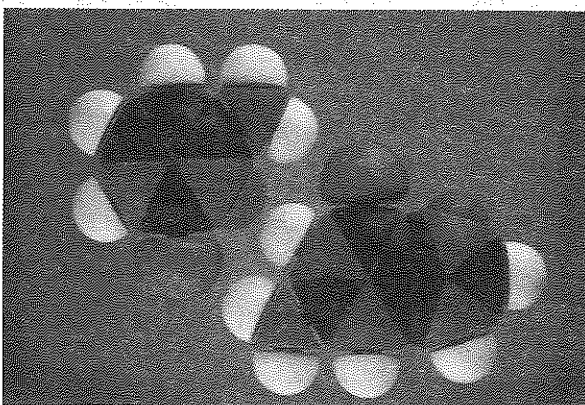
الشكل 14.36 : تمثيل تخطيطي لبنية اللولب المضاعف المقترحة للـ DNA. يلتف كل من اللولبين في الاتجاه اليميني بينما يلتف رأساهما في اتجاهين متعاكسين، تضم كل دورة عشرة باقيات. يوجد ارتباط هيدروجيني بين اللولبين.

يلتف كل لولب بالاتجاه اليميني وتضم الدورة الواحدة الكاملة عشر وحدات نوكليوتيديّة، وهي تتكرر كل 34 Å من طول المحور. ويكون رأس كل سلسلة من السلسلتين في الاتجاه المعاكس للآخر؛ أي تتوجه وحدات الريبوز منقوص الأكسجين في الاتجاه المعاكس لاتجاه وحدات الآخر، لذا يكون التسلسل وفق C-3 و C-5 في إحدى السلسلتين ووفق C-5 و C-3 في السلسلة الأخرى.

تتماسك السلاسل مع بعضها عند فواصل بالروابط الهيدروجينية. إنها روابط هيدروجينية خطية (مؤلفة من خطوط) بين الأدينين والثيمين وبين الغوانين والسيتوزين. ويكون بدقة وبساطة $T=A$ و $C=G$ لأن A مرتبطة دوماً بـ T، و G مرتبطة دوماً بـ C. بينما لا يسمح الارتباط الهيدروجيني بين أزواج أخرى من الأسس بالانطباق في البنية اللولبية المضاعفة.



(أ)



(ب)

الشكل 15.36: الارتباط الهيدروجيني في أسس الـ DNA. (أ) أدينين - ثيمين، (ب) غوانين - سيتوزين. تتطابق الأسس مع بعضها تماماً من أجل تشكيل رابطتين هيدروجينيتين بين الأدينين والثيمين، وثلاث روابط هيدروجينية بين الغوانين والسيتوزين. (يبدو هنا أن مانح الرابطة الهيدروجينية الآخر يمكن أن يكون نقطة الارتباط مع الريبوز منقوص الأكسجين).

إذا فالضفيران غير متماثلتين وإنما متماثلتان، فمقابل كل A من سلسلة ما هناك T على السلسلة الأخرى، ومقابل كل G هناك C (انظر الشكل 15.36).

ومرة ثانية تكون البنية الثانوية للوالب الـ RNA تتضمن وعلى نحو وثيق دائماً لوالب الضفيرة المفردة. تختلف هذه الجزيئات بمقدار كبير في الحجم، فبعضها ضخم جداً مثل جزيئات الـ DNA، والبعض الآخر صغير جداً ويحتوي على أقل من مائة باقية.

لقد درسنا حتى الآن فقط البنية الثانوية للحموض النووية. ويبحث على المستوى الثالثي - وما فوق - في الأسلوب الذي تكون فيه هذه الجزيئات مرتبطة مع البروتينات، وكيف تكون هذه البروتينات النووية ملتفة ومنطوية لتشكل الصبغي. وكيف يمكن مثلاً لأربعة أمتار من الـ DNA أن تكون متضمنة داخل خلية مفردة طولها فقط جزآن من عشرة آلاف من المتر!

لكن وسط كل ذلك يقع اللولب المضاعف، الذي يتوافق ليس فقط مع كافة المقاييس التي أرساها واطسون وكريك، وإنما أيضاً مع البساطة والجمالية التي لم تكون متوقعة. في تفسير مقدرة الـ DNA على لعب دور مزدوج، فهو مستودع آمن للمعلومة الوراثية، وهو أيضاً الموجه في اصطناع البروتين.

20.36 الكيمياء والوراثة. الشيفرة الوراثية. Chemistry and heredity. The genetic code

كيف تكون بنية الحموض النووية متعلقة تماماً بوظيفتها في انتقال الصفات الوراثية؟ تضبط الحموض النووية الوراثة على المستوى الجزيئي. إذ يعد اللولب المضاعف للـ DNA بمثابة المستودع الآمن للمعلومة الوراثية في الكائن الحي، حيث تختزن المعلومة على شكل تسلسل للأسس على طول سلسلة متعدد النوكليوتيد. إنها رسالة «مكتوبة» بلغة ذات أربعة أحرف فقط هي A و G و T و C (أدينين، غوانين، ثيمين، وسيتوزين، على التوالي).

يجب على الـ DNA أن يصون هذه المعلومة ويستعملها، وهو يؤدي ذلك بوساطة ميزتين: (أ) تستطيع جزيئات الـ DNA أن تضاعف ذاتها، أي تستطيع أن تقوم باصطناع جزيئات أخرى من الـ DNA ماثلة للنسخة الأصلية، تدعى هذه العملية بالتناسخ replication. (ب) تستطيع جزيئات الـ DNA ضبط اصطناع البروتينات التي هي مميزة لكل نوع من الكائنات الحية بأسلوب دقيق وانتقائي.

(كل ذلك شأن قابل للتبادل، منظومة محبوكة بإحكام للأخذ والعطاء. تتطلب كل نشاط للـ DNA تحفيزاً بوساطة أنزيم: على سبيل المثال، يحتاج التناسخ لأنزيم الـ DNA بوليميراز، علاوة على ذلك فإن كافة هذه الأنزيمات هي بروتينات، وهي توجد فقط لأنه كانت قد صُنعت في الأصل - بتحفيز أنزيمي - بتوجيه من الـ DNA).

أولاً، هناك مسألة التناسخ. يضبط تعاقب الأسس في سلسلة واحدة من اللولب المضاعف التعاقب في السلسلة الأخرى. تتطابق السلسلتان مع بعضهما كما قال كريك، مثل اليد والقفاز. تفضل السلسلتان ويتشكل على مقربة من اليد قفاز جديد، وتتشكل بداخل القفاز يد جديدة. هكذا ينحفظ النمط كي يجري تسليمه للجيل التالي.

ثانياً، هناك قضية توجيه اصطناع البروتينات. إذ يقود التعاقب الخاص للأسس على طول سلسلة متعدد النوكليوتيد إلى تعاقب خاص لباقيات الحموض الأمينية على طول سلسلة متعدد الببتيد. يشبه البروتين جملة طويلة كُتبت بلغة من 20 حرفاً: إنها باقيات الحموض الأمينية الـ 20 المختلفة. لكن الرسائل الوراثية تكتب بلغة مؤلفة من أربعة أحرف فقط، فهي مكتوبة بشيفرة، ترمز كل كلمة فيها لحمض أميني خاص.

لقد فكّت الشيفرة الوراثية، ولكن ذلك ليس إلا البداية، فالبحث الآن يهدف إلى تقصي خطوط الاتصالات وأشياء

أخرى كثيرة. تسلك الـ DNA سلوك مرصاف (قالب) template تتشكل عليه جزيئات الـ RNA في عملية تدعى بالانتساخ transcription. ينفك اللولب المضاعف للـ DNA جزئياً، وتتشكل سلسلة من الـ RNA حول إحدى الضفيريّتين المتباعدتين، تشبه هذه العملية تناسخ replication الـ DNA، فيما عدا أن هذه السلسلة الجديدة المتشكلة تحتوي على الريبوز عوضاً عن الريبوز المنقوص الأكسجين وتقابل قطعة من سلسلة الـ DNA فقط. يختلف تعاقب الأسس على طول سلسلة الـ RNA عن ذلك الملاحظ على طول الـ DNA القالب، لكنها تحدد بما يلي: يظهر مقابل كل أدينين من الـ DNA، أوراسيل على الـ RNA، ومقابل الغوانين السيتوزين، ومقابل التيمين الأدينين، ومقابل السيتوزين الغوانين. أي تصبح القطعة AATCAGTT من الـ DNA على الشكل UUAGUCAA في الـ RNA.

يحمل أحد أنواع الـ RNA - الذي يدعى بشكل ملائم الـ RNA المرسل messenger - الرسالة إلى الحسيم الريبي، حيث يجري اصطناع البروتين فعلياً. يستدعي الـ RNA المرسل لدى الحسيم الريبي سلسلة من جزيئات الـ RNA الناقل، التي تحمل كل منها حمضاً أمينياً خاصاً. ويعتمد الترتيب الذي تستدعي به جزيئات الـ RNA الناقل - أي التعاقب الذي تبنى وفقه الحموض الأمينية في السلسلة البروتينية - على تعاقب الأسس على طول سلسلة الـ RNA المرسل. هكذا تمثل GAU شيفرة لحمض الاسباراتيك، و UUU للفيل ألانين، و GUG للفالين. إذ يوجد 64 كلمة شيفرة ثلاثية الأحرف (روامز codons) ويوجد فقط 20 حمضاً أمينياً، لذلك تستطيع أكثر من رامزة واحدة أن تستدعي الحمض الأميني ذاته، تمثل CUU و CUC اللوسين، وتمثل GAA و GAG حمض الغلوتاميك.

قد يُحدث اختلاف في أساس واحد في جزيء الـ DNA أو خطأ واحد في «قراءة» الشيفرة، تغييراً في سلسلة الحموض الأمينية. فالخلل الطفيف في جزيء الهيموغلوبين الذي يؤدي إلى فقر الدم المنجلي (فقرة 14.63) ربما يُنسب إلى مورثة مفردة - شظية من سلسلة الـ DNA - حيث ربما تظهر الرامزة CAC عوضاً عن الرامزة CTC. وهناك دليل على أن بعضاً من المضادات الحيوية تسبب تعديلاً في الحسيم الريبي، يؤدي إلى خطأ في قراءة الشيفرة، وبالتالي تنتج بروتينات معطوبة تسبب وفاة الكائن الحي.

عندما تتبدل طبيعة الأساس بتفاعل كيميائي - أكسدة مثلاً، أو الكلة - يتغير حجمه، وكذلك مقدرته على الارتباط الهيدروجيني، ويتعطل تزاوج الأسس بين الضفائر. يمكن لهذا التخريب أن يؤدي إلى الطفرات - أي تغيير في تعاقب الأسس - ويزداد، مع الطفرات، احتمال نشوء الخلايا السرطانية. بهذا الأسلوب تقوم المركبات المسرطنة بتأثيراتها، ويقوم الكثير منها بذلك الدور بواسطة تفاعلات معروفة مثل الاستبدال النوكليوفيلي، عن طريق هجوم النتروجين الأساسي التابع لأحد الحلقات البورينية أو البيرييميدينية على الركيزة الالكتروفيلية، إيوكسيد على سبيل المثال أو هاليد الألكيل.

وهكذا تعين بنية جزيئات الحمض النووي بنية الجزيئات البروتينية. وتعين بنية الجزيئات البروتينية كما رأينا الطريقة التي بواسطتها تضبط العمليات الحية. وتصبح البيولوجيا بشكل متزايد مسألة تتعلق بحجوم وأشكال الجزيئات.

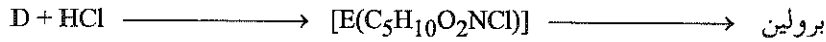
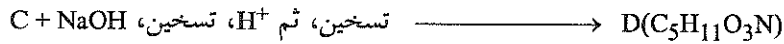
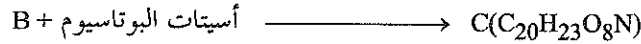
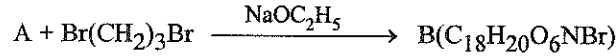
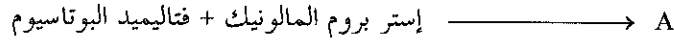
ولكي تؤدي هذه الجزيئات الأعمال المطلوبة منها - الأعمال التي تكلمنا عنها في هذا الفصل - يجب أن تكون جزيئات ضخمة. إذ لا تستطيع سوى الجزيئات الضخمة فقط توفير تشكيلة متنوعة غير محدودة من الأشكال التي تحتاجها لتنفيذ عدد ضخم متنوع من الفعاليات التي تكون الحياة. ويستطيع الكربون فقط من بين العناصر كافة تكوين هيكل مثل هذه الجزيئات الضخمة. وهكذا لا بد أن تكون الجزيئات الحيوية حتماً جزيئات عضوية، وتكون كيمياء الحياة هي كيمياء عضوية.

مسائل

1. اكتب باختصار كافة الخطوات المتضمنة في اصطناع الفينيل ألانين من التولوين وأي من الكواشف الأليفاتية وغير العضوية بواسطة الطرائق التالية:

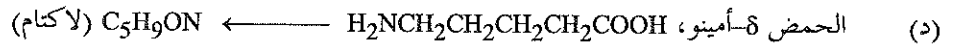
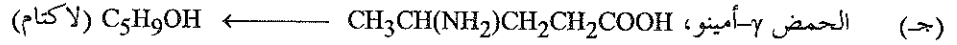
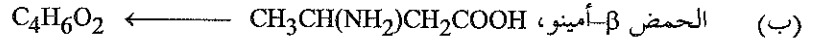
- (أ) تحلل مباشر بالأمونيا
(ب) اصطناع غابرييل
(ج) اصطناع إستر المالونيك
(د) طريقة إستر فتاليميد مالونيك
(هـ) اصطناع ستريكر Strecker
(و) الأمانة الإرجاعية

2. أعطِ بني كافة المركبات المتوسطة في الاصطناع التالي للبرولين:



(ب) اكتب ترسيمة مختصرة محتملة لاصطناع الليزين بطريقة إستر فتاليميد مالونيك.

3. استعن بسلوك هيدروكسي الحموض (الفقرة 15.20) بوصفها نموذجاً، وتوقع بني المنتجات التي يحصل عليها عندما تسخن الحموض الأمينية التالية:



4. يصادف البيتاين $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ Betaine، في مولاس الشمندر السكري. وهو صلب، يذوب في الماء وينصهر متفككاً عند الدرجة 300°س. وهو لا يتأثر بالأساس إنما يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك مشكلاً منتجاً بلورياً، $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. ويمكن اصطناعه بأحد المسارين: معالجة الغليسين بيوريد المتيل أو بمعالجة حمض كلوروأستيتك بثلاثي متيل أمين.

ارسم بنية البيتاين التي تفسر خواصه.

5. كيف يمكن توسيع الاصطناع المبين في آخر الفقرة 10.36 (اصطناع غليسيل ألانين) ليشمل الببتيد الثلاثي غليسيل ألانيل فنيل ألانين (Gly-Ala-Phe)؟ (ب) أوضح كافة الخطوات المستخدمة في هذه الطريقة لتحضير الألانيل غليسين (Ala-Gly).

6. تؤدي إضافة الإيتانول أو مذيبات عضوية أخرى «للمحلول» المائي لبروتين كروي إلى مسخه. تميل مثل هذه المعالجة أيضاً لتحطيم مذيلات، ولتُقلّ الصابون (الفقرة 4.33)، ما هي العملية الأساسية المؤثرة في كلا الحالتين؟

7. يمكن حماية الزمرة الأمينية بالأسيلة بواسطة أنهيدريد فتاليك لتشكيل الفتاليميد المستبدل في N-. كما يمكن إزالة زمرة الحماية بالمعالجة مع الهيدرازين، H_2N-NH_2 ، دون تخريب أي ارتباط بيتيدي. اكتب المعادلات التي تبين كيف أن باستطاعة هذه العملية (التي استخدمها جون شيهان من معهد ماساشوستس التقني) أن تُطبق لاصطناع غليسيل ألانين (Gly-Ala) وألانيل غليسين (Ala-Gly).

8. أعطى التحليل العنصري للسيتاكروم C cytochrome، وهو الأنزيم المتضمن في عمليات الأكسدة والإرجاع $Fe\ 0.43\%$ و $S\ 1.48\%$. ما هو الوزن الجزيئي الأصغري لهذا الأنزيم؟ ما هو العدد الأصغري لذرات الحديد في الجزيء الواحد؟ ولذرات الكبريت؟

9. β -لاكتوغلوبولين هو بروتين يستخلص من مصبل الجبن، يعادل وزنه الجزيئي نحو 42020 ± 105 . ينطلق لدى حلّمة عينة منه كتلتها 100 ملغ بالحمض ثم يجعل الوسط قلوياً، 1.31 ملغ من الأمونيا. (أ) من أين أتت الأمونيا؟ وعلى وجه التقريب، كم من هذه الزمرة يوجد في البروتين؟

استهلكت الحلّمة الكاملة لعينة كتلتها 100 ملغ بروتين نحو 17 ملغ من الماء. (ب) كم هو عدد الروابط الأميدية التي شُطِرَتْ في الجزيء الواحد؟

(ج) اجمع النتائج من (أ) و (ب) آخذاً بالحسبان الحقيقة التي تشير إلى وجود أربع زمر حدية N- (أربع سلاسل بيتيدية في الجزيء الواحد)، كم هو عدد باقيات الحموض الأمينية الموجودة في البروتين؟

10. لقد استنبطت البنية الكاملة للغراميسيدين S، gramicidin S، وهو متعدد بيتيد يتمتع بخواص المضادات الحيوية، كما يلي:

(أ) أعطى تحليل منتجات الحلّمة الصيغة التجريبية التالية Val، Phe، Orn، Leu. (حيث الأورثيين ornithine، هو حمض أميني نادر صيغته كما يلي: $^+H_3NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COO^-$). وما يشير الانتباه هنا هو أن للفنيل آلانين التشكيل D- الاستثنائي.

أعطى قياس الوزن الجزيئي قيمة تقريبية تساوي 1300. بناء على ذلك، ما هي الصيغة الجزيئية للغراميسيدين S؟
(ب) كانت نتيجة تحليل الباقية الحدية C- سلبية: في حين لدى تحليل الباقية الحدية N- باستخدام DNFB نتج فقط $^+DNP-NHCH_2CH_2CH_2CH(NH_3)COO^-$. ما هي السمات البنيوية التي يجب أن تتميز بها هذه السلسلة الببتيدية؟
(ج) أعطت الحلّمة الجزيئية للغراميسيدين S ثنائيات وثلاثيات الببتيد التالية:

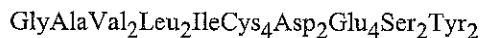
Val-Orn-Leu	Phe-Pro-Val	Phe-Pro	Leu-Phe
	Pro-Val-Orn	Val-Orn	Orn-Leu

ما هي بنية الغراميسيدين S؟

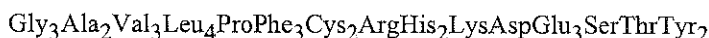
11. عيّن سانغر بنية الأنسولين البقري (انظر الفقرة 9.36) اعتماداً على المعلومات التالية: تحقق بذاتك من تعاقب باقيات الحموض الأمينية في البروتين.

يبدو أن للأنتوسولين البقري كتلة جزيئية تقارب 6000، وتتألف من سلسلتين من متعدد الببتيد مرتبطتين بجسور ثنائية السلفيد من باقيات السيستين. يمكن للسلسلتين أن تنفصلا عن بعضهما بالأكسدة، التي تغير أي Cys-Cys أو باقيات Cys إلى حموض سلفونيك (CysSO₃H).

تتألف إحدى السلاسل، A، من 21 باقية حمض أميني، والسلسلة حمضية ولها الصيغة التجريبية التالية:



وتتألف سلسلة أخرى، B، من 30 باقية حمض أميني، وهي أساسية ولها الصيغة التجريبية التالية:



تملك السلسلة A أربع سلاسل جانبية ذات زمر أميدية بسيطة، وتملك السلسلة B سلسلتين ولكن ستتجاهل ذلك في الوقت الراهن).

تؤدي معالجة السلسلة B بـ 2،4-ثنائي نتروفلورو البنزين (DNFB) المتبوعة بالحلمهة إلى الحصول على DNP-Phe-Val و DNP-Phe، تفقد السلسلة B الألانين (Ala) عندما تعالج بأنزيم كربوكسي ببتيداز.

ينتج عن الحلمهة الحمضية للسلسلة B الببتيدات الثلاثة التالية:

Tyr-Leu-Val	Leu-Val-Cys	Glu-His-Leu
Val-Asp-Glu	Leu-Val-Glu	Gly-Glu-Arg
Val-Cys-Gly	Phe-Val-Asp	His-Leu-Cys
Val-Glu-Ala	Pro-Lys-Ala	Leu-Cys-Gly
	Ser-His-Leu	

لقد عُزلت الكثير من الببتيدات الثنائية وجزت مطابقتها، كان اثنان منها على درجة من الأهمية، الأول Arg-Gly والآخر Thr-Pro.

(أ) أنشئ السلسلة B بالقدر الذي تسمح به المعطيات في هذه المرحلة.

وقد وجد بين الكثير من الببتيدات الرباعية والببتيدات الخماسية للسلسلة B ما يلي:

Tyr-Leu-Val-Cys	His-Leu-Val-Glu
Phe-Val-Asp-Glu-His	Ser-His-Leu-Val

(ب) كم مزيداً من السلاسل باستطاعتك أن تنشئ من جديد الآن؟ وما هي باقيات الحموض الأمينية التي ما زالت مفقودة؟

تعطي الحلمهة الأنزيمية للسلسلة B القطع النهائية الضرورية:

His-Leu-Cys-Gly-Ser-His-Leu	Val-Glu-Ala-Leu
Tyr-Leu-Val-Cys-Gly-Glu-Arg-Gly-Phe-Phe	Tyr-Thr-Pro-Lys-Ala

(ج) ما هو التعاقب الكامل في السلسلة B لأنسولين البقر؟

أدت معالجة السلسلة A بـ DNFB ثم الحلمهة إلى الحصول على DNP-Gly، وتبين أن الزمرة الحديدية -C هي حمض

الأسبارتيك (Asp).

أعطت الحلمة الحمضية للسلسلة A الببتيدات الثلاثة التالية:

Glu-Leu-Glu	Cys-Cys-Ala
Leu-Tyr-Glu	Glu-Asp-Tyr
Ser-Leu-Tyr	Glu-Cys-Cys
Ser-Val-Cys	Glu-Glu-Cys

ومن بين الببتيدات الأخرى التي عُزلت من الحلمة الحمضية للسلسلة A كانت السلاسل التالية:

Gly-Ile-Val-Glu-Glu	Tyr-Cys	Cys-Asp
---------------------	---------	---------

(د) أنشئ من السلسلة A المقدار الذي تسمح به المعطيات. هل هناك أي من باقيات الحموض الأمينية مفقودة؟ وحتى هذه النقطة من الممكن بلوغ تعاقبات أربعة أجزاء من السلسلة A، إنما الذي ما يزال غير مؤكد هو أن أيًا من الشظيتين المركزيتين Ser-Val-Cys أو Ser-Leu-Tyr، إلخ... تأتي أولاً. لقد حُسم ذلك الأمر بتهضيم السلسلة A بواسطة الببسين. الأمر الذي أعطى بيتيداً غير محتوٍ على حمض الأسبارتيك (Asp) أو على التيروسين (Tyr). وأعطت حلمة هذا الببتيد Ser-Val-Cys و Ser-Leu.

(هـ) الآن، ما هي البنية الكاملة للسلسلة A من أنسولين البقر؟

تكون وحدات السيستين (Cys) في الأنسولين متورطة في الارتباطات الثنائية السلفيد (Cys-Cys) في السيستين. إذ تكون الباقية 7 من السلسلة A (مرقمة من الباقية الحدية N-) مرتبطة بالباقية 7 من السلسلة B، والباقية 20 من السلسلة A مرتبطة بالباقية 19 من السلسلة B، وهناك ارتباط بين الباقيتين 6 و 11 من السلسلة A.

توجد على الباقيات 5 و 15 و 18 و 21 من السلسلة A، وعلى الباقيتين 3 و 4 من السلسلة B زمر أميدية.

(و) ارسم بنية جزئية الأنسولين الكاملة (ملاحظة: تكون العقدة ثنائية السلفيد في السلسلة A بيتيداً حماسياً حلقياً مؤلفاً من 20 ذرة، من ذات الحجم كما في الأكسيتوسين Oxytocin).

وجد عند تحليل الزمرة الحدية N- للسلسلة B من الأنسولين، مقادير متساوية من مشتقي DNP مختلفين لحموض أمينية مفردة أحدهما كان الـ DNP-Phe، فماذا يمكن أن يكون الآخر؟

(ز) ماذا يجب أن يحصل إذا كانت الباقية الحدية N- هي ذلك الحمض الأميني الثاني؟

12. عند حلمة الـ RNA لم يلاحظ وجود علاقة بين مقادير الأسس الأربعة المتحررة بصورة مشابهة لتلك العلاقة

القائمة بين الأسس الناتجة عن الـ DNA. ماذا توحى هذه الحقيقة بشأن بنية الـ RNA؟

13. في عملية الانتساخ عندما يكون الـ DNA غير ماتف جزئياً، تعمل إحدى الضفيريّتين المنفصلتين فقط بصفة

مرصاف لاصطناع الـ RNA. ما هي السيئة التي ستصادف هنا إذا عملت كلتا الضفيريّتين عمل المرصاف؟

Recommended Readings

قراءات مقترحة

General

عمامة

- Wheland, G. W. *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed.; Wiley: New York, 1960.
- Hine, J. *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1962.
- Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd ed.; Cornell University: Ithaca, 1969.
- March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed.; McGraw-Hill: New York, 1985.
- Hammett, L. P. *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1970.
- Carey, F.; Sundberg, R. *Advanced Organic Chemistry*, 2nd ed.; Plenum: New York, 1983; 2 vols.
- Gould, E. S. *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*; Holt: New York, 1959.
- Sykes, P. *A Guide to Mechanism in Organic Chemistry*, 5th ed.; Longman: New York, 1981.
- Breslow, R. *Organic Reaction Mechanisms*, 2nd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1969.
- Jones, R. A. Y. *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*, 2nd ed.; Cambridge University: New York, 1984.
- Bender, M. L. *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins*; Wiley: New York, 1971.
- Carruthers, W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 2nd ed.; Cambridge University: New York, 1978.
- House, H. O. *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed.; W. A. Benjamin: Menlo Park, CA, 1972.
- Advances in Physical Organic Chemistry*; Gold, V.; Bethell, D., Eds.; Academic: New York; a series starting in 1963.
- Progress in Physical Organic Chemistry*; Taft, R. W., Ed.; Wiley: New York; a series starting in 1963.
- Topics in Stereochemistry*; Allinger, N. L.; Eliel, E. L., Eds.; Wiley: New York; a series starting in 1967.
- The Chemistry of Functional Groups*; Patai, S., Ed.; Wiley-Interscience: New York; a series starting in 1964.
- Chemistry of Carbon Compounds*; Rodd, E. H., Ed.; Elsevier: New York; a series starting in 1951, 2nd ed. starting in 1964, with supplements in 1974.
- Comprehensive Organic Chemistry*; Barton, D.; Ollis, W. D., Eds.; Pergamon: New York, 1979; 6 vols.

Organic Reactions; Wiley: New York; a series starting in 1942. Each chapter discusses one reaction ("The Clemmensen Reduction," "Periodic Acid Oxidation," etc.) with particular emphasis on its application to synthesis.

Note: Some of the above books will be referred to later by abbreviated names, e.g., *O. R.*; III-2 for *Organic Reactions*; Vol. III, Chapter 2.

البنية الجزيئية والقوى بين الجزيئات

Molecular Structure and Intermolecular Forces

- Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.*; Chapters 1 and 3.
 Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapters I, II, and IV.
 Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University: Ithaca, 1960.
 Benson, S. W. "Bond Energies"; *J. Chem. Educ.* 1965, 42, 502.
 Wheland, G. W. *Resonance in Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1955.
 Coulson, C. A. "The Meaning of Resonance in Quantum Chemistry"; *Endeavour* 1947, 6, 42.
 Dewar, M. J. S. *Hyperconjugation*; Ronald: New York, 1962.
 Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry*; Plenum: New York, 1975.
 Verkade, P. E. "August Kekulé"; *Proc. Chem. Soc.* 1958, 205.
 Baker, W. "The Widening Outlook in Aromatic Chemistry"; *Chemistry in Britain* 1965, 1, 191, 250.
 Breslow, R. "The Nature of Aromatic Molecules"; *Sci. American*, 1972, August, p 28.
 Fowles, G. W. A. "Lone Pair Electrons"; *J. Chem. Educ.* 1957, 34, 187.
 Cartmell, E.; Fowles, G. W. A. *Valency and Molecular Structure*, 4th ed.; Butterworths: London, 1977.
 Orchin, M.; Jaffé, H. H. *The Importance of Antibonding Orbitals*; Houghton-Mifflin: Boston, 1967.
 Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Academic: New York, 1970.
 Vollmer, J. J.; Service, K. L. "Woodward-Hoffmann Rules: Electrocyclic Reactions"; *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 214; "Woodward-Hoffmann Rules: Cycloaddition Reactions"; *J. Chem. Educ.* 1970, 47, 491.
 Pearson, R. G. "Molecular Orbital Symmetry Rules"; *Chem. Eng. News* 1970, Sept. 28, p 66.
 Gilchrist, T. L.; Storr, R. C. *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, 2nd ed.; Cambridge University: New York, 1979.
 Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereoselection*; Springer-Verlag: New York, 1975.
 Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; Wiley: New York, 1976.

Isomerism and Stereochemistry

التماكب والكيمياء الفراغية

- Eliel, E. L. *Stereochemistry of Carbon Compounds*; McGraw-Hill: New York, 1962.
 Eliel, E. L. *Elements of Stereochemistry*; Wiley: New York, 1969.
 Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.*; Chapters 2, 6-9.
 Mislow, K. *Introduction to Stereochemistry*; W. A. Benjamin: New York, 1965.
 Kagan, H. *Organic Stereochemistry*; Wiley: New York, 1979.
 Eliel, E. L., et al. *Conformational Analysis*; Wiley-Interscience: New York, 1965.
 Bassendale, A. *The Third Dimension in Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1984.
 Eliel, E. L. "Stereochemical Nonequivalence of Ligands and Faces"; *J. Chem. Educ.* 1980, 57, 52.
 Cahn, R. S. "An Introduction to the Sequence Rule"; *J. Chem. Educ.* 1964, 41, 116.
 Mowery, Jr., D. F. "The Cause of Optical Inactivity"; *J. Chem. Educ.* 1952, 29, 138.
 Bijvoet, J. M. "Determination of the Absolute Configuration of Optical Antipodes"; *Endeavour* 1955, 14, 71.
 Prelog, V. "Chirality in Chemistry (Nobel Lecture)"; *Science* 1976, 193, 17.
 Mislow, K.; Raban, M. "Stereochemical Relationships of Groups in Molecules"; *Topics in Stereochem.* 1967, 1, 1.

- Arigoni, D.; Eliel, E. L. "Chirality Due to the Presence of Hydrogen at Nonequivalent Positions"; *Topics in Stereochem.* 1969, 4, 127.
- Klyne, W.; Buckingham, J. *Atlas of Stereochemistry*, 2nd ed.; Chapman and Hall: London, 1978.
- Tollenaere, J. P., et al. *Atlas of the Three-Dimensional Structure of Drugs*; Elsevier: Amsterdam, 1979.
- Loewus, F. A.; Westheimer, F. H.; Vennesland, B. "Enzymatic Syntheses of Enantiomorphs of Ethanol-1-d"; *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 5018.
- Morrison, J. D.; Mosher, H. S. *Asymmetric Organic Reactions*; American Chemical Society: Washington, DC, 1976.
- ApSimon, J. W.; Seguin, R. P. "Recent Advances in Asymmetric Synthesis"; *Tetrahedron* 1979, 35, 2797.
- Boyle, P. H. "Methods of Optical Resolution"; *Quart. Revs.* (London) 1971, 25, 323.
- Appelquist, J. "Optical Activity: Biot's Legacy"; *American Scientist* 1987, 75, 58.
- March, J. *Adv. Org. Chem.*; pp 82-109, or Chapter 4.

Acids and Bases

الحموض والأسس

- Lewis, G. N. "Acids and Bases"; *J. Franklin Inst.* 1938, 226, 293.
- Seaborg, G. T. "Acids and Bases. The Research Style of G. N. Lewis"; *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 93.
- Jensen, W. B. *The Lewis Acid-Base Concepts*; Wiley-Interscience: New York, 1979.
- Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 5.
- VanderWerf, C. A. *Acids, Bases, and the Chemistry of the Covalent Bond*; Reinhold: New York, 1961.
- Bell, R. P. *The Proton in Chemistry*, 2nd ed.; Cornell University: Ithaca, 1973.
- Bender, M. L. *Mech. Homog. Catal.*; Chapters 1-5.
- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapter 2, "Acids and Bases."
- March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 8.
- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter XIV.
- Jones, J. R. "Acidities of Carbon Acids"; *Quart. Revs.* (London) 1971, 25, 365.
- Ho, T-L *Hard and Soft Acid and Base Principle in Organic Chemistry*; Academic: New York, 1977.
- Olah, G. A., et al. *Superacids*; Wiley: New York, 1985.

Nomenclature

التسمية

- Cahn, R. S.; Dermer, O. C. *Introduction to Chemical Nomenclature*, 5th ed.; Butterworths: Boston, 1979.
- Orchin, M.; Kaplan, F.; Macomber, R. S.; Wilson, R. M.; Zimmer, H. *The Vocabulary of Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1980.
- IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry*; Rigaudy, J.; Klesney, S. P., Eds.; Pergamon: New York, 1979.
- Ring Systems Handbook*; American Chemical Society: Washington, DC, 1984; with supplements.

Free Radicals

الجذور الحرة

- Gomberg, M. "An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl"; *J. Amer. Chem. Soc.* 1900, 22, 757.
- Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 15.
- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapters 18-23.
- Nonhebel, D. C.; Tedder, J. M.; Walton, J. C. *Radicals*; Cambridge University: Cambridge, 1979.
- Pryor, W. A. *Free Radicals*; McGraw-Hill: New York, 1965.

- Pryor, W. A. *Introduction to Free Radical Chemistry*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1965.
- Huysen, E. S. *Free-Radical Chain Reactions*; Wiley: New York, 1970.
- Walling, C. *Free Radicals in Solution*; Wiley: New York, 1957.
- Symons, M. C. R. "The Identification of Organic Free Radicals by Electron Spin Resonance," *Adv. Phys. Org. Chem.* **1965**, *3*, 284.
- Wertz, J. E.; Bohton, J. R. *ESR: Elementary Theory and Practical Application*; McGraw-Hill: New York, 1972.

Carbocations

الكربوكاتيونات

- Whitmore, F. C. "Alkylation and Related Processes of Modern Petroleum Practice"; *Chem. Eng. News* **1948**, *26*, 668.
- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter VII.
- Bethell, D.; Gold, V. *Carbonium Ions, An Introduction*; Academic: New York, 1967.
- Brown, H. C. *The Nonclassical Ion Problem*; Plenum: New York, 1977.
- Stang, P. J.; Rappaport, Z.; Hanack, M.; Subramanian, L. R. *Vinyl Cations*; Academic: New York, 1979.
- Dewar, M. J. S., et al. *Topics in Current Chemistry No. 80. In Memory of H. L. Meerwein*; Springer-Verlag: New York, 1979.
- Bartlett, P. D. *Nonclassical Ions*; W. A. Benjamin: New York, 1965.
- Carbonium Ions*; Olah, G. A.; Schleyer, P. v. R., Eds. Wiley: New York; in 4 vols.; Vol. I, 1968.
- Olah, G. A. *Carbocations and Electrophilic Reactions*; Wiley: New York, 1974.

Carbanions and Tautomerism

الكربانيونات والتوتوميرية

- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapter 10.
- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter X.
- Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 14.
- Buncel, E.; Durst, T. *Comprehensive Carbanion Chemistry*; Elsevier: New York, 1980.
- Cram, D. J. *Fundamentals of Carbanion Chemistry*; Academic: New York, 1965.
- Stowell, J. C. *Carbanions in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1979.
- Jones, J. R. "Acidities of Carbon Acids"; *Quart. Revs. (London)* **1971**, *25*, 365.
- Saltzman, M. "Arthur Lapworth: The Genesis of Reaction Mechanism"; *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 750.

Nucleophilic Aliphatic Substitution

البديل النوكليوفيلي الأليفاتي

- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapters 6-7.
- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter 7.
- March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 10.
- Bunton, C. A. *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom*; Elsevier: New York, 1963.
- Streitwieser, Jr., A. *Solvolytic Displacement Reactions*; McGraw-Hill: New York, 1962.
- Thornton, E. R. *Solvolysis Mechanisms*; Ronald: New York, 1964.
- Arnett, E. M.; Petro, C.; Schleyer, P. v. R. "Carbonium Ions in Solution. 9. The Relationship between Carbocations in Superacid and Solvolysis Transition States"; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 522.
- Harris, J. M. "Solvolytic Substitution in Simple Alkyl Systems"; *Progr. Phys. Org.* **1974**, *11*, 89.
- Bentley, T. W.; Schleyer, P. v. R. "Medium Effects on the Rates and Mechanisms of Solvolytic Reactions"; *Adv. Phys. Org.* **1977**, *14*, 1.
- Hartshorn, S. R. *Aliphatic Nucleophilic Substitution*; Cambridge University: New York, 1973.
- Brown, H. C.; Kim, C. J.; Lancelot, C. J.; Schleyer, P. v. R. "Product-Rate Correlation in

- Acetolysis of *threo*-3-Aryl-2-butyl Brosylates. Supporting Evidence for the Existence of Two Discrete Pathways"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5244.
- Pedersen, C. J. "Macrocyclic Polyethers for Complexing Metals"; *Aldrichimica acta* **1971**, *4*, 1.
- Weber, W. P.; Gokel, G. W. *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*; Springer-Verlag: New York, 1977.
- Starks, C. M. "Phase-Transfer Catalysis I"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 195; Starks, C. M.; Owens, R. M. "Phase-Transfer Catalysis II"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3613.
- Cram, D. J.; Cram, J. M. "Host-Guest Chemistry"; *Science* **1974**, *183*, 803.
- Gokel, G. W.; Weber, W. P. "Phase Transfer Catalysis"; *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 350, 429.

Electrophilic Aromatic Substitution

البيديل الاكتروفيلي العطري

- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapter 16.
- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter VI.
- March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 11.
- Norman, R. O. C.; Taylor, R. *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*; Elsevier: New York, 1965.
- Ridd, J. H. "Mechanism of Nitration"; *Accts. Chem. Res.* **1971**, *4*, 248.
- Roberts, R. M. "Friedel-Crafts Chemistry"; *Chem. Eng. News* **1965**, Jan. 25, p 96.
- Olah, G. A. *Friedel-Crafts Chemistry*; Wiley: New York, 1973.

Nucleophilic Aromatic Substitution

البيديل النوكليوفيلي العطري

- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapter 17.
- March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 13.
- Bunnett, J. F. "Mechanism and Reactivity in Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions"; *Quart. Revs. (London)* **1958**, *12*, 1.
- Bunnett, J. F. "The Chemistry of Benzyne"; *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 278.
- Miller, J. *Aromatic Nucleophilic Substitution*; Elsevier: New York, 1968.
- Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*; Academic: New York, 1967.
- Pietra, F. "Mechanisms for Nucleophilic and Photonnucleophilic Aromatic Substitution"; *Quart. Revs. (London)* **1969**, *23*, 504.
- Bunnett, J. F. "The Base-Catalyzed Halogen Dance, and Other Reactions of Aryl Halides"; *Accts. Chem. Res.* **1972**, *5*, 139.

الإضافة إلى الروابط المتعددة كربون - كربون

Addition to Carbon-Carbon Multiple Bonds

- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapter 9, "Polar Addition to Carbon-Carbon Multiple Bonds."
- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter XIII, "Additions and Their Retrogression."
- March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 15.
- de la Mare, P. B. D.; Bolton, R. *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*; Elsevier: New York, 1966.
- O. R.; XIII-3, Walling, C.; Huyser, E. S. "Free Radical Additions to Olefins and Acetylenes to Form Carbon-Carbon Bonds"; XIII-1, Zweifel, G.; Brown, H. C. "Hydration of Olefins, Dienes, and Acetylenes via Hydroboration"; XIII-2, Parham, W. E.; Schweizer, E. E. "Halocyclopropanes from Halocarbenes"; XX-1, Simmons, H. E., et al. "Cyclopropanes."
- Jones, Jr., M. "Carbenes"; *Sci. American* **1976**, Feb., p 101.
- Brown, H. C. *Boranes in Organic Chemistry*; Cornell University: Ithaca, 1972.
- Melloni, G., et al. "Relative Reactivities of Carbon-Carbon Double Bonds and Carbon-Carbon Triple Bonds toward Electrophiles"; *Accts. Chem. Res.* **1981**, *14*, 227.
- Orchin, M. "HCo(CO), the Quintessential Catalyst"; *Accts. Chem. Res.* **1981**, *14*, 259.

Elimination

الحذف

- Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapter 8, "Polar Elimination Reactions."
 Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter IX, "Olefin-Forming Eliminations."
 March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 17.
 Saunders, Jr., W. H. *Mechanisms of Elimination Reactions*; Wiley: New York, 1973.
 Banthorpe, D. V. *Elimination Reactions*; Elsevier: New York, 1963.
O. R.; XI-5, Cope, A. C.; Trumbull, E. R. "Hofmann Elimination."
 Sicher, J. "The *Syn* and *anti* Course in Bimolecular Olefin-Forming Eliminations"; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1972, 11, 20.
 Saunders, W. H.; Cockerill, A. F. *Mechanisms of Elimination Reactions*; Wiley: New York, 1973.

Oxidation

الأكسدة

- Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.*; Chapter 6.
 House, H. O. *Mod. Syn. Reactions*; Chapters 5-7.
 March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 19.
 Rinehart, K. L. *Oxidation and Reduction of Organic Compounds*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1973.
 Stewart, R. *Oxidation Mechanisms*; W. A. Benjamin: New York, 1964.
Oxidation in Organic Chemistry; K. B. Wiberg, Ed.; Academic: New York, 1965; Part A.
O. R.; VII-7, Swern, D. "Epoxidation and Hydroxylation of Ethylenic Compounds with Organic Peracids"; II-8, Jackson, E. L. "Periodic Acid Oxidation."
 Haines, A. H. *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*; Academic: Orlando, FL, 1985; in the series called *Best Synthetic Methods*.

Reduction and Hydrogenation

الإرجاع والهدرجة

- Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.*; Chapter 7.
 House, H. O. *Mod. Syn. Reactions*; Chapters 1-4.
 March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 19.
 Rinehart, K. L. *Oxidation and Reduction of Organic Compounds*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1973.
 Rylander, P. N. *Hydrogenation Methods*; Academic: Orlando, FL, 1985.
O. R.; I-7, Martin, E. L. "The Clemmensen Reduction"; XXII-3, Vedejs, E. "Clemmensen Reduction of Ketones in Anhydrous Organic Solvents"; IV-8, Todd, D. "The Wolff-Kishner Reduction"; II-5, Wilds, A. L. "Reduction with Aluminum Alkoxides (the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction)"; VI-10, Brown, W. G. "Reductions by Lithium Aluminum Hydride"; XXIII-1, Caine, D. "Reduction and Related Reactions of α,β -Unsaturated Compounds with Metals in Liquid Ammonia"; XXIV-1, Birch, A. J.; Williamson, D. H. "Catalytic Homogeneous Hydrogenation"; XXXIV-1, Malek, J. "Reduction by Metal Alkoxyaluminum Hydrides."
 Walker, E. R. H. "The Functional Group Selectivity of Complex Hydride Reducing Agents"; *Chem. Soc. Revs.* 1976, 5, 23.
 Reucroft, J.; Sammes, P. G. "Stereoselective and Stereospecific Olefin Synthesis"; *Quart. Revs. (London)* 1971, 25, 135.
 Fryzuk, M.; Bosnich, B. "Preparation of Chiral Methylactic Acid by Catalytic Asymmetric Hydrogenation"; *J. Amer. Chem. Soc.* 1979, 101, 3043.

Rearrangements

إعدادات الترتيب

- Whitmore, F. C. "The Common Basis of Intramolecular Rearrangements"; *J. Amer. Chem. Soc.* 1932, 54, 3274.
 Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.*; Chapters 12-13.
 Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapters 14, 15, and 23.
 Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapters X-XII.

- March, J. *Adv. Org. Chem.*; Chapter 18.
Molecular Rearrangements; de Mayo, P., Ed.; Interscience: New York, 1963.
O. R.; III-7, Wallis, E. S.; Lane, J. F. "The Hofmann Reaction"; III-8, Wolff, H. "The Schmidt Reaction"; III-9, Smith, P. A. S. "The Curtius Reaction."
 Collins, C. J. "The Pinacol Rearrangement"; *Quart. Revs.* (London) 1960, 14, 357.
 Collins, C. J. "Reactions of Primary Aliphatic Amines with Nitrous Acid"; *Accts. Chem. Res.* 1971, 4, 315.

Acyl Compounds

مركبات الأسيل

- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; Chapter XXV.
 Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapters 12-13.
 Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.*; Chapter 1.
 House, H. O. *Mod. Syn. Reactions*; Chapter 11, "Acylation at Carbon."
O. R.; I-9, Hauser, C. R.; Hudson, Jr., B. E. "The Acetoacetic Ester Condensation and Related Reactions"; IV-4, McElvain, S. M. "The Acyloins"; II-4, Johnson, W. S. "The Formation of Cyclic Ketones by Intramolecular Acylation"; VIII-2, Shirley, D. A. "The Synthesis of Ketones from Acid Chlorides and Organometallic Compounds of Magnesium, Zinc, and Cadmium."
 Satchell, D. P. N. "An Outline of Acylation"; *Quart. Revs.* (London) 1963, 17, 160.
 Davies, A. G.; Kenyon, J. "Alkyl-Oxygen Heterolysis in Carboxylic Esters and Related Compounds"; *Quart. Revs.* (London) 1955, 9, 203.
 Bender, M. L. "Mechanisms of Catalysis of Nucleophilic Reactions of Carboxylic Acid Derivatives"; *Chem. Revs.* 1960, 60, 53.

Carbonyl Compounds

مركبات الكربونيل

- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; pp 994-1015.
 Hine, J. *Phys. Org. Chem.*; Chapter 11.
 Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.*; Chapters 1 and 5.
 House, H. O. *Mod. Syn. Reactions*; Chapter 9, "The Alkylation of Active Methylene Compounds"; Chapter 10, "The Aldol Condensation and Related Reactions."
 Gutsche, C. D. *The Chemistry of Carbonyl Compounds*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1967.
O. R.; XVIII-1, Jorgenson M. J. "Preparation of Ketones from the Reaction of Organolithium Reagents with Carboxylic Acids"; XVI (the entire volume), Nielsen, A. J.; Houlihan, W. J. "The Aldol Condensation"; IV-5, Ide, W. S.; Buck, J. S. "The Synthesis of Benzoin"; II-3, Geissman, T. A. "The Cannizzaro Reaction"; V-6, Crouse, N. N. "The Gattermann-Koch Reaction"; I-10, Blicke, F. F. "The Mannich Reaction"; XV-1, Schaefer, J. P.; Bloomfield, J. J. "The Dieckmann Condensation"; XV-2, Jones, G. "The Knoevenagel Reaction"; XXII-4, Rathke, M. W. "The Reformatsky Reaction"; XIV-3, Maercker, A. "The Wittig Reaction"; XXII-2, Posner, G. H. "Substitution Reactions Using Organocopper Compounds"; XXVIII-3, Mukaiyama, T. "The Directed Aldol Reaction."

المركبات الكربونيلية غير المشبعة - α, β

α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds

- Ingold, C. K. *Struct. and Mech.*; pp 1015-1037.
 House, H. O. *Mod. Syn. Reactions*; Chapter 9, "The Alkylation of Active Methylene Compounds."
 Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.*; Chapters 1 and 3.
O. R.; IV-1, Kloetzel, M. C. "The Diels-Alder Reaction with Maleic Anhydride"; V-2, Bruson, H. A. "Cyanoethylation"; X-3, Bergmann, E. D.; Ginsburg, D.; Pappo, E. "The Michael Reactions"; XXV-3, Nagata, W.; Yoshioka, M. "Hydrocyanation of Conjugated Carbonyl Compounds"; XXXII-1, Ciganek, E. "The Intramolecular Diels-Alder Reaction."

Nitrogen Compounds

المركبات النتروجينية

- Zollinger, H. *Azo and Diazo Chemistry*; Interscience: New York, 1961.
 Zollinger, H. "Reactivity and Stability of Arenediazonium Ions"; *Accts. Chem. Res.* **1973**, *6*, 335.
 Ridd, J. H. "Nitrosation, Diazotization, and Deamination"; *Quart. Revs. (London)* **1961**, *15*, 418.
 Paquette, L. A. *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*; W. A. Benjamin: New York, 1968.
 Katritzky, A. R. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*; Pergamon: Elmsford, NY, 1968.
 Meyers, A. I. *Heterocycles in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1974.
 Cook, A. G. *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions*; Dekker: New York, 1969.
 Adams, E. "Barbiturates"; *Sci. American* **1958**, Jan., p 60.
 Miller, I. T.; Springall, H. D. *Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen*, 3rd ed.; Clarendon: Oxford, 1966.
 Guida, W. C.; Raber, D. J. "The Chemistry of Color Photography"; *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 622.
 Armarego, W. L. F. *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, Part I, Nitrogen Heterocycles*; Wiley: New York, 1977.
 Riddell, F. G. *The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds*; Academic: New York, 1980.

Synthesis

الإصطناعات

- Carruthers, W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis*; Cambridge University: New York, 1978.
 House, H. O. *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1972.
 Norman, R. O. C. *Principles of Organic Synthesis*, 2nd ed.; Chapman and Hall: London, 1978.
 Warren, S. *Organic Synthesis, The Disconnection Approach*; Wiley: New York, 1982.
 Warren, S. *Designing Organic Syntheses. A Programmed Introduction to the Synthon Approach*; Wiley: New York, 1978.
 Greene, T. W. *Protective Groups in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1981.
 Houghton, R. P. *Metal Complexes in Organic Chemistry*; Cambridge University: New York, 1979.
 Brown, H. C. *Organic Syntheses via Boranes*; Wiley: New York, 1975.
 Colquhoun, H. M., et al. *New Pathways for Organic Synthesis: Practical Application of Transition Metals*; Plenum: New York, 1984.
 Hanessian, S. *Total Synthesis of Natural Products: The "Chiron" Approach*; Pergamon: Oxford, 1983.
 Merrifield, B. "Solid Phase Synthesis (Nobel Lecture)"; *Science* **1986**, *232*, 341.
 Brown, H. C. *Boranes in Organic Chemistry*; Cornell University: Ithaca, 1972.
 Henrick, C. A. "The Synthesis of Insect Sex Pheromones," *Tetrahedron*, *33*, 1848 (1977).

Polymers and Polymerization

البوليمرات والبلمرية

- Treloar, L. R. G. *Introduction to Polymer Science*; Springer-Verlag: New York, 1970.
 Mandelkern, L. *Introduction to Macromolecules*; Springer-Verlag: New York, 1972.
 Seymour, R. B.; Carraher, Jr., C. E. *Polymer Chemistry: An Introduction*; M. Dekker: New York, 1981.
 Bawn, C. E. H. "New Kinds of Macromolecules"; *Endeavour* **1956**, *15*, 137.
 Natta, G. "How Giant Molecules Are Made"; *Sci. American* **1957**, Sept., p 98.
 Natta, G. "Precisely Constructed Polymers"; *Sci. American* **1961**, Aug., p 33.
 Bawn, C. E. H.; Ledwith, A. "Stereoregular Addition Polymerization"; *Quart. Revs. (London)* **1962**, *16*, 361.
 "Symposium on 'State of the Art: Polymer Chemistry'"; *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 837-955.

- Szwarc, M. *Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes*; Wiley: New York, 1968.
- Quirk, R. P. "Stereochemistry and Macromolecules"; *J. Chem. Educ.* **1981**, *58*, 540.

Natural Products

المنتجات الطبيعية

- Hudson, C. S. "Emil Fischer's Discovery of the Configuration of Glucose"; *J. Chem. Educ.* **1941**, *18*, 353. Fiftieth Anniversary Lecture.
- Sharon, N. "Carbohydrates"; *Sci. American*, **1980**, Nov., p 90.
- Guthrie, R. D.; Honeyman, J. *An Introduction to the Chemistry of Carbohydrates*, 3rd ed.; Clarendon: Oxford, 1968.
- Bender, M. L.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 1978.
- Breslow, R. "Biomimetic Chemistry"; *Chem. Soc. Revs.* **1972**, *1*, 574-580.
- Tabushi, I. "Cyclodextrin Catalysis as a Model for Enzyme Action"; *Accs. Chem. Res.* **1982**, *15*, 66.
- Finar, I. L. *Organic Chemistry*; Longmans, Green: New York, 1959; Vol. II, 2nd ed.
- Fieser, L. F.; Fieser, M. *Steroids*; Reinhold: New York, 1959.
- Klyne, W. *The Chemistry of the Steroids*; Wiley: New York, 1957.
- Mulheim, L. J.; Ramm, P. J. "The Biosynthesis of Sterols"; *Chem. Soc. Revs.* **1972**, *1*, 259.
- Simonsen, J. *The Terpenes*; Cambridge University; Vols. I-III, 2nd ed. 1947; Vols. IV-V, with Ross, W. C. J., 1957.
- Erman, W. F. *Chemistry of the Monoterpenes*; M. Dekker: New York, 1985; Parts A and B.
- Hendrickson, J. B. *The Molecules of Nature*; W. A. Benjamin: New York, 1965.
- Nakanishi, K., et al. *Natural Products Chemistry*, Vols. 1-2, Academic: New York, 1974-1975; Vol. 3, University Science Books: Mill Valley, CA, 1983.
- Wood, W. F. "Chemical Ecology: Chemical Communication in Nature"; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 531.

Amino Acids and Proteins

الحموض الأمينية والبروتينات

- Dickerson, R. E.; Geis, I. *The Structure and Action of Proteins*; Harper and Row: New York, 1969.
- Schroeder, W. A. *Primary Structures of Proteins*; Harper and Row: New York, 1968.
- Schulz, G. E.; Schirmer, R. H. *Principles of Protein Structure*; Springer-Verlag: New York, 1979.
- Kopple, K. D. *Peptides and Amino Acids*; W. A. Benjamin: New York, 1966.
- Bodansky, M.; Klausner, Y. S.; Ondetti, M. A. *Peptide Synthesis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1976.
- Pauling, L. "The Configuration of Polypeptide Chains in Proteins"; *Rec. Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.)* **1951**, *12*, 155.
- Doty, P. "Proteins"; *Sci. American* **1957**, Sept., p 173.
- Pauling, L.; Corey, R. B.; Hayward, R. "Structure of Protein Molecules"; *Sci. American* **1954**, Oct., p 54.
- Sanger, F.; Smith, L. F. "The Structure of Insulin"; *Endeavour* **1957**, *16*, 48.
- Atlas of Protein Sequence and Structure*; National Biomedical Research Foundation; Silver Spring, MD, beginning in 1965.
- Sanger, F. "The Chemistry of Insulin (Nobel Lecture)"; *Chemistry and Industry* **1959**, 104.
- Li, C. H. "The ACTH Molecule"; *Sci. American* **1963**, July, p 46.
- Koshland, Jr., D. E. "Protein Shape and Biological Control"; *Sci. American* **1973**, Oct., p 52.
- Dickerson, R. E. "The Structure and Ancient History of an Ancient Protein"; *Sci. American* **1972**, April, p 58.
- Calvin, M. "Chemical Evolution"; *American Scientist* **1975**, *63*, 169.
- Dayhoff, M. O. "Computer Analysis of Protein Evolution"; *Sci. American* **1969**, July, p 86.
- Lehninger, A. L. *Principles of Biochemistry*; Worth: New York, 1982.
- Stryer, L. *Biochemistry*, 2nd ed.; Freeman: San Francisco, CA, 1981.

- Bohinski, R. C., et al. *Modern Concepts in Biochemistry*, 5th ed.; Allyn and Bacon: Boston, 1987.
- Wood, W. B.; Wilson, J. H.; Benbow, R. M.; Hood, L. E. *Biochemistry: A Problems Approach*, 2nd ed.; Benjamin/Cummings: Menlo Park, CA, 1981.

Chemistry of Biological Processes

كيمياء العمليات الحيوية

- Wold, F. *Macromolecules: Structure and Function*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- The Molecular Basis of Life: Readings from Scientific American*; Freeman: San Francisco, CA, 1968.
- Organic Chemistry of Life*; Calvin, M.; Pryor, W. A., Eds.; Freeman: San Francisco, CA, 1973.
- The Molecules of Life: Readings from Scientific American*; Freeman: Salt Lake City, UT, 1986; or the entire October 1985 issue of *Scientific American*.
- Watson, J. D. *Molecular Biology of the Gene*, 3rd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1976.
- Nirenberg, M. W. "The Genetic Code II"; *Sci. American* **1963**, *208*(3), 80.
- Crick, F. H. C. "The Genetic Code III"; *Sci. American* **1966**, *215*(4), 55.
- Clayton, R. B. "Biosynthesis of Sterols, Steroids, and Terpenoids"; *Quart. Revs. (London)* **1965**, *19*, 168, 201.
- Lehninger, A. L. *Bioenergetics*, 2nd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1971.
- Dugas, H.; Penney, C. *Bioorganic Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 1981.
- Bender, M. L. *Mech. Homog. Catal.*; Chapters 12–19.
- Jencks, W. P. *Catalysis in Chemistry and Enzymology*; McGraw-Hill: New York, 1969.
- Bruice, T. C.; Bentkovic, S. *Bioorganic Mechanisms*; W. A. Benjamin: New York, 1966; 2 vols.
- Levy, H. R.; Talalay, P.; Vennesland, B. "The Steric Course of Enzymatic Reactions at Meso Carbon Atoms: Application of Hydrogen Isotopes"; in *Progress in Stereochemistry* **1962**, *3*, 299; de la Mare, P. B. D.; Klyne, W., Eds.
- Allworth, W. *Stereochemistry and Its Application in Biochemistry*; Wiley: New York, 1972.
- Cornforth, J. W. "Enzymes and Stereochemistry"; *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1515.
- Cornforth, J. W. "Asymmetry and Enzyme Action (Nobel Lecture)"; *Science* **1976**, *193*, 121.
- Westheimer, F. H. "Enzyme Action"; Vol. 21, pp 1–35; in *Advances in Physical Organic Chemistry*; Academic: New York, 1985.
- Knowles, J. R.; Albery, W. J. "Perfection in Enzyme Catalysis"; *Accts. Chem. Res.* **1977**, *10*, 105.
- Dickerson, R. E. "Cytochrome C and the Evolution of Energy Metabolism"; *Sci. American* **1980**, Mar., p 136.
- Cohen, C. "The Protein Switch of Muscle Contraction"; *Sci. American* **1975**, Nov., p 36.
- "The Chemistry of Vision (special issue)"; *Accts. Chem. Res.* **1975**, *8*, 81–112.
- Kunan, W-H. "Chemistry and Biochemistry of Unsaturated Fatty Acids"; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 61.
- Hathway, D. E.; Kolar, G. F. "Mechanisms of Reaction between Ultimate Chemical Carcinogens and Nucleic Acid"; *Chem. Soc. Revs.* **1980**, *9*, 241.
- Eigen, M., et al. "Origin of Genetic Information"; *Sci. American* **1981**, Apr., p 88.
- Perutz, M. "Hemoglobin Structure and Respiratory Transport"; *Sci. American* **1978**, Dec., p 92.
- Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis*; Harvey, R. G., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1985.
- Shapiro, R. *Origins: A Skeptic's Guide to the Creation of Life*; Summit Books: New York, 1986.
- Cairns-Smith, A. G. *Seven Clues to the Origin of Life*; Cambridge University: Cambridge, 1985.

Use of Isotopes

استعمال النظائر المشعة

- Semenow, D. A.; Roberts, J. D. "Uses of Isotopes in Organic Chemistry"; *J. Chem. Educ.* **1956**, *33*, 2.

- Burr, J. G. *Tracer Applications for the Study of Organic Reactions*; Interscience: New York, 1957.
- Collins, C. J. "Isotopes and Organic Reaction Mechanisms"; Vol. 2, p 3; in *Adv. in Phys. Org. Chem. Isotopes in Molecular Rearrangements*; Buncl, E.; and Lee, C. C., Eds.; Elsevier: New York, 1975.
- Zollinger, H. "Hydrogen Isotope Effects in Aromatic Substitution Reactions"; Vol. 2, p 163; in *Adv. in Phys. Org. Chem.*
- Melander, L.; Saunders, Jr., W. H. *Reaction Rates of Isotopic Molecules*; Wiley: New York, 1979.
- Wightman, R. H., et al. "Enzyme-Mediated Reactions I. Stereochemical Course of Elimination"; *J. Chem. Soc., Perkin Transactions* 1972, 1, 2355.
- Banthorpe, D. V.; Baxendale, D. "Terpene Biosynthesis III"; *J. Chem. Soc., Sect. C* 1970, 2694.
- Bassham, J. A.; Benson, A. A.; Calvin, M. "Isotope Studies in Photosynthesis"; *J. Chem. Educ.* 1953, 30, 274.
- Bassham, J. A. "The Path of Carbon in Photosynthesis"; *Sci. American* 1962, June, p 88.
- Levine, R. P. "The Mechanism of Photosynthesis"; *Sci. American* 1969, Dec., p 58.
- Libby, W. F. *Radiocarbon Dating*, 2nd ed.; University of Chicago: Chicago, 1955.
- Libby, W. F. *Radiocarbon and Tritium*; Geo Science Analytical: Santa Monica, CA, 1981.
- Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds*; Duncan, W. P.; Susan, A. B., Eds. Elsevier: Amsterdam, 1983.

Analysis

التحليل

- Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y.; Morrill, T. C. *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 6th ed.; Wiley: New York, 1980.
- Pasto, D. J.; Johnson, C. R. *Organic Structure Determination*; Prentice-Hall; Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed.; Wiley: New York, 1981.
- Sternhell, S.; Kalman, J. R. *Organic Structures from Spectra*; Wiley: New York, 1986.
- Levy, G. C.; Lichter, R. L.; Nelson, G. L. *Carbon-13 NMR*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1980.
- Levy, G. C.; Lichter, R. L. *¹⁵N NMR Spectroscopy*; Wiley: New York, 1979.
- Tonelli, A. E.; Schilling, F. C. "¹³C NMR Chemical Shifts and the Microstructure of Polymers"; *Accts. Chem. Res.* 1981, 14, 233.
- McLafferty, F. W. *Interpretation of Mass Spectroscopy*, 2nd ed.; W. A. Benjamin: Menlo Park, CA, 1973.
- Budzikiewicz, H.; Djerassi, C.; Williams, D. H. *Mass Spectrometry of Organic Compounds*; Holden-Day: San Francisco, CA, 1967.
- Johnson, L. F.; Jankowski, W. C. *Carbon-13 NMR Spectra*; Wiley-Interscience: New York, 1972.
- Breitmaier, E., et al. *Atlas of C-13 NMR Data*; Heyden: Philadelphia, 1978; Vols. 1-3.

Industrial Methods

الطرائق الصناعية

- Wittcoff, H. A. *Industrial Organic Chemicals in Perspective*; Wiley: New York, 1980; 2 vols.
- Wiseman, P. *An Introduction to Industrial Organic Chemistry*, 2nd ed.; Applied Science: London, 1979.
- Falk, J.; Bahrmann, H. "Homogeneous Catalysis—Industrial Applications"; *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 961.
- Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed.; Kirk, R. E.; Othmer, D. F., Eds.; Interscience: New York, 1978-1984; 25 vols., with supplements. Also in a one-volume version: Kirk, R. E. *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*; Wiley: New York, 1985.

Answers to Problems

إجابات المسائل

الفصل 1

1.1 أيوني: أ، هـ، 9. 4.1 جميعها رباعية الوجوه (sp^3). 5.1 البنية (أ) وليس (ب). 6.1 خطي. 7.1 (أ) يتوقع الصفر، (ب) يتوقع $NF_3 > NH_3$. 8.1 د، هـ. 9.1 (أ) $CH_3OH > CH_3NH_2$ ، (ب) $CH_3SH > CH_3OH$ ، (ج) $H_3O^+ > NH_4^+$. 10.1 (أ) H_3O^+ ، (ب) NH_4^+ ، (ج) H_2O . 11.1 (أ) $OH^- > NH_2^- > F^-$ ، (ب) H_2O ، (ج) H_2S ، (د) $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ ، (هـ) $OH^- > SH^- > SeH^-$ ، (و) $NH_3 > H_2O > HF$ ، (ز) $OH^- > H_2O > H_3O^+$. 12.1 $CH_3NH_2 > CH_3OH > CH_3F$. 13.1 (أ) $NH_2^- > NH_3$ ، (ب) $OH^- > H_2O > H_3O^+$ ، (ج) $S_2^- > HS^- > H_2S$.

1. أيوني: أ، د، هـ، ز. 3. أ، ج: مثلثي. الأخرى: رباعي وجوه. 4. ثماني وجوه. 7. مركبات Li: أيونية. مركبات Be: غير أيونية، تشاركية. 10. (أ) H_3O^+ ، (ب) HCl، (ج) HCl في البنزين.

الفصل 2

1.2 (أ) 8- كيلو حريرة، (ب) 13+ كيلو حريرة، (ج) 102- كيلو حريرة. 2.2 (أ) 16+، 46+، 24- كيلو حريرة، (ب) 36+، 33+، 20- كيلو حريرة، (ج) 38+، 32-، 70- كيلو حريرة. 5.2 كاتيون: sp^2 ، مثلثي، منبسط. أنيون: sp^3 ، هرمي. 7.2 (أ) $(\%C + \%H) < \%100$ ، (ب) 34.8%. 8.2 (أ) 69.6% Cl، (ب) 70.3% Cl، (ج) 24.84 ملغ، (د) 26.51 ملغ، (هـ) 27.43 ملغ. 9.2 (أ) CH_3 ، (ب) $C_3H_6Cl_2$. 10.2 C_6H_6 . 11.2 $C_4H_8O_2$.

1. X، 93.9% C، 6.3% H؛ Y، 64.0% C، 4.5% H، 31.4% Cl؛ Z، 62.0% C، 10.3% H، 27.7% O. 2. (أ) 45.9% C، 8.9% H، 45.1% Cl، (ب) 52.1% C، 13.1% H، 34.8% O، (ج) 5.54% C، 9.2% H، 3.36% O، (د) 41.8% C، 4.7% H، 18.6% O، 16.3% N، 18.6% S، (هـ) 20.0% C، 6.7% H، 26.6% O، 46.7% N، (و) 55.6% C، 6.2% H، 10.8% O، 27.4% Cl. 3. (أ) CH_2 ، (ب) CH، (ج) CH_2O ، (د) C_2H_5OCl ، (هـ) CH_2 . 4. $C_3H_4O_2Cl_2$. 5. $C_{20}H_{21}O_4N$. 6. (أ) 85.8% C، 14.3% H، (ب) CH_2 .

(—) C_6H_{12} .7. $C_2H_4O_2$.8. CH_2O .9. $C_{16}H_{10}O_2N_2$.10. (أ) 942، (ب) 6 .11. (أ) 130-، (ب) 44-، (ج) 26-، (د) 2-، (هـ) 13-، (و) 8-، (ز) 1-، (ح) الخطوة الأولى +46، الخطوات الثانية +10، 3.0- الخطوات الثالثة -23، -5، -1.12. (ب) غير محتملة إلى دجة عالية لأن E_{act} للتفاعل مع Cl_2 صغيرة جداً. 13. الرابطة C-Cl أضعف من C-F .15. (ب) طاقة تنشيط حمل السلسلة $E_{act} \leq 33$ كيلو حريرة.

الفصل 3

2.3 لا. 3.3 تدافع فاندرفالس بين زمر المتييل الكبيرة. 9.3 (أ) و (ب) C_3H_8 ، (جـ) $CH_3CH_2CH_2D$ و CH_3CHDCH_3 .10.3 (أ) 3، (ب) 4، (جـ) 2، (د) 1. 11.3 R'X يجب أن يكون °1 13.3 (أ) 44% 1-Cl، 56% 2-Cl، 64% °1، 36% °3، (جـ) 55% °1، 45% °3، (د) 21% 1-Cl، 53% 2-Cl، 26% 3-Cl، (هـ) 28% 1-Cl-2-Me، 23% 2-Cl-2-Me، 35% 2-Cl-3-Me، 14% 1-Cl-3-Me، (و) 45% 1-Cl-2,2,3-tri Me، 25% 3-Cl-2,2,3-tri Me، 30% 1-Cl-2,3,3-tri Me، (ز) 33% 1-Cl-2,2,4-tri Me، 28% 3-Cl-2,2,4-tri Me، 18% 1-Cl-2,4,4-tri Me، 22% 4-Cl-2,2,4-tri Me، 14.3 (أ) 4% 1-Br، 96% 2-Br، (ب) 0.6% °1، 99.4% °3، (جـ) 0.3% °1، 99.7% °3، (د) 1% 1-Br، 66% 2-Br، 33% 3-Br، (هـ) 0.3% 1-Br-2-Me، 90% 2-Br-2-Me، 9% 2-Br-3-Me، 0.2% 1-Br-3-Me، (و) 0.6% 1-Br-2,2,3-Me، 99% 3-Br-2,2,3-triMe، 0.4% 1-Br-2,3,3-triMe، (ز) 0.5% 1-Br-2,2,4-tri Me، 9% 3-Br-2,2,4-tri Me، 90% 4-Br-2,2,4-tri Me، 0.3% 1-Br-2,4,4-triMe.

5. (هـ) 6.6 واحد أحادي كلورو، ثلاثة ثنائي كلورو، أربعة ثلاثي كلورو. 7. ج، ب، هـ، أ، د. 10. (أ) 1-، 2-، 3- ثلاثي كلورو الهكسان، (ب) 1-، 2-، 3- كلورو-2-متيل البنتان، و 1-، 2- كلورو-4-متيل البنتان، (جـ) 1-، 3-، 4- كلورو-2،2،4-ثلاثي متيل البنتان، و 1- كلورو-4،4،2-ثلاثي متيل البنتان، (د) 1- و 3- كلورو-2،2-ثنائي متيل البوتان، و 1- كلورو-3،3-ثنائي متيل البوتان. 11. رتبة المماكبات كما وردت في المسألة 10: (أ) 16، 42، 42%، (ب) 21، 17، 26، 26، 10%، (جـ) 33، 28، 18، 22%، (د) 46، 39، 15% .16. (أ) 2650 غ، (ب) 8710 كيلوحريرة، (جـ) 169 غ. 17. كاريوس: أحادي، 45.3% Cl، ثنائي، 62.8% Cl، الوزن الجزيئي: أحادي 78.5، ثنائي 113. 19. (أ) غاز الميثان، 1.49 ملغ CH_3OH ، (ب) نظامي بروبييل أو كحول إيـزو بروبيلي، (جـ) $CH_2OHCHOHCH_2OH_3$.

الفصل 4

1.4 2 (خيال في المرأة). 2.4 (أ) 3، (ب) 2، (جـ) 3 (خيالان في المرأة)، (د) 1. 3.4 (أ) 39.0°، (ب) 2.4°، (جـ) 0.6° .4.4 استعمل أنبوب أقصر أو أطول، وقس التدوير. 5.4 كيرالي: ب، د، و، ز، ح. 6.4 (ب) 3 من 5 كيرالية. 7.4 (د) خيالات في المرأة: أ، ب. 9.4 °3، °2، °1، Me. 15.4 (ب) ليس أي منها فعلاً: واحد كيرالي، والآخر مزيج راسيمي. 17.4 (أ) 4، (جـ) لا أحد. 19.4 جـ، د، هـ، ز. 21.4 - 1.01° .22.4 (أ) 5 أجزاء، إثنان غير فعالين، الأخرى فعالة، (ب) 5، الجميع غير فعال، (جـ) 6 كلها غير فعالة. 23.4 انقلاب هرم سريع.

3. تدويرات نوعية متساوية ولكن متعاكسة. توصيفات *R/S* متعاكسة. جميع الخواص الأخرى نفسها. 4. لولب، مقص، بكرة، (ب) قفاز، حذاء، كنزة، شال مربوط، (ج) حلزون *helix*، حلزون مزدوج، (د) كرة قدم برياط، مضرب التنس، نادي الغولف، ماسورة البندقية (سبطانة)، (هـ) اليد، القدم، الأذن، الأنف، أنت نفسك. 5. (أ) النشر (من المنشار)، (ب) فتح علبة مشروبات خفيفة، (ج) قذف كرة. 7. (أ) و (ب) 3-متيل الهكسان و 2-، 3-ثنائي متيل البنتان. 8. أ، ب، هـ، ك، شفعان من المتخايلات، ج، د، ح، شفع من المتخايلات + 1 ميزو، و، 4 أشفاع من المتخايلات، ز، شفع من المتخايلات + 2-ميزو، ط، لامتخايلان، ي، شفع من الأنانتيوميرات. 9. A، $CH_3CHClCHCl_2$ ؛ B، $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ ؛ C، $CH_3CHClCH_2Cl$ ، كيرالي؛ D، $CH_3CH_2CHCl_2$ ؛ (د) فعال، $CH_3CHClCHCl_2$. 11. تجاذب ثنائي قطب - تأثير ثنائي قطب. 12. أي فعالية ضوئية: «حادث» غير فعالية ضوئية: «جريمة». 13. (أ) 3، (ب) 5، (ج) 7 (5 فعالة)، (د) 7 (6 فعالة)، (هـ) 1، (و) 2 (1 فعال)، (ز) 2. 14. E، (S,S)؛ F، (S,R)؛ G، (S,S)؛ H، (S,S)؛ I، (3S,2R)؛ 4-برومو-3،2،1-بوتان تريول؛ J، (R,R)؛ K، (S,R).

الفصل 5

1.5 °: أربعة، 2: ثلاثة، 3: واحد. 5.5 بروميد البدء 63% نقاوة ضوئية، يتوقع الكحول (-6.5°). 6.5 النقاوة الضوئية للمنتج النهائي 13% من نقاوة المادة المتفاعلة. 13% انقلاب، 87% رسمزة، أو 43.5% هجوم من الأمام، 56.5% هجوم من الخلف. 9.5 (أ) 1.9%، (ب) 16.4%، (ج) 66.2%، (د) 95.1%، (هـ) 99.0%.

9. انظر الفقرة 13.6.

الفصل 6

3.6 (أ) الليوسين ← الكحول الإيزوبنتيلي، إيزو الليوسين ← الكحول الأميلي الفعال. 5.6 الزمر الساحبة للالكترونات تزيد قوة الحموضة. 7.6 كلورة النيوبنتان بالحذور الحرة. 9.6 انقلاب كلي. 11.6 (أ) تشكيل الإيتر (-) هو تشكيل الكحول (-) نفسه، (ب) التدوير الأعظمي هو -19.5°. 12.6 (أ) انقلاب كلي.

4. د (الأعلى)، هـ، أ، ج، ب. 16. رابطة H-داخلي جزئي بين OH- و G-.

الفصل 7

1.7 لا بروتوني ب، ج، هـ، ز، ي، ك، ل. 4.7 (أ) الحالة الانتقالية أكثر استقراراً، (ب) المواد المتفاعلة أكثر استقراراً، (ج) المواد المتفاعلة أكثر استقراراً.

5. الأيونات قليلة التحلل. التسلسل مشابه للتسلسل في الطور الغازي (الفقرة 6.7). 11. ارتباط هيدروجيني أكثر.

الفصل 8

5.8 (ز) لاشيء. 8.8 (أ) 2.05، (ب) 1.02 مول من HCl: 1 مول من DCI. 9.8 لاشيء. 10.8 إيزوبوتيل < نظامي البروبيل < Et (< نيو البنتيل). 13.8 أنيون غير متحلل، أساس قوي. 16.8 F- غير متحلل أساس قوي. 17.8 الأساس الأصلي t-BuOH. 19.8 الخطوة (3)، الفقرة 26.8 أكثر بطأً من (2) العكوس.

3. ب، د، ز، ح، ط، ك، (3 مأكبات). 4. مختلف في جميعها عدا (ح)، (ل) يجيب على ذلك عزم ثنائي القطب. 8. $^{\circ}3 < ^{\circ}2 < ^{\circ}1$. 10. $(CH_3)_2C=CHCH_3$ (المنتج الرئيس) و $CH_2=C(CH_3)C_2H_5$. 11. RNH_3^+ يُنزع بروتونه بواسطة OH^- .

الفصل 9

1.9 (ج) 1-البوتن 649.8، مقرون-2-البوتن 648.1، مفروق-2-البوتن 647.1، (د) 1-البنتن 806.9، مقرون-2-البنتن 805.3، مفروق-2-البنتن 804.3. 2.9 (أ) HBr, H_3O^+ ، (ب) HBr، (ج) HBr. 4.9 (أ) استبدال نوكلوفيلي بوساطة الماء. (ب) S_N2 ، (ج) S_N1 . 5.9 (أ) $Et^+ > i-Pr^+ > t-Bu^+$ ، (ب) $Et^+ - i-Pr^+ = 19.8$ كيلو حريرة، $t-Bu^+ - Et^+ = 23.9$ كيلو حريرة. 6.9 2-كلورو-3-متيل البوتان، 2-كلورو-2-متيل البوتان. 9.9 (أ) إيزوبروبيل متيل الإيتر. 17.9 A، ألكان؛ B، كحول $^{\circ}2$ ؛ C، هاليد الألكيل؛ D، ألكن؛ E، كحول $^{\circ}3$.

5. الحذر $^{\circ}3$ أكثر استقراراً من الحذر $^{\circ}2$. أسرع تكويناً. 10. (د) الخطوات (2) و (4) صعبة أيضاً مع HCl. 12. التأثيرات القطبية للمبادل -Br. 14. متعدد إيزو البوتيلين. 15. (ب) تشكل الكربوكاتيون هو المرحلة المعينة لسرعة التفاعل. 16. (هـ) حلقي البنتن (انظر الفقرة 2.13). 18. B، $HOCH_2CH_2OH$ ؛ C، $ClCH_2COOH$ ؛ D، $HOCH_2COOH$ ؛ G، $CH_2=CHCOOH$ ؛ I، $(CH_2=CH)_2O$ ؛ J، 3-الهكسن. 19. 3-الهكسن.



الفصل 10

1.10 (أ) راسيمي، ميزو، (ب) مناضد، (ج) مضاد. 2.10 تخيلي، أ، ج، د، مماثل، (ب).

1. مناضد (انظر الشكلين 4.29 و 5.29). 3. (أ) مضاد. 5. (أ) إضافة غير متجانسة عبر أيون الأيودونيوم الحلقي، مفضل بوساطة المذيبات القطبية، (ب) الإضافة بالحذور الحرة. 6. (أ) واحد فعال، راسيمي، (ب)، (ج)، (هـ)، (و) اثنان (واحد فعال وواحد ميزو)، (د) اثنان (كلاهما غير فعال، راسيمي). 8. (أ) 2-البنتن + Cl_2 ، (ب) (E)-3-الهكسن + HCO_2OH ، (ج) (Z)-3-الهكسن + $KMnO_4$ ، (د) 2-البوتن + Cl_2 (مائي)، (هـ) (E)-2-البوتن + D_2 + حفاز ويلكنسون (انظر الفقرة 6.29). 12. انظر الفقرة 2.29.

الفصل 11

1.11 يتفاعل بكمية ضئيلة نسبياً من HCl، بطاقة تنشيط E_{act} صفري تبلغ 15 كيلو حريرة. 2.11 1-كلورو-2-بوتن و3-كلورو-1-بوتن. 6.11 ارتباط Br بحذر أليلي. 7.11 روابط «واحدة ونصف» تمنع بصورة فعالة الدوران بين التشاكيل. 13.11 إعاقه فراغية بفعل Me تجاه الهجوم S_N2 . 14.11 الكاتيون الفينيلي هو مركب متوسط. 15.11 (أ) 56 - 60 كيلو حريرة. 16.11 1،3-الهكسادين. 18.11 الإضافة إلى الجذر الأليلي. 21.11 رأس لذيل (4،1) متعدد الإيزومرين.

11. (أ) مستويا CH_2 يعامد أحدهما الآخر. 17. (ج) موضع التوازن. 18. حلقي الهكسين. 19. 1،3،5-الهكساترين. 20. (ب) الميرسين، $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(=CH_2)CH=CH_2$. 21. (أ) ثنائي هيدرو الميرسين $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CCH_3=CHCH_3$ ، (ب) الإضافة - 4،1.

الفصل 12

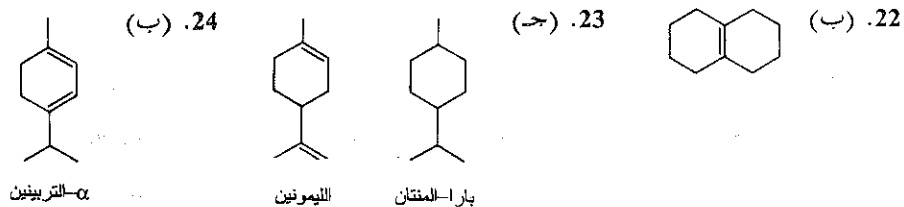
5.12 يذهب H إلى الكربون الطرفي. 6.12 (أ) أستيليد الكالسيوم.

9. الماسكالور، (Z)-9-التري كوزان.

الفصل 13

3.13 المقرون قابل للتفريق. 6.13 (أ) 0 كيلو حريرة، (ب) 2.7 كيلو حريرة، (ج) 5.4 كيلو حريرة (3.6 من التآثر متيل - متيل)؛ (د) 0 كيلو حريرة، (هـ) 0 كيلو حريرة، (و) 3.6 كيلو حريرة. 7.13 (ب) 3.6 كيلو حريرة. 8.13 (أ) المقرون < المفروق، (ج) 1.8 كيلو حريرة/مول في كل حالة. 9.13 أكثر من: (أ) 3.2 كيلو حريرة، (ب) 6.8 كيلو حريرة، (ج) 2.3 كيلو حريرة. 10.13 قابل للتفريق: ب، د، ميزو: ج، هـ، و لا تحتوي على مراكز كيرالية. 11.13 (أ) هـ، (ب) أ، (ج) ج، و، (د) د، (هـ) ب، (و) لا شيء. 12.13 أشفاح من المتخايلات: أ، ب، ج، د. لا توجد مركبات ميزو. لا مزائج راسيمية غير قابلية للتفريق. 24.13 (و) لا شيء. 28.13 (هـ) من أجل درجة عدم الإشباع نفسها، يكون عدد ذرات الهيدروجين أقل بذرتين من أجل كل حلقة. 29.13 كلها C_6H_{12} ، لا توجد معلومات عن حجم الحلقة. 30.13 اثنان، اثنان، واحد، لا شيء.

4. (أ) 4، (ب) 6، (ج) 7، (د) 9، (هـ) 5، (و) 2، (ز) كلها استوائية. 5. A، مقرون-ثنائي المتيل؛ B، مفروق-ثنائي المتيل. 6. (د) في المماكب المفروق، المبادلان الكبيران كلاهما (الآخر حلقة) استوائيان، (هـ) حاجز طاقة مرتفع (E_{act}) بين الديكالينات حيث يحجب تحطم الرابطة. 10. تكون الملح $R^+HSO_4^-$. 11. مناضد. 15. المماكب المقرون: E2، المماكب المفروق: E1. 18. A مفروق-2-كلورو حلقي الهكسانول الراسيمي؛ B، 1-متيل-مفروق-1،2-حلقي الهكسان ديول الراسيمي؛ C راسيمي وميزو-3،2-بوتان ديول؛ D، 3،2-بوتان ديول الراسيمي؛ E، ميزو-2،3-بوتان ديول.



25. الغلاق الحلقة: إضافة كربوكاتيون إلى ألكان ما.

الفصل 14

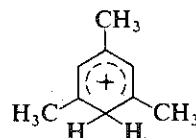
1.14 (أ) +5.6 كيلو حريرة، (ب) -26.8 كيلو حريرة. 2.14 (أ) 824.1 كيلو حريرة، (ب) أكبر بـ 35.0 كيلو حريرة.
7.14 أورتو +6°س؛ ميتا -7°س، بارا +87°س. 11.14 26.0%. 12.14 22.8%. 13.14 18.5%. 14.14 25.9%،
18.6%، 22.9%.

2. (أ) 3، (ب) 3، (ج) 3، (د) 6، (هـ) 10، (و) 6. 3. (أ) 2، 3، 1، 2، (ب) 5، 5، 5، 2، 4 (مع تجاهل المركبات الفراغية)، (ج) لا شيء. 4. (أ) 2، (ب) 3، (ج) 1، (د) 4، (هـ) 4، (و) 2، (ز) 4، (ح) 4، (ط) 2، (ي) 1، (ك) 3، (ل) 2. 5. (ج) لا، المماكب أورتو يمكن أن يكون كيرالياً، والمتخيلات ربما تكون ممكنة. 6. (أ) 1، (ب) 1، (ج) 2، (د) 1، (هـ) 2، (و) 3، (ز) 2. 7. نعم. 8. أورتو 104°س، ميتا 63°س، بارا 142°س. 9. (أ) المركبات الحاوية على 3، 5، 7، 9 روابط مزدوجة، هندسة فقيرة بالنسبة لـ 7، 5، (ب) $C_9H_9^-$. 11. (أ) $C_6H_6Cl_2$ ، (هـ) - (و) 9 مماكبات فراغية (اثان منها متخيلان).

الفصل 15

3.15 (د) آلية الكربوكاتيون. 6.15 حجم كبير من المعقد. 8.15 (أ) $RC\equiv O^+$ ، (ب) $Ar^+N_2^+$ ، (ج) NO^+ .

11.15 (أ) CH_3CHCl^+ ، (ب) $CH_3CH_2^+$ ، (ج) $CH_3CH_2^+$.



9.15 (ب) D^+ . 10.15

(هـ) $^+CH_2CH_2Cl$ ، (و) CH_3CHCl^+ ، (ح) تحريضي، (ط) طنيني. 12.15 عند 80°س، تحكم بالسرعة؛ عند 160°س، تحكم توازني.

1. المنشطة (أسرع): أ، ج، د، ز، ح، ك. غير المنشطة (أبطأ): ب، هـ، و، ط، ي. 8. عبر $H_2O^+NO_2$.
12. (أ) يتوقع السرعة الأبطأ مع C_6D_6 ، (ب) يتوقع C_6H_5Y أكثر، (ج) يتوقع نسبة أعلى من أورتو:بارا، (د) يتوقع $C_6H_2D_3Y$ أكثر من $C_6H_3D_2Y$. 13. انظر الفقرة 4.30.

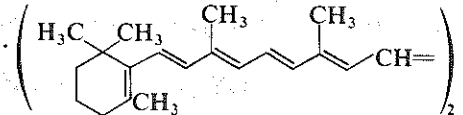
الفصل 16

8.16 (أ) مشابه للشكل 4.2 بطاقة تنشيط $E_{act} = 19$ كيلو حريرة، و $\Delta H = 11+$ كيلو حريرة، (ب) 8 كيلو حريرة،
(ج) إعاقه فراغية تجاه الاتحاد. 16.16 انظر الفقرات 19.11 - 20.11.

15. -2، -3، -4، -5، و6-فيل الدوديكانات. 21. A و B،
راسيمي وميزو-2-[C₆H₅C(CH₃)₂]₂؛ C₆H₅CH(CH₃)-CH(CH₃)C₆H₅.

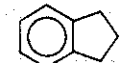
الفصل 17

1.17 (أ) (CH₃)₃C⁺، CH₂=CH-CH₂⁺، CH₃CH₂⁺، CH₂=CH⁺. 3.17 (أ) إيزوبروبيل البنزين، (ب) إيزو بوتيلين،
(ج) فيل الأسيتيلين. 4.17 A، 2-متيل-2-بروبن-1-ول؛ B، الكحول إيزو بوتيلي. 5.17 m-متيل الأنيسول،
m-CH₃C₆H₄OCH₃.

7.17 (أ) C، 4،1-البتنادين؛ D و E، مقرون-ومفروق-
6.17 

β-كاروتين

1-،3-البتنادين. 8.17 (أ) 1،2، (ب) 1،2،3،4 (من أجل 1،2-ثنائي برومو البروبان)، (ج) 2،3، (د) 2،3،4، (هـ) 1،3،
(و) 5،3،4،2، (ز) 4،2، (ح) 5،1،3. 10.17 إشارة واحدة. 12.17 (أ) نيو بنتيل البنزين، (ب) بروميد إيزو
البوتيلين، (ج) كحول البنزيل، C₆H₅CH₂OH، 15.17 (أ) إيثيل البنزين، (ب) 3،1-ثنائي برومو
البروبان، (ج) بروميد نظامي البروبيل. 16.17 (أ) ثالثي بوتيل الإيتر، (ب) ثنائي نظامي بروبيل الإيتر، (ج) ثنائي إيزو
بروبيل الإيتر. 20.17 (أ) 2-كلورو-2-متيل البوتان، (ب) 1-كلورو-3-متيل البوتان، (ج) 1-برومو البنتان. 26.17 A
مفروق، B مقرون. 27.17 غير التركيز. 29.17 (أ) كحول α-فنييل الإيثيل، (ب) كحول β-فنييل الإيثيل،
(ج) بنزيل متيل الإيتر. 31.17 (أ) CH₃، (ب) CH₃CHCH₃، CH₃CH₂CHCH₃، (ج) PhC.

1. (أ) CHCl₂CHClCHCl₂، (ب) CH₂ClCCl₂CH₃، (ج) (CH₃)₂CHCH₂Br، (د) C₆H₅C(CH₃)₃،
(هـ) (C₆H₅CH₂CH(CH₃)₂)، (و) الاندكان ، (ز) C₆H₅CH₂CCl(CH₃)₂ (فعلاً)
أو C₆H₅C(CH₃)₂CH₂Cl.

(ح) 1-متيل-1-فنييل حلقسي البروبان، (ط) C₆H₅CH₂CH₂CH₂Br، (ي) CH₂ClCF₂CH₃.
2. (أ) CH₂ClCHClCH₂Cl، (ب) (CH₃)₂CHCH₂Br، (ج) CH₃CHClCH₂Cl، (د) CH₂=CHCH₂Br،
(هـ) حلقسي الهكسن، (و) CH₃CH₂CHBrCH₂Br. 3. X، مفروق-3،1-ثنائي برومو-مفروق-3،1-ثنائي متيل حلقسي
البوتان؛ Y، المماكب مقرون، مقرون. 4. انظر جواب المسألة 10.15. 5. المنح الالكتروني بوساطة زمر المتيل.

22. Q، 2، 4، 6، 8-رباعي متيل النونان الفعال؛ R، ميزو-2، 4، 6، 8-رباعي متيل النونان.
24. $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCHO$ ، الستيرال a (H و CH_3 في الموقع المفروق)، الستيرال b (H و CH_3 في الموقع المقرون). 25. الكارفوتان أسيتون، 5-إيزوبروبيل-2-متيل-2-حلقي الهكسن-1-ون. 27. عثة خشب الشوح - دوغلاس، (Z)-6-هيني كوزن-11-ون. 28. عثة توت العليق، (Z)-أسيتات-9-دوديسين-1-يل.
29. مكون واحد من الغوسيلور، أسيتات (Z11، Z7)-7، 11-هكساديكادين-1-يل. 30. (أ) 2-البوتانول، (ب) إيزو بوتير ألدهيد، (ج) 3-البوتن-2-ول. 31. (أ) 4-الهيبتانول، (ب) 3-الهيبتانول، (ج) 2-الهيبتانول. 32. (أ) 2-البيبتانول، (ب) إيزوبروبيل متيل الكيتون، (ج) إيتيل متيل الكيتون. 33. P، بارا ميتوكسي بنز ألدهيد؛ Q، بارا ميتوكسي أسيتوفينون؛ R، إيزوبوتيروفينون. 34. S، ستيرونيلال، 3، 7-ثنائي متيل-6-أوكتنال، $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CHO$.

الفصل 19

- 1.19 91 عند 110°C ، 71 عند 156°C ، يحدث الاتحاد حتى في الطور البخاري، يتناقص مع ازدياد درجة الحرارة.
- 2.19 (ب) حمض 2-متيل الديكانويك، (ج) حمض 2، 2-ثنائي متيل دوديكانويك، (د) نظامي أكتيل مالونات الإيتيل، $n-C_8H_{17}CH(COOEt)_2$ 3.19 (ب) حمض 2-متيل البوتانويك. 4.19 (أ) حمض بارا برومو البنزويك؛ (ب) حمض بارا برومو فيل الأسيتيك. 6.19 انظر الفقرة 1.21. 7.19 (أ) $F > Cl > Br > I$ ، (ب) سحب الكتروني. 12.19 لمنع توليد HCN. 17.19 (أ) ثنائي إستر حلقي، (ب) أنهيدريد حلقي، (ج) انظر الفقرة 7.31. 19.19 حمض أورثو كلورو البنزويك. 20.19 (أ) 103، (ب) حمض إيتوكسي الأسيتيك، 21.19 (أ) اثنان، 83؛ (ب) $N.E =$ الوزن الجزيئي / عدد الهيدروجينات الحمضية في الجزيء؛ (ج) 70، 57. 22.19 كربونات الصوديوم.

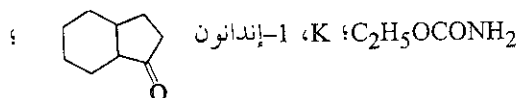
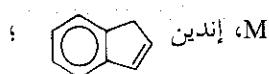
7. لا يحدث تفاعل، و، ح، ل، ن، س، ع. 19. A و B، حمض أريتر-وتريو-2، 3-ثنائي بروموبوتانويك؛ C، ميزو- $HOOCCHOHCHOHCOOH$ ؛ F، مقرون. 20. $HOOCCH_2CH(CH_2)CH_2COOH$ ، G، $HC\equiv C-MgBr$ ؛ J، $OHCCH_2COOH$. 24. حمض الستروبيك، $C_6H_5CH(CH_3)(CH_2OH)COOH$ ؛ حمض الأتروبيك، $C_6H_5C(=CH_2)COOH$ ؛ حمض الهيدروتروبيك، $C_6H_5CH(CH_3)-COOH$ ؛ حمض الأتروبيك، $C_6H_5C(=CH_2)COOH$ ؛ حمض الهيدروتروبيك، $C_6H_5CH(CH_3)-COOH$. 25. (أ) $CH_3CHClCOOH$ ، (ب) $ClCH_2COOCH_3$ ، (ج) $BrCH_2COOCH_2CH_3$ ، (د) $CH_3CH_2CHBrCOOH$ ، (هـ) $CH_3CH_2OCH_2COOH$.
27. (أ) حمض الكروتونيك، (ب) حمض الماندليليك، (ج) حمض بارا نترال البنزويك.

الفصل 20

- 3.20 (أ) مقرون الحمض: الحمض الوحيد الذي يستطيع تشكيل أنهيدريد حلقي. 4.20 G، الفتالين. 5.20 المنتج النهائي 1-فينيل الفتالين. 7.20 حمض أورثو (بارا تولويل) البنزويك. 8.20 المنتج، $o-HOOC_6H_4COOR$ ، يملك «مقبضاً» حمضياً. 12.20 (أ) إستر حلقي مزدوج، (ب) متعدد إستر حلقي خطي بتفاعل بلمرة حلقي (الفقرة 7.31).

15.20 أساسية الزمرة المغادرة $\text{NH}_2^- > \text{OR}' > \text{RCOO}^- > \text{Cl}^-$ 17.20. 20.20 (أ) حمض الفورميك. 21.20 1-الأوكتايديكانول و1-البوتانول. 24.20 خطي: الكربون-*sp*. 25.20 البولة، CaCO_3 ، NH_3 . 26.20 (ب) إضافة نوكلوفيلية. 27.20 (أ) RCOCl ؛ (ب) $\text{RCOO}^- \text{NH}_4^+$ ، RCOCONH_2 ، RCN ، أميدات منخفضة الوزن الجزيئي، أمينات؛ (ج) $\text{RCOO}^- \text{NH}_4^+$ ؛ (د) $(\text{RCO})_2\text{O}$ ؛ (هـ) RCOOR' . 28.20 (أ) 102، (ج) 4، (د) لا. 29.20 (أ) اثنان، 97، (ب) $\text{S.E} = \text{الوزن الجزيئي} / \text{عدد الزمر الإستيرية لكل جزيء}$ ، (ج) 297.

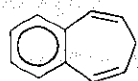
1. (ب) يحتوي على حلقة عطرية، (ج) إسترات ثنائية. 2. لا يحدث تفاعل؛ و، ك. 3. لا يحدث تفاعل؛ و، ك. 10. (أ) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ، (ب) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ، (ج) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$. 11. الخطوة الثانية هجوم $\text{S}_{\text{N}}2$ بواسطة أنيون البنزوات. 16. A، ميزو؛ B، راسيمي. 17. C، CO_3^{2-} ؛ D،



O، مفروق-2-متيل حلقي الهكسانول. 18. انظر الفقرة 12.34. 20. (أ) أستيات الإثيل، (ب) حمض ميتا الأكريليك، (ج) فيل الأست أميد. 21. (أ) نظامي بروبييل الفورمات، (ب) بروبيونات المثيل، (ج) أستيات الإثيل. 22. باراسيتوكسي البنزوات. 23. أستيات إيزو البروبيل، (ب) γ -بوتير اللاكتون. 24. (أ) ميتا أكريلات نظامي البوتيل، (ب) أستيات حلقي الهكسيل، (ج) فورمات ثنائي الإثيل. 25. SS، أستيات البتيريل؛ TT، فيل أستيات المثيل؛ UU، حمض هيدرو السيناميك $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. 26. VV، أستيات الفينيل.

الفصل 21

1.21 III، تتوضع الشحنة السالبة عند الأكسجين، الذرة القادرة على احتضانها بصورة أفضل. 3.21 ترتيب تناقص عدم توضع الشحنة السالبة للأنيون. 5.21 تشكيل الكربانيون هو المرحلة المعينة لسرعة التفاعل: البرومة، الرسمزة، التبادل. D/H. 6.21 (ب) من الصعب توليد شحنة سالبة ثانية. 7.21 يتوقع أن تكون الرسمزة أسرع مرتين من سرعة الإبدال. 8.21 (أ) يجري التفاعلات عبر الخطوة البطيئة نفسها (2)، تشكل الإينول. 9.21 (أ) HSO_4^- ، (ب) H_2O أو D_2O . 13.21 تراكب المدار π لـ $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{O}$. (قارن الشكل 4.11). 16.21 (أ) الهيدروجين- γ سيكون حمضياً. 19.21 حذف 1 و 2 — البوتن. 22.21 A، $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOPh}$ ؛ B، $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOPh}$ ؛ C، $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ؛



F، $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{PPh}_3$ ؛ E، 1-فينيل حلقي البنتن؛ 23.21 D، 1-فينيل حلقي البنتن؛ E، $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{PPh}_3$ ؛ F،

25.21 (أ) يقود تكاثف كلايزن الداخلي جزئي إلى التحلق، (ب) 2-كرباتوكسي حلقي الهكسانون، (ج) 2، 5-ثنائي أوكسو حلقي هكسان-1، 4-ثنائي كربوكسيلات الإثيل. 27.21 (ب) 2، 4-الهكسان ديون، (ج) 1، 3-فينيل-1، 3-البروبان ديون (ثنائي بنزويل الميثان)، (د) 2-حلقي الهكسانون. 28.21 (أ) PhCOOEt و $\text{PhCH}_2\text{COOEt}$ ، (ب) EtOCCCOEt وغلوتارات الإثيل، (ج) فتالات الإثيل و CH_3COOEt .

1. (هـ) أليل البنزين. 2. (هـ) متيلين حلقي الهكسان. 3. لا يحدث تفاعل، (م) $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ، (ن) $\text{PhCH}=\text{CHOPh}$ ، (س) PhCH_2CHO . 6. كلها تكاثفات كلايزن. في (هـ) و (ط): تكاثفات متتاليان.

7. لا: مردود ضئيل ملوث بمنتجات أخرى. 12. يعطي مزيجاً من منتجات ألدولية. 13. تكاثف ألدولي ثلاثي متبوع بتفاعل كانيزارو متقاطع. 15. 1،5-حلقي الأوكنادين. 16. الألكتروليفيل هو ألدريد ميرتن، النوكليوفيل هو إينول. 17. تكاثف ألدولي رجعي (عكوسي retro). 19. ثنائي هيدرو الستيرال $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$ ، يتشكل بالتكاثف الألدولي على الكربون- γ للألدريد غير المشبع α, β .
20. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt} + \text{CH}_3\text{MgI} \longrightarrow \text{CH}_4\uparrow + (\text{CH}_3\text{COCHCOOEt})^-\text{Mg}^{2+}\text{I}^-$. 21. (أ) الفيرومون هو أسيتات (E11,Z9)-11،9-تتراالديكادين-1-يل، (ب) C هو مزيج من اللامتخايلين Z و E. 22. البومبيكول، (Z12,Z10)-12،10-الهكسادين-1-ول. 23. (ب) C=C مترافقة مع C=O الثانية، (ج) ارتباط هيدروجيني داخلي جزئي. 24. (أ) a، إينول $-\text{CH}_3$ ؛ b، كيتو $-\text{CH}_3$ ؛ c، كيتو $-\text{CH}_2-$ ؛ d، إينول $=\text{CH}-$ ؛ e، إينول $-\text{OH}$. النسب b:a و c:2d متساوية (5.5 و 5.6) وتبين 85% إينول. (ب) الجميع إينول، ترافق مع الحلقة.

الفصل 22

2.22 R⁻ تخضع لانقلاب سريع. 8.22 إعادة الترتيب هي داخلي جزئي. 9.22 N₂ هي زمرة مغادرة. 10.22 تذهب مع الاحتفاظ، حيث أن الحمض الأميني المقرون وحدة يستطيع تكوين اللاكتام.

6. (أ) بوتريسين، 1،4-ثنائي أمينو البوتان، (ب) الكادافيرين، 1،5-ثنائي أمينو البنتان. 8. H⁺، OBr⁻، NH₃. 9. شفع من المتخايلات، أ، ج؛ مركب واحد غير فعال، ب. 11. C، CH₃CH₂CH₂NH₂. يعطي اصطناع جابريل الأمينات 1° خالية من 2° و 3°. 12. (أ) مشابهة إعادة ترتيب هوفمان، تكون فيها R'COO⁻ زمرة مغادرة بدلاً من X⁻.

الفصل 23

2.23 (CH₃)₃⁺N⁻BF₃. 7.23 الهجوم على كربون الأسيل أقل إعاقه فراغية من الهجوم على الكيرت، السلفونات زمرة مغادرة أفضل من الكربوكسيلات. 8.23 الأمين الحر أكثر فعالية. 10.23 الزمر المغادرة OH⁻ < H₂O < Cl⁻. 14.23 (أ) السحب الإلكتروني يجعل أيون الديازونيوم أكثر الكتروفيلية. 17.23 (أ) 2-برومو-4-هيدروكسي-3،4-ثنائي متيل آزو البنزين. 19.23 (أ) المركب المجهول هو 2°، (ب) إفضل ثم حمض المحلول المائي.

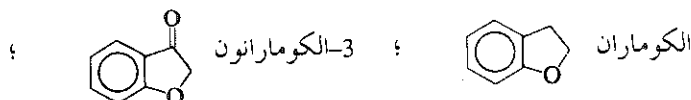
13. انظر الفقرة 7.31، (ب) حلمهة حمضية للرابطة الأميدية. 15. تتحول الزمرة المغادرة الفقيرة (OH⁻) إلى زمرة مغادرة جيدة (Ots⁻). 16. تفاعل PhN₂⁺ مشابه للآلية S_N1؛ تفاعل p-O₂NC₆H₄N₂⁺ مشابه للآلية S_N2. 20. A، B؛ PhCONHPh؛ C؛ PhCOOH؛ (ج) حلقي الهكسانون. 21. الكولين OH⁻؛ HOCH₂CH₂N(CH₃)₃⁺. الأستيل كولين OH⁻؛ CH₃COO-CH₂CH₂N(CH₃)₃⁺. 22. النوفاكسين (C₂H₅)₂N-CH₂CH₂COO-p-H₂NC₆H₄. 23. G، N-متيل-N-فينيل-p-تولوأמיד. 24. T، 1،3،5،7-حلقي الأوكتراتين. 25. حمض البانتوتينيك. 26. Z، Cl⁻؛ PhNH₃⁺. 27. (أ) كاتيون نظامي البوتيل. 28. (ب) 2-متيل-2-بوتن، 2-متيل-1-بوتن، كحول ثالثي البنتيل. 29. (أ) نظامي بوتيل الأمين، (ب) N-متيل الفورم أميد، (ج) ميتا-الأنيسيدين. 30. (أ) α -فينيل إتيل الأمين، (ب) β -فينيل إتيل الأمين، (ج) بارا-التوليدين.

31. (أ) حلقي هكسيل الأمين، (ب) 4-متيل البيبيردين (انظر الفقرة 14.22)، (ج) 4-إثيل البيريدن (انظر الفقرة 1.30). 32. AA، بارا-إيتوكسي الإثيلين؛ BB، N-إثيل بنزيل الأمين؛ CC، كيتون ميشلر، p، p'-مثنى (ثنائي متيل أمين) البنزوفينون.

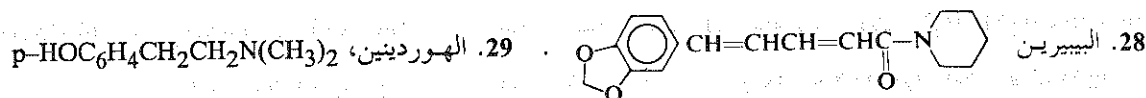
الفصل 24

1.24 رابطة هيدروجينية داخلية جزئية في المماكب أورتو غير متأثر بالتمديد. 4.24 البنزين، البروبيلين، HF. 5.24 إذا جرى التفاعل (2) (في الفقرة 5.24) فإنه يكون لاعكوسياً؛ من وجهة نظر تأثير المبادل، عندئذ، (2) و (3) تفاعلان متناغمان. 6.24 (أ) بارا-متيل البنز ألدheid يتشكل بهجرة H، بارا-الكريزول (والفورم ألدheid) بهجرة بارا-التوليل، (ب) H يهاجر أسرع نوعاً من من بارا-التوليل. 7.24 H يهاجر أسرع نوعاً ما من الألكيل. 8.24 زمرة R تخضع للإزاح -1، 2، مع احتفاظ بالتشكيل، من البور إلى الأكسجين في مركب متوسط R_3B-OOH ، مع إزاحة لـ OH^- . 10.24 بنزوات بارا-برومو الفينيل، $p-BrC_6H_4OCC_6H_5$. 12.24 (أ) تنزاح زمرة $-SO_3H$ بكواشف الكروموفيلية، في هذه الحالة بوساطة أيون ترونوم. 13.24 سلفنة عكوسة: سرعة مقابل التحكم بالتوازن. 14.24 الفينول HONO، 7 - 8°، HNO_3 . 16.24 (أ) أيون السلفات أساس ضعيف، وهو زمرة مغادرة جيدة، (ب) السلفونات الألكيلية. 20.24 N.E.

5. لا يحدث تفاعل: ب، ج، و، ن. 6. يحدث التفاعل فقط مع: ج، ع، ص، ق، ر، ش. 7. يحدث التفاعل فقط مع: ج، ح، ط، ي، ك، ل، ن. 8. $CH_3CO(CH_2)_4CH_2OH$ ، يتشكل بهجر كربون الحلقة. 15. (ب) بارا-متوكسي الفينول والبنزوفينون، الفينول وبارا-كلورو البنزوفينون. 19. الفيناسيتين، $p-CH_3CONHC_6H_4OC_2H_5$ ؛



الكارفاكرو، 5-إيزو برويل-2-متيل الفينول؛ التيمول، 2-إيزوبروبيل-5-متيل الفينول؛ الهكسيترو، 3،4-مثنى (بارا-هيدروكسي فينيل) الهكسان. 21. يهاجر الفينيل بصورة سائدة، معطياً الأديب ألدheid، غالبيتها تقوم بالتكاتف الألدولي إلى حلقي البنتن-1-كربوكسالدهيد. 22. الأدرينالين، 1-(3،4-ثنائي هيدروكسي فينيل)-2-(N-متيل أمينو) الإيتانول. 23. فيلاندرال، 4-إيزو برويل-3،4،5،6-رباعي هيدرو البنز ألدheid. 24. Y، ميتا كريزول. 25. Z، بارا أليل الأنيسول؛ AA، بارا برونييل الأنيسول. 26. BB، ساليسيلات إيزو البروبيل. 27. كافيبيتول، 2-ميتوكسي-5-أليل الفينول.



أو $p-HOC_6H_4CH(CH_3)N(CH_3)_2$ (فعالاً المركب الأول). 30. α -الترينول، 2-(4-متيل-3-حلقي الهكسنيل)-2-البروبانول. 31. كحول الكونيفيريل، 3-(4-هيدروكسي-3-ميتوكسي فينيل)-2-البرون-1-ول. 32. (أ) UU، كيتال ولاكون. 33. AAA، بيرونال؛ BBB، فانيلين؛ CCC، أوغينول؛ DDD التيمول؛ EEE، إيزو أوغينول؛ FFF، سافرول.

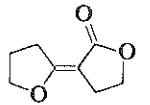
الفصل 25

3.25 (أ) بنزال مالونات الإثيل، $\text{PhCH}=\text{C}(\text{COOEt})_2$. 4.25 (ب) حمض حلقي هكسيلدين الأسيتيك. 6.25 استبدال نوكليو فيلي (S_N2)؛ $^{\circ}1 < ^{\circ}2 < ^{\circ}3$ (أو لاشيء)، لا تستعمل هاليدات الأريل. 7.25 (أ) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ، حمض γ -كيتو، (ب) $\text{PhCOCH}_2\text{COCH}_3$ ، $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ، كلاهما ثنائي كيتونات. 9.25 B، $\text{EtOCCCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$. 11.25 (أ) النهاية المشحونة تفقد CO_2 . 12.25 تعطي أنيوناً مستقراً نسبياً،

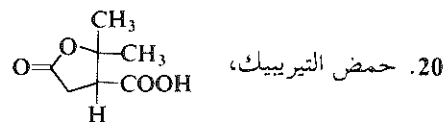
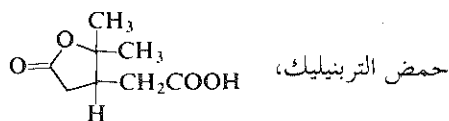
2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂⁻. 15.25 تعطي أنيوناً مستقراً نسبياً، $\text{PhC}\equiv\text{C}^-$. 17.25 E، $\text{Ph}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}$. 21.25 G،

2-بنزال حلقي البنتانون؛ K، 3-فينيل-2،2-ثنائي متيل البروبانول.

3. حلقي البنتانون. 4. C، حمض 1،3-حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيل؛ F، حمض 1،4-حلقي الهكسان ثنائي كربوكسيل؛ H، حمض السكسينيك؛ J، 1،2-حلقي البوتان ثنائي كربوكسيل. 5. K، 1،5-الهكسادين؛ O، حمض 2،5-ثنائي متيل حلقي البنتان كربوكسيل. 7. (ب) تكاثف ألدولي داخلي جزئي؛ (د) يعطي 3-متيل-2-حلقي الهكسن-1-ون. 11. (أ) تكاثف كلايزن الرجوعي (العكوسي). 13. S، 1-فينيل-3-نونانول. 14. U هو 9-BBN.

16. V، ؛ W، $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

17. نيروليدول، $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$. 18. ميثون، 2-إيزوبروبيل-5-متيل حلقي الهكسانول. 19. حمض الكامفورونيك $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

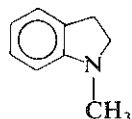


21. QQ، 3-هيدروكسي نونانوات الإثيل.

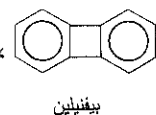
الفصل 26

1.26 (أ) انظر جواب المسألة 11.15، (ب) انظر الفقرة 19.15. 3.26 (ب) استبدال نوكليو فيلي عطري، (ج) سحب الكترولوني.

1. لا يحدث تفاعل: ب، ج، د، هـ، و، ز، ك، ل، ن، س. 2. لا يحدث تفاعل: ح، ط، ي، ك، م، ن، س. 5. (س) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HC}\equiv\text{CMgBr}$. مزائج راسيمية: و، ح، ك. فعالة ضوئياً: ن. 11. تأثير تحريضي $m > p > o$. 12. N_2^+ تنشط الجزئيء تجاه الاستبدال نوكليو فيلي. 13. (أ) 28، N_2 ؛ 44، CO_2 ؛ 76، بنزين C_6H_4 ؛ 152، بيفينيلين



14. رباعي فنيل الميثان. 16.

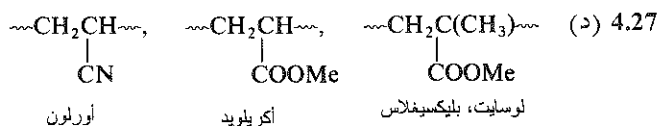


بيفينيلين

17. $Ar^{\oplus} + Ar'-Br \rightleftharpoons Ar-Br + Ar'^{\oplus}$. الكربانيونات فقط بشحنة سالبة في الموضع أورنو بالنسبة للهالوجين.

الفصل 27

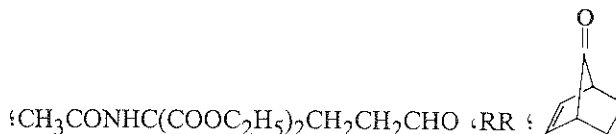
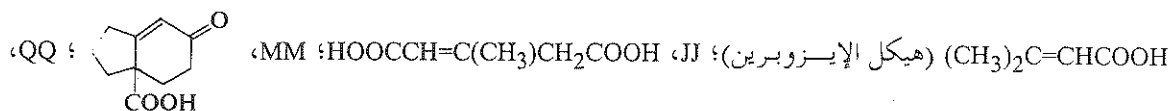
2.27 A، $PhCH_2CH_2CHO$ ؛ B، $PhCH_2CH_2CH_2OH$ ؛ C، $PhCH=CHCH_2OH$.



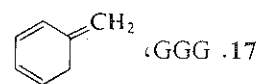
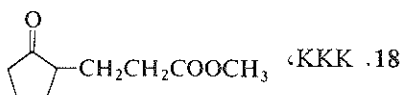
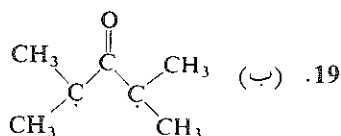
7.27 كلها أقل استقراراً من I. 8.27 أميد. 9.27 تفاعلاً إضافة نوكلوفيلية متتابعان. 10.27 تفاعلاً إضافة نوكلوفيلية متتابعان. 11.27 B، $CH_3CH(COOH)_2$ ؛ D، حمض 8-كيتو الكبرويك؛ E، $CH_3COCH_2CH_2CH(COOEt)_2$ ؛ F، $PhCH(CH_3COPh)_2$ ؛ H، $H_2C=CHCH(COOH)CH_2CH_2COOH$ ؛ I، $EtOOCCH=C(COOEt)CH(COOEt)COCH_3$ ؛ J، $HOOCCH=C(COOH)CH_2COOH$ ؛ K، (أ) $H_2C=C(COOEt)_2$ ؛ (ب) حمض الغلوتاريك. 16.27 (جـ) لا يستطيع تشكيل أيونات إيمينيوم. 17.27 4،1-ثنائي فنيل-3،1-البوتاديين + أنهيدريد المالفيك؛ 1،3-البوتاديين + 2-حلقي البننتون؛ 1،3-البوتاديين (2 مول). 18.27 (أ) 3-إيتوكسيد-1،3-البنتاديين + بارا-بنزوكينون؛ (ب) 5-ميتوكسي-2-مethyl-4،1-بنزوكينون + 3،1-البوتاديين. 19.27 هذه حالة واحدة يكون فيها «الإنول» أكثر استقراراً من «الصيغة الكيتونية». 20.27 (أ) سهولة الأكسدة، (ب) سهولة الإرجاع. 21.27 بارا-تروزو الفينول يخضع للتوتوميريا الكيتوإنولية معطياً أحادي الأوكسيم.

3. (أ) $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)CH(CN)COOC_2H_5$ ، (و) $CH_3COCH_2C(CH_3)_2CH(COOEt)COCH_3$ ؛ (ح) $(EtOOC)_2CHCH_2CH(COOEt)_2$ ، (ي) $O_2NCH_2CH_2CH_2COOMe$ ، (ل) $O_2NC(CH_2CH_2CN)_3$ ؛ (م) $Cl_3CCH_2CH_2CN$. 5. A، $(EtOOC)_2CHCHPhCH_2COCH_2CHPhCH(COOEt)_2$ ؛ B، $(EtOOC)_2CHCHPhCH_2COCH=CHPh$ ؛ C، 4،4-ثنائي-كارتوكسي-5،3-ثنائي فنيل حلقي الهكسانون. 7. (د) 4-أسيتيل حلقي الهكسن، (ز) 5-نترو-4-فينيل حلقي الهكسن. 8. (أ) 5،3،1-الهكساترين + أنهيدريد المالفيك، (ب) 4،1-ثنائي مethyl-3،1-حلقي الهكساديين + أنهيدريد المالفيك، (جـ) 3،1-البوتاديين + بنزال الأسيتون، (د) 3،1-البوتاديين + حمض الأسيتيلين ثنائي كربوكسيليك، (هـ) 3،1-حلقي البنتاديين + بارا-بنزوكينون، (و) 1،1-ثنائي حلقي الهكسنيل (انظر المسألة 7 ح)، (ز) 3،1-حلقي البنتاديين + الكروتون ألدهيد، (ح) 3،1-حلقي الهكساديين + مethyl فنيل الكيتون، (ط) 3،1-حلقي البنتاديين (2 مول). 9. إضافة منازدة. 10. (أ) مزيج راسيمي، (ب) ميزو، (جـ) 2 ميزو (د) ميزو. 13. N، غليسريد؛ P، حمض الأكونيتيك $HOOCCH=C(COOH)CH_2COOH$ ؛ R، حمض ثلاثي كربالليليك؛ S، «تراسيكلون»، رباعي فنيل حلقي البنتاديينون؛ U، أنهيدريد رباعي فنيل الفتاليك؛

W، خماسي فنييل البنزين؛ BB، $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ؛ DD، $\text{CH}_3\text{CHOHC}\equiv\text{CCH}_3$ ؛ EE، $\text{CH}_3\text{COC}\equiv\text{CCH}_3$ ؛ FF،
أسيتيل أستون؛ GG،



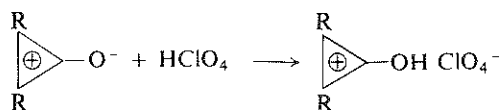
VV، $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ؛ XX، $\text{CH}_3\text{CONHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$ ؛ BBB،
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ، 15. IV هو الصحيح. 14. $^+\text{H}_3\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CHClCOO}^-$ ، 4-فنييل-2-الهكسانون.



المركب المتوسط. 21. أراين aryne متوسط: أنيون حلقي البنناديفينيل منزوع الهيدروجين. 22. الإضافة لمايكل، ثم
الإضافة للكربونيل، وأخيراً استبدال نوكلوفيلي داخلي جزئي.

الفصل 28

1.28 أولاً كاتيون أحادي؛ ثم كاتيون ثنائي عطري مع الكاتيونين π . 2.28 (أ) عطري مع الكاتيونين π :

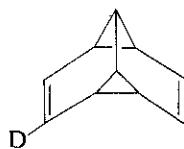


3.28 (أ) إغلاق بالتدوير بالاتجاه نفسه (con)؛ I أو III ← مفروق؛ II ← مقرون؛ (ب) فتح بالتدوير المتعاكس (dis)؛ I أو III ← مقرون؛ II ← مفروق. 4.28 (أ) ψ_1 الكاتيونات π ، (ب) $2+n4$ ؛ تدوير في الاتجاه نفسه (con حراري)، (ج) $n4$ ، تدوير في الاتجاه نفسه (con حراري)، (د) كاتيون، $n4$ ، تدوير في الاتجاه نفسه (حراري). 5.28 (أ) فتح بالتدوير المتعاكس dis، (ب) إغلاق بالتدوير المتعاكس dis، (ج) إغلاق بالتدوير المتعاكس، فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه، إغلاق بالتدوير المتعاكس، (د) فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e4)، إغلاق بالتدوير المتعاكس (e6)، (هـ) فتح الكاتيون بالتدوير المتعاكس (e2)، بعد ذلك الاتحاد مع الماء، (و) كيتون مبرتن مثل كاتيون البنناديفينيل مع أربع الكاتيونات π ، إغلاق بالتدوير في الاتجاه نفسه. 6.28 عبر حلقي البوتن، بإغلاق وفتح بالاتجاه نفسه. 7.28 (أ) مقرون-3،6-ثنائي متيل حلقي الهكس؛ $[2+4]$ ؛ (ج) تكون الزمر الفينيلية في موضع مقرون بالنسبة لبعضها (الإضافة المناضدة) وفي موضع مقرون بالنسبة للحسر الأنهيدريدي (تفاعل داخلي اندو)؛ د، هـ، و، كلها رباعي متيل حلقي البوتنات؛ في D، تكون زمرة متيل في موضع مفروق بالنسبة للزمر الثلاثة الأخرى. 8.28 (أ) ديئر - ألد، ديئر - ألد، ديئر - ألد (ب) داخلياً (اندو) وليس خارجياً (إيكزو). 9.28 (أ) $[2+4]$ ، وليس $[2+6]$ ،

(ب) مناضد، مناضد [2 + 2] كيميائي ضوئي (داخلي جزئي)، (ج) مناضد، مناضد [4 + 6]، (د) مناضد، مناضد [2 + 8]، مناضد، مضاد [2 + 14]. 10.28. (أ) مناضد، H-[5,1] لكل من وجهي الكربون المثلثي، (ب) D-[5,1] أو D-[3,1] أو D-[7,1]، (ج) C-[3,1] (مناضد) مع انقلاب C المهاجر.

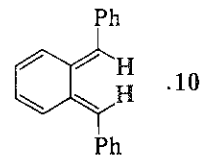
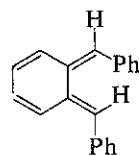
1. (أ) الفينولات؛ لا، بنية ثنائية قطب عطرية بستة إلكترونات π (قارن مع جواب المسألة 2.28)؛ (د) رابطة هيدروجينية داخلية جزئية. 2. (أ) فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e4)، مناضد H-[5,1]، (ب) فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e4)، غلق بالتدوير المتعاكس (e6)، (ج) C-[7,1] مناضد وغلغ بالتدوير المتعاكس (e4)، مناضد H-[7,1]، (د) مناضد، مناضد [4 + 4]؛ مناضد، مناضد [2 + 4] رجوعي (يعتقد أنه حراري)؛ (هـ) كاتيون أليلي إلكترونات π يعاني إضافة حلقة [2 + 4]، متبوعة بفقدان بروتون؛ (و) جسر يسير حول الحلقة في سلسلة من الانزياحات المناضدة C-[5,1]؛ (ز) إضافة حلقة مناضدة [2 + 4] داخلية جزئية. 3. (أ) A، مفروق-7،8-ثنائي ألكيل-مقرون، مقرون، مقرون-حلقي-الأوكتا-5،3،1-تريين، (ب) C، $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ، (ج) D، 9-إثيل-9-متيل-مفروق، مقرون، مقرون، مقرون، حلقي النونا-7،5،3،1-تترائن؛ الإغلاق بالتدوير المتعاكس يجري بالتدويرين الممكنين كليهما، (د) E، مقرون-ثنائي حلقي [0.2.5]-النونا-8-ثن؛ F، مقرون، مفروق-حلقي النونا-3،1-دين G، مفروق-ثنائي حلقي [0.2.5] النونا-8-ثن. 4. فتح الحلقة بالتدوير في الاتجاه نفسه والمسموح به تناظرياً مستحيل على أسس هندسية في حالة المركبات ثنائية الحلقة؛ من المحتمل ألا يكون التفاعل متناغماً 5. K، مقرون-ثنائي حلقي [0.2.4]-الأوكتا-4،2-دين؛ L، منتج الإضافة من ديلز - ألدري يعاني تفاعل ديلز - ألدري الرجوعي. 6. (أ) [2,1] إنزياح سيغماتروبي مناضد؛ الهيكل π هو كاتيون جذري فينيلي؛ HOMO هو π ؛ يتنبأ عن الاحتفاظ في الزمرة المهاجرة، (ب) الهيكل π هو كاتيون جذري ديني؛ HOMO هو ψ_2 ؛ يتنبأ عن الانقلاب في الزمرة المهاجرة.

7. ممنوع تناظرياً. 8. 9. (أ) الإضافة الحلقة [2 + 4] للبنزين والدين؛ (ب) الإضافة الحلقة

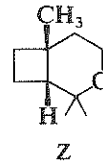
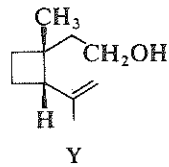


الحرارية ممنوعة تناظرياً؛ التفاعل ليس متناغماً، يعتقد أنه عبر الجذر الثنائي.

11. (أ) ميزو ثنائي البروميد VII-المقرون (الشكل 26.28)؛ ثنائي البروميد



الراسيمي يعطي VII-المفروق؛ VII-المقرون يحتوي على أربعة هيدروجينات أوليفينية غير متكافئة؛ VII-المفروق يحتوي على شفعين متكافئين. 12. (أ) M و N، مماكبات موضعية، كلاهما من الإضافة الخارجية (إيكزو) المناضدة؛ O و P، مماكبات موضعية؛ (ب) تفاعل ديلز - ألدري الرجوعي. 13. (أ) (ترقيم من اليسار إلى اليمين في الشكل 19.28). تراكب بين الانتفاخ C-3 في الدين والانتفاخ C-3 في الـ «ثن»، ذرات الكربون التي لا تشكل الروابط معها؛ (ب) الانتفاخات الموافقة لتلك الواردة في البند (أ) هي من أطوار مختلفة.



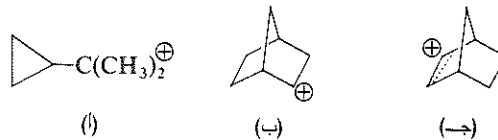
14. (أ)

(ب) الحلحلة الزيتية solvomercuration الداخلي جزئي ممكنة فقط في حالة المماكب المقرون. 15. (أ) فتح حلقة بالتدوير في الاتجاه نفسه مسموح حرارياً (4e) يمكن أن يعطي مقرون، مقرون، مفروق-حلقي الهكسا-1،3،5-تريين المحهد والمستحيل، (ب) H-[1،3] المضاد والمسموح مستحيل على أسس هندسية. 16. (أ) فتح الحلقة بالتدوير في الاتجاه نفسه (e6)؛ H-[7،1] المضاد؛ (ج) الإغلاق بالتدوير في الاتجاه نفسه (e6)؛ (د) الفتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e6). 17. (أ) عبر مقرون، مقرون، مقرون، مقرون-حلقي الديكا-1،3،5،7،9-البنثادين؛ (ب) 10 الكترولونات π توافق قاعدة هيوكل ولكن من الواضح أنها غير مستقرة لأسباب فراغية.

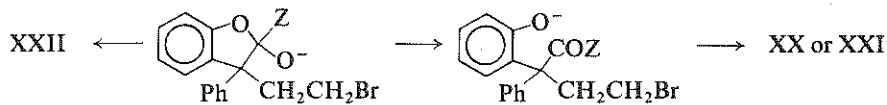
الفصل 29

2.29 المركب المتوسط هو α -لاكتون. 4.29 يقدم Br- المفروق و I- المفروق مساعدة الجوار.

4. يعطي المماكبان المقرون والمفروق المركب المتوسط أيون البرومونيوم نفسه. يعطي الهجوم على أيون البرومونيوم الحلقي من الخلف ثنائي البروميد المفروق. 7. الديسبارلور (S,8,R7)-8،7-إيوكسي-2-مethyl الأوكتايدكان. 9. مساعدة الالكترولونات π لإعطاء المركبات المتوسطة الآتية (في (ب) يمكن أن تكون أيوناً غير كلاسيكي):



10. الهجوم النوكليوفيلي على كربون الأسيل XIX بواسطة Z يعطي المركب المتوسط رباعي الوجوه:



الفصل 30

1.30 B، $[-CH(COOEt)COCH_3]_2$ ، 3.30 الزمرة COOH- تحمل الحلقة. 4.30 ارتبطت وحدتان من المادة الأولية في المواضع 5- عبر زمرة $-CH_2-$. 5.30 فوروات الصوديوم وكحول الفورفوريل (تفاعل كاتيزارو). 10.30 الهيفرين، 2- أستونيل-N-مethyl البيروليدين؛ حمض الهيفرينيك، حمض N-مethyl-2-البيروليدين كربوكسيليك. 11.30 التوجيه إلى «البارا» تتحكم به زمرة $-NH_2$ المنشطة. 14.30 أمين < إيمين < نتريل؛ $sp < sp^2 < sp^3$. 18.30 البييريدين، أمين 2° (ثانوي) يمكن أن يتأسل.

1. لا يحدث تفاعل: ج، ح، ط، ي. 3. يملك البيرولين رابطة مزدوجة بين C-3 و C-4. 4. C، 2، 6-الهكسان ديون (أستونيل أستون). 5. البورفين، بهيكل حلقي مشابه لما هو في الهيم، الفقرة 15.36. 6. D، COOH-2؛ E، 3- COOH؛ F، COOH-4. 7. (هـ) تفاعل بيركن؛ (ز) تفاعل رايمر - تيمان. 8. النيكوتين، 2-(3-بيريديل)-N-متيل البيروليدين. 9. DDD، أورتو-هيدروكسي بنزال الأستوفينون؛ (جـ) يساهم الأكسجين بشفع الكتروني مكملاً بذلك السداسية العطرية. 10. الأليفاتية $NH_2 < N < \text{«البيريدن»} < \text{«البيرول»}$. 11. حمض السترونيك، 2-COOH-5-N-CH₂COOH-متيل البيروليدين. 13. التربون الكاذب pseudotropine يملك OH- مدارياً، وهو أكثر استقراراً. 14. (أ) الغوفاسين، حمض 1،2،5،6-رباعي هيدرو-3-البيريدن كربوكسيليك؛ الأريكيدين، N-متيل الغوفاسين، (ب) حمض النيكوتينيك. 15. UUU، متخايل واحد للمركب إيتيل-نظامي برويسل-نظامي بوتيل-نظامي هكسيل الميتان؛ الكيرالية لا تقود بالضرورة إلى فعالية ضوئية قابلة للقياس (انظر الفقرة 13.4. 16. الأيون ثنائي القطب يفقد CO₂.

الفصل 31

1.31 (أ) أميد؛ انظر الفقرة 7.31؛ (ب) أميد؛ 6-حمض أمينو الهكسانويك (جـ) الإيتر، أكسيد الإيتيلين، (د) كلورو الألكن؛ 2-كلورو-3،1-البوتادين، (هـ) كلورو الألكان؛ 1،-ثنائي كلورو الإيتن. 2.31 (أ) الأميد، (ب) إستر، (جـ) أسيتال، (د) أسيتال. 3.31 الإضافة 1،2- و 1،4-. 4.31 اتحاد. 6.31 البوليمر عميل نقل. 8.31 (أ) نقل السلسلة.

2. نزع الماء، بلمرة. 4. إضافة نوكليويلية للكربونيل. 5. تعطي الحلمهة أميناً وكحولاً و CO₂. 9. $\sim\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}\sim$ ، تفاعل سلسلي. 10. الأنيون المتنامي ينتزع بروتوناً من المذيب. 11. بعض البلمرة رأس لرأس. 12. (أ) $\sim\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CO}\sim$ ، (ب) تفاعل سلسلي. 13. حلقي الهكسانون. 15. المركبات أيونية، بسبب ثبات أنيونات البنزليك. 16. A، الميزو يشابه تماثل الترتيب؛ B، الراسيمي يشابه متناوب الترتيب. 18. يتصرف المونومير تصرف عميل نقل سلسلي. 20. ارتباط متصالب بواسطة أكسجين بين المواضع الأليلية. 21. F، متناوب الترتيب؛ G، تماثل الترتيب.

الفصل 32

1.32 شفعان متماثلان: ب؛ ثلاثة أشفاع: ك؛ شفعان: د، و؛ ط؛ شفع واحد: هـ، ز، ح، ي؛ لا شيء: أ، ج، ل، (جميعها R). 2.32 شفعان: و؛ شفع واحد: أ، ج، د، هـ؛ لا شيء: ب. 3.32 مولد للتخايل: أ، د، و، ز؛ مولد للتخايل: ج، ح؛ لا شيء: ب، هـ.

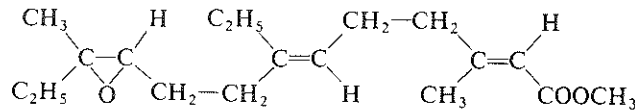
1. لواجن مولدة للتخايل: ثلاثة أشفاع: أ، د؛ شفعان: ب، ز؛ شفع واحد: ج، ح. وجوه مولدة للتخايل: شفع واحد، ج، ي. لواجن مولدة للتخايل: أربعة أشفاع: أ، ز؛ شفع واحد: د، ي؛ وجوه مولدة للتخايل: شفع واحد: و، ح. لا أحد من هذه: هـ، ط. 2. (أ) متخايل II، (ب) NADD. 3. (أ) $V \leftarrow (S)$ -الحمض الأميني، (جـ) H تضاف

إلى الوجه Re. 6. (ج) نعم، إنه قبل-كيرالي. 7. نعم؛ أ، ب، د، هـ، ز. لا: جـ.

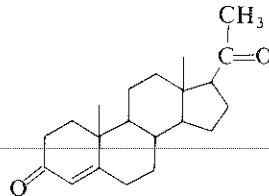
الفصل 33

1.33 نزع الكربوكسيل. الحموض الدسمة يمكن أن تكون طلائع هيدروكربونات البترول. 2.33 (أ) وحدة إيزوبرينية، (ب) من المحتمل أن البترول يتشكل من النباتات الخضراء. 3.33 تكون نسبة زيت التانغ عالية في حمض إيليوستياريك (3 روابط مزدوجة). 4.33 الألكوكسيد زمرة مغادرة فقيرة. 5.33 يحفظ السيولة النصفية semiliquidity للأغشية في الجزء الأبرد من الجسم. 6.33 تريح الأكسدة الحيوية للحموض الدسمة ذرتي كربون في كل مرة ابتداء من النهاية الكربوكسيلية: «الأكسدة-β».

1. حمض النيرفونيك، مقرون- أو مفروق- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$ (فعالاً المماكب المفروق). 2.
- أسترة تبادلية لزمر الأسيل المتوزعة عشوائياً بين جزئيات الغليسريد. 3. الجذر الأليلي الحر الهجين هو المركب المتوسط. 4. الزمرة $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-$ هي زمرة مغادرة جيدة. 5. سيرماسيتي، نظامي هكساديكانات نظامي الهكساديسيل. 6. حمض الفاكسينيك، $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ المقرون. 7. حمض الكورينوميكولينيك 10-متيل أوكتا ديكانويك. 9. حمض C_{27} -فتيونيوك، $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
10. CC، حمض الأوكتا ديكانويك؛ DD، حمض 2-متيل الأوكتا ديكانويك. 11. هرمون الجوفينيل:



12. CO_2 يصبح COOH - لمالونيل CoA في التفاعل (1)، الفقرة 10.33، وهذا هو فقدان كربون في التفاعل (4).
13. (أ) تكاثف مشابه للتكاثف الألدولي بين إستر وزمرة الكيتو في أكسالوأسيتات، (ب) تكاثف مشابه للتكاثف الألدولي بين إستر وزمرة الكيتو في أسيتو أسيتيل CoA؛ إرجاع الإستر إلى كحول °1 (أو لي) بنقل الهيدريد.
14. أيون الفوسفات ثنائية الهيدروجين H_2PO_4^- ، وهو زمرة مغادرة أجود من OH^- . 16. (أ) الكوليستان-β6،β3-ديول، بإمادة مناضدة عند الوجه الأعلى المعاق للجزء، (ب) الإمادة المناضدة من الأسفل تعطي ألفا OH - عند C-11.

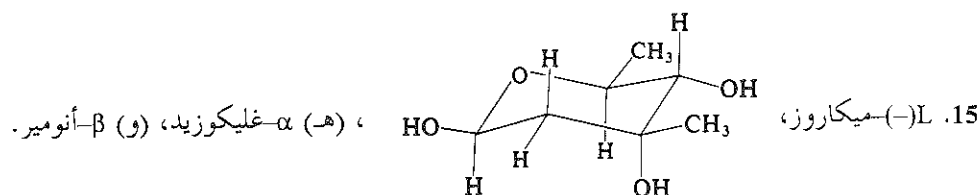


18. البروجستيرون

الفصل 34

2.34 الصيغ من I - VIII، الفقرة 11.34 . 3.34 (أ) 3، (ب) 8 . 4.34 $5\text{HCOOH} + \text{HCHO} + 5\text{HIO}_4 \rightarrow$ غلوكوز.
 5.34 A، حمض غلوكونيك؛ B، غلوسيتول؛ C، حمض غلوكاريك؛ D، حمض غلوكورونيك. 6.34 فروكتوز. ألدوز
 ← أوسازون ← أوسون ← 2-كيتوز. 7.34 مطابق في التشكيل عند C-3 و C-4 و C-5. 8.34 ألديتول. 9.34 (أ)
 ترازون، (ب) 4 بتوزات، 8 هكسوزات (انظر المسألة 2.34)، (ج) الكربون الكيرالي الأدنى يملك OH على اليسار.
 10.34 منتج واحد (S,S) يمكن أن يكون فعالاً ضوئياً، منتج واحد (ميزو) غير فعال ضوئياً. 11.34 I، (+)-أللوز؛ II،
 (+)-ألتروز؛ VI، (-)-إيدوز؛ VII، (+)-كالكتوز؛ VIII، (+)-تالوز. 16.34 (أ) R، (ب) R، (ج) S، (د) R.
 17.34 (S)-(+)-2-البوتانول. 18.34 (أ) S,S-؛ (ب) R,R-؛ (ج) S,R-. 19.34 (ب) 3:1، (ج) المماكب المفضل
 في السلسلة L سيكون الخيال في المرآة للمماكب المفضل في السلسلة D. 20.34 L-(+)-الغلوكوز.
 21.34 (أ) α %36.2 و β %63.8. 23.34 تحدث الأستلة عند C-1 معطية لامتخايلات (الأنوميرات).
 24.34 (أ) HCOOCHO ، CH_3OH ، وحمض D-الجليسيريك. 25.34 HCHO بدلاً من HCOOH .
 26.34 (أ) حلقة سداسية، (ب) HCOOH ، OHC-CHO و HOCH_2CHO . 27.34 (أ) حلقة سداسية، (ب) متخايل.
 28.34 (أ) حلقة خماسية، (ب) فعال ضوئياً، الطائفة L، (ج) متخايل.

3. E و E'، أليبتول وغلالاتيتول؛ F، غليسيبتول (أو غوليتول)؛ H، غليسيبتول (أو غوليتول)؛ I و I'، أليبتول
 وغلالاتيتول؛ N، ريبيتول؛ O، أرابيتول (أو ليكسيتول). 4. P، غليكوزيد أو حمض غلوكورونيك. 5. تتضمن المرحلة
 المعينة لسرعة التفاعل OH^- قبل التفاعل مع Cu^{2+} : من المحتمل أن تكون نزع بروتون مؤدية إلى تشكل إندبول.
 6. (أ) 5 ذرات كربون، حلقة خماسية، (ب) C-1 و C-4، (ج) متيل-D-أرابينو فورانوزيد. 7. ساليسين، أورتو-
 (هيدروكسي متيل) فليل- β -D-غلوكو-بيرانوزيد. 8. بيو-إنونوز، بنتا هيدروكسي حلقي الهكسانون الذي تكون فيه زمر
 الهيدروكسيل OH-المتتالية مفروقة بالنسبة إلى بعضها. 10. (أ) T، D-رييوز؛ U، D-أرابينوز، (ب) 3-فوسفات.
 11. AA و Z هي كيتالات؛ Z، فورانوز مع أستيتون يقوم بدور جسر يصل C-1 إلى C-2 و C-5 إلى C-6؛ AA،
 فورانوز مع أستيتون يقوم بدور جسر بين C-1 إلى C-2. 13. آلية مشابهة لـ $\text{S}_{\text{N}}1$ مع فصل لأيون الأوكسونيوم المستقر
 نسبياً. (انظر الفقرة 12.18). 14. (أ) بروتون على C-1 يكون منزوع الحجب بذرتي أكسجين. (ب) JJ، β -أنومير؛
 KK، α -أنومير؛ (ج) LL، β -أنومير؛ MM، α -أنومير؛ (د) NN، α -ماننوز؛ OO، β -ماننوز؛ PP، β -غلوكوز؛ QQ،
 α -غلوكوز.



16. (أ) التأثير الأنوميري (الفقرة 20.34) يثبت الأنومير- α . (ب) يثبت التأثير الأنوميري ذرات الكلور المحورية.

الفصل 35

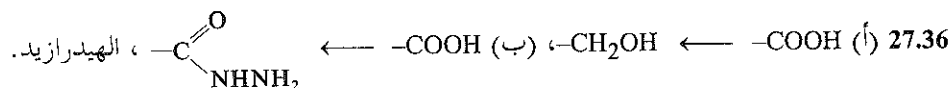
1.35 يختلف عند C-1 في وحدة الغلوكوز القابلة للإرجاع. 2.35 حمض كيتوكسي الأسيتيك وحمض ثنائي-O-
 ميثيل-D-الجليسريك. 3.35 2،3،4،6-رباعي و 2،3،6-ثلاثي-O-ميثيل-D-الغلوكوز. 4.35 D-الغلوكوز و D-الإريثروز؛
 تشير إلى أن الارتباط إلى الحلقة الأخرى هو عند C-4. 6.35 الأمر نفسه كما في الشكل 1.35 ما عدا من أجل
 الارتباط β- في الصيغ الثلاث الأولى. 7.35 2،3،4،6-رباعي-O-ميثيل-D-الغالكتوز وحمض 2،3،5،6-رباعي-
 ميثيل-D-الغلوكونيك. 8.35 D-الغالكتوز و D-الإريثروز. 9.35 $2/(92.4 + 52.7) = 19.9^\circ$.
 10.35 $C_{12}H_{20}O_{10}$ غير مُرجح. 11.35 السكروز هو α-غلوكوزيد. 12.35 ثنائي-O-ميثيل-L- وحمض
 D-الطرطريك. 13.35 1 (0.025%)، 3 (0.075%)، 9 (0.225%)، 14.35 (أ) الزمرة الكبيرة في موضع محوري.
 15.35 متعدد-D-غلوكوبيرانوزيد؛ وحدة مشكلة للسلسلة، ارتباط عند C-1 و C-6؛ وحدة رابطة للسلسلة، ارتباط
 عند C-1، C-3، و C-6. وحدة منهيّة للسلسلة، ارتباط عند C-1. 16.35 متعدد-D-كسيلوبيرانوزيد؛ وحدة مشكلة
 للسلسلة، ارتباط عند C-1 و C-4، وحدة رابطة للسلسلة، ارتباط عند C-1، C-3، و C-4؛ وحدة منهيّة للسلسلة، ارتباط
 عند C-1. 18.35 النهاية السلفونية الأيونية. 19.35 α: حلقي الهكسان؛ β: PhF؛ γ: الانتراسين. 20.35 الباراهي الأصغر؛
 الميتا هي الأكبر.

1. الحيتيوبيوز، 6-O-(β-D-غلوكوبيرانوزيل)-D-الغلوكوبيرانوز. 2. (أ) تريهالوز، α-D-غلوكوبيرانوزيل
 α-D-الغلوكوبيرانوزيد، (ب) إيزو-تريهالوز، α-D-غلوكوبيرانوزيل β-D-الغلوكوبيرانوزيد؛ نيوتريهالوز، β-D-
 غلوكوبيرانوزيل β-D-الغلوكوبيرانوزيد. 4. رافينوز، وحدة α-D-غاللاكتوزيل مرتبطة عند C-6 في وحدة الغلوكوز
 في السكروز؛ ميليببوز، 6-O-(α-غاللاكتو-بيرانوزيل)-D-الغلوكوبيرانوزيد. 5. (أ) ميليزيتوز، وحدة α-D-
 غلوكوبيرانوزيل مرتبطة عند C-3 في وحدة الفركتوز، في السكروز؛ التورانوز، 3-O-(α-D-غلوكوبيرانوزيل)-
 الفروكتوفورانوز. 6. البانوز، وحدة α-D-غلوكوبيرانوزيل مرتبطة عند C-6 في الجزء غير المرجح من المالتوز؛ إيزو
 المالتوز، 6-O-(α-D-غلوكوبيرانوزيل)-D-الغلوكوبيرانوز. 8. B، الفوران الفقرة 2.30؛ C، رباعي هيدرو الفوران
 (الفقرة 5.30 والفقرة 18.13)؛ E، $N \equiv C(CH_2)_4C \equiv N$ ؛ الفورفورال (الفقرة 3.30). I، 11.
 D-CH₂OHCHOHCHOHCOOH، حمض D-الإريثرونيلك؛ J، HOOCCHO، حمض الغليوكساليك.
 13. (أ) 3 جزيئات من HCOOH من أجل كل جزيء من الأميلوز، (ب) مولات 3/HCOOH = مولات الأميلوز؛ وزن
 الأميلوز / مولات الأميلوز = الوزن الجزيئي للأميلوز؛ الوزن الجزيئي للأميلوز / وزن (162) من أجل كل وحدة
 غلوكوز = وحدات الغلوكوز من أجل كل جزيء من الأميلوز؛ (ج) 980.

الفصل 36

1.36 $-NH_2 < -COO^-$ ، يذهب البروتون إلى NH₂ مشكلاً $^+H_3NCHRCOO^-$. 2.36 $-COOH < -NH_3^+$ ؛
 يعطي بروتوناً ليشكل $^+H_3NCHRCOO^-$. 6.36 (أ) على الجانب الحمضي؛ (ب) على الجانب الأساسي، (ج) أكثر
 حموضة وأكثر أساسية مما هو في الغليسين. 9.36 9 (-)-السيستئين و (-)-السيستين. S يأخذ الأفضلية على O في
 زمرة الكربونيل. 10.36 4 مماكبات. 11.36 Cys-Cys، Hyp، Hyl، Ile، 13.36 المركب المتوسط من أجل الألانين هو
 CH₃CH(NH₂)CN. 14.36 A، (CH₃)₂CHCH(COOEt)COCOOEt؛ B، (CH₃)₂CHCH₂COCOOEt.

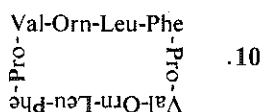
17.36 (أ) 22.4 مل، (ب) 44.8 مل، (ج) ليس N_2 . 18.36 الوزن الجزيئي الأصغري = 114؛ يمكن أن يكون الفالين.
 21.36 السالمين، $AlaArg_{50}Gly_4IlePro_6Ser_7Val_3$. 22.36 الأمر نفسه كما في الصيغة المفصلة (المسألة السابقة).
 23.36 (أ) 70300. 24.36 (أ) 16700، (ب) 4. 25.36 سلفوناميد، الذي هو أكثر مقاومة للحلمهة من الكربوكساميدات (انظر الفقرة 7.23).



28.36 (أ) $Phe-Val-Asp-Glu-His$ ، (ب) $His-Leu-Cys-Gly-Ser-His-Leu$

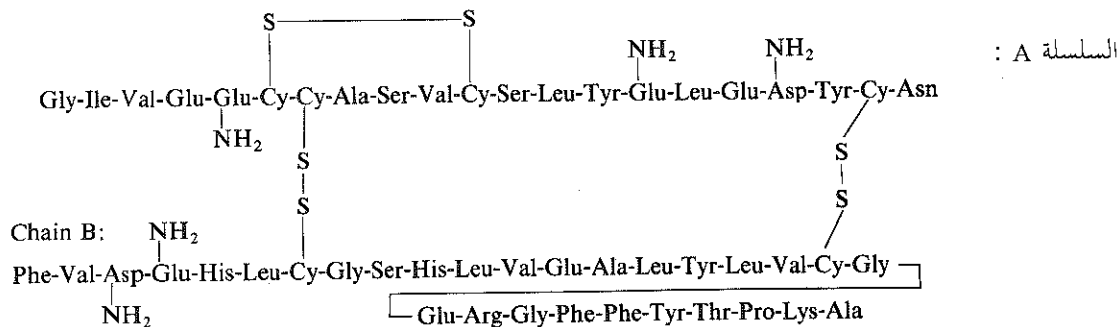
(ج) $Tyr-Leu-Val-Cys-Gly-Glu-Arg-Gly-Phe-Phe$ (أ) 29.36 $Pd, H_2; Phe; SOCl_2, Cbz-Gly-Ala$
 (ب) 30.36 $Pd, H_2; Gly; SOCl_2; Ala; PhCH_2OCOCl$ ، يملك متعدد الستيرين زمر $-CH_2Cl$ مرتبطة إلى الحلقات؛ في G يملك زمر $-CH_2Br$.

2. D، $HOCH_2CH_2CH_2CH(NH_3^+)COO^-$. 3. (أ) ثنائي كيتو بيبيرازين، ثنائي أميد حلقي، (ب) حمض غير مشبع،
 (ج) γ -لاكتام، أميد خماسي الحلقة، (د) δ -لاكتام، أميد سداسي الحلقة. 5. البيتاين $(CH_3)_3NCH_2COO^-$.
 6. قطبية المذيب منخفضة؛ الأجزاء المحبة للشحم في الجزيئات العضوية تظهر خارج تراكبها. 8. الوزن الجزيئي
 الأصغري = 13000؛ الحد الأدنى ذرة Fe واحدة وست ذرات S. 9. 32 زمرة $-CONH_2$ تقريباً، (ب) 395 – 398
 رابطة بيتيدية زائداً زمر $-CONH_2$ ، (ج) 367 – 370 باقية حمض أميني.



غير أميسدين S
 (ديكا بيتيد حلقي)

11. أنسولين بقري:



(ز) $\text{DNP-NH(CH}_2)_4\text{CH(NH}_3^+\text{)COO}^-$ من زمرة ϵ -أمينو ل-Lys. إذا امتلك N Lys طرفي فإنه يحصل على مشتق DNP مزدوج وليس DNP-Phe. 12. حلزون وحيد. 13. يمكن أن يتولد اثنان مختلفان من RNA، وبالتالي مجموعتان مختلفتان من الحموض الأمينية.

طاقات تفارق الرابطة في الحالة المتجانسة، كيلوحريرة/مول (القيمة إلى اليمين كيلوجول/مول)

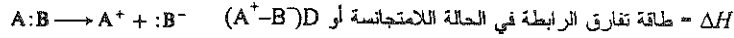
$$A:B \rightarrow A \cdot + \cdot B \quad (A-B)D \text{ في الحالة المتجانسة أو } \Delta H$$

H-H	104 435	F-F	38 159	CH ₃ -H	104 435		
H-F	136 569	Cl-Cl	58 243	CH ₃ -F	108 452		
H-Cl	103 431	Br-Br	46 193	CH ₃ -Cl	84 352		
H-Br	88 368	I-I	36 151	CH ₃ -Br	70 293		
H-I	71 297			CH ₃ -I	56 234		
CH ₃ -H	104 435	CH ₃ -CH ₃	88 368	CH ₃ -Cl	84 352	CH ₃ -Br	70 293
C ₂ H ₅ -H	98 410	C ₂ H ₅ -CH ₃	85 356	C ₂ H ₅ -Cl	81 339	C ₂ H ₅ -Br	69 289
n-C ₃ H ₇ -H	98 410	n-C ₃ H ₇ -CH ₃	85 356	n-C ₃ H ₇ -Cl	82 343	n-C ₃ H ₇ -Br	69 289
i-C ₃ H ₇ -H	95 397	i-C ₃ H ₇ -CH ₃	84 352	i-C ₃ H ₇ -Cl	81 339	i-C ₃ H ₇ -Br	68 285
t-C ₄ H ₉ -H	92 385	t-C ₄ H ₉ -CH ₃	80 335	t-C ₄ H ₉ -Cl	79 331	t-C ₄ H ₉ -Br	63 264
H ₂ C=CH-H	108 452	H ₂ C=CH-CH ₃	92 385	H ₂ C=CH-Cl	84 352		
H ₂ C=CHCH ₂ -H	88 368	H ₂ C=CHCH ₂ -CH ₃	72 301	H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	60 251	H ₂ C=CHCH ₂ -Br	47 197
C ₆ H ₅ -H	110 460	C ₆ H ₅ -CH ₃	93 389	C ₆ H ₅ -Cl	86 360	C ₆ H ₅ -Br	72 301
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	85 356	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	70 293	C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	68 285	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	51 213

خاصية الانزياحات الكيميائية للبروتون

نموذج البروتون	الانزياح الكيميائي δ ppm
حلقى البروبان	0.2
الأولي	0.9
الثانوي	1.3
الثالثي	1.5
الفينيلي	4.6-5.9
الأسيتيلي	2-3
الحلقي	6-8.5
البسفريني	2.2-3
الأليلي	1.7
الفلوريدات	4-4.5
الكوريدات	3-4
البروميدات	2.5-4
اليوديدات	2-4
الكسولات	3.4-4
الإثيرات	3.3-4
الإسترات	3.7-4.1
الأسترات	2-2.2
الحموض	2-2.6
المركبات الكربونيلية	2-2.7
الألدهيدية	9-10
الهيدروكسيلية	1-5.5
الفينولية	4-12
الإنولية	15-17
الكربوكسيلية	10.5-12
الأمينو	1-5

طاقة تفارق الرابطة في الحالة اللامتجانسة، كيلوجريئة/مول (القيمة إلى اليمين كيلوجول/مول)



H—H	401 1678	CH ₃ —H	313 1310
H—F	370 1548	CH ₃ —F	256 1071
H—Cl	334 1397	CH ₃ —Cl	227 950
H—Br	324 1356	CH ₃ —Br	219 916
H—I	315 1318	CH ₃ —I	212 887
H—OH	390 1632	CH ₃ —OH	274 1146
CH ₃ —Cl	227 950	CH ₃ —Br	219 916
C ₂ H ₅ —Cl	191 799	C ₂ H ₅ —Br	184 770
<i>n</i> -C ₃ H ₇ —Cl	185 774	<i>n</i> -C ₃ H ₇ —Br	178 745
<i>i</i> -C ₃ H ₇ —Cl	170 711	<i>i</i> -C ₃ H ₇ —Br	164 686
<i>t</i> -C ₄ H ₉ —Cl	157 657	<i>t</i> -C ₄ H ₉ —Br	149 623
H ₂ C=CH—Cl	207 866	H ₂ C=CH—Br	200 837
H ₂ C=CHCH ₂ —Cl	173 724	H ₂ C=CHCH ₂ —Br	165 690
C ₆ H ₅ —Cl	219 916	C ₆ H ₅ —Br	210 879
C ₆ H ₅ CH ₂ —Cl	166 695	C ₆ H ₅ CH ₂ —Br	157 657
		CH ₃ —I	212 887
		C ₂ H ₅ —I	176 736
		<i>n</i> -C ₃ H ₇ —I	171 715
		<i>i</i> -C ₃ H ₇ —I	156 653
		<i>t</i> -C ₄ H ₉ —I	140 586
		H ₂ C=CH—I	194 812
		H ₂ C=CHCH ₂ —I	159 665
		C ₆ H ₅ —I	202 845
		C ₆ H ₅ CH ₂ —I	149 623
		CH ₃ —OH	274 1146
		C ₂ H ₅ —OH	242 1013
		<i>n</i> -C ₃ H ₇ —OH	235 983
		<i>i</i> -C ₃ H ₇ —OH	222 929
		<i>t</i> -C ₄ H ₉ —OH	208 870
		H ₂ C=CH—OH	223 933
		C ₆ H ₅ —OH	275 1151
		C ₆ H ₅ CH ₂ —OH	215 900

خاصية الترددات الممتصة لتحت الأحمر*

الرابطة	نموذج المركب	مجال الترددات، سم ⁻¹	المرجع وارد في النقرة:
C—H	ألكانات	2850—2960	17.5
C—H	ألكينات	1350—1470	17.5
C—H	خواتم حلقيية	3020—3080 (<i>m</i>) 675—1000	17.5
C—H	ألكينات	3000—3100 (<i>m</i>) 675—870	17.5
C=C	ألكينات	3300	17.5
C≡C	ألكينات	1640—1680 (<i>v</i>)	17.5
C≡C	ألكينات	2100—2260 (<i>v</i>)	17.5
C≡C	خواتم حلقيية	1500, 1600 (<i>v</i>)	17.5
C—O	إسترات، حموض كربوكسيلية، إسترات، كحولات	1080—1300	17.6 17.7
C=O	إسترات، حموض كربوكسيلية، كيتونات، ألدهيدات	1690—1760	17.7 19.22 20.25 19.22 20.25
O—H	فينولات، كحولات أحادية	3610—3640 (<i>v</i>)	17.6 24.17
	فينولات، الرابطة الهيدروجينية في الكحولات	3200—3600 (<i>broad</i>)	17.6 24.17
	الحموض الكربوكسيلية	2500—3000 (<i>broad</i>)	19.22
N—H	الأمينات	3300—3500 (<i>m</i>)	23.21
C—N	الأمينات	1180—1360	23.21
C≡N	النتريلات	2210—2260 (<i>v</i>)	
—NO ₂	مركبات النيترو	1515—1560 1345—1385	

* جميع العصابات شديدة عدا المشار إليها: *m* متوسطة، و *v* متفيرة.

الجدول الدوري للعناصر

الفصيلة	I	II	العناصر الانتقالية										III	IV	V	VI	VII	VIII
الدور																		
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	† 89-103	Unq 104	Unp 105	Unh 106												
السلسلة اللانثانية				La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
السلسلة الأكثينية				Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

الوزن الذري النسبي ($^{12}\text{C} = 12$)

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري
Actinium	Ac	89	[227.0278]*	Molybdenum	Mo	42	95.94
Aluminum	Al	13	26.98154	Neodymium	Nd	60	144.24
Americium	Am	95	[243]*	Neon	Ne	10	20.179
Antimony	Sb	51	121.75	Neptunium	Np	93	[237.0482]*
Argon	Ar	18	39.948*	Nickel	Ni	28	58.69
Arsenic	As	33	74.9216	Niobium	Nb	41	92.9064
Astatine	At	85	[210]*	Nitrogen	N	7	14.0067
Barium	Ba	56	137.33	Nobelium	No	102	[259]*
Berkelium	Bk	97	[247]*	Osmium	Os	76	190.2
Beryllium	Be	4	9.01218	Oxygen	O	8	15.9994*
Bismuth	Bi	83	208.9804	Palladium	Pd	46	106.42
Boron	B	5	10.81*	Phosphorus	P	15	30.97376
Bromine	Br	35	79.904	Platinum	Pt	78	195.08
Cadmium	Cd	48	112.41	Plutonium	Pu	94	[244]*
Calcium	Ca	20	40.078	Polonium	Po	84	[209]*
Californium	Cf	98	[251]*	Potassium	K	19	39.0983
Carbon	C	6	12.011*	Praseodymium	Pr	59	140.9077
Cerium	Ce	58	140.12	Promethium	Pm	61	[145]*
Cesium	Cs	55	132.9054	Protactinium	Pa	91	[231.0359]*
Chlorine	Cl	17	35.453	Radium	Ra	88	[226.0254]*
Chromium	Cr	24	51.996	Radon	Rn	86	[222]*
Cobalt	Co	27	58.9332	Rhenium	Re	75	186.207
Copper	Cu	29	63.546*	Rhodium	Rh	45	102.9055
Curium	Cm	96	[247]*	Rubidium	Rb	37	85.4678
Dysprosium	Dy	66	162.50	Ruthenium	Ru	44	101.07
Einsteinium	Es	99	[254]*	Samarium	Sm	62	150.36
Erbium	Er	68	167.26	Scandium	Sc	21	44.9559
Europium	Eu	63	151.96	Selenium	Se	34	78.96
Fermium	Fm	100	[257]*	Silicon	Si	14	28.0855*
Fluorine	F	9	18.998403	Silver	Ag	47	107.8682
Francium	Fr	87	[223]*	Sodium	Na	11	22.98977
Gadolinium	Gd	64	157.25	Strontium	Sr	38	87.62
Gallium	Ga	31	69.72	Sulfur	S	16	32.06*
Germanium	Ge	32	72.59	Tantalum	Ta	73	180.9479
Gold	Au	79	196.9665	Technetium	Tc	43	[98]*
Hafnium	Hf	72	178.49	Tellurium	Te	52	127.60
Helium	He	2	4.00260	Terbium	Tb	65	158.9254
Holmium	Ho	67	164.9304	Thallium	Tl	81	204.383
Hydrogen	H	1	1.0079*	Thorium	Th	90	[232.0381]*
Indium	In	49	114.82	Thulium	Tm	69	168.9342
Iodine	I	53	126.9045	Tin	Sn	50	118.69
Iridium	Ir	77	192.22	Titanium	Ti	22	47.88
Iron	Fe	26	55.847	Tungsten	W	74	183.85
Krypton	Kr	36	83.80	Unnilhexium	Unh	106	(263)
Lanthanum	La	57	138.9055	Unnilpentium	Unp	105	(262)
Lawrencium	Lr	103	[260]*	Unnilquadium	Unq	104	(261)
Lead	Pb	82	207.2*	Uranium	U	92	238.0289
Lithium	Li	3	6.941*	Vanadium	V	23	50.9415
Lutetium	Lu	71	174.967	Xenon	Xe	54	131.29
Magnesium	Mg	12	24.305	Ytterbium	Yb	70	173.04
Manganese	Mn	25	54.9380	Yttrium	Y	39	88.9059
Mendelevium	Md	101	[258]*	Zinc	Zn	30	65.38
Mercury	Hg	80	200.59	Zirconium	Zr	40	91.22

* القيمة بين قوسين تدل على عدد الكتلة للنظير المشع الذي له أطول نصف عمر معروف (أو أفضل نصف عمر معروف ل Pu، و Po، و Pm، و Tc).

a الوزن الذري يختلف بسبب اختلاف طبيعة تكوين النظير المشع.

ص 269 دور اليزيد - اربط اليزيد

ص 75

Suprafacial | 1085
antifacial | 786

ص 50 - قولاد - زلفيد

ص 912 جوتن - بارمان

ص 1059 اليزيد اليزيد و اليزيد اليزيد

* اليزيد اليزيد اليزيد اليزيد - ص 511



السعر : 50 دولار أو ما يعادلها