

التفاعلات

Reactions

وقفنا في الفصل السادس عند المدارات الجزيئية في بعض المركبات البسيطة. نريد الآن أن نرى كيف تشارك هذه المدارات في التفاعلات الكيميائية. تساعدنا طاقات المدارات لفهم لماذا تحدث التفاعلات الكيميائية والأشكال حاسمة في فهم كيف تحدث التفاعلات. كنموذج، سنأخذ بعين الاعتبار التفاعل الافتراضي بين البروتون، H^+ ، وأيون الهيدريد، H^- ، لإنتاج H_2 :

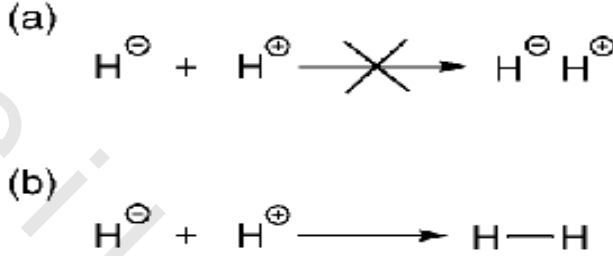


(٧, ١) تكوين H_2 من H^+ و H^-

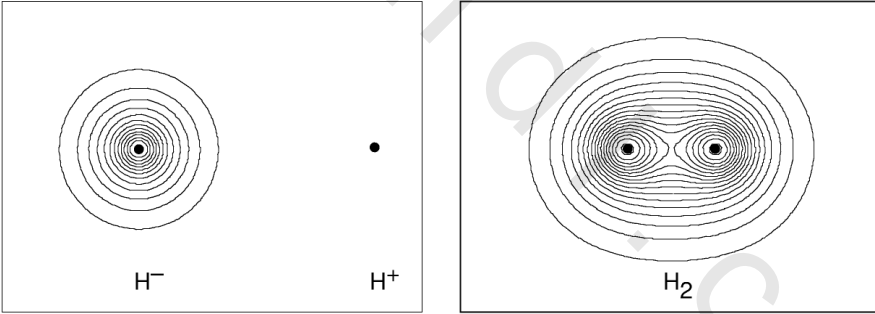
The Formation of H_2 from H^+ and H^-

قد يكون من المغري القول إن هذا التفاعل يحدث بسبب أن المواد المتفاعلة متعكسة في الإشارة؛ لكن هناك أكثر من ذلك. لا يؤدي التفاعل إلى تكوين زوج أيوني مرتبط معاً بواسطة التجاذب الإلكترونيستاتيكي، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧, ١ (a))، ولكن يؤدي لتكوين جزيء حيث تكون الإلكترونات مشتركة بين النواتين، كما هو في الحالة (b). من الصحيح أن نبدأ بها، بسبب شحناتها المتعكسة، تتجاذب الأيونات فيما بينها ولكن كلما زاد المسافة بينها، فإن الإلكترونات يعاد توزيعها. في البداية، يكون كلا الإلكترونين مشتركين بنواة واحدة، ولكنهما يكونان في

مدار جزيئي في النواتج ويشتركان في النواتين. إعادة التوزيع هذه موضحة في (الشكل رقم ٧، ٢)، والذي يقارن بين الكثافة الإلكترونية للأيونين المنفصلين والنتائج الناتجة H_2 .



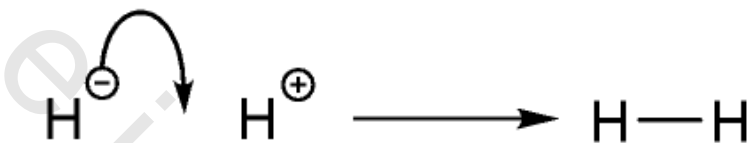
الشكل رقم (٧، ١). لا يعطي التفاعل بين H^+ و H^- زوجاً إلكترونياً حرّاً، كما هو موضح في (a)، ولكن يعطي جزيء H_2 ، كما هو موضح في (b).



الشكل رقم (٧، ٢). رسم كفاي يوضح الكثافة الإلكترونية (a) للأيون H^- والأيون المنفصل H^+ والجزيء الهيدروجين الناتج H_2 (b).

يؤدي الاشتراك في الإلكترونين إلى ناتج أقل في الطاقة من المواد المتفاعلة - إنها عملية طاردة للحرارة. مع ذلك، فإن إنتروبي النظام يجب أن يكون قد انخفض بسبب اندماج الأيونين لتكوين جزيء واحد، ازداد إنتروبي الكون بسبب الحرارة المنبعثة للخارج خلال هذه العملية الطاردة للحرارة.

يوضح الكيميائيون عملية إعادة التوزيع هذه باستخدام السهم الملتوي *curly arrows*؛ يوضح (الشكل رقم ٧,٣) كيف يمكننا تمثيل التفاعل بين H^- و H^+ باستخدام هذا النهج. يمثل السهم الملتوي حركة زوج من الإلكترونات .



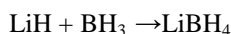
الشكل رقم (٧,٣). ميكانيكية السهم الملتوي للتفاعل بين أيون الهيدريد والبروتون.

يبدأ السهم من الإلكترونات في المادة المتفاعلة (هنا في أيون H^-) ويوضح أين ينتهي هذا الزوج الإلكتروني في المواد الناتجة (في هذه الحالة، بين النواتين في الرابطة الجديدة).
تمثل السهم الملتوي هذا للتفاعل بين H^- و H^+ هو ليس وصفاً واقعياً لما يحدث بالفعل. بدلاً من اشتراك الإلكترونين، ما يحدث غالباً في هذه الحالة هو انتقال إلكترون واحد من H^- إلى H^+ ليعطي ذرتي H واللذان يمكن أن تتجمعا لتكوين H_2 .
مع ذلك، نفترض أن التفاعل نقطة بداية جيدة لفهم ميكانيكيات التفاعل. سوف نستخدم هذا النهج في القسم القادم لمناقشة تفاعل حقيقي، حيث تتكون الرابطة بمشاركة الإلكترونين.

(٧,٢) تكوين بوروهيدريد الليثيوم

Formation of Lithium Borohydride

يتفاعل هيدريد الليثيوم LiH مع البورين BH_3 ، لتكوين بوروهيدريد الليثيوم



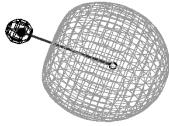
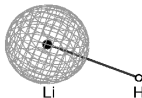
يحدث هذا التفاعل بسهولة جدا عند درجة حرارة الغرفة عند مزج البوران (والذي يوجد بالفعل على هيئة متثاني B_2H_6 - dimer) انظروا (الشكل رقم ٤,٦) مع هيدريد الليثيوم في اثنوكسي الايثان (ثنائي اثير) كمذيب.

هناك تناقص في إنتروبي النظام لهذا التفاعل ، فالجزئان يصبحان واحداً. كما في حالة $H^+ + H^-$ ، فإن التفاعل طارد للحرارة ؛ لذا هناك زيادة في إنتروبي المحيط والتي ، يتضح ، أنها أكثر من تعويض عن النقص في إنتروبي النظام. والسبب أن التفاعل طارد للحرارة ، أن طاقة الإلكترونات في النواتج أقل منها في المواد المتفاعلة. نحتاج للنظر إلى المدارات الجزيئية في المواد المتفاعلة والناجمة لفهم لماذا يحدث ذلك.

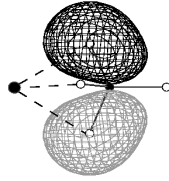
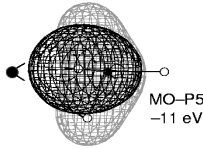
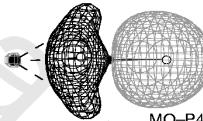
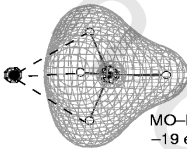
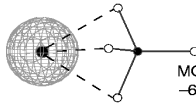
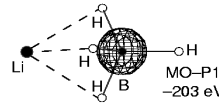
يوضح العمود الأيسر (للشكل رقم ٧,٤) المدارات الجزيئية لهيدريد الليثيوم ، مع طاقتها التقريبية ، والتي حسبت باستخدام برنامج الكمبيوتر. رسمنا مسبقاً المخطط الكيفي للمدار الجزيئي لهذا الجزيء ، (الشكل رقم ٥,٢٣). خلال عملنا هذا ، تجاهلنا المدار $1s$ على الليثيوم ، بحجة أن طاقته منخفضة جداً ليتفاعل مع مدار الهيدروجين $1s$. في (الشكل رقم ٧,٤) ، المدار الجزيئي ل $LH1$ ، هو أساساً مدار الليثيوم غير المتغير $1s$ ؛ والمدار الجزيئي ل $LH2$ ، هو المدار الجزيئي المتكون بتراكب مدار الليثيوم $2s$ مع مدار الهيدروجين $1s$ (المعلم $1s$ في الشكل رقم ٥,٢٣) ، والموضح أيضاً كرسم كفا في (الشكل رقم ٥,٢٤). المدار الجزيئي غير الرابط وغير المشغول غير موضح.

استخدمنا في الفصل السادس المدارات المهجنة sp^2 لرسم مخطط مدار جزيئي تقريبي للبوران ، BH_3 (الشكل رقم ٦,١١) ؛ كما في حالة هيدريد الليثيوم ، تجاهلنا المدار $1s$ على البورون. حددنا ثلاثة مدارات جزيئية رابطة ومداراً جزيئياً غير رابط ، المدار خارج المستوى ، $2p$. يوضح العمود الأيمن في (الشكل رقم ٧,٤) ، مدارات جزيئية محسوبة بالكمبيوتر للبوران ، BH_3 . كما وصفنا في القسم ٦,٥ ، صفحة ١٩٤ ،

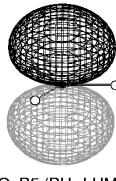
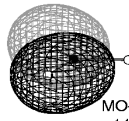
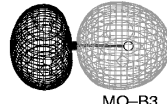
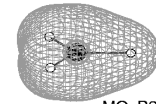
Lithium hydride MOs

MO-LH2 (LiH HOMO)
-8 eVMO-LH1
-66 eV

Lithium borohydride MOs

MO-P6 (LiBH₄ HOMO)
-11 eVMO-P5
-11 eVMO-P4
-12 eVMO-P3
-19 eVMO-P2
-67 eVMO-P1
-203 eV

Borane MOs

MO-B5 (BH₃ LUMO)
+2 eV if occupiedMO-B4
-14 eVMO-B3
-14 eVMO-B2
-19 eVMO-B1
-206 eV

الشكل رقم (٤، ٧). يوضح العمود الأيسر المدارات الجزيئية المشغولة لهيدريد الليثيوم، LiH. الطاقات معطاة بالإلكترون-فولت؛ تعني الطاقة الأكثر سالبية أن الإلكترون أكثر ارتباطاً. يوضح العمود الأيمن المدارات الجزيئية المشغولة والمدارات الجزيئية الفارغة السدنية للبوران، BH₃. يوضح العمود الأوسط المدارات الجزيئية المشغولة للناتج، LiBH₄. المدارات الأكثر أهمية لكل جزيء موضحة في الأعلى. في تركيب LiBH₄، تستخدم الخطوط المنقطعة لتوضيح ترتيب الذرات بدلا من أن تمثل الروابط.

فإن المدارات الجزيئية المحسوبة بهذه الطريقة متمركزة؛ ولذا لا تقارن مباشرة مع الوصف المبسط للمدار الذري المهجن المتمركز. على كل حال، يمكن بوضوح أن نحدد ثلاثة مدارات جزيئية رابطة، المدار الجزيئي B2، المدار الجزيئي B3 والمدار الجزيئي B4، بالإضافة إلى المدار الجزيئي غير الرابط B5، الذي هو المدار الجزيئي الأدنى في عدم الانشغال. المدار الجزيئي B1 هو أساساً مدار البورون $1s$ والذي لا يشارك في الربط.

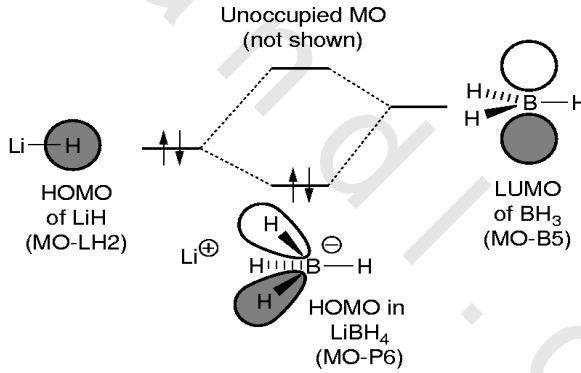
تماماً كما يمكن أن نفكر في المدار الجزيئي بأنه يتكون من مدارين ذريين، يمكن أن نفكر بالمدارات الجزيئية في النواتج بأنها تنتج من التداخل بين المدارات الجزيئية في المواد المتفاعلة. يوضح العمود الأوسط (لشكل رقم ٧،٤) المدارات الجزيئية المشغولة في الناتج، $LiBH_4$.

المدار الجزيئي الأقل طاقة، هو أساساً المدار الذري غير المتأثر $1s$ للبورون، الذي يرتبط مع المدار الجزيئي B1 من البوران، BH_3 . كذلك، المدار الجزيئي P2 هو المدار الذري $1s$ على الليثيوم، الذي يرتبط مع المدار الجزيئي LH1 على هيدريد الليثيوم، LiH . مدار البورون $1s$ أقل في الطاقة كثيراً من الليثيوم بسبب أن للبورون شحنة نووية فعالة أكبر. تبقى مدارات $1s$ هذه عملياً غير متغيرة في النواتج.

بمقارنة المدارات في البورون، وفي النواتج، نرى أن المدارات الجزيئية B2، B3 و B4 لهما أشكال وطاقات مماثلة للمدارات الجزيئية P3، P4 و P5 على التوالي. لهذا، فإن إشغال هذه المدارات الذرية يساهم قليلاً في تغيير طاقة التفاعل.

في المقابل، فإن أعلى مدار جزيئي مشغول لهيدريد الليثيوم (المدار الجزيئي LH2) وأدنى مدار جزيئي فارغ للبوران (المدار الجزيئي B5) تغيرت بشكل ملحوظ عند تكوين النواتج. ليس للمدار الجزيئي LH2 مدار شبيه في النواتج، ومع ذلك، فإن أعلى مدار جزيئي مشغول في النواتج p6 يبدو نوعاً ما مثل المدار الفارغ الأدنى في

البوران B5، ولكن طاقتيهما مختلفة جداً، والمدار الجزيئي P6 الأقل طاقة بكثير. خلاصة القول، يمكن أن نرجع انخفاض الطاقة عندما يتكون LiBH_4 للإلكترونين من أعلى مدار جزيئي مشغول لهيدريد الليثيوم (المدار الجزيئي LH2) متحركاً إلى أعلى مدار جزيئي مشغول الأقل في الطاقة لبوروهيدريد الليثيوم، LiBH_4 (المدار الجزيئي P6). يمكن اعتبار أن هذا المدار قد جاء من تداخل أعلى مدار جزيئي مشغول لهيدريد الليثيوم مع أدنى مدار جزيئي فارغ للبوران، كما هو موضح تخطيطياً في (الشكل رقم ٧.٥). كما سنرى في القسم التالي، مثل هذه التداخلات بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ هي غالباً ذات أهمية خاصة في التفاعلات.



الشكل رقم (٧، ٥). رسم تخطيطي لمستوى الطاقة للتداخل بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ لهيدريد البوران، BH_4 .

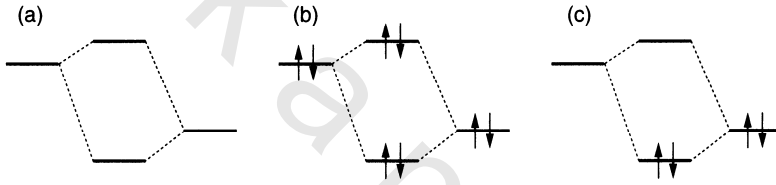
تداخلات أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ

HOMO-LUMO interactions

عادة، يؤدي التداخل بين المدارات المليئة لواحدة من المواد المتفاعلة والمدارات

الفارغة للمادة الأخرى إلى خفض الطاقة. التداخلات بين مدارين فارغين ليس لها

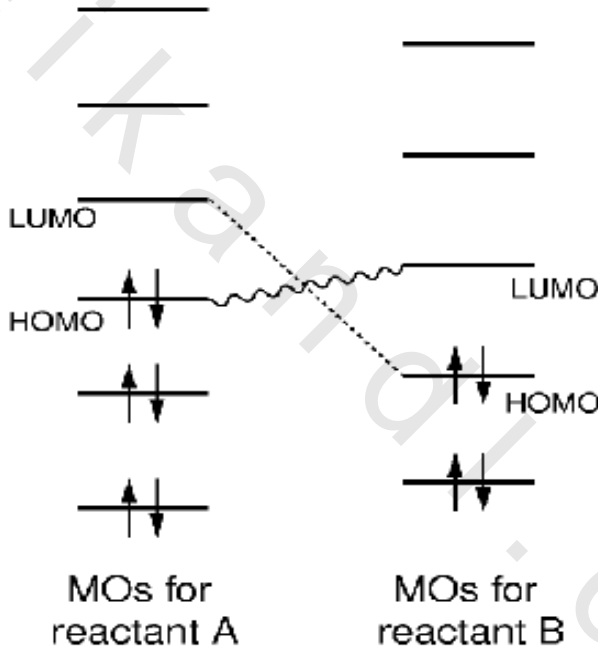
أهمية ؛ لأن المدارين غير مشغولين ، ولذا ليس هناك تغيير في طاقة النظام. للتداخل بين مدارين مليئين تأثير صافٍ قليل على الطاقة الكلية للنظام ؛ لأن النقص في الطاقة بسبب الدمج ضمن الطور in-phase المتكون حديثاً يُلغى بواسطة الزيادة في الطاقة الناتجة عن الدمج المقابل خارج الطور out-of-phase. التداخل الوحيد الذي يؤدي إلى خفض صافٍ في طاقة الإلكترونات ، هو التداخل بين مدار مليء وآخر فارغ ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٦، ٧).



الشكل رقم (٦، ٧). لا يؤدي التداخل بين مدارين فارغين، كما هو موضح في الحالة (a)، إلى خفض في الطاقة، بسبب عدم وجود إلكترونات لتتخفف طاقتها. يؤدي التداخل بين مدارين مليئين، كما في الحالة (b)، إلى خفض طاقة الإلكترونين، ولكن يلغى هذا الخفض بسبب الزيادة في طاقة الإلكترونين الآخرين. فقط في الحالة (c)، هناك خفض في صافي الطاقة عندما يتداخل مدار مليء مع مدار فارغ، حيث إن المدار الذي ارتفعت طاقته فارغاً.

بالطبع ، هناك العديد من المدارات المليئة والفاغرة التي يمكن أن تتداخل – والسؤال هو: ما هو التداخل الأكثر أهمية؟ بالرجوع إلى المناقشة بالصفحة ١٣٧ ، نجد أن التداخل الأقوى هو بين المدارات ذات الطاقة المتماثلة ؛ لذا فإن المدارات المرشحة للتداخل المفضل ستكون هي المدارات الجزيئية غير المشغولة والمدارات الجزيئية المشغولة المتقاربة في الطاقة.

إذا كانت طاقات المدارات الجزيئية لمادتين متفاعلتين متشابهة إلى حد كبير، عندها نستطيع أن نتوقع أفضل تطابق في الطاقة سيكون بين المدار الجزيئي غير المشغول الأدنى لمادة متفاعلة وأعلى مدار جزيئي مشغول للمادة الأخرى، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧.٧). ليس هناك ضمان أن هذا التداخل سيكون هو الأكثر تفضيلاً، ولكن يبدو أنه غالباً كذلك.



الشكل رقم (٧,٧). التداخلات الأقوى هي بين أعلى مدار جزيئي مشغول لواحد من الجزيئات وأدنى مدار جزيئي فارغ للجزيء الآخر. مجموعة المدارات الجزيئية الموضحة هنا، فإن أفضل تداخل هو بين أعلى مدار جزيئي مشغول للمادة المتفاعلة A وأدنى مدار جزيئي فارغ للمادة المتفاعلة B، الموضح بالخط المتموج. بما أن أعلى مدار جزيئي مشغول للمادة A عالي الطاقة بشكل خاص، فإن فرق الطاقة بين هذا المدار والمدار الجزيئي الأقل في عدم الانشغال للمادة B قليل بشكل خاص.

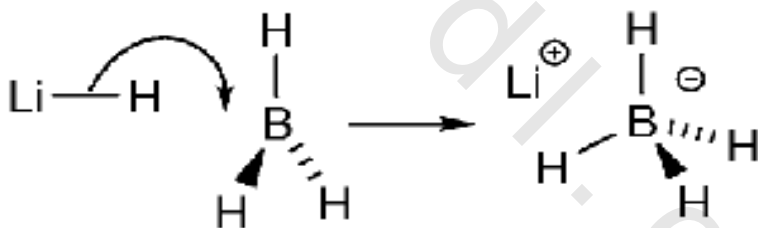
عندما يلتقي جسيमान ، عندها يمكن أن يحدث تداخلاً بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ ؛ هناك تداخل بين أعلى مدار جزيئي مشغول للمادة المتفاعلة A وأدنى مدار جزيئي فارغ للمادة المتفاعلة B ، وكذلك بين أعلى مدار جزيئي مشغول للمادة المتفاعلة B وأدنى مدار جزيئي فارغ للمادة المتفاعلة A. التداخل الأفضل عادة هو بين المدار الجزيئي المشغول ، والذي له الطاقة الأعلى ، من أى من المواد المتفاعلة ، مع أدنى مدار جزيئي فارغ من المادة الأخرى. في (الشكل رقم ٧,٧) ، التداخل الأفضل (موضح بالخط المتموج) هو بين أعلى مدار جزيئي مشغول من المادة المتفاعلة A وأدنى مدار جزيئي فارغ من المادة المتفاعلة B ، لأن هذين المدارين الجزيئيين بينهما فرق الطاقة الأقل. التداخل (الموضح بالخط المنقط) بين أعلى مدار جزيئي مشغول للمادة B وأدنى مدار جزيئي فارغ للمادة A أقل أهمية بسبب أن الفرق في الطاقة بينهما هو الأكبر.

سوف نجد ، بشكل متكرر ، أننا نستطيع فهم نتائج التفاعل بين جزيئين بواسطة ، أولاً : أي الجزيئين له أعلى مدار جزيئي مشغول ، ثانياً : الأخذ بعين الاعتبار التداخل بين هذا المدار وأدنى مدار جزيئي فارغ للجزيء الثاني. في التفاعل بين هيدريد الليثيوم والبوران ، أعلى مدار جزيئي مشغول هو المدار الجزيئي لهيدريد الليثيوم (المدار الجزيئي LH₂). يعتبر هذا المدار أعلى في الطاقة من أعلى مدار جزيئي مشغول للبوران (المدار الجزيئي B₄) ؛ لذا فإن التفاعل الرئيسي هو بين أعلى مدار جزيئي مشغول لهيدريد الليثيوم وأدنى مدار جزيئي فارغ للبوران (المدار الجزيئي B₅).

المدارات والأسهم الملتوية Orbitals and curly arrows

كما فعلنا ، بالضبط ، للتفاعل بين $H^+ + H^-$ ، نستطيع استخدام أسهم مقوسة لتوضيح ، بطريقة موجزة ، ماذا يحدث في التفاعل بين هيدريد الليثيوم والبوران. من

دراسة المدارات، نرى أن زوجاً من الإلكترونات من المدار الجزيئي الرابط σ لهيدريد الليثيوم (أعلى مدار جزيئي مشغول LH2) ينتهي به المطاف في أحد مدارات بوروهيدريد الليثيوم مما يسهم في تكوين رابطة B-H جديدة. يوضح (الشكل رقم ٧,٨) هذه العملية باستخدام الأسهم الملتوية. تبدأ الأسهم من المكان الذي تأتي منه الإلكترونات - الرابطة بين الليثيوم والهيدروجين - وتنتهي حيث تحط الإلكترونات، في رابطة جديدة بين الليثيوم والهيدروجين. إنها تخبرنا بأن الإلكترونات التي كانت تربط الليثيوم بالهيدروجين، تساعد الآن في ربط الهيدروجين بالبورون؛ لأن الليثيوم فقد مشاركته بالإلكترون الرابطة بين الليثيوم والهيدروجين، فإنه يصبح بشحنة موجبة. ليس لجزيء البوران أساساً أي شحنة؛ عند تكوين الناتج، فإنه يكتسب بروتوناً والإلكترونين اللذين كانا في الرابطة بين الليثيوم والهيدروجين؛ لذا فله الآن شحنة سالبة.



الشكل رقم (٧,٨). ميكانيكية السهم الملتوي للتفاعل بين البوران وهيدريد الليثيوم.

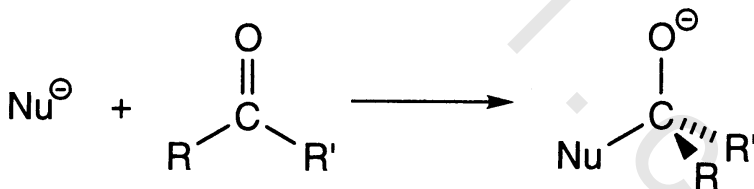
في مركب بوروهيدريد الليثيوم، LiBH_4 ، ينجذب الليثيوم بشكل عام إلى بقية الجزيئات بشكل إلكتروستاتيكي. تعطي مداراته الجزيئية، (الشكل رقم ٧,٤)، دليلاً ضعيفاً على الإلكترونات التي يجري تقاسمها بين الليثيوم وبقية الجزيئات. وتؤكد الحسابات أن الليثيوم يحمل بالفعل شحنة موجبة جزئية، وشحنة سالبة تنتشر فوق البورون وذرات الهيدروجين.

لا زال أعلى مدار جزيئي مشغول في الليثيوم عالياً نسبياً في الطاقة. سوف نرى في القسم التالي، كيف أن التداخل بين هذا والمدار الجزيئي الفارغ الأدنى المناسب يسمح لنا بفهم استخدام بوروهيدريد الليثيوم كعامل مختزل.

(٧, ٣) الإضافة النيوكلوفيلية لمجموعة الكربونيل

Nucleophilic Addition To carbonyl

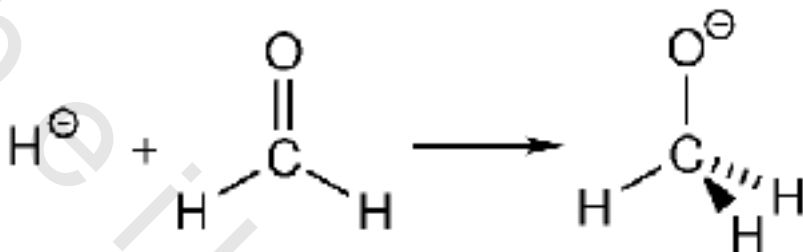
الإضافة النيوكلوفيلية لمجموعة الكربونيل هي واحد من أهم التفاعلات في الكيمياء العضوية. في هذا النفاصل، يهاجم النيوكلوفيل مجموعة الكربونيل، مكوناً رابطة جديدة مع الكربون، وبنفس الوقت يكسر رابطة $C=O\pi$ ؛ يوضح (الشكل رقم ٧, ٩) التفاعل لنيوكلوفيل عام، Nu^- . الهيدروكسيد، السيانيد (CN^-) وألكيل الليثيوم ($R-Li$)، كلها أمثلة على النيوكلوفيلات التي ستهاجم مجموعة الكربونيل بالطريقة التالية:



الشكل رقم (٧, ٩). التفاعل بين مجموعة الكربونيل والنيوكلوفيل، Nu^- . في هذه الحالة، النيوكلوفيل سالب الشحنة، ولكن هذا ليس ضرورياً - تعمل الجسيمات المتعادلة أيضاً كنيوكلوفيلات.

هذا الكسر المتزامن للرابطة، هو التعقيد المضاف الذي نحتاج إلى أخذه بعين الاعتبار. من أجل النظر في تغيرات المدارات الجزيئية، سنأخذ بعين الاعتبار أبسط مثال

في هذا التفاعل، وهو هجوم أيون الهيدريد على الميثانال (الفورم ألدهيد)، الموضح في (الشكل رقم ٧, ١٠).



الشكل رقم (٧, ١٠). التفاعل بين الميثانال وأيون الهيدريد؛ هذا مثال على الإضافة النيوكليوفيلية.

التداخلات بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ لمجموعة الكربونيل والنيوكليوفيل

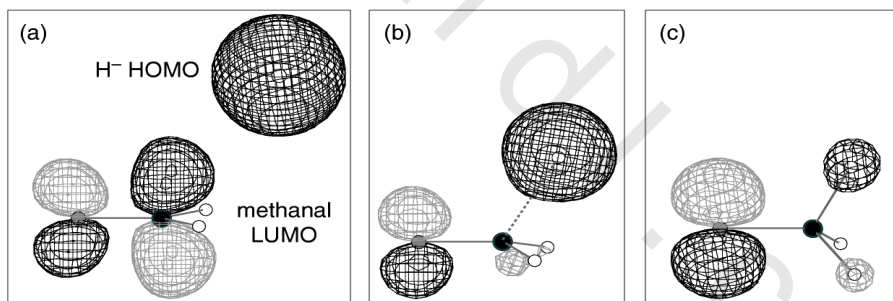
HOMO-LUMO interactions for the carbonyl and nucleophile

المادتان المتفاعلتان هما أساساً منجذبتان نحو بعضهما بعضاً؛ لأن كربون مجموعة الكربونيل له شحنة موجبة جزئية وأيون الهيدريد شحنة سالبة. على كل حال، لا تبقى المادتان المتفاعلتان منجذبتان فقط إلى بعضهما بعضاً من الناحية الإلكترونية؛ تتكون الروابط وتنكسر. بعبارة أخرى، يعاد توزيع الإلكترونات. يبدأ التفاعل بشحنة سالبة على الهيدروجين وينتهي بنفس الشحنة على الأكسجين. ولأن للأكسجين شحنة نووية فعالة أكبر من الهيدروجين، ولأن الكثافة الإلكترونية الزائدة مفضلة على الأكسجين؛ فإنه يساهم في تخفيض الطاقة للنواتج.

نستطيع أن نرى كيف تحدث إعادة توزيع الشحنة هذه، بالنظر إلى تداخلات أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ. يأتي أعلى مدار جزيئي مشغول في النظام الكلي من أيون الهيدريد، H^- . المدار الفارغ الأقرب في الطاقة لهذا هو أدنى مدار

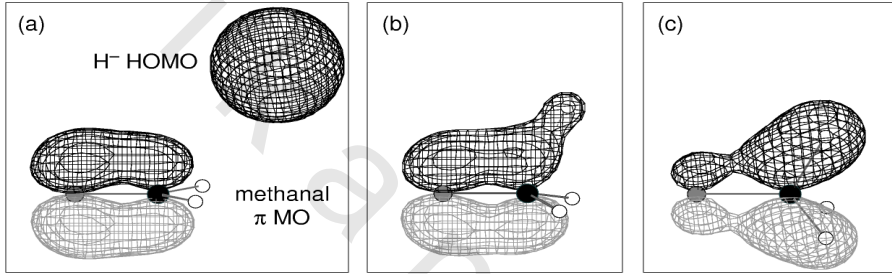
جزيئي فارغ للميثانال، المدار π^* . يوضح (الشكل رقم ٧، ١١ (a))، التداخل الابتدائي لهذين المدارين، ويوضح (b) المدارين في المرحلة الانتقالية (الوسطية) في التفاعل. المدار الجزيئي المتكون من التداخل في نفس المستوى in-phase interaction بين أعلى مدار جزيئي مشغول لأيون الهيدريد وأدنى مدار جزيئي فارغ للميثانال يوضح أن الكثافة الإلكترونية انتقلت من أيون الهيدريد إلى الأكسجين. وهذا أكثر وضوحاً في المدارات الجزيئية الناتجة الموضحة في (الشكل رقم ٧، ١١ (c))، حيث هناك كثافة إلكترونية أكبر الآن على الأكسجين ونسبياً أقل على الهيدروجين.

يندمج أيضاً أعلى مدار جزيئي مشغول لأيون الهيدريد وأدنى مدار جزيئي فارغ للميثانال خارج المستوى out-of phase ليعطيا مداراً غير رابط أعلى طاقة من أدنى مدار جزيئي فارغ للميثانال؛ هذا المدار غير الرابط فارغ.



الشكل رقم (٧، ١١). التداخل داخل المستوى in-phase بين المدار π^* للميثانال وأدنى مدار جزيئي فارغ لأيون الهيدريد. يوضح المخطط (a) مدارين: المدار الجزيئي المشغول لأيون الهيدريد والمدار الفارغ π^* للميثانال. يوضح المخطط (b) المدار الناتج عن التراكب وجها لوجه in-phase overlap بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ في المرحلة الانتقالية للتفاعل. تتكون كثافة إلكترونية على الأكسجين على حساب الهيدروجين. المدار الجزيئي المطابق في الناتج موضح في المخطط (c). هذا أساساً مدار p على الأكسجين، بمعنى، زوج إلكتروني حر؛ هناك قليل من الكثافة الإلكترونية على الهيدروجين بالمقارنة مع المخطط (a).

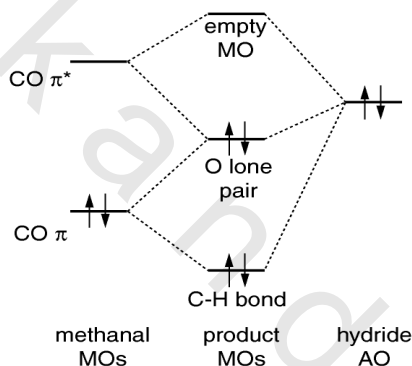
أعلى مدار جزئي مشغول لأيون الهيدريد أقرب في الطاقة للمدار الجزيئي π^* لمجموعة الكربونيل ، ولهذا له التداخل الأقوى مع هذا المدار. على كل حال ، له أيضاً تداخل مع المدار الجزيئي π لمجموعة الكربونيل ، وينتج عن ذلك أن هذا التداخل يفسر كيف تنكسر رابطة π في مجموعة الكربونيل. يوضح (الشكل رقم ٧، ١٢) التداخل داخل المرحلة بين هذين المدارين.



الشكل رقم (٧، ١٢). التداخل بين المدار الجزيئي π للميثانال وأدنى مدار جزئي فارغ لأيون الهيدريد. يوضح المخطط (a) المدارين عندما تقترب المادتان المتفاعلتان من بعضهما. يوضح المخطط (b) المدار الناتج عن التداخل داخل المرحلة بين هذين المدارين في المرحلة الانتقالية للتفاعل. يبدأ الربط بين الكربون والأكسجين بالضعف بينما يقوى ذلك الذي بين الكربون والهيدروجين. في المدار الجزيئي المطابق في الناتج، والموضح في الحالة (c)، ليس هناك ربط فعال بين الكربون والأكسجين، ولكن فقط بين الكربون والهيدروجين.

في المرحلة الانتقالية ، الموضحة في المخطط (b) ، نرى أن التداخل بين الكربون والأكسجين يبدأ في الضعف. في الناتج ، الموضح في الحالة (c) ، هناك كثافة إلكترونية بين الكربون والهيدروجين ، ولكن هناك القليل من هذه الكثافة بين الكربون والأكسجين. بالضبط كما توقعنا ، تكونت رابطة بين الكربون والهيدروجين وانكسرت رابطة π لمجموعة الكربونيل.

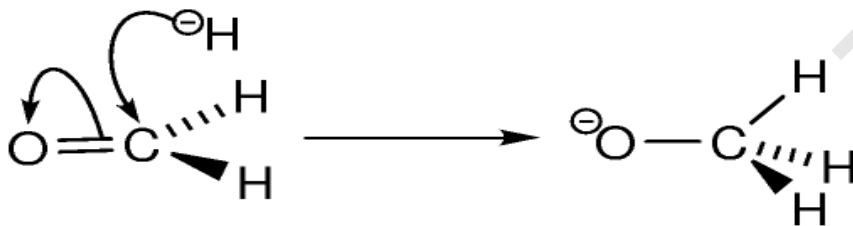
يؤدي تداخل هذه المدارات الثلاثة -أعلى مدار جزيئي مشغول لأيون الهيدريد، رابطة π ورابطة π^* - إلى تكون ثلاثة مدارات جزيئية جديدة في الناتج (تذكروا أن عدد المدارات محفوظ)؛ يوضح (الشكل رقم ٧، ١٣) رسم للطاقات النسبية للمدارات الجزيئية. يمكن الحصول على الطاقات الدقيقة لهذه المدارات الجزيئية بواسطة حسابات الكمبيوتر فقط، ولكن نستطيع أن نرى من المخطط أن الطاقة الكلية للإلكترونات قد نقصت.



الشكل رقم (٧، ١٣). تداخلات المدارات الرئيسية بين أعلى مدار جزيئي مشغول لأيون الهيدريد و المدارات الجزيئية π و π^* لمجموعة الكربونيل.

السهم المتلوية Curly arrows

يستخدم الشكل رقم (٧، ١٤) السهم المتلوية لتوضيح الخصائص المهمة للتغيرات التي حدثت خلال التفاعل بين أيون الهيدريد والميثانال.



الشكل رقم (٧، ١٤). ميكانيكية السهم المتلوية لتفاعل الميثانال مع أيون الهيدريد.

توضح السهام أن أيون الهيدريد يهاجم ذرة كربون مجموعة الكربونيل، وتتكون رابطة جديدة بين الكربون والهيدروجين. وتوضح أيضاً أن الرابطة π تنكسر وتنتقل الكثافة الإلكترونية إلى الأكسجين. توحي السهام بأن الزوج الإلكتروني من الرابطة π هو الذي يذهب للأكسجين مكوناً الشحنة السالبة عليه. على كل حال، من (الشكل رقم ٧،١١)، يفهم ضمناً أن الزوج الإلكتروني من أيون الهيدريد ينتهي به المطاف على الأكسجين. يمكن حل التناقض الظاهر بملاحظة شيئين. الأول: تنسب السهام في (الشكل رقم ١٤،٧) إلى تركيب بنائي تتمركز فيه الإلكترونات في روابط $2c$ - أو زوج إلكتروني حر (شحنات). في المقابل، المدارات الجزيئية الموضحة في (الشكل رقم ٧،١١) غير متمركزة فوق كل الذرات الثلاث؛ ولذا ليس هناك تطابق واحد - إلى - واحد بين الصورتين. الثاني: ليس ممكناً حقاً القول من أي مدار جزيئي مادة متفاعلة أتى الزوج الإلكتروني للنتائج. مثلاً، بالنظر إلى (الشكل رقم ٧،١٣)، كيف نستطيع أن نقرر أي الأزواج الإلكترونية ينتهي بها المطاف إلى وسط طاقة المدار الجزيئي عندما تشارك جميع مدارات المادة المتفاعلة في هذا؟.

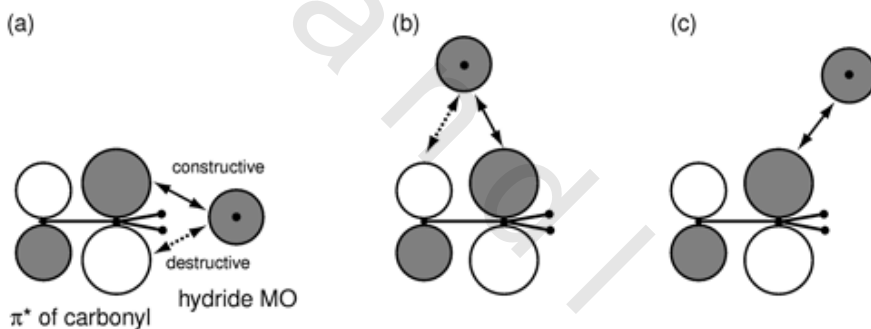
لذا؛ ليس هناك حقاً تناقض بين صورة المدار الجزيئي والسهام الملتوية. هناك فقط طرق مختلفة لتمثيل الشيء نفسه - تتعلق السهام الملتوية صورة من الربط متمركزة بدقة، بينما تتعلق المدارات الجزيئية بنهج غير متمركز. النقطة المهمة هي أن السهام الملتوية تعطي نفس النتيجة التي يعطيها نهج المدارات الجزيئية: تتكون في هذه الحالة رابطة جديدة بين ذرة الكربون والنيوكليوفيل المهاجم (الهيدريد)، تنكسر رابطة π في مجموعة الكربونيل. ويأخذ الأكسجين شحنة سالبة.

هندسة الهجوم The geometry of attack

حتى يتداخل أيون الهيدريد مع مداري π و π^* ، يجب أن يقترب من الاتجاه الصحيح. إذا اقترب من الكربونيل في نفس مستوى الجزيء، لن يكون هناك صافي

تداخل ؛ لأن التداخل البناء والتداخل الهدام سيلغي بعضهما بعضاً. هذا موضح في مخطط (الشكل رقم ٧, ١٥ (a)).

بالمثل ، إذا اقترب أيون الهيدريد من فوق مجموعة الكربونيل مباشرة وبين الكربون والأوكسجين ، كما هو موضح في الحالة (b) ، لن يكون هناك صافي تراكب. تقترح الحسابات التفصيلية والدليل التجريبي أن الزاوية الأفضل للاقتراب هي تقريباً 107° من الكربونيل ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧, ١٥ (c)) (والشكل رقم ٧, ١٦). سيزيد هذا من درجة التراكب البناء ويقلل أيضاً من التنافر بين المدار المملئ π والنيوكليوفيل المهاجم.



الشكل رقم (٧, ١٥). الزاوية التي يقترب منها النيوكليوفيل المهاجم مهمة. في الحالة (a)، يقترب أيون الهيدريد في نفس المستوى الذي فيه الكربونيل - هناك نفس القيمة للتراكب البناء والهدام؛ مما يؤدي إلى عدم وجود صافي تداخل. بالمثل، ليس هناك صافي تداخل في الحالة (b)، حيث يقترب أيون الهيدريد مباشرة من فوق مجموعة الكربونيل. الزاوية الأفضل للهجوم هي الموضحة في الحالة (c).

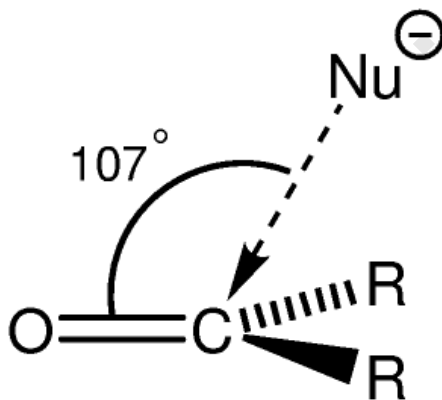
اختزال الكيتون بالبوروهيدريد Borohydride reduction of ketone

سوف نتهي هذا القسم بوصف تفاعل يمكن عمله بالمختبر والذي ينتج عنه بفعالية إضافة أيون الهيدريد ، H^- ، إلى مجموعة كربونيل. بدلاً من استعمال أيون

الهيدريد مباشرة، سنستخدم الكاشف بوروهيدريد الصوديوم، NaBH_4 ، والذي يتفاعل مع الألدهيدات والكيونات لتعطي الكحول المقابل. هذا التفاعل هو، بالطبع، تفاعل اختزال، حيث يتضمن إضافة هيدروجين.

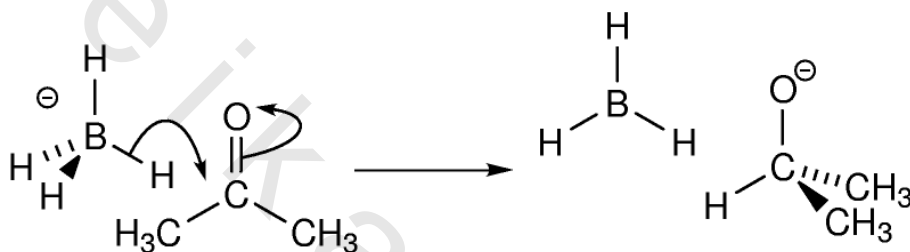
المدارات الجزيئية لبوروهيدريد الصوديوم مشابهة كثيراً لتلك التي لبوروهيدريد الليثيوم، التي وصفت في (الشكل رقم ٧،٤). المدار الجزيئي المشغول (MO-P-6) الأعلى في الطاقة هو واحد من المساهمين في الربط بين البورون والهيدروجين. عندما يعمل البوروهيدريد كنيوكليوفيل، فإن الإلكترونات في هذا المدار الأكثر انشغالاً هي التي تساهم في المقام الأول.

بعد تحديد أعلى مدار جزيئي مشغول للنظام، نحتاج لتحديد أدنى مدار جزيئي فارغ للكاشف الآخر، للكيون، مثل البروبانول (الأسستون)، أدنى مدار جزيئي فارغ هو أيضاً π^* . كما هو من قبل، ينتج عن التداخل مع أعلى مدار جزيئي مشغول المدار π الذي انكسر وانتقال الزوج الإلكتروني إلى الأكسجين؛ ميكانيكية السهم الملتي لهذين موضحة في (الشكل رقم ٧،١٧).



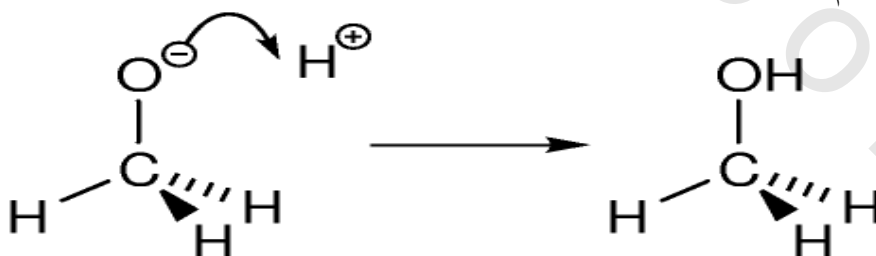
الشكل رقم (٧،١٦). الزاوية المثلى لهجوم النيوكليوفيل على مجموعة الكربونيل

يوضح (الشكل رقم ٧، ١٧) هجوم الإلكترونات من الرابطة B-H على ذرة كربون مجموعة الكربونيل. ينتج عن هذا كسر الرابطة B-H وتكوّن رابطة C-H جديدة. في نفس الوقت، تنكسر الرابطة π C-O، تاركة شحنة سالبة على الأكسجين، كما هو من قبل.



الشكل رقم (٧، ١٧). التفاعل بين البوروهيدريد BH_4^- والبروبان.

الخطوة الأخيرة هي إضافة الحمض الذي يتفاعل مع O^- لإعطاء الكحول، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧، ١٨). أعلى مدار جزيئي مشغول هو بالتأكيد الزوج الإلكتروني الحر على الأكسجين، وأدنى مدار جزيئي فارغ هو المدار $1s$ على H^+ . تتفاعل هذه لتكوين رابطة جديد لـ H^+ بنفس الطريقة غالباً، كما نوقش التفاعل في القسم ٧، ١، صفحة ٢٠١.

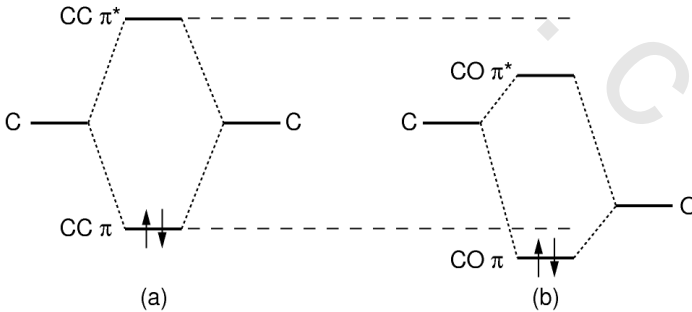


الشكل رقم (٧، ١٨). ميكانيكية السهم المتوي لعملية إضافة البروتون للآنيون المتكون من اختزال الميثانال.

(٧, ٤) الهجوم النيوكليوفيلي على رابطة $C=C$ Nucleophilic attack on $C=C$

رابطة الكربون الثنائية $C=C$ لها نفس مدارات الرابطة الثنائية π بين الكربون والأكسجين $C=O$ ؛ لذا يمكن أن نتوقع هجوم النيوكليوفيلات على الرابطة $C=C$ بنفس طريقة الهجوم على الرابطة $C=O$. على كل حال، ليست هذه هي القضية - لا تهاجم النيوكليوفيلات الألكينات عادة. في الحقيقة، تعمل الألكينات نفسها غالباً كنيوكليوفيلات، مفضلة إعطاء إلكترونات بدلاً من أخذها.

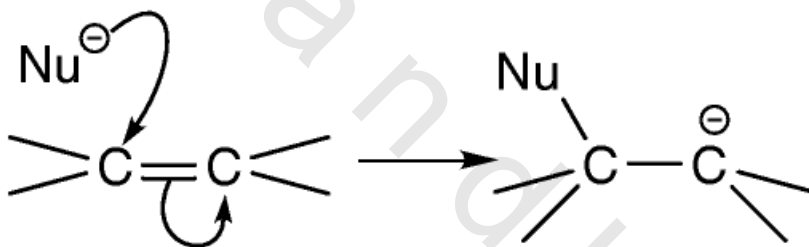
نستطيع فهم هذه التغيرات بالأخذ بعين الاعتبار طبيعة الرابطة $C=C$ ، والمدارات المشاركة. أولاً، خلافاً لمجموعة الكربونيل، ليس لرابطة $C=C$ عزم ثنائي القطب؛ لذا ليس هناك تجاذب إلكتروستاتيكي لجمع النيوكليوفيل والألكين معاً. النقطة الأساسية الأخرى التي نأخذها بعين الاعتبار هي طاقات المدارات المشاركة؛ هذه موضحة في الشكل رقم (٧, ١٩). المدار الجزيئي π^* للرابطة $C=C$ أعلى في الطاقة من π^* للرابطة $C=O$. هذا يعني أن هناك توافق طاقة أقل بين π^* $C=C$ وأعلى مدار جزيئي مشغول للنيوكليوفيل المهاجم. كما رأينا، قل توافق الطاقة كلما ضعُف التداخل.



الشكل رقم (٧, ١٩). بسبب اختلافات الطاقة بين المدارات الذرية للكربون والأكسجين، فإن المدارين

الجزيئيين π و π^* للرابطة $C=C$ أعلى في الطاقة من المدارات المقابلة في الرابطة $C=O$.

النقطة الأخيرة، إنه إذا هاجم نيوكليوفيل الرابطة $C=C$ ، فإن رابطة جديدة ستتكون بين الكربون والنيوكليوفيل وسوف تنكسر الرابطة الثنائية بين الكربون والكربون، تاركة شحنة سالبة على الكربون، كما هو واضح في (الشكل رقم ٧,٢٠). هذه ليست مفضلة كما هو الحال في الهجوم على مجموعة الكربونيل، حيث يأخذ ذرة الأكسجين شحنة سالبة، والسبب هو أن مدارات الأكسجين أقل في الطاقة -بعبارة أخرى، من الأفضل أن تكون الشحنة على ذرة ذات سالبية كهربية. أخذ هذه العوامل معاً يوفر الأساس المنطقي للتساؤل: لماذا لا يحدث الهجوم النيوكليوفيلي على الرابطة $C=C$ بينما يحدث الهجوم على الرابطة $C=O$ بسرعة؟



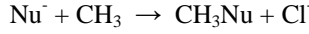
الشكل رقم (٧,٢٠). إذا هاجم نيوكليوفيل رابطة $C=C$ π ، سوف تتكون شحنة سالبة على ذرة الكربون الأخرى، على عكس وجود شحنة سالبة على الأكسجين، فإن ذلك غير مفضل.

(٧, ٥) الاستبدال النيوكليوفيلي

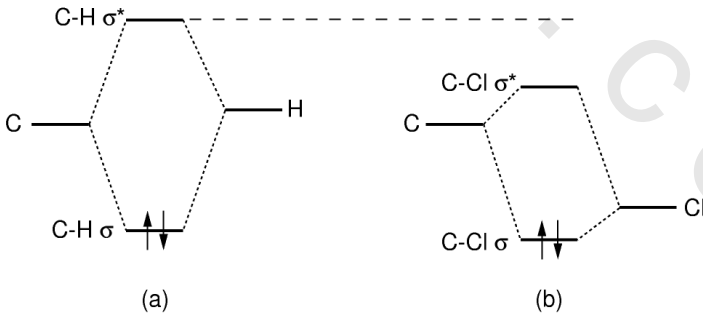
Nucleophilic Substitution

سوف نلقي نظرة على تفاعل يعطي فيه النيوكليوفيل إلكترونات، ليس مدار ذري فارغ أو مدار جزيئي π^* ، ولكن مدار جزيئي σ^* سوف يؤدي هذا إلى كسر الرابطة سيجما؛ لذا سوف تنفصل ذرة أو مجموعة من الجزيء. لذلك، يسمى التفاعل استبدال نيوكليوفيلي Nucleophilic substitution في مقابل تفاعل الإضافة الذي رأيناه حتى الآن.

هناك مثال نموذجي حيث يرتبط نيوكليوفيل، Nu^- ، بذرة الكربون في الكلوروميثان، مزيجاً أيون الكلور، Cl^- في العملية التالية:



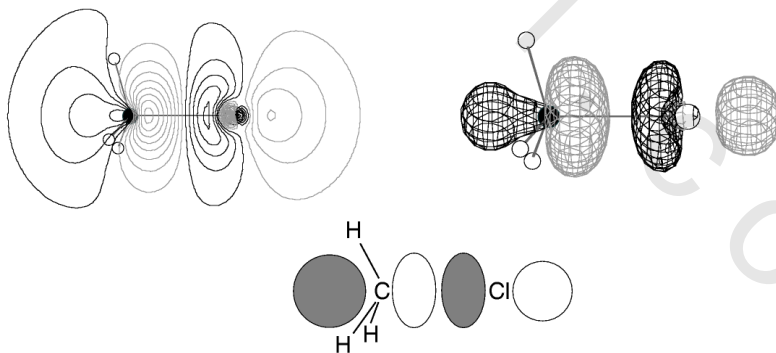
في الكلوروميثان، سيكون المداران الجزيئيان الوحيدان الفارغان هما σ^* ، حيث هناك نوعان مختلفان: $\text{C-H } \sigma^*$ و $\text{C-Cl } \sigma^*$. سوف يتداخل النيوكليوفيل، أعلى مدار جزيئي مشغول، بفعالية أكبر مع الأقل في الطاقة منهما؛ كما سوف نرى في الفقرة التالية، يتضح أن هذا المدار الجزيئي الأقل طاقة هو $\text{C-Cl } \sigma^*$. سوف تعتمد طاقة المدار الجزيئي σ^* على قوة التداخل بين المدارين الذريين المعنيين، وهذا يعتمد بداية على فرق الطاقة بين هذه المدارات. بما أن المدارات الذرية للكلور أقل في الطاقة من تلك التي للهيدروجين، سيكون هناك تطابق أفضل بين المدارات الذرية المشاركة في تداخل الرابطة C-H من تلك التي للرابطة C-Cl . ونتيجة لذلك، سيكون المدار الجزيئي σ^* للرابطة C-Cl أقل في الطاقة من المدار المقابل للرابطة C-H ؛ هذا موضح في الشكل رقم (٧،٢١).



الشكل رقم (٧،٢١). بسبب الفرق الكبير في الطاقة بين المدارات الذرية للكربون والكلور عنها بين المدارات الذرية للكربون والهيدروجين، فإن المدار $\text{C-Cl } \sigma^*$ سيكون أقل في الطاقة من المدار $\text{C-H } \sigma^*$.

في الهاليدات الأكبر، مثل الكلوروايثان، هناك أيضاً تداخلات C-C. على أي حال، تداخلات C-C هذه، تتضمن أيضاً مدارات ذرية جيدة التطابق؛ لذا نتوقع أيضاً أن المدار الجزيئي σ^* الناتج سيكون أعلى في الطاقة مما هو لـ C-Cl. في الحقيقة، للمدارات الجزيئية σ^* في مثل هذه الجزيئات، ستكون الحالة دائماً أن المدار الجزيئي الذي ترافقه رابطة مع عنصر له سالبية كهربية (مثل الكلور، النيتروجين أو الأكسجين) سيكون أقل في الطاقة من المدارات الجزيئية σ^* الآتية من روابط C-C أو C-H. هذا سبب أن معظم الكيمياء العضوية تتركز غالباً حول المجموعات الوظيفية التي تحتوي على ذرات غير الكربون والهيدروجين، تاركة الإطار الأساسي C-C / C-H بدون تغيير. المدارات الجزيئية غير الرابطة الموجودة في الذرات غير المتجانسة هي حتماً أقل في الطاقة من تلك التي في الإطار الأساسي، وبالتالي أكثر سهولة للمشاركة في التفاعلات.

موضح في (الشكل رقم ٧.٢٢) رسم بياني كفاي و سطحي، مع تمثيل تخطيطي، للمدار الجزيئي σ^* C-Cl (أدنى مدار جزيئي فارغ) من الكلوروايثان.

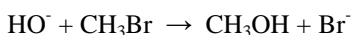


الشكل رقم (٧،٢٢). ثلاثة تمثيلات للمدار الجزيئي الأدنى في عدم الانشغال (المدار الجزيئي σ^* C-Cl) في الكلوروايثان: رسم كفاي، رسم سطحي و مخطط. لاحظوا العقدة بين الكربون والكلور، والفص على ذرة الكربون والذي يشير بعيداً عن الرابطة.

التفاعل بين أيون الهيدروكسيد والبروموميثان

Reaction between hydroxide ion and bromomethane

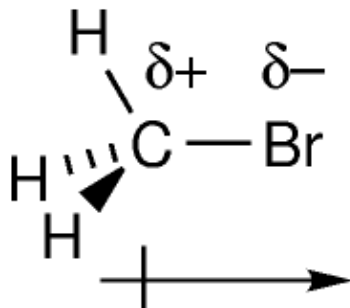
سوف ننظر إلى التفاعل بين هالوألكان، كمثال لهذه الحالة هو البروموميثان، وأيون الهيدروكسيد. هذا هو تفاعل استبدال بسيط، حيث يحل الهيدروكسيد مكان أيون البروميد:



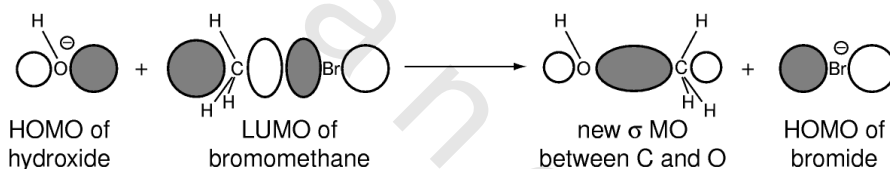
بتحديدنا للمدار الجزيئي الفارغ الأدنى على أنه المدار الجزيئي σ^* C-Br، نحتاج لتحديد أعلى مدار جزيئي مشغول الذي يتفاعل معه. ليس مفاجئاً أن هذا المدار مشغول بواحد من الأزواج الحرة التي على أكسجين أيون الهيدروكسيد. ترفع الشحنة السالبة الشاملة طاقة هذا المدار بشكل أكبر للتسهيل، سنفترض أن الزوج الحر يشغل مدار sp^3 على الأكسجين - ليست التفاصيل مهمة في هذه المناقشة.

The angle of approach زاوية الاقتراب

للبروموميثان عزم ثنائي القطب، مع شحنة موجبة جزئية على ذرة الكربون وشحنة سالبة جزئية على ذرة البروم (الشكل رقم ٧،٢٣). لذا فإن أيون الهيدروكسيد السالب يهاجم ذرة الكربون. يمكن الحصول على أفضل تداخل للمدار الجزيئي الأكثر انشغالاً للهيدروكسيد وأدنى مدار جزيئي فارغ للبروموميثان، إذا هاجم النيوكليوفيل ذرة الكربون من الجهة المعاكسة للبروم. هذا الهجوم موضح تخطيطياً في (الشكل رقم ٧،٢٤).



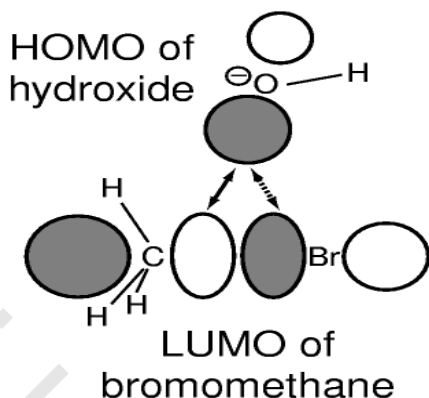
الشكل رقم (٧, ٢٣). بسبب الفروق في السالبية الكهربية بين الكربون والبروم، فإن للبروميثان عزم ثنائي القطب، حيث على ذرة الكربون شحنة موجبة جزئية وعلى ذرة البروم شحنة سالبة جزئية.



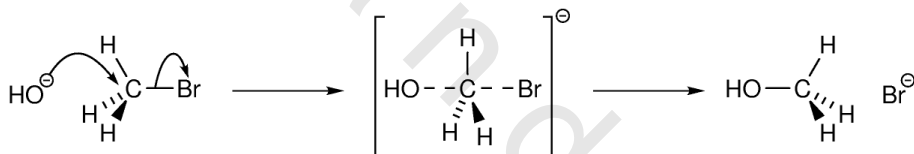
الشكل رقم (٧, ٢٤). يهاجم أيون الهيدروكسيد البروموميثان مباشرة من خلف رابطة C-Br، حيث يزيد هذا من التداخل مع أدنى مدار جزيئي فارغ ($C-Br \sigma^*$) للبروموميثان.

إذا كان على النيوكليوفيل أن يهاجم ذرة الكربون من الجنب، فإن تداخل المدار سيكون ضعيفاً بسبب اختلاف التناظر (الشكل رقم ٧, ٢٥).

خلال التفاعل، يتداخل أعلى مدار جزيئي مشغول للهيدروكسيد مع أدنى مدار جزيئي فارغ للبروموميثان، $C-Br \sigma^*$. تتكون رابطة σ جديدة بين الكربون والأكسجين في نفس الوقت الذي تنكسر فيه رابطة $C-Br \sigma$. في نهاية المطاف، يغادر أيون البروميد حاملاً شحنة سالبة. ميكانيكية السهم المتلوي للتفاعل موضحة في (الشكل رقم ٧, ٢٦).



الشكل رقم (٧, ٢٥). إذا هاجم أيون الهيدروكسيد ذرة الكربون بشكل أكبر من الجانب، فإن تراكب المدار سيكون أسوأ بسبب التداخل الهدام والبناء مع المدار*.

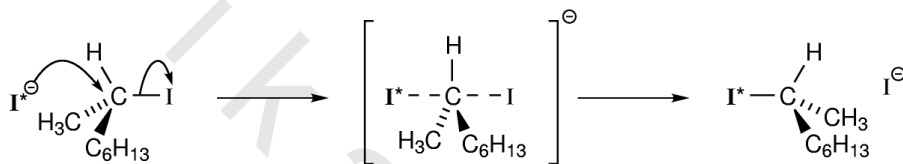


الشكل رقم (٧, ٢٦). ميكانيكية السهم المتلوي لهجوم أيون الهيدروكسيد على البروموميثان. الجسيمات داخل الأفواس المربعة هي مرحلة انتقالية (انظروا القسم ٩, ٢، صفحة ٠٠٠)، حيث هي ليست مركباً يمكن فصله ولكن مجرد إعادة ترتيب يمر من خلالها النظام أثناء التفاعل. لاحظوا أن مركز الكربون انقلب خلال التفاعل.

انقلاب مركز الكربون The inversion of the carbon centre

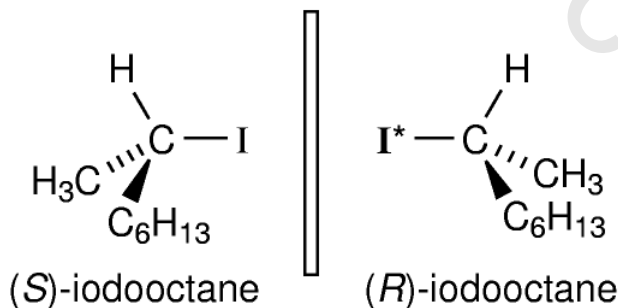
خلال دورة التفاعل، يخضع مركز الكربون لانقلاب - يدور أساساً من الداخل - للخارج مع مرور الجزيء بحالة إعادة ترتيب، حيث تقع كل ذرات الهيدروجين الثلاث في مستوى عمودي على رابطة C-Br. هذا مشابه لانقلاب النشادر الموصوف في (الشكل رقم ٦, ١٣).

لتفاعل البروموميثان، ليست هناك طريقة نقول فيها إن ذرة الكربون خضعت لعملية انقلاب. على كل حال، إذا، بدلا من ثلاث ذرات كربون، كان حول الكربون ثلاث مجموعات مختلفة، عندها فإنه يمكن رصد الانقلاب. كان هذا مشروحا بدقة شديدة عند تغير التفاعل المتضمن هجوم اليوديد المشع على ٢-أيودو أو كتان، الموضح في (الشكل رقم ٧,٢٧).



الشكل رقم (٧,٢٧). يمكن رصد الانقلاب على ذرة الكربون في هذه التجربة المتضمنة استبدال ذرة اليود في ٢-أيودوأكتان بواسطة أيون اليوديد المشع، المشار إليه بنجمة.

المادة المتفاعلة غير المشعة، ٢-أيودوأكتان والمادة الناتجة، ليستا شيئاً واحداً، حتى عند تجاهل الذرة المشعة. حسب ما يمكن مشاهدته في (الشكل رقم ٧,٢٨)، فإنهما، في الحقيقة، ليستا صورة متطابقة في المرآة non-superimposable لبعضهما.



الشكل رقم (٧,٢٨). المادة المتفاعلة والناتجة ليستا متطابقتين في المرآة (بتجاهل اختلاف نظيري اليود).

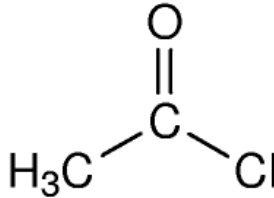
يتباين هذان التماكيان بالتسميتين *S* و *R*.

تسمى المركبات التي ليست متطابقة في المرآة المتماكبات الضوئية *enantiomers or optical isomers*. يبرز التعبير، نظائر ضوئية، من الحقيقة أنه بينما يتصرف ٢-أيودو أكتان (*R*) و ٢-أيودو أكتان (*S*) بنفس الطريقة كيميائياً، فإن أحدهما يدير الضوء المستقطب المستوي مع عقارب الساعة، بينما الآخر يديره عكس عقارب الساعة. في التجربة، أعقب معدل الاستبدال في التفاعل، رصد دمج اليود المشع في ٢ أيودو أكتان؛ وأعقب معدل الانقلاب، قياس الدرجة التي يدورها الضوء المستقطب المستوي. تُظهر النتائج بوضوح أنه في كل مرة يحدث فيها استبدال، يخضع الجزيء لانقلاب، والذي يجب علينا التنبؤ به لهذه الميكانيكية.

(٧, ٦) الهجوم النيوكليوفيلي على كلوريدات الأسيل

Nucleophilic Attack on acyl Chlorides

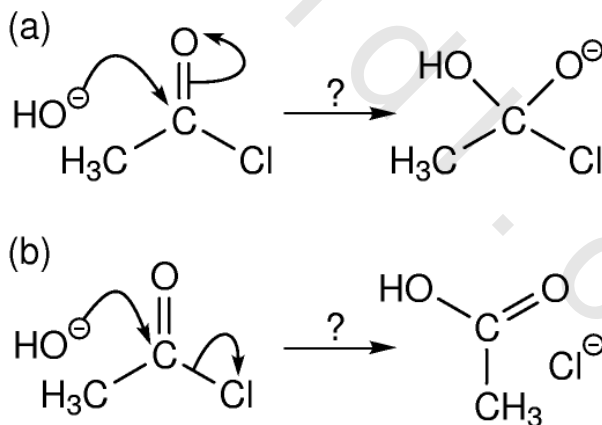
حتى الآن، وصفنا تفاعلات يتم بها تداخل أعلى مدار جزيئي مشغول للنيوكليوفيل مع أدنى مدار جزيئي فارغ والذي هو، إما المدار الجزيئي π^* (مثلاً، في الكيتونات والألدهيدات) وإما المدار الجزيئي σ^* (مثلاً، في هاليدات الألكيل). ماذا يحصل إذا كان للجزيء الذي يهاجمه النيوكليوفيل كلا المدارين الجزيئيين π^* و σ^* ؟ مثال بسيط، هو التفاعل بين أيون الهيدروكسيد والإيثانويل (أسيتيل) كلوريد، والذي يظهر تركيبه في (الشكل رقم ٧, ٢٩).



الشكل رقم (٧, ٢٩). كلوريد الإيثانويل.

لمركز الكربون النشط رابطة مضاعفة مع الأكسجين و رابطة مع الكلور. مع وجود هذين العنصرين السالبي الكهربية والساحبين للإلكترونات، فإن لذرة الكربون شحنة موجبة جزئية، ولكن أي المدارات سيهاجمه النيوكليوفيل، مثل الهيدروكسيد؟ يمكن للهيدروكسيد مهاجمة، إما π على $C=O$ مكوناً جسيماً رباعي الأوجه، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧,٣٠ (a))، وإما مهاجمة $C-Cl\sigma^*$ مكوناً حمض الإيثانويك (حمض الخل)، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧,٣٠ (b)).

الناتج النهائي من تفاعل كلوريد الإيثانويل مع الهيدروكسيد المائي هو في الحقيقة حمض البنزويك؛ لذا من المغري أن نقرر أن الميكانيكية (b) صحيحة، وأن الهيدروكسيد يهاجم المدار الجزيئي $C-Cl\sigma^*$. إنه من المغري، ولكن للأسف غير صحيح! من أجل فهم ماذا يحدث، نحتاج الأخذ بعين الاعتبار المدارات المشاركة.

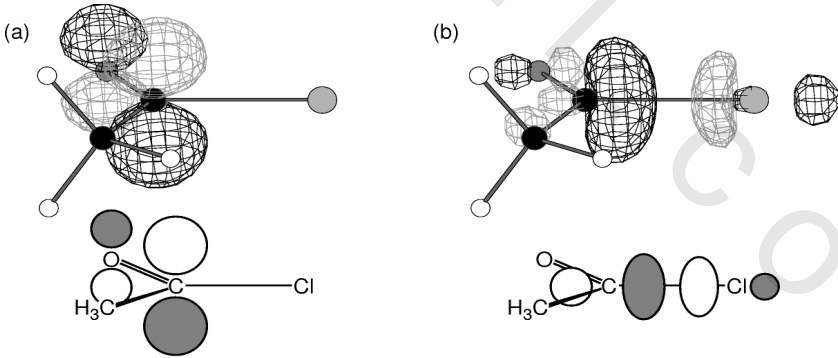


الشكل رقم (٧,٣٠). مساران ممكنان للهجوم على الإيثانويل كلوريد. في الحالة (a)، يهاجم الهيدروكسيد الكربون الجزيئي $\pi^* C=O$ ، وفي الحالة (b)، يهاجم المدار الجزيئي $C-Cl\sigma^*$.

تُظهر حسابات الكمبيوتر أن أدنى مدار جزيئي فارغ للإيثانويل كلوريد هو المدار π^* ، وأن المدار الجزيئي $C-Cl\sigma^*$ يقع، بعض الشيء، أعلى في الطاقة. هذه المدارات موضحة في (الشكل رقم ٧،٣١). الهجوم الابتدائي بواسطة الهيدروكسيد هو على المدار الجزيئي π^* $C-O$ ، كما هو موضح في (الشكل ٧،٣٠ (a)). هناك سببان لماذا يفضل النيوكليوفيل مهاجمة هذا المدار وليس المدار $C-Cl\sigma^*$.

الأول، هناك تطابق في الطاقة أفضل بين أدنى مدار جزيئي فارغ للهيدروكسيد و المدار الجزيئي π^* $C-O$ ؛ ذلك لأن المدار الجزيئي $C-Cl\sigma^*$ أعلى في الطاقة من المدار الجزيئي π^* $C-O$.

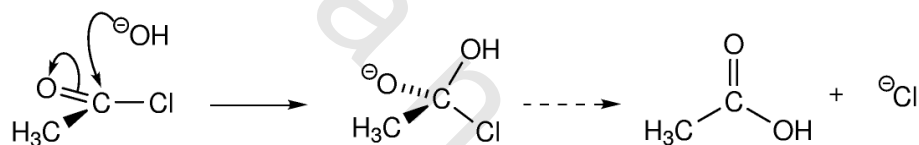
الثاني، من الأسهل للنيوكليوفيل الاقتراب من المدار الجزيئي π^* في الاتجاه الصحيح. كما رأينا في (الشكل رقم ٧،١٦)، فإن أفضل اتجاه للاقتراب بالنسبة للنيوكليوفيل للهجوم على المدار الجزيئي π^* هو من أعلى مستوى الرابطة $C=O$. هذا الاقتراب ليس معاقاً في حالة هجوم الهيدروكسيد على الإيثانويل كلوريد.



الشكل رقم (٧،٣١). رسوم بيانية سطحية ورسوم مدارين جزيئيين من الإيثانويل كلوريد: (a) هو أدنى مدار جزيئي فارغ، و (b) هو المدار الجزيئي التالي في الطاقة. أدنى مدار جزيئي فارغ هو أساساً مجرد المدار π^* $C-O$ والمدار الموضح في (b) هو أساساً المدار الجزيئي $C-Cl\sigma^*$ مع مشاركة ثانوية من الذرات الأخرى.

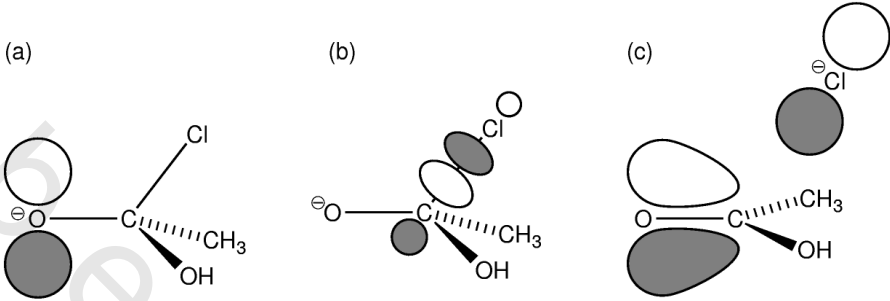
في المقابل، عندما يهاجم نيوكليوفيل المدار الجزيئي σ^* ، يجب أن يقترب مباشرة من الخلف، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧،٢٤). في حالة هجوم الهيدروكسيد على الإيثانويل كلوريد، هذا الاقتراب معاق من مجموعة المثلث وذرة الأكسجين، كلاهما في نفس المستوى، كما هو حال المدار الجزيئي σ^* .

بصورة عامة إذن، أن الهجوم على المدار الجزيئي π^* هو المسار المفضل. بينما، كما هو مبين في (الشكل رقم ٧،٣٠ (a))، يؤدي هذا إلى ما يسمى مركباً وسطيّاً رباعي الوجوه. ما يحتاجه الآن هو العمل على كيفية تفاعل هذا المركب الوسطي قدماً ليعطي ما نعلمه أنه الناتج، حمض الخل، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧،٣٢).



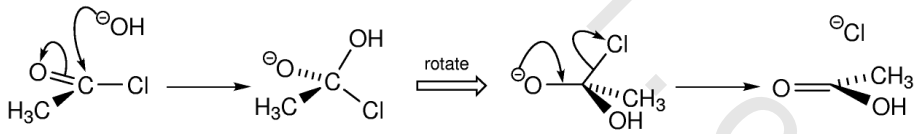
الشكل رقم (٧،٣٢). يعطي التفاعل الأساسي بين الهيدروكسيد والإيثانويل كلوريد مركباً وسطيّاً رباعي الوجوه. يمضي بعدها هذا قدماً ليعطي الناتج، حمض الخل وأيون الكلوريد.

ليس للمركب الوسطي رباعي الوجوه رابطة π ، ولذلك مدار جزيئي π^* أيضاً؛ لذا فإن المدار الجزيئي $\sigma^* \text{C-Cl}$ (الذي بقي بدون تغيير بعد هجوم الهيدروكسيد) هو الآن أدنى مدار جزيئي فارغ للنظام. الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الأكسجين السالبة هو أعلى مدار جزيئي مشغول في هذا الجزيء، وكما أوصينا من قبل، ترفع الشحنة السالبة طاقة هذا المدار. المداران المتداخلان، أعلى مدار جزيئي مشغول وأدنى مدار جزيئي فارغ، هما في هذه الحالة في نفس الجزيء؛ يتداخل هذان المداران لتكوين بعض المدارات الجديدة في الناتج، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧،٣٣).



الشكل رقم (٧, ٣٣). أعلى مدار جزيئي مشغول للمركب الوسطي الموضح في الحالة (a)، هو أساساً مجرد الزوج الحر للأوكسجين. يتداخل هذا المدار مع أدنى مدار جزيئي فارغ $C-Cl\sigma^*$ الموضح في الحالة (b)، ليشارك في المدارات الجزيئية للنواتج. يوضح المخطط (c) مدارين جزيئيين في النواتج: الرابطة الجديدة $\pi C-O$ والمدار p على أيون الكلوريد.

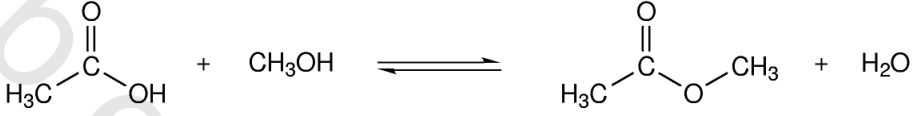
العملية الإجمالية هي أكثر تعقيداً مما يقترحه الشكل، حيث تشارك مدارات أكثر. ميكانيكية السهم المتتوي للتفاعل الإجمالي موضحة في (الشكل رقم ٧, ٣٤).



شكل رقم ٧, ٣٤ ميكانيكية السهم المتتوي للتفاعل بين الهيدروكسيد والإيثانويل كلوريد. تمت إدارة المركب الوسطي بعد الهجوم الأولي، لتوضيح كيفية تكوّن النواتج النهائية.

الهجوم على $\pi^* C-O$ بواسطة نيوكليوفيل لتكوين مركب وسطي رباعي الوجوه، وبعدها إعادة تكوين الرابطة $\pi C-O$ ، هو من التفاعلات المألوفة التي سوف تجدونها في أمثلة أخرى كثيرة في الفصول القادمة. أحد الأمثلة، هو التفاعل بين حمض

كربوكسيللي، مثل حمض الخل، وكحول، مثل الميثانول، لإعطاء الاستر، كما هو موضح في (الشكل رقم ٧,٣٥).



الشكل رقم (٧,٣٥). التفاعل العكوسي لتكوين إستر ايثانويك والماء من حمض الخل والميثانول.

نستطيع أيضا إجراء هذا التفاعل بالعكس، بمعنى، إضافة الماء للاستر والسماح لتفاعل التميؤ hydrolysis لإنتاج الحمض الكربوكسيللي والكحول. بعبارة أخرى، التفاعل عكوسي *reversible*.

بالضبط، لماذا تبدو بعض التفاعلات قابلة للذهاب في كلا الاتجاهين؟ وكيف يستطيع الكيميائيون محاولة تغيير الظروف للأفضل سواء النواتج أو المتفاعلات؟ سيكون هذا موضوع الفصل القادم.