

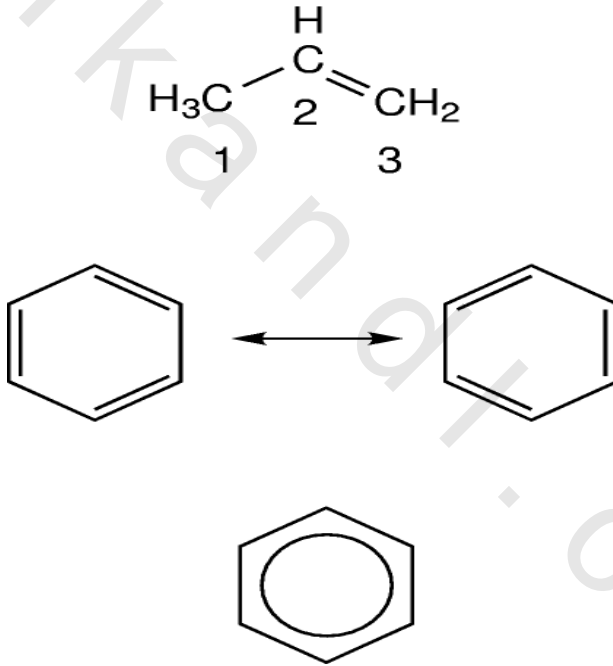
الربط في أنظمة موسعة – التفاعب (التبادل) Bonding in Extended Systems – Conjugation

قدمنا في الفصل السادس المدارات الذرية للهيديريد، واستخدمناها كقواعد لوصف تمركز localization الربط؛ مثل هذا النهج كافٍ تماماً لكثير من الجزيئات، خصوصاً تلك التي تكثر موجهتها في الكيمياء العضوية. ثم رأينا في الفصل السابع كيف يمكننا استخدام معلومات المدارات لمساعدتنا على فهم وتبرير التفاعلات.

في الفصول التالية، نريد أن ننتقل إلى بعض التفاعلات التي تتضمن جزيئات ومركبات وسطية، والتي لا يمكن وصف الربط فيها بشكل كافٍ باستخدام نهج التمركز فقط، كما هو في الفصل السادس. نوع الجزيئات التي نتحدث عنها، لها عادة، أنظمة π موسعة، وهي غالباً مشحونة؛ سوف نرى أن الوصف الأمثل للربط في مثل هذه الجزيئات، تحتاج أجزاء منها، إلى نهج المدار الجزيئي غير المتمركز delocalize، ولكن ليس كل الجزيئات.

مثلاً، دعونا نأخذ في الاعتبار كيف نصف الربط في مركب البروبين propene ومركب البنزين benzene (الشكل رقم ١٠,١). نختار للبروبين تهجين sp^3 للذرة C_1 و sp^2 للذرتين الباقيتين. يعطينا تراكب هذه المهجنات، مع بعضها أو مع مدارات الهيدروجين الذرية $1s$ ، روابط σ في C-H و C-C، وتتكون رابطة π بتراكب مدارات $2p$

خارج المستوى على الذرتين C_2 و C_3 . وصف التمرکز هذا في البروبين كافٍ تماماً. للبنزين، نختار أن تكون كل ذرات الكربون من تهجين sp^2 ، ومرة أخرى، تتكون روابط في C-C و C-H بتراكب المدارات الذرية المهجنة مع بعضها ومع مدارات الهيدروجين الذرية $1s$. بعد ذلك، تتراكب المدارات الستة خارج المستوى $2p$ بثلاثة أزواج لتكوين ثلاث روابط π ، وبالتالي تعطي روابط أحادية وثنائية متعاقبة (متناوبة) حول الحلقة.



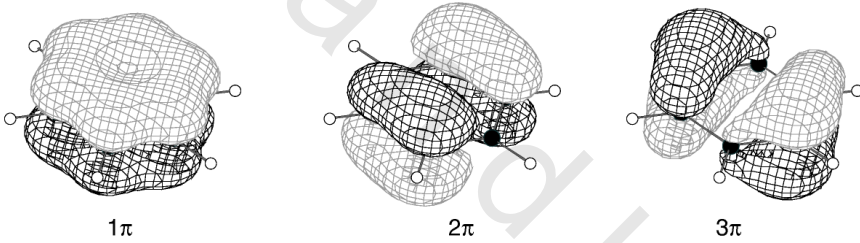
الشكل رقم (١، ١٠). يمكن وصف الربط في البروبين بشكل كافٍ باستخدام روابط $2e - 2c$. ولكن البنزين يتطلب فتح عدم التمرکز لنظام π . تركيبا الطين (الرين) *resonance structures*، المتصلان بواسطة السهم المزدوج، هما محاولة لوصف هذا الربط غير التمرکز باستخدام تراكيب بروابط متمركزة. التركيب في الأسفل، حيث هناك دائرة مرسومة بدلاً من روابط π المنفصلة، هو طريقة أخرى لتمثيل عدم تركز الربط في البنزين.

على كل حال ، المشكلة في وصف التمرکز ، أن هناك الكثير من الأدلة الفيزيائية والكيميائية على أن كل روابط C-C في البنزين متماثلة (مثلاً ، كلها لها نفس الطول) ؛ التركيب الذي يقول بوجود روابط أحادية وثنائية متعاقبة ، هو ببساطة لا يتفق مع هذه المشاهدات. لهذا ؛ فإن البنزين هو مثال على الحاجة لوجود وصف عدم التمرکز. ربما يكون قد حان لكم الدخول إلى استخدام فكرة التراكيب الطينية (الرينية) *resonance structures* لوصف طبيعة عدم التمرکز للروابط في البنزين. الفكرة موضحة في (الشكل رقم ١٠.١) ، حيث يوجد تركيبان مختلفان للبنزين يختلفان فقط في موضع الروابط الثنائية. هذان التركيبان ، لوحدهما ، هما تمثيل مناسب للربط في البنزين ، ولكن بأخذهما معاً ، يؤدي إلى النقطة المهمة ، وهي أن هناك ربط π بين جميع ذرات الكربون المتجاورة. بمعنى ، أن التركيب " الحقيقي " للبنزين يقع بين هذين التركيبين ، وهذا ما يحاول التركيب الذي يقع أسفل (الشكل رقم ١٠.١) أن ينقله - تشير الدائرة إلى أن روابط π غير متمركزة حول الحلقة.

من المغري التفكير بأن الجزئي يتقلب بين التركيبين الطينيين ، ولكن هذه النظرة خاطئة. هذان التركيبان هما ببساطة محاولاتنا لوصف تمركز الربط في جزئي له في الحقيقة ربط غير متمركز. لا يمثل أي من التركيبين تمثيلاً مناسباً للربط الحقيقي ، ولكن أخذهما معاً يؤدي شيئاً قريباً من الحقيقة.

تشبيه مفيد هنا هو البغل ، والذي نحصل عليه من الفرس والحمار. وصف البغل كفرس أو كحمار لن يكون دقيقاً ، وهو لن يتحول فيما بين الاثنين بسرعة ! بدلاً من ذلك ، نحتاج إلى أن نعترف أنه بالرغم من أن في البغل أجزاء تذكرنا بالفرس وأجزاء تذكرنا بالحمار ، ولكنه ، بشكل عام ، شيء مختلف.

تأخذ صورة المدار الجزيئي، بالطبع، صورة الربط غير المتمركز، وتوضح المدارات الجزيئية الثلاثة الأعلى في الطاقة المشغولة، الموضحة في (الشكل رقم ١٠,٢)، هذا بشكل جيد جداً. من الواضح بالنظر إلى هذه المدارات الجزيئية الثلاثة أنها تكونت من تراكب مدارات $2p$ التي تشير إلى خارج مستوى الجزيء، وبالفعل، يمكنكم التعرف على المدار الجزيئي 1π كأنه يشبه صورة "كعكة الدونات" الذي يعطى لتفسير تكافؤ روابط C-C في البنزين. على كل حال، هذه الدونات هي مجرد واحد من ستة مدارات جزيئية تكونت بتراكب مدارات $2p$ الستة خارج المستوى؛ ثلاثة فقط من المدارات الجزيئية المشغولة، وهي الموضحة في (الشكل رقم ١٠,٢).



الشكل رقم (١٠,٢). رسوم بيانية سطحية للمدارات الجزيئية المشغولة الأعلى في الطاقة، π للبتزين؛ مُشار للأجزاء الموجبة والسالبة للدالة الموجية بتظليل مختلف لخطوط الشبكة. موضح أيضاً هيكل جزيء البتزين. هذه المدارات الجزيئية الثلاثة مكونة بوضوح من تراكب مدارات $2p$ خارج المستوى؛ يُذكرنا المدار الجزيئي الأقل طاقة، 1π ، بصورة "الدونات" doughnut المستخدمة غالباً لتفسير الربط π في البتزين.

في الواقع، ليس ضرورياً استخدام نهج المدار الجزيئي غير المتمركز لوصف جميع أنواع الربط في البنزين. باستخدام مدارات sp^2 المهجنة على ذرات الكربون، نستطيع إيجاد إطار σ لروابط C-H و $2c-2e$ C-C، تماماً كما وصفنا أعلاه. نحتاج لنهج المدار الجزيئي فقط لمعالجة مدارات $2p$ الستة خارج المستوى.

هذه الطريقة لوصف البزير تعتبر نموذجية للنهج الذي سنعتمده. يمكن وصف غالبية الربط في الجزيء عادة باستخدام روابط $2c-2e$ لإنتاج إطار σ ، والذي نحتاج لمعالجة تداخله باستخدام نهج المدار الجزيئي.

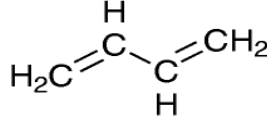
ما سوف نراه في القسم القادم، أن من السهل جداً بناء مدارات π الجزيئية غير المتمركزة، والتي تكونت من مدارات $2p$ المرتبة في صف؛ مثل هذا الترتيب هو، وللغرابية، مألوف في الجزيئات؛ لذا سوف نجد استخدام فوري لهذه المدارات الجزيئية لوصف التركيب البنائي ونشاط المركبات. سوف نبدأ بأربعة مدارات p في صف لتقديم الفكرة ثم نخفض العدد إلى ثلاثة مدارات؛ قد يبدو هذا غير منطقي قليلاً، ولكن اتضح أنه من الأسهل رؤية ما يحدث إذا بدأنا بأربعة مدارات.

(١٠, ١) أربعة مدارات p في صف

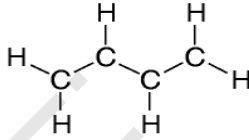
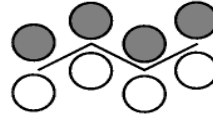
Four p Orbitals in a Row

حالة البيوتاديين، هو مثال جيد لما نعنيه "بمدارات p في صف"، الموضح في (الشكل رقم ١٠,٣). نستطيع وصف الربط في هذا الجزيء بجعل تهجين كل ذرات الكربون من النوع sp^2 ، ثم استخدام هذه المدارات لعمل روابط $2c-2e$ مع ذرات الهيدروجين، وروابط σ بين ذرات الكربون المتجاورة. هناك ٢٢ إلكترون تكافؤ في البيوتاديين، أربعة من كل ذرة كربون وواحد من كل هيدروجين. يستخدم إطار σ ١٨ من هذه الإلكترونات، تاركاً أربعة للذهاب إلى نظام π خارج المستوى، الذي تكوّن من أربعة مدارات $2p$.

نحن نعلم أن هذه المدارات $2p$ الأربعة ستتراكب لتشكيل أربعة مدارات جزيئية (تذكروا أننا وصفنا في القسم ٥.٤، صفحة ١٣٥، كيف أن عدد المدارات الجزيئية يساوي عدد المدارات الذرية المتجمعة منها). سيكون كلٌّ من هذه المدارات الجزيئية الأربعة تجميعاً خطياً للمدارات الذرية الأربعة:



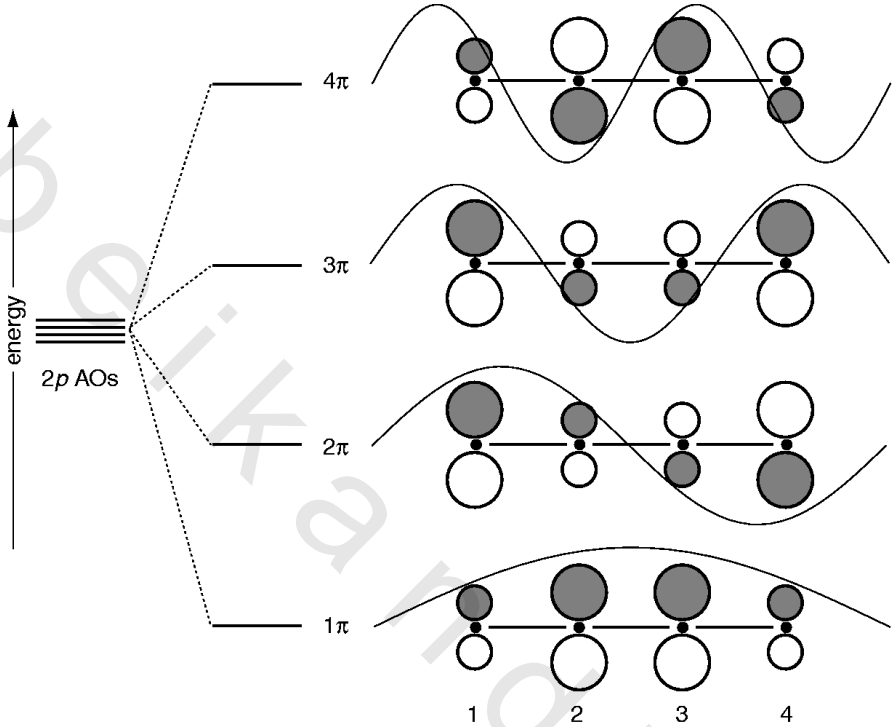
butadiene

 σ framework π system

الشكل رقم (٣، ١٠). في الأعلى، تمثيل تقليدي للبيوتاديين butadiene، حيث يوجد رابطتان مضاعفتان، C=C، مفصولة بواسطة رابطة C-C الأحادية. إذا كان تهجين الكربون sp^2 ، فيمكن وصف الربط بأنه إطار σ متكون من تراكب هذه المدارات المهجنة مع بعضها ومع مدارات الهيدروجين الذرية $1s$ ، بالإضافة إلى نظام π غير المتمركز المتكون من تراكب المدارين الذريين خارج المستوى $2p$. هذه المدارات هي مثال أربعة مدارات p في صف.

$$\text{MO} = c_1 \text{AO}_1 + c_2 \text{AO}_2 + c_3 \text{AO}_3 + c_4 \text{AO}_4$$

حيث AO_1 هو المدار الذري على ذرة الكربون ١، و c_1 هو معامل المدار الذري، وهكذا. هذه المعاملات هي قياسات مساهمة كل مدار ذري في المدار الجزيئي. من السهل نسبياً حساب طاقات المدارات الجزيئية والمعاملات المقابلة لها؛ تتمثل النتائج في رسوم كرتونية في (الشكل رقم ٤، ١٠).



الشكل رقم (٤، ١٠). رسوم كرتونية للمدارات الجزيئية π الأربعة الناتجة عن التراكب " الخطي " للمدارات الذرية $2p$ الأربعة. يُعبر عن معامل (أو مساهمة) كل مدار ذري بواسطة حجم هذا المدار ؛ لاحظوا أن بعض المعاملات سالبة؛ لذا فإن إشارة المدار الجزيئي قد انقلبت. المدار الجزيئي 1π هو الأقل في الطاقة وليس له عقد بين الذرات؛ ويليهِ في الطاقة المدار 2π ، وله عقدة واحدة بين الذرتين ٢ و ٣. كلما ارتفعت الطاقة إلى المدارين الجزيئيين 3π و 4π ، يرتفع عدد العقد إلى ٣ و ٤ على التوالي. تعطى معاملات المدارات بواسطة موجة جيئية sine wave يمكن رسمها فوق الجزيء، كما هو موضح على اليمين؛ هناك نصف موجة جيئية للمدار 1π ، وللمدار 2π هناك اثنتان، وهكذا.

يقع إطار σ في مستوى عقدي لكل مدار جزيئي؛ وهذا سبب إعطاء المدارات الجزيئية الرمز π . في البداية، انظروا إلى طاقات المدارات الجزيئية: هناك مداران جزيئيان

أقل في الطاقة من المدارات الذرية واثنان أعلى ؛ لذا فإن الأوليين مداران جزيئيان رابطان ، والآخرين غير رابطين.

تقع معاملات المدارات الذرية في نمط بسيط كلما زادت طاقات المدارات الجزيئية. في المدار الجزيئي الأقل طاقة ، 1π ، تكون كل المعاملات موجبة ؛ لذا هناك تراكم بناء بين جميع المدارات المتجاورة ؛ لذا ليس من المستغرب أن هذا المدار الجزيئي هو الأقوى في الربط.

هناك مستوى عقدي في المدار 2π بين الذرتين ٢ و ٣ ؛ لذا هناك تداخل بناء بين المدارات الذرية على الذرتين ١ و ٢ وبين تلك التي على الذرتين ٣ و ٤ ، ولكن هناك تداخل هدام بين الذرتين ٢ و ٣. ولأن هناك تداخلين بنائين وتداخل هدام واحد ، فإن المدار ككل هو مدار رابط ، ولكن ليس بقوة المدار 1π .

للمدار الجزيئي 3π مستويان عقديان (بين الذرات ١ و ٢ ، ٣ و ٤) ؛ لذا هناك تراكم هدام بين المدارات الذرية على ١ و ٢ ، ٣ و ٤. هناك تراكم بناء بين المدارات الذرية على الذرتين ٢ و ٣ ، ولكن هذه المرة (عكس 2π) تكون معاملات المدار هي تلك التي تجعلها في الجملة غير رابط.

أخيراً ، للمدار 4π مستوى عقدي بين كل ذرتين متجاورتين ، لذا هناك فقط تداخل هدام ؛ لذلك فهو المدار الجزيئي غير الرابط الأكبر. النمط العام أن المستويات العقدية تزداد بارتفاع الطاقة ؛ هذه ميزة لكل من المدارات الذرية والجزيئية التي رأيناها من قبل.

يتضح أنه لكل مدار جزيئي ، تتبع المعاملات منحنى جيبي مكتوب فوق الجزيء بطريقة خاصة. كلما ارتفعت الطاقة يزداد عدد الموجات نصف الجيبية ، كما هو واضح

في المخطط. تُعطى معاملات ذرات z في المدار الجزيئي k بواسطة :

$$\text{Sin} \left(\frac{jk\pi}{N+1} \right)$$

حيث N هي عدد المدارات الذرية التي تتراكب ؛ $N = 4$ في حالة البيوتادائين.

لذا ؛ فإن معاملات المدار الجزيئي 3π ، والذي له $k = 3$ هي :

$$c_1 = \sin\left(\frac{1 \times 3\pi}{5}\right) = +0.95 \quad c_2 = \sin\left(\frac{2 \times 3\pi}{5}\right) = -0.95$$

$$c_3 = \sin\left(\frac{3 \times 3\pi}{5}\right) = -0.95 \quad c_4 = \sin\left(\frac{4 \times 3\pi}{5}\right) = +0.95$$

والتي تتطابق مع الرسم الموضح في (الشكل رقم ٤، ١٠) (تحتاجون لحساب هذه ، تذكر أن التعبير عن الجيب هو بالزوايا نصف القطرية radians وليس بالدرجات (degrees).

بيوتادائين Butadiene

لدينا أربعة إلكترونات في البيوتادائين لوضعها في نظام π ؛ لذا نضع إلكترونين (متزاوجين) في 1π واثنين آخرين في 2π . لذلك ، فكل الإلكترونات موجودة في المدارات الجزيئية الرابطة.

ينتج عن المدار الجزيئي 1π ، ربط π عبر كل الجزيء ؛ لذا ، وبعكس الصورة البسيطة الموضحة في (الشكل رقم ٣، ١٠) ، هناك ربط π بين ذرتي الكربون ١ و ٢. في الحقيقة ، لأن معاملات ذرتي الكربون ٢ و ٣ في المدار 1π هي الأكبر انظروا (الشكل رقم ١٠، ٤) ، فإن هذا المدار الجزيئي يساهم في الربط بين ذرتي الكربون ٢ و ٣ أكثر مما يساهم في الذرتين ١ و ٢ أو ٣ و ٤.

للمدار 2π عقدة بين ذرتي الكربون ٢ و ٣ ، وبالتالي يؤدي إلى التداخل غير الرابط بين هاتين الذرتين. على كل حال ، بسبب معاملات المدار الأصغر على هاتين الذرتين ، لا يفوق التداخل غير الرابط التداخل الناتج عن المدار 1π ؛ لذا ،

بصورة شاملة، يؤدي انشغال المدارين الجزيئيين 1π و 2π إلى بعض الربط π بين ذرتي الكربون ٢ و ٣.

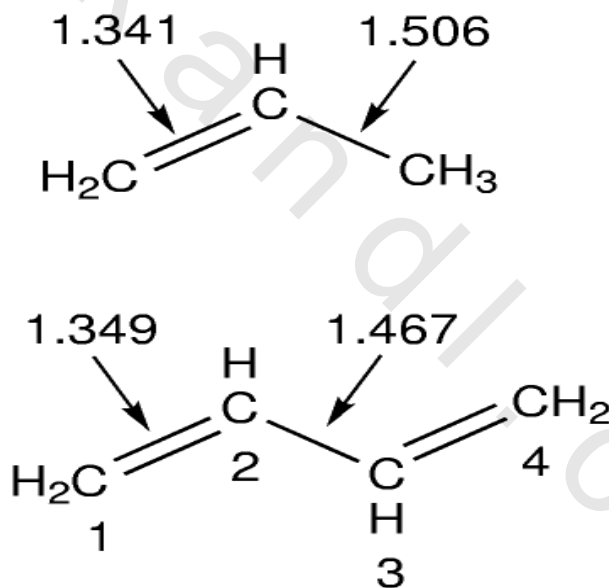
يؤدي المدار الجزيئي 2π أيضاً إلى تداخل الرابط بين ذرتي الكربون ١ و ٢، وبين ذرتي الكربون ٣ و ٤. على أي حال، لا تضيف مشاركات المدارين الجزيئيين 1π و 2π إلى ما يصل إلى نفس كمية المشاركة في ربط π المقدم من ربط $\pi - 2e - 2c$ البسيط في الاثنين. لذا فدرجة ربط π في البيوتادايثين بين ذرتي الكربون ١ و ٢ وبين ذرتي الكربون ٣ و ٤ أقل مما في الاثنين.

الصورة الشاملة للبيوتادايثين هي بسبب ربط π عبر كل ذرات الكربون الأربع، ولكن بتداخل أكبر بين الذرتين ١ و ٢، و ٣ و ٤. تؤكد بيانات طول الرابطة المعطاة في الشكل ١٠،٥ هذا الوصف. طول الرابطة الأحادية بين ذرتي الكربون ٢ و ٣ في البيوتادايثين أقصر مما هي بين ذرات الكربون في البروبين propene، ولكنها ليست بقصر الرابطة المضاعفة. بالمثل، الرابطة المضاعفة الضعيفة بين ذرتي الكربون ١ و ٢ في البيوتادايثين أطول قليلاً من الرابط المضاعفة في البروبين. تشير هذه البيانات إلى وجود ربط π جزئي بين ذرتي الكربون ٢ و ٣، وإضعاف لربط π بين ذرتي الكربون ١ و ٢. كما تنبئنا بالضبط من المدارات الجزيئية.

توصف رابطة π ، التي رسمناها في التركيب البسيط للبيوتادايثين، بأنها متعاقبة *conjugated*، والذي يعني أنهما تكونان نمطاً ترددياً بين الرابطة الأحادية والمضاعفة؛ الميزة الرئيسية لمثل هذه النظم أنها تحتوي على سلسلة متصلة *uninterrupted* من مدارات π تقع خارج مستوى إطار σ . في النظم المتعاقبة، لا يكون ربط π متمركزاً بين زوج من الذرات ولكنه ممتد عبر كل النظام المتعاقب. يتطلب الوصف المناسب للربط في مثل هذا الجزيء نهج المدار الجزيئي غير المتمركز.

في المقابل، فإن جزيئاً مثل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ليس متعاقباً، لأن روابط π مفصولة بواسطة رابطتي سيجما؛ وصف التمرکز للربط مناسب تماماً لمثل هذا الجزيء.

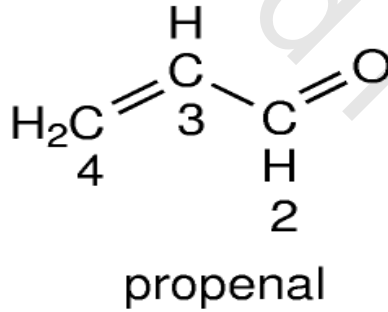
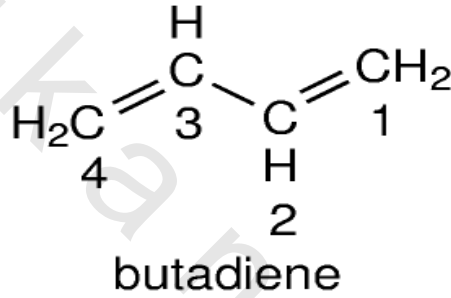
باختصار، لأن رابطتي π في البيوتاديين متعاقبة، فإن التركيب البسيط المعطى في الشكل ١٠.٣ لا يصف فعلاً الربط بشكل مناسب. في الحقيقة، تشغل الإلكترونات الأربعة المسندة إلى رابطتي π في التركيب البسيط مدارات π الجزيئية، والتي تنتشر فوق كامل الجزيء، وبالتالي تؤدي إلى ربط π بين جميع ذرات الكربون المتجاورة.



الشكل رقم (١٠،٥). بيانات عملية لطول الروابط بالإنجستروم، Å، بين ذرات الكربون في البروبين وpropene والبيوتاديين. طول الرابطة بين ذرتي الكربون ١ و ٢ في البيوتاديين أطول من الرابطة المضاعفة في البروبين، بينما الرابطة بين ذرتي الكربون ٢ و ٣ أقصر من الرابطة الأحادية في البروبين. تعطي هذه البيانات دليلاً على وجود ربط π جزئي بين ذرتي الكربون ٢ و ٣.

بروبينال Propenal

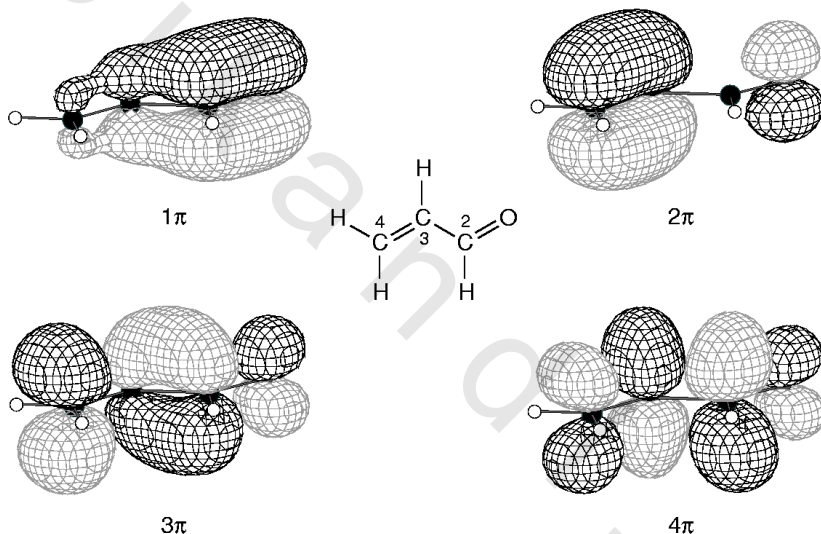
البروبينال (ويسمى أيضاً أكرولين acrolein)، والموضح تركيبه البنائي في (الشكل رقم ١٠,٦)، قريب جداً من البيوتاديينين؛ لكل منهما رابطتان مضاعفتان متعاقبتان وأربعة إلكترونات π إجمالية. بالضبط كما فعلنا مع البيوتاديينين، نستطيع أن نصف نظام π في البروبينال بأنه أربعة مدارات $2p$ في صف.



الشكل رقم (١٠,٦). التركيب البنائي للبيوتاديينين والبروبينال؛ كل ما نحتاجه للتحويل من تركيب لآخر هو استبدال CH_2 في الموقع ١ للبيوتاديينين بذرة أكسجين.

على كل حال، الفرق الجوهرى هو أن المدارات الأربعة لم تعد لها نفس الطاقة — مدار الأكسجين أقل في الطاقة من ذلك الذي للكربون (انظروا الشكل ٤,٣٤)،

صفحة ١١٨). سوف تظل مدارات $2p$ تؤدي إلى أربعة مدارات جزيئية، ولكنها لن تكون تماماً مثل تلك الموضحة في (الشكل رقم ١٠,٤)؛ سيغير وجود مدار ذري واحد للأكسجين معاملات الطاقات والمدار معاً للمدارات الجزيئية. سيتطلب الأمر حسابات كمبيوتر للعمل على المدارات الجزيئية الموضحة في (الشكل رقم ١٠,٧)، كرسومات بيانية سطحية.

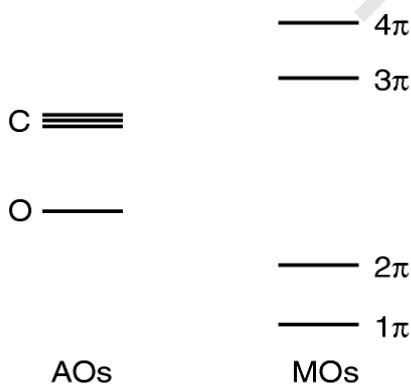


الشكل رقم (١٠,٧). رسوم بيانية سطحية لمدارات π الجزيئية الأربعة في البرومينال؛ يتطابق نظام الترقيم مع ذلك المستخدم في (الشكل رقم ١٠,٨) ومع النظام المتعلق بالمدارات الجزيئية والموضح (بالشكل رقم ١٠,٤).

بشكل عام، تتشابه المدارات الجزيئية مع تلك التي لليبوتادايين والموضحة في (الشكل رقم ١٠,٤). المدار الجزيئي 1π هو الأقل في الطاقة وليس له مستويات عقدية بين الذرات. معامل المدار الذري للذرة رقم ٤ في البرومينال صغير جداً، وبالكاد يُرى في هذا الرسم.

المدار الجزيئي 2π هو التالي في ارتفاع الطاقة ؛ كما هو الحال في البيوتادايثين ، هناك تراكب بناءً بين المدارين الذريين على ذرتي الكربون ٣ و ٤ ، ولكن معامل المدار الذري لذرة الكربون ٢ في البروبينال صغير جداً ؛ لذا هناك تراكب بناءً قليل بين هذا المدار وذلك الذي للأكسجين. أخيراً ، وكما هو الحال في البيوتادايثين ، للمدارين الجزيئيين 3π و 4π مستويين و ثلاثة مستويات على التوالي.

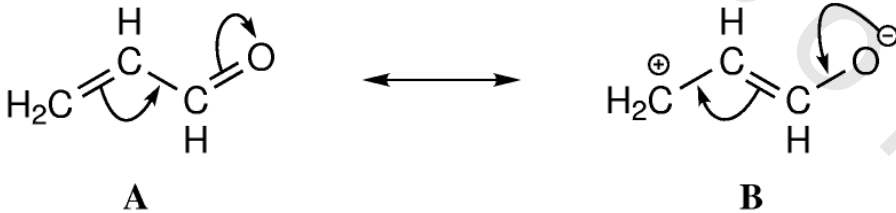
يوضح (الشكل رقم ١٠.٨) الترتيب المحسوب لطاقات المدار الجزيئي في البروبينال ؛ ويوضح (الشكل رقم ١٠.٤) مقارنة هذه الطاقات مع تلك التي للبيوتادايثين. يتضح دائماً أن المدار الجزيئي الأقل طاقة سيكون أقل في الطاقة من المدار الذري الأقل طاقة ، والمدار الجزيئي الأعلى في الطاقة سيكون أعلى في الطاقة من المدار الذري الأعلى في الطاقة. تتوافق كل مخططات المدار الجزيئي التي رأيتها مع هذا النمط. يقع المداران الذريان الآخريان في الوسط تقريباً ، ومن غير الممكن ، حقيقة ، أن نؤمن أين ستقع. الذي نعرفه أنه كلما زاد عدد العُقد في مدار ما ، زادت الطاقة ، ويتوافق هذا مع الترتيب الموضح في (الشكل رقم ١٠.٨).



الشكل رقم (١٠,٨). مخطط المدار الجزيئي لنظام π في البروبينال. كما هو موضح في النص، يقع المدار الجزيئي الأقل طاقة (1π) تحت المدار الذري. وبالمثل، يقع المدار الجزيئي الأعلى طاقة (1π) فوق المدار الذري الأعلى طاقة.

وصفنا في القسم رقم (٦، ٥) المدارات الجزيئية المتكونة من تراكب مدارين ذريين غير متساويين في الطاقة. والذي وجدناه هو أن المدارين الذريين لا يساهما بدرجة واحدة في تكوين المدار الجزيئي، وأن المدار الذري الأقرب في الطاقة لمدار جزيئي معين، هو المساهم الأكبر في هذا المدار الجزيئي. تؤدي هذه الفكرة إلى وضع أكثر تعقيداً؛ لذا نتوقع أن المدار الذري للأكسجين سيشارك بشكل أكبر في المدار الجزيئي 1π في البروبينال مما سيفعل المدار 4π ؛ يدل على ذلك (الشكل رقم ١٠،٧).

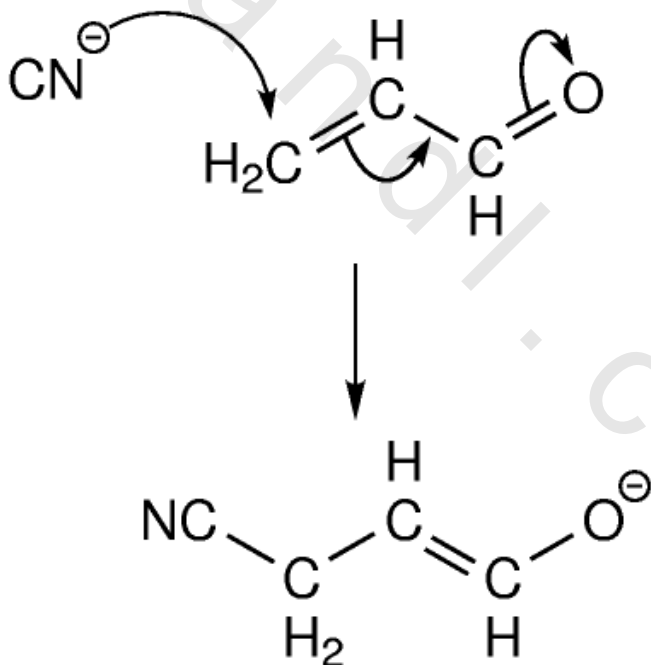
هناك أربعة إلكترونات في نظام π هذا؛ لذا فإن المدارين الجزيئيين 1π و 2π مشغولان؛ مما يجعل المدار 2π هو المدار الجزيئي الأكثر انشغالاً، والمدار 3π هو المدار الأدنى في عدم الانشغال. يساهم المدار الجزيئي 1π في الربط بين ذرة الكربون ٢ والأكسجين، ويساهم في الربط بين ذرة الكربون ٢ و ٣ بدرجة أقل. يثبت طول الرابطة بين ذرتي الكربون ٢ و ٣، حيث يساوي ١،٤٨٤ أنجستروماً، وهو أقصر من طول الرابطة الأحادية، وجود ربط π بين هاتين الذرتين. يساهم المدار الجزيئي 2π في الربط بين ذرتي الكربون ٣ و ٤ فقط، مما يجعل الربط π مثل التركيب المتمركز فقط. يوضح (الشكل رقم ١٠،٩) الطريقة التي تمثل صفات الرابطة المضاعفة الجزيئية باستخدام تراكيب $2c-2e$ المتمركزة.



الشكل رقم (٩، ١٠). التراكيب الطينينية للبروبينال، والتي توضح ربط π الجزئي بين ذرتي الكربون ٢ و ٣؛ يساهم التركيب B بدرجة أقل من A.

توحي الحقيقة التي تقول إن طول الرابطة بين ذرتي الكربون ٢ و ٣ أصغر قليلاً من طول الرابطة الأحادية النموذجية بين ذرات الكربون بأن هناك كثافة إلكترونية إضافية على الأكسجين وكثافة أقل على ذرة الكربون ٤.

تتأكد إزالة الكثافة الإلكترونية عن ذرة الكربون ٤ بملاحظة أنه، بينما لا يهاجم النيوكليوفيل الرابطة C=C عادة، فإن هذا الهجوم يحدث أحياناً على روابط C=C المتعاقبة. مثلاً، CN^- يمكن أن يهاجم، إما ذرة كربون مجموعة الكربونيل مباشرة (مثل التفاعلات في القسم رقم (٧,٣) وإما يمكن أن يهاجم ذرة الكربون ٤، كما هو واضح في (الشكل رقم ١٠,١٠).

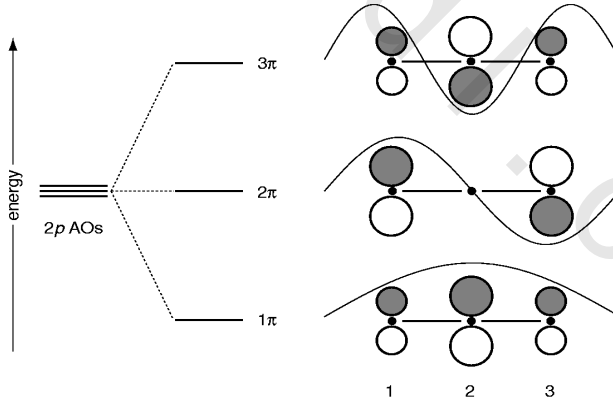


الشكل رقم (١٠,١٠). في التفاعل بين CN^- والبروبينال، يمكن للنيوكليوفيل أن يهاجم ذرة الكربون رقم ٤ بالإضافة إلى ذرة كربون مجموعة الكربونيل.

(١٠، ٢) ثلاثة مدارات p في صفThree p Orbitals in a Row

عندما تتراكب ثلاثة مدارات ذرية p في صف، تتكون ثلاثة مدارات جزيئية، ويمكن بناء هذه المدارات بنفس الطريقة التي فعلناها لتراكب أربعة مدارات p ؛ يوضح (الشكل رقم ١٠، ١) المدارات الجزيئية على هيئة رسوم كرتونية. كما في السابق، تزداد طاقة المدارات الجزيئية كلما زاد عدد العقد، وتعطى معاملات المدارات بواسطة موجات جيبية يمكن نقشها فوق الجزيء.

الفرق البسيط الوحيد بين تراكب ثلاثة مدارات وتراكب أربعة هو أنه في الحالة الأولى، هناك واحد من المدارات الجزيئية (2π) غير رابط (لها تقريباً نفس طاقة المدارات الذرية). يمكن مشاهدة ذلك أيضاً للمدار الجزيئي؛ معامل مدار الذرة الوسطى صفر، لذلك ليس هناك تراكب بناء أو هدام بين المدارات الذرية على الذرتين المتجاورتين. ذرتا الكربون الطرفيتان بعيدتان؛ لذا لا يحصل بين مداراتهما الذرية تراكب معتبر.

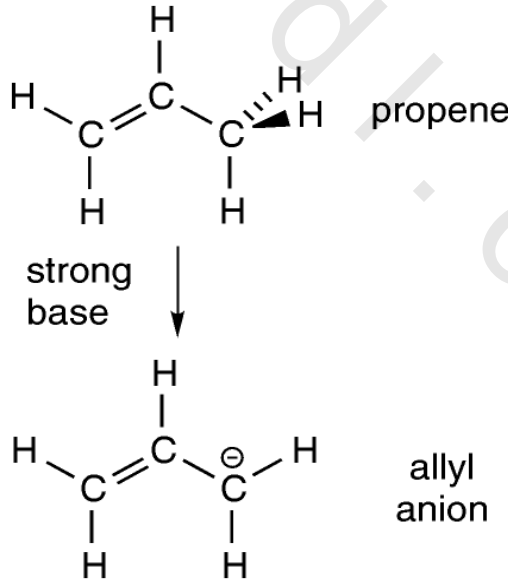


الشكل رقم (١٠، ١). رسوم كرتونية لثلاثة مدارات جزيئية π ناتجة عن تراكب خطي لثلاثة مدارات ذرية $2p$ ورسم المخطط بنفس طريقة (الشكل رقم ٤، ١٠). كما في السابق، أعطيت معاملات المدارات بواسطة موجات جيبية يمكن رسمها فوق الجزيء؛ هناك نصف موجة جيبية للمدار الجزيئي 1π ، ونصفين للمدار 2π ، وهكذا. كما هو متوقع، تزداد طاقات المدارات الجزيئية بازدياد عدد العقد.

يتضح أن فهم المدارات الجزيئية π التي تتكون من تراكب المدارات الثلاثة p مفيد جداً في تفسير جميع أنواع المشاهدات، مثل لماذا تكون روابط الأמיד منبسطة؟ ولماذا تكون رابطتا C-C في أيون الأليل allyl ion متساويتين في الطول؟

آنيون الأليل Allyl anion

يمكن الظن بأن آنيون الأليل ناتج عن إزالة البروتون من البروبين، كما هو واضح من (الشكل رقم ١٠، ١٢)؛ نحتاج إلى قاعدة قوية جداً لإزالة البروتون من هذا الجزيء. يمكن وصف الرابطة في آنيون الأليل بأنه يحتوي تهجين sp^2 على كل ذرة كربون؛ تترابك هذه المدارات المهجنة مع بعضها أو مع مدارات $1s$ للهيدروجين لتعطي إطار σ . تترابك المدارات خارج المستوى 2π لتكون المدارات الجزيئية الثلاثة الموضحة في (الشكل رقم ١٠، ١١).



الشكل رقم (١٠، ١٢). يمكن أن يتكون آنيون الأليل بمعاملة البروبين مع قاعدة قوية جداً.

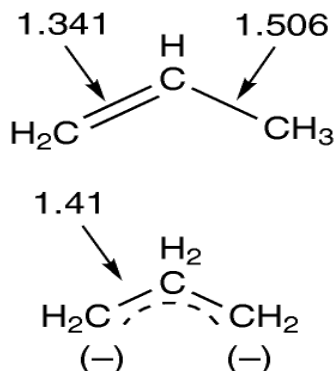
عدد إلكترونات التكافؤ للآنيون هو: أربعة من كل واحدة من ذرات الكربون الثلاث، إلكترون من كل ذرة من ذرات الكربون الخمس، بالإضافة إلى إلكترون الشحنة السالبة؛ ويكون المجموع ١٨ إلكترونًا. منها ١٤ إلكترونًا تستخدم في إطار σ ، وتتجه الأربعة الباقية إلى نظام π ؛ لذا نرجع إلكترونين إلى المدار الجزيئي 1π وإلكترونين للمدار الجزيئي 2π .

تساهم الإلكترونات التي تشغل المدار 1π في ربط π فوق جميع الذرات الثلاث، بينما لا تساهم تلك التي تشغل المدار 2π في ربط π . على أي حال، كون المدار 2π مشغولاً يزيد الكثافة الإلكترونية على ذرتي الكربون الطرفيتين أكثر مما يزيد على الذرة الوسطى.

بما أن المدار 1π متماثل حول المركز، نستنتج أن الرابطين C-C متطابقان. وبالفعل أثبتت التجربة صحة ذلك، وأن الرابطين لهما نفس الطول. من المهم أيضاً مقارنة طول هذه الرابطة مع تلك التي للبروبين (الشكل رقم ١٠، ١٣)؛ حيث يتبين أن طول الرابطة في الآنيون متوسط بين طول الرابطة الأحادية C-C والرابطة المضاعفة في البروبين. بما أن هناك إلكترونين فقط في المدار 1π يساهمان في الربط عبر الذرات الثلاث، فإننا نتوقع أن يكون ربط 1π جزئياً، وهو ما تشير إليه بيانات طول الرابطة.

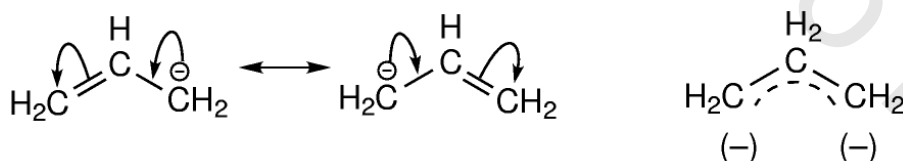
الشيء الآخر المهم حول آنيون الأليل هو كيفية اختلاف الكثافة الإلكترونية بين ذرات الكربون. للمدار الجزيئي 1π معامل المدار الأعلى، وبالتالي الأعلى في الكثافة الإلكترونية على ذرة الكربون المركزية. على أي حال، يضع المدار الجزيئي 2π الكثافة الإلكترونية على ذرتي الكربون الطرفيتين وليس على الوسط. نحتاج إلى حسابات مفصلة لمعرفة أي من الذرتين تستحوذ على الكثافة الإلكترونية - في الواقع، يتضح أن ذرتي الكربون الطرفيتين لهما كثافة إلكترونات π الأعلى.

لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية ؟



الشكل رقم (١٠، ١٣). مقارنة بين أطوال رابطة C-C بالأنجستروم للبروين وآيون الأليل allyl anion، الآيون متناظر وله طول رابطة متوسطة بين طول الرابطة الأحادية والمضاعفة في البروين.

لتفسير خصائص آيون الأليل هذه باستخدام التركيبات المتمركزة، لابد لنا من رسم تركيبين طنينيين، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٠، ١٤). تفيد هذه التركيبات أن الشحنة غير متمركزة، وأنها يمكن أن "توجد" إما على ذرتي الكربون الطرفيتين وإما بين الذرتين ٢ و ٣؛ وكذلك الحال بالنسبة للرابطة المضاعفة. تتفق هذه الصورة مع نهج المدار الجزيئي، الذي يتوقع تركيباً متماثلاً تكون فيه رابطة π جزئية وكذلك كثافة إلكترونية أعلى على ذرتي الكربون الطرفيتين. يمكن تمثيل الآيون أحياناً بخطوط متقطعة عبر ذرات الكربون الثلاث للإشارة إلى رابطة π الجزئية، كما في (الشكل رقم ١٠، ١٤).



الشكل رقم (١٠، ١٤). على اليسار، هناك تركيبان طنينيان لآيون الأليل موصولان بسهم ذي رأسين. على اليمين، هناك تمثيل متناوب حيث توضح الخطوط المتقطعة رابطة π الجزئية عبر ذرات الكربون الثلاث. تشير الإشارة السالبة (-) في هذا التركيب إلى مكان وجود الشحنة السالبة، كما هو موضح في التركيب الطنيني على اليسار.

من المهم مقارنة التركيبين الطنينيين بمظهر المدار الجزيئي المشغول الأعلى، حيث تتقيد الكثافة الإلكترونية في هذا المظهر على ذرتي الكربون الطرفيتين. وهذا بالضبط حال التركيبين الطنينيين. لذا؛ هناك بعض أوجه الشبه بين مظهر المدار الجزيئي المشغول الأعلى وتوزيع الشحنة المتوقع للتركيبين الطنينيين.

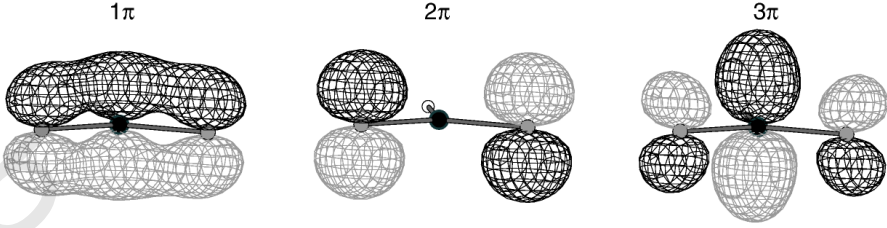
آنيون الكربوكسلات Carboxylate anion

آنيون الكربوكسلات وثيق الصلة بآنيون الأليل، والمتكون من إزالة بروتون من حمض الكربوكسيل، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٥, ١٠).



الشكل رقم (١٥, ١٠). يتكون آنيون الكربوكسلات carboxylic anion عند نزع بروتون من حمض كربوكسيلي. نظام π في الآنيون غير متمركز، ويمكن وصفه باستخدام تركيبين طنينيين، أو باستخدام خط متقطع للإشارة إلى الرابطة الجزيئية.

يمكن وصف الآنيون الناتج بتعبيرات مشابهة جداً لتلك التي استخدمت لآنيون الأليل، والفرق الوحيد هو أنه بدلاً من تكوّن نظام π من مدارات الكربون $2p$ الثلاثة، فإنها تتكون من مدار واحد للكربون ومدارين للأكسجين. يوضح (الشكل رقم ١٥, ١٦) الرسوم البيانية السطحية للمدارات π الجزيئية الثلاثة - تذكرنا هذه الرسوم بتلك الموجودة في (الشكل رقم ١٠, ١١).



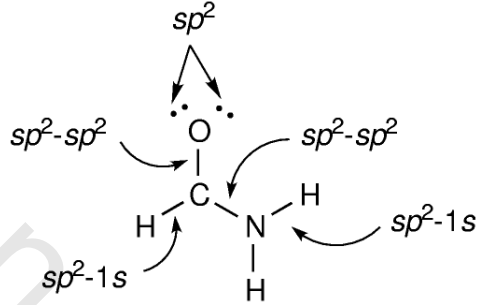
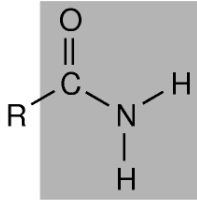
الشكل رقم (١٠, ١٦). رسوم بيانية سطحية للمدارات الجزيئية π الثلاثة لأيون الميثانويت methanoat HCOO^- ion. يُرى الجزيء من الجانب، بحيث يتجه مدارا الأكسجين نحونا ويتجه مدار الهيدروجين بعيداً عنا. لاحظوا التشابه بين هذه المدارات الجزيئية وبين تلك المرسومة في الشكل ١٠, ١١. المدار الجزيئي 2π هو المدار المشغول الأعلى. والمدار الجزيئي 3π هو المدار غير المشغول الأدنى.

من هذه المدارات الجزيئية، هناك فقط المداران 1π و 2π مشغولان؛ لذا فإن النتيجة حول أيون الكربوكسيلات تتشابه كثيراً مع أيون الأليل، بمعنى أن هناك رابطة π جزيئة عبر ذرات الكربون الثلاث، والشحنة السالبة تكون أكثر على ذرتي الأكسجين، و رابطتا C-O متماثلتان. وتؤكد البيانات التجريبية أن لهاتين الرابطين نفس الطول وهو ١,٢٤٢ أنجستروماً، وهو طول متوسط بين الرابطة النموذجية C=O وهو ١,٢٠٢ أنجستروماً وطول الرابطة النموذجية C-OH وهو ١,٣٤٣ أنجستروماً، مما يؤكد أن هناك ربط π عبر ذرات الكربون الثلاث.

كما هو موضح في (الشكل رقم ١٠, ١٥)، يمكن تمثيل خصائص الربط هذه في أيون الكربوكسيلات إما باستخدام التراكيب الطينية وإما بالخطوط المتقطعة لتمثيل الربط الجزيئي.

الأميدات Amides

توضح لنا دراسات تراكيب الأميدات باستخدام التقنيات التجريبية مثل حيود الأشعة السينية X-ray diffraction أن الروابط مع كربون مجموعة الكربونيل، مع ذرة النيتروجين ومع ذرتي الهيدروجين المرتبطين مع ذرة النيتروجين تقع كلها في نفس المستوى، كما هو واضح في (الشكل رقم ١٧، ١٠).

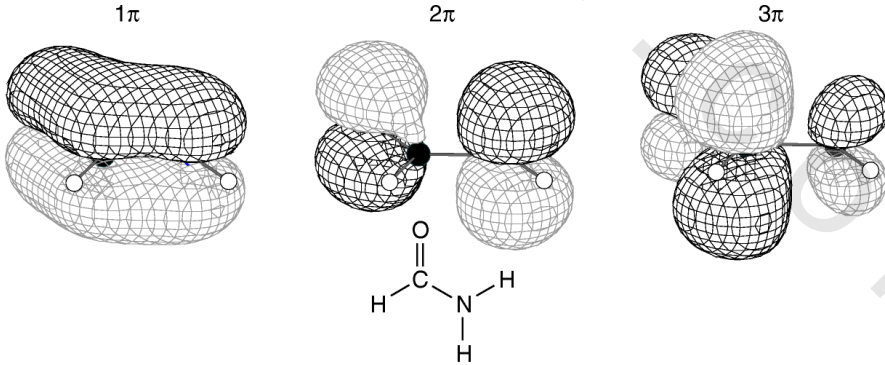


الشكل رقم (١٧، ١٠). وُجد أن كل الروابط ضمن المربع المظلل لتركييب هذا الأמיד تقع في نفس المستوى. وإذا كانت هذه هي الحال، فإن أفضل وصف لإطار σ للميثان أميد methanamide أنه مكوّن من تراكب مدارات sp^2 المهجنة في الأكسجين، الكربون والنيتروجين. ويشغل زوجان الكترونيان حران مداري sp^2 المهجنة على الأكسجين.

نظراً لاستوائية planarity الأמיד، فإننا يجب أن نختار المدارات sp^2 المهجنة لكل من ذرة كربون مجموعة الكربونيل والنيتروجين لوصف الربط. كما ناقشنا في صفحة ١٩٠، فليس مهماً كثيراً أن نختار أن التهجين في الأكسجين هو sp أو sp^2 ؛ لذا نختار أن يكون sp^2 . يعطينا مخطط التهجين هذا مباشرة ما هو موضح في (الشكل رقم ١٧، ١٠).

تعني استوائية مجموعة الكربونيل أن مدارات p الثلاثة المتبقية (من الكربون والنيتروجين والأكسجين) كلها عمودية على المستوى ، وبالتالي فهي في الوضع الهندسي الصحيح لتتراكب مع بعضها لتكوين مدارات π الجزيئية. يمكن اعتبار نظام π على غرار ثلاثة مدارات p في صف ، ولكن ، بعكس أيون الأليل ، ليس للمدارات الذرية نفس الطاقة. توقعنا من (الشكل رقم ٤,٣٤) ، صفحة ١١٨ ، أن يكون المدار الذري للأكسجين هو الأقل طاقة ، يليه المدار الذري للنيتروجين ، ثم المدار الذري للكربون هو الأعلى طاقة.

يوضح (الشكل رقم ١٠, ١٨) رسوماً بيانية سطحية لمدارات π السطحية هذه ؛ هناك أربعة إلكترونات في نظام π ؛ لذا فهي تشغل المدارين الجزيئيين 1π و 2π ، ويربط المدار الجزيئي الأقل طاقة (1π) كل الذرات الثلاث. عند مستوى الرسم ، لا يظهر المدار الجزيئي 2π أي مساهمة ملحوظة من المدار الذري للكربون ؛ ولذلك فإن هذا المدار الجزيئي يساهم بقدر ضئيل في الربط. أخيراً ، وكما هو الحال في أيون الأليل ، فإن للمدار 3π مستويين عقديين بين الذرات.



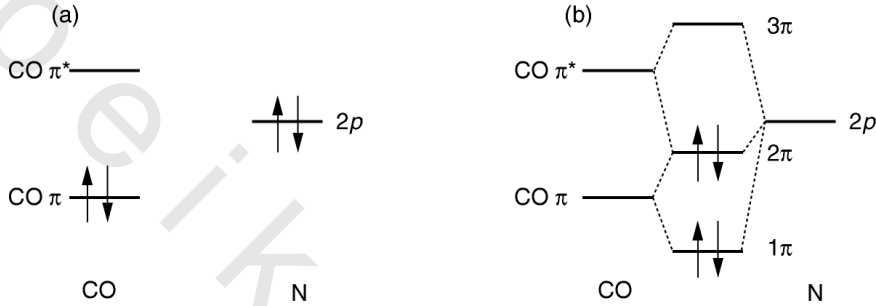
الشكل رقم (١٠, ١٨). رسوم بيانية سطحية لمدارات π الجزيئية للميثان أميد methanamide.

بما أن هناك دليلاً عملياً على أن الأميدات تعتمد دائماً هذا المستوى الهندسي ، فإننا نستنتج أن له الطاقة الأقل ؛ لذلك فإن الترتيب البديل ، حيث النيتروجين هرمي الشكل ومدار sp^3 المهجن وكذلك الزوج الإلكتروني لا يشارك في نظام π هو الأعلى طاقة. لذلك فإن السؤال هو لماذا تخفض مشاركة الزوج الإلكتروني الحر من الطاقة ؟ يقدم (الشكل رقم ١٩، ١٠) تفسيراً لذلك باعتبار تأثير تراكب الزوج الإلكتروني الحر للنيتروجين مع المدارات الجزيئية π لمجموعة الكربونيل. في الحالة (a) نرى حالة جزئية افتراضي ، حيث لا يوجد تداخل بين هذه المدارات. طاقة المدارات الذرية للنيتروجين تقع في الوسط بين تلك التي للكربون وتلك التي للأكسجين ؛ لذا وضعنا هذه الطاقة في المخطط بين مداري π .

إذا حدث التداخل ، فإن المدارات الجزيئية الناتجة هي الموضحة في الحالة (b). كما ذكر في صفحة ٣٢٣ ، فإن المدارات الجزيئية الأعلى والأدنى طاقة يجب أن تقع ، على التوالي فوق وتحت المدارات الذرية الأعلى والأدنى طاقة. يندرج المدار الجزيئي 2π قريباً جداً من طاقة المدار $2p$ للنيتروجين ، ولكننا نحتاج إلى حسابات كمبيوترية لمعرفة ما إذا كان فوق أو تحت طاقة المدار الذري ؛ اعتباراً ، أوضحنا أنه يقع عند طاقة أقل مما لمدار النيتروجين $2p$.

ينتهي الحال بالزوج الإلكتروني ، الذي بدأ في المدار الجزيئي π لمجموعة الكربونيل ، في المدار الجزيئي 1π ، حيث إن طاقته انخفضت. وسواء انخفضت الطاقة الكلية أو لم تنخفض عند الانتقال من (a) إلى (b) ، فإن ذلك يعتمد أيضاً على كيفية تغير طاقة الزوج الحر عندما ينتقل إلى المدار الجزيئي 2π . وحيث إننا نعلم أن الشكل الهندسي المستوي هو المفضل ، وأن خصائص هذا الشكل هي مساهمة الزوج الحر في نظام π ، نستنتج أن الحالة (b) هي الأقل طاقة. بالمقارنة مع الحالة (a) ، يمكن أن يكون

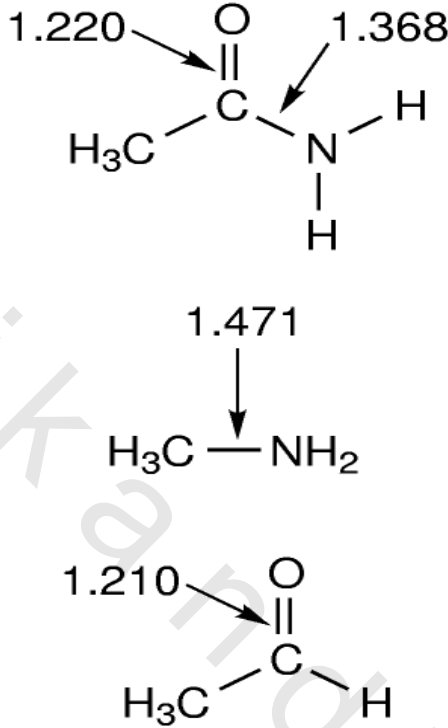
الانخفاض في طاقة المدار الجزيئي 1π يفوق أي زيادة في طاقة المدار الجزيئي 2π أو يكون المدار الجزيئي 2π نفسه انخفضت طاقته.



الشكل رقم (١٩، ١٠). يوضح مخطط المدار الجزيئي التداخل بين مدار الزوج الإلكتروني الحر للنيتروجين والمدارات الجزيئية π لمجموعة الكربونيل في الأميد. توضح الحالة (a) الوضع قبل التداخل؛ يظهر مدار الزوج الإلكتروني للنيتروجين عند طاقة متوسطة بين المدارين الجزيئيين π و π^* على أساس أن المدارات الذرية للنيتروجين تقع بين تلك التي للكربون والأكسجين. يوضح مخطط المدار الجزيئي (b) الحالة بعد التداخل بين المدارات؛ ينتج عن التداخل خفض للطاقة الكلية للإلكترونات.

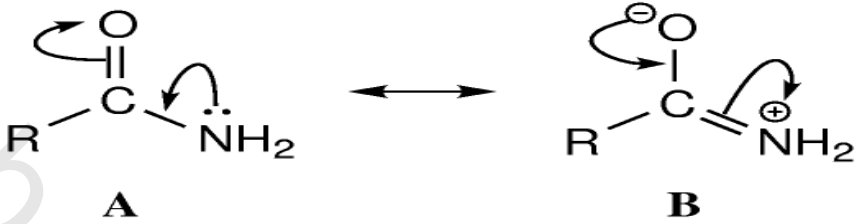
حدوث نظام π غير المتمركز هذا له أيضاً تأثير على قوة الربط. إذا لم ندرج المدار $2p$ للنيتروجين في نظام π ، سيكون هناك إلكترونان فقط، وهما يشغلان مدار الرابط في مجموعة الكربونيل، والذي يربط فقط بين الكربون والأكسجين. على كل حال، إذا اعتبرنا إلكترونين النيتروجين، فإن هناك أربعة إلكترونات، اثنان منها يشغلان المدار الجزيئي 1π الذي يربط عبر الذرات الثلاث، ويشغل الآخرا مدار 2π والذي يشارك قليلاً في الربط. والخلاصة أن الرابطة C-O في الأميدات ضعيفة بالمقارنة مع الميثانال، حيث إن إلكترون الرابطة π في الميثانال ينتشران بفعالية فوق ثلاث ذرات في الميثان أميد؛ بعبارة أخرى، رابطة π C-O في الأميدات جزئية.

في المقابل، تصبح رابطة C-N أقوى نوعاً ما لأن انشغال المدار الجزيئي 1π يؤدي إلى ربط π بين الكربون والنيتروجين، والذي لا يوجد، على سبيل المثال، في جزيئات مثل المثيل أمين. تفسر خصائص ربط π الجزيئي أيضاً لماذا يكون الدوران حول هذه الرابطة أصعب منه قليلاً حول الرابطة σ . حاجز الدوران ليس كبيراً بالمقارنة مع رابطة π الكلية في الإثين (صفحة ١٨٧)، ولكنه كبير بما يكفي لعرقلة تركيب جزيئات تحتوى على مجموعة الأמיד. كما ناقشنا في صفحة ٢٦٦ فإن الروابط الأמידية تتكون عندما تنضم الحموض الأمينية معاً لتكوين البروتينات، ويتضح أن الدوران الممنوع حول الرابطة C-N يلعب دوراً حاسماً في تحديد التركيب البنائي ثلاثي الأبعاد للبروتينات. تؤكد بيانات طول الرابطة المعطاة في (الشكل رقم ١٠،٢٠) هذه التوقعات. طول رابطة C-N في الأמיד تعتبر أقصر من تلك التي في المثيل أمين. هناك أيضاً زيادة في طول رابطة C-O في الإيثان أמיד بالمقارنة مع الإيثانال، بالرغم من أن التأثير ليس كما هو في رابطة C-N.



الشكل رقم (١٠،٢٠). بيانات طول الرابطة (بالأنجستروم) للإيثان أميد، الميثيل أمين و الإيثانال. والملفت هو قصر رابطة C-N في الأميد بالمقارنة مع تلك التي للأمين - الشيء الذي يمكن أن نعزوه إلى ربط π الجزئي المنطوي على الزوج الحر للنيتروجين ومجموعة الكربونيل.

يمكن تمثيل مشاركة الزوج الحر للنيتروجين في ربط π ، من وجهة نظر التركيب المتمركز، بكتابة التركيب الطيني، حيث تتكون رابطة π بين الكربون والنيتروجين، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٠،٢١).



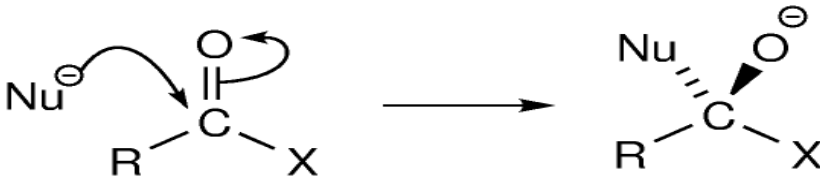
الشكل رقم (١٠, ٢١). تراكيب طنينية لأמיד؛ في التركيب (B)، يفسر وجود رابطة مضاعفة بين الكربون والنتروجين الاستوائية الملاحظة للأמיד، وقصر رابطة C-N.

نحن نعلم أن رابطة C-N لها فقط خصائص π جزئية؛ لذا فإن التركيب B له مشاركة ثانوية. لتكوين رابطة π C-N، في هذا التركيب، لا بد من كسر رابطة π C-O، مما ينتج عنه شحنة سالبة على الأكسجين. ولم يعد هناك زوج حر على النتروجين (لأنه استخدم لتكوين رابطة π C-N) ولكنه يشارك الكربون بهذين الإلكترونين. إنه في الواقع، فقد إلكترونًا واحدًا؛ لذا أصبح موجب الشحنة.

(١٠, ٣) نتائج التفاعلات الكيميائية - تفاعلات مركبات الكربونيل

Chemical Consequences - Reactions of Carbonyl Compounds

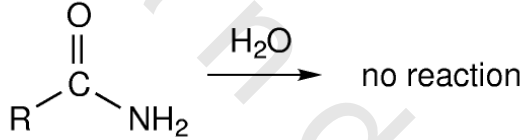
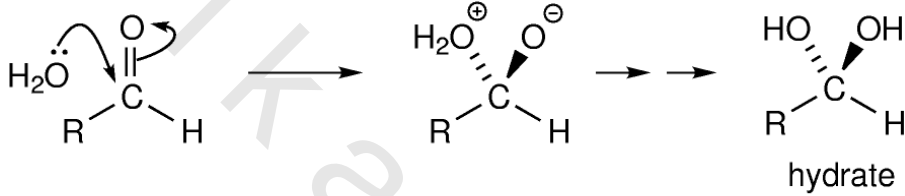
كما رأينا في القسم رقم (٧, ٣)، فإن مجموعة الكربونيل عرضة لهجوم نيوكليوفيلي؛ مما يؤدي في الخطوة الأولى إلى مركب وسطي رباعي الوجوه، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٠, ٢٢). إن لتغيير مجموعة x تأثيراً كبيراً على سرعة التفاعل، وسنركز في هذا القسم على تفسير هذا التأثير.



الشكل رقم (١٠, ٢٢). يهاجم النيوكليوفيل (Nu^-) مركبات الكربونيل، وينتج من الخطوة مركب وسطي رباعي الوجوه. يؤثر تغيير مجموعة x تأثيراً كبيراً على سرعة هذا التفاعل.

الأميدات والألدهيدات Amides and aldehydes

تبدي الأميدات والألدهيدات نشاطاً متبايناً جداً تجاه الماء كعامل نيوكليوفيلي. كما هو موضح في (الشكل رقم ١٠,٢٣)، يهاجم الماء الألدهيدات مباشرة ويتكون مركب وسطي رباعي الوجوه، والذي يتفكك إلى مركب يعرف باسم هيدرات *hydrate*. في المقابل، لا يبدي الأميد أي نشاط تجاه الماء.



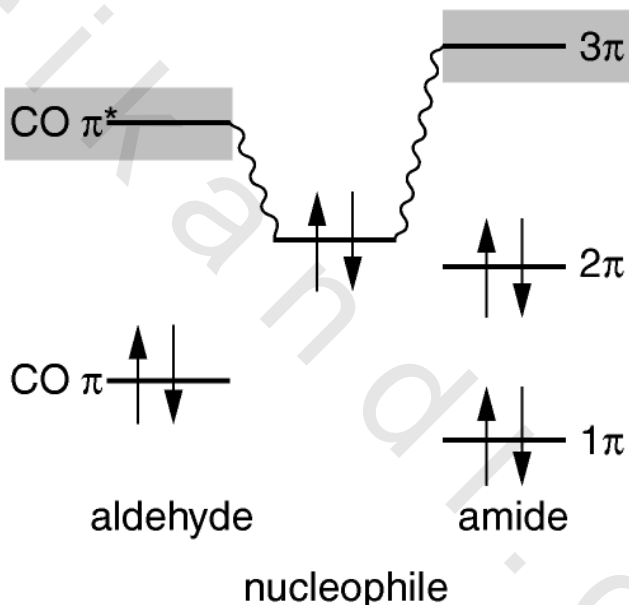
الشكل رقم (١٠,٢٣). تتفاعل الألدهيدات مباشرة مع الماء لتعطي كمية معتبرة من الهيدرات *hydrate*؛ الأميدات لا تتفاعل مع الماء.

التداخل الإبتدائي في هذه التفاعلات هو بين أعلى مدار جزيئي مشغول للنيوكليوفيل (هو في هذه الحالة الزوج الحر على الأكسجين) أدنى مدار جزيئي فارغ لمركب الكربونيل (وهو في هذه الحالة الألدهيد)، رأينا في صفحة ١٨٩ أن المدار الجزيئي الفارغ الأدنى هو المدار الجزيئي π^* المتكون من تراكب مداري $2p$ على الكربون والأكسجين.

في الأميدات، يشارك الزوج الحر على النيتروجين في نظام π لمجموعة الكربونيل، لتكوين ثلاثة مدارات جزيئية π . ناقشنا في (الشكل رقم ١٠,١٩) كيف أن

هذا التداخل يؤدي إلى تكوين أدنى مدار جزيئي فارغ 3π ، والذي كان أكثر طاقة من المدار الجزيئي π^* لمجموعة الكربونيل.

يوضح (الشكل رقم ١٠،٢٤) الطاقات النسبية الأدنى مدار جزيئي فارغ للألدهيد والأميد، وأعلى مدار جزيئي مشغول على النيوكليوفيل. وحيث إن المدار الجزيئي المشغول الأعلى هو الزوج الحر على الأكسجين، فتتوقع أن يكون



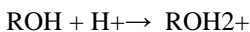
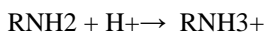
الشكل رقم (١٠،٢٤). على اليسار، المدارات الجزيئية π للألدهيد. في الوسط، المدار الجزيئي المشغول الأعلى للنيوكليوفيل. وعلى اليمين، المدارات الجزيئية π للأميد. التداخلات المحتملة بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ موضحة بخطوط متموجة. أدنى مدار جزيئي فارغ للأميد (المدار 3π الموضح بالمرجع المظلل) أعلى طاقة من ذلك الذي للألدهيد (المدار $\text{CO } \pi^*$ الموضح بالمرجع المظلل) بسبب التداخل بين نظام π لمجموعة الكربونيل والزوج الحر على النيتروجين. الألدهيدات أكثر نشاطاً تجاه النيوكليوفيل من الأميدات لأن أدنى مدار جزيئي فارغ للألدهيدات أقرب في الطاقة لأعلى مدار جزيئي مشغول للنيوكليوفيل.

أقل في الطاقة من أدنى مدار جزيئي فارغ* (انظروا صفحة ١٩٨). نستطيع أن نرى بوضوح من هذا المخطط أن أعلى مدار جزيئي مشغول للنيوكليوفيل يتطابق في الطاقة بشكل أفضل مع أدنى مدار جزيئي فارغ للألدهيد مما للأמיד؛ لذا نتوقع أن يكون الألدهيد هو الأكثر نشاطاً، وهو بالضبط ما وجدناه.

بإيجاز، يؤدي وجود بديل، يحتوي على ذرة نيتروجين، مرتبط بمجموعة الكربونيل إلى تقليل نشاطها تجاه النيوكليوفيلات - يمكن أن نرد ذلك لارتفاع طاقة المدار الجزيئي الفارغ الأدنى الناتجة عن مشاركة الزوج الحر للنيتروجين في نظام π لمجموعة الكربونيل. يسمى هذا التأثير غالباً، تأثير التعاقب *conjugative effect*.

الأميدات كقواعد Amides as Bases

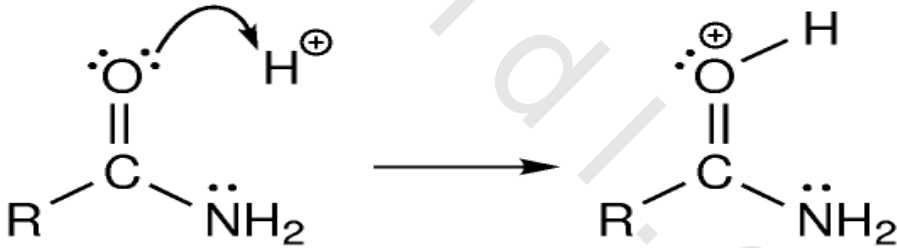
قبل الذهاب لتناول تفاعل آخر لمجموعة الكربونيل، من المهم معرفة سلوك الأמיד عندما يعمل كقاعدة، حيث يتضح أن هذا السلوك يتأثر بمساهمة الزوج الإلكتروني الحر للنيتروجين في نظام ربط π . كما تعرفون، فإن القاعدة هي التي تستطيع استقبال "التقاط" بروتون من جزيء آخر. وهي عادة ذرة تحمل زوجاً إلكترونياً حراً يرتبط مع البروتون القادم؛ على سبيل المثال، في حالة الأمينات والكحولات، يعمل البروتون رابطة مع النيتروجين والأكسجين على التوالي:



كما رأينا في الصفحة ٢٢١، يكون المدار الجزيئي المشغول الأعلى في هذه التفاعلات هو الزوج الحر، أدنى مدار جزيئي فارغ هو المدار $1s$ على البروتون. تصبح الأمينات أكثر قاعدية من الكحولات، مما يعني أن الأمينات أسرع في التقاط البروتون؛ ويمكن تفسير ذلك بمصطلحات المدارات كالتالي:

في هذه التفاعلات ، أعلى مدار جزيئي مشغول هو زوج حر على النيتروجين أو الأكسجين ، وهذه المدارات تقع بوضوح في موضع أقل طاقة من أدنى مدار جزيئي فارغ للبروتون. غير أن الزوج الحر على الأكسجين أقل طاقة منه على النيتروجين ؛ لذا فإن فرق الطاقة بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ يكون كبيراً بالنسبة للأكسجين ؛ لذا فإن التداخل يكون ضعيفاً مع الزوج الحر للأكسجين بالمقارنة مع الذي للنيتروجين ، مما ينتج عنه أن الكحول أقل قاعدية.

نظراً لهذا الوضع ، فإنه للوهلة الأولى يبدو غريباً أنه عندما يعمل الأמיד كقاعدة ، فإن أكسجين مجموعة الكربونيل هو الذي يضاف له البروتون وليس النيتروجين (الشكل رقم ١٠,٢٥). بعبارة أخرى ، أكسجين مجموعة الكربونيل أكثر قاعدية من النيتروجين.



الشكل رقم (١٠,٢٥). أكسجين مجموعة الكربونيل في الأميدات أكثر قاعدية من النيتروجين.

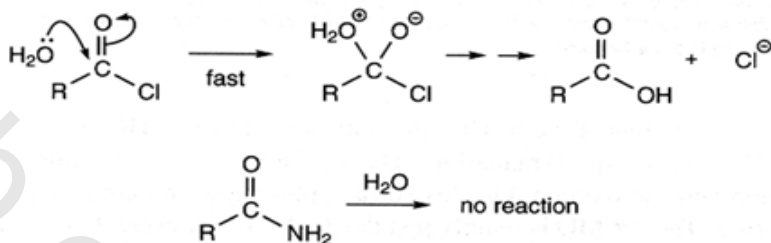
لفهم ما يحدث هنا ، نحتاج أولاً لتحديد أعلى مدار جزيئي مشغول للأמיד. هناك احتمالان ، إما الزوج الحر على النيتروجين وإما واحد من الزوجين على الأكسجين. كما ناقشنا سابقاً ، يمكن اعتبار مدارات أكسجين مجموعة الكربونيل هي sp^2 المهجنة ، واثنين منها مشغولين بالزوجين الحرين ؛ وتقع هذا المدارات في مستوى الجزيء ، ولهذا فهي ليست متضمنة في نظام π .

من معلوماتنا عن طاقات المدارات الذرية (الشكل رقم ٤.٣٤)، نتوقع أن تكون طاقة الزوج الحر على الأكسجين أقل مما للنتروجين ؛ لذا فإن الزوج الحر على النيتروجين هو الذي يكون المدار الجزيئي المشغول الأعلى. ولكن ، رأينا أن نتاج التداخل بين الزوج الحر على النيتروجين مع نظام π على الكربونيل هو خفض طاقة الزوج الحر عندما يتحرك إلى المدار الجزيئي 2π (الشكل رقم ١٠.١٩). في حالة الأميدات ، تنخفض طاقة الزوج الحر على النيتروجين ؛ لذا تكون طاقته أقل من طاقة الزوجين الحُرّين على الأكسجين ، مما يجعل الزوج الحر على الأكسجين هو الذي يكون أعلى مدار جزيئي مشغول ؛ لذا فإن الطاقة الأقرب أدنى مدار جزيئي فارغ للبروتون هي طاقة مدار الزوج الحر على الأكسجين.

نستطيع أيضاً صياغة تفسير لهذا التأثير باستخدام التراكيب الطينية. يوضح (الشكل رقم ١٠.٢١) كيفية مشاركة الزوج الحر في تكوين الرابطة π C-N ، وهذا يقلل " وجود " الزوج الحر على النيتروجين ؛ لذا تقل قاعدية النيتروجين.

الأميدات و كلوريدات الأسيل Amides and acyl chlorides

كما رأينا في القسم رقم (٧.٦) ، تتفاعل كلوريدات الأسيل بسرعة جداً مع النيوكليوفيلات ، ويؤدي ذلك عادة إلى انتزاع أيون الكلوريد السالب Cl^- ، بينما رأينا مسبقاً أن الأميدات لا تتفاعل. يعطي التفاعل الموضح في (الشكل رقم ١٠.٢٦) شرحاً جيداً لهذا التفاعل مع الماء.



الشكل رقم (٢٦، ١٠). تفاعل كلوريدات الأسيل بسرعة مع الماء كنيوكليوفيل، وتعطي أساساً حمض كربوكسيلي وأيون الكلور؛ لا تفاعل الأميدات مع الماء.

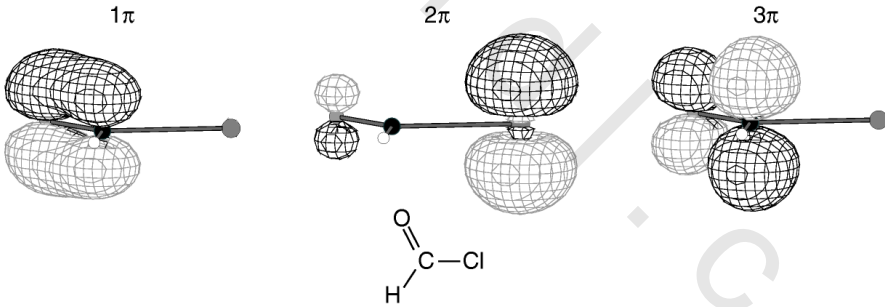
والتفسير الذي غالباً ما تجدونه لسبب نشاط كلوريدات الأسيل أن ذرة الكلور ساحبة للإلكترونات electron with drawing ، وهذا يزيد من الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة كربون مجموعة الكربونيل ، مما يجعلها أكثر نشاطاً تجاه النيوكليوفيلات. والمشكلة في هذا التفسير أن ذرة النيتروجين أيضاً ساحبة للإلكترونات ؛ في الحقيقة ، أن النيتروجين والكلور لهما تقريباً نفس السالبة الكهربائية تقريباً ؛ لذا إذا كان وجود ذرة ساحبة للإلكترونات ، مثل الكلور ، يزيد من نشاط مجموعة الكربونيل ، فإن النيتروجين يجب أن يعمل نفس الشيء - وهو بوضوح لا يحدث.

لمعرفة ما يحدث هنا ، يجب أن ندرك أن وجود X في المركب RCOX له تأثيران. الأول : أن طبيعة X الساحبة للإلكترونات تزيد من الشحنة الموجبة على ذرة كربون مجموعة الكربونيل ؛ مما يزيد من نشاطها تجاه الإلكترونات ؛ ويسمى هذا التأثير التحريضي inductive effect. الثاني : هو التأثير المتعاقب ، الموصوف في صفحة ٣٣٧ ؛ يقلل عدم تمركز الزوج الحر على X في نظام π للكربونيل من نشاطها تجاه الإلكترونات برفع طاقة أدنى مدار جزيئي فارغ π*.

بما أن للنيتروجين والكلور نفس السالبية الكهربية تقريباً، وبالتالي نفس التأثير التحريضي، فإننا يجب أن ننظر إلى التأثير المتعاقب لتفسير فرق النشاط بين كلوريد الأسيل والأميد. يجب أن يكون التأثير المتعاقب (الذي يقلل من النشاط) للأميدات أكبر بكثير منه لكلوريد الأسيل.

وتفسير ذلك أن المدار المسئول عن تكوين النظام غير المتمركز في الكلور هو $3p$ وفي النيتروجين $2p$. والمدار $3p$ أكبر بكثير من المدار $2p$ (انظروا صفحة ١٠٢)؛ لذا فإن التراكب مع المدار $2p$ ، الذي يكون نظام π ، يكون أضعف في حالة الكلور عنه في حالة النيتروجين (انظروا صفحة ١٣٦).

تدعم الرسومات السطحية للمدارات الجزيئية π لكلوريد الميثانويل (HCOCl) الموضحة في (الشكل رقم ١٠،٢٧) هذا التفسير.



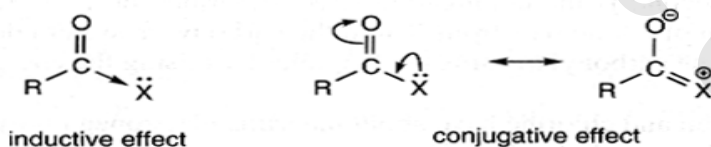
شكل رقم (١٠،٢٧). رسوم سطحية للمدارات الجزيئية في كلوريد الميثانويل (HCOCl) الجزيء مرسوم من الجانب، بحيث تكون الرابطة C-Cl تتجه لليمين والرابطة C-O تتجه بعيداً عنا وإلى اليسار. لاحظوا أن هناك مشاركة ضعيفة من المدار $3p$ للكلور في المدار الجزيئي 1π ، مما يشير إلى أن الزوج الحر للكلور لا يشارك في ربط π . يجب ملاحظة أن هذا الجزيء ثابت عند درجات الحرارة المنخفضة فقط، ولا يعتبر من الكواشف المخبرية.

ينتج عن المدار الجزيئي 1π ربط بين الكربون والأكسجين. يبين الرسم السطحي عدم وجود مشاركة من الكلور. المدار الجزيئي 2π هو أساساً المدار الذري $3p$ للكلور. قارنوا هذه المدارات مع تلك التي للميثان أميد (الشكل رقم ١٠, ١٨)، حيث تتبين مشاركة النيتروجين في نظام π .

بشكل عام، من الواضح أن مدارات الكلور لا تؤثر على الربط في نظام π ؛ لذا فإن التأثير المتعاقب يكون أقل ما يمكن. وهذا إذن تفسير سبب نشاط كلوريدات الأسيل الكبير تجاه النيوكليوفيلات.

الملخص، هناك تأثيران، (الشكل رقم ١٠, ٢٨)، للبديل X على النشاط:

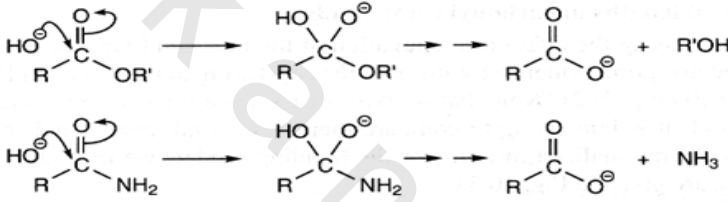
- التأثير التحريضي، ويتضمن طبيعة البديل X، من حيث كونه ساحباً للإلكترونات، يزيد من الشحنة الموجبة على ذرة كربون مجموعة الكربونيل، وبالتالي يزيد النشاط.
- التأثير المتعاقب، ويتضمن عدم تمركز الزوج الحر على X، ومن ثم انتشاره على نظام π لمجموعة الكربونيل، وبالتالي زيادة طاقة أدنى مدار جزيئي فارغ مما يقلل النشاط.



الشكل رقم (١٠, ٢٨). هناك تأثيران للبديل X ذي السالبية الكهربية: الأول، يسحب الإلكترونات من ذرة كربون مجموعة الكربونيل، مما يزيد النشاط (التأثير التحريضي)؛ الثاني، عدم تمركز الزوج الحر عليه وانتشاره على نظام π لمجموعة الكربونيل، مما يقلل النشاط (التأثير المتعاقب).

الأميدات والإسترات Amides and esters

يقع نشاط الإسترات بين الأميدات وكلوريدات الأسيل : تتمياً الإسترات بسرعة عند معاملتها بالتكثيف العكسي مع القواعد المخففة ، بينما تحتاج الأميدات إلى ظروف أقسى ، بمعنى درجة حرارة أعلى ووقت أطول. يبدأ كلا التفاعلين بهجوم مجموعة الهيدروكسيل كعامل نيوكليوفيلي على مجموعة الكربونيل ، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٠،٢٩).

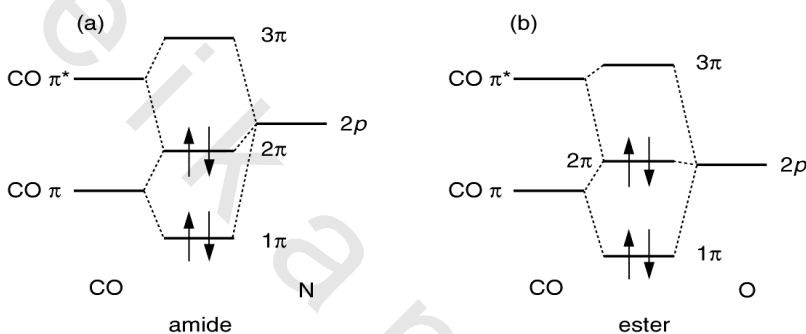


الشكل رقم (١٠،٢٩). تتمياً الإسترات والأميدات بواسطة القواعد المخففة ، ويبدأ كلا التفاعلين بهجوم مجموعة الهيدروكسيل كعامل نيوكليوفيلي على مجموعة الكربونيل. لكن ، بينما تتمياً الإسترات بسرعة تحت ظروف معتدلة ، فإن الأميدات تحتاج ظروف " أقسى " مثل تسخين لفترة أطول.

يمكن أن يتداخل الزوج الحر على الأكسجين في الإسترات مع مدارات π للكربونيل لتكوين نظام غير متمركز ، كما في حالة الأميدات. والنتيجة ، كما موضح في (الشكل رقم ١٠،١٩) ، ازدياد طاقة المدار الجزيئي الفارغ الأدنى ؛ مما يقلل من نشاط مجموعة الكربونيل.

يقارن (الشكل الرقم ١٠،٣٠) بين التأثير التبادلي للزوج الحر في النيتروجين والأكسجين ؛ كما عرفنا من قبل ، فإن طاقة الزوج الحر على الأكسجين أقل منها للنيتروجين ، كما هو واضح في الحالة (b). من الواضح أن للزوج الحر على النيتروجين

طاقة مطابقة لتلك التي للمدار الجزيئي π^* أفضل مما للأكسجين؛ لذا نتوقع أن يكون ارتفاع طاقة المدار الجزيئي 3π في الإسترات أكثر مما هو للأميدات. وبما أن هذا يرفع من طاقة المدار الجزيئي الفارغ الأدنى المسئول عن تقليص نشاط الأميدات، فإننا نستنتج أن الإستر يجب أن يكون أكثر نشاطاً من الأميدات.



الشكل رقم (١٠، ٣٠). توضح مخططات المدار الجزيئي التداخل بين الزوج الحر على النيتروجين أو الأكسجين مع نظام π لمجموعة الكربونيل. يتطابق المخطط (a) مع ذلك الموجود في (الشكل رقم ١٠، ١٩)، وهو مناسب للأميدات؛ لاحظوا كيف أن تداخل الزوج الحر من طاقة المدار الجزيئي الفارغ الأدنى للمدار 3π . يوضح المخطط (b) كيفية اختلاف الوضع بالنسبة للإستر؛ طاقة الزوج الحر على الأكسجين أقل مما هي على النيتروجين، ولذلك له طاقة مطابقة أقل مع المدار الجزيئي π^* ، مؤدياً لارتفاع أقل لطاقة المدار الجزيئي الفارغ الأدنى 3π . بناءً على ذلك أن الإستر سيكون أكثر نشاطاً من الأميد.

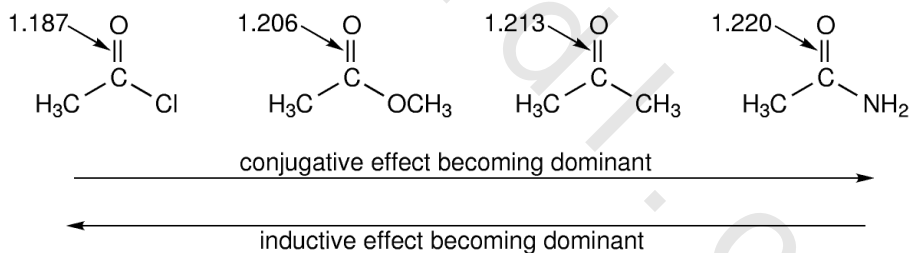
يشير التأثير التحريضي أيضاً إلى أن الإسترات أكثر نشاطاً من الأميدات؛ لأن الأكسجين صاحب للإلكترونات أكثر من النيتروجين؛ لذا فإن كلاً من التأثير التعاقبي والتحريضي يعملان معاً لجعل الإسترات أكثر نشاطاً من الأميدات، وهو ما لاحظناه.

ولكن ، لا زالت الإسترات أقل نشاطاً من كلوريدات الأسيل ، على الرغم من وجود الأكسجين كبديل ساحب للإلكترونات. لذلك ، نستنتج أن هناك عدم تمركز كبير للزوج الحر على الأكسجين كان سبباً في انخفاض نشاط الإسترات.

طول رابطة C-O في مركبات الكربونيل

C-O bond length in carbonyl compounds

عند مناقشة تأثير التعاقب للزوج الحر على النيتروجين في الأميدات ، لاحظنا أن تقصير طول رابطة C-N يعتبر دليلاً جيداً على ذلك التأثير (الشكل رقم ١٠،٢٠). الآن بعد أن ناقشنا مجموعة من مركبات الكربونيل ، من المهم أن نقارن طول روابط C-O فيها ، لنرى كيف يمكن تبريرها على ضوء نماذج الربط التي طورناها. يوضح (الشكل رقم ١٠،٣١) هذه البيانات.



الشكل رقم (١٠،٣١). من مركبات الكربونيل المختلفة.

للأميد أطول رابطة C-O ، وقد وصفنا سابقاً (صفحة ٣٣٧) ، أن سبب ذلك هو مشاركة الزوج الحر للنيتروجين في نظام π للكربونيل. الرابطة في الإسترات أقصر منها في الأميدات ، وهذا يتفق مع ما قلناه (صفحة ٣٤٦) من أن مشاركة الزوج الحر للأكسجين في نظام π أقل مما للنيتروجين.

لكلوريدات الأسيل أقصر رابطة ، ويمكن تبرير ذلك بتذكر ما كتبناه (صفحة ٣٤٢) من أن مشاركة الزوج الحر للكlor في نظام π قليلة جداً. وبالتالي ؛ فإن أسباب قصر الرابطة في الأميدات غير موجودة ؛ لذلك فإن رابطة π هي مجرد رابطة $2c-2e$ بين الكربون والأكسجين.

لكن المسألة أعقد قليلاً من هذا ، كما نرى ، رابطة $C-O$ في كلوريد الأسيل أقصر منها في الكيتون. لا يوجد في هذا الجزئيء زوج حر يشارك في نظام π ؛ لذا نستطيع إن نقول أن طول رابطة $C-O$ في الكيتونات لا تتأثر بالتعاقب. وما يحدث هو أن الفعل التحريضي هو المسئول عن تقصير رابطة $C-O$ ؛ وسنترك تفسير ذلك للفصل القادم ، حيث سنعيد مناقشة القضية في 0 القسم رقم (١١.٢).

الخلاصة ، أن مبدأ تفسير أطوال الرابطة في (الشكل رقم ١٠.٣١) ، هو أنها ناتجة عن اتزان بين التأثير التعاقبي ، والذي يؤدي إلى زيادة طول الرابطة ، والتأثير التحريضي ، الذي يؤدي إلى نقصان طول الرابطة.

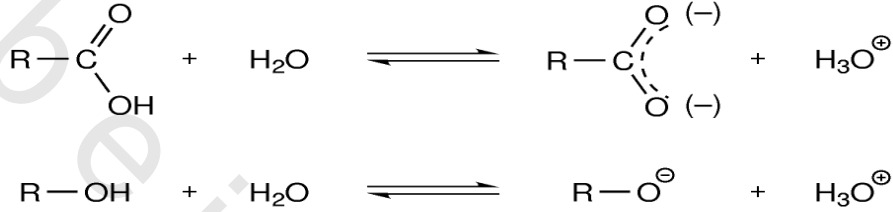
(١٠,٤) ثبات الشحنة السالبة بسبب التعاقب

Stabilization of Negative Charge by Conjugation

يتفكك الحمض الكربوكسيلي في الماء إلى حد كبير ، ويعطي أيون الهيدرونيوم H_3O^+ وأيون الكربوكسلات ؛ في المقابل ، تفكك الكحولات بكميات قليلة جداً ، حتى أنها لا تصل إلى كميات تفكك الحموض الضعيفة.

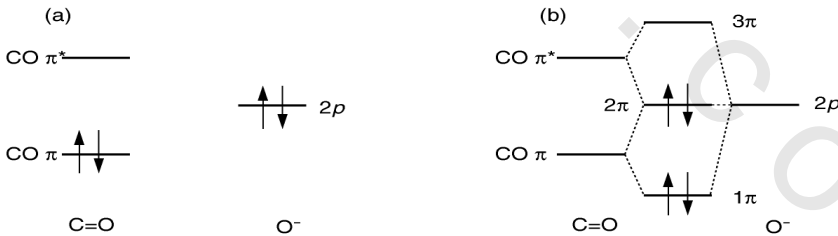
في كلتا الحالتين تنكسر رابطة $O-H$ ، ولكن الفرق المهم أن الشحنة السالبة في أيون الكربوكسلات تكون متعاقبة مع نظام π للكربونيل ، وبالتالي تنتشر على ذرتي الأكسجين. ولا يوجد هذا الانتشار على الأنيون الناتج من الكحول البسيط.

لذا؛ من الواضح أن عدم التمرکز في أيون الكربوكسلات هو سبب ثبات هذا الأيون. سوف نتحرى في هذا القسم كيف يحدث ذلك.



الشكل رقم (١٠, ٣٢). تتفكك الحموض الكربوكسيلية بسهولة تامة في الماء لتعطي أيون الكربوكسلات غير المتمركز delocalized carboxylic ion (انظروا الشكل رقم ١٥, ١٠). في المقابل، تتفكك الكحولات بصعوبة؛ نستطيع أن نرجع هذا الفرق للثبات الكبير لأيون الكربوكسلات غير المتمركز.

أصل هذا الثبات هو أن الزوج الإلكتروني الحر على الأكسجين (رسمياً، الشحنة السالبة) تشارك في نظام π لمجموعة الكربونيل. إذا ركزنا فقط على مدارات p على ذرة الكربون وذرتي الأكسجين، نستطيع رسم مخطط المدار الجزيئي الموضح في (الشكل رقم ١٠, ٣٣)، والذي يفسر كيفية حدوث هذا الثبات.



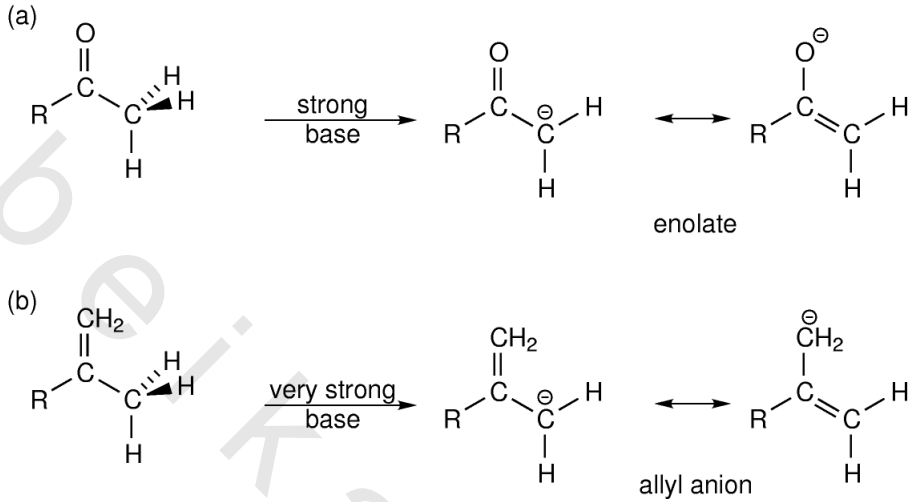
الشكل رقم (١٠, ٣٣). توضيح لكيفية تسبب تداخل الشحنة السالبة الموجودة على المدار $2p$ للأكسجين مع نظام π لمجموعة كربونيل مجاورة في خفض الطاقة. يوضح المخطط (a) الوضع بدون تداخل، والمخطط (b) الوضع عندما تتداخل المدارات؛ هناك خفض للطاقة الكلية للمدارات المشغولة. طاقة المدار الجزيئي 2π الدقيقة ليست مؤكدة نوعاً ما، ولكن من المتوقع أن تكون قريبة من طاقة المدار $2p$ للأكسجين.

نفترض في (الشكل رقم ١٠,٣٣ (a)) عدم وجود تداخل بين المدارين الجزيئيين π وبين المدار خارج المستوى $2p$. يحتوي هذا المدار على إلكترونين، حيث يبقى كلا إلكترون الرابطة O-H على الأكسجين عند كسرها لتكوين H^+ . في الحالة (b)، يُسمح للمدار $2p$ بالتداخل مع المدارين الجزيئيين π لتكوين ثلاثة مدارات جزيئية؛ في الحقيقة، ما نحصل عليه هنا هو ثلاثة مدارات جزيئية في صف؛ لذا فإن هذه المدارات الجزيئية الثلاثة تشبه تلك التي في (الشكل رقم ١٠,١٦).

على الرغم أن الزوج الإلكتروني الموجود أساساً في المدار $2p$ لا يغير في الطاقة كثيراً عند تحركه إلى المدار الجزيئي غير الرابطة 2π ، إلا أن الزوج الآخر ينخفض طاقته عند تحركه إلى المدار الجزيئي 1π . لذلك يؤدي التداخل إلى خفض الطاقة الكلية.

من المهم مقارنة أيون الكربوكسيلات مع أيونين يُستبدل فيهما الأكسجين بمجموعة مثلين CH_2 : يعطي استبدال ذرة أكسجين واحدة أيون إنولات *enolate*، واستبدال ذرتين يعطي أيون أليل *allyl* الذي وصفناه في (صفحة ٣٢٦).

ينتج أيون الإنولات من معاملة الألدريد أو الكيتون مع قاعدة قوية؛ حيث نستطيع نزع بروتون من ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل، مخلفةً شحنة سالبة، كما في (الشكل رقم ١٠,٣٤ (a)). كما في حالة أيون الكربوكسلات، فإن الشحنة غير متمركزة، وهذا موضح في المخطط باستخدام التركيب الطيني. يؤدي نزع بروتون من ذرة الكربون المجاورة للرابطة المضاعفة $C=C$ أيضاً إلى أيون غير متمركز (أيون الأليل)، الموضح في (الشكل رقم ١٠,٣٤ (b)).



الشكل رقم (١٠, ٣٤). يتكون أيون الإنوليت enolate anion بتزع بروتون من ذرة كربون مجاورة لمجموعة الكربونيل، كما هو موضح في الحالة (a). ويؤدي نزع بروتون من ذرة كربون مجاورة لمجموعة C=C إلى تكوين أيون الأليل allyl anion، كما هو موضح في الحالة (b). كلا الأنيونين غير متمركز، ولكن أيون الإنوليت له تركيب طيني، حيث تظهر الشحنة السالبة على الذرة ذات السالبية الكهربائية (الأكسجين). وهذا يضيف المزيد من الثبات على الأنيون، ويفسر لماذا يتكون بسهولة بالمقارنة مع أيون الأليل.

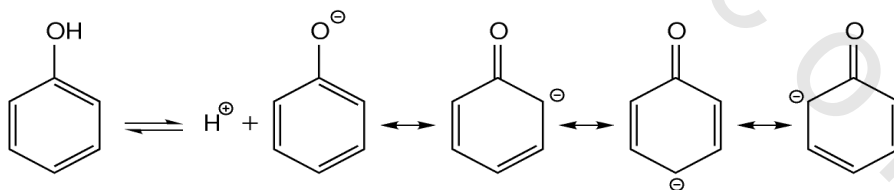
بمقارنة الأنيونين، نتوقع أن يكون أيون الإنوليت أقل طاقة، حيث يمكن أن تنتشر الشحنة السالبة (غير متمركزة) على ذرة الأكسجين كذرة ذات سالبية كهربية. وبرغم أن أيون الأليل غير متمركز أيضاً، فليس هناك ذرة ذات سالبية كهربية تنتشر عليها الشحنة السالبة. وهذا يفسر لماذا نحتاج إلى قاعدة قوية جداً للحصول على أيون الأليل، بينما يكفي قاعدة قوية للحصول على أيون الإنوليت.

لدينا هنا تدرج مناسب يتعلق بهذه الأيونات الثلاثة. أيون الكربوكسيليت، حيث تنتشر الشحنة السالبة على ذرتي أكسجين؛ لذا فهو الأكثر استقراراً. يأتي بعده أيون الإنوليت، حيث يمكن انتشار الشحنة السالبة على ذرة أكسجين واحدة. ويأتي أخيراً أيون الأليل، حيث لا يوجد ذرة ذات سالبية كهربية.

الاستقرار بسبب أنظمة π أوسع Stabilization by larger π system

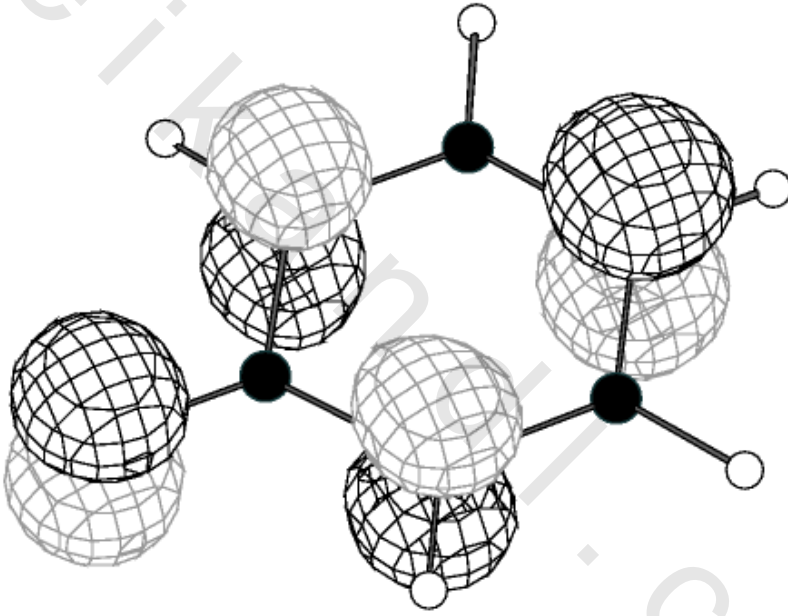
إذا كانت الشحنة السالبة متعاقبة مع نظام π أكثر اتساعاً، فإنها يمكن أن تنتشر فوق أكثر من ذرة، ووجد أن هذا يعطي استقراراً أكثر. عموماً، كلما انتشرت الشحنة أكثر، كان الاستقرار أكثر.

من الأمثلة الجيدة على هذا هو الأيون الناتج عن تأين مجموعة الهيدروكسيل O-H في الفينول، كما هو موضح في (الشكل رقم ١٠،٣٥). يمكن للشحنة السالبة الناتجة أن تنتشر حول حلقة البنزين. وهذا يعطي الأيون ثباتاً إضافياً يجعل من الفينول حمضاً ضعيفاً، مقارنة بالكحولات البسيطة (مثل الإيثانول) التي لا تصل حموضتها إلى درجة ملموسة، حيث لا تنتشر الشحنة السالبة عند تفكك الكحول كما هو الحال في الفينولات. (في الواقع، تُعرف الفينولات بأنها حموض كربوكسيلية).



الشكل رقم (١٠،٣٥). يُبدي أيون الفينولات phenolate anion الناتج من تفكك الفينول انتشاراً (عدم تمرکز) شاملاً للشحنة السالبة داخل حلقة البنزين. وهذا يوفر استقراراً إضافياً يجعل من الفينول حمضاً ضعيفاً، بالمقارنة مع الكحول البسيطة التي تُبدي حموضة ملموسة.

يوضح (الشكل رقم ١٠,٣٦) أعلى مدار جزيئي مشغول لأنيون الفينولات. بمقارنة هذا مع التراكيب الطينية الموضحة في (الشكل رقم ١٠,٣٥)، نرى أن ذرات الكربون التي تحمل الشحنة السالبة هي بالضبط التي تشارك مداراتها $2p$ في المدار الجزيئي المشغول الأعلى.



الشكل رقم (١٠,٣٦). رسم بياني سطحي لأعلى مدار جزيئي مشغول لأنيون الفينولات، الذي تظهـهـهـر تراكيبه الطينية في (الشكل رقم ١٠,٣٥)؛ ذرة الأكسجين على اليسار وباتجاهنا. لاحظوا تشابه الذرات التي تشارك مداراتها الذرية بشكل واضح في المدار الجزيئي، حيث هي التي تنتشر عليها الشحنة السالبة.

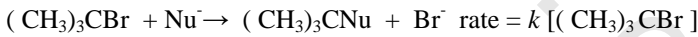
تفاعلات الاستبدال والانتزاع

Substitution and Elimination Reactions

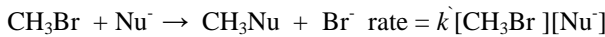
ذكرنا في نهاية الفصل التاسع أنه عندما تُستبدل ذرة البروم في مركب ثالثي بيوتيل البروميديد $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ بواسطة نيوكليوفيل، فإن التفاعل عملياً من الرتبة الأولى (لا تعتمد على تركيز النيوكليوفيل) بدلاً من الرتبة الثانية (بمعنى: تتناسب مع تركيز بروميد الألكان والنيوكليوفيل معاً) كما هو الحال 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

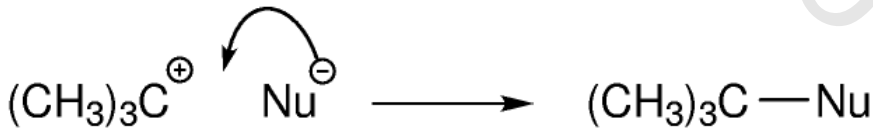
Nucleophilic Substitution Revisited – S_N¹ and S_N²

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⁻.

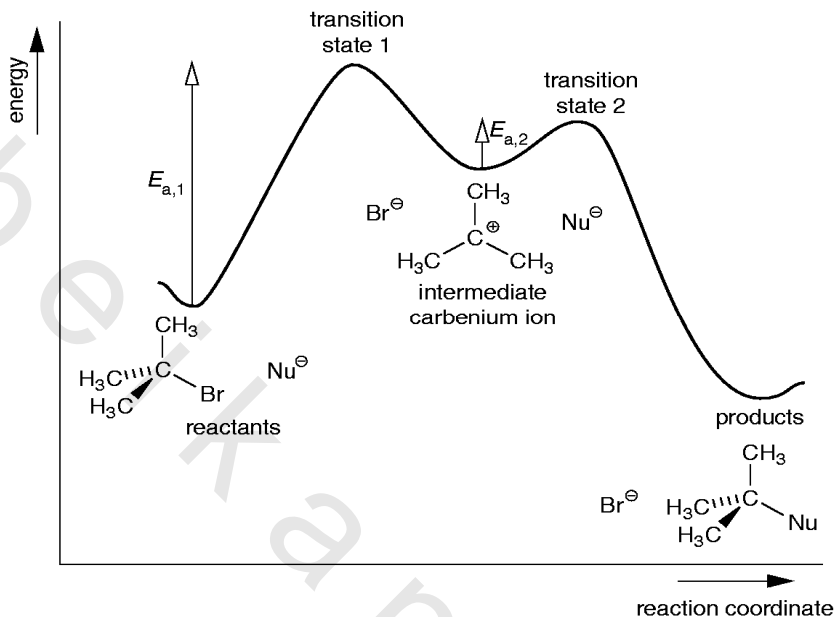


الشكل رقم (١١,١). تكوين أيون الكربينيوم من ثالثي بروميد البيوتيل *t-butyl bromide*.

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:

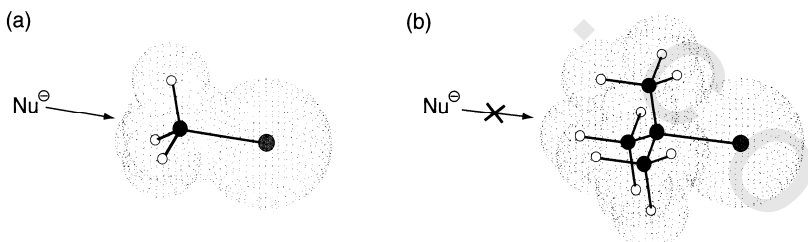
$$\text{معدل سرعة الخطوة (١)} = k_1 [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

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 السلال 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 ٥٠٠، 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.

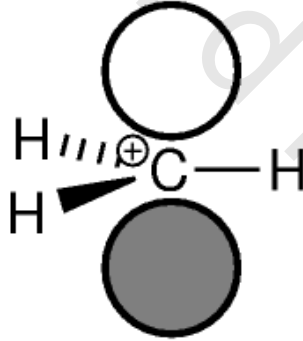
الشحنة السالبة هي، ببساطة، جزيء (أو ذرة) يزيد عدد إلكتروناته على الشحنة النووية الكلية. مثلاً، الشحنة النووية الكلية للأيون BH_4^- تساوي ٩ (٥ من البورون، و ٤ من مجموع ذرات الكربون)، ولكن هناك ١٠ إلكترونات، مما يجعل الشحنة الكلية سالبة ١. بالمثل، الشحنة الموجبة هي جزيء (أو ذرة) تعاني نقصاً في الإلكترونات لمعادلة الشحنة النووية. مثلاً، الشحنة النووية الكلية للأيون NH_4^+ تساوي ١١، ولكن هناك فقط ١٠ إلكترونات. في الشحنة السالبة، نستطيع أن نخيل 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 sp^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.

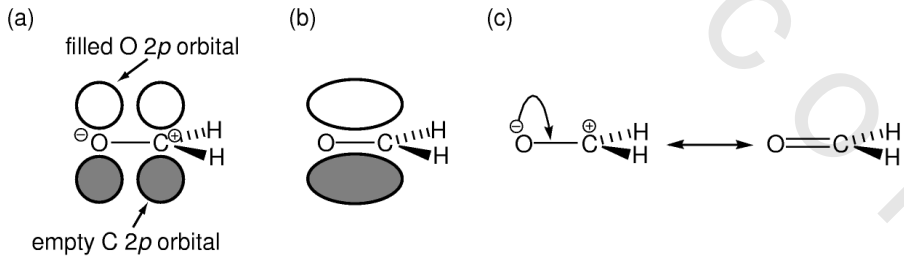
رأينا في القسم رقم (٧،٢)، ابتداء من الصفحة ٢٠٣، أن وجود المدار الفارغ $2p$ (المدار غير المشغول الأدنى) في BH_3 يجعله عرضة لهجوم النيوكليوفيل الذي يمنح إلكترونات من مداره الجزيئي المشغول الأعلى إلى مدار BH_3 غير المشغول الأدنى.

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

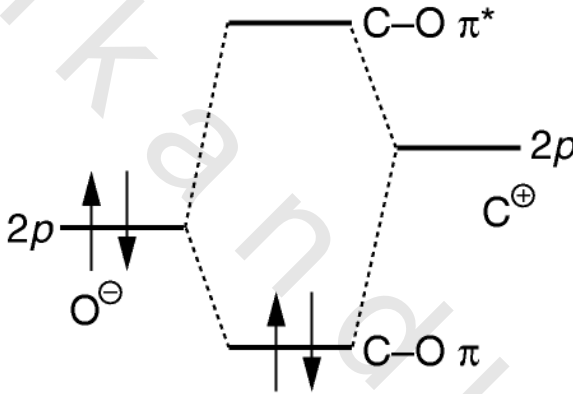
Stabilization by adjacent lone pairs

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 $2p$ 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^- بوحدة 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.



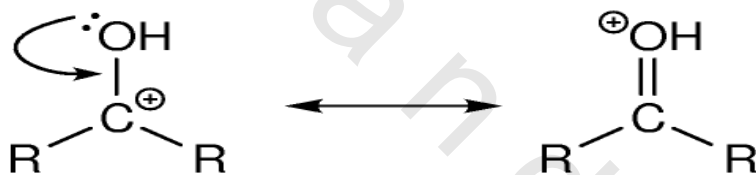
الشكل رقم (١١,٧). صورة المدار الجزيئي موضحةً كيفية انخفاض طاقة النظام بسبب التداخل بين الزوج الحر على الأكسجين (الموضح على اليسار) ومدار فارغ على ذرة الكربون (الموضح على اليمين).

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 الجاور. 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).

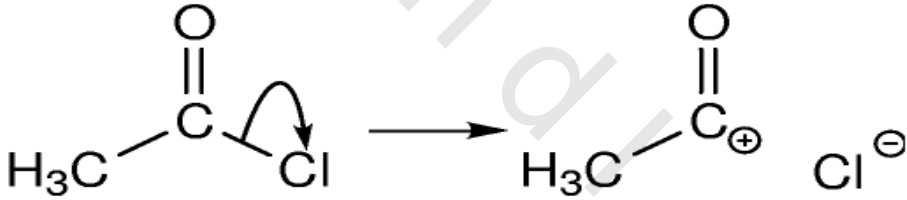
أيون الأسيليوم The acylium ion

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.

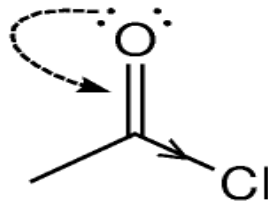
بمجرد مغادرة أيون الكلوريد، سيكون هناك ذرتين أو مجموعتين فقط حول ذرة كربون الكربونيل في الكاتيون $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ ، مجموعة المثلث والأكسجين. لذا، فمن غير المستغرب أن يرتبطا بزواوية ١٨٠ درجة. لدينا الآن، كما هو الوضع أعلاه، شحنة موجبة موجودة شكلياً على ذرة الكربون، وتجاورها ذرة أكسجين. يمكن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



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

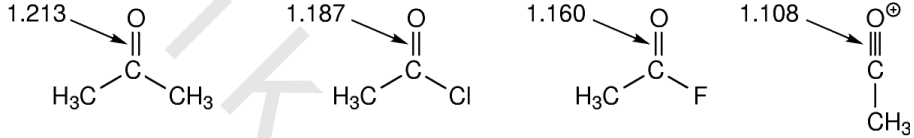
يؤدي منح الأكسجين للزوج الإلكتروني إلى تكوين رابطة ثلاثية بين الأكسجين والكربون، والذي يفسر تقصير الرابطة. يلعب أيون الأسيليوم دوراً مهماً في عدد من التفاعلات / مثل أسيلة acylation الحلقات العطرية (الأروماتية).

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 تصبح موجبة أكثر قليلاً، ويؤدي هذا إلى جلب كثافة إلكترونية من ذرة الأكسجين؛ مما يؤدي إلى تقوية الرابطة π C=O.

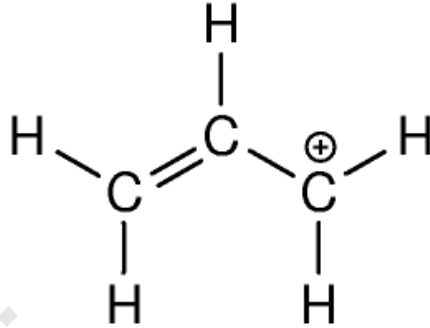
يوضح (الشكل رقم ١١, ١٢) مقارنة أطوال روابط $C=O$ في البروبانون، كلوريد وفلوريد الإيثانويل وكاتيون الأسيليوم. رأينا مسبقاً كيف أن وجود ذرة الكلور الساحبة للإلكترونات تؤدي إلى تقصير رابطة $C=O$. وتغيير الكلور إلى الفلور، الأعلى سالبية كهربية، يؤدي إلى تقصير أكثر. وأخيراً، هناك أساساً رابطة ثلاثية في كاتيون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



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

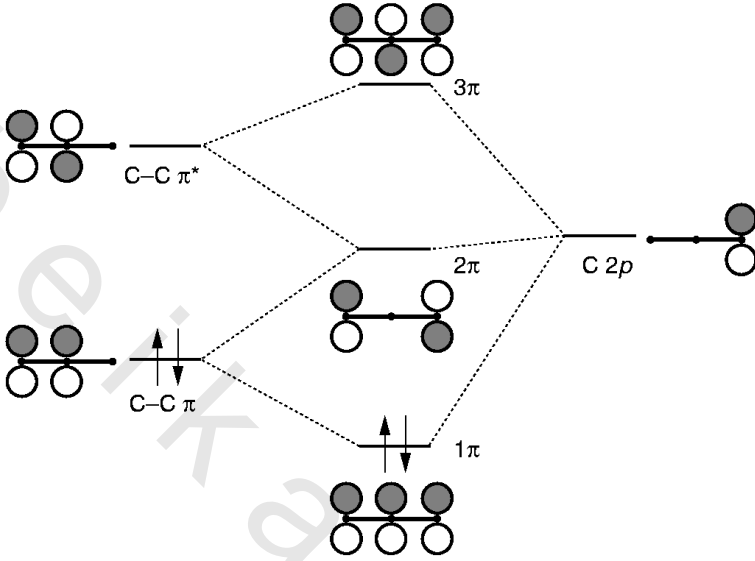
يمكن لذرات أخرى تحمل زوجاً إلكترونياً حراً، مثل النيتروجين، أن تساهم في ثبات الشحنات الموجبة بنفس الطريقة التي يقوم بها الأكسجين. ولكن، إذا لم يكن هناك زوج حر، فإن بعض المدارات المملوءة يمكن أن تساعد على ثبات الشحنة الموجبة. رأينا في القسم رقم (٦, ٦)، صفحة ١٩٨، بشكل عام، إن المدار ذو الطاقة الأعلى بعد 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.

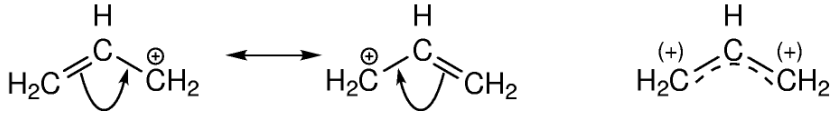
لدينا في كاتيون الأليل نظام π مكون من ثلاثة مدارات p : اثنين منها يعتقد أنهما من رابطة π C=C، والآخر هو المدار الفارغ على ذرة الكربون المجاورة. وصفنا سابقاً في (الشكل رقم ١١، ١٠)، صفحة ٣٢٥، المدارات الجزيئية الثلاث الناتجة عن تداخل مدارات $2p$ الثلاثة؛ هذه المدارات الجزيئية موصوفة مرة أخرى في (الشكل 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 المتجمعة. 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).



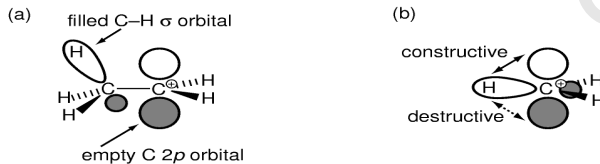
الشكل رقم (١٥, ١١). يبدو على اليمين تركيبان طنينيان لكاتيون الأليل مرتبطان بسهم مزدوج الرأس. ويبدو على اليمين تمثيل بديل، حيث يشير الخط المتقطع إلى الرابطة π الجزئية عبر الذرات الثلاث. وتشير الشحنة الموجبة (+) إلى الذرات التي يمكن أن تنتشر عليها.

الثبات بسبب روابط سيجمما مجاورة - تعاقب سيجمما

Stabilization by adjacent σ bonds - σ conjugation

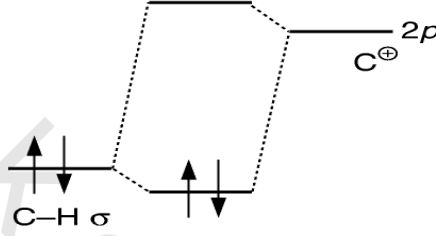
إذا لم يكن هناك زوج حر أو روابط π مجاورة للشحنة الموجبة، فإنه يمكن للإلكترونات الموجودة في روابط σ مجاورة أن تعمل على ثبات الشحنة. يدعى هذا النوع من الثبات تعاقب سيجمما σ -conjugation.

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).



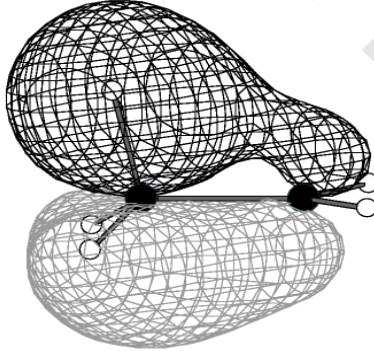
الشكل رقم (١٦, ١١). حتى تساعد رابطة سيجمما المجاورة في تثبيت الكاتيون (الشحنة الموجبة)، يجب أن يكون المدار الجزيئي سيجمما في نفس مستوى المدار p الفارغ. وهذا ما تحقق في الحالة (a)، حيث يقع المدار الجزيئي سيجمما في الرابطة C-H لذرة الكربون بجانب ذلك الذي على ذرة الكربون الموجبة. أما في حالة CH^+ ، الموضح 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 تركزاً)، وبالتالي تنخفض طاقتها. وهذا الانخفاض في طاقة هو الذي يعمل على ثبات الكاتيون.



الشكل رقم (١١، ١٧). يعمل التداخل بين الرابطة 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.

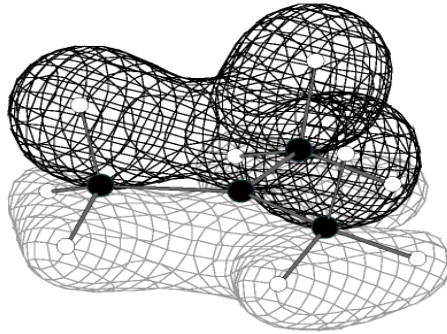


الشكل رقم (١١، ١٨). المدار الجزيئي غير المتمركز الناتج عن التداخل بين المدارين الجزيئيين سيجما للرابطة C-H والمدار الفارغ p ؛ يمكن أن توجد الإلكترونات في منطقة بين ذرتي الكربون. يعمل عدم التمرکز على خفض طاقة الكاتيون.

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.

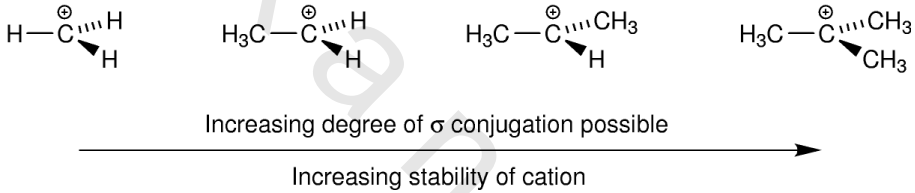
هذا أخيراً يفسر سر ما بدأناه في هذا الفصل: لماذا يتفاعل ثالثي بيوتيل البروميدي تفاعل استبدال بتكوين أيون الكربينيوم أولاً، بينما يتفاعل البروموميثان عبر ميكانيكية S_N^2 . تستطيع المدارات الجزيئية سيجما في الروابط C-H للأيون $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ من مجموعات الميثيل الثلاث التعاقب مع المدار p الفارغ. 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).



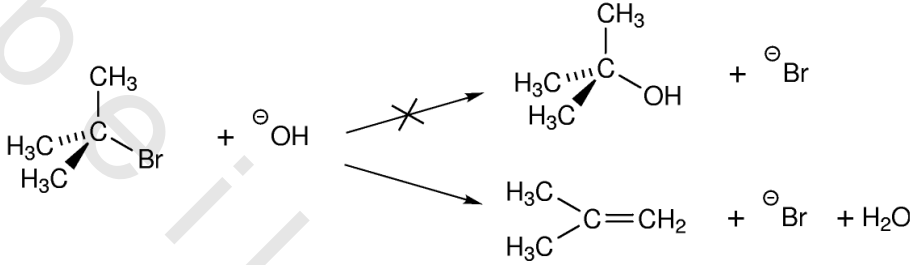
الشكل رقم (١١،٢٠). كلما اتصلت مجموعات الكيلية أكثر بذرة الكربون الموجبة، كان تعاقب سيجمما ممكناً أكثر، وبالتالي كان أيون الكربينيوم ثابتاً أكثر.

(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

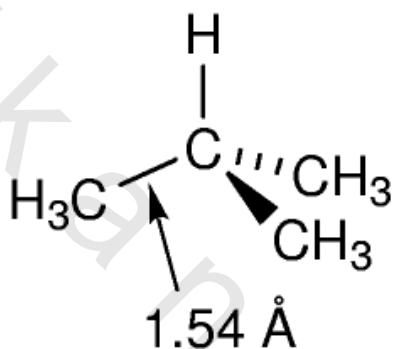
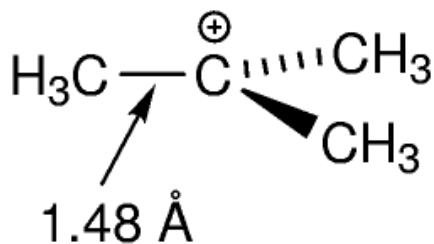
الهيدروجين HBr من ثالثي بيوتيل البروميد (لا يظهر بروميد الهيدروجين في النواتج ، حيث يتكون الماء وأيون البروميد في الوسط القاعدي).



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

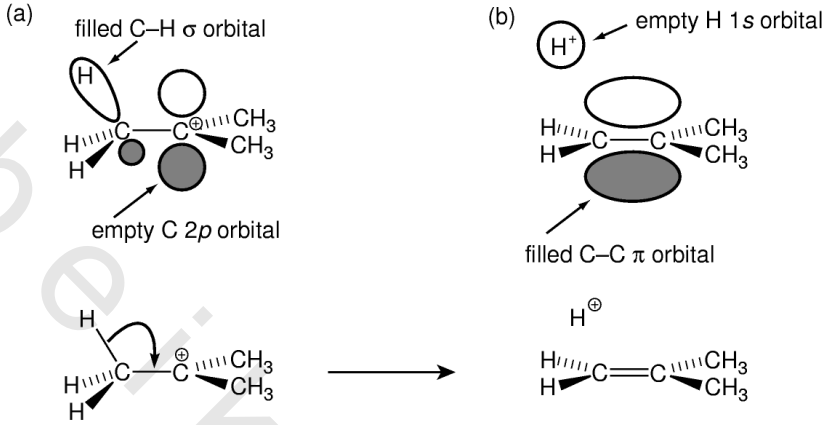
دعونا نفترض للحظة أن ما يحدث في تفاعل الانتزاع هو الخطوة الأساسية التي ذكرناها سابقاً، وهي تكون أيون الكربينوم $(CH_3)_3C^+$. لماذا لا يتفاعل الهيدروكسيد مع هذا لتكوين ناتج الاستبدال $(CH_3)_3C-OH$ ؟ يمكن أن نفكر لفهم هذا بالنظر مرة أخرى إلى المدار الجزيئي غير المتمركز لأيون الكربينوم الموضح في (الشكل 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 الكربينوم 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 ميكانيكية السهم الملتوي curly arrow mechanism المقابلة.

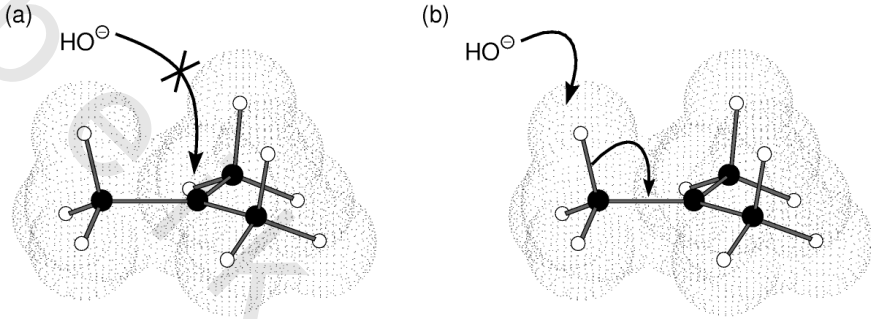


الشكل رقم (١١، ٢٣). توضح الحالة (a) التداخل بين المدار الجزيئي σ C-H والمدار الفارغ p . إذا وصل التداخل إلى أقصى مدى، فسيؤدي إلى تكوين الرابطة C-C π وبروتون حر، كما في الحالة (b). وفي الجزء السفلي من المخطط توضيح لميكانيكية السهم المتوي curly arrow mechanism لنفس العملية.

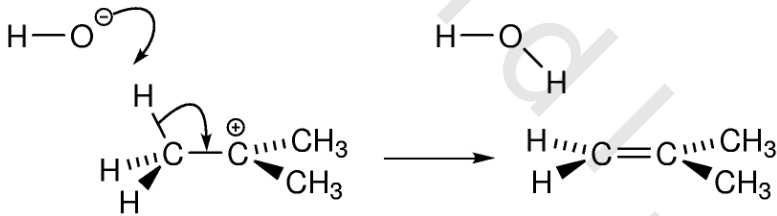
ميكانيكية تكوين الألكين في (الشكل رقم ١١، ٢٣) ليست واقعية - لا يعطي أيون الكربينوم الألكين والبروتون في المحلول مباشرة في الواقع، كما سنرى لاحقاً، العكس هو الصحيح. سيهاجم البروتون الألكين لتكوين الكاتيون. مع ذلك، يعمل تعاقب سيجمما على إضعاف رابطة C-H، وهذا يعني أن الهيدروجين أصبح أكثر حمضية. وهذا يعطينا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



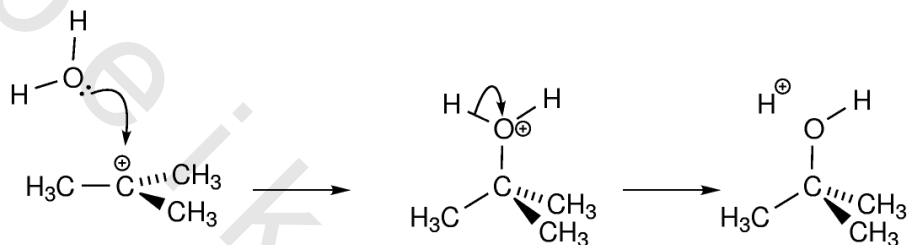
الشكل رقم (١١،٢٤). بدلاً من، فإن الهيدروكسيد يساعد فقط في أخذ ذرة هيدروجين حمضية، كما في الحالة (b).



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

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 المتتوي 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 تفاعلاً استبدالاً 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 إلكترونات عالي الطاقة، عادة ما يكون زوج حر. يمكن للقاعدة/ النيوكليوفيل أن يكون مشحوناً، مثل OH^- ، NH_2^- أو متعادلاً، مثل NH_3 .

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 $\text{Na}^+ \text{NH}_2^-$ 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

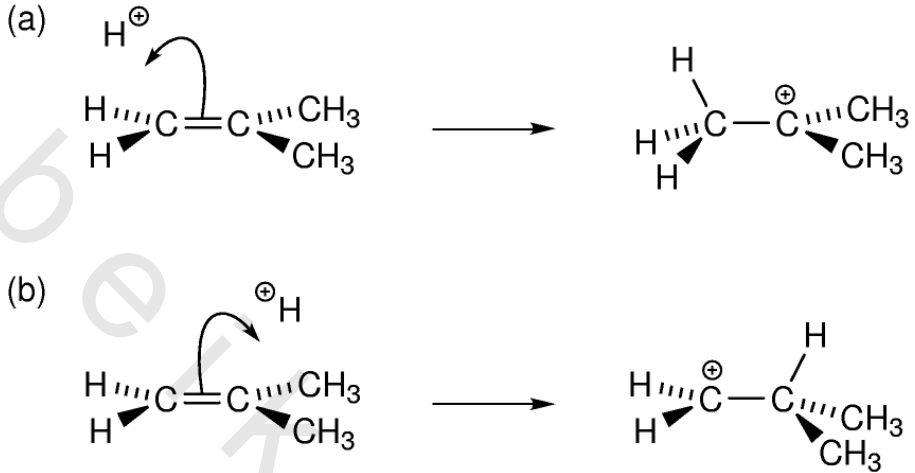
ذكرنا أعلاه، أنه بينما من السهل على الهيدروكسيد أن يزيل الهيدروجين من أيون ثنائي مثيل الكرينيوم، فإن البروتون H^+ لن يُنتزع تلقائياً لتكوين الألكين. سننظر الآن إلى التفاعل العكسي *reverse reaction*، إضافة بروتون للألكين لتكوين أيون

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.

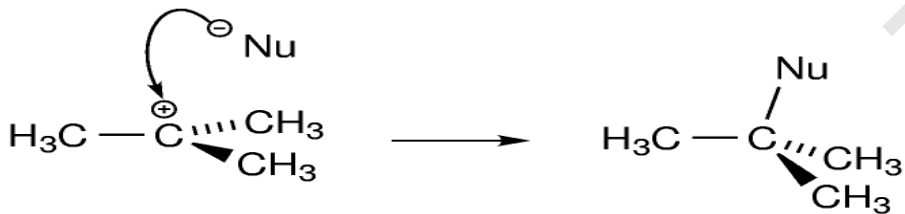
المشكلة في الألكينات غير المتماثلة، مثل ٢-مثيل بروبين، أن هناك موقعين يمكن للبروتون أن يتصل بهما، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١.٢٧).

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.



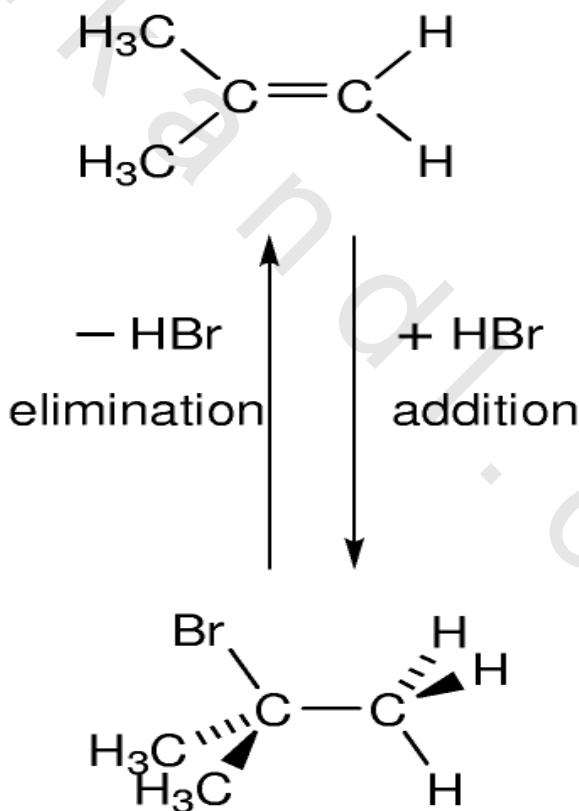
الشكل رقم (٢٧، ١١). في الألكينات غير المتماثلة، مثل ٢-مethyl بروبين (إيزوبروبين)، يمكن للبروتون أن يتصل بها من موقعين. في الحالة (a)، ينضم البروتون لذرة الكربون التي عليها عدد أكبر من الهيدروجينات، وينتج عن ذلك تكون شحنة موجبة على ذرة الكربون التي تحمل ثلاث مجموعات ميثيل. في الحالة (b)، ينضم البروتون 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.

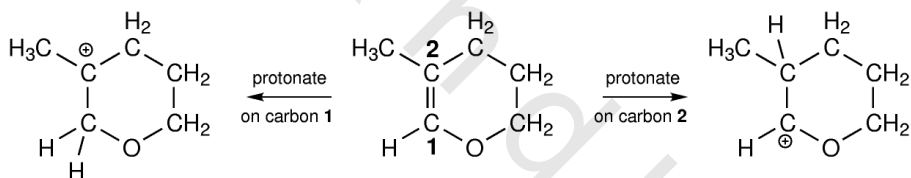
خلاصة هذا التفاعل، أن البروتون H^+ سيضاف أولاً إلى الألكين، ثم يعقبه هجوم النيوكليوفيل. على سبيل المثال، عند مزج ٢-مethyl بيوتين مع حمض بروميد الهيدروجين، HBr ، فإن الخطوة الأولى هي إضافة البروتون لتكوين أيون ثلاثي ميثيل الكينيوم، ثم يتبع ذلك هجوم أيون البروميد لتكوين ثلاثي بيوتيل البروميد. مثل هذه التفاعلات 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 ثلاثي بيوتيل البروميد.

قاعدة ماركوف نيكوف *Marcovnicov's rule*

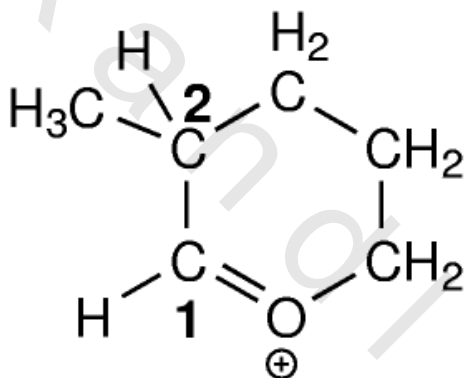
ملاحظة أن البروتون يضاف إلى ذرة الكربون التي تحمل أكبر عدد من ذرات الهيدروجين تسمى أحياناً قاعدة ماركوف نيكوف *Marcovnicov's rule*، نسبة إلى العالم الروسي فلاديمير ماركوف نيكوف، الذي أول من صاغ هذه القاعدة. ولكن هذه القاعدة لا تنطبق أحياناً. والتعديل الأفضل للقاعدة أن نقول: يضاف البروتون إلى ذرة الكربون 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. وبتذكر (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!



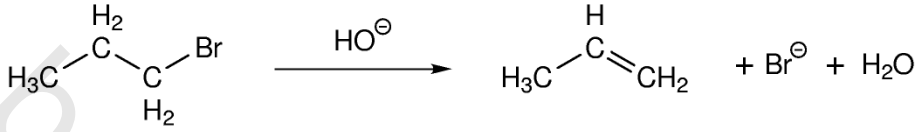
الشكل رقم (١١,٣١). بعد إضافة البروتون على ذرة الكربون ٢، فإن أيون الكربينيوم يكتسب ثباتاً بسبب الأكسجين، كما هو واضح من التركيب البنائي.

(١١,٥) الانتزاع من الرتبة الثانية

E2 Elimination

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

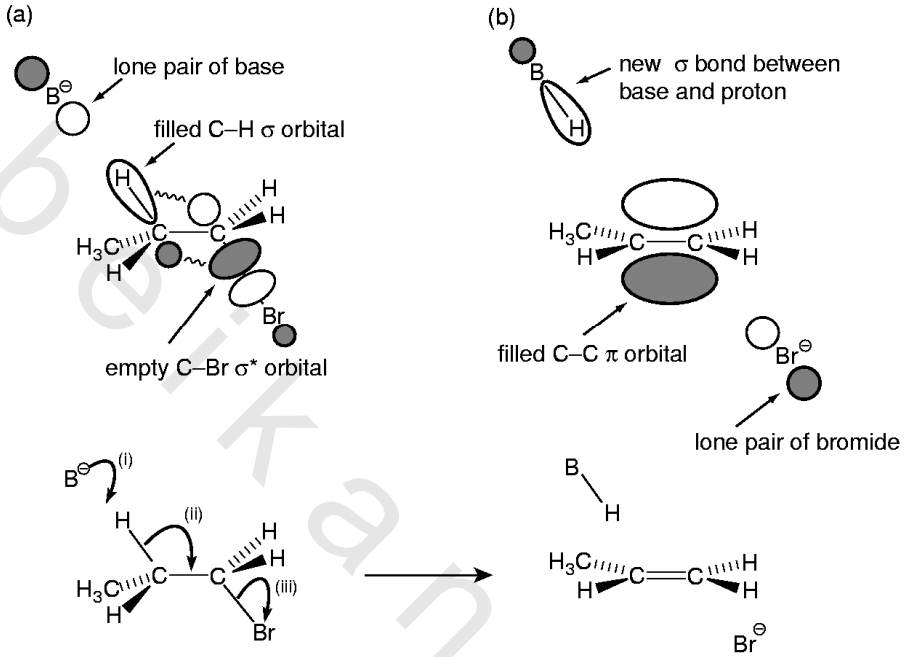
١- برومو بروبان مع الهيدروكسيد، كما هو موضح في (الشكل رقم ١١,٣٢).



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 ١١,٢٣)؛ تتضح أيضاً ميكانيكية السهم المتلوي للتفاعل في الجزء السفلي من (الشكل رقم ١١,٢٣).



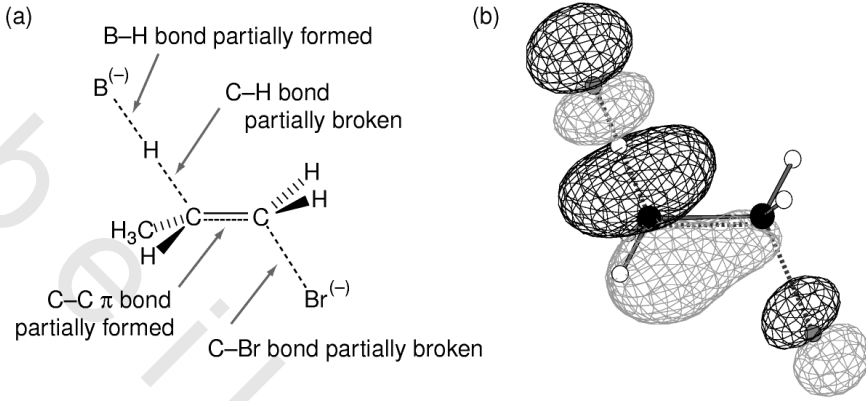
الشكل رقم (١١،٣٣). يبين المخطط (a) التداخل بين المدار الجزيئي المشغول σ C-H والمدار الجزيئي الفارغ σ^* C-Br في ١- برومو بروبان عند اقتراب القاعدة. ويبين المخطط (b) النواتج؛ تكونت رابطة بين القاعدة والبروتون، وتكونت رابطة π C-C جديدة وفقد الناتج أيون البروميد. توضح التراكم السفلي في المخطط ميكانيكية السهم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

الملاحظة المهمة، أن هذه الخطوات الثلاث تتم كلها في نفس الوقت. ويقال لهذه الميكانيكية إنها متضافرة (متناغمة) concerted. يبين (الشكل ١١.٣٤ (a)) الحالة الانتقالية لهذه العملية. يبين تكون 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 البروميدي.



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 البروميد (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 ثالثي 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 الخطوات 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 .