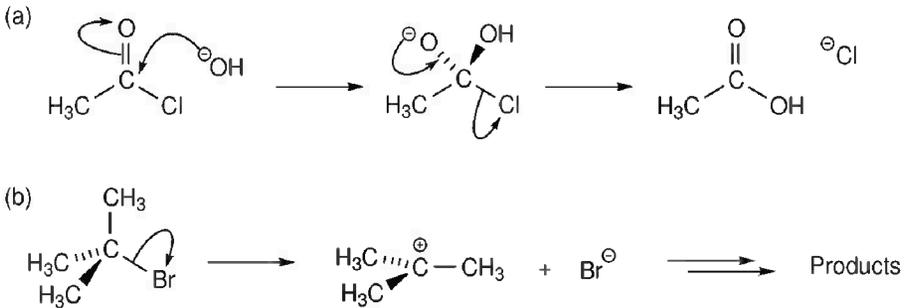


المجموعات المغادرة Leaving Groups

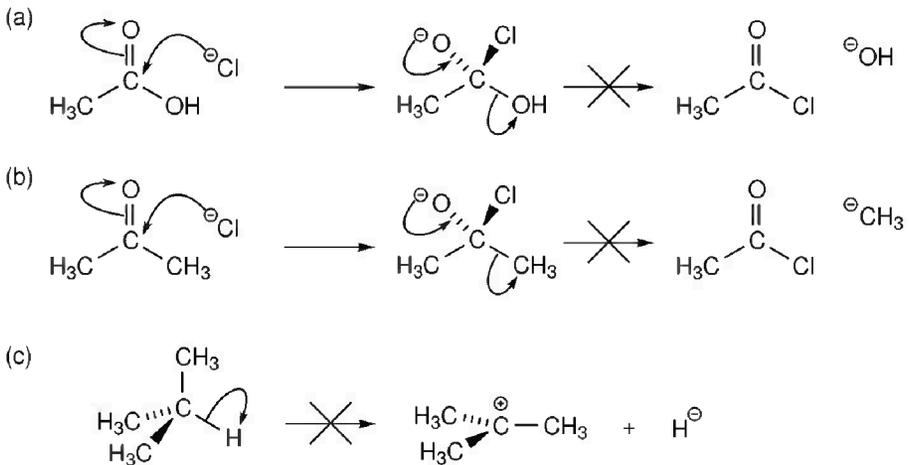
استعرضنا في الفصول الأولى من هذا الكتاب عدداً من التفاعلات البسيطة، مثل التفاعل بين كلوريد الإيثانويل ethanoyl chloride والهيدروكسيد والموضح (بالشكل رقم (a)، 13،1)، وكذلك تكوين أيون الكربينيوم من ثلاثي بيوتيل البروميد، (الشكل رقم (b)، 13،1).



الشكل رقم (13،1). تفاعلان يحدثان بسرعة: (a) تفاعل إضافة-انتزاع بين كلوريد الإيثانويل والهيدروكسيد، (b): تكون أيون ثلاثي مثيل الكربونيوم، وهي الخطوة الأولى في الميكانيكيات S_N1 و $E1$.

نود أن نعرف الآن لماذا لا تحدث بعض التفاعلات مع أن لها ميكانيكيات ممكنة. على سبيل المثال، لماذا لا يهاجم Cl^- حمض الإيثانويك ليكون كلوريد الإيثانويل، كما يوضح (الشكل رقم (a) ١٣,٢) ؟

هذا التفاعل هو عكس ما حصل في الرقم (a) (١٣,١)، ومع ذلك فإن هذا التفاعل لا يحدث. وعلى نفس النمط، هجوم Cl^- على الكيتون ليعطي كلوريد الأسيل، كما هو موضح (بالشكل رقم (b) ١٣,٢)، وهو التفاعل الذي لم يحدث، كذلك تكون أيون الكربينوم بفقد H^+ وهو التفاعل الذي لم يحدث أيضاً، الموضح في الحالة رقم (c) (١٣,٢). نحن نعلم أن نفس أيون الكربينوم سبق وتكون بفقد Br^- من ثلاثي بيوتيل البروميدي، إذن ما السبب وراء عدم 00 تكون هذا الأيون عن طريق فقدان H^+ من هذا الهيدروكربون.



الشكل رقم (١٣,٢). ثلاث تفاعلات لم تحدث: (a) تكون كلوريد الإيثانويل من حمض الإيثانويك وأيون الكلور. (b) تكون كلوريد الإيثانويل من البروبانون Propanone وأيون الكلور. (c) تكون أيون ثلاثي ميثيل كربينوم من ٢-ميثيل بروبان.

سنرى أنه يمكننا وببساطة أن نجيب عن هذه الأسئلة عن طريق النظر إلى الطاقات النسبية لمكونات هذه التفاعلات. وهذا يقودنا إلى أن صياغة عامة لمجموعة من الأفكار للتنبؤ أي من هذه التفاعلات سيحدث وأيها لن يحدث.

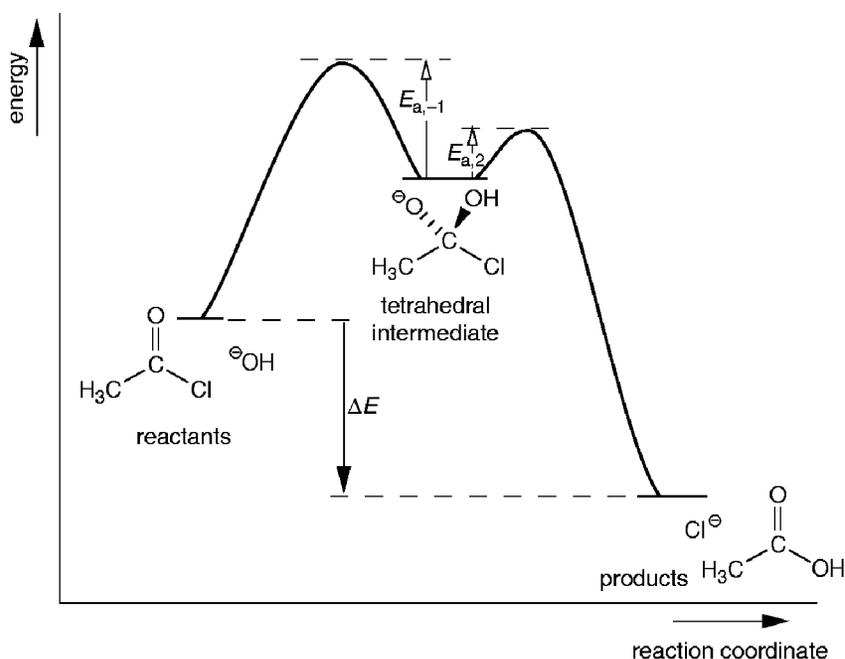
(١٣, ١) مخططات الطاقة و المجموعات المغادرة

Energy Profiles and Leaving Groups

يوضح (الشكل رقم ١٣.٣)، مخطط الطاقة للتفاعل بين كلوريد الإيثانويل والهيدروكسيد. وبما أننا نعلم أنه عند الاتزان فإن التفاعل سيميل إلى صالح النواتج ، لذلك رسمنا النواتج (أيون الكلوريد وحمض الإيثانويك) على أنها الأقل في الطاقة مقارنة بالمتفاعلات (كلوريد الإيثانويل و أيون الهيدروكسيد) وسنرمز للفارق بـ ΔE . وبمقارنة دقيقة ، سنجد أن الفارق الوحيد بين كلوريد الإيثانويل وحمض الإيثانويك هو في إبدال الرابطة C-Cl بالرابطة C-OH . ستكون الرابطة (C-OH) في حمض الكربوكسيل (عند ٤٥٠ كيلو جول /مول) أقوى من الرابطة (C-Cl) في كلورد الأسيل (عند ٣٥٠ كيلو جول /مول)، وهو ما سيؤثر على قيمة ΔE ، أي انخفاض مستمر في الطاقة باتجاه التفاعل نحو النواتج. ومع ذلك ستساهم الطاقات النسبية لكل من أيونات OH^- و Cl^- في قيمة ΔE حيث إنها تكون أيضا في المتفاعلات والنواتج.

المركبات الوسيطة رباعية الأوجه هي المكون الرئيسي لمخطط الطاقة. وليس من الغريب أن تكون هي الأعلى في الطاقة من المتفاعلات والنواتج ، حيث يحيط بهذا المركب الوسيط أربع مجموعات متزاحمة حول ذرة الكربون ، بينما يحيط بكل من المتفاعلات والنواتج ثلاث مجموعات فقط. وعند تكونها ، سيفقد المركب الوسيط Cl^- ليكون النواتج أو سيفقد OH^- ليرجع إلى إعادة تكوين المتفاعلات من جديد. وبما أن الرابطة (C-O) أصعب في الكسر من الرابطة (C-Cl) ، فإنه سيكون من الأسهل

للمركب الوسيط أن يفقد Cl^- ليكون النواتج. يتبع ذلك أننا أظهرنا طاقة التنشيط اللازمة للمركب الوسيط رباعي الأوجه لتكون النواتج ($E_{a,2}$ في الشكل رقم ١٣,٣) على أنها الأقل في قيمتها من طاقة التنشيط اللازمة للمركب الوسيط رباعي الأوجه للعودة إلى المتفاعلات من جديد ($E_{a,-1}$).



شكل ١٣,٣: مخطط الطاقة للتفاعل بين كلوريد الإيثانويل والهيدروكسيد. تكون النواتج أقل في الطاقة من المتفاعلات وهو ما نرسم له بالقيمة ΔE .

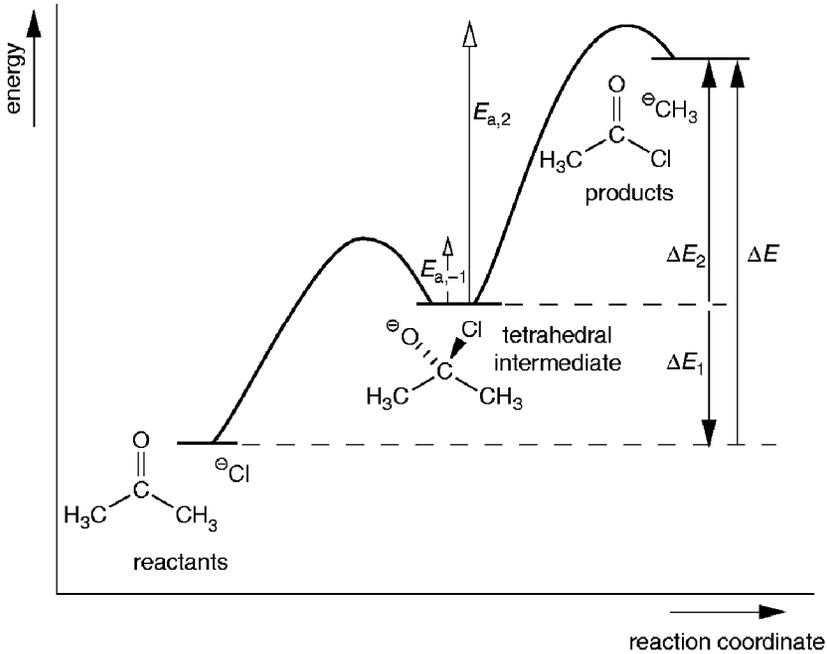
سنسمي Cl^- و OH^- ، في التفاعلين الممكن حدوثهما للمركب الوسيط رباعي الأوجه ، بالمجموعات المغادرة leaving groups. تقودنا الحقيقة القائلة بأن فقد Cl^- يحدث أكثر من فقد OH^- ، إلى وصف Cl^- بأنها أفضل كمجموعة مغادرة من OH^- .

يمكننا الآن الإجابة عن السؤال، لماذا لا يهجم Cl^- على حمض الإيثانويك ليكون كلوريد الإيثانويل. إذا هجم Cl^- كما في الشكل (a) (١٣،٢) سيتكون نفس المركب الوسيط رباعي الأوجه في (الشكل رقم ١٣،٣)، كما سبق ولاحظنا، فإن مغادرة Cl^- لهذا المركب الوسيط أكثر احتمالاً من مغادرة OH^- ، وسيترتب على فقد Cl^- تشييد لحمض الإيثانويك من جديد. لن ينتج كلوريد الإيثانويل كنتاج للفاعل، حيث يفضل المركب الوسيط أن يتراجع إلى المواد الأولية للفاعل.

ويمكن أن نستخدم هذا النوع من المحاجة لشرح سبب امتناع Cl^- من التفاعل مع البروبانول ليكون كلوريد الإيثانويل و CH_3^- ، كما يوضح (الشكل رقم (b) ١٣،٢). ستكون النواتج من هذا التفاعل الافتراضي ذات طاقة أعلى بكثير من المتفاعلات، كما يوضح مخطط الطاقة في (الشكل رقم ١٣،٤). وقد أظهرنا أن النواتج ستكون أعلى في الطاقة حتى من المركب الوسيط رباعي الأوجه.

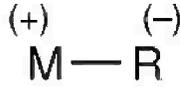
يمكن أن يعزى السبب الرئيسي في كون النواتج الأعلى في الطاقة إلى تكوّن أيون CH_3^- ، حيث إن كسر الرابطة C-C وتحرير CH_3^- أصعب بكثير من كسر الرابطة C-Cl لتكوين Cl^- . نصف Cl^- على أنه الأيون الأكثر استقراراً (أي أقل في الطاقة) من أيون CH_3^- . وهو ما نرجعه إلى ما تواجهه الإلكترونات في Cl^- من شحنة نووية فعالة مقارنة بالكربون، وهي السبب في الانخفاض في الطاقة (انظر القسم رقم (٤،٨) في الصفحة ١١٨).

وحتى لو هاجم أيون الكلور البروبانول مكوناً مركباً وسيطاً رباعي الأوجه (وهو ما يمكن أن يحدث)، فستعمل هذه المكونات على استبعاد Cl^- والعودة للفاعل إلى حالته الأولية، من حيث تفضيل انتزاع CH_3^- لتكوين كلوريد الإيثانول. نقول إن Cl^- هو أفضل كمجموعة مغادرة من CH_3^- .



الشكل رقم (٤، ١٣). مخطط الطاقة للتفاعل بين Cl^- والبروبانول لتكوين كلوريد الإيثانول و CH_3^- في التفاعل نفسه موضحة (بالشكل رقم (ب) ٢، ١٣).

وبما أن التفاعل الأمامي الموضح (بالشكل رقم ٤، ١٣) لا يمكن أن يحدث ، فإن التفاعل الخلفي (العكسي) يمكن أن يحدث. إذا كان بالإمكان أن تمنع تفاعلات أخرى من الحدوث ، فإنه يمكن تحضير الكيتونات من كلوريد الأسيل عن طريق مفاعلتها بمركبات عضو معدنية ، والتي ستكون مصدرا رئيسا للأيون الألكيلي alkyl anion انظر (الشكل رقم ٥، ١٣). حال بدء الأيون الألكيلي الهجوم على كلوريد الأسيل مكوناً مركباً وسيطاً رباعي الأوجه ، فسيتم فقد أيون الكلور حال إنتاج الكيتون . القوة الدافعة لهذا التفاعل هو المركب العضو معدني -المادة البادئة للتفاعل ، صاحب الطاقة العالية. حيث إن كل المتفاعلات والنواتج أقل في الطاقة من هذا المركب.



الشكل رقم (١٣,٥). تستقطب المركبات العضو معدنية بقوة بوجود المعدن الموجب مع مجموعة الألكيل (مثل مجموعة الميثيل) السالبة. تنصرف هذه المجموعة كمصدر أساسي للآنيون R^- . المركبات العضو معدنية مثل الكادميوم العضو معدني $(CH_3)_2Cd$ هي مثال مناسب لتكوين الكيتونات من كلوريد الأسيل.

أخيراً، يمكن لنا طرح السؤال لماذا يمكن لأيون ثلاثي - ميثيل الكربينيوم أن يكون ثلاثي - بيوتيل البروميدي، كما يوضح (الشكل رقم (b) ١٣,١)، لكن لا يمكن تكوينه من ٢ - ميثيل بروبان، الموضح (بالشكل رقم (c) ١٣,٢)؟
وحيث إن نفس أيون الكربينيوم هو الناتج في كل تفاعل، إذن لا بد أن يكون الاختلاف في الآنيون المتكون. لذلك يمكن القول إن أيون الهيدريد H^- ، يعتبر الأسوء كمجموعة مغادرة من Br^- . والأسباب تتوزع على شقين: الشق الأول، أن كسر الرابطة C-H أصعب منه في حالة C-Br، الشق الثاني، يعني ازدياد الشحنة الفعالة على البروم Br أن مدارات التكافؤ في البروم ستكون أقل في الطاقة عنها في حالة مدارات التكافؤ للهيدروجين. وهو ما يمكن أن نعبّر عنه بأن Br^- "أكثر استقراراً" من H^- ، لكن يجب أن نكون حذرين بما نقصده من المصطلح "أكثر استقراراً". كما شاهدنا في الفصل السابق، غالباً ما يتأثر استقرار الآنيون بتفاعله مع المذيب.

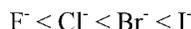
(١٣,٢) كفاءة المجموعة المغادرة

Leaving Group Ability

رأينا في الموضوع أن Cl^- أفضل كمجموعة مغادرة من OH^- و CH_3^- ، ويعتبر Br^- أفضل كمجموعة مغادرة من H^- . وبناء على دراسة العديد من التفاعلات، تم

تأسيس إطار عام لما يسمى بكفاءة المجموعة المغادرة leaving group ability، يدرج (الشكل رقم ١٣,٦) عدداً من المجموعات المغادرة الشائعة، مرتبة على مدى سهولة مغادرة هذه المجموعات للمركبات التي تحتويها.

يعتمد الحكم على أي من هذه المجموعات المغادرة جيد أم لا على شيئين اثنين: (أ) قوة الرابطة بين المجموعة المغادرة والذرة المرتبطة بها (قبل أن تنفصل عنها) — وهي غالباً ما تكون ذرة كربون— و (ب) "استقرار" المجموعة المغادرة حال تكونها. يعتبر النتروجين متعادل الشحنة، N_2 ، أفضل مجموعة مغادرة. هذا الجزيء هو غاية في الاستقرار، فحال مغادرته فإن هناك احتمالاً ضئيلاً على عودته مجدداً. بالإضافة إلى ذلك، ستحمل مجموعة N_2 شحنة موجبة عن طريق ارتباطها بالجزيء وبالتالي سحب الإلكترونات باتجاهه، مؤدياً إلى أن تصبح الرابطة C-N رابطة ضعيفة جداً من السهل كسرها. زيادة على قدرتها من الرفع من كفاءة المجموعة المغادرة. تظهر أيونات الهاليدات بالقائمة مرتبة على الشكل التالي:



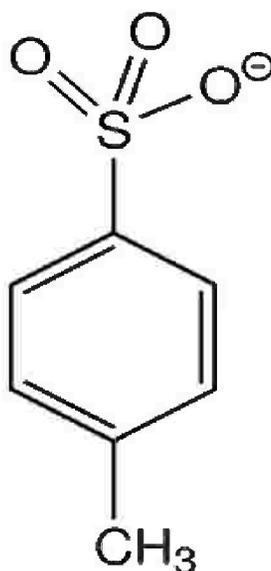
أي أن اليود هو أكفأ مجموعة مغادرة والفلور هو الأسوء كمجموعة مغادرة. يعكس هذا الترتيب قوى الرابطة بين الكربون - الهالوجين، ممثلة بالسلسلة CH_3I و CH_3Br و CH_3Cl و CH_3F حيث تكون قوى الربط ٢٣٧ و ٢٩٣ و ٣٥٢ و ٤٧٢ كيلوجول/مول على التوالي.

| | leaving group | compound | pK_a of conjugate acid (R = H) |
|--------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------------|
| | N_2 | $R-N_2^{\oplus}$ | |
| | TsO^{\ominus} | $R-OTs$ | -6.5 |
| | I^{\ominus} | $R-I$ | -10 |
| | Br^{\ominus} | $R-Br$ | -9 |
| | H_2O | $R-\overset{\oplus}{O}H_2$ | -1.7 |
| | Cl^{\ominus} | $R-Cl$ | -7 |
| | NR_3 | $R-\overset{\oplus}{N}R_3$ | 10 |
| | F^{\ominus} | $R-F$ | 3 |
| | $R'COO^{\ominus}$ | $R'COOR$ | 3-5 |
| | NH_3 | $R-\overset{\oplus}{N}H_3$ | 9 |
| | OH^{\ominus} | $R-OH$ | 15.7 |
| | $R'O^{\ominus}$ | $R-OR$ | 16-17 |
| very poor leaving groups | H^{\ominus} | $R-H$ | 35 |
| | NH_2^{\ominus} | $R-NH_2$ | 38 |
| | CH_3^{\ominus} | $R-CH_3$ | 48 |

الشكل رقم (١٣,٦). يدرج العمود على الجانب الأيسر مجموعة من الأيونات والجزئيات مرتبة على حسب كفاءتها كمجموعة مغادرة من كربون ألكيلي أو مجموعة كربونيل. يظهر العمود الأوسط شكل المجموعة المغادرة في المركب، حيث تمثل R أي مجموعة ألكيلية. TSO⁻ هي مجموعة التوسيلات tosylate، الموضحة (بالشكل رقم ١٣,٧). يعطي العمود على الجانب الأيمن قيمةً مقارنة لـ pK_a لأي حمض مرافق لمجموعة مغادرة، حيث يتكون من الحمض عند $R = H$.

يعكس الترتيب $CH_3^- < NH_2^- < OH^- < F^-$ استقرار الأيونات نفسها. تقع جميع الأيونات التي تحمل الشحنة السالبة على نفس الصف من الجدول الدوري مما يؤدي إلى ازدياد الشحنة النووية الفعالة الناتجة عن إلكترونات التكافؤ في هذه الذرات على الترتيب التالي $C < N < O < F$ ، يرافقها كون F^- تحوي على أدنى المدارات طاقة

وهي الأعلى في الطاقة في حالة CH_3^- ، والذي يعني أن F^- هو الأقل في الطاقة - (أي أكثر استقراراً) من O^- وهكذا دواليك.



الشكل رقم (١٣,٧). يوضح بنية مجموعة النوسيلات tosylate، والتي تختصر بـ TsO^- .

كما يعكس هذا الترتيب $\text{RO}^- < \text{RCOO}^- < \text{TsO}^-$ ، إن استقرار الأنيون والذي يرتبط بدرجة عدم التمركز delocalization المتاحة في هذا النوع من الأيونات (انظر الموضوع ١٠,٤ بداية من الصفحة ٣٤٩). من الممكن نشر الشحنة السالبة على ثلاث ذرات أكسجين في أيون التوسيلات وهو ما يوفر استقراراً أكبر بالمقارنة مع أيون الكربوكسييلات، والذي تنتشر فيه الشحنة على ذرتين أكسجين. كلا هذين الأيونين، أقل في الطاقة من الألكوكسيد، مثل RO^- (مثل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$)، حيث تظل الشحنة بشكل أساسي على ذرة الأكسجين الوحيدة.

نلاحظ من القائمة أنه من الصعوبة بمكان لآنيون أن يعمل كمجموعة مغادرة بشكل أفضل من نفس المجموعة بشكلها البروتوني (أي بإضافة البروتونات لها). على سبيل المثال، يعتبر OH⁻ أضعف بكثير كمجموعة مغادرة من الجزيء H₂O متعادل الشحنة، كما يعتبر NH₂⁻ أضعف بكثير كمجموعة مغادرة من الجزيء NH₃ متعادل الشحنة. لذلك؛ فإن أفضل الطرق لتحسين عمل OH⁻ كمجموعة مغادرة هو ضخها بالبروتونات لتحويلها إلى الصيغة -OH₂⁺. والآن، بدلاً من أن يغادر الآنيون OH⁻، فسرى أن المركب المتعادل الشحنة مثل H₂O هو الذي سيغادر.

(١٣، ٣) المجموعات المغادرة و pK_a

Leaving Groups and pK_a

يمكن أن نبرهن على كفاءة عمل أيون (X) أو جزيء (Y) كمجموعة مغادرة بحمضية الأيون HX أو الجزيء HY⁺. يسمى HX بالحمض المرافق conjugate acid للأيون (X)، ونفس الشيء في حالة HY⁺ الذي هو الحمض المرافق للجزيء Y، تتكون هذه الأحماض المرافقة عن طريق إضافة البروتون H⁺ للمجموعة المغادرة المعنية. يأتي سبب الربط بين حمضية الحمض المرافق وكفاءة المجموعة المغادرة، بأن كليهما يتأثر بنفس المجموعة من العوامل. يتم التعرف على الحمضية عن طريق قوة الرابطة H-X، إضافة إلى استقرار الأيون X⁻. وكما شاهدنا سابقاً، فإن نفس هذه العوامل هي التي تحدد مدى كفاءة X⁻ كمجموعة مغادرة، على الرغم من أنه لا بد من ملاحظة أنه في حالة المجموعة المغادرة فإن الرابطة (C-X) هي المهمة وليست الرابطة (H-X).

كما لاحظنا في الصفحة ٤٢٥، فإننا غالباً ما نستعين بالقيمة pK_a كدلالة على قوة الحمض. تعني القيم السالبة من pK_a على أن الحمض سهل التفكك في الماء،

كما تعني القيمة الموجبة من pK_a أن الحمض ضعيف وهو شحيح التفكك في الماء (يتفكك جزئياً)، أو لا يتفكك على الإطلاق.

يوضح (الشكل رقم ١٣.٦)، قيم pK_a لمجموعة من الأحماض المرافقة للمجموعات المغادرة. ومن الممكن ملاحظة القيم السالبة لـ pK_a للأحماض المرافقة لأفضل المجموعات المغادرة، مثل TsO^- و I^- و H_2O . بينما تكون قيم pK_a موجبة للأحماض المرافقة لأضعف المجموعات المغادرة، مثل H^- و NH_2^- و CH_3^- .

يمكن إيجاد نفس الأنماط والتي سبق وشاهدناها في موضوع كفاءة المجموعة المغادرة مكررة في حالة قوى الأحماض المرافقة. مثلاً تزداد حمضية هاليدات الهيدروجين بطول السلسلة HF و HBr و HCl و HI، وهي تعكس نفس ترتيب كفاءة المجموعة المغادرة.

تزداد حمضية الهيدريدات كلما انتقلنا بعرض الجدول الدوري: CH_4 ليس حمضاً بذاته؛ ولذلك فإن له قيمة عالية من pK_a (قريبة من ٤٨)، NH_3 ($pK_a = 38$) ولا يمكن نزع بروتوناته إلا بقاعدة قوية، H_2O حمض ضعيف جداً ($pK_a = 15.7$) و HF يظل حمض ضعيف ($pK_a = 3$). وكما شاهدنا فإن الترتيب يعكس مدى استقرار الأيونات المتكونة من تحلل الحمض، ويعتبر F^- الأكثر استقراراً وذلك يعود للشحنة النووية الفعالة الكبيرة على أيون الفلور، ويعتبر CH_3^- الأقل استقراراً لصغر الشحنة النووية الفعالة على الكربون.

بينما نلاحظ اشتراك كل من قدرة كفاءة المجموعة المغادرة وقوة الأحماض في بعض الأنماط، إلا أنهما لا يتطابقان تماماً في الترتيب، فالترتيب يختلف في مدى كفاءة المجموعة المغادرة من الكربون عنه فيه ترتيب الحمضية للأحماض المرافقة (انظر الشكل رقم ١٣.٦). على سبيل المثال يعتبر H_2O أفضل كمجموعة مغادرة من CF ، لكن يبقى

HCl كحمض أقوى من H_3O^+ . يمكن أن نعزو سبب هذه التناقضات إلى أن ما يحدد كفاءة أي مجموعة مغادرة هي قوة رابطةها مع الكربون ، بينما تعتمد قوة الأحماض المرافقة على قوة رابطةها مع الهيدروجين ، وهما ليسا بالضرورة متشابهين.

يمكن اعتبار كفاءة المجموعة المغادرة مقياس جيد لمعرفة أي التفاعلات سيحدث وأيها لن يحدث ، لكن هذا المقياس ليس بالضرورة أن يكون قاطعاً كما حصل في حالة الأمثلة السابقة. وهذا ما يقودنا إلى الموضوع الأخير في هذا الكتاب ، وهو الموضوع الأكثر تعقيداً والذي يدور حول ماذا سيحدث حينما يكون هناك أكثر من تفاعل بديل قابل للحدوث عند تعريضها لمجموعة من المتفاعلات.