الفصل الثالث

طرق تحديد ميكانيكيات التفاعلات العضوية

ويتضمن هذا الفصل:

3ـ1 **الدراسات الكيناتيكية (الحركية).**

3ـ2 **الدراسات غير الحركية.**

obeikandl.com

3-1 الدراسات الكيناتيكية (الحركية) Kinetic studies

ترتبط حركية التفاعلات الكيميائية بعدة متغيرات أهمها: التركيز، درجة الحرارة والزمن، وعليه يمكن القول أن هناك علاقة كمية تربط سرعة التفاعل بتركيز المواد المتفاعلة، وذلك عند درجة حرارة معينة.

إن سرعة التفاعل أو معدل سرعة التفاعل يمكن أن يقاس عن طريق معرفة أو قياس معدل اختفاء المواد المتفاعلة، أو معدل تكون النواتج، وهذا ما يمكن أن يُستدل عليه بتغير تركيز المواد المتفاعلة أو النواتج مع الزمن.

3-1-1 تفاعلات الدرجة الأولى First order reactions

في تفاعلات الدرجة الأولى تعتمد سرعة التفاعل على تركيز إحدى المواد المتفاعلة، في حين لا يؤثر تغير تركيز باقي المواد على سرعة التفاعل، وبافتراض أن المادة A هي المادة التي تعتمد سرعة التفاعل على التغير في تركيزها فإن:

$$\text{Rate} = -d[A]/dt \propto [A]$$

$$\therefore \quad \frac{-d[A]}{dt} = K[A]$$

حيث K يعرف بثابت التفاعل.

إن المعادلة السابقة وبشكلها التفاضلي (Differential) يصعب استخدامها وبإجراء عملية التكامل (Integration) نحصل على الصيغة الآتية:

$$\frac{-dc}{dt} = KC$$

وباعتبار أن تركيز المادة A عند الزمن t يساوي C.

$$\therefore \quad -\text{Ln}\, C = K t + Z \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث Z ثابت.

obeikandl.com

إنَّ المعادلة السابقة لها صيغة المعادلة الخطية، مع الأخذ في الاعتبار أنه عند الزمن $t = 0$. فإن تركيز المادة المتفاعلة A هو التركيز الابتدائي للمادة A ، والذي يمكن أن نرمز له بالرمز C°.

وبالتعويض في المعادلة 1:

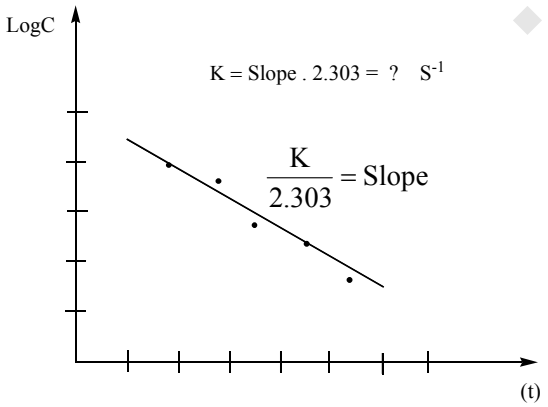
$$Z = - \text{Ln } C^\circ$$

$$\text{Ln } C = - K t + \text{Ln } C^\circ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

$$\therefore \text{Log } C = - K t / 2.303 + \text{Log } C^\circ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

ويمكن معرفة ما إذا كان التفاعل المدروس يتبع تفاعلات الدرجة الأولى عن طريق رسم قيم Log C مقابل t كما في الشكل 8، فإذا تم الحصول على خط مستقيم يمكن القول أن التفاعل المدروس هو تفاعل من الدرجة الأولى، ومن أشهر الأمثلة على تفاعلات الدرجة الأولى والتي يمكن تطبيقها عملياً، هو تفاعل التحلل بالمذيب للمركب tert-butyl chloride والذي يجرى في محلول مائي للأسيتون.

وكما هو ملاحظ من المعادلة السابقة يمكن تتبع تقدم التفاعل عن طريق تتبع تكون حمض الهيدروكلوريك (HCl)، ومنه يمكن تحديد معدل التفاعل بعد فترات زمنية مختلفة.



الشكل (8) : يوضح العلاقة الخطية بين t و LogC للتفاعلات من الدرجة الأولى.

obeikandi.com

3-1-2 : تفاعلات الدرجة الثانية Second order reactions

في تفاعلات الدرجة الثانية يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيز جـــزيئتين من المواد المتفاعلة، وبالتالي فإن هناك حالتان لتفاعلات المرتبة الثانية، إحدى هذه الحالات هي التي يكون فيها تركيز المادة A مساوياً لتركيز المادة B، والحالة الثانية هي التي تكون فيها المادتين A،B تمثلان نفس المادة المتفاعلة، وبـــشكل عـــام إذا افترضنا التفاعل الآتي:

$$A + B \rightarrow C + D$$

فإن:

$$\text{Rate} = d[A]/dt \propto [A][B]$$
$$\therefore -d[A]/dt = K[A][B]$$

إذا أُجري التفاعل باستخدام تراكيز متساوية من المادتين A و B، وإذا كان تركيز المادة A عند الزمن t هو C وهذا يعني أن تركيز المادة B عند نفس الزمنt هو أيضاً C (كون هذا التفاعل ثنائي الجزيئية)، وبناءًا على ذلك يمكن كتابة معادلة المعدل كما يلي:

$$-dc/dt = K C^2$$

وتكامل هذه المعادلة يعطي المعادلة الآتية:

$$I/C = K t + I \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

حيث أن I ثابت.

وبافتراض أن $(t = 0)$ فإن:

$$I = I/C$$

وبالتعويض في المعادلة (4) نحصل على الآتي:

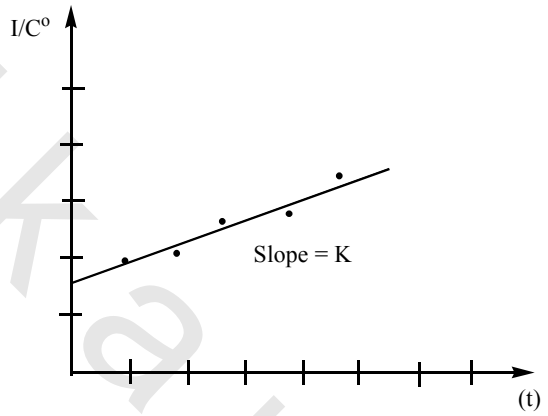
$$I/C = K t + I/C^\circ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

ومنها:

$$K = \frac{C^\circ - C}{C \cdot C^\circ} \cdot \frac{I}{t} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

obeikandi.com

إن رسم العلاقة بين t و I/C يعطي خطاً مستقيماً، وبحساب ميل هذا الخط نحصل على قيمة الثابت K، كذلك من التقاطع مع المحور الممثل لقيم I/C نحصل على قيمة I/C° .

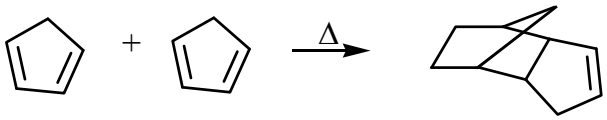


الشكل (9) يوضح العلاقة الخطية بين t و I/C^{o} لتفاعلات من الدرجة الثانية

إن من أبسط الأمثلة على تفاعلات الدرجة الثانية، والتي يمكن تطبيقها عملياً هو تفاعل يوديد الميثان مع إيثوكسيد الصوديوم في الوسط الكحولي.

$$CH_3I + C_2H_5ONa \xrightarrow{EtoH} C_2H_5OCH_3 + NaI$$

كذلك من ضمن الأمثلة على التفاعلات ثنائية الجزيئية هو التفاعل المتضمن لإضافة جزيئة البنتادايين الحلقي إلى نفسها بطريقة تفاعل ديلز – الدر (Diels-Alder) كما هو موضح فيما يلي:



أما الحالة الثانية للتفاعلات ثنائية الجزيئية فهي التي يكون فيها تركيز المادتين المتفاعلتين A و B غير متساوي وهنا بافتراض أنَّ [A] هو تركيز المادة A و [B]

obeikandi.com

هو تركيز المادة B، فإن الشكل التفاضلي لمعادلة معدل السرعة تكون على النحـــو الآتي:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

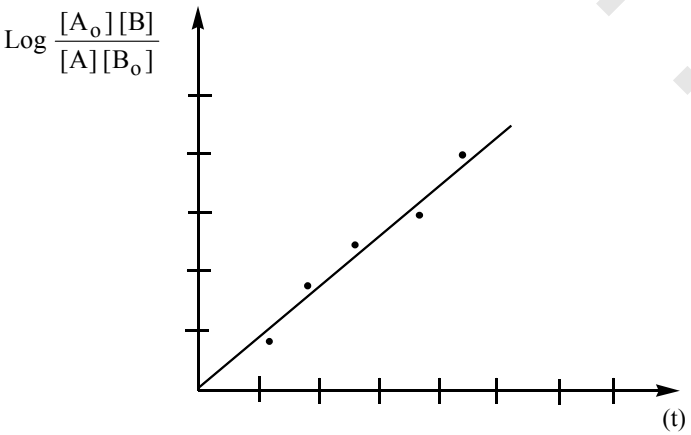
وبإجراء التكامل وإعادة ترتيب المعادلة، وبافتراض أن التراكيز المولارية الابتدائية للمادتين A ، B هي $[A_o]$ و $[B_o]$ ، نحصل على المعادلة الآتية:

$$\frac{2.303}{[B_o]-[A_o]} \text{Log} \frac{[A_o][B]}{[A][B_o]} = K t$$

وبرسم قيم $\text{Log} \frac{[A_o][B]}{[A][B_o]}$ مقابل الزمن t، نحصل على خط مستقيم له ميل يعادل القيمة $\frac{2.303}{K\,[B_o]-[A_o]}$ أي أن:

$$\text{Slope} = \frac{2.303}{K\,[B_o]-[A_o]}$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيمة K.



الشكل (10) يوضح العلاقة الخطية للتفاعلات من الدرجة الثانية

obeikandl.com

ومن ضمن الأمثلة على تفاعلات الدرجة الثانية من هذا النوع هو التفاعل الحادث بين أيون الهيدروكسيل ويوديد الميثيل.

$$CH_3I + \bar{O}H \longrightarrow CH_3OH + I^-$$

وهنا تكون معادلة معدل السرعة كما يلي:

$$-\frac{d[CH_3I]}{dt} = -\frac{d[OH^-]}{dt} = K[CH_3I][OH^-]$$

3-1-3 تفاعلات ذات رُتب أخرى Other order reaction

لنفترض التفاعل غير العكسي الآتي:

$$A + B + C + \ldots\ldots \longrightarrow D + E + F + \ldots\ldots$$

وعليه يمكن كتابة معادلة معدل السرعة لهذا التفاعل كما يلي:

$$\text{Rate} = K\,[A]^x\,[B]^y\,[C]^z \ \ldots\ldots\ldots\ldots$$

إن قيم الأُسس (x، y، z) ليس من الضروري أن تساوي 1 أو 2 ، بل يمكــن أن تساوي الصفر أيضاً.

تعتبر تفاعلات الدرجة الثالثة ليست نادرة، وإنما توجد العديد من التفاعلات التي تطابق هذه المرتبة، نذكر منها تكاثف بنزوين للبنزالدهيد والذي يمكن تمثيله بالمعادلة الآتية:

obeikandl.com

$$2PhCHO + CN^- \longrightarrow PhCH(OH)-C(=O)-Ph$$

والذي وجد أن معادلة معدل السرعة له كما يلي:

$$Rate = K\,[phCHO]^2\,[CN^-]$$

أي أنَّ هذا التفاعل ذو مرتبة ثالثة، ثنائية بالنسبة للبنزلدهيد وأحادية بالنسبة لأيون السيانيد.

إن التفاعلات رباعية الجزيئية (Fourth order) تعتبر نادرة، ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات، هو تفاعل كانيزارو (Cannizzaro reaction) للفورمالدهيد.

$$2\,HCHO + OH^- \longrightarrow HCOO^- + CH_3OH$$

ومن الدراسات الكيناتيكية وباستخدام معدلات عالية من تركيز القاعدة، وجد أن معادلة معدل السرعة كما يلي:

$$Rate = K[HCHO]^2\,[OH]^2$$

وهذا يشير إلى أنَّ هذا التفاعل يعتبر رباعي الجزيئية، وهو ثنائي الجزيئية لكل من المواد المتفاعلة ومن ضمن الأمثلة على التفاعلات ذات المرتبة الصفرية لإحدى المواد المتفاعلة، والموجودة في المعادلة هو ما يحدث في تفاعل الهلجنة المُحفزة حامضياً للأسيتون باستخدام اليود (Acid-Catalyzed iodination).

$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I + HI$$

والذي يمكن كتابة معادلة معدل السرعة له كما يلي:

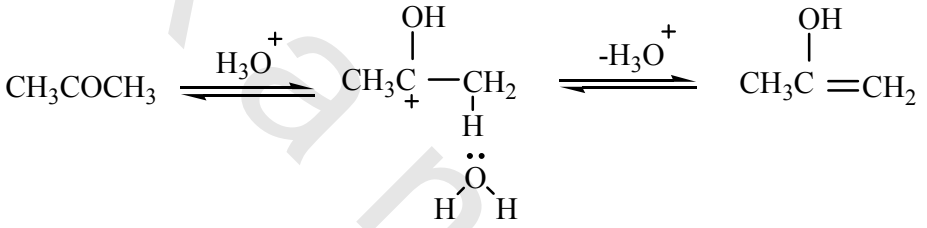
$$Rate = K[CH_3COCH_3]\,[H^+]$$

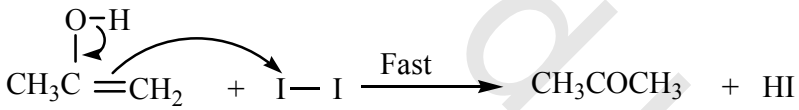
obeikandl.com

ومن هذه المعادلة يتضح أن التفاعل ثنائي الجزيئية بشكل عام، ولكنه صفري الجزيئية (Zero order) بالنسبة لليود، وهذا يمكن أن يعطينا معلومة مفادها أن الخطوة البطيئة لهذا التفاعل تتضمن جزيئية الأسيتون والعامل الحفاز فقط، أما اليود فإنه يرتبط بجزيئية الأسيتون في خطوة سريعة.

$$CH_3COCH_3 + H^+ \xrightarrow{Slow} \text{Intermediate} \xrightarrow{I_2\,(Fast)} CH_3COCH_2I + HI$$

وعليه يمكن وضع ميكانيكية كاملة لهذا التفاعل كما يلي:

I)


II)


3-1-4 التفاعلات العكسية Reversible reactions

في كل الأمثلة السابقة، والتي تمت دراستها تم افتراض أن تكون التفاعلات غير عكسية، وهذا الافتراض صحيح ومطابق للكثير من التفاعلات العضوية، ولكن ليس بالطبع لكل التفاعلات.

ولتوضيح ما يحدث في حالة التفاعلات العكسية نفترض التفاعل الآتي:

$$A + B \underset{K_r}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} C + D$$

obeikandi.com

وعليه تكون معادلة معدل التفاعل كما يلي:

$$\text{Rate} = \frac{-d[A]}{dt} = K_f[A]\,[B] - K_r\,[C]\,[D]$$

ومن هذه المعادلة يمكن القول أنه في المراحل المبكرة من التفاعل (أي بداية التفاعل)، لا يكون للجزء الثاني من المعادلة ($- K_r\,[C]\,[D]$) أهمية كبيرة، وذلك لأن تراكيز المواد C و D لا تزال منخفضة جداً، وعندما يصل هذا التفاعل إلى حالة الاتزان (Equilibrium) فإنه في هذه المرحلة لا تكون هناك تغيرات كبيرة في تراكيز المواد الداخلة والناتجة، وهذا يعني أن (A+B) لا تزال تتحول إلى (C+D) وفي نفس الوقت فإن (C+D) تتحول إلى (A+B) عبر التفاعل العكسي وبنفس المقدار من ناحية التراكيز، ولهذا سميت هذه الحالة بالاتزان (أي نفس الكميات من المواد الداخلة تتحول إلى مواد ناتجة والعكس صحيح)، وبالتالي فعند الوصول إلى حالة الاتزان، لا يكون هناك تغيرات إضافية في تراكيز كل المواد الموجودة في التفاعل، وعليه فإن:

$$\frac{-d[A]}{dt} = \text{Zero}$$

$$\therefore \quad K_f\,[A]\,[B] = K_r\,[C]\,[D] = 0$$

$$[A]\,[B] / [C]\,[D] = K_f / K_r$$

وهنا يجب التذكير بأنه في حالة التفاعلات التي تتضمن حالة اتزان، غالباً ما يستعان بتقنيات وطرق تعتمد على استخدام النظائر، وذلك لتعيين معدل سرعة التفاعل، ومن الأمثلة على ذلك تفاعل التحلل المائي لأسيتات الإيثيل.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \underset{}{\overset{K_{f.eq}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

obeikandl.com

إن قيمة $K_{f.eq}$ يمكن تعيينها عن طريق جعل التفاعل يصل إلى حالة اتزان معروفة التراكيز للمواد الداخلة والناتجة، ومن ثم وباستخدام أسيتات الإيثيل الموسومة نظيرياً في مجموعة الميثيل، ومتابعة معدل سرعة تكون حمض الخليك المحتوي على النظير يمكن تحديد قيمة $K_{f.eq}$.

$$\overset{*}{C}H_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{K_{f.eq}} \overset{*}{C}H_3COOH + C_2H_5OH$$

3-1-5 التفاعلات المتعاقبة Consecutive reactions

(The steady state approximation)

تتضمن العديد من التفاعلات العضوية عدة خطوات لتكوين الناتج، وهذه الخطوات ما هي إلى تفاعلات تسبق التفاعل الأخير الذي يعطي الناتج النهائي، وفي بعض الحالات قد تمتلك المادة الوسطية الناتجة من هذه التفاعلات استقرارية كافية تُمكَن من فصلها، أو تتبع تكونها، وكمثال على ذلك التفاعل الآتي:

$$BrCH_2CH_2Br + H_2O \xrightarrow{K_1} HOCH_2CH_2Br + HBr$$

$$HOCH_2CH_2Br + H_2O \xrightarrow{K_2} HOCH_2CH_2OH + HBr$$

ففي هذا المثال أمكن فصل ومتابعة تكون البروموهيدرين الناتج من الخطوة الأولى، والذي هو نفسه يعتبر المادة المتفاعلة في الخطوة الثانية.

إن من ضمن التفاعلات التي دُرست لتوضيح تأثير الخطوات السابقة للخطوة البطيئة على معدل التفاعلات المحتوية على أكثر من خطوة، هي تفاعلات الكحولات مع حمض الهيدروبروميك (HBr)، والتي ينتج عنها بروميدات الألكيل.

obeikandl.com

$$ROH + H^+ \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R\overset{+}{O}H_2$$

$$R\overset{+}{O}H_2 + Br^- \underset{K_2}{\overset{Slow}{\rightleftharpoons}} RBr + H2O$$

إن معدل التفاعل الكلي هو عبارة عن معدل تفاعل الخطوة الثانية، والتي تعتبر هي الخطوة البطيئة (R.D.S) ، كذلك فإن تركيز المركب الوسطي (ROH_2) يمكن أن يستدل عليه من تراكيز المتفاعلات، مع الأخذ في الاعتبار قيمة ثابت الاتزان.

$$K = \frac{[R\overset{+}{O}H_2]}{[ROH][H^+]}$$

$$[ROH_2] = K\,[ROH][H^+]$$

$$Rate = K_2K\,[ROH][H^+][Br^-]$$

ومن ضمن الطرق المتبعة لتحليل وتبسيط العبارات الحركية بهدف تسهيل استيعابها، هو ما يعرف بالحالة الثابتة (Steady state)، ولتوضيح افتراضات هذه الطريقة نأخذ التفاعل الافتراضي الآتي:

1) $$A + B \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C$$

2) $$C + D \xrightarrow{K_2} E + F$$

وهنا في هذا التفاعل إذا كانت C عبارة عن حالة وسطية، أو مادة نشطة وغير ثابتة، فإن تركيزها سيكون منخفضاً وبشكل مستمر، وهذا لأن معدل استهلاكها سيكون تقريباً مساوياً لمعدل تكونها، وعليه فإنه من المنطقي كتابة المعادلة الآتية:

$$K_1[A]\,[B] = K_2\,[C]\,[D] + K_{-1}\,[C]$$

ومنها:

$$[C] = K_1\,[A]\,[B] / K_2\,[D] + K_{-1}$$

obeikandl.com

ومن معادلة التفاعل (2):

$$Rate = K_2 [C] [D]$$

وبالتعويض بقيمة [C]

$$Rate = K_2 K_1 [A] [B] [D] / K_2 [D] + K_{-1}$$

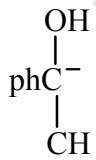
وإذا كانت الخطوة الأولى هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (R.D.S) فإن [D] تكون أكبر بكثير من K_{-1} وعليه فإن:

$$Rate = K_2 K_1 [A] [B] [D] / K_2 [D] = K_1 [A] [B]$$

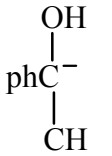
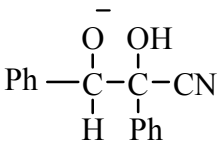
أما إذا كانت الخطوة الثانية هي المحددة لسرعة التفاعل، فإن [D] تكون أصغر بكثير من K_{-1} وعليه فإن:

$$Rate = K_2 K_1 [A] [B] [D] / K_{-1}$$

ومن الأمثلة المعروفة على هذه الحالة هو تكاثف بنزوين (Benzoin Condensation).

1) $PhCHO + CN^- \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}}$ 

(A) (B)

2)  + $PhCHO \xrightarrow{K_2}$ 

(C) (D) (E)

وبما أن الخطوة الثانية هي المحددة لسرعة التفاعل، فإنَّ معادلة المعدل تكون كما يلي:

$$\text{Rate} = K_2 [B] [A]$$

ومن المعادلة الأولى:

$$K = \frac{[B]}{[A][CN^-]}$$

$$\therefore [B] = K [A] [CN^-]$$

وبالتعويض بقيمة [B]

$$\text{Rate} = K_2 . K [A]^2 [CN^-]$$

$$\text{Rate} = K_3 [A]^2 [CN]$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن هذا التفاعل من الدرجة الثالثة، علماً بأن:

$$K . K_2 = K_3$$

3-1-6 تأثيرات النظائر Isotope effects

النظائر هي ذرات لنفس العنصر ولكنها تختلف في الكتلة، ولذلك فإن خواصها الكيميائية تكون مختلفة، فمثلاً تتبع النظائر نفس التفاعلات، ولكن بمعدلات أو سرعات مختلفة، وفي حالة التفاعلات المحتوية على اتزان فإن موقع الاتزان قد يتغير باستخدام نظير مختلف.

إنَّ تغير مُعدل سرعة تفاعل معين، أو تغير موقع الاتزان لتفاعل ما نتيجة استبدال نظير بآخر تعرف بتأثير النظير (Isotope effect).

obeikandl.com

إن أكثر النظائر استخداماً في مثل هذا النوع من الدراسات هي نظائر الهيدروجين، ويرجع ذلك إلى الفروق النسبية الكبيرة بينها في الكتل، فمن المعروف أن الديوتيريوم (D) (Deuterium) له ضعف كتلة البروتيوم (H) (Protium)، أما التريتيوم (T) (Tritium) فله كتلة تعادل ثلاث أضعاف كتلة البروتيوم، ونتيجة لهذه الفروق النسبية الكبيرة فإن قيم ما يعرف بتأثير نظير الهيدروجين ستكون كبيرة أيضاً، مما يسهل عملية قياسها.

إن هذه الطريقة تعتبر من ضمن أهم الوسائل لدراسة ميكانيكيات التفاعلات العضوية، نظراً لما تقدمه من معلومات حول موقع التفاعل داخل الجزيئة، وحول تحديد ما يعرف بالخطوة البطيئة، وكمثال على ذلك نأخذ تفاعل أكسدة البنزالدهيد بواسطة محلول متعادل من البرمنجنات.

$$Ph - CHO \xrightarrow{MnO_4^-} PhCOO^-$$

وهنا وعن طريق دراسة التأثير النظيري يمكن تحديد ما إذا كان كسر الرابطة C–H يتم خلال الخطوة البطيئة أم خلال خطوة أخرى، وبدراسة نفس التفاعل على البنزالدهيد المحتوي على الديوتيريوم في مجموعة الألدهيد، وتحت نفس الظروف وجد أن الأخير يتأكسد بشكل أبطأ وبما يعادل 7.5 ضعفاً، وهذا يعني أن (K_H / K_D = 7.5).

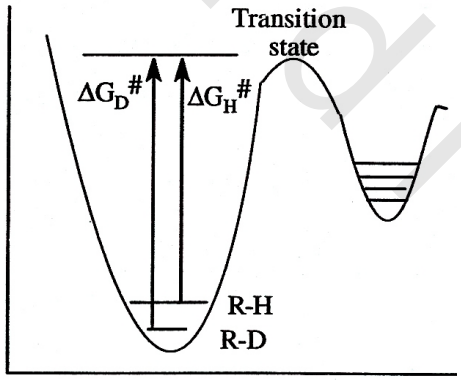
$$Ph - CDO \xrightarrow{MnO_4^-} PhCOO^-$$

ومما سبق نستطيع القول أنَّ كسر الرابطة C–H في هذا التفاعل يتم في الخطوة البطيئة، وتم استنتاج ذلك من القيمة العالية لـــ (K_H / K_D)، وفي مثل هذه الحالة يمكن القول أن هذا التفاعل يُظهر تأثير كيناتيكي نظيري أولي أو اختصاراً (تأثير نظيري أولي) (Primary Isotope Effect)، وتعكس كلمة أولي هنا، حقيقة أن

obeikandi.com

الرابطة التي يتم كسرها في التفاعل وبالتحديد في الخطوة البطيئة، هي مرتبطة مباشرة بالنظير، وليست مجاورة له، كما سيتم إيضاح ذلك لاحقاً.

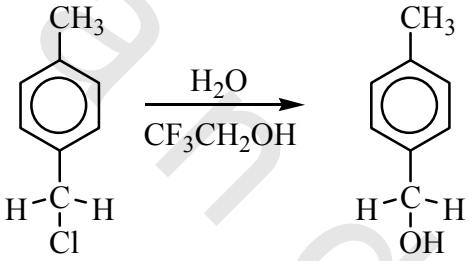
إحدى النظريات تعلل التغير في سرعة التفاعل بتغيير النظير، إلى التغير في طاقة التنشيط للجزيئة، إنَّ كل رابطة C–H في الجزيئة لها اهتزاز (Vibration) خاص بها، وهذا الاهتزاز يساهم بقيمة معينة من الطاقة في الطاقة الكلية للجزيئة والتي تعرف بطاقة نقطة الصفر (Zero-point energy)، إن تغيير إحدى الروابط في الجزيئة من C–H إلى C–D مثلاً، يعني تغييراً في طاقة نقطة الصفر لهذه الجزيئة وذلك لأن طاقة اهتزاز الرابطة C–H تختلف عن طاقة اهتزاز الرابطة C–D وبالتالي فمن المتوقع أن تكون طاقة التنشيط (ΔG) اللازمة لتفاعل الجزيئة R–H تختلف عن تلك اللازمة لتفاعل الجزيئة R–D ، كما هو موضح في الشكل الآتي:



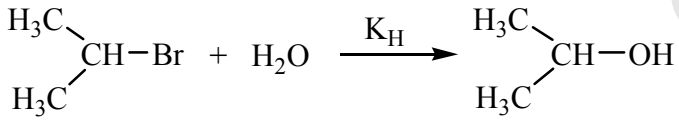
الشكل (11) يوضح اختلاف طاقات نقطة الصفر للجزيئات المحتوية على البروتيوم والديوتيريوم

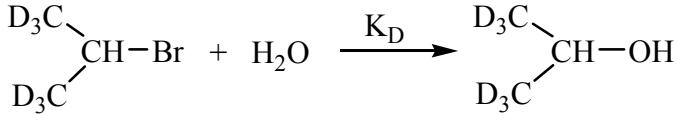
يمكن أن يظهر تأثير النظير (Isotope effect) حتى ولو كانت ذرة الهيدروجين المستبدلة ليست متضمنة بشكل مباشر في التفاعل، وعادةً ما تكون قيم هذا النـــوع

من التأثيرات النظيرية، أقل من تلك الخاصة بالتأثيرات النظيرية الأولية، ويعرف هذا النوع بالتأثير النظيري الحركي الثانوي (Secondary Kinetic Isotopeeffect) وعادةً ما تتراوح قيمه بين (1.5 – 0.7)، كما يمكن تقسيم التأثيرات النظيرية الثانوية إلى عدة أنواع، اعتماداً على موقع ذرة الهيدروجين المستبدلة بالنظير بالنسبة للذرة التي يتم عليها التفاعل، ومن الأمثلة على ذلك التأثير النظيري الثانوي ألفا، وهو ما يحدث عند دراسة تأثيري النظير لتفاعل التحلل المائي للمركب P-methyl benzyl chloride تحت ظروف S_N^1 ، حيث وجد أن قيمة K_H/K_D تساوي 1.3.



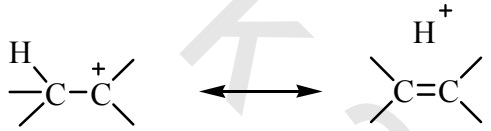
أما في حالة التأثير النظيري الثانوي من النوع بيتا، فيكون الاستبدال بالديوتيريوم لذرة الهيدروجين المرتبطة بالموقع بيتا بالنسبة للذرة التي يتم عليها التفاعل، ومن الأمثلة على هذه الحالة، هو تفاعل التحلل بالمذيب (Solvolysis) لبروميد الأيزوبروبيل، والذي كانت فيه قيمة K_H/K_D تساوى 1.34 .

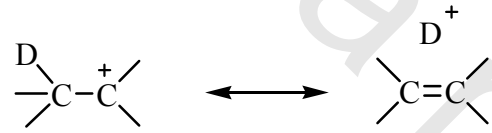




obeikandi.com

وتُفسر قيمة K_H/K_D في هذا المثال اعتماداً على تداخلات الترافق الفوقي (Hyperconjugation)، بين ذرة الكربون التي تم الاستبدال فيها بالديوتيريوم وذرة الكربون التي يتم عليها التفاعل، والتي توجد في هذا المثال على هيئة أيون كربون موجب كمركب وسطي، فكلما زادت قوة الرابطة بين ذرة الكربون بيتا وذرة الهيدروجين (أو النظير)، قلة عملية الترافق الفوقي وبالتالي قلة سرعة التفاعل والعكس بالعكس.


(الترافق الفوقي بشكل أعلى)


(الترافق الفوقي بشكل أقل)

3-2 الدراسات غير الحركية:

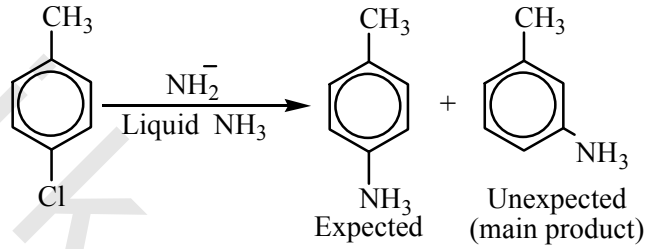
وتشمل العديد من الطرق والتجارب منها:

3-2-1 فصل وتعريف المركبات الناتجة:

Isolation and identification of products

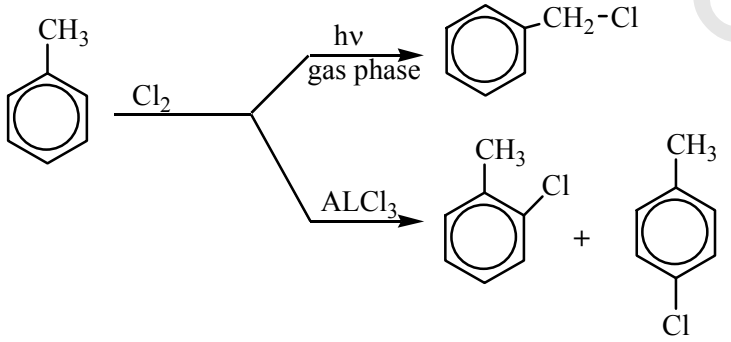
من أهم المعلومات الأساسية عن التفاعلات العضوية هي التي يتم الحصول عليها عن طريق فصل وتحديد تراكيب المركبات الناتجة، وربط هذه المعلومات مع تلك المعروفة عن المركبات الداخلة في التفاعل (Reactants)، كذلك فإنه في حالة تكون أكثر من مركب ناتج (وهذا ما يحدث في معظم التفاعلات العضوية)، فإن تحديد نسبة هذه النواتج بالإضافة إلى تراكيبها، يعطى العديد من المعلومات الهامة حول ميكانيكية التفاعل المدروس.

وكمثال، فإن تفاعل بارا كلوروطولوين مع أيون الأميد (NH_2^-) في الأمونيا السائلة لا يعطي فقط المركب المتوقع باراتولويدين، ولكن يعطي أيضاً المركب غير المتوقع ميتاتولويدين، والذي يعتبر هنا هو الناتج الأساسي.



هنا نستطيع القول أن الناتج غير المتوقع (ميتاتولويدين)، لا يمكن أن يتكون عن طريق تفاعل استبدال الكتروفيلي أروماتي عادي، وهذا يشير إلى وجود ميكانيكية أخرى تؤدي إلى تكون ناتجين، هما مشتقي الميتا والبارا تولويدين.

كذلك من الأمثلة التي توضح أهمية تحديد المركبات الناتجة هو تفاعل كلورة (Chlorination) التولوين، حيث وجد أنه إذا تم التفاعل في الطور الغازي وفي وجود الضوء ($h\upsilon$)، فإن الناتج يكون هو البنزيل كلوريد، أما إذا تم إجراء التفاعل في الطور السائل وفي وجود حامل للهالوجين، فإن الناتج سيكون عبارة عن مشتقي الأورثو والبارا كلورتولوين، وهذا يشير وبوضوح إلى أن هناك ميكانيكية مختلفة تعمل في كل حالة.



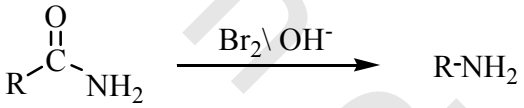
obeikandl.com

3-2-2 فصل والاستدلال على المركبات البينية:

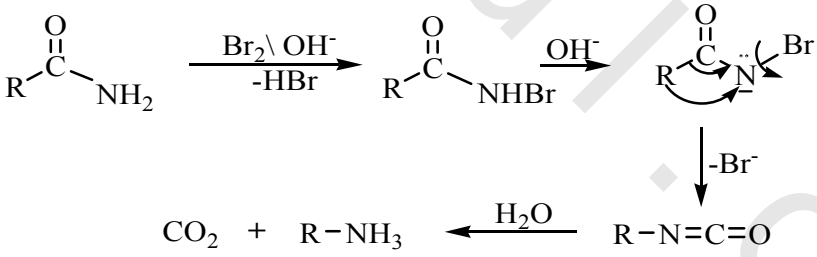
Isolation and testing possible intermediates

المركب البيني هو ذلك الكيان الذي يتكون من المواد المتفاعلة، وهذا الكيان يتحول في نهاية التفاعل إلى النواتج، في بعض الحالات يمكن فصل أو الاستدلال على هذه المركبات البينية، وهذا بدوره يعطي معلومات مهمة على ميكانيكية التفاعل وعلى خطوات تحول المواد المتفاعلة إلى النواتج.

وكمثال على ذلك تفاعل هوفمن (Hofmann)، والذي يتم فيه تحول الأميدات إلى أمينات، فقد أمكن في هذا التفاعل فصل كلٌ من N-bromoamide (RCONHBr) والأيزوسيانات (Isocyanate) (R-N=C=O)، كذلك أمكن الاستدلال على وجود الأيون $RCONBr^-$.

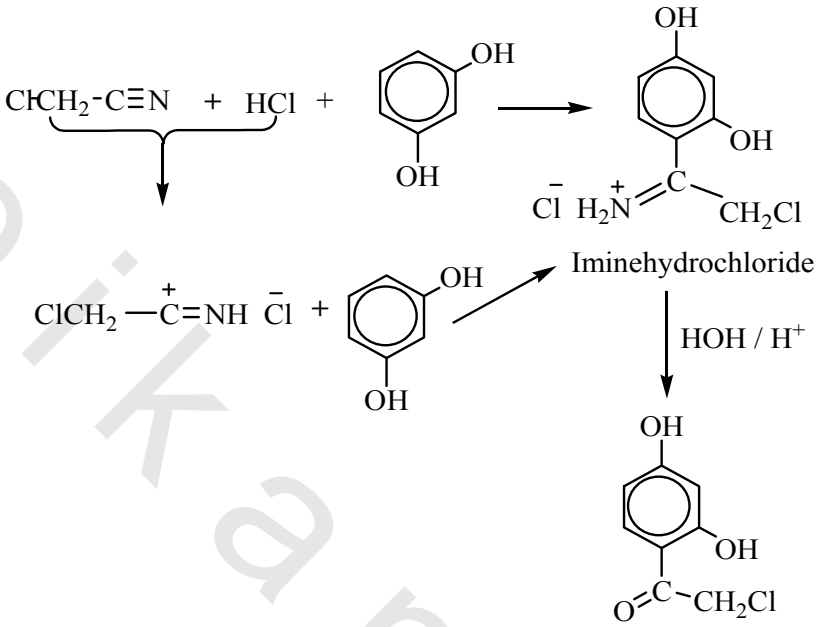


وعليه يمكن كتابة تفاعل هوفمن كالآتي:



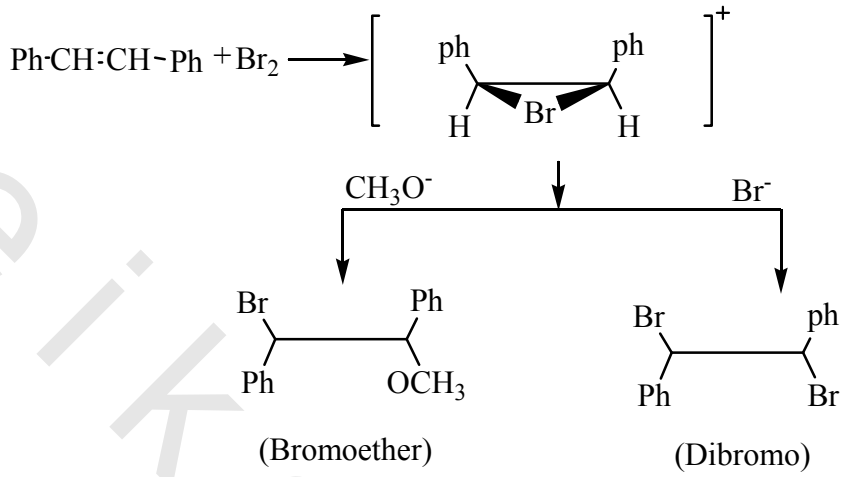
وكمثال آخر فقد أمكن إثبات وجود المركب الوسطي كلوريد الإيمين (Imine chloride) في تفاعل (Hoesch)، والذي يحدث بين الكلوروأسيتو نيتريل (Chloro acetonitrile) والريزوسينول في وجود حمض الهيدروكلوريك، وهنا يمكن القول أن كلوريد الإيمين يتكون من تفاعل HCl مع مُشتق النيتريل سابق الذكر، كذلك فإن هذا المركب الوسطى يتحول إلى الإيمين هيدروكلوريد الناتج بتفاعله مع الريزوسنول.

obeikandl.com

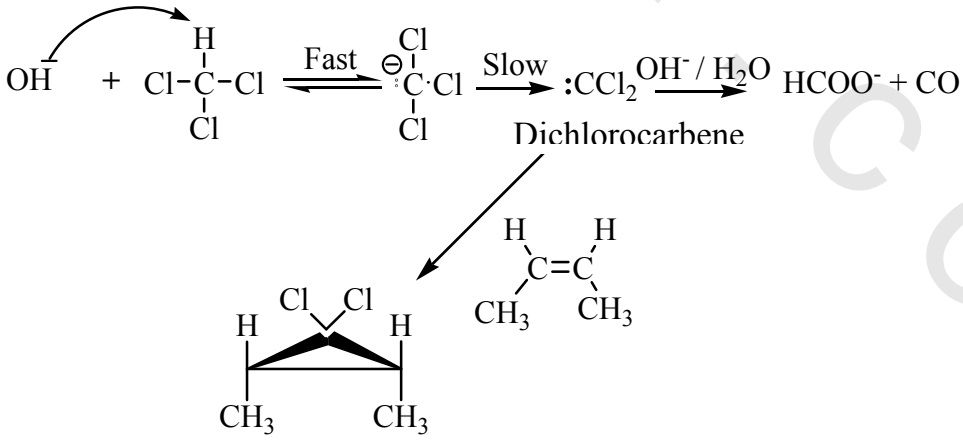


وفي بعض الأحيان يستدل على وجود المركب البيني عن طريقة اصطياده (Trapping) بواسطة كاشف معين، أو عن طريق تكون ناتج جانبي يدل على وجود هذا المركب البيني. وكمثال على ذلك إضافة البروم على الرابطة المزدوجة، والتي من المعروف أنها تتم عبر تكون مركب وسطي يعرف بأيون السيكلوبرومونيوم (Cyclobromonium ion)، إن هذا الأيون يمكن أن يتفاعل مع أيون البروميد السالب ليعطي ناتج الإضافة ثنائي البروم، أو أنْ يتفاعل مع أيون سالب آخر موجود في مخلوط التفاعل ليعطي ناتج آخر، فمثلاً وحيث أن هذا التفاعل عادةً ما يجرى في مذيبات قطبية مثل الميثانول فقد لوحظ أن أيون البرومونيوم الحلقي قد يتفاعل مع أيون الميتوكسيد الموجود في مخلوط التفاعل ليعطي ناتج جانبي، وكمثال على ذلك تفاعل البروم مع الأستيلبين (Stilpene) في الميثانول كمذيب، فلقد ثبت تكوّن مشتق البرومو إيثر بالإضافة إلى ثنائي البروم، ويمكن تفسير تكون الإيثر من تفاعل أيون البرومونيوم الحلقي مع الميثانول.

obeikandi.com



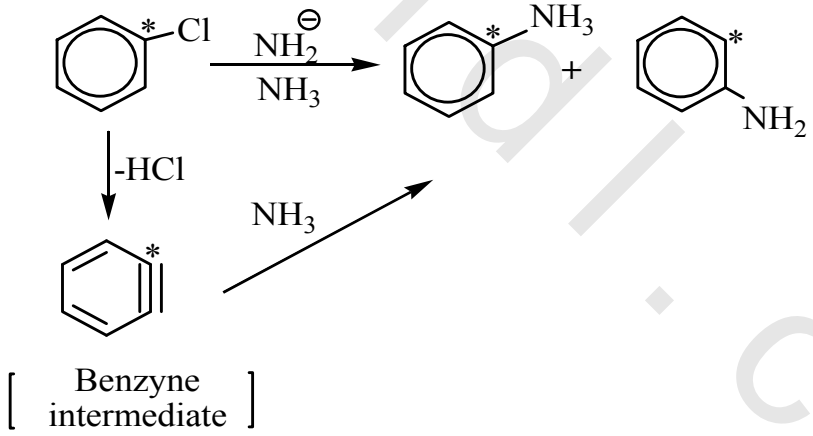
وكمثال آخر على عملية اصطياد المركب البيني نجدها في تفاعل التحلل المائي (Hydrolysis) للكلوروفورم في وجود قاعدة قوية، حيث وجد أن المركب البيني المتكون هو ثنائي كلوروكاربين (Dichlorocarbene) (:CCl_2)، والذي يمكن اصطياده باستخدام المركب الألكيني سس-2- بيوتين حيث يتفاعل الأخير مع المركب الوسطي المذكور ليعطي مشتق ثنائي كلورو سيكلوبروبان.



obeikandl.com

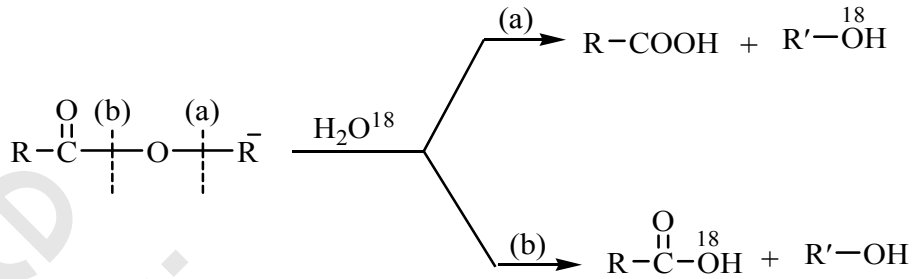
3-2-3 الوسم النظيري: Isotopic labeling

أمكن الحصول على معلومات هامة جداً عن ميكانيكيات العديد من التفاعلات، وذلك اعتماداً على استخدام جزيئات للمواد المتفاعلة تحتوي على نظائر لبعض العناصر الموجود ضمنها، فمثلاً أمكن تتبع تفاعل التحلل الأمونيومي (Ammonolysis) للكلوروبنزين، والذي تم باستخدام كلوروبنزين يحتوي على نظير الكربون، وتبين أن الأمينوبنزين الناتج تكون فيه مجموعة الأمين إما مرتبطة بذرة الكربون الموسومة نظيرياً والتي كانت مرتبطة بها ذرة الكلور، أو بذرة الكربون المجاور لها، واعتماداً على هذه المعلومات أمكن اقتراح ووضع ميكانيكية تحتوي على المركب الوسطي البنزاين (Benzyne)، كما هو موضح أدناه:



كذلك من ضمن الأمثلة التي تمت دراستها بالوسم النظري هو تفاعل التحلل المائي للاسترات.

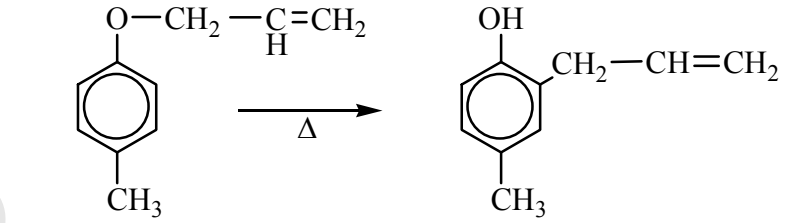
obeikandl.com



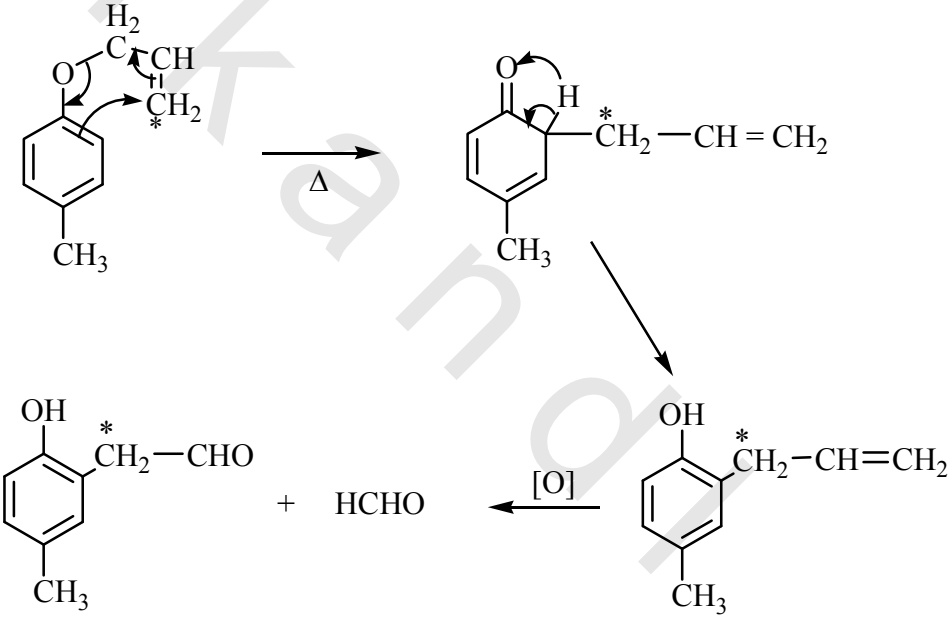
في تفاعلات التحلل المائي للاسترات والتي ينتج عنها أحماض كربوكسيلية وكحولات، فإنه يمكن نظرياً أن يحدث كسر للرابطة إما بين مجموعة الأسيل والأكسجين (الكسرb)، أو كسر الرابطة بين مجموعة الألكيل والأكسجين (الكسرa) وفي كلا الحالتين يكون الناتج هو حمض كربوكسيلي وكحول.

ومن دراسة هذا التفاعل باستخدام ماء يحتوي على نظير الأكسجين (O^{18}) تبين أن معظم الاسترات تُنتج أحماضاً تحتوي على نظير الأكسجين (O^{18})، وهذا يدل على أن المسار b هو الذي يحدث عملياً.

كذلك أمكن وضع ميكانيكية للتفاعل المعروف بتعدل كلايزن أو (إعادة ترتيب كلايزن) (Claisen rearrangment)، بناءًا على الدراسات التي أُجريت باستخدام النظائر، حيث أجري التفاعل على المركب Allyl-P-cresyl ether الموسوم نظرياً عند ذرة الكربون ألفا، وعند إجراء عملية أكسدة للمركب الناتج (Allyl cresol) لوحظ أن الفورمالدهيد الناتج لا يحتوي على نظير الكربون، وأن الناتج الرئيسي وهو المشتق الألدهيدي للباراكريسول يحتوي على نظير الكربون (ذرة الكربون الموسومة نظيرياً)، وعلى هذا الأساس أمكن وضع الميكانيكية الآتية:



Allyl - P - Cresyl ether Allyl Cresol



3-2-4 الدراسات الفراغية: Stereochemical studies

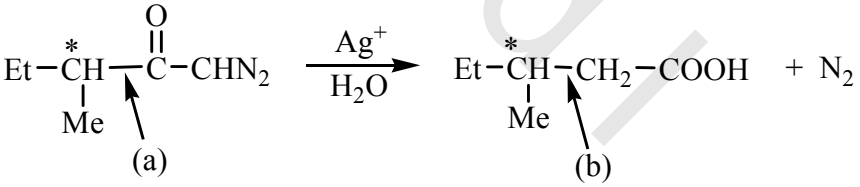
في الكثير من الأحيان تساعد الدراسات الفراغية للمركبات الداخلة في التفاعل والمركبات الناتجة منه على توقع ميكانيكية معينة واستبعاد أخرى.

ومن الأمثلة المعروفة والتي أُعتمدَ على الدراسات الفراغية لتحديد ميكانيكية التفاعل فيها، هو تفاعل إضافة البروم على الرابطة المزدوجة، مثلما يحدث في حالة إضافة البروم إلى السيكلوبنتين، حيث وجد أن هذا التفاعل يُعطي فقط ترانس

obeikandi.com

ثنائي برومو سيكلوبنتان، ولا يتكون الأيزومر الآخر سس، ومن هنا أمكن افتراض الميكانيكية المعروفة والتي تحتوي على أيون البرومونيوم الحلقي.

وكمثال آخر مساهمة الدراسات الفراغية في إثبات وتوضيح ما يحدث في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي على ذرة الكربون الألفاتية S_N^1 و S_N^2 ، وهنا تجدر الإشارة إلى أن هناك بعض التفاعلات التي تكون مصحوبة بانقلاب في الهيئة الفراغية (Inversion of configuration)، وهذه التفاعلات هي التي تكون فيها الهيئة الفراغية للمواد المتفاعلة مختلفة عن الهيئة الفراغية للمواد الناتجة، مثلما يحدث في التفاعلات التي تسير بميكانيكية S_N^2 ، أما عندما يكون للمواد الناتجة من التفاعل نفس الهيئة الفراغية للمواد الداخل فيه، فيقال هنا أنَّ التفاعل مُحتفظ بالهيئة الفراغية (Retention of configuration)، وكمثال على ذلك ما يعرف بتعدد (Wolff)، والذي يتضمن تحول المركب Sec-butyldiazomethly keton إلى 3-methyl valeric acid.



فقد وجد في هذا التفاعل أن المواد الناتجة لها نفس الهيئة الفراغية للمواد الداخلة، وهذا يعنى أن التفاعل يسير مع الاحتفاظ بالهيئة الفراغية، وهذا بدوره يشير إلى أن كسر الرابطة a وتكون الرابطة b، يتم من نفس الجهة بالنسبة لمجموعة البيوتيل الثانوية.

obeikandi.com