

التفاعلات المتنافسة

The Competing Reactions

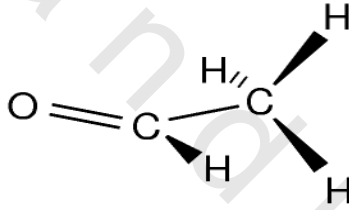
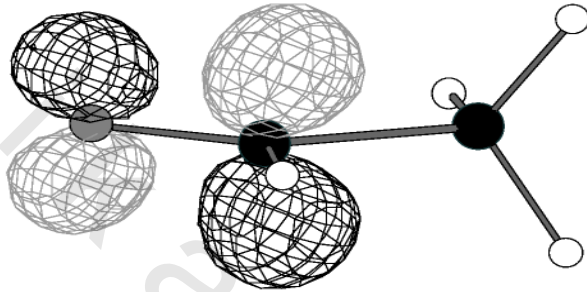
ستتعرف في هذا الفصل الأخير على ماذا يمكن أن يحدث حينما يكون هناك أكثر من ناتج لمجموعة محددة من التفاعلات. أكثر من ناتج محتمل، بمعنى حينما يكون لها أكثر من مسار. لفهم أي هذه المسارات هو المسيطر—والأكثر أهمية— لفهم كيف يمكن لنا أن نبدل مساراً بآخر، سنحتاج إلى أن نستحضر جميع ما ورد من مفاهيم وأفكار سبق وأن طورناها في الفصول السابقة.

(١٤، ١) تفاعلات الكربونيلات مع الهيدروكسيد

Reactions of Carbonyls with Hydroxide

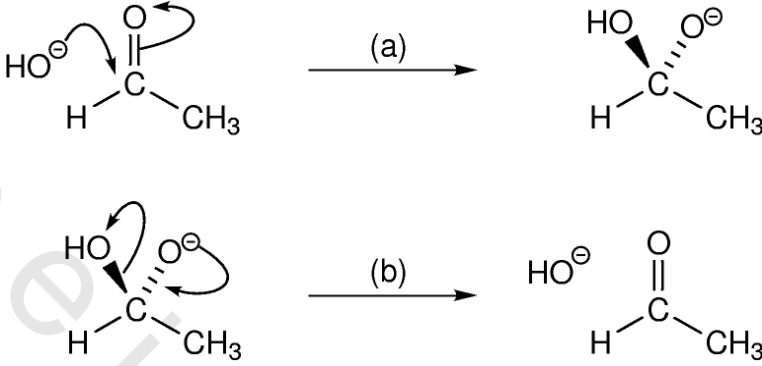
سنبدأ بالتفكير في التفاعل الابتدائي بين أيون الهيدروكسيد مع ألدهيد أو كيتون. حتى نحافظ على أبسط شكل يمكن الحصول عليه للمدارات والتراكيب، سنلقي نظرة على التفاعل بين الهيدروكسيد والإيثانال (اسيتالدهيد). كما شاهدنا في القسم رقم (٧،٣) والصفحة ٢١٢، أنه يمكن لأيون الهيدروكسيد أن يتصرف كنيكلوفيل للهجوم على المدار الجزيئي π^* لـ $C=O$ ليكون مركباً وسيطاً رباعي الأوجه. يوضح (الشكل رقم ١٤.١)، المدار الجزيئي من نوع π^* . كما رأينا من

قبل ، سيكون هذا المدار الجزيئي مجرد تداخل - ليس من نفس المستوى - بين المدارات الذرية $2P$ للكربون والمدارات الذرية $2P$ للأكسجين ، نصيب المدارات الجزيئية من مساهمات الكربون أكبر من نصيبها في حالة الأكسجين.



الشكل رقم (١٤،١). المدار الجزيئي π^* للإيثانال هو أدنى مدار جزيئي غير مشغول، والذي نصيبه من مساهمات المدارات الذرية $2P$ للكربون أكبر من مدارات $2P$ للأكسجين.

يهجم الهيدروكسيد على ذرة الكربون الكربونيلية لسببين: (i) لحصول ذرة الكربون الكربونيلية على جزء من الشحنة الموجبة ، نظراً لتأثير ذرة الأكسجين - الساحبة للإلكترونات. (ii) أن نصيب المدار π^* في أدنى مدار جزيئي محجوز من المدارات الذرية لكربون أكبر من نصيبه من المدارات الذرية للأكسجين. يوضح السهم المتلوي في (الشكل رقم أ) (١٤،٢)، تفاصيل هجوم OH .



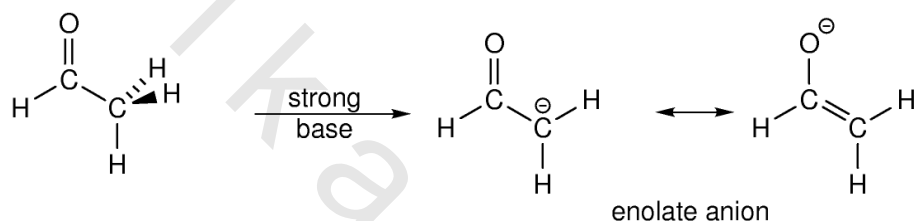
الشكل رقم (٢، ١٤). في الحالة (أ) يهجم الهيدروكسيد على مجموعة الكربونيل، يوافقه كسر رابطة π في $\text{C}=\text{O}$ ليتكون مركب وسيط رباعي الأوجه. ينكسر هذا المركب الوسيط، كما هو موضح في (ب)، عن طريق إعادة تشييد الرابطة π واستبعاد المجموعة المغادرة الوحيدة، وهو أيون الهيدروكسيد، والذي سبق وأن هجم في السابق ليكون المركب الوسيط رباعي الأوجه.

حال تكونه، سيكون الشيء الوحيد الذي يمكن للمركب الوسيط رباعي الأوجه أن يفعله هو إعادة تشكيل الكيتون عن طريق نزع المجموعة المغادرة الوحيدة - أيون الهيدروكسيد الذي هجم للتو، و CH_3 و H القوة الكافية كمجموعات مغادرة للتنافس مع OH^- . يوضح السهم الملتوي في (الشكل رقم ١٤.٢ ب) تفكك المركب الوسيط رباعي الأوجه.

سينشأ إتران بين المركب الوسيط والألدهيد المتواجد. بالنسبة للألدهيد (مثل الإيثانال)، فإنه عند الاتزان ستتكون كميات معقولة من المركب الوسيط، لكن في حالة الكيتون، فإن الاتزان سيفضل جانب الكربونيل.

تكون الإينولات Formation of enolates

الطريقة الأخرى التي يمكن للهيدروكسيد أن يتفاعل مع مركبات الكربونيل هي أن يتصرف كقاعدة، يؤدي نزع البروتونات إلى تكون أيون الإينولات enolate anion من النوع الذي سبق وأن أظهرناه في (الشكل رقم ١٠.٣٤) (الصفحة ٣٥٢) يوضح (الشكل رقم ١٤.٣) عملية تكوين الإينولات من الإيثانال.



الشكل رقم (١٤,٣). يمكن لقاعدة قوية أن تزع إحدى ذرات الهيدروجين من مجموعة الميثيل في الإيثانال لتكون أيون الإينولات. من الممكن رسم الشحنة على كل من الكربون أو الأكسجين، ويفضل رسمها على الأكسجين الأكثر سالبية كهربية.

الآن يجب علينا أن نعرف لماذا يستطيع الهيدروكسيد عمل ذلك. وسنجد أن روابط C-H على ذرة الكربون المجاورة للكربونيل قد ضعفت، نتيجة للتداخل بين مداراتها ونظام π . هذا، مع الأخذ بعين الاعتبار الحقيقة القائلة بإمكانية الشحنة السالبة أن تكون في حالة عدم تركز على ذرة الأكسجين؛ مما يؤدي بأن تصبح ذرات الهيدروجين أكثر حمضية منها في حالة الألكانات البسيطة.

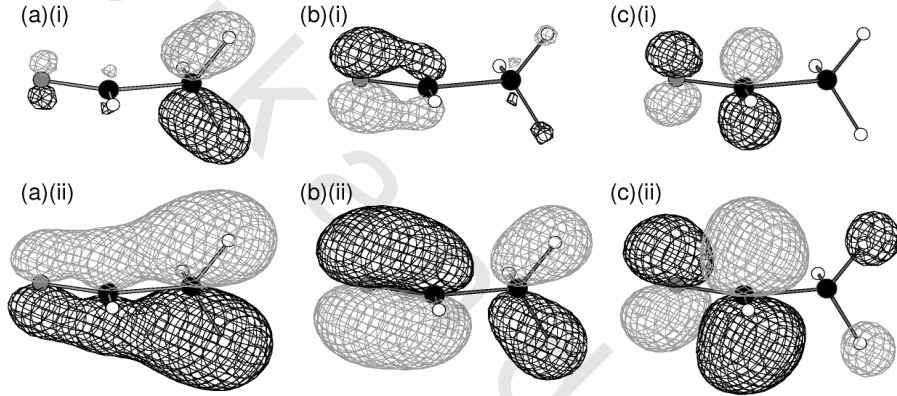
شاهدنا في الصفحة ٣٣١، أنه لأي أميد يحدث تداخل بين مدارات $2P$ للنتروجين ونظام π في $C=O$ ، وهو ما يؤدي إلى تكوين مدارات جزيئية من نوع π ، والتي ستكون في حالة عدم تركز فوق الكربون والنتروجين والأكسجين. والنتيجة

سيكون "الزوج الحر" فوق ذرة النتروجين، غير متمركز على تلك الذرة، وبدلاً من ذلك فإنه يشارك في نظام غير متمركز (انظر الشكل رقم ١٠,١٨ في الصفحة ٣٣٢). من خلال المقارنة، وبينما نحب أن نفكر بأن روابط π في C-H و C=O منفصلة في الإيثانال، تظهر المدارات الجزيئية المحسوبة، وجود درجة من التداخل بين مدارات σ في C-H لمجموعة الميثيل ونظام π . يظهر (الشكل رقم ١٤,٤ (أ)) مخطط السطح البياني للمدارات الجزيئية π ، والمساهمة في الربط بين الكربون وذرات الهيدروجين لـ CH_3 في الإيثانال، يمكن النظر لظهور المدارات الجزيئية، على أنها نتيجة للتداخل بين المدار الذري $2p$ في الكربون لمجموعة الميثيل والمدار الذري $1s$ لذرات الهيدروجين فوق وتحت مستوى إطار σ ، تجد ملخص هذا التداخل في (الشكل رقم ١٤,٥).

يظهر (الشكل رقم ١٤,٤ (ii) (أ)) مخطط السطح البياني، لنفس المدار الجزيئي لكن عند قيمة أقل من طاقة الدالة الموجية عنها في حالة (أ) (i). وبينما تبين الحالة (أ) (i) أن لهذا المدار الجزيئي أغلب الكثافة الإلكترونية على مجموعة ميثيل الكربونيل وعلى ذرات الهيدروجين الملحقة بها أيضاً كما تظهر الحالة (أ) (i) أن الكثافة الإلكترونية أيضاً وبدرجة أقل لا تتمركز على نظام π .

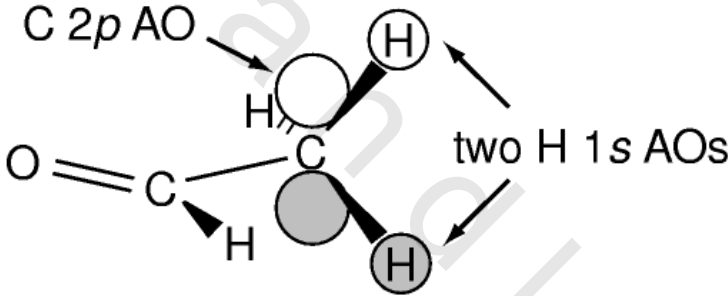
ويتكرر نفس الشيء، حيث يظهر (الشكل رقم ١٤,٤ (ب) (i))، المدار الجزيئي في الرابطة π في C=O، والناجئة عن تركيبة -من نفس المستوى- تحوي كل المدارات الذرية $2p$ لكل من الأكسجين والكربون. كالعادة، فإن مساهمة المدار الذري للأكسجين في المدار الجزيئي أكثر من مساهمة المدار الذري للكربون. لكن هناك مساهمة بسيطة للمدارات الجزيئية للرابطة σ C-H على ميثيل الكربون، وكما يوضح (الشكل رقم ١٤,٤ (ب) (ii)) والذي تم رسمه عند قيمة منخفضة من الدالة الموجية.

يتكون المدار الجزيئي غير الرابط π^* ، الموضح (بالشكل رقم ١٤،٤ ، (ج) (i)) بشكل كبير من تركيبة -ليست من نفس المستوى - من المدارات الذرية $2p$ لكل من الكربون والأكسجين ، وللكربون أكبر مساهمة يليه الأكسجين ، ومن خلال ما يمكن مشاهدته من (ج) (ii) ، سنجد أن حتى هذا المدار الجزيئي يحظى بمساهمة بسيطة من المدارات الجزيئية الرابطة σ في C-H .



الشكل رقم (١٤،٤) . مخططات السطح البيانية للمدارات الجزيئية π في الإيثانال، أي المدارات التي تكون الجزيئات في -نفس مستوى العقدة. تم رسم المخططات البيانية التي في النصف الأعلى من الشكل للقيم العالية من الدالة الموجية، مقارنة بالقيم المتدنية لنفس الدالة للأشكال في النصف الأسفل من الصورة. تتركز وظيفة المخططات البيانية في النصف الأعلى من الشكل على تحديد أكثر المواقع تركيزاً في الكثافة الإلكترونية، بينما تهم المخططات التي في النصف الأسفل من الشكل بتحديد المواقع الأقل تركيزاً في الكثافة الإلكترونية. يساهم المدار (a) بشكل أساسي في الرابطة بين ميثيل الكربون وذرات الهيدروجين الملحقة به. كما يساهم المدار (b) في الرابطة π لـ C=O في المدارات الجزيئية. أما المدار (c) فهو عبارة عن المدار الذري غير الرابط π^* . تشترك كل هذه المدارات بعدم تركيزها إلى حد ما فوق ذرة الأكسجين وذرتي الكربون بالإضافة إلى اثنتين من ذرات الهيدروجين اللتين لا تنتميان إلى نفس المستوى.

ما تجربنا عنه هذه المدارات الجزيئية الثلاثة أن هناك نوعاً من الاقتران conjugation الضعيف لـ σ بين المدارات الجزيئية في الرابطة C-H لمجموعة الميثيل مع نظام π ، والموضح بالرسم في (الشكل رقم ١٤,٦). لاحظ أن هذا النوع من الاقتران لا يمكن أن يتم للرابطة C-H بين الكربون في الكربونيل وذرات الهيدروجين الملحقة به ، حيث لا تقع مدارات σ . لهذه الرابطة في نفس المستوى وبالتالي فهي غير قادرة على التداخل مع نظام π . وبالمقابل ، فإن مدارات الرابطة C-H لمجموعة الميثيل لا تقع في نفس المستوى - لذلك سيكون التداخل مع نظام π ممكن الحدوث.

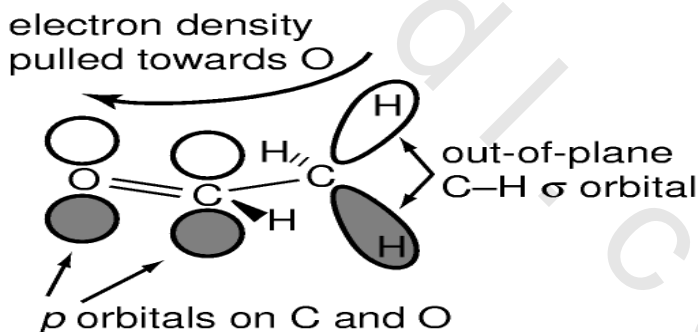


الشكل رقم (١٤,٥). يمكن لمدار P في مجموعة الميثيل أن يساهم في الربط لذرات الهيدروجين في مجموعة الميثيل عن طريق التراكب مع مدارات $1s$ في ذرتي الهيدروجين السيتي- خارج المستوى-.

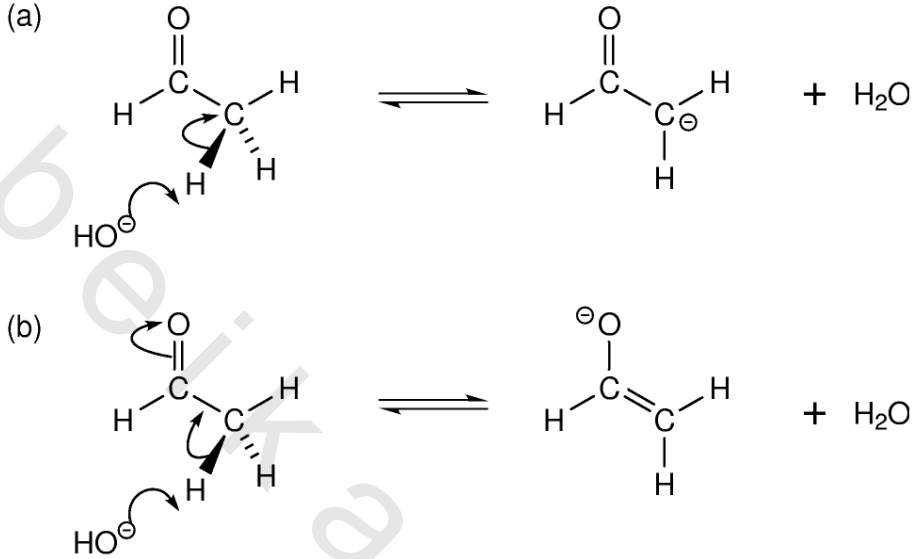
سيظهر تأثير اقتران σ هذا عن طريق انسحاب ذرات الهيدروجين من روابط C-H في مجموعة الميثيل باتجاه الأكسجين. سيضعف هذا من قوة الرابطة جاعلاً ذرات الهيدروجين أكثر حمضية منها في حالة وجودها في الألكانات البسيطة. شاهدنا مثلاً مشابهاً في الصفحة ٠٠٠ حيث تساهم روابط C-H σ المجاورة على تدعيم استقرار أيون الكربينيوم. كما شاهدنا أيضاً ، أن نتائج انسحاب الإلكترونات من روابط C-H ،

جعل من ذرات الهيدروجين حمضية بشكل ملحوظ لدرجة إمكان إزالتها عن طريق مفاعلاتها بقاعدة، مثل الهيدروكسيد، وكيف أن هذا أدى إلى تفاعلات انتزاع (انظر القسم رقم (١١,٣)، صفحة...).

في الإيثانال، يزيد اقتران σ من حمضية ذرات الهيدروجين الملحقة بذرة الكربون المجاورة لكربونيل. بالإضافة إلى أن أيون الإينولات الناتج عن إزالة إحدى ذرات الهيدروجين عن طريق إضافة قاعدة، سيكون في حالة عدم تمركز. بالأخذ بهاتين الحقيقتين بعين الاعتبار، سنجد أنهما مؤثران بسبب الحقيقة القائلة إن انتزاع H^+ من ألدهيد أو كتيون، أسهل بكثير من ألكان بسيط. وحيث يوجد لمركبات الكربونيل قيم عالية من pK_a ، تقترب من (٢٠)، وهي على عكس الألكانات البسيطة والتي تتراوح قيمتها بين (٤٠) و (٥٠).



الشكل رقم (٦, ١٤). تتداخل المدارات الجزيئية $C-H \sigma$ لمجموعة الميثيل مع مدارات $2P$ لمجموعة الكربونيل والأكسجين لتكون مجموعة غير متمركزة من المدارات الجزيئية π . لاحظ أنه لضمان نجاح هذا التداخل فإن روابط $C-H$ يجب أن تكون من-غير نفس المستوى للجزيء. تنسحب الكثافة الإلكترونية باتجاه الأكسجين نتيجة لقوة شحنتها النووية الفعالة.



الشكل رقم (١٤,٧). يمثل السهمان المتويان عملية تكوين الإينولات. توضح الحالة (a) انتزاع البروتونات عن طريق أيون الهيدروكسيد لتكوين الإينولات، لا تركز هذه الحالة على طبيعة الرابطة الساحبة للإلكترونات للـ $C=O$ ، وهي المسؤولة عن حمضية الهيدروجين بالأصل. يمكن تمثيل تأثير الكربونيل في الحالة (b)، بالإضافة، إلى أنها تقترح أن تكون الإينولات له تأثير أكبر على الأكسجين منه في حالة الكربون.

يوضح (الشكل رقم ١٤.٧)، توصيف السهمين المتويين لعملية تكون الإينولات. وعلى الرغم من أن كلتا الميكانيكيتين مقبولة، لكن الحالة (b) مفضلة لأنها تبرز دور الرابطة $C=O$ الساحبة للإلكترونات من الرابطة $C-H$ ، والمسؤولة عن حمضية الهيدروجين من الأصل. بالإضافة، أنه كما شاهدنا في (الشكل رقم ١٠,٣٤) في الصفحة ٣٥٢، ومن المفضل عند رسم أيون الإينولات وضع الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الأكثر سالبية كهربية. لكن التركيب صاحب الشحنة على الكربون يعطي مساهمة؛ لذا لا بد من تصور الإينولات و الشحنة تتواجد على كل من الأكسجين والكربون.

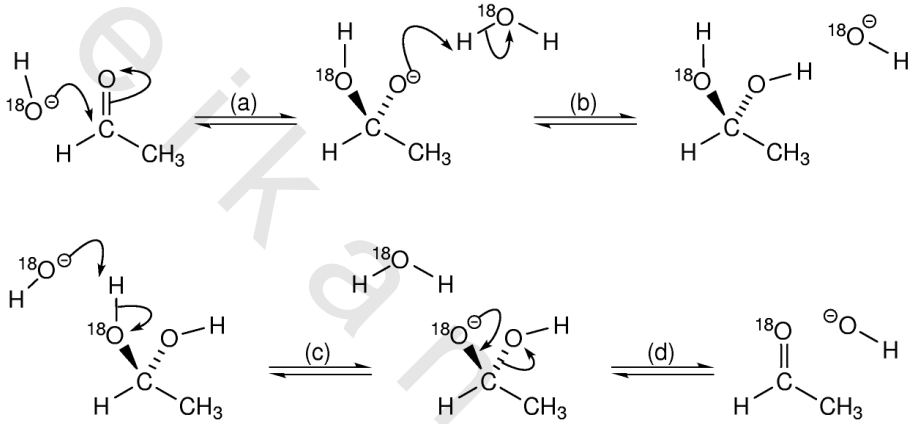
تلخيصاً لما سبق ، سنلاحظ أن هناك تفاعلين محتمل حدوثهما بين الهيدروكسيد والإيثانال ، الأول عبارة عن هجوم مباشر للهيدروكسيد على المدار الجزيئي غير الرابط π^* للإيثانال مكوناً مركباً وسيطاً رباعي الأوجه ، الثاني هو عبارة عن تفاعل انتزاع بروتونات إحدى ذرات الهيدروجين في مجموعة الميثيل لتكون الإينولات. السؤال هو أي هذين التفاعلين هو الذي يحدث حقيقة؟ الإجابة بسيطة: كلاهما يحدث. كلاهما يعتبر تفاعلين عكسيين reversible وبالتالي فإنه وفي أي لحظة أثناء التفاعل سنجد أن خليط التفاعل يحوي على هيدروكسيد غير متفاعل وألدهيد ، بالإضافة إلى المركب الوسيط رباعي الأوجه والإينولات ، وسنشاهد لاحقاً أنه من الممكن وجود نواتج إضافية للتفاعل.

كيف نعلم أن كلا التفاعلين يحدث؟ سنجد أن الدليل التجريبي ، قد استنبط من دراسات تستخدم الكواشف المرقمة بالنظائر isotopically labeled reagents ، وسنشرح هذا الموضوع بالكثير من التفصيل في القسم القادم.

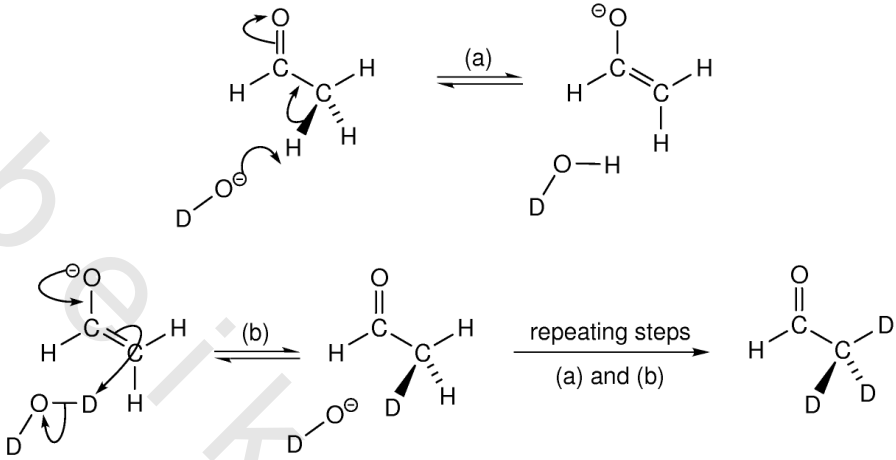
الترقيم بالنظائر Isotopic labelling

يظل بالإمكان تحضير الماء أو الهيدروكسيد عند استبدال الذرات المعتادة مثل الأكسجين ^{16}O أو الهيدروجين بنظائرها الثقيلة ، ^{18}O والديوتيريوم (Deuterium D) أو ^2H . حيث وجد أنه عند خلط الماء والهيدروكسيد المرقم بذرة الأكسجين ^{18}O مع ألدهيدات أو كيتونات تحوي على ذرة أكسجين ^{16}O ، أن النظير الأثقل ^{18}O سيدخل على مركبات الكربونيل بسرعة. يوضح (الشكل رقم ١٤.٨) الميكانيكية التي تشرح هذا الحدث.

وبنفس هذا النمط ، نلاحظ أنه عند استخدام الماء (D_2O) وديوتيروأكسيد (OD) ، فإن ذرات الهيدروجين الميثيلة سرعان ما تستبدل بذرات الديوتيريوم. يبين (الشكل رقم ١٤.٩) ميكانيكية هذا التفاعل.



الشكل رقم (١٤,٨). يوضح كيف تدخل ^{18}O من الجزيء ^{18}OH على مركبات الكربونيل. توضح الخطوة (أ) أن الهجوم الأولي الذي يقوم به الهيدروكسيد المرقم على جزيء الإيثانال. وسيكون الهيدروكسيد المرقم والذي قام للتو بالهجوم هو أفضل مجموعة مغادرة- يجب أن نجعل من الأكسجين غير المرقم ضمن أفضل مجموعة مغادرة. يوجد في الماء روابط هيدروجينية كثيفة بين المذيب وأيونات O^- ، وهذا ما سهل على المركب الوسيط رباعي الأوجه، ضخ البروتونات للأيون O^- ونزع بروتونات مجموعات OH . ولهذا تبين الخطوة (ب) المركب الوسيط وهو يقوم بنزع بروتونات المذيب وكما توضح الخطوة (ج) الهيدروكسيد المرقم أثناء نزع بروتونات مجموعة أخرى من OH . خلاصة هاتين الخطوتين أن الأكسجين غير المرقم أصبح في المجموعة المغادرة الأفضل (OH^-) وتم التخلص منه في الخطوة (د) بواسطة O^- مكوناً الناتج المرقم بالنظير ^{18}O . جميع هذه الخطوات هي خطوات عكسية وعند، وجود كمية كبيرة من الماء والهيدروكسيد المرقمين بـ ^{18}O في الإيثانال، فإنه بالنهاية سيتم استبدال جميع ذرات ^{16}O الابتدائية.



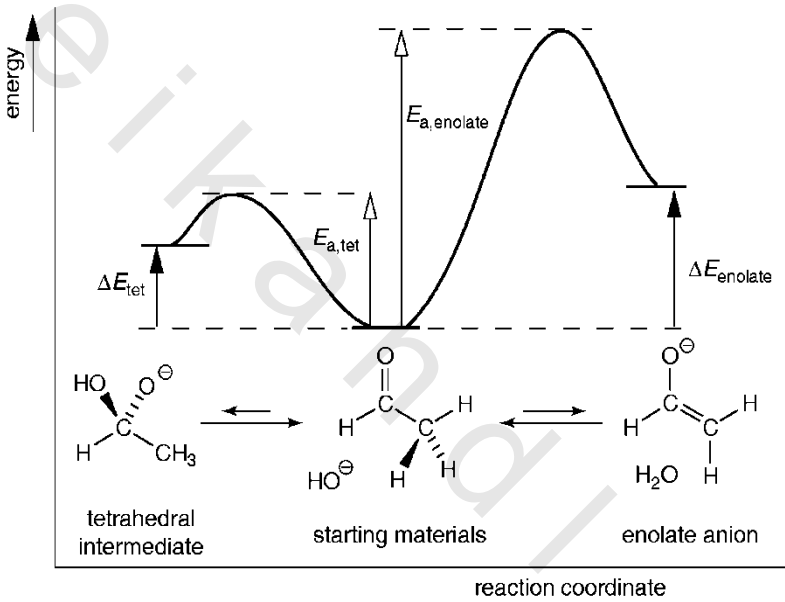
الشكل رقم (٩، ١٤). يوضح الميكانيكية التي يتم بها استبدال الديوتيريوم من OD^- و D_2O بذرات الهيدروجين لمجموعة الميثيل في جزيء الإيثانال. وفي الخطوة (أ) تنتزع إحدى ذرات الهيدروجين والتي - ليست في نفس المستوى - بواسطة أكسيد الديوتيريوم. هذه خطوة عكسية، وبالتالي فإنه يمكن للإينولات أن يلتقط ذرة الهيدروجين هذه من جديد، ولوجود كميات كبيرة من الماء الثقيل. لكن غالباً ما سيتفاعل الإينولات مع جزيء الماء الثقيل، كما تم توضيحه في الحالة (ب). يعني تدوير rotation الرابطة C-C أنه يمكن لأي ذرة هيدروجين أن تستبدل بالنهاية عن طريق تكرير الخطوات (أ) و (ب) لاحظ من أنه لا يمكن استبدال ذرة الهيدروجين في الألدheid، حيث إنها كما شرحنا سابقاً، ليست حمضية بما فيه الكفاية.

مخططات الطاقة للتفاعلات البديلة Energy profiles for the alternative reactions

أسفرت تجارب الترقيم بالنظائر عن حدوث هذين التفاعلين في المحلول وأن جميع التفاعلات عكسية. يوضح (الشكل رقم ١٠، ١٤) رسم مخطط الطاقة لهذين التفاعلين.

سيكون هجوم الهيدروكسيد على المدار الجزيء π^* سريع وذلك ليكون مركباً وسيطاً (كما هو واضح في طاقة التنشيط الصغيرة لهذه الخطوة، $E_{a, tet}$) لكن سنرى من

المخطط أن تراجع المركب إلى حالته الأولية ألدهيد وهيدروكسيد ما زال أسرع. طاقة المركب الوسيط أعلى من طاقة المواد الابتدائية للتفاعل، وعند الاتزان لن يتبقى منه إلا كمية بسيطة.



الشكل رقم (١٤, ١٠). رسم لمخطط الطاقة للاتزان بين الإيثانال والمركب الوسيط رباعي الأوجه (المتكون من هجوم الهيدروكسيد على الرابطة π^* C=O) والإينولات (التي تكونت من انتزاع الهيدروكسيد إحدى ذرات الهيدروجين الميثيلية). المخلصة، أن أقل الأنواع طاقة هي المواد الأولية للتفاعل). وبما أن $E_{a,tet}$ أصغر من $E_{a,enolate}$ ، فإن المركب الوسيط رباعي الأوجه سيكون أسرع بالتشكل من الإينولات. كلا المركبين الوسيطين أعلى في الطاقة من التفاعلات؛ لذا سيكون تركيز هذين المركبين عند الاتزان صغيراً.

كما يبين مخطط الطاقة أن الإينولات أبطأ في التكون من المركب الوسيط رباعي الأوجه كما تدل على ذلك طاقة التنشيط لتكون الإينولات $E_{a, \text{enolate}}$ ، أنه أعلى (في الطاقة) من طاقة التنشيط للمركب الوسيط رباعي الأوجه $E_{a, \text{tat}}$. يتكون الإينولات بشكل بطيء؛ لأن ذرات الهيدروجين الميثيلية هي حمضية بشكل ضعيف، وبالتالي فمن الصعوبة بمكان وجود ربط هيدروجيني لذرات الهيدروجين هذه. كنتيجة، فإنه ليس من الضرورة أن يكون الهيدروكسيد موجوداً دائماً في وضع مناسب لنزع الهيدروجين.

وحيث يكون كلا المركبين، الإينولات والمركب الوسيط أعلى في الطاقة من المواد الأولية، فسيحتوي خليط الاتزان على ألدهيد وهيدروكسيد أكثر من هذين المركبين الوسيطين.

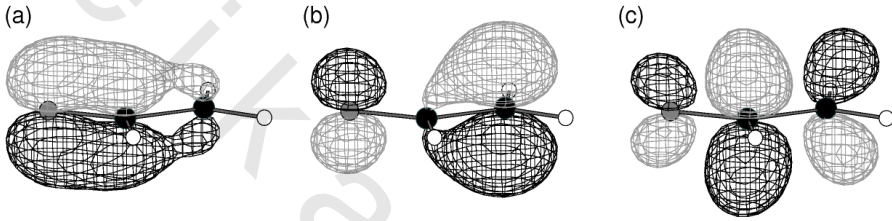
يشترك آنيون الإينولات في العديد من التفاعلات وبالتالي فهو غالباً ما يستخدم في كيمياء التشبيد Synthetic chemistry. بالطبع، بنفس اللحظة التي تتكون فيها الإينولات سيكون من المؤكد تكون مركب وسيط رباعي الأوجه، لكن غالباً لا نعلق أي أهمية على هذه الحقيقة، لأن تكون المركب الوسيط لن يؤدي إلى تفاعلات أخرى.

(١٤،٢) تفاعلات الإينولات

Reactions of Enolate

يحوي الإينولات على شحنة سالبة، على كل من الأكسجين والكربون المجاورتين لذرة الكربون الكربونيلية (انظر الشكل رقم ١٤.٧ في الصفحة ١٠٠). وبالتالي فإننا سنتوقع أن الآنيون حين يتصرف كنيكلوفيل، فإنه يمكن أن يسلك طريقتين إما أن يهاجم من خلال الكربون وإما من خلال الأكسجين، وحيث أن

توزيع الشحنة ليس متساوياً، فإننا لا نتوقع أن يكون لهذين الموقعين نفس الفعالية. تكونت هذه التوقعات من محل تجربة ، وإضافة إلى أنه وجد أن الطريقة التي يتفاعل بها الإينولات تعتمد على المادة التي يتفاعل معها وعلى ظروف التفاعل - حتى أن تغير المذيب أو الأيون المناظر Counter ion ، له تأثير كبير على مخرجات هذا التفاعل.

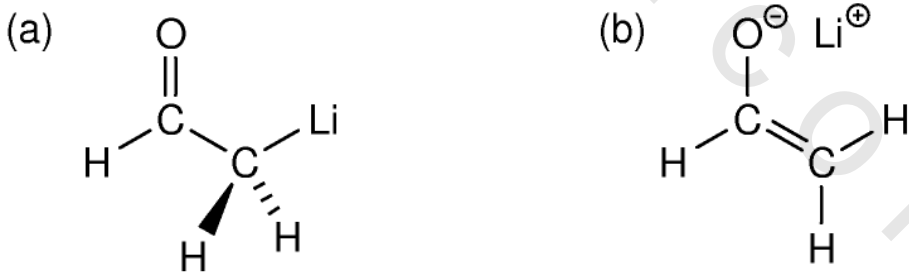


الشكل رقم (١٤, ١١). المدارات الجزيئية π لآنيون الإينولات. توضح الحالة (أ) تكون أقل المدارات الجزيئية طاقة - من داخل المستوى-. في هذا المدار الجزيئي وعلى عكس آنيون الأليل allyl anion فإن عدم التناظر في آنيون الإينولات يعزى إلى وجود الأكسجين على أحد هذه الأطراف وهو ما يؤدي إلى سحب الإلكترونات باتجاهه. يتضمن المدار الجزيئي في الحالة (ب) عقدة إضافية كما أنه أعلى في الطاقة ويحوي بشكل أساسي على كثافة إلكترونية على الذرتين في الأطراف مع مساهمة أكبر من الذرة التي كانت ذرة الكربون الميثيلة. يكون المداران الجزيئان في (أ) و (ب) مشغولين وسيكون المدار الجزيئي في الحالة (ج) هو المدار الجزيئي غير الرابط π^* وهو غير مشغول.

يعرف المركب مثل آنيون الإينولات ، والذي يمكن أن يتصرف كنيوكولوفيل من خلال موقعين مختلفين : على أنه نيوكوفيل ثنائي المخلب ambident. وتبين من الحسابات أن يتم الشحنات تقترب من (-0.8) على الأكسجين و (+0.3) على ذرة الكربون الكربونيلية و (-0.6) على الذرة التي كانت في السابق ذرة كربون ميثيلة. يتوافق تكون

المدارات الجزيئية من نوع π ، الموضحة (بالشكل رقم ١٤,١١) ، مع الفكرة القائلة بأن الشحنة غالباً ما تكون موزعة على الذرتين في الأطراف. وهي تشابه حالات أخرى ، حيث يتكون نظام π نتيجة تداخل ثلاثة مدارات p ، مثل أنيون الكربوكسيلات carboxylate anion (الشكل رقم ١٠,١٦ .الصفحة ٣٣٠) والأميدات (الشكل رقم ١٠,١٨ في الصفحة ٣٣٢).

تتتمي المدارات الجزيئية في (الشكل رقم ١٤,١١) للآنيون الحر. عملياً يجب على الأيون المناظر أن يكون متواجداً والليثيوم Li^+ أحد أكثر الأنيونات المناظرة استخداماً. لكن السؤال هو ، على أي طرف سيرتبط الأيون المناظر؟ لن يكون الليثيوم رابطة تساهمية قوية على أي من الكربون أو الأكسجين ، لأنه ببساطة مدار $2s$ لليثيوم لا يقابل في طاقته أي من المدارات الذرية سواء للأكسجين أو الكربون (انظر لشكل طاقات المدار في الصفحة ١١٨). ومن بين هذين الاثنين ، أن الليثيوم ستكون له فرصة أفضل مع الكربون من حيث التداخل في المدارات ، وهو ما يعني أن الليثيوم سيرتبط بطرف الإينولات المحتوي على ذرة الكربون ، وهو ما يوضحه (الشكل رقم ١٤,١٢ (a)).

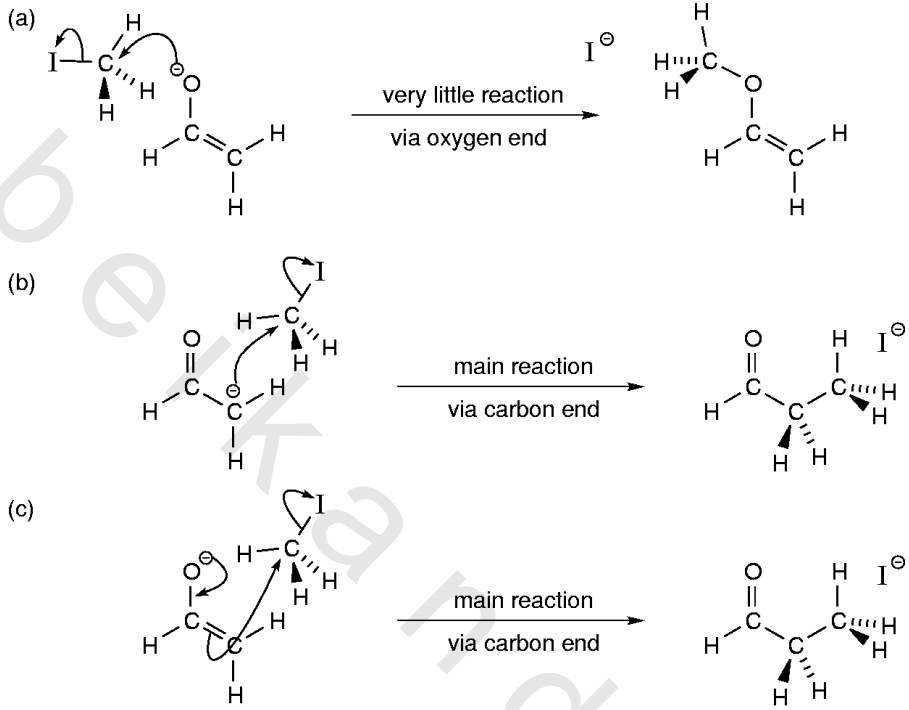


الشكل رقم (١٤,١٢). نتوقع في إينولات الليثيوم أن ترتبط مع الكربون ، كما في الحالة (a) ، حيث تتميز المدارات الذرية لكربون بأنها أكثر مقابلة من حيث الطاقة مع مدارات الليثيوم الذرية منها في حالة المدارات الذرية للأكسجين لكن تبين أن التداخل الإلكتروني أقوى بكثير ، كما يوضح الحالة (b) ، وبذلك تكون الحالة (b) هي التركيب المفضل.

لكن، يوجد بديل حيث يقوم الكاتيون بعمل تداخل إلكتروستاتيكي مع الإينولات. سيكون هذا التداخل عند أعلى حالاته بين Li^+ والأكسجين في جزيء الإينولات على أساس الكثافة الإلكترونية العالية في هذا الموقع، وبالإمكان إعادة تمثيل المركب الناتج، كما في (الشكل رقم ١٤، ١٢ (b)). تؤكد التجربة العملية أن هذا التركيب هو نفسه والذي سبق وإن اعتمدها.

لنفرض أننا سمحنا للأيوDOMيثان Iodomethane، CH_3I ، بالتفاعل مع الإينولات. من حيث المبدأ يستطيع أي من طرفي الإينولات مهاجمة CH_3I ، من خلال ميكانيكية S_N2 ليكون مركبين بديلين، وهو ما يوضحه (الشكل رقم ١٤، ١٣) في الحالة (a) و (b). وحيث يتضمن التفاعل في النهاية إضافة مجموعة الميثيل إلى الإينولات. سيطلق على CH_3I بعامل الميثلة *methylating agent*، أو بصورة أعم، عامل الكلة *alkylating agent*. ما لوحظ من خلال التجربة أن الناتج الوحيد، هو ذلك الناتج الذي يتم عن طريق تفاعل ذرة الكربون الطرفية، مهمتنا هي شرح لماذا يحدث ذلك.

يعتبر جزيء الأيوDOMيثان غير مشحون؛ لذلك فإن التجاذب بينه وبين طرفي الإينولات سيكون ضعيفاً. وكما أشرنا في القسم رقم (٧، ٥) في الصفحة ٢٢٢ فإن التوافق الضعيف في الحجم والطاقة بين الكربون والمدارات الذرية لليود، يعني أن المدار $C-I \sigma^*$ سيكون بالتأكيد ضعيفاً في الطاقة بالنسبة لمدار جزيئي غير محجوز. لذلك فمن الممكن حدوث تداخل مداري جيد بين الإينولات و CH_3I وهذا نقيض ما سيحصل في حالة تداخل Li^+ مع الإينولات حيث يحصل تداخل إلكتروستاتيكي جيد، لكنه تداخل مداري ضعيف.



الشكل رقم (١٤, ١٣). يوضع عدد من الميكانيكيات المحتملة للتفاعل بين الإينولات (من الإيثانال) و CH_3I . يتم التفاعل في الحالة (a) من خلال ذرة الأكسجين الطرفية للإينولات، بينما في الحالة (b) نرى أن التفاعل يتم من خلال ذرة الكربون الطرفية للإينولات. وقد وجد معملياً حدوث معظم التفاعلات من خلال ذرة الكربون الطرفية. وحيث إن جزيء CH_3I لا يملك شحنة؛ لذا سيكون التداخل الإلكتروني ضعيفا والنتيجة هي سيطرة التداخلات المدارية على التفاعل. يعطي أعلى مدار جزيئي محجوز للإينولات أكبر مساهمة على ذرة الكربون الطرفية، لذا فمن المتوقع حدوث التفاعل من خلال هذا الموقع. تعطي الميكانيكية (c) النواتج نفسها في الميكانيكية (b)، أي الهجوم يتم من خلال ذرة الكربون، لكن سيكون انجذاب الإينولات في الحالة (c) بقوة أكبر نظراً للشحنة الموضحة على الأكسجين.

كما شاهدنا في الصفحة - فإن أكثر التداخلات المدارية بروزاً هي تلك التي تحدث بين أعلى مدار جزيئي محجوز لعنصر ما وأدنى مدار جزيئي غير محجوز لعنصر آخر. بالنسبة لتفاعل أيودوميثان مع الإينولات، سيكون هذا التداخل بين أعلى مدار جزيئي محجوز في الإينولات أدنى مدار جزيئي غير محجوز للأبيودوميثان، يوضح (الشكل رقم ١٤.١١)، أن أعلى مدار جزيئي محجوز للإينولات وخصوصاً المدار (b) يساهم بشكل أكبر من خلال ذرة الكربون الطرفية نسبة إلى ذرة الأكسجين الطرفية، لذا فإن أفضل تداخل ممكن سيكون من خلال الكربون بدلاً من ذرة الأكسجين الطرفية. ولذلك يحدث التفاعل من خلال ذرة الكربون الطرفية عوضاً عن حدوثه من خلال الأكسجين.

يوضح (الشكلان رقماً ١٤.١٣ (a) و ١٤.١٣ (b)) ميكانيكيات هذا التفاعل من خلال طرفي الإينولات. وعلى الرغم من أن معظم التفاعلات تحدث من خلال الكربون فإنه ليس من اللازم أن نرسم جزيء الإينولات والشحنة متمركزة على الكربون. ذكرنا سابقاً أن أفضل تمثيل لأيون الإينولات يكون بوضع الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين الطرفية، ومن خلال هذا الرسم نستطيع وضع ميكانيكية للتفاعل من خلال ذرة الكربون الطرفية، وهو ما يوضحه (الشكل ١٤.١٣ (c)).

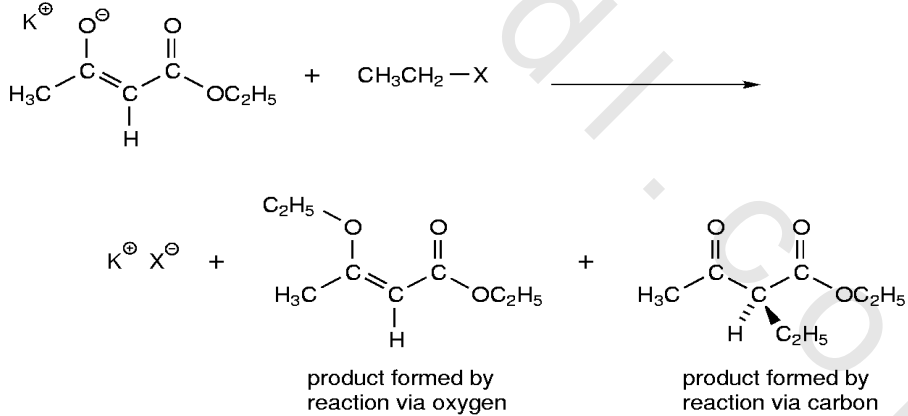
التلاعب بالتفاعل Manipulating the reaction

- عن طريق تغيير عامل الألكلة

من الممكن زيادة النواتج عن طريق ألكلة الأكسجين، أي ربط الأكسجين بمجموعة مثيل ولعمل ذلك نحتاج إلى جعل الشحنات تتحكم بمسارات التداخل بشكل أكبر بدلاً من الاكتفاء بدور عوامل طاقات المدار بالتحكم في هذا التداخل، ويمكن عمل

ذلك عن طريق إبدال CH_3I بـ CH_3Br أو CH_3Cl . حيث يتمتع أيون البروم بسالبية كهربية أعلى منها في أيون اليود، لذلك سيكون له عزم قطبي أكبر من CH_3I . ولهذا يصبح التداخل الإلكتروني أكثر أهمية، وهنا سيميل التفاعل إلى أن يحدث من خلال ذرة الأكسجين في الإينولات. ويزداد التأثير في حالة CH_3Cl لما يتمتع من عزم قطبي كبير. وعلى سبيل المثال، سننظر في التفاعل الموضح في (الشكل رقم ١٤، ١٤)، إلى كيفية اختلاف نسب النواتج المؤلدة (نسبة الكربون- إلى الأكسجين) بتغيير الهالوجين، في عامل الألكلة.

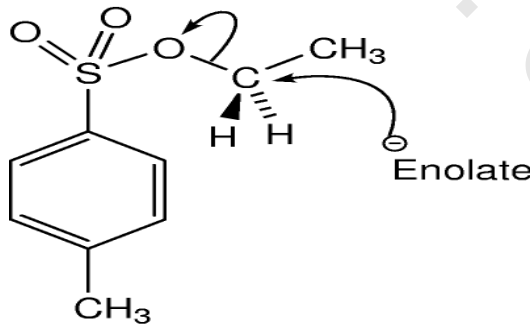
حين استخدمنا أيودوميثان كعامل الألكلة أصبحت نسبة الأكسجين- إلى الكربون في النواتج المؤلدة هي (١٣ : ٨٧). وتصبح النسبة في البرمويثان (٣٩ : ٦١)، بينما تزداد النسبة في حالة كلورويثان إلى (٦٠ : ٤٠). يتضح ازدياد كمية النواتج من الأكسجين- الألكيلي، بازدياد السالبية الكهربية للهاليد.



الشكل رقم (١٤، ١٤). يستطيع التفاعل بين الإينولات وهاليدات الألكيل أن يؤكل أحد الطرفين (أكسجين أو الكربون)، تعتمد النسبة بين هذين الناتجين، إضافة إلى عوامل أخرى على الهالوجين X. فقد وجد ازدياد نسبة نواتج الأكسجين الألكيلية بازدياد السالبية الكهربية للهالوجين، ونفس ذلك بزيادة العزم القطبي للهاليد الألكيلي، التي ستؤدي بالتفاعل إلى أن يصبح تحت سيطرة التداخل الإلكتروني بشكل أكبر.

يمكن أن تزيد من كمية ناتج الأوكسجين الألكيلي بشكل أكبر، حين نستخدم إيثيل التوسيلات ethyl tosylate، C_2H_5OT ، بدل هاليدات الإيثان. يوضح الشكل ١٤.١٥ تركيب إيثيل الترسيلات ويظهر السهم الملتوي ميكانيكية هذا التفاعل. ومن الشكل يمكن مشاهدة الهجوم على ذرة الكربون $(-CH_2)$ الإيثيلية، من قبل الإينولات عن طريق الميكانيكية من نوع S_N2 . لكن وبدلاً من الهالوجين فقد ارتبطت ذرة الكربون بذرة أوكسجين ساحبة للإلكترونات بشكل أكبر، وسنستنتج من ذلك زيادة في كمية الناتج الأوكسجين-الألكيلي، وستبلغ النسبة الناتج من الأوكسجين - كربون الألكيلي الآن (١٢: ٨٨).

لاحظ أنه مع رغبتنا إدخال الأوكسجين على مجموعة الإيثيل لتزيد من الشحنة على الكربون، لكن الاستعانة بـ OH وحدها لا يكفي لهذا الغرض. وكما شاهدنا في القسم رقم (١٣،٢) في الصفحة ٤٤١، أن OH ليست أنسب مجموعة مغادرة، لكن تلك ليست الحال بالنسبة لأيون التوسيلات TSO^- . لهذا السبب فإن من شأن الاستعانة بالتوسيلات أن يزيد من الشحنة الموجبة على الكربون، علاوة على كونه مجموعة مغادرة جيدة.

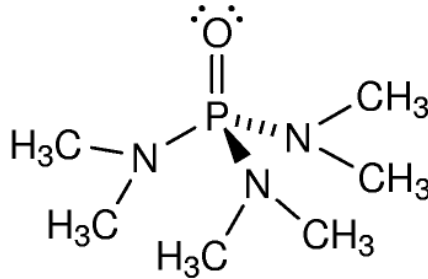


الشكل رقم (١٤،١٥). يبين السهم الملتوي ميكانيكية التفاعل بين إيثيل الترسيلات والإينولات، في هذا التفاعل من نوع S_N2 يستطيع الإينولات الهجوم من خلال الكربون أو الأوكسجين.

- عن طريق تغيير المذيب

يمكن لتغيير المذيب أن يؤثر على مخرجات التفاعل ، أي نسبة النواتج من الكربون-الأكسجين المؤكسد. ما استخدم من معلومات إلى حد الآن بخصوص التفاعل ، الموضح (بالشكل رقم ١٤،١٤) ، كانت قد بنيت على المذيب هكساميثيل فوسفور أميد (HMPA) hexamethylphosphoramide ، والموضح تركيبه في (الشكل رقم ١٤،١٦). يصنف هذا المذيب على أنه مذيب قطبي غير بروتوني (انظر القسم رقم ١٢،١ صفحة ٣٩٤) وهو مذيب مناسب في حالة إذابة الكاتيونات ، لكنه لا يحوي على أي ذرات هيدروجين حمضية ، ولا يذيب الأنيونات بشكل جيد ، وبالتالي لا يوجد إمكانية للربط الهيدروجيني.

يعني استخدام (HMPA) ، التناوب القوي لأيون K^+ ، وبما أن الإينولات شحيحة الذوبان ما يعني أنها حرة التفاعل. وفي المقابل ، لو تم التفاعل في مذيب قطبي بروتوني مثل ثلاثي-بيوتيل الكحول ، (٢-ميثيل -٢-بروبانول) ، وسنجد أنه حتى إيثيل الترسيلات سيكون حصرياً الناتج الكربوني-الألكيلي. سبب هذا التغير هو تكوين المذيب القطبي البروتوني روابط هيدروجينية مع ذرة الأكسجين الطرفية للأنيون.

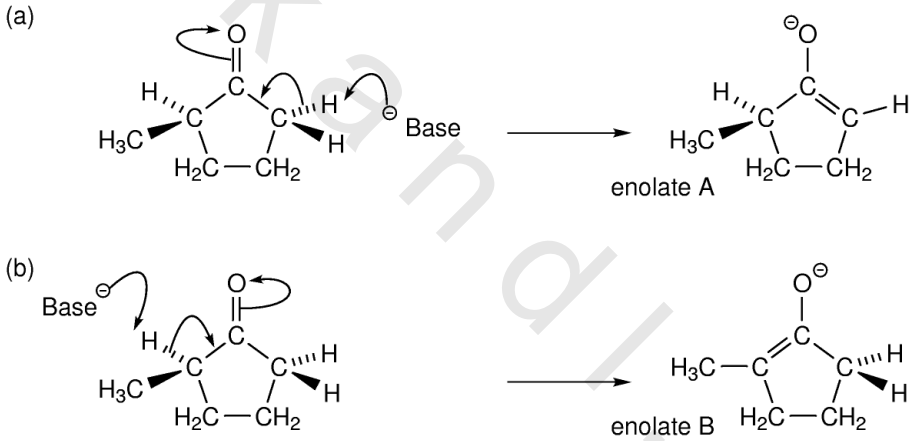


الشكل رقم (١٤،١٦) تركيبية المذيب هكساميثيل فوسفور أميد (HMPA).

(١٤,٣) الإينولات غير المتناظرة

Unsymmetrical Enolates

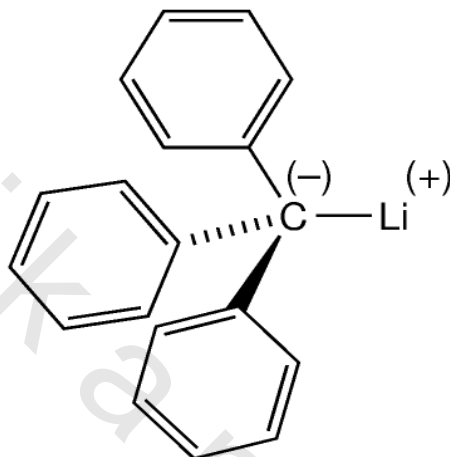
يمكن تكوين نوع واحد من الإينولات وذلك باستخدام الإيثانال، لكن يمكن تكوين نوعين من الإينولات عند استخدام كيتونات غير متماثلة، اعتماداً على أي من ذرات الهيدروجين هي التي ستنتزع. ويوضح (الشكل رقم ١٤,١٧) مثال على ذلك، حيث يوجد في هذا الكيتون مجموعة مثيلية زائدة ملحقة بإحدى ذرات الكربون المجاورة للكربونيل وبالتالي يمكن تكوين نوعين مختلفين من الإينولات.



الشكل رقم (١٤,١٧). يمكن تكوين نوعين مختلفين من الإينولات من خلال الكيتونات غير المتماثلة، وذلك بالاعتماد على أي ذرة هيدروجين ستنتزع عن طريق القاعدة.

ويمكن تفضيل أحد هذين الإينولين على الآخر، عن طريق التحكم والمتابعة الدقيقة لظروف التفاعل. يجب أن نلاحظ أننا نحتاج أولاً إلى قاعدة قوية لإزالة إحدى ذرات الهيدروجين الحمضية، لكن بنفس الوقت لا نريد أن نجعل القاعدة تتصرف كنيوكلوفيل وتهاجم مجموعة الكربونيل. ولتجنب حدوث ذلك، نحتاج الاستعانة بمذيب ذي حجم كبير حيث يمنع حجمه الكبير هذا من الاقتراب إلى درجة تمكنه من

المهجوم على الكربونيل ، ويعتبر ثلاثي فينيل ميثيل الليثيوم triphenyl methyl Lithium خير مثال على ذلك ، والموضح تركيبه في (الشكل رقم ١٤, ١٨).



الشكل رقم (١٤, ١٨). تركيبة المذيب ثلاثي فينيل ميثيل الليثيوم، Ph_3CLi ، وهو قاعدة قوية. لكن بسبب حجمه الكبير ، هو أيضاً نيكلوفيل ضعيف.

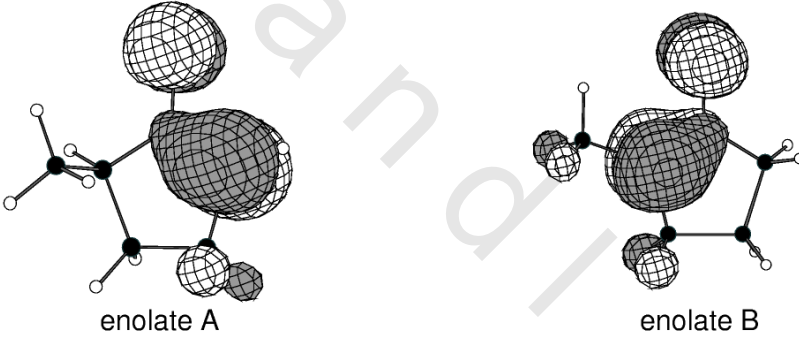
إحدى نتائج استخدام مثل هذا المذيب كبير الحجم هو أنه من السهل بالنسبة إزالة ذرات الهيدروجين من الكربون الذي لا يحوي مجموعة ميثيل ملتصقة به ، والسبب أنها وبكل بساطة تواجه إعاقة فراغية أقل. والنتيجة أنه من السهل تكون الإينولات (a) مقارنة بالإينولات (b).

لكن ، وبالرغم من أن الإينولات (a) أسهل في التكون من الإينولات (b) ، فإن الإينولات (b) في الحقيقة أقل طاقة من الإينولات (a). ويعود السبب في ذلك إلى الكميات المختلفة من اقتران σ الحاضرة في هذين الجزئين من الإينولات.

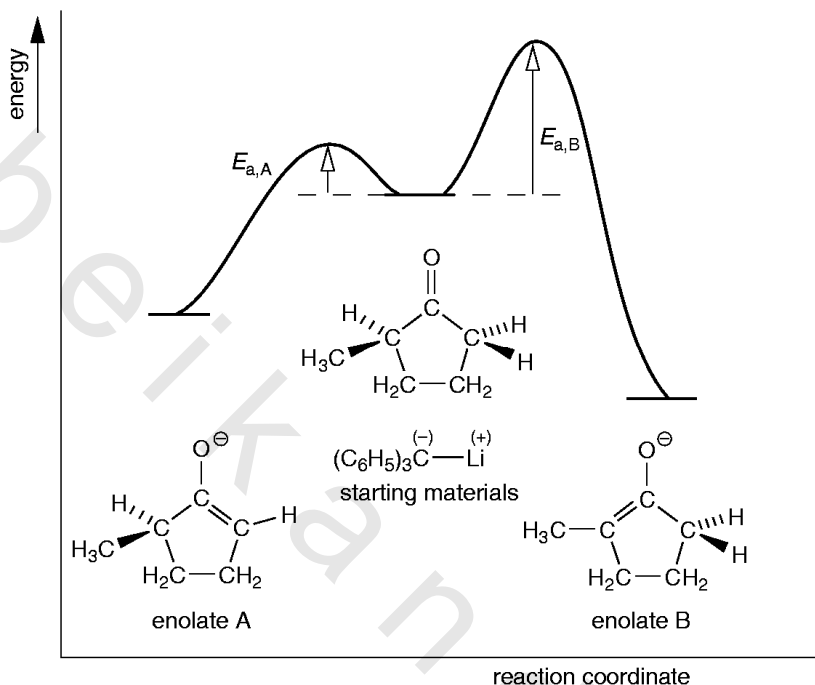
رأينا كيف يمكن لأي ذرة من ذرات الهيدروجين التي - ليست في نفس المستوى - أن تكون اقتران σ مع نظام π المجاور. تستطيع الهيدروجينات التابعة

لمجموعة الميثيل في الإينولات (b) على عمل اقتران σ مع نظام π ، بينما لا تستطيع ذرات الهيدروجين الميثيلية التابعة للإينولات (a) على عمل مثل هذا الاقتران. وكما شاهدنا سابقاً، فإن الاقتران قادر بشكل عام على خفض طاقة العناصر، ولذلك نتوقع أن تكون طاقة الإينولات (b) أقل من طاقة الإينولات (a).

يعني اقتران σ إن الإلكترونات في مجموعة الميثيل قادرة وإلى حد ما على الانتشار فوق نظام π . وهو ما يمكن أن نلاحظه من الشكل ١٤، ١٩ والذي يقارن أعلى مدار جزيئي محجوز لاثنين من الإينولات، ويتضح عدم التمرکز الإضافي على الإينولات (b).



الشكل رقم (١٤، ١٩). يوضح رسومات السطح البيانية لأعلى مدار جزيئي محجوز لكل من الإينولات (a) والإينولات (b). تتضمن الهيدروجينات الميثيلية في الإينولات (b) عمل اقتران σ مع نظام π ، وهو ما يتضح من الطريقة التي تنتشر بها أعلى المدارات الجزيئية المحجوزة فوق كل هذه الذرات. وعلى النقيض، لا يمكن أن يحدث مثل هذا الاقتران في الإينولات (a)، كما تثبت ذلك أعلى المدارات الجزيئية المحجوزة. سيجعل عدم التمرکز الإضافي من الإينولات (b) أقل في الطاقة من الإينولات (a).



الشكل رقم (١٤, ٢٠). يظهر مخطط الطاقة لتكون الإينولات (A) و (B) للتفاعلات الموضحة بالشكل ١٤, ١٧، تتكون الإينولات (A) بسرعة وحسب ما شرح في الكتاب، يتكون الإينولات (A) بشكل أسرع من الإينولات (B) بسبب التزامم الفراغي من مجموعة الميثيل، سيظهر وحسب هذا المخطط الفرق في معدلات التفاعل عن طريق ملاحظة القيمة الأصغر لطاقة التنشيط لتكون الإينولات (A). لكن بنفس الوقت ستكون الإينولات (B) أقل في الطاقة من الإينولات (A)، اعتماداً على اقتران σ الذي يسمح به في الحالة (B) دون الحالة (A).

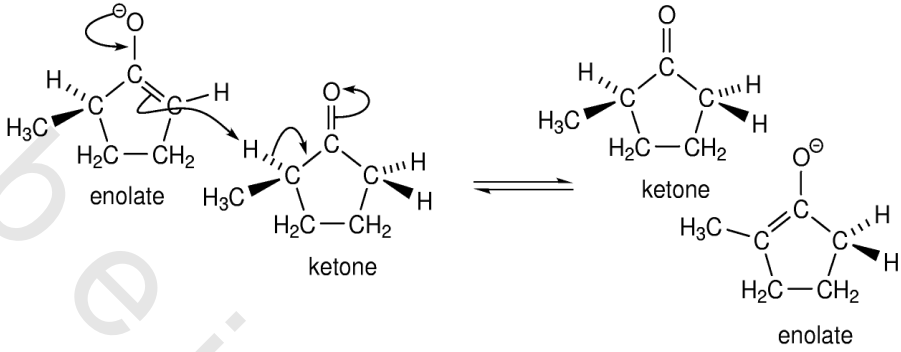
ثيرموديناميكية وحركية النواتج Thermodynamic and kinetic products

حسب ما رأينا أنه بينما عملية تكون الإينولات (a) هي الأسهل وبالتالي الأسرع، فإن الإينولات (b) هي الأقل في الطاقة، وهو ما يوضحه مخطط الطاقة الموضح (بالشكل رقم ١٤, ٢٠). يوصف الإينولات (a) بالنواتج الحركية kinetic products

لسرعة تكونه، بينما يوصف الإينولات (b) بالنتائج التيرموديناميكية thermodynamic product لأنها الأكثر استقراراً تيرموديناميكياً من بين الإينولات وبالتالي ستتواجد كميات كبيرة منه عند الاتزان. والسؤال هو: كيف يمكن لنا أن نتلاعب بظروف التفاعل لصالح أحد الإينولات دون آخر؟

عند إضافة كمية كبيرة من القاعدة إلى الكيتون عند درجة حرارة الغرفة، فإن نسبة الإينولات المتكونة هي (٢٨،٧٢) لصالح (a) إلى (b). وحين تكون، فإنه لا يمكن لهذه الإينولات أن ترجع إلى حالاتها السابقة (الكيتون) وذلك لوجود كمية كبيرة من القاعدة وبالتالي لا وجود للحمضية التي تساعد الإينولات على الاستحواذ على إحدى ذرات الهيدروجين. وإذا أضفنا الآن عامل ألكلة والذي سيتفاعل مع الإينولات وستكون نسبة الناتجين المؤلّكلين المتكونة هي نفسها نسبة هذين الجزئين من الإينولات.

وعودة إلى تكون الإينولات، فلنفرض أن لدينا زيادة بسيطة من الكيتون بدلاً من الكمية الزائدة من القاعدة، حينها وتحت نفس الظروف (مثل الزمن ودرجة الحرارة) فستصبح نسبة الإينولات (a) إلى (b) (٦ : ٩٤). والآن، ستصبح الإينولات (b) صاحبة الطاقة الأقل (الأكثر استقراراً تيرموديناميكياً) هي النوع المسيطر. وسبب هذا التحول هو إمكانية الإينولات في أن ترجع للكيتون عن طريق نزع بروتونات بعض من الكيتون الزائد، وهو ما يوضحه (الشكل رقم ١٤،٢١).



الشكل رقم (٢١، ١٤). يوضح السهم المتلوي الميكانيكية التي تفسر كيف يرجع الإينولات (A) إلى الكيتون عن طريق التقاط H^+ من كيتون آخر مكوناً في هذه الأثناء الإينولات (B)، وكما يمكن أن يكون جزيئاً آخر من الإينولات (A). ونفس الشيء في حالة الإينولات (B) الذي يمكن أن يتفاعل مع الكيتون ليكون الإينولات (A) أو الإينولات (B). بمعنى آخر، فإن هناك أكثر من مسار يتيح لكل من الإينولات والكيتون ليصلا إلى الاتزان.

بالطبع، كل ما يفعله هذا التفاعل هو تحويل الإينولات إلى كيتونات أو العكس. لكن، لأن هذا التفاعل عكسي فإنه يسمح لكل من الإينولات والكيتون إلى أن يوصلا إلى الاتزان.



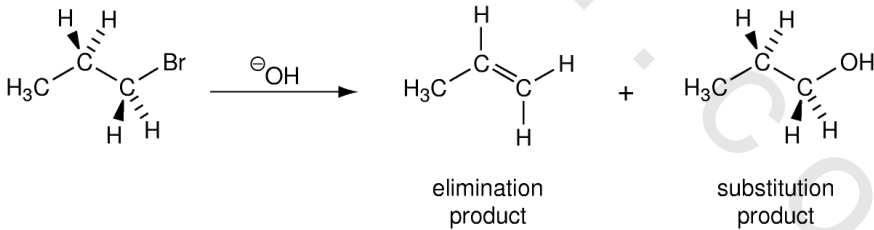
ولذلك فإنه وبالرغم من أن الإينولات (B) هو الأكثر استقراراً ثيرموديناميكياً فإن نسبة كبيرة منه ستكون حاضرة عند الاتزان. وسيعقبه تفاعل مع عامل ألكلة سيؤدي إلى أن نسبة كبيرة من الناتج ستكون من الإينولات (B) أكثر من الإينولات (A)، علماً أن وجود عامل ألكلة لن يؤثر كثيراً على الاتزان.

(١٤,٤) إعادة النظر في تفاعلات الاستبدال مقابل الانتزاع

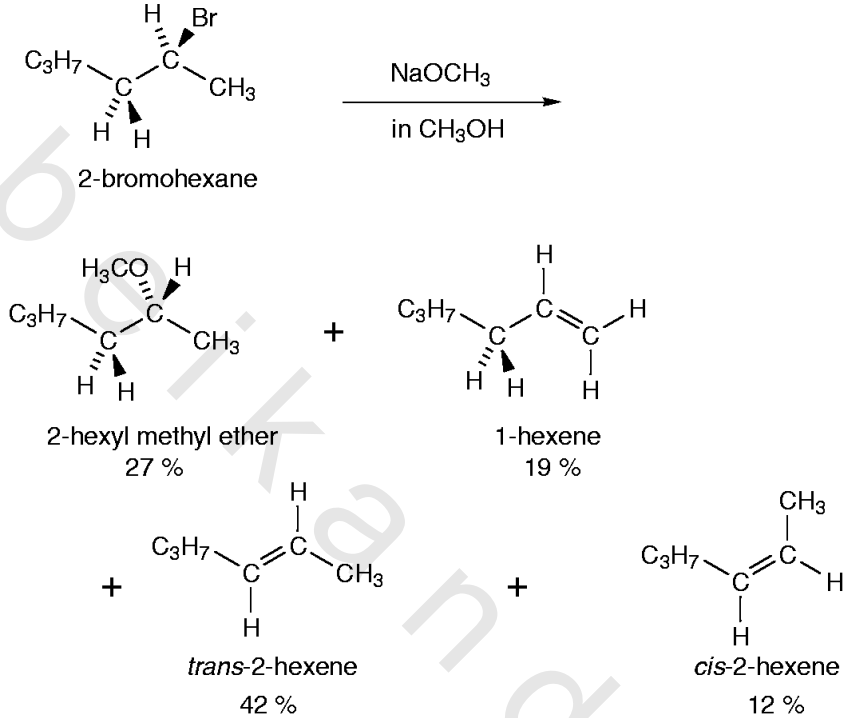
Substitution Versus Elimination Revisited

من السهل فهم التفاعل بين الإيثانال والهيدروكسيد حيث لا يوجد أكثر من احتمالين ممكنين للتداخل الابتدائي بين هاتين المادتين. يوجد لدى أغلب التفاعلات التي يتم إجراؤها في المختبر، الكثير من المخرجات وتلك هي مهمة الكيميائي في محاولة تعديل الظروف للحصول على الناتج المرغوب.

سبق وأن شاهدنا في الفصل رقم الحادي عشر، كيف تتفاعل قاعدة/نيكلوفيل مع هاليدات الألكان لتكون ناتجاً عن طريق الاستبدال أو ناتجاً عن طريق الانتزاع. لهذا، وكما يوضح (الشكل رقم ١٤,٢٢)، كيف يمكن لـ ١-بروموبروبان أن يتفاعل مع الهيدروكسيد ليكون ١-بروبانول أو بروبين. وفي حالة هاليدات الألكان الأقل تناظراً فمن الممكن وجود أكثر من ناتج عبر تفاعلات الانتزاع. مثلاً، يعطي التفاعل بين ٢-بروموهكسان وميثوكسيد، CH_3O^- أربعة نواتج مختلفة، كما يوضح (الشكل رقم ١٤,٢٣).



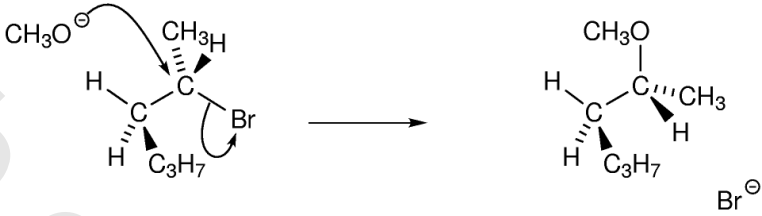
الشكل رقم (١٤,٢٢). يمكن أن يتفاعل هاليد الألكان ١-بروموبروبان مع OH^- كنيكلوفيل ليعطي ناتج الاستبدال ١-بروبانول، أو يتفاعل مع OH^- كقاعدة ليعطي البروين كناتج لتفاعل الانتزاع.



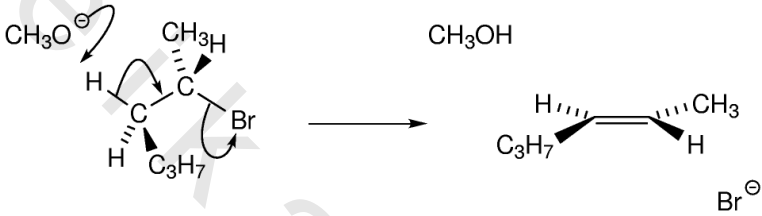
الشكل رقم (١٤، ٢٣). يعطي التفاعل بين ٢-بروموهكسان وميثوكسيد، CH_3O^- ، ناتجاً واحداً عن طريق الاستبدال (الإيثر) وثلاثة نواتج من الألكانات الناتجة عن تفاعلات الانتزاع. ويوضح الشكل نسبة كل ناتج.

يتكون الإيثر ether عن طريق تفاعل استبدال بين بروموهكسان والميثوكسيد، متبوعاً بميكانيكية من نوع $\text{S}_\text{N}2$ ، كما يوضح (الشكل رقم ١٤، ٢٤ (a)). تتكون نواتج الانتزاع عبر ميكانيكية من نوع $\text{E}2$ ، والموضحة (بالشكل رقم ١٤، ٢٤ (b)) في حالة تكون ترانس-٢-هكسان.

(a)



(b)



الشكل رقم (٢٤، ١٤). يوضح السهم المتلوي ميكانيكيات تفاعل ٢- بروموهكسان مع الميثوكسيد عبر طريقتين (a) تفاعل استبدال من نوع S_N2 و (b) تفاعل انتزاع من نوع $E2$. هناك أكثر من ثلاثة نواتج محتملة من تفاعلات الانتزاع (انظر الشكل رقم ٢٣، ١٤)، ولا يظهر هنا إلا ناتج واحد.

تغيير النسبة بين نواتج الاستبدال والانتزاع

Altering the ratio between substitution and elimination products

كيف لنا أن نوظف فهنا للكميات النسبية لهذه النواتج، وأن نزيد في مردود أحد هذه النواتج دون نواتج أخرى؟ في حالة تكون الإيثر، يتصرف أيون الميثوكسيد كنيوكلوفيل سينجذب أولاً باتجاه الشحنة الجزئية الموجبة للكربون مع ذرة البروم الملحقة به، ثم يهجم على مدار σ^* C-Br، وبالتالي كسر الرابطة C-Br. إذا استطعنا زيادة الشحنة الموجبة الجزئية على الكربون، سيزداد الجذب الإلكترونيستاتيكي لمجموعة CH_3O^- ، وبالتالي تفضيل تفاعلات الاستبدال.

وهذا ما سنراه بالضبط ، حين نستبدل ذرة البروم بذرة الكلور أو الفلور حيث يعطي تفاعل ٢-بروموهكسان ٢٧٪ من الإيثر ، ويعطي كلوروهكسان ٣٨٪ ويعطي ٢-فلور هكسان نسبة أكبر . وعلى النقيض من ذلك ، يعني استبدال ذرة البروم باليود اختزال الشحنة الجزئية على الكربون ، كما وجد انخفاض في نسبة الإيثر إلى ١٦٪ .

لكن ، وبينما تزداد كمية ناتج الاستبدال المتكون بالاستبدال ذرة البروم بذرة ساحبة للإلكترونات بشكل أكبر مثل الفلور ، سيتناقص معدل التفاعل بمعامل يفوق الألف ، وذلك لرداءة الفلور كمجموعة مغادرة بالنسبة إلى البروم ، وهو ما وصفناه في (الشكل رقم ١٣،٢) في الصفحة ٤٣٦ .

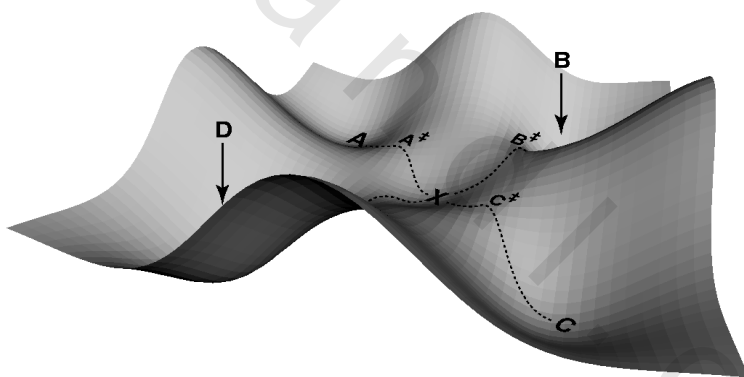
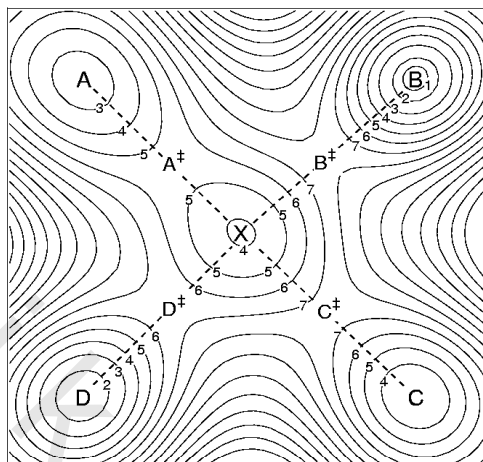
ومن الممكن أن تزيد كمية ناتج الاستبدال بشكل أكبر عن طريق إبدال ذرة البروم بمجموعة مغادرة جيدة وقادرة بنفس الوقت على استقطاب الكربون إلى حد معين. مثل التوسيلات وهي مثال جيد على مثل تلك المجموعة (الشكل رقم ١٣،٧) ، (الصفحة ٥٠) ، حيث ستزيد نسبة ناتج الاستبدال إلى ما يفوق ٧٠٪ إذا ما تم استخدامها بدلاً من ذرة البروم. شاهدنا سابقاً عبر النظر إلى تفاعلات الإينولات كيف يمكن أن نستخدم مجموعة التوسيلات بشكل مقارب بحيث تزيد من الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكربون الملحقة إضافة إلى كونها مجموعة مغادرة جيدة.

يمكن أن تزيد من نسبة تفاعل الاستبدال بشكل كبير عن طريق جعل تفاعلات الانتزاع غير محبذة . في هذه التفاعلات ، يتصرف CH_3O^- على أنه قاعدة ، وبالتالي فإنه من غير المفاجيء تحوله إلى CH_3OH ، والذي يكون قاعدة ضعيفة ، حيث يقلل من نسب نواتج الانتزاع. وإذا ما تم الجمع بين استخدام هذه القاعدة الضعيفة مع استبدال ذرة البروم بالتوسيلات كمجموعة مغادرة جيدة ، ستزداد نسبة الإيثر إلى ٩٠٪ .

مخططات الطاقة Energy profiles

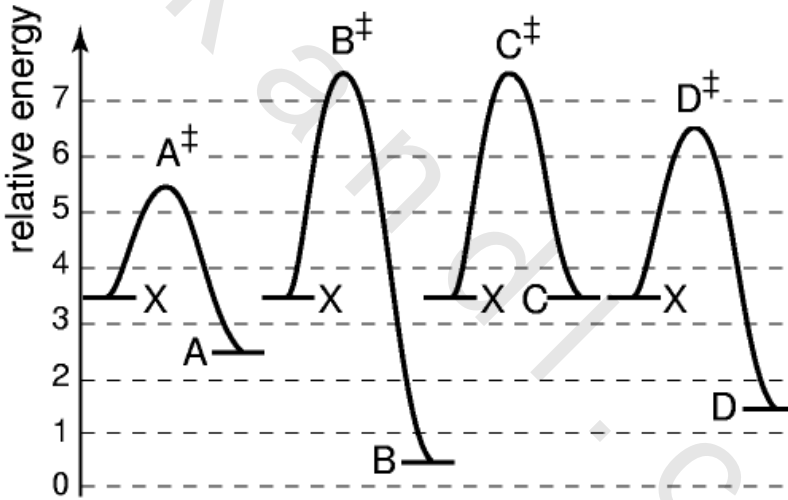
من الصعوبة بمكان رسم مخطط الطاقة في حال وجود العديد من مسارات التفاعل، حيث نحتاج إلى أن نبرز الطاقات النسبية لجميع هذه الأنواع مع حالاتها الانتقالية. دعونا نفكر في الحالة، حيث يمكن للمتفاعلات X أن تكون أربعة نواتج ممكنة هي A و B و C و D وكما هي الحال في تفاعل الموضح (بالشكل رقم ١٤,٢٣). يمثل (الشكل رقم ١٤,٢٥) رسم لمخطط الطاقة لهذه التفاعلات؛ تمثل إحداثيات التفاعل بالحركة على مستوى xy والطاقة بارتفاع السطح. تكون جميع المتفاعلات والنواتج في أدنى مستوى للطاقة، كما تظهر المتفاعلات بوسط الشكل والنواتج الأربعة باتجاه الزوايا.

على السطح، تتبع الخطوط المنقطعة مسارات أدنى مستوى للطاقة بين المتفاعلات والنواتج كل على حدة. يكون أعلى مستوى للطاقة لمثل هذا المسار لكل واحد من هذه المسارات، هي الحالة الانتقالية، A^\ddagger للمسار A، وقس على ذلك بقية المسارات.



شكل ٢٥، ١٤ يظهر الشكل الأسفل تصورا لمخطط الطاقة المرسوم في الحالة التي يمكن للمتفاعلات X أن يكون أربعة نواتج ممكنة هي A و B و C و D. يدل ارتفاع السطح على الطاقة النسبية لأنواع المشاركة وتمثل الحركة على المستوى xy إحداثيات هذا التفاعل. كما تدل الخطوط المنقطعة في السطح على المسارات الأدنى طاقة بين المتفاعلات والنواتج كل على حدة ، تكون الحالة الانتقالية (والمرمزة بـ ‡) عند أعلى مستوى للطاقة لكل مسار. يوضح الشكل في الأعلى رسم (كفاي) لنفس مخطط الطاقة، وتم ترقيم الخطوط الكفاية بحسب زيادتها في الطاقة.

بإعطائها طاقة كافية ، تستطيع المتفاعلات تشكيل أي نوع من النواتج ، ويمكن لأي من هذه النواتج أن يرجع إلى المتفاعلات . ولفهم أيهم سيصبح الناتج الرئيسي ، نحتاج إلى تفكير بدلالة القيم النسبية لأدنى مستوى من الطاقة ، أي الطاقات النسبية للمتفاعلات والنواتج ، وأيضاً حواجز الطاقة التي يجب على حد الطاقة في أدنى حالاتها أن تتجاوزها لتكوين النواتج. يوضح (الشكل رقم ١٤,٢٦) ، مخططات الطاقة بالترافق مع المسارات التي ترتبط بين المتفاعلات والنواتج كل على حدة.



الشكل رقم (١٤,٢٦) مخططات الطاقة للمسارات التي ترتبط بين المتفاعلات والنواتج كل على حدة والموضحة (بالشكل رقم ١٤,٢٥).

كما شاهدنا في القسم رقم (٩.٤) في الصفحة ٢٨٢ ، أنه حين يوجد حاجز الطاقة (طاقة التنشيط) وهو الحاجز الذي يجب على المتفاعلات أن تتجاوزه ، سيكون للتغير في درجة الحرارة تأثير كبير على ثابت السرعة للتفاعلات. أيضاً شاهدنا (الشكل

رقم ٩.٨ (في الصفحة ٢٨٦) أنه عند التغير في درجة الحرارة، فإنه كلما ازدادت طاقة التنشيط، ازداد التغير في ثابت سرعة التفاعل.

إذا كان لتفاعل ما العديد من المسارات المفتوحة أمامه، فإن المسار الأقل في طاقة التنشيط دائماً ما سيكون صاحب أكبر ثابت سرعة التفاعل. لكن، سيستجيب كل مسار بشكل مختلف للتغير في درجة الحرارة اعتماداً على الاختلافات في طاقات التنشيط. وبانخفاض درجة الحرارة، ستتناقص كل ثوابت السرعة للتفاعلات، لكن التناقص سيكون أكبر تلك المسارات الأعلى في طاقات التنشيط. وعند درجة حرارة منخفضة بشكل كافٍ، فإن المسار صاحب طاقة التنشيط الأقل هو الذي سيسيطر على جميع التفاعلات.

وباللقاء نظرة على المخططات (بالشكل رقم ١٤.٢٦) نستطيع أن نرى أنه عند درجة حرارة منخفضة فإن الناتج الرئيسي المتكون سيكون A، وذلك ببساطة لأن مقدار طاقة التنشيط اللازمة لهذا الناتج هي الأقل.. لكن، المركب A ليس أقل في الطاقة من المواد الأولية للتفاعل؛ ولذلك فلن نتوقع من التفاعل أن يتم بشكل كامل. وسيكون D أكثر المركبات وفرة بعد المركب A، عند درجة حرارة منخفضة حيث يملك ثاني أقل طاقة تنشيط.

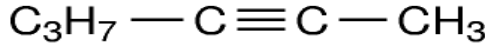
وبزيادة درجة الحرارة سنبدأ برؤية المزيد من المنتجات B و C. لكن، سنجد أنه من الأسهل للناتج C أن يرجع إلى المواد الأولية للتفاعل مقارنة بالناتج B، وذلك لصغر طاقة التنشيط اللازمة للناتج C للعودة إلى X مقارنة بعودة B إلى X؛ لذا يجب أن نتوقع تكون القليل من C هذا إذا كان هناك ما يكفي من الطاقة للتكون، وستكون له الطاقة اللازمة للرجوع إلى المواد الأولية للتفاعل، وفي نهاية المطاف ستكون مركبات أقل في الطاقة.

عندما ترتفع درجة الحرارة بشكل كافٍ لجميع التفاعلات لتتحول إلى تفاعلات عكسية. ستعتمد نسبة النواتج على طاقاتها النسبية: وحيث الناتج B هو الأقل في الطاقة، فسيصبح عند الاتزان ناتجاً رئيسياً. يعقبه الناتج D من حيث الانخفاض في الطاقة، وسيكون في المرتبة الثانية كأكثر النواتج وفرة.

نستطيع أن نرى من خلال مخطط الطاقة، أنه من المستحيل تحضير الكثير من الناتج C، باعتبار أن جميع التفاعلات الأخرى مفضلة بشكل أكبر؛ لذا إذا أردنا تحضير C نحتاج إلى أن نستخدم تفاعلاً آخر يحوي مخططاً مختلفاً للطاقة. وسيؤدي التغيير في طاقات التفاعلات (مثلاً عن طريق تغيير المجموعة المغادرة كما سبق وفعّلنا في الشكل رقم ١٤،٢٣)، أو حتى عن طريق تغيير المذيب (إلى التغيير في مجمل طاقة السطح. ستتغير طاقات التفاعلات والنواتج، كما ستتغير حواجز الطاقة، وحينها من الممكن أن يكون السطح الجديد في C هو الذي سيجعله الناتج الأكثر تفضيلاً.

على سبيل المثال، في التفاعل الموضح (بالشكل رقم ١٤،٢٣)، فإنه من غير الممكن تحضير كمية من سيز ٢-هكسان أكبر من، ترانس -٢-هكسان مهما غيرنا في درجة الحرارة أو في المجموعة المغادرة. هذا لأن الطاقة اللازمة لتكوين مماكب من نوع سيز دائماً ما تكون أكبر من طاقة التنشيط اللازمة لتكوين مماكب من نوع ترانس، كما يعتبر مماكب ترانس أقل في الطاقة من مماكب سيز.

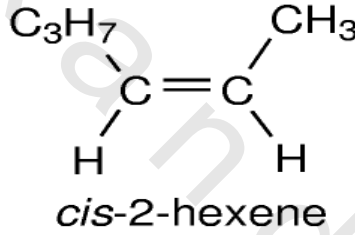
هذا لا يعني أنه من المستحيل تحضير مماكب كامل من نوع سيز، لكنه فقط من غير الممكن عن طريق هذا التفاعل بشكل خاص. في الحقيقة، يمكن تحضير سيز-٢-هكسين، و بمرود جيد عن طريق الهدرجة الجزئية partial hydrogenation للمركب ٢-هكساين مستخدمين بذلك معدناً مناسباً كحافز كما يوضح (الشكل رقم ١٤،٢٧). تحت هذه الظروف يصبح تحضير صيغة المماكب سيز أسهل بكثير من صيغة ترانس.



2-hexyne



metal catalyst



الشكل رقم (١٤, ٢٧). على الرغم من أنه لا يمكن تحضير سيز ٢ - هكسين بمردود جيد من خلال التفاعل بين ٢- هاليد الهكسان بقاعدة كالموضح (بالشكل رقم ١٤, ٢٣)، فإن هناك طرقاً أخرى تعطي مردوداً جيداً. على سبيل المثال، من الطرق السهلة لتحضير الماكب بشكل رئيسي هو الهدرجة الجزئية للمركب ٢- هكساين باستخدام حافز معدني.

(١٤, ٥) إذن لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية؟

So Why Do Chemical Reactions Happen?

أسهل جواب ممكن لهذا السؤال هو أن التفاعلات تحدث لأنها تساهم في زيادة إنتروبي الكون-وهو السبب وراء حدوث أي شيء. ما يجب أن نسأله حقاً هو:

لماذا يساهم هذا التفاعل بالذات في زيادة إنتروبي الكون؟

لتفاعل ماص للحرارة، يجب أن يحدث لأن التغير في الإنتروبي للتفاعل هو موجب. لكن، سيكون الجواب للغالبية من التفاعلات؛ لأن التفاعل طارد للحرارة وبالتالي فهو يعطي حرارة للمحيط وبالتالي يزداد الإنتروبي.

لماذا يكون التفاعل طارداً للحرارة؟

لأن ترتيب الذرات في النواتج سيكون بطريقة ما أقل في الطاقة من ترتيبه في المتفاعلات. تذكر يجب أن نأخذ بعين الاعتبار جميع المتفاعلات وجميع النواتج. وقد يصعب التعرف على العامل المحدد مثل طريقة تداخل مكونات التفاعل مع المذيب.

لماذا يكون ترتيب معين للذرات أقل في الطاقة من ترتيب آخر؟

عندما نقول إن هناك رابطة من نوع ما، هذا يعني أنه يكون هناك تداخل مفضل بين مكونين (الذرات والجزيئات). قد تكون تداخلات الروابط إلكتروستاتيكية أو تساهمية في أصلها. نحتاج إلى أن نفهم العوامل التي تفضل تداخلات أيونية قوية وتلك التي تفضل تداخلات تساهمية قوية. في أغلب التفاعلات سنجد أن كليهما يتواجد إلى درجة ما.

كيف نستطيع تحضير الناتج الذي نريده؟

إذا كان التفاعل مفضلاً من الناحية الثيرموديناميكية، فإن كل ما يلزم هو توفير الطاقة الضرورية لتخطي الحاجز. إذا لم يكن التفاعل مفضلاً من الناحية الثيرموديناميكية (أي أن النواتج أعلى في الطاقة من المتفاعلات) فإنه يلزمنا أن ندعمه بتفاعل آخر مفضل بقوة من الناحية الثيرموديناميكية أو ببساطة نمنع التفاعل من

الوصول إلى الاتزان. كما نحتاج إلى التفكير بالتفاعلات التي ستنافس مع التفاعل المراد، كيف يمكن أن نتجنبها أو نقلل من تأثيرها.

وفي الختام

دائماً ما يسعى الكيميائيون إلى تشييد جزئيات جديدة، أو البحث عن طرق أفضل لتشييدها- وهم يفعلون ذلك تارة بسبب فضولهم، وتارة أخرى بسبب الاحتياج إلى مركبات جديدة في كل مناحي حياتنا، من المستحضرات الطبية إلى مواد متنوعة مثل السيراميك وأشباه الموصلات. وحتى ينجح، يحتاج الكيميائي إلى أن يفهم لماذا وكيف تحدث التفاعلات الكيميائية.

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي - انجليزي

أ

Reaction coordinate	إحداثي التفاعل
Spherical polar coordinates	الإحداثيات القطبية الكروية
Nucleophilic substitution	استبدال نيوكليوفيلي
Planarity	استوائية
Acylation	أسيلة
Line spectra	أطياف خطية
Moor directional	أكثر اتجاهية
Entropy	الإنتروبي
Universe entropy	إنتروبي الكون
Degenerate	انحلال
Inversion	انقلاب

Carbenium ion	أيون الكربينوم
Inductive effect	التأثير التحريضي
Conjugative effect	التأثير المتعاقب (المتبادل)

ن

In-phase interaction	تداخل في نفس المستوى
Electrostatic interactions	تداخلات إلكتروستاتيكية
Constructive overlap	تراكب بناء
Destructive overlap	تراكب هدام
Overlap head – on	تراكب وجهاً لوجه
Electronic configuration	الترتيب الإلكتروني
Resonance structure	التركيب الطيني (الريني)
Irradiation	تشعيع
Conjugation	التعاقب (التبادل)
σ - conjugation	تعاقب سيجمما
Standard changes	تغيرات قياسية
Substitution reaction	تفاعل استبدال
Elimination reaction	تفاعل انتزاع
Hydrolysis reaction	تفاعل تميؤ (تحلل مائي)
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائي الجزيء
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Reversible reaction	تفاعل عكوسي
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة

Born interpretation	تفسير بورن
Energy minimization	تقليل الطاقة
Photosynthesis	التمثيل الضوئي
Localization	التمركز (التوضع)
Hydrolysis	تميؤ (تحلل مائي)
Electrical conductivity	التوصيلية الكهربائية

ث

Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Rate constant	ثابت المعدل
Madelung constant	ثابت ماديلنج

ج

Hypothesis molecule	جزيء افتراضي
---------------------	--------------

ح

Energy barrier	حاجز طاقة
Transition state	حالة انتقالية
Lewis acid	حمض لويس
X- ray diffraction	حيود الأشعة السينية

خ

Rate-determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
-----------------------	------------------------------

د

Wave function	دالة موجية
---------------	------------

Thermodynamics الديناميكا الحرارية

د

Peptide bond رابطة الببتيد

Double bond رابطة مضاعفة (ثنائية)

Chemical bonding الربط الكيميائي

Order of the reaction رتبة التفاعل

Surface plot رسم بياني سطحي

ذ

Lone pair of electrons زوج إلكترون حر

س

Electronwithdrawing ساحب للإلكترونات

Curly arrows السهام المعقوفة

ض

Plane-polarized light ضوء مستقطب مستوي

ط

Dissociation energy طاقة التفكك

Activation energy طاقة التنشيط

Internal energy الطاقة الداخلية

Lattice energy طاقة الشبكة البلورية

Gibbs energy طاقة جيبس

Pictorial way طريقة تصويرية

ع

Dehydration agent	عامل نزع الماء
Delocalization	عدم التمركز (عدم التموضع)
Dipole moment	عزم ثنائي القطب
Spontaneous process	عملية تلقائية

ف

Pre-equilibrium hypothesis	فرضية ما قبل الاتزان
----------------------------	----------------------

ق

Lewis base	قاعدة لويس
Markovnikov`s rule	قاعدة ماركوف نيكوف
Rate law	قانون المعدل

ك

Probability density	الكثافة المحتملة
---------------------	------------------

ل

Non-superimposable	ليسا متطابقين
--------------------	---------------

م

Pre-equilibrium	ما قبل الاتزان
Insulator	مادة عازلة
Le Chatelier`s Principle	مبدأ لو شاتيليه
Dimmer	متشاني
Conjugated	متعاقبة (متبادلة)

Diffraction grating	محزوز الحيود
Real solution	المحلول الحقيقي
Ideal solution	المحلول المثالي
Internuclear axis	المحور بين النووي
Out-of-plan orbital	مدار خارج المستوى
Anti-bonding orbital	مدار غير رابط
Non-bonding orbital	مدار لا ربط فيه
Hybrid orbital	مدار هجين
Atomic orbitals	مدارات ذرية
Hybrid atomic orbitals	مدارات ذرية مهجنة
Transition state	مرحلة انتقالية
Tetrahedral intermediate	مركب وسطي رباعي الوجوه
Intermediates	مركبات وسطية
Internuclear distance	المسافة بين النووية
Trigonal planar	مستوي ثلاثي الزوايا
Nodal plane	مستوى عقدي
Steric requirement	مطلب فراغي
Energy profile	مظهر الطاقة
Arrhenius equation	معادلة أرهينيوس
Born Lande equation	معادلة بورن لاندي
Numerical coefficients	معاملات عددية
Enantiomers	مماكبات ضوئية (متضادان ضوئيان)

Molecular sieve	المنخل الجزيئي
Sine wave	موجة جيبية
Position of equilibrium	موقع الاتزان
Reaction mechanism	ميكانيكية التفاعل
Concerted mechanism	ميكانيكية متظافرة (متناغمة)

ن

Stoichiometric	النسب المتكافئة
Ionic radius	نصف قطر أيوني
Bronsted-Lowry theory	نظرية برونستيد - لوري
Vacuum permittivity	نفاذية الفراغ
Bohr model	نموذج بور

هـ

Trigonal pyramidal	هرم ثلاثي
Equilibrium geometry	هندسة الاتزان

ثانياً: إنجليزي - عربي

A

Activation energy	طاقة التنشيط
Acylation	أسيلة
Anti-bonding orbital	مدار غير رابط
Arrhenius equation	معادلة أرهينيوس
Atomic orbitals	مدارات ذرية

B

Bimolecular reaction	تفاعل ثنائي الجزيء
Bohr model	نموذج بور
Born Lande equation	معادلة بورن لاندي
Born interpretation	تفسير بورن
Bronsted-Lowry theory	نظرية برونستيد - لوري

C

Carbenium ion	أيون الكرينيوم
Chemical bonding	الربط الكيميائي
Concerted mechanism	ميكانيكية متظافرة (متناغمة)
Conjugated	متعاقبة (متبادلة)
Conjugation	التعاقب (التبادل)
Conjugative effect	التأثير المتعاقب (المتبادل)
Constructive overlap	تراكب بناء
Curly arrows	السهم المعقوسة

D

Degenerate	انحلال
Delocalization	عدم التمركز (عدم التموضع)
Destructive overlap	تراكب هدام
Diffraction grating	محزوز الحيود
Dehydration agent	عامل نزع الماء
Dissociation energy	طاقة التفكك
Dimmer	مثنائي
Dipole moment	عزم ثنائي القطب
Double bond	رابطة مضاعفة (ثنائية)

E

Electron withdrawing	ساحب للإلكترونات
Electrical conductivity	التوصيلية الكهربائية
Electronic configuration	الترتيب الإلكتروني
Electrostatic interactions	تداخلات الكترولستاتيكية
Elimination reaction	تفاعل انتزاع
Enantiomers	مماكبات ضوئية (متضادان ضوئيان)
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Energy barrier	حاجز طاقة
Energy minimization	تقليل الطاقة
Energy profile	مظهر الطاقة
Entropy	الإنتروبي

Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Equilibrium geometry	هندسة الاتزان
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة

G

Gibbs energy	طاقة جيبس
--------------	-----------

H

Heteronuclear	متغاير النواة
Homonuclear	متجانس النواة
Hybrid atomic orbitals	مدارات ذرية مهجنة
Hybrid orbital	مدار هجين
Hydrolysis	تيمؤ (تحلل مائي)
Hydrolysis reaction	تفاعل تيمؤ (تحلل مائي)
Hypothesis molecule	جزيء افتراضي

I

Ideal solution	المحلول المثالي
Internal energy	الطاقة الداخلية
Ionic radius	نصف قطر أيوني
Insulator	مادة عازلة
Inductive effect	التأثير التحريضي
In-phase interaction	تداخل في نفس المستوى
Intermediates	مركبات وسطية
Internuclear axis	المحور بين النووي

Internuclear distance	المسافة بين النوية
Inversion	انقلاب
Irradiation	تشعيع

L

Le Chatelier`s Principle	مبدأ لوشاتيليه
Lattice energy	طاقة الشبكة البلورية
Lewis acid	حمض لويس
Lewis base	قاعدة لويس
Line spectra	أطياف خطية
Localization	التمركز (التوضع)
Lone pair of electrons	زوج إلكترون حرة

M

Markovnikov`s rule	قاعدة ماركوف نيكوف
Madelung constant	ثابت ماديلنج
Molecular sieve	المنخل الجزيئي
Moor directional	أكثر اتجاهية

N

Nodal plane	مستوى عقدي
Non-bonding orbital	مدار لا ربط فيه
Non-superimposable	ليسا متطابقين
Nucleophilic substitution	استبدال نيوكليوفيلي
Numerical coefficients	معاملات عديدة

O

Order of the reaction	رتبة التفاعل
Out-of-plan orbital	مدار خارج المستوى
Overlap head – on	تراكب وجهاً لوجه

P

Peptide bond	رابطة الببتيد
Photosynthesis	التمثيل الضوئي
Pictorial way	طريقة تصويرية
Planarity	استوائية
Plane-polarized light	ضوء مستقطب مستوي
Position of equilibrium	موقع الاتزان
Pre-equilibrium	ما قبل الاتزان
Pre-equilibrium hypothesis	فرضية ما قبل الاتزان
Probability density	الكثافة المحتملة
Protic solvents	مذيبات بروتونية

R

Rate constant	ثابت المعدل
Rate law	قانون المعدل
Rate-determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
Reaction coordinate	إحداثي التفاعل
Reaction mechanism	ميكانيكية التفاعل
Real solution	المحلول الحقيقي

Relative permittivity	السماحية النسبية
Resonance structure	التركيب الطيني (الريني)
Reversible reaction	تفاعل عكوسي

S

Screening	التغطية (الحجب)
Sine wave	موجة جيبية
Spherical polar coordinates	الإحداثيات القطبية الكروية
Spontaneous process	عملية تلقائية
Standard changes	تغيرات قياسية
Steric requirement	مطلب فراغي
Stoichiometric	النسب المتكافئة
Substitution reaction	تفاعل استبدال
Surface plot	رسم بياني سطحي

T

Tetrahedral intermediate	مركب وسطي رباعي الوجوه
Thermodynamics	الديناميكا الحرارية
Transition state	مرحلة انتقالية
Transition state	حالة انتقالية
Trigonal planar	مستوي ثلاثي الزوايا
Trigonal pyramidal	هرم ثلاثي

U

Universe entropy	إنتروبي الكون
------------------	---------------

Vacuum permittivity	V	نفاذية الفراغ
Wave function	W	دالة موجية
X- ray diffraction	X	حيود الأشعة السينية
σ - conjugation	σ	تعاقب سيجمما

كشاف الموضوعات

إطار سيجما σ ، ١٨٧
أطوال الرابطة ٣٧٣، ٣٧٤
الأطياف الذرية، ٧١، ٧٢
أعلى مدار جزيئي مشغول، ٣٤٠
إلكترونات التكافؤ، ١٤٩
ألكلة أنيون الانوليت، ٤٦٧
الأميد، ٣٣١
الإنتروبي، ٤١٠، ٤١١
الإنتروبي المطلق، ٢٣، ٢٤
الإنثالي، ٤١٠، ٤١١
الانحلال، ٩٩، ١٠٠
الانقلاب على ذرة الكربون، ٢٨٣،
٢٨٥
أنيون الأليل، ٣٢٦
أنيون الفينولات، ٤٥٣، ٤٥٤

أ

الاتزان، ٢٣٥
إحداثي التفاعل، ٣٥١
الإحداثيات القطبية الكروية، ٨٢،
٨٣
الاختراق، ١١٦، ١١٧
أدنى مدار جزيئي فارغ، ٣٣٧
أرقام الكم، ٩١
الاستبدال النيوكليوفيلي، ٢٢٢
الاستبدال النيوكليوفيلي، ٢٢٢
استخلاص المعادن، ٢٥٨
الأسيتال، ٢٦٤
أسيتيلين، إثنين، ١٨٦
الإضافة النيوكليوفيلية، ٢١٢، ٢٢١
الإضافة، ٣٧٩

التجميع الخططي للمدارات الذرية،
١٢٥

التداخل الإلكتروني، ٤٤
تداخل كولب، ٤٤

الترتيب الإلكتروني، ٧٤، ١٤٩
الترسيب، ٤١٥ - ٤١٧

التصادمات الجزيئية، ٢٧١، ٢٧٢

التعاقب (التبادل)، ٣١٥ - ٣١٧

تعاقب سيجما، ٣٧٠، ٣٧١

التغطية (الحجب)، ١١٦، ١١٧

تغير الإنتروبي القياسي $\Delta_r S^\circ$ ، ٢٤٩

تغير الإنثالبي القياسي، $\Delta_r H^\circ$ ، ٢٤٩

تغير الإنثالبي، ٣٤

تغير طاقة جيس، ٣٤

التفاعل الماص للحرارة، ١٣

تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي من

الرتبة الأولى، ٣٥٦

تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي من

الرتبة الثانية، ٣٥٦

تفاعلات التفكك، ٣٣

أيون الكربوكسلات، ٣٢٩
الأوزون، ٢٨٨

الإيثان، ١٨٦

أيون الأسيليوم، ٣٦٤

أيون الكرينيوم، ٣٧٨

ب

البارامغناطيسية، ١٥٠

البروبين، ٣١٨، ٣١٩

البروينال، ٣٢٠، ٣٢٤

البنزين، ٣٠٩، ٣١٠

البوران BH_3 ، ١٧٧، ١٧٨

بوروهيدريد الليثيوم، $LiBH_4$ ،

٢٠٣، ٢٠٤

البيوتاديين، ٣١٣

ن

التأثير التحريضي، ٣٤٢، ٣٤٣

التأثير المتعاقب، ٣٣٧، ٣٣٨

ثنائي ثاني أكسيد النيتروجين، ١٠

التفاعلات العكوسية (العكسية)، الجلوكوز، ٢٦٧

٢٩٤

ح

التفاعلات المعقدة، ٢٨٧

حاجز الطاقة، ٢٧٤

تفسير بورن للدالة الموجية، ٧٩

الحالات القياسية، ٢٤٦

التقريب المداري، ١١٠

الحالة الانتقالية، ٢٩٠

تقليل (تخفيض) الطاقة، ١٦٦

التنافر الأيوني، ٤٧

خ

ذ

الخطوة المحددة لسرعة التفاعل، ٢٩٠

ثابت (سرعة التفاعل)، ٢٦٩

ثابت الاتزان، ٢٥١

د

ثابت تفكك الحمض K_a و pK_a ، ٤٢٠

دالة التوزيع نصف القطرية، ٨٧

ثابت ريديبيرغ، ٩٣

الدالة الموجية، ٧٨

ثابت مادلنغ، ٥٣

الدوران حول رابطيني سيجمما، ١٨٧،

ثبات حالات التأكسد العالية، ٦٠

١٨٨

ثلاثي فوسفات الأدينوسين ٢٦٧

الثلج، ٢٥

ز

ثنائي البوران B_2H_6 ، ١٧١

الذرات متعددة الإلكترونات، ١٠٩

ذوبان الأيونات، ٤٠١

ح

الذوبانية، ٣٩٥

جدول السماحية النسبية والعزم

القطبي، ٤٠٠

ص

صلصال الزيوليت ٢٦٣ ، ٢٦٤

ط

طاقات المدار، ١١٨

طاقة التفكك، ١٢٥

طاقة التنشيط، ٢٨٢

طاقة الشبكة البلورية، ٥٦

طاقة جيس، ٣٤

ع

عدد الكم المغناطيسي، ٩٤

العقدة الزاوية، ٩٦ - ٩٨

العقدة نصف القطرية، ٩٥

علامات التناظر الفردية والزوجية،

١٣٣

علامات التناظر، ١٣٣

العملية التلقائية، ٢١

عملية هابر، ٢٦٤

و

الرابطة الهيدروجينية، ٣٩٦

رابطة باي π ، ١٨٦ - ١٨٨

رتبة التفاعل، ٢٨٢

رتبة الرابطة، ١٥٠

رقم الكم الرئيسي، ٩٢

رقم كم الزخم الزاوي المداري، ٩٤

ز

الزوج الحر، ٤٦

س

السالية الكهربية، ١٢٠

السماحية النسبية، ٣٩٤

السهام المعقوفة، ٢٠٣

ش

الشبكة البلورية، ١٧١

الشحنة النووية الفعالة، ١١١

المدار الجزيئي الرابط، ١٢٦
 المدار الذري، ٧٣
 مدارات p غير المهجنة، ١٨٦
 المدارات الذرية المهجنة، ١٧٢
 المركبات العضو معدنية، ٤٤٠
 مركز الانقلاب، ١٣٤
 المستوى العُقدِي، ٩٨
 مستويات الطاقة الذرية، ٧٢
 المطيافية الضوئية، ٧٥
 معادلة أرهينيوس، ٢٨٢
 معادلة بورن - لاندي، ٥٣
 معادلة بورن، ٤٠١
 معادلة بورن، ٤١
 معادلة كابوستنكسي، ٥٩
 معامل قبل الأسي، ٢٨٢
 معدل سرعة التفاعل، ٢٧١ - ٢٧٣
 منحني الطاقة للجزيئات ثنائية الذرة،
 ١٢٣
 موقع الاتزان، ٩، ١٠
 الميثانال، ١٨٩
 ميكانيكا الكم، ٧٩

ق

القاعدة، ٣٧٩
 قاعدة ماركوف نيكوف، ٣٨٣
 القانون الثاني للديناميكا الحرارية، ١٥
 قانون سرعة التفاعل، ٢٨٠
 قدرة المجموعة المغادرة، ٤٤١
 قوة الحمض، ٤١٩

ك

كاتيون الأليل، ٣٦٦
 الكثافة المحتملة، ٨٢
 كلوريد الأسيل، ٢٢٩
 كلوريد الفضة، ٤١٥

م

ما قبل الاتزان، ٢٩٧
 الماء، ٣٩٧
 مبدأ لوشاتيليه، ٢٥٦
 المجموعة المغادرة، ٤٤١
 مخطط المدار الجزيئي، ١٢٦
 المدار الجزيئي σ ، ١٣٧، ١٣٨

ميكانيكية الانتزاع من الرتبة الأولى

٣٧٣ ، ٣٧٤

ميكانيكية الانتزاع من الرتبة الثانية،

٣٧٤

ن

ناتج الذوبانية، ٤٠٩

التربيلات، ١٩٣

نصف القطر الأيوني، ٤١ ، ٥٧

نصف قطر بور، ٩١

نموذج بور، ٨٢

نواتج الديناميكا الحرارية والحركية،

٤٧٤

النيوكليوفيل، ٣٧٨

هـ

هندسة الاتزان، ٦٦٧ ، ١٦٨