

تفاعلات الاستبدال والانتزاع

Substitution and Elimination Reactions

ذكرنا في نهاية الفصل التاسع أنه عندما تُستبدل ذرة البروم في مركب ثالثي بيوتيل البروميديد $(CH_3)_3CBr$ بواسطة نيوكليوفيل، فإن التفاعل عملياً من الرتبة الأولى (لا تعتمد على تركيز النيوكليوفيل) بدلاً من الرتبة الثانية (بمعنى: تتناسب مع تركيز بروميد الألكان والنيوكليوفيل معاً) كما هو الحال مع البروموميثان

: bromomethan

الرتبة الأولى:



الرتبة الثانية:

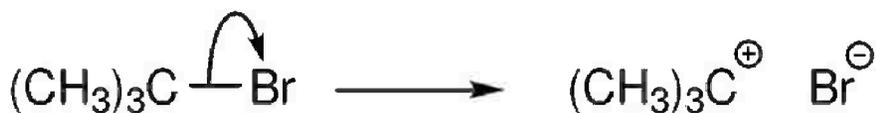


سوف نلقي الآن نظرة أكثر عمقاً على هذين التفاعلين وعلى تفاعلات أخرى باستخدام بعض الأفكار من الفصل العاشر لمعرفة سبب اختلاف معدل التفاعل.

(١١,١) الاستبدال النيوكليوفيلي من الرتبة الأولى والثانية مرة أخرى

Nucleophilic Substitution Revisited – S_N^1 and S_N^2

رأينا في القسم رقم (٧,٥) و القسم رقم (٩,١) كيف يتفاعل البرومو إيثان والهيدروكسيد معاً بخطوة واحدة لتكوين النواتج. دعونا للحظة نقبل ببساطة أن التفاعل بين النيوكليوفيل وثالثي بيوتيل البروميد يحدث من خلال ميكانيكية بخطوتين منفصلتين. في الخطوة الأولى، تنكسر الرابطة بين الكربون والبروم لتكوين أيون البروميد وجسيم نشط يدعى أيون الكربينيوم *carbenium ion*، حيث تحمل ذرة الكربون شحنة موجبة. يوضح (الشكل رقم ١١,١) ميكانيكية السهم المتلوي curly arrow لهذه الخطوة. وهي أساساً التفاعل العكسي لأيونين لتكوين جزيء متعادل، كما هو موضح في الصفحة ٠٠٠. لتفاعل أيوني H^+ و H^- .

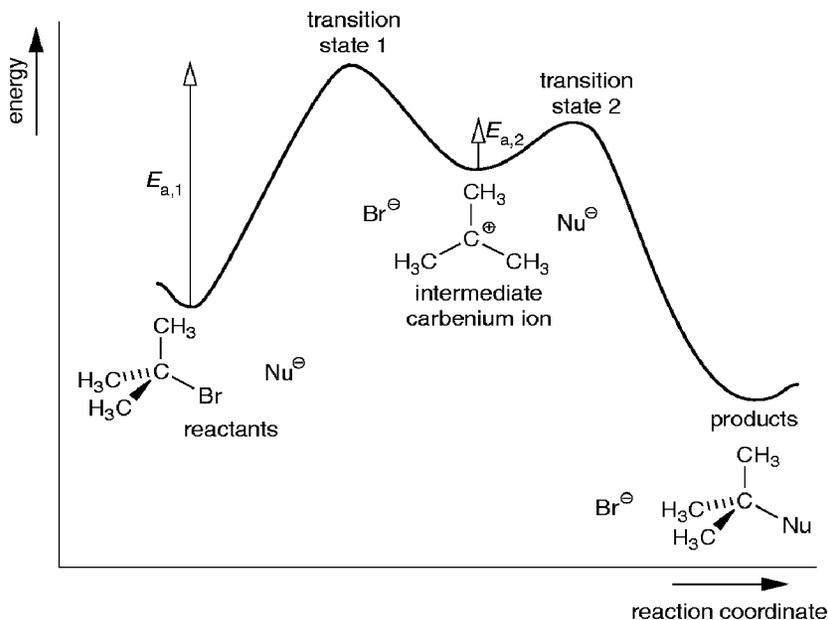


الشكل رقم (١١,١). تكوين أيون الكربينيوم من ثالثي بروميد البيوتيل *t-butyl bromide*.

أيون الكربينيوم نشط جداً، ويتفاعل بسرعة مع النيوكليوفيل في الخطوة الثانية لتكوين النواتج. ويوضح (الشكل رقم ١١,٢) ميكانيكية السهم المتلوي لهذه الخطوة.



الشكل رقم (١١,٢). التفاعل بين أيون الكربينيوم والنيوكليوفيل.



الشكل رقم (١١،٣). مظهر الطاقة للتفاعل بين ثالثي بيوتيل أميد والنيوكليوفيل، Nu⁻. يقع التفاعل في خطوتين: الأولى هي تكون أيون الكربينيوم كمركب وسطي؛ والثانية هي التفاعل بين أيون الكربينيوم والنيوكليوفيل لتكوين الناتج. طاقة الحالة الانتقالية الثانية أقل من الأولى.

يوضح (الشكل رقم ١١،٣) مظهر الطاقة للتفاعل الكلي. وبما أن للتفاعل بين أيون الكربينيوم والنيوكليوفيل طاقة تنشيط صغيرة ($E_{a,2}$)، فإن بداية تكوّن أيون الكربينيوم من ثالثي بيوتيل البروميد هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل *rate determining step* (انظروا القسم رقم (٩،٦)، صفحة ٢٩٠). يعتمد معدل الخطوة (١) وهو المعدل الذي يتكون عنده أيون الكربينيوم كمركب وسطي، على تركيز ثالثي بيوتيل البروميد فقط — كلما زاد التركيز، تكوّن أيون الكربينيوم أسرع. نستطيع كتابة معدل تكوّن أيون الكربينيوم كالتالي:

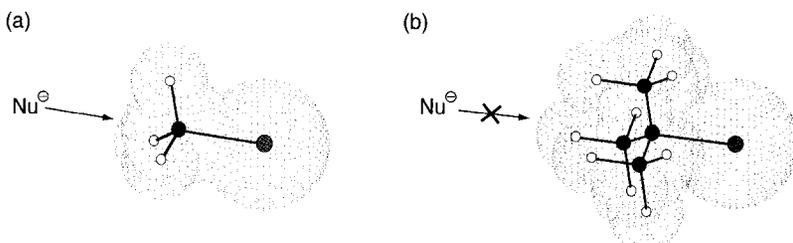
$$= k_1 [(\text{CH}_3)_3 \text{CBr}] \text{ (١) معدل سرعة الخطوة}$$

يتفاعل أيون الكريينيوم بمجرد تكونه مع النيوكليوفيل لتكوين النواتج. بما أن الخطوة الأولى هي المحددة لسرعة التفاعل ، فإن معدل تكوين النواتج هو نفسه معدل سرعة الخطوة (١):

$$\text{معدل تكوين النواتج} = k_1 [(\text{CH}_3)_3 \text{CBr}]$$

لذلك ؛ فإن هذه الميكانيكية تفسر حركية الرتبة الأولى الملاحظة لتفاعل ثالثي بيوتيل البروميد.

لدينا ميكانيكيتان محتملتان لتفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي هذه. يعتمد التفاعل بين البروموميثان والنيوكليوفيل على تركيز كلتا المادتين ، ويسير بخطوة واحدة عندما تقترب المادتين من بعضهما. وتُعرف هذه الميكانيكية بالاستبدال النيوكليوفيلي من الرتبة الثانية Substitution Nucleophilic (S_N^2) ؛ بمعنى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تشتمل على كلتا المادتين ، وبالتالي فالتفاعل من الرتبة الثانية.



الشكل رقم (٤، ١١). يوضح المخطط (a) أن ذرات الهيدروجين الثلاث في البروموميثان لا تعيق اقتراب النيوكليوفيل في الاتجاه الصحيح لمهاجمة الرابطة $\sigma^* \text{C-Br}$. في المقابل، يوضح المخطط (b) كيفية منع مجموعات المثلث الثلاث في ثالثي بيوتيل البروميد النيوكليوفيل من الاقتراب. استخدمت النقاط في كل صورة لتحديد أنصاف الأقطار التقريبية لكل ذرة.

يتم التفاعل بين ثالثي بيوتيل البروميدي والنيوكليوفيل بخطوتين - خطوة ابتدائية يتكون فيها أيون الكربينيوم من ثالثي بيوتيل البروميدي، تتبعها خطوة سريعة يتفاعل فيها هذا الأيون مع النيوكليوفيل. تعرف هذه الميكانيكية بالاستبدال النيوكليوفيلي من الرتبة الأولى (S_N^1)، حيث يعنى الرقم ١ إلى اعتماد الخطوة المحددة لسرعة التفاعل على مركب واحد فقط.

الأسئلة التي نحتاج لإجابتها الآن هي: لماذا هناك اختلاف في الميكانيكية؟ لماذا لا ييسر تفاعل البروموميثان عبر ميكانيكية S_N^1 ويتكون الأيون الموجب CH_3^+ ؟ لماذا لا يتفاعل ثالثي بيوتيل البروميدي مباشرة مع النيوكليوفيل عبر ميكانيكية S_N^2 ؟

إجابة السؤال الأخير سهلة نوعاً ما، حيث رأينا في القسم رقم (٧.٥)، صفحة ٠٠٠، أن النيوكليوفيل المهاجم عبر ميكانيكية S_N^2 يجب أن يقترب من خلف ذرة البروم المغادرة تماماً. وبينما هذا ممكن في حالة النيوكليوفيل الذي يهاجم البروموميثان (كما هو موضح في الشكل رقم ١١.٤ (a))، فإنه يصعب في حالة ثالثي بيوتيل البروميدي؛ لأن هناك إعاقة فراغية تسببها مجموعات الميثيل الثلاث (الشكل رقم ١١.٤ (b)).

أما إجابة سؤال لماذا لا ييسر تفاعل البروموميثان عبر ميكانيكية S_N^1 فهي أكثر صعوبة. ولتبسيط الإجابة نقول إن طاقة أيون الكربينيوم H_3C^+ ، المفترض أن يتكون من البروموميثان، ستكون عالية؛ وبالتالي لا يمكن أن يتكون بسهولة. بعكس أيون $(CH_3)_3C^+$ الأكثر استقراراً بكثير. وهذا يعني أن مجموعات الميثيل الثلاث تساعد على ثبات الأيون $(CH_3)_3C^+$ ، بينما لا تساعد ذرات الهيدروجين على ثبات الأيون H_3C^+ . سنناقش في القسم التالي كيفية ثبات الشحنات الموجبة في الأيونات، بالطريقة السابقة وبغيرها.

(١١,٢) ثبات الشحنة الموجبة

The Stabilization of Positive Charge

رأينا في القسم رقم (١٠,٤) كيف أن عدم التمركز delocalization يؤدي إلى ثبات الشحنة السالبة، بمعنى أن الإلكترونات لا تقتصر على ذرة واحدة ولكنها تنتشر فوق عدة ذرات في مدار جزيئي غير متمركز. ويمكن أن تستقر الشحنة الموجبة بنفس الطريقة، ولكن هناك فارق مهم: أن الشحنات الموجبة نفسها لا تتحرك. ولفهم هذا الاختلاف، نحتاج إلى معرفة ماهي الأيونات الموجبة والسالبة.

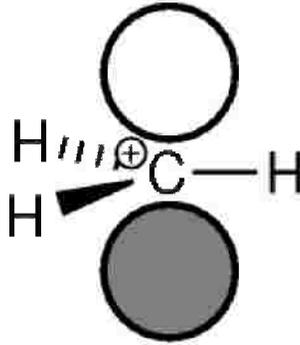
الشحنة السالبة هي، ببساطة، جزيء (أو ذرة) يزيد عدد إلكتروناته على الشحنة النووية الكلية. مثلاً، الشحنة النووية الكلية للأيون BH_4^- تساوي ٩ (٥ من البورون، و ٤ من مجموع ذرات الكربون)، ولكن هناك ١٠ إلكترونات، مما يجعل الشحنة الكلية سالبة ١. بالمثل، الشحنة الموجبة هي جزيء (أو ذرة) تعاني نقصاً في الإلكترونات لمعادلة الشحنة النووية. مثلاً، الشحنة النووية الكلية للأيون NH_4^+ تساوي ١١، ولكن هناك فقط ١٠ إلكترونات. في الشحنة السالبة، نستطيع أن نتخيل حركة الإلكترونات من ذرة إلى أخرى بسبب عدم التمركز - مثلاً، يمكن للشحنة السالبة في أيون الإنوليت (الشكل رقم ١٠.٣٤ (b)) أن تكون على ذرة الكربون أو الأكسجين.

في الأيونات الموجبة، يمكن للشحنة أن تظهر على ذرات مختلفة أيضاً. ولكن، ليس ذلك بسبب أن النوى الموجبة تتحرك، وإنما بسبب حركة الإلكترونات السالبة. تبدو الشحنة الموجبة أنها تتحرك كنتيجة لحركة الإلكترونات الفعلية فقط.

كما في حالة الشحنات السالبة، فإن تكون الشحنة الموجبة ليس مفضلاً عموماً، إلا إذا كانت هناك عوامل خاصة تؤدي إلى ثباتها، مثل عدم التمركز؛ هذا الثبات هو الذي سنناقشه في هذا القسم.

التركيب البنائي لـ CH_3^+ The structure of CH_3^+

في الصفحة ٣٤٩ ، وصفنا الربط في الجزيء المستوي ثلاثي الزوايا BH_3 باستخدام تهجين p^2 : في البورون. وتكونت ثلاث روابط $2c-2e$ بواسطة هذه المدارات المهجنة ، وبقي مدار $2p$ ومشيراً إلى خارج المستوى. CH_3^+ متساوي إلكترونياً *isoelectronic* مع BH_3 ، بمعنى أن لهما نفس عدد الإلكترونات ؛ لكن ، بما أن الشحنة الموجبة تزيد بمقدار ١ ، فإن شحنة الجزيء الكلية هي موجب واحد. لذلك ، فإننا نستطيع وصف الربط في CH_3^+ كما فعلنا في BH_3 ؛ لذا فإن المدار الجزيئي غير المشغول الأدنى هو المدار الفارغ $2p$ الموضح في (الشكل رقم ١١،٥). يجب ألا نميل إلى القول بأن " الشحنة الموجبة موجودة في المدار الفارغ $2p$ ؛ لأن الإلكترونات هي التي تشغل المدارات وليس الشحنات الموجبة.



الشكل رقم (١١،٥). المدار الجزيئي غير المشغول الأدنى هو المدار $2p$ خارج المستوى.

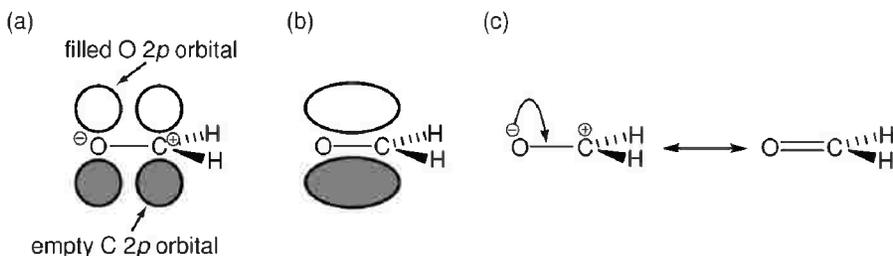
رأينا في القسم رقم (٧.٢) ، ابتداء من الصفحة ٢٠٣ ، أن وجود المدار الفارغ $2p$ (المدار غير المشغول الأدنى) في BH_3 يجعله عرضة لهجوم النيوكليوفيل الذي يمنح إلكترونات من مداره الجزيئي المشغول الأعلى إلى مدار BH_3 غير المشغول الأدنى.

وهذا صحيح أيضاً في حالة BH_3 ، بل حتى أكثر من ذلك؛ لأن الشحنة الموجبة تزيد أيضاً من التداخل مع النيوكليوفيل، خصوصاً إذا كان مشحوناً أيضاً. ونتيجة لذلك؛ فإن CH_3^+ يعتبر جسيماً نشط جداً، والذي لو وُجد في محلول، سيكون وجوده عابراً.

الثبات بسبب الزوج الحر على الذرة المجاورة

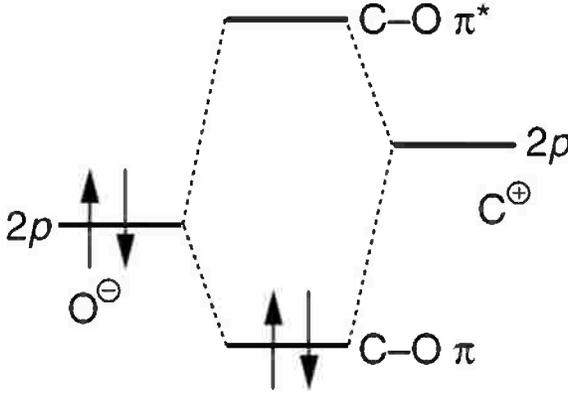
Stabilization by adjacent lone pairs

يعطينا تداخل CH_3^+ مع المدار الجزيئي المشغول الأعلى للنيوكليوفيل دليلاً على كيفية ثبات الشحنة الموجبة على ذرة الكربون. لنفرض أن لدينا زوجاً من الإلكترونات موجوداً على ذرة مجاورة لذرة الكربون وليس على النيوكليوفيل؛ بالتحديد، دعونا نستبدل ذرة أكسجين سالبة (O^-) بإحدى ذرات الهيدروجين. سيعطينا هذا الاستبدال الجسيم الفريد CH_2O^- الموضح في الشكل ١١.٦ (a). نستطيع تخيل أن الشحنة الموجبة الموجودة على الأكسجين موجودة في المدار $2p$ ، وهو بالطبع مجاور للمدار الفارغ $2p$ على الكربون. سوف يتداخل هذان المداران لتكوين المدار الجزيئي π الموضح في الحالة (b). المشغول بالإلكترونين. بعبارة أخرى، هناك رابطة π تكونت. تمثل الحالتان (a) و (b) التركيبين الطنينيين لجزيء الميثانال $CH_2=O$ الموضح في الحالة (c).



الشكل رقم (١١، ٦). يعطي استبدال O^- بواحدة من ذرات الهيدروجين في CH_3^+ جسيماً فريداً موضحاً في الحالة (a). يتداخل المداران $2p$ لتكوين المدار الجزيئي π الموضح في الحالة (b)، والمشغول بالإلكترونين لتكوين رابطة π . والحالتان هما في الواقع التركيبان الطنينيان لجزيء الميثانال $CH_2=O$ ، كما هو موضح في الحالة (c).

صورة المدار الجزيئي لهذا التداخل موضحة في (الشكل رقم ١١,٧)؛ كما قلنا سابقاً، فإن الزوج الحر على الأكسجين أقل في الطاقة من مدار الكربون. ينتج عن التداخل مع مدار الكربون مدار جزيئي بربط π يكون أقل في الطاقة من المدار الأصلي على الأكسجين. ينتقل الزوج الإلكتروني إلى هذا المدار؛ مما يؤدي إلى خفض كلي في الطاقة. ولهذا؛ نرى كيف أن وجود زوج حر على ذرة مجاورة لذرة الكربون الموجبة يؤدي إلى ثباتها.



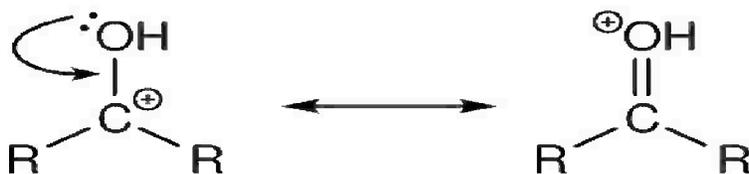
الشكل رقم (١١,٧). صورة المدار الجزيئي موضحة كيفية انخفاض طاقة النظام بسبب التداخل بين الزوج الحر على الأكسجين (الموضح على اليسار) ومدار فارغ على ذرة الكربون (الموضح على اليمين).

استخدام زوج حر من ذرة أكسجين سالبة هي طريقة فريدة لتثبيت شحنة موجبة على الكربون - كما رأينا، فإن المحصلة هي تكوين جزيء متعادل بدون شحنة موجبة على الإطلاق. ولكن، يوضح هذا المثال أن نتيجة هذا الثبات أدت إلى عدم تركز الشحنة الموجبة على الكربون، وسنستمر في الكشف عن هذه الفكرة.

ليس ضرورياً أن يأتي الزوج الحر الذي يعمل على الثبات من ذرة ذات شحنة سالبة؛ سنشاهد نفس التأثير إذا استخدمنا مجموعة هيدروكسيل OH بدلاً من

الأكسجين السالب O^- . للوهلة الأولى، قد يكون من المغري القول إن ذرة الأكسجين ذات السالبية الكهربية ستؤدي إلى عدم ثبات شحنة موجبة مجاورة، وهذا غير صحيح. إنه بسبب امتلاك الأكسجين زوجاً إلكترونياً حراً ذا طاقة عالية نسبياً، تمكنه من التداخل مع مدار فارغ، يحدث ذلك الثبات للشحنة.

يوضح (الشكل رقم ١١.٨) طريقة أفضل لرسم هذا الجسيم، وهي وجود بروتون على مجموعة الكربونيل. بينما يكون أيون الكربينيوم CH_3^+ غير الثابت نشطاً جداً وليس له وجود ثابت في المحاليل المائية، فإن مركب الكربونيل الذي يحمل بروتون يتكون عند إضافة الحمض للمحلول.



الشكل رقم (١١,٨). تعمل مجموعة الهيدروكسيل على ثبات أيون الكربينيوم المجاور. وأفضل تمثيل لهذا هو عندما تحمل مجموعة الكربونيل بروتوناً.

يؤكد الدليل العملي أن أفضل تمثيل لهذا الكاتيون هو عندما تحمل مجموعة الكربونيل بروتوناً وتكون الشحنة الموجبة على الأكسجين بدلاً من الكربون. عند تكوين الرابطة الجديدة π C-O، فإن إلكترونات الأكسجين المعطاة تقلل طاقة النظام، كما رأينا في (الشكل رقم ٧,١١).

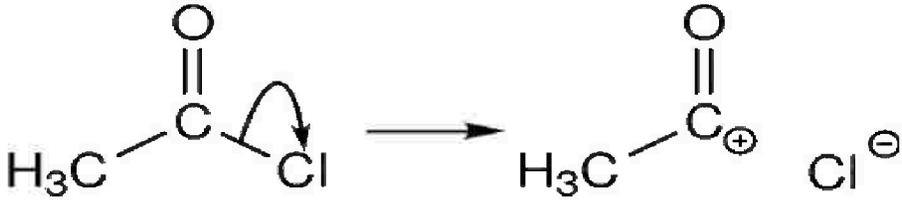
أيون الأسيليوم The acylium ion

نحن الآن معنيون بفهم سبب قصر رابطة $C=O$ في كلوريدات الأسيل، مثل كلوريد الإثانويل ethanoyl chloride، كما هو مذكور في (الشكل رقم ١٠,٣١)،

صفحة ٠٠٠. إذا مُزج كلوريد الإيثانويل مع رباعي فلورو بورات الفضة silver tetrafluoroborate في مذيب خامل مثل نيترو ميثان (CH_3NO_2) عند درجة حرارة منخفضة، فإنه يترسب كلوريد الفضة، ومحلل الملح $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ \text{BF}_4^-$:

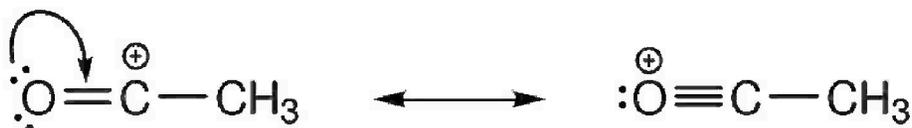


يسير هذا التفاعل مدفوعاً بترسب كلوريد الفضة. قد يكون من المغري الظن بأن تركيب الكاتيون هو مجرد كلوريد الإيثانويل نافصاً أيون الكلوريد، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١,٩). ولكن، تم تحديد التركيب البلوري للملح، وتبين أن الكاتيون يكون خطياً مع الرابطة C-O التي يساوي طولها ١,١٠٨ أنجستروماً، حيث طول الرابطة أقصر من تلك التي لكلوريد الإيثانويل (١,١٨٧ أنجستروماً).



الشكل رقم (١١,٩). ميكانيكية محتملة لتكوين كاتيون الأسليوم.

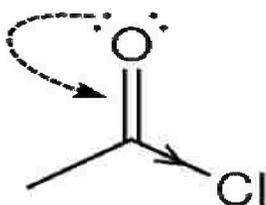
بمجرد مغادرة أيون الكلوريد، سيكون هناك ذرتين أو مجموعتين فقط حول ذرة كربون الكربونيل في الكاتيون $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ ، مجموعة المثلث والأكسجين. لذا، فمن غير المستغرب أن يرتبطا بزواوية ١٨٠ درجة. لدينا الآن، كما هو الوضع أعلاه، شحنة موجبة موجودة شكلياً على ذرة الكربون، وتجاورها ذرة أكسجين. يمكن لذرة الأكسجين العمل على ثبات الشحنة الموجبة بمنحها زوجاً إلكترونياً، كما هو واضح في (الشكل رقم ١١,١٠).



الشكل رقم (١٠, ١١). يمكن للأكسجين المجاور لذرة كربون موجبة العمل على ثبات هذه الشحنة بمنحها زوجاً إلكترونياً.

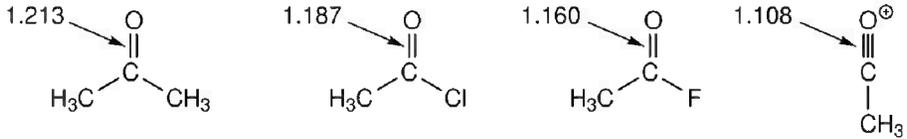
يؤدي منح الأكسجين للزوج الإلكتروني إلى تكوين رابطة ثلاثية بين الأكسجين والكربون، والذي يفسر تقصير الرابطة. يلعب أيون الأسيليوم دوراً مهماً في عدد من التفاعلات / مثل أسيلة acylation الحلققات العطرية (الأروماتية).

تمنحنا الطريقة التي يتم بها تقصير الرابطة في أيون الأسيليوم الفرصة لفهم لماذا تكون رابطة C-O في كلوريد الإيثانويل أقصر من تلك التي في مركبات الكربونيل الأخرى. في حين أن كلوريد الإيثانويل لا يوجد على هيئة أيون أسيليوم وأيون كلوريد منفصلين، فإن الكلور ذو سالبية كهربية ويسحب بعض الكثافة الإلكترونية باتجاهه؛ مما يزيد من الشحنة الموجبة الجزئية على الكربون، كما ذكر في صفحة ٣٤٨. يؤدي ذلك إلى جلب بعض الكثافة الإلكترونية من الزوج الحر على الأكسجين، فيؤدي إلى تقوية رابطة π C=O، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١, ١١).



الشكل رقم (١١, ١١). تسحب ذرة الكلور، ذات السالبية الكهربية، الإلكترونات من ذرة الكربون، وبالتالي تصحح موجبة أكثر قليلاً، ويؤدي هذا إلى جلب كثافة إلكترونية من ذرة الأكسجين؛ مما يؤدي إلى تقوية الرابطة π C=O.

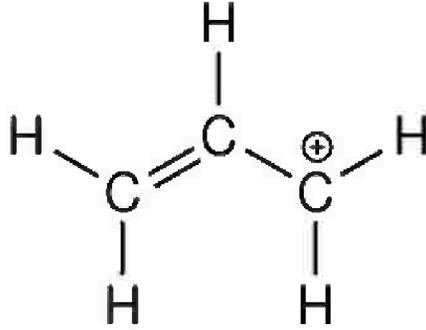
يوضح (الشكل رقم ١١,١٢) مقارنة أطوال روابط C=O في البروبانون، كلوريد وفلوريد الإيثانويل وكاتيون الأسيليوم. رأينا مسبقاً كيف أن وجود ذرة الكلور الساحبة للإلكترونات تؤدي إلى تقصير رابطة C=O. وتغيير الكلور إلى الفلور، الأعلى سالبية كهربية، يؤدي إلى تقصير أكثر. وأخيراً، هناك أساساً رابطة ثلاثية في كاتيون الأسيليوم بين الكربون والأكسجين؛ مما يجعل الرابطة أكثر قصرًا.



الشكل رقم (١١,١٢). تزداد الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة كربون مجموعة الكربونيل كلما انتقلنا من البروبانون ← كلوريد الإيثانويل ← فلوريد الإيثانويل؛ مما يؤدي إلى نقصان طول رابطة C=O. لكاتيون الأسيليوم، الذي له شحنة موجبة كاملة، واحدة من أقصر روابط C=O المعروفة.

الثبات بسبب نظام π مجاور Stabilization by adjacent π System

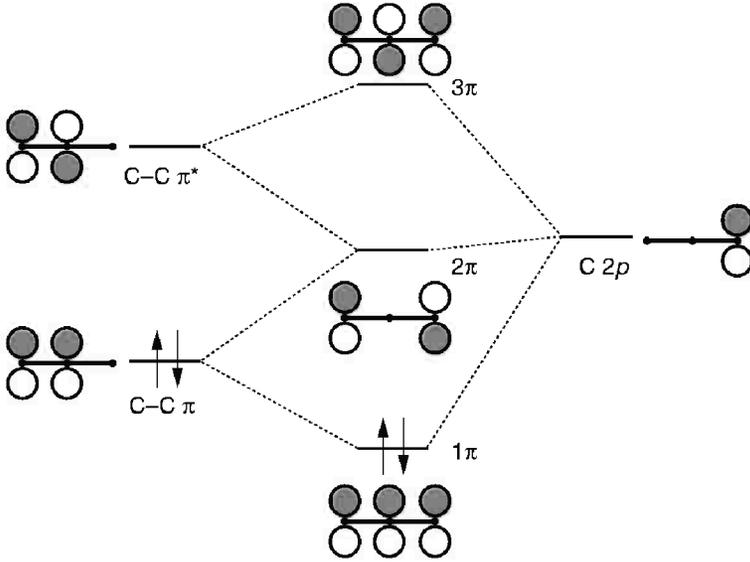
يمكن لذرات أخرى تحمل زوجاً إلكترونياً حراً، مثل النيتروجين، أن تساهم في ثبات الشحنات الموجبة بنفس الطريقة التي يقوم بها الأكسجين. ولكن، إذا لم يكن هناك زوج حر، فإن بعض المدارات المملوءة يمكن أن تساعد على ثبات الشحنة الموجبة. رأينا في القسم رقم (٦,٦)، صفحة ١٩٨، بشكل عام، إن المدار ذو الطاقة الأعلى بعد الزوج الحر، وبالتالي الذي يسبب ثبات الشحنة الموجبة، هو المدار الجزيئي π . والمثال الذي يوضح هذا الثبات بسبب مثل هذا المدار الجزيئي، هو كاتيون الأليل الموضح في (الشكل رقم ١١,١٣)، حيث تتسبب الرابطة C=C المجاورة في ثبات الشحنة الموجبة.



الشكل رقم (١٣، ١١). في كاتيون الأليل، تتسبب الرابطة π المجاورة في ثبات الشحنة الموجبة.

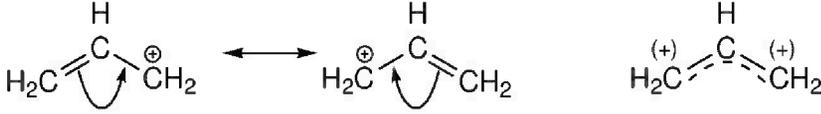
لدينا في كاتيون الأليل نظام π مكون من ثلاثة مدارات p : اثنين منها يعتقد أنهما من رابطة π $C=C$ ، والآخر هو المدار الفارغ على ذرة الكربون المجاورة. وصفنا سابقاً في (الشكل رقم ١١، ١٠)، صفحة ٣٢٥، المدارات الجزيئية الثلاث الناتجة عن تداخل مدارات $2p$ الثلاثة؛ هذه المدارات الجزيئية موصوفة مرة أخرى في (الشكل رقم ١٤، ١١). نتخيل في هذا الشكل، أن المدارات الجزيئية الثلاثة ناتجة عن تداخل المدارين الجزيئيين π $C=C$ و π^* $C=C$ مع المدار الذري $2p$ على ذرة الكربون المجاورة. على سبيل المثال، يُعتقد أن المدار الجزيئي 1π ناتج عن تداخل في نفس المستوى in-phase interaction بين المدار $2p$ وبين المدار الجزيئي π $C=C$. عموماً، يعتقد أن النتيجة النهائية هي نفسها كما لو كانت تتراكب ثلاثة مدارات p في خط.

من هذه المدارات الجزيئية، هناك المدار 1π مشغول فقط. وينتج عن هذا، بوضوح، خفض للطاقة، حيث تتحرك الإلكترونات من المدار الجزيئي π $C=C$. لذا؛ فإنه ينتج عن التداخل مع نظام π مجاور خفض للطاقة - ونقول بأنه حصل ثبات للشحنة الموجبة. من المهم ملاحظة أن الإلكترونات في نظام π هي التي انخفضت طاقتها، بالتداخل مع مدار فارغ؛ مما أدى إلى ثبات الجزيء.



الشكل رقم (١١، ١٤). يوضح مخطط المدار الجزيئي كيفية ثبات الشحنة الموجبة على ذرة الكربون في كاتيون الأليل بواسطة التداخل مع نظام π مجاور. يتداخل المداران الجزيئيان $C=C \pi$ و $C=C \pi^*$ مع المدار الفارغ p على ذرة الكربون المجاورة لتكوين ثلاثة مدارات جزيئية. المدار الأدنى، 1π ، أقل في الطاقة من المدارات المجتمعة. وبما أن هذا هو المدار الوحيد المشغول، فإن طاقة النظام انخفضت. المدار الجزيئي 2π لا ربط فيه non-bonding ، والمدار الجزيئي 3π غير رابط anti-bonding .

رأينا في (الشكل رقم ١٠، ١٤) كيف يمكن تمثيل آنيون الأليل بتركيبين طنينيين مختلفين أو بتركيب غير متمركز. يمكن تمثيل كاتيون الأليل بطريقة مماثلة، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١، ١٥).



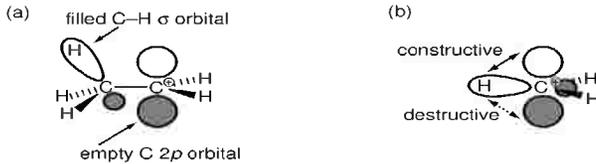
الشكل رقم (١٥, ١١). يبدو على اليمين تركيبان طنينيان لكاتيون الأليل مرتبطان بسهم مزدوج الرأس. ويبدو على اليمين تمثيل بديل، حيث يشير الخط المتقطع إلى الرابطة π الجزئية عبر الذرات الثلاث. وتشير الشحنة الموجبة (+) إلى الذرات التي يمكن أن تنتشر عليها.

الثبات بسبب روابط سيجمما مجاورة - تعاقب سيجمما

Stabilization by adjacent σ bonds - σ conjugation

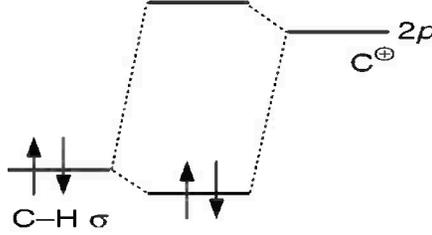
إذا لم يكن هناك زوج حر أو روابط π مجاورة للشحنة الموجبة، فإنه يمكن للإلكترونات الموجودة في روابط σ مجاورة أن تعمل على ثبات الشحنة. يدعى هذا النوع من الثبات تعاقب سيجمما σ - conjugation.

حتى تعمل رابطة سيجمما على ثبات الكاتيون، يجب أن تكون في الاتجاه الصحيح. رأينا كيف أن الزوج الحر وروابط π عملت على ثبات الشحنة الموجبة عندما تراكبت مداراتها الجزيئية مع المدار p الفارغ على الكربون؛ ويحدث التراكب الفعال عندما تكون المدارات المعنية في مستوى واحد فقط. وهذا صحيح أيضاً في حالة تعاقب سيجمما - لا بد أن يكون المدار الجزيئي سيجمما في نفس مستوى المدار الفارغ p ، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٦, ١١).



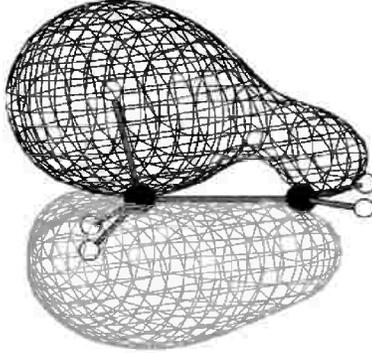
الشكل رقم (١٦, ١١). حتى تساعد رابطة سيجمما المجاورة في تثبيت الكاتيون (الشحنة الموجبة)، يجب أن يكون المدار الجزيئي سيجمما في نفس مستوى المدار p الفارغ. وهذا ما تحقق في الحالة (a)، حيث يقع المدار الجزيئي سيجمما في الرابطة C-H لذرة الكربون بجانب ذلك الذي على ذرة الكربون الموجبة. أما في حالة CH^+ ، الموضح في الشكل (b)، فإن مداري سيجمما الجزيئيين الوحيديين يقعان على يمين المدار p الفارغ، لذا لا يكون هناك صافي تراكب ممكن.

إذا أمكن للمدارات أن تتراكب، فإنها سوف تتداخل، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١،١٧). وستكون الإلكترونات في المدار الجزيئي سيجما أكثر انتشاراً (أقل تمركزاً)، وبالتالي تنخفض طاقتها. وهذا الانخفاض في طاقة هو الذي يعمل على ثبات الكاتيون.



الشكل رقم (١١،١٧). يعمل التداخل بين الربط الجزيئي سيجما والمدار p الفارغ على خفض طاقة إلكترونات المدار الجزيئي سيجما، وبالتالي ثبات الكاتيون.

يوضح (الشكل رقم ١١،١٨) المدار الجزيئي غير المتمركز الناتج أساساً عن التداخل بين المدارين الجزيئيين سيجما للرابطة C-H والمدار الفارغ p . من الواضح أن بعض الكثافة الإلكترونية مشتركة بين ذرتي الكربون.

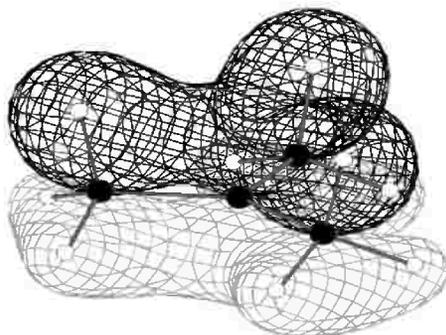


الشكل رقم (١١،١٨). المدار الجزيئي غير المتمركز الناتج عن التداخل بين المدارين الجزيئيين سيجما للرابطة C-H والمدار الفارغ p ؛ يمكن أن توجد الإلكترونات في منطقة بين ذرتي الكربون. يعمل عدم التمركز على خفض طاقة الكاتيون.

إذا لم تستطع مدارات سيجما الجزيئية الوصول إلى نفس مستوى المدار p الفارغ، فلن يكون هناك ثبات ممكن. وهي حالة الكاتيون CH_3^+ ؛ حيث تكون رابطتا C-H في الزاوية اليمنى للمدار p الفارغ، وبالتالي لا يوجد صافي تراكب ممكن، كما هو موضح في (الشكل ١١، ١٦ (b)).

يجب ألا يكون المدار الجزيئي سيجما يخص الرابطة C-H؛ يمكن للرابطة C-C، أيضاً أن تعمل على ثبات الكاتيون. درجة الثبات الناتجة عن تعاقب سيجما ليست بقوة الثبات الناتجة تعاقب الزوج الحر أو رابطة π . والسبب أن طاقة مدارات سيجما الجزيئية أقل من طاقة الزوج الحر أو طاقة مدارات π الجزيئية؛ لذا فإن درجة التراكب بين مدار سيجما الجزيئي ومدار p الفارغ ستكون أقل مما هي بين الزوج الحر أو مدار π الجزيئي وبين مدار p الفارغ. على كل حال، كلما كان تراكب سيجما أكبر كان ثبات الكاتيون أكبر.

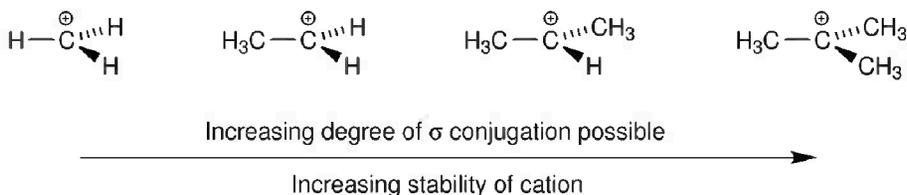
هذا أخيراً يفسر سر ما بدأناه في هذا الفصل: لماذا يتفاعل ثالثي بيوتيل البروميدي تفاعل استبدال بتكوين أيون الكربينيوم أولاً، بينما يتفاعل البروموميثان عبر ميكانيكية S_{N}^2 . تستطيع المدارات الجزيئية سيجما في الروابط C-H للأيون $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ من مجموعات الميثيل الثلاث التعاقب مع المدار p الفارغ. يوضح (الشكل رقم ١١، ١٩) المدار الجزيئي غير المتمركز، حيث يحدث تعاقب سيجما للمدار p الفارغ مع المدارات الجزيئية لروابط C-H؛ مما يؤدي إلى انتشار الكثافة الإلكترونية على كل الجزيء.



الشكل رقم (١١، ١٩). المدار الجزيئي في أيون الكربينيوم، $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ، ويبدو الانتشار الواسع للإلكترونات بسبب تعاقب سيجما.

وجود كمية كبيرة من تعاقب سيجمما في هذا الأيون تجعله ثابت نسبياً؛ لذلك يتكون بسرعة. في المقابل، لا يوجد تعاقب سيجمما ممكن للأيون CH_3^+ ، وبالتالي لا يتكون؛ لذلك، وبناء على ثبات أيون الكربينيوم، فإن ميكانيكية S_N^1 غير مفضلة للبروموميثان ومفضلة لثالثي بيوتيل البروميد.

تفسر درجة إمكانية وجود تعاقب سيجمما ملاحظة أنه كلما كان هناك مجموعات الكيلية أكثر حول ذرة الكربون المركزية، كان الأيون مستقراً أكثر، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١،٢٠).



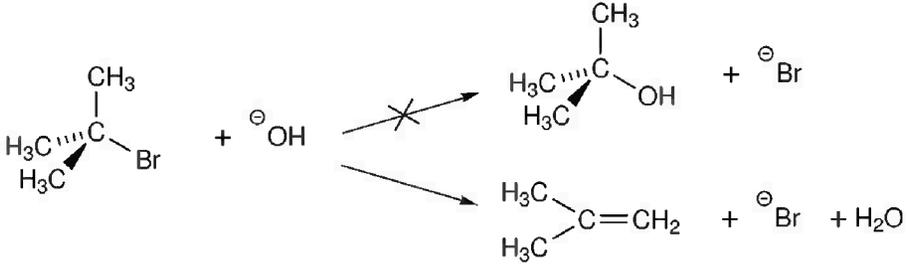
الشكل رقم (١١،٢٠). كلما اتصلت مجموعات الكيلية أكثر بذرة الكربون الموجبة، كان تعاقب سيجمما ممكناً أكثر، وبالتالي كان أيون الكربينيوم ثابتاً أكثر.

(١١،٣) تفاعلات الانتزاع

Elimination Reactions

عند مزج نيوكليوفيل، مثل أنيون السيانيد CN^- ، مع ثالثي بيوتيل البروميد، يتكون ناتج الاستبدال $(\text{CH}_3)_3\text{C-CN}$. ولكن، عند إضافة الهيدروكسيد (والذي يمكن أن نظنه نيوكليوفيل مثالي) إلى ثالثي بيوتيل البروميد، لا يتكون الناتج $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$ ، ويتكون بدلاً من ذلك مركب ألكين (2-methyl propene)، كما هو واضح في (الشكل رقم ١١،٢١). بدلاً من حدوث ما هو متوقع، وهو تفاعل الاستبدال، ما نراه هو تفاعل انتزاع *elimination reaction*، حيث تكون المحصلة هي فقد (انتزاع) بروميد

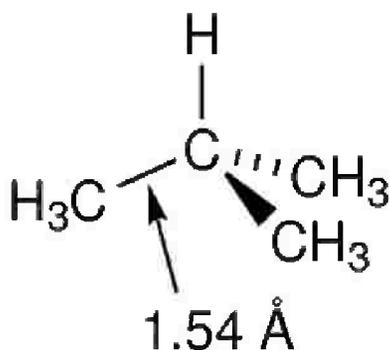
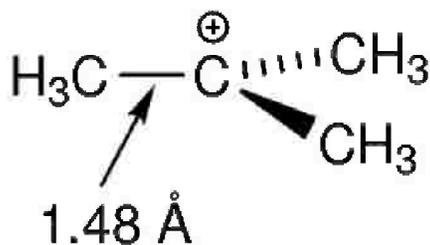
الهيدروجين HBr من ثالثي بيوتيل البروميد (لا يظهر بروميد الهيدروجين في النواتج ، حيث يتكون الماء وأيون البروميد في الوسط القاعدي).



الشكل رقم (١١،٢١). لا يعطي التفاعل بين ثالثي بيوتيل البروميد والهيدروكسيد الكحول المتوقع، وبدلاً من ذلك يتكون الألكين (٢ - مثل بروبين).

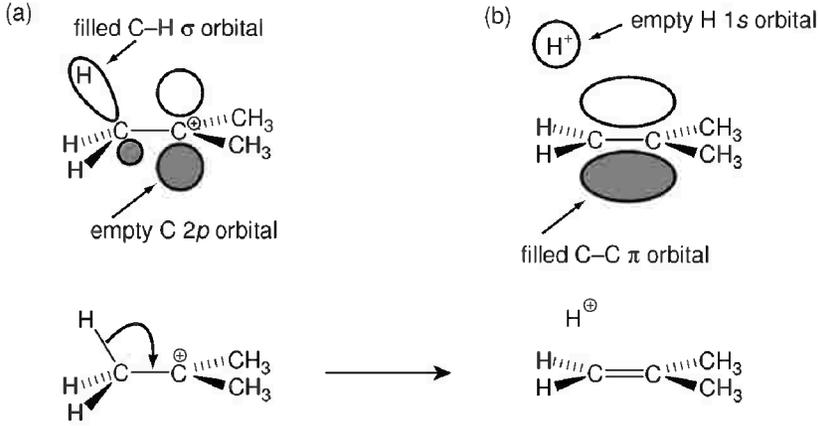
دعونا نفترض للحظة أن ما يحدث في تفاعل الانتزاع هو الخطوة الأساسية التي ذكرناها سابقاً، وهي تكون أيون الكربينوم $(CH_3)_3C^+$. لماذا لا يتفاعل الهيدروكسيد مع هذا لتكوين ناتج الاستبدال $(CH_3)_3C-OH$ ؟ يمكن أن نفكر لفهم هذا بالنظر مرة أخرى إلى المدار الجزيئي غير المتمركز لأيون الكربينوم الموضح في (الشكل رقم ١١،١٩). يوضح المدار أن هناك كثافة إلكترونية منتشرة على كل الأيون؛ هناك عدة نتائج مهمة لعدم التمركز هذا.

يزيل عدم التمركز بعض الكثافة الإلكترونية من مدارات سيجمما الجزيئية للروابط C-H ويجعلها مشتركة بين ذرتي الكربون. وتعني هذه الإزالة إضعاف روابط سيجمما. بينما تزداد قوة الرابطة C-C بسبب اكتسابها بعض خصائص رابطة π الجزيئية. يؤدي هذا إلى حقيقة أن الرابطة C-C تكون أقصر في الكاتيون منها في الهيدروكربونات العادية، كما هو واضح في (الشكل رقم ١١،٢٢).



الشكل رقم (١١،٢٢). يعمل عدم التمرکز على تقصير الرابطة C-C في أيون الكربينيوم مقارنة بتلك التي في الهيدروكربونات العادية.

إذا تابعتنا سحب الإلكترونات من إحدى روابط سيجمما C-H حتى النهاية، فإن جميع الكثافة الإلكترونية من روابط سيجمما سينتهي بها الحال بين ذرتي الكربون. بعبارة أخرى، سنحصل أخيراً على رابطة π كاملة بين ذرتي الكربون إضافة إلى بروتون (H^+) حر. يوضح (الشكل رقم ١١،٢٣) هذه العملية، حيث التداخل المؤدي إلى الثبات بين رابطة σ C-H والمدار الفارغ p موضح في الحالة (a) ونتيجة سحب كل الإلكترونات في الحالة (b). وفي الجزء السفلي من المخطط توضيح لميكانيكية السهم المتلوي curly arrow mechanism المقابلة.

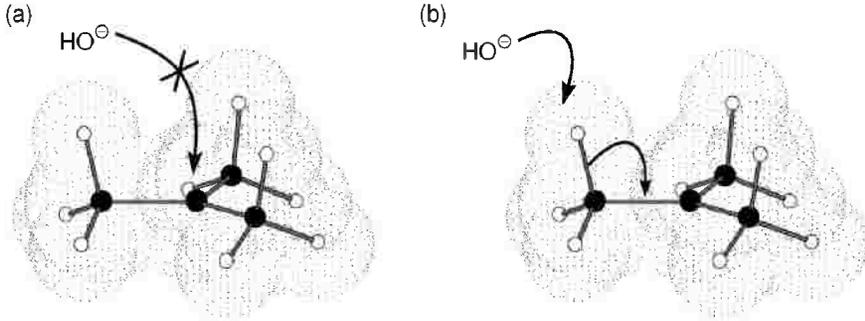


الشكل رقم (١١، ٢٣). توضح الحالة (a) التداخل بين المدار الجزيئي σ C-H والمدار الفارغ p . إذا وصل التداخل إلى أقصى مدى، فسيؤدي إلى تكوين الرابطة C-C π وبروتون حر، كما في الحالة (b). وفي الجزء السفلي من المخطط توضيح لميكانيكية السهم المتلوي curly arrow mechanism لنفس العملية.

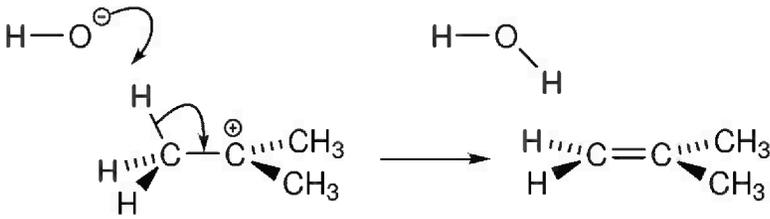
ميكانيكية تكوين الألكين في (الشكل رقم ١١، ٢٣) ليست واقعية - لا يعطي أيون الكربينوم الألكين والبروتون في المحلول مباشرة في الواقع، كما سنرى لاحقاً، العكس هو الصحيح. سيهاجم البروتون الألكين لتكوين الكاتيون. مع ذلك، يعمل تعاقب سيجمما على إضعاف رابطة C-H، وهذا يعني أن الهيدروجين أصبح أكثر حمضية. وهذا يعطينا فكرة عما يحدث عند إضافة قاعدة (مثل الهيدروكسيد).

من أجل الوصول إلى ناتج الاستبدال، فإن على الهيدروكسيد أن يصل إلى ذرة الكربون المركزية. مع إمكانية حدوث ذلك، فإن التزاحم الناتج عن ذرات الهيدروجين يعيق ذلك - انظروا (الشكل رقم ١١، ٢٤ (a)) - في الحقيقة، يفضل الهيدروكسيد التفاعل مع ذرات الهيدروجين هذه. تذكر أن هذه الذرات، بسبب تعاقب سيجمما، حمضية بعض الشيء؛ لذلك تجذب مجموعة الهيدروكسيل واحدة

من هذه الذرات لتكوين الماء والألكين، كما هو واضح في (الشكل ١١،٢٤ (b)).
يوضح (الشكل رقم ١١،٢٥) ميكانيكية السهم المتلوي المقابلة لهذا التفاعل.



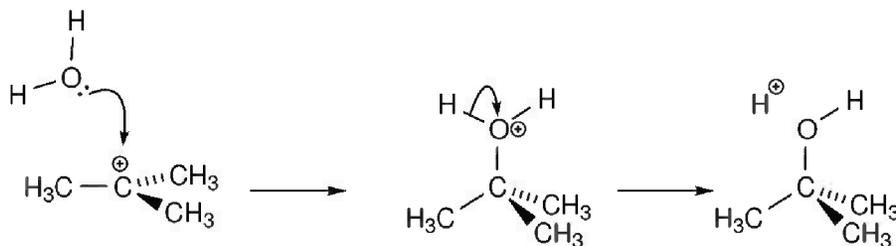
الشكل رقم (١١،٢٤). بدلاً من، فإن الهيدروكسيد يساعد فقط في أخذ ذرة هيدروجين حمضية، كما في الحالة (b).



الشكل رقم (١١،٢٥). التفاعل بين أيون ثلاثي مثيل الكربينيوم والهيدروكسيد (قاعدة قوية) لتكوين ناتج الانتزاع (٢-مethyl بروين).

رأينا أنه بدلاً من تكوين ثالثي بيوتيل كحول، فإن الهيدروكسيد يتفاعل مع ثالثي بيوتيل البرومييد لتكوين ٢-مethyl البروين. من الممكن تكوين ثالثي بيوتيل الكحول من ثالثي بيوتيل البرومييد، ولكننا لا نستطيع استخدام الهيدروكسيد لأنه قاعدة قوية جداً. استخدام الماء بدلاً من الهيدروكسيد سيعطي ناتج الاستبدال المطلوب أكثر، على الرغم أن بعض الألكين سيتكون أيضاً. الماء أقل قاعدية من الهيدروكسيد؛

لذلك فهو ليس مناسباً لإزالة الهيدروجين الحمضي من الكاتيون. ومع ذلك، فإنه لا يزال قادراً تماماً على التفاعل مع ثلاثي مثيل أيون الكربينيوم. يوضح (شكل رقم ١١،٢٦) ميكانيكية السهم المتنوي لتفاعل ثلاثي مثيل أيون الكربينيوم مع الماء.



الشكل رقم (١١،٢٦). التفاعل بين أيون ثلاثي مثيل الكربينيوم والماء كقاعدة ضعيفة، لتكوين ناتج الاستبدال، لتكوين كحول ثالثي بيوتيل.

القواعد والنيوكليوفيلات Bases and nucleophiles

كما رأينا في تفاعلات الهيدروكسيد مع هاليدات الألكيل، فإن الهيدروكسيد يستطيع أن يتفاعل تفاعل استبدال ويحل محل الهالوجين أو يعمل كقاعدة ويزيل أيون الهيدروجين. من سوء الحظ أن هناك تفسيرين لهذا التصرف، حيث يدفعنا هذا إلى الاعتقاد أن هناك فرقاً جوهرياً لتفاعل الهيدروكسيد؛ ولكن ليس هذا صحيحاً. عندما يعمل الهيدروكسيد (أو أي قاعدة أخرى) كقاعدة، فإن ذلك يتضمن هجوم نيوكليوفيلي، ولكن تحديداً، على الرابطة H-X بدلاً من C-X. وكل ما تحتاجه القاعدة/ النيوكليوفيل هو امتلاك زوج إلكتروني عالي الطاقة، عادة ما يكون زوج حر. يمكن للقاعدة/ النيوكليوفيل أن يكون مشحوناً، مثل OH⁻، NH₂⁻ أو متعادلاً، مثل NH₃.

يُعرف كون القاعدة هي التي تستقبل أيون الهيدروجين والحمض هو المانح لأيون الهيدروجين، بأنها نظرية برونستيد- لوري Bronsted - Lowry theory، نسبة إلى جوهانس برونستيد و توماس لوري، اللذين اقترحا هذه الافكار، بشكل مستقل، في العشرينات من القرن العشرين. اقترح جلبرت لويس Gilbert Lewis تعريفاً أكثر دقة للحمض والقاعدة، فقال: قاعدة لويس هي جسيم مانح جيد للإلكترونات، بينما حمض لويس هو الذي يعمل على استقبال الإلكترون. أزال تعريف لويس للقاعدة أي فرق بين جسيم يعمل كقاعدة أو كنيوكليوفيل.

القول بأن بعض المواد تُفضل أن تأخذ أيون الهيدروجين على أن تهاجم مراكز أخرى، قول صحيح. مثل بعض الأميدات غير العضوية، كأמיד الصورديوم $\text{Na}^+ \text{NH}^-$ أو ثنائي إيزوبروبيل أميد الليثيوم $\text{Li}^+ \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2^-$ ، وبعض المواد، مثل اليوديد I^- ، يعتبر نيوكليوفيل جيد وقاعدة ضعيفة.

السؤال بالضبط هو: لماذا تفضل بعض المواد مهاجمة الرابطة C-X وإزالة أيون الهيدروجين بدلاً من مهاجمة أي مركز آخر في الجزيء؟ الإجابة: أن هذا يعتمد على عدد من العوامل، منها، طاقة الزوج الإلكتروني الحر لها، ما هي المجموعات أو مضادات الأيون الموجودة؟، ماهو المذيب المستخدم؟ وأيضاً، بالطبع، ما هي طبيعة المادة المتفاعلة معها؟. سنكشف عن هذه الأفكار في الفصول القادمة؟

(١١، ٤) تفاعلات الإضافة - عكس الانتزاع

Addition Reactions - Elimination in Reverse

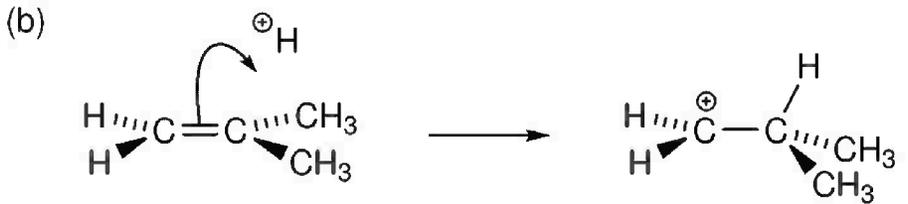
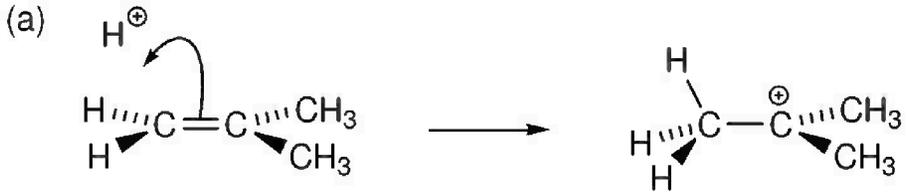
ذكرنا أعلاه، أنه بينما من السهل على الهيدروكسيد أن يزيل الهيدروجين من أيون ثنائي مثيل الكربينوم، فإن البروتون H^+ لن يُنتزع تلقائياً لتكوين الألكين. سننظر الآن إلى التفاعل العكسي *reverse reaction*، إضافة بروتون للألكين لتكوين أيون

الكربينيوم، بالأخص سننظر إلى إضافة بروتون لـ ٢-مثيل بروبين لتكوين أيون ثلاثي مثيل الكربينيوم.

رأينا في صفحة ٢٠٨، أنه عند محاولة فهم كيفية تفاعل مادتين، فإنه يجب أولاً معرفة المدار الجزيئي المشغول الأعلى في الطاقة، والمدار الجزيئي الفارغ الأدنى في الطاقة. معاملة الحمض كمصدر للبروتونات، يعني أن المدار الجزيئي الفارغ الأدنى في الطاقة هو لهذا الحمض؛ لأنه لا يحتوي على إلكترونات؛ سوف نفترض أن هذا المدار هو المدار الذري $1s$. لذا؛ فإن الإلكترونات ذات الطاقة الأعلى يجب أن تأتي من الألكين. ليس هناك زوج حر على الألكين - المدار الجزيئي المشغول الأعلى هو المدار الجزيئي الرابط π C-C.

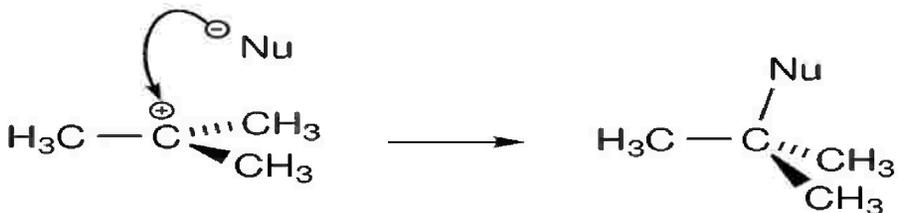
المشكلة في الألكينات غير المتماثلة، مثل ٢-مثيل بروبين، أن هناك موقعين يمكن للبروتون أن يتصل بهما، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١.٢٧).

في المسار (a)، ينضم البروتون لذرة الكربون الأقل تفرعاً (ذات البديل الأقل)، مما يعني تكوّن الشحنة الموجبة على ذرة الكربون الأكثر تفرعاً (ذات البديل الأكثر). في المسار (b)، يتضح أن الشحنة الموجبة تتكون على ذرة الكربون الأقل تفرعاً. رأينا في صفحة - ، أن الكاتيون الأكثر استقراراً هو الذي يمكن أن يوجد فيه تعاقب سيجما. بما أن ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الموجبة لا تستطيع العمل على تثبيت الكاتيون، ولكن روابط C-H أو σ C-C المجاورة تستطيع، فإن الكاتيون الأكثر استقراراً هو الذي تحمل فيه ذرة الكربون الموجبة العدد الأقل من الهيدروجينات. بالنظر لذلك من زاوية أخرى، فإن أيون الكربينيوم الأكثر استقراراً هو الذي تحمل فيه ذرة الكربون الموجبة العدد الأكبر من مجموعات الألكيل المسببة لثباته.



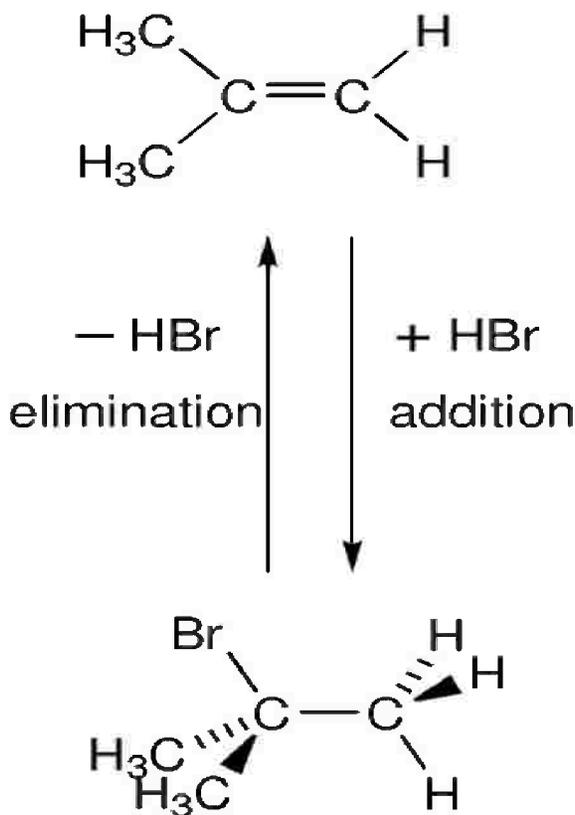
الشكل رقم (٢٧، ١١). في الألكينات غير المتماثلة، مثل ٢-مethyl بروبين (إيزوبروبين)، يمكن للبروتون أن يتصل بها من موقعين. في الحالة (a)، ينضم البروتون لذرة الكربون التي عليها عدد أكبر من الهيدروجينات، وينتج عن ذلك تكون شحنة موجبة على ذرة الكربون التي تحمل ثلاث مجموعات ميثيل. في الحالة (b)، ينضم البروتون لذرة الكربون التي عليها مجموعتا ميثيل، وينتج عن ذلك تكون شحنة موجبة على ذرة الكربون التي تحمل مجموعة ميثيل واحدة فقط. المسار (a) هو المسار المفضل؛ لأنه الذي يعطي أيون الكربينوم الأكثر استقراراً.

بمجرد تكوّن أيون الكربينوم، سيتفاعل مع أي نيوكليوفيل موجود، كما هو موضح في (الشكل رقم ٢٨، ١١). هذه بالضبط نفس الميكانيكية التي رأيناها عند مناقشة ميكانيكية S_N^1 .



الشكل رقم (٢٨، ١١). سيتفاعل أيون ثالثي ميثيل الكربينوم مباشرة مع أي نيوكليوفيل موجود.

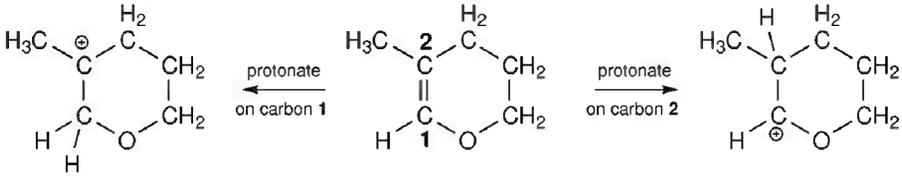
خلاصة هذا التفاعل، أن البروتون H^+ سيضاف أولاً إلى الألكين، ثم يعقبه هجوم النيوكليوفيل. على سبيل المثال، عند مزج ٢-مethyl بيوتين مع حمض بروميد الهيدروجين، HBr ، فإن الخطوة الأولى هي إضافة البروتون لتكوين أيون ثلاثي ميثيل الكينيوم، ثم يتبع ذلك هجوم أيون البروميد لتكوين ثنائي بيوتيل البروميد. مثل هذه التفاعلات تعتبر أمثلة على تفاعلات الإضافة *addition reactions*. كما هو واضح من (الشكل رقم ١١،٢٩)، فإن تفاعلات الإضافة هي عكس تفاعلات الانتزاع.



الشكل رقم (١١،٢٩). إضافة بروميد الهيدروجين إلى ٢-مethyl بيوتين هي عكس انتزاع بروميد الهيدروجين من ثنائي بيوتيل البروميد.

قاعدة ماركوف نيكوف *Marcovnicov's rule*

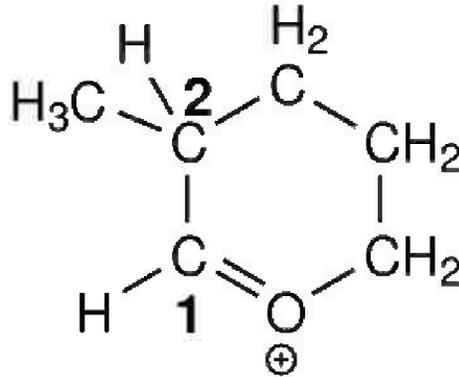
ملاحظة أن البروتون يضاف إلى ذرة الكربون التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين تسمى أحياناً قاعدة ماركوف نيكوف *Marcovnicov's rule*، نسبة إلى العالم الروسي فلاديمير ماركوف نيكوف، الذي أول من صاغ هذه القاعدة. ولكن هذه القاعدة لا تنطبق أحياناً. والتعديل الأفضل للقاعدة أن نقول: يضاف البروتون إلى ذرة الكربون في الألكين التي تجعل الكاتيون أكثر استقراراً. وسبب هذا التعديل البسيط، هو كما رأينا أعلاه، أن هناك مجموعات أخرى تعطي ثباتاً أفضل للشحنة الموجبة على ذرة الكربون من مجموعات الألكيل البسيطة. يوضح (الشكل رقم ١١,٣٠) مثال تطبيقي على القاعدة المعدلة.



الشكل رقم (١١,٣٠). يمكن أن يضاف البروتون إلى التركيب الذي في الوسط، إما على ذرة الكربون ١ وإما ٢. تعطي الإضافة على ذرة الكربون ١ أيون كربينيوم ثابت بسبب تعاقب سيجمما فقط؛ وتعطي الإضافة على ذرة الكربون ٢ أيون كربينيوم ثابت بسبب ذرة أكسجين مجاورة. يعطي الأكسجين استقراراً أفضل بكثير للشحنة الموجبة؛ لذا فإن البروتون يفضل أن يضاف للذرة ٢.

يمكن للبروتون أن يضاف إلى ذرة الكربون ١ أو ٢ في التركيب الذي في الوسط. يتصل بالذرة ١ هيدروجينات أكثر من الذرة ٢، التي لا يتصل بها هيدروجين؛ لذا، وحسب ما تقترحه قاعدة ماركوف نيكوف، فإن البروتون سيضاف إلى الذرة ١، وهذا يؤدي إلى ثبات لأيون الكربينيوم ناتج عن تعاقب سيجمما. ولكن إضافة البروتون إلى

الذرة ٢ سيعطي أيون كربينيوم مجاوراً لذرة أكسجين. وتذكر (صفحة ٣٦٣) أن وجود ذرة أكسجين مجاورة للشحنة الموجبة يؤدي الثبات أكبر بكثير من وجود تعاقب سيجما فقط ، فإن البروتون يفضل أن يتصل بالذرة ٢. يبين (الشكل رقم ١١,٣١) طريقة أفضل لتمثيل الناتج بعد إضافة البروتون ، حيث يمنح الأكسجين أحد الزوجين الحرين وتتكون رابطة π بين الكربون والأكسجين. وبذلك لم يضاف البروتون ، في هذا المثال ، إلى ذرة الكربون التي تحمل هيدروجينات أكثر ، ولكن إلى الذرة التي تؤدي إلى ثبات أكبر للكاتيون. فهم القاعدة دائماً أفضل من تطبيقها على نحو أعمى !



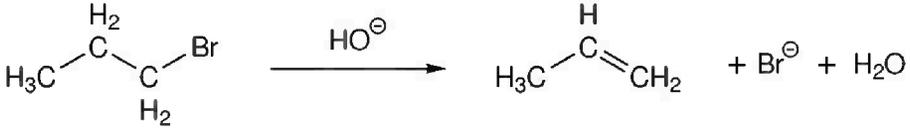
الشكل رقم (١١,٣١). بعد إضافة البروتون على ذرة الكربون ٢ ، فإن أيون الكربينيوم يكتسب ثباتاً بسبب الأكسجين ، كما هو واضح من التركيب البنائي.

(١١,٥) الانتزاع من الرتبة الثانية

E2 Elimination

رأينا كيف أن ثالثي بيوتيل البروميدي فقد بروميد هيدروجين بفقد أيون البروميدي أولاً لتكوين أيون الكربينيوم المستقر ، ثم فقد برتوتون لتكوين الألكين. يمكن أن يُنتزع بروميد الهيدروجين من بروميدات ألكيل أخرى. مثلاً ، يتكون البروين من معاملة

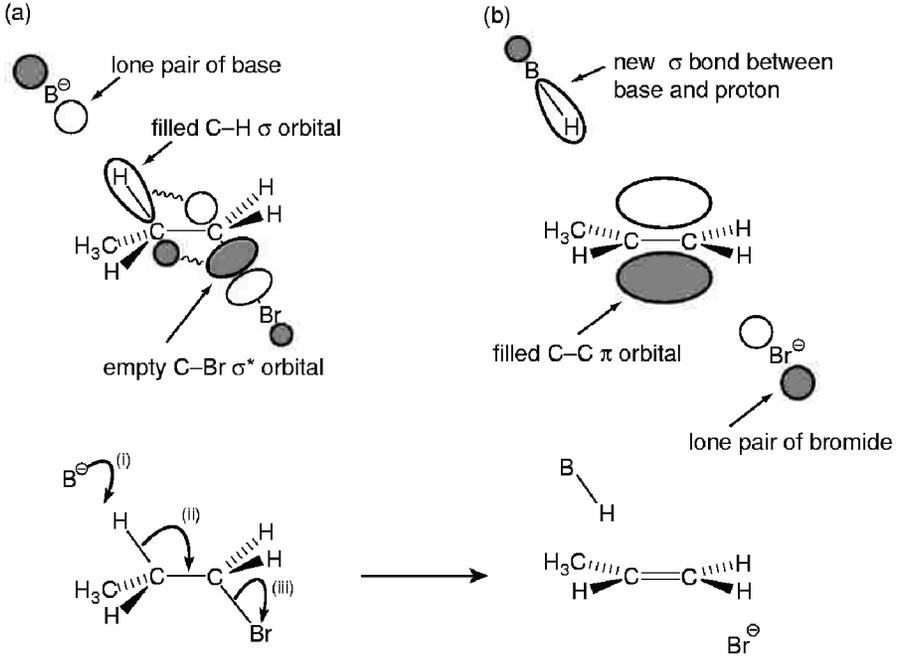
١- برومو بروبان مع الهيدروكسيد، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١,٣٢).



الشكل رقم (١١,٣٢) يتفاعل الهيدروكسيد مع ١- برومو بروبان لتكوين بروبين.

ولكن، لا يمكن أن يتكون أيون كربينيوم من ١- برومو بروبان، بسبب عدم وجود تعاقب سيكما كافٍ في الأيون $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ ليكون ثابتاً (انظروا الشكل رقم ١١,٢٠). لذا؛ نحتاج للبحث عن ميكانيكية انتزاع بديلة لا تتضمن تكوين هذا الأيون. رأينا في صفحة ٣٧٦، أن سبب استطاعة القاعدة انتزاع واحد من البروتونات من أيون ثلاثي مثيل الكربينيوم هو أن التداخل بين المدارات الجزيئية σ C-H والمدار الفارغ p يُضعف روابط C-H؛ مما يجعل ذرات الهيدروجين أكثر حمضية. لا يوجد في ١- برومو بروبان مدار p فارغ لتداخل معه المدارات الجزيئية σ C-H. ولكن يستطيع المدار الجزيئي الفارغ σ^* C-Br أن يتداخل إلى حد ما مع المدارات الجزيئية σ C-H. طاقة المدار الجزيئي σ^* C-Br ليست منخفضة بنفس درجة المدار الفارغ p ؛ لذلك فإن تطابق الطاقة بين هذا المدار والمدار الجزيئي المشغول σ C-H ليس جيداً. مع ذلك، إذا كان من الممكن وضع المدار الجزيئي المشغول σ C-H مع المدار الجزيئي الفارغ σ^* C-Br في نفس المستوى، فسيكون هناك تداخل يشبه الذي بين المدار الجزيئي σ C-H والمدار p الفارغ (انظروا الشكل رقم ١١,٢٣).

التداخل بين المدار الجزيئي المشغول σ C-H والمدار الجزيئي الفارغ σ^* C-Br في ١- برومو بروبان عند اقتراب القاعدة موضح في (الشكل رقم ١١,٣٣)؛ تتضح أيضاً ميكانيكية السهم المتلوي للتفاعل في الجزء السفلي من (الشكل رقم ١١,٣٣).



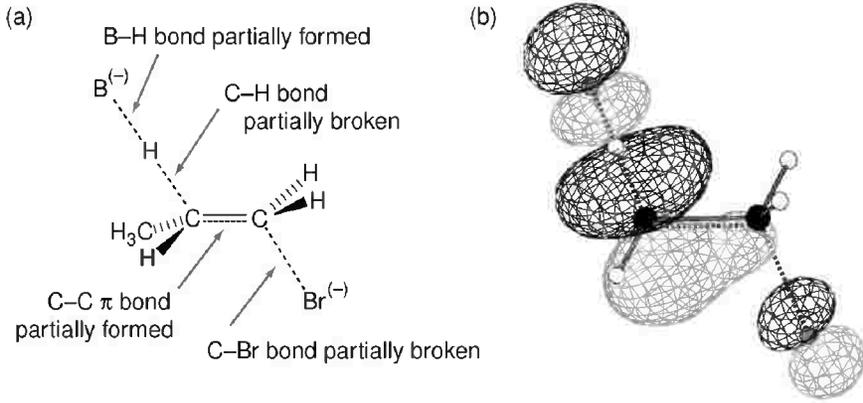
الشكل رقم (١١،٣٣). يبين المخطط (a) التداخل بين المدار الجزيئي المشغول σ C-H والمدار الجزيئي الفارغ σ^* C-Br في ١- برومو بروبان عند اقتراب القاعدة. ويبين المخطط (b) النواتج؛ تكونت رابطة بين القاعدة والبروتون، وتكونت رابطة π C-C جديدة وفقد الناتج أيون البروميدي. توضح التراكم السفلي في المخطط ميكانيكية السهم المتلوي المقابلة للعملية.

هناك ثلاث ملاحظات على هذا التفاعل. الأولى: تكون رابطة جديدة بين القاعدة والبروتون. كما رأينا من قبل، فإن البروتون لا يمكن أن يُنزع من تلقاء نفسه كبروتون معزول؛ لا بد من وجود قاعدة لنزعه. نرى في (الشكل رقم ١١،٣٣ (b)) رابطة سيجما جديدة بين القاعدة والبروتون. تكوين هذه الرابطة مُبين في ميكانيكية السهم المتلوي بواسطة السهم (i). يجربنا هذا السهم أن زوجاً من الإلكترونات من القاعدة يذهب في نهاية المطاف ليربط القاعدة بالهيدروجين.

الثانية: تكون رابطة π جديدة بين ذرتي الكربون المركزيتين. نستطيع فهم هذا بأنه نتيجة للتراكب التدريجي للمدار الجزيئي المشغول σ C-H مع المدار الجزيئي الفارغ C-Br σ^* في المواد المتفاعلة. تداخل الربط بين هذين المدارين موضح بالخطوط المتموجة في (الشكل ١١.٣٣ (a)). رابطة π الجديدة التي تكونت من هذا التداخل موضحة بالحالة (b). نجبرنا السهم الملتوي (ii) بشيئين: انتقال الكثافة الإلكترونية من الرابطة C-H عند كسرها، وتكون رابطة π جديدة بين ذرتي الكربون بدلاً منها.

الملاحظة الثالثة والأخيرة: هي كسر الرابطة C-Br. يمكننا القول إن ذلك بسبب انتقال الإلكترونات من الرابطة σ C-H إلى المدار σ^* C-Br. كما رأينا في الفصل الخامس، فإن تعبئة مدار جزيئي غير رابط يلغي تأثير مدار جزيئي رابط مشغول. لذا؛ فإن التداخل بين المدار الرابط σ C-H مع المدار غير الرابط σ^* C-Br سيؤدي إلى تكوين رابطة π C-C جديدة وكسر رابطة C-Br في نفس الوقت. يمثل السهم الملتوي (iii) كسر الرابطة C-Br، حيث نجبرنا بأن إلكترون الرابطة ينتهي بهما المطاف إلى أيون البروميديد كزوج حر، كما هو موضح في الحالة (b).

الملاحظة المهمة، أن هذه الخطوات الثلاث تتم كلها في نفس الوقت. ويقال لهذه الميكانيكية إنها متظافرة (متناغمة) *concerted*. يبين (الشكل ١١.٣٤ (a)) الحالة الانتقالية لهذه العملية. يبين تكوين رابطة جديدة بين القاعدة والبروتون، بداية كسر الرابطة C-H، تكون رابطة π C-C وبداية كسر الرابطة C-Br. وكذلك بداية انتشار الشحنة السالبة، التي كانت أساساً على القاعدة، على جميع الجزيء - لا تزال مجودة جزئياً على القاعدة، لكنها تبدأ بالتكوّن على البروميديد.



الشكل رقم (١١,٣٤). يوضح المخطط (a) الحالة الانتقالية للتفاعل بين ١-بروموبروبان والقاعدة. تتكون الرابطان B-H و C-C π جزئياً، وتنكسر الرابطان القديمتان C-H و C-Br جزئياً. تبدأ الشحنة بالتكون على ذرة البروم ثم تنفصل عن القاعدة. يوضح المخطط (b) المدار الجزيئي غير المتمركز للحالة الانتقالية المقابلة للمخطط (a). وهو يبين انتشار الكثافة الإلكترونية على جميع الجزيء. يمكن فهم شكله بالمقارنة مع المدارات في (الشكل رقم ١١,٣٣).

صورة المدار الجزيئي الكلية لهذا التفاعل متضمنة إلى حد ما، ولكن المدار الجزيئي المشغول الأعلى للحالة الانتقالية ظاهر نوعاً ما، وموضح في (الشكل رقم ١١,٣٤ (b)). وهو مدار جزيئي غير متمركز ويستطيع حمل إلكترونين فقط. يبين الشكل بوضوح أن الإلكترونات تنتقل من القاعدة إلى البروميدي (المجموعة المغادرة)، ويشبه شكل المدار التداخل الموضح في (الشكل رقم ٣٣,١١).

حركية تفاعلات الانتزاع Elimination kinetics

بما أن ميكانيكية الانتزاع هذه تتضمن لقاء القاعدة وهاليد الألكيل بشكل منفرد، فلا يجب أن تكون مفاجأة لنا أن رتبة التفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة لكل

من القاعدة وهاليد الألكيل على حدة ، بمعنى : من الدرجة الثانية الكلية :

$$\text{معدل تفاعل الانتزاع} = k [1\text{-bromopropane}] [\text{base}]$$

تُعرف هذه الميكانيكية بميكانيكية الانتزاع من الدرجة الثانية E2 ، أي : تفاعل انتزاع يشترك في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل له جسيمان ، بمعنى ، ثنائي الجزيء bimolecular .

رأينا أول تفاعل انتزاع في القسم رقم (١١.٣) ، حيث يغادر أولاً أيون البروم خلفاً وراءه أيون ثلاثي مثيل الكربينيوم (المستقر نسبياً) ، والذي بدوره يتفاعل بسرعة مع القاعدة . يعتبر هذا التفاعل "انتزاع من الرتبة الأولى" "E1 mechanism" . كما في حالة ميكانيكية S_N¹ ، فإن هذا التفاعل من الرتبة الأولى ؛ لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل فيه تتضمن (تشارك فيها) فقط ثاني بيوتيل البروميد فقط .

ميكانيكيتا E1 و E2 لهما فعلاً الكثير من الاحتمالات . في ميكانيكية E1 ، يغادر الهاليد/ولاً (أو أي مجموعة مغادرة أخرى) قبل نزع البروتون . في ميكانيكية E2 ، تحدث الخطوتان معاً ؛ لذا ، في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ، يكون الهاليد قد غادر جزئياً ، ويكون البروتون قد نُزع جزئياً أيضاً . إذا كان الهاليد أقرب إلى المغادرة من البروتون ، فإن التفاعل يبدأ الاقتراب من ميكانيكية E1 أكثر .

ميكانيكية E1 الخالصة أقل شيوعاً من ميكانيكية E2 نوعاً ما . ستحدث ميكانيكية E1 فقط إذا أمكن تكوين كاتيون مستقر نسبياً ، متبوعاً بفقد المجموعة المغادرة ، وإذا كانت القاعدة ليست قوية جداً . إذا كانت القاعدة قوية جداً فإنها ستشارك في التفاعل وتساعد على نزع الهيدروجين قبل أن تجد المجموعة المغادرة فرصة للانفصال .