

قوى الكواضف والقواعد

The strengths of acids and bases

①

Acids الخواضع

توجد عدة تعاريف للخواضع كما يأتي :-

① مفهوم أرينوس: هي مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي أيونات الهيدروجين H^+ .

② مفهوم برونستد-لوري: هي مواد تهبك للبروتونات أي واهبات البروتون (Proton donors).

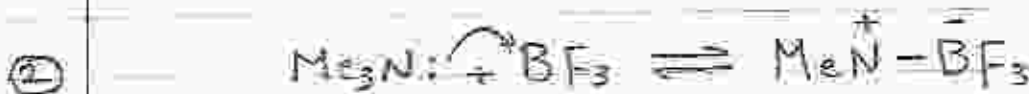
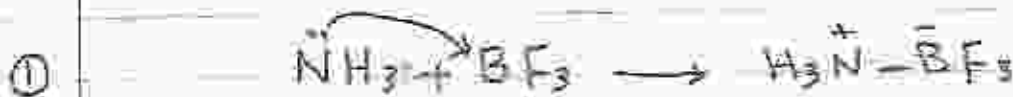
* تعريف برونستد-لوري هو أشمل من تعريف أرينوس لأنه تعريف برونستد-لوري يطبق على أي من المذيبات، وتعريف أرينوس يقتصر على المحاليل المائية فقط.

* إن الماء هو أهم مذيب للخواضع والمؤاد حيث يملك خاصية مع القاعدة وكفاية مع الخاضع أي أنه مركب اعمو تيرى، لكن خاصية قاعدة قريته.



قاعدة قريته خاصية قريته قاعدة خاصية

③ مفهوم لويس: هي جزيئات أو أيونات لها ذرة ناقصة الكروونات قادرة على تقبل زوج غير مشترك من الالكترونات مثل BF_3 ، $AlCl_3$ ، $ZnCl_2$ ، $SnCl_4$ (كلوريد القصدير).



قوة الحمض

هي ديمية قابلية ذلك الحمض على فقدان بروتون ،



والحمض القوي قواعد قربية ضعيفة (والعكس صحيح) ،



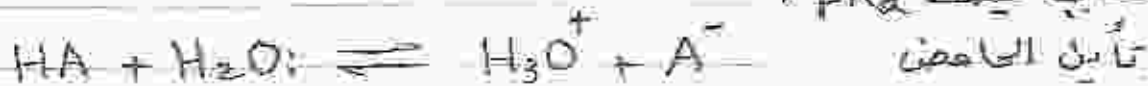
قاعدة قربية حمض قربي
ضعيفة قوي



قاعدة قربية حمض قربي
قوية قوي

pK_a

يمكن تعيين قوة الحمض HA في الماء ، أي الحد الذي يتأين إليه بحساب قيمة pK_a ،



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

عدد التوازن

K_a Acidity constant

ثابت الحمضية

$$pK_a = -\log K_a$$

كلما قلت القيمة العددية لـ pK_a كلما كان الحمض الذي تشير إليه أكثر قوة .

* الخواص الضعيفة جداً مثل تلك التي لها pK_a أكبر أو يساوي 16 لن يتحول عليها كخواص في الماء اطلاقاً إذ ان تركيز ايون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ الذي ينتج عنها في الماء هو اقل بكثير من ذلك الناتج عن تآين الماء نفسه.

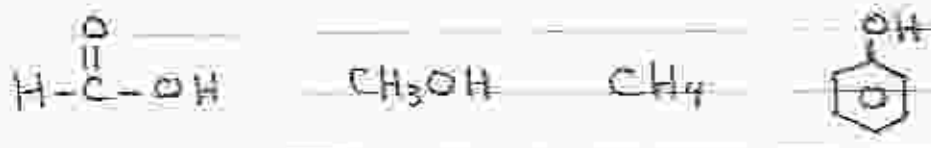


وعليه فان نسبة ما عضيها (pK_a) لا يمكن قياسها في الماء اطلاقاً بالرضافة الى ذلك عندما تكون الخواص قوية (لها pK_a واطنة) فانها تتأين كلياً في الماء، وعليه فانها ستبدو وكأن لها نفس القوة مثلاً $HClO_4$ ، HNO_3 ، HCl وغيرها، ان هذا يعرف بالتأثير المساوي للماء Levelling effect.

مثلاً الخواص في المركبات العضوية

- العوامل التي يمكن أن تؤثر على ما عضية مركب كيميائي HA هي:
- 1- قوة الذمرة H-A
 - 2- السابغ الكهربائية لـ A
 - 3- العوامل المؤثرة على استقرار A^- مقارنة مع HA
 - 4- طبيعة المذيب

مثال
مممم



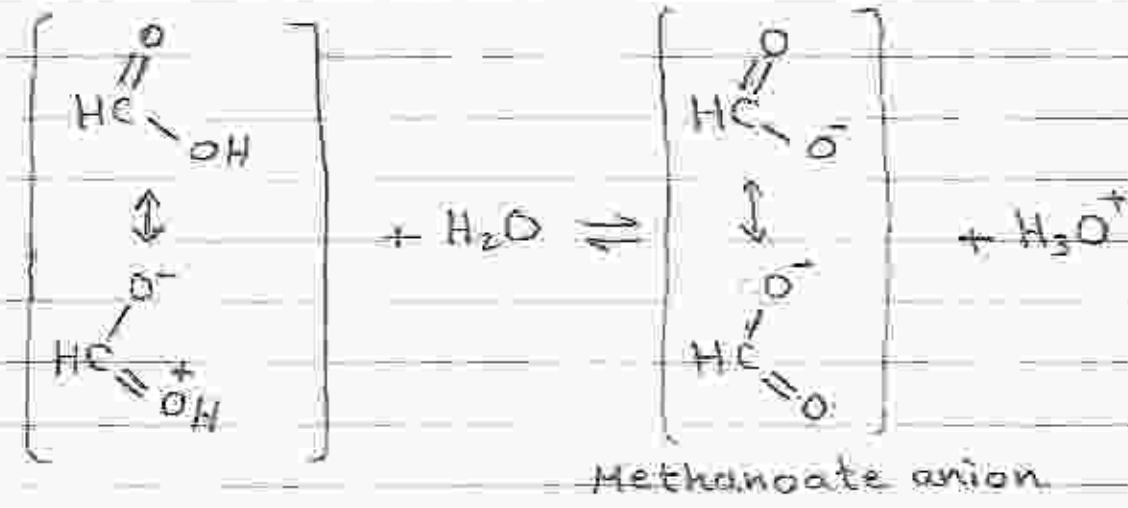
Formic acid Methanol Methane Phenol

pK_a 3.77 16 43 9.95

مثال 1: ما عضي الخورعك هو أقوى ما عضية ؟
 2. ان سبب ذلك يعزى جزئياً الى ان مجموعة الكاربونيل والتي لها قابلية سحب الكتروني، تزيد من اللانعة الالكترونية لذرة الاوكسجين التي يتصل بها البروتون الاصلي.. ولكن (3) هي الذرة اهمية اي

(4)

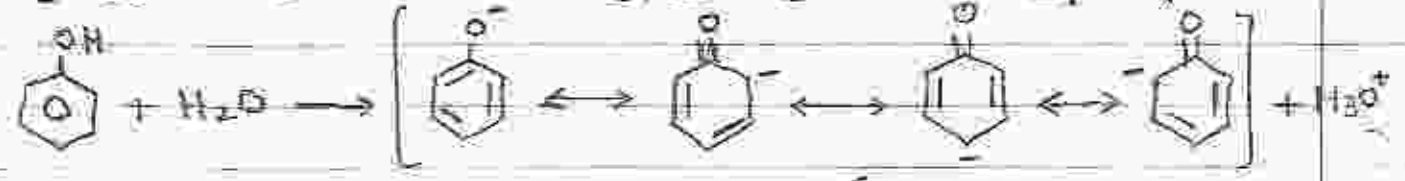
أما استقرار الأيون الميثانوي بالمقارنة مع هزينة الحامض غير المتأين، أي أنه هناك لضعفية فعلية تؤدي إلى استقرار أيون الميثانوات السالب إذ أنها تشمل أشكالاً رئيسية ذات طاقة متماثلة.



أما الكحوليات فلا تعاني لضعفية لاستقرار أيون الألكوكسيد RO⁻ لذا فهي أقل حامضية من الجواض الكربوكسيلية.



أما الفينولات فإن الأيون صغر بواسطة لضعفية الشحنة السالبة عبر التداخل مع أوربيتالات π للفوق الأروفايتية:



* أيون الفينوكسيد أقوى حامضية من الفينول.

لذلك أيون الفينوكسيد لا يملك فصل بالشحنات مقارنة مع الفينول.



* الفينولات أقوى حامضية من الكحوليات ولكنها أقل حامضية من الجواض الكربوكسيلية؟

سبب لضعفية الشحنة في أيون الكربوكسيلات السالبة Carboxylate ion الذي يشمل أشكالاً (عاهيات) ذات طاقة متساوية.

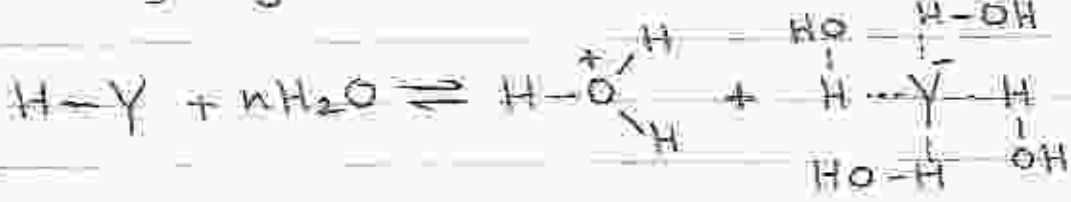


أما أيون الفينوكسيد phenoxide ion الذي يمثل مساهمات رئيسية أكثر لكن الشحنة السالبة توجد على ذرات كاربون الحلقة فتعطي الأيون محتوى طاقة أعلى من تلك التي تكون فيها الشحنة على الأوكسجين فتقل مساهمته الفينولات مقارنة مع الجواهد الكاربوكسيلية.

تأثير المذيب

للماء خصوصية أولية بكونه مذيباً أيونياً غير علائق للبركات العضوية لانه العديد منها قليلة الذوبان فيه في حالتها غير المتأينة ، ولكن فيما عدا هذا التويد يعتبر الماء مذيباً أيونياً عموماً استناداً إلى $\epsilon = 80$ dielectric constant لأن له ثابتاً نسبياً عموماً عالٍ ب. قابليته على مذوبت الأيونات ion solvating ability

إن الأيونات في المحلول تتقطب وبثوة جزئيات المذيب القريبة فتجمع حولها غلاف ذوبان solvation envelope مكونة من جزئيات المذيب ، فكلما زاد مقدار حصول هذه الظاهرة كلما زادت استقرارية الأيون الذي يزداد استقراره من خلال التشار أو لاموضعية سطحه ، إن الفعالية القريبة للماء كحيط لذوبان الأيونات تنشأ عن حقيقة كون جزيئة H_2O صغيرة جداً إضافة إلى سهولة استقطابها وبذلك يمكنها أن تدبب الأيونين الموجبي والسالب وتجعلها مستقرة ، التأثير يتضح خصوصاً مع الأيونات السالبة حيث بالإمكان حصول الذوبان من خلال اواصر هيدروجينية hydrogen bonds قوية.



7

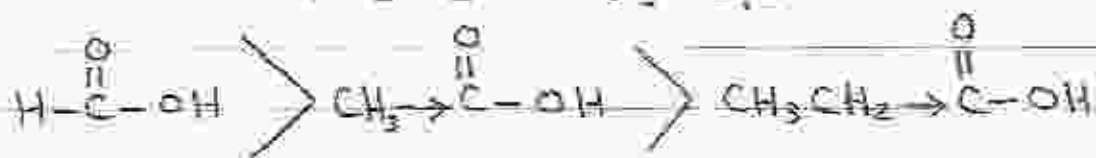
المواد الحامضية الأليفاتية البسيطة

Simple aliphatic acids

أبسط حامض عضوي هو HCOOH

Formic acid

ومن الحوامض الأليفاتية الأليفاتية:



Formic acid

Acetic acid

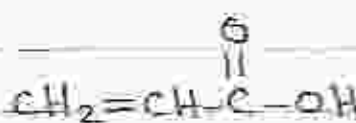
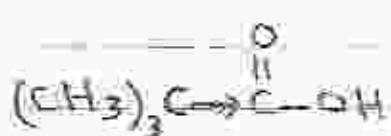
propanoic acid

pKa

3.77

4.76

4.88



2,2-Dimethylpropanoic acid

propan-2-enoic acid

propynoic acid

5.05

4.25

1.84

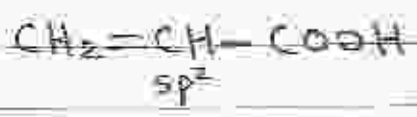


* ان زيادة المجموع الألكيل تضعف الحمضية وذلك بسبب زيادة وفرة الإلكترونات على ذرة الأوكسجين في الأيون المعوض بالألكيل يجعل على سهولة التصاقه بالبروتون ثانية.

* كلما تقل قيمه pKa تزداد الحمضية.

* تزداد قوة الحمضية بوجود المجموع الأهمه للإلكترونات مثل NO_2 وتزداد قوة الحمضية اذا كان هناك آخيرة مزدوجة مجاورة لمجموعة الألكيل.

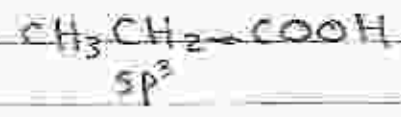
⑤



propenoic acid
(Acrylic acid)

pKa 4.25

حامض غير متنجس
الرقوع

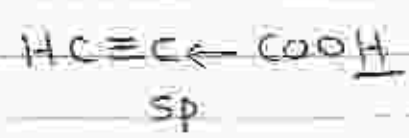


propanoic acid

4.88

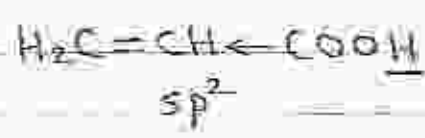
حامض متنجس
الضعف

* سبب تهبين ذرة الكربون به غير المتبعت هو sp^2 وهذا يعني ان
الركبونات متجذبة بصورة اكثر نحو نواة ذرة الكربون متقارفة
بالتهبين sp^3 لذرة الكربون المتبعت.



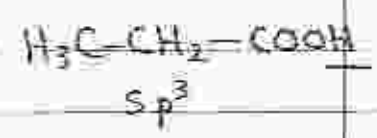
pKa 1.84

الهيدروجين حامضتي على
فعله المعتاد



4.25

الهيدروجين أقل
حامضية



4.88

* $HC\equiv C-COOH$ اكثر حامضية عن $CH_2=CH-COOH$
لان تزداد الحامضية كلما تزداد المتبعت 5 اي يزداد السحب الإلكتروني.

المواد الأليفاتية المعوضة

Substituted aliphatic acids

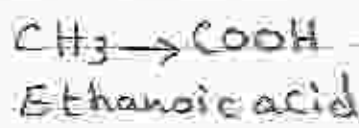
المجموع المعوضة هي ① جميع ساهبة فلديكترونات
② جميع دافعة للإلكترونات

أن تأثير ادمال معوضات ساهبة للإلكترونات الي هو اعرض اليفاتية بسيطة تزيد من قوة الحمض المعوض ، فمثلا الهالوجينات هها الألكتروني ساهبة لذا من المتوقع أن تزيد من قوة الحمض المعوض وهذا ما يلاحظ من قيم pK_a :

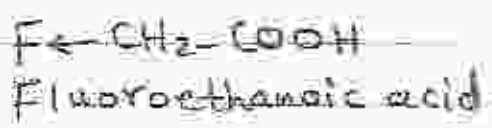


الاعوى تأثير
مث ساهبة لـ e

الأقل ساهبة
للإلكترونات



$pK_a = 4.76$



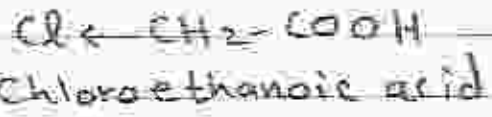
2.66



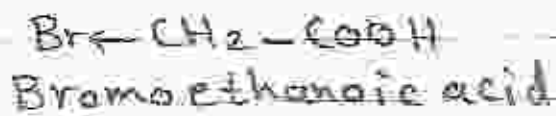
Cl



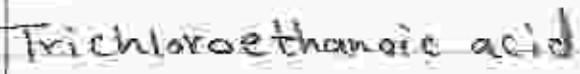
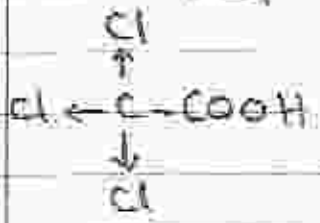
1.29



2.86

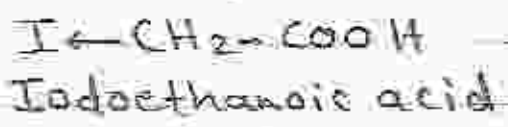


2.90



0.65

حامض قوي جدا

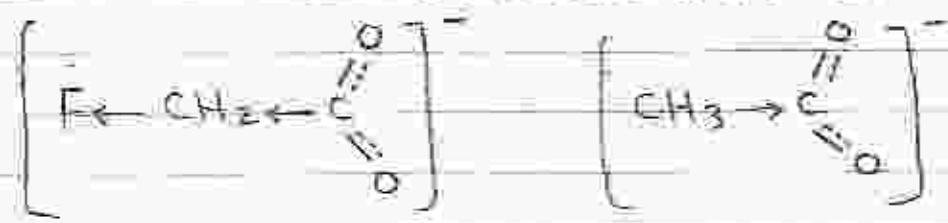


3.16



9

ان ايون الجاخص fluoroethanoic acid يكون مستقرًا مقارنة مع
ايون الجاخص ethanoic acid

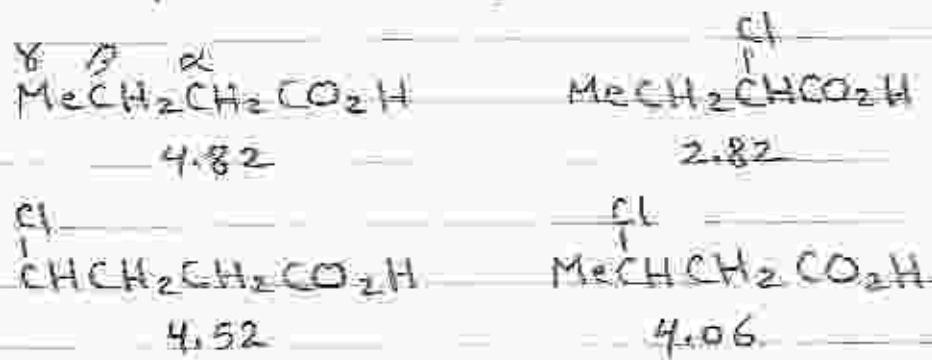


Fluoroethanoate anion Ethanoate anion

وذلك لأن ذرات الهالوجين المعوض تؤثر على لاموضعية الشحنة السالبة فوق الايونات كله اي ان الشحنة السالبة تنتشر على ابر مساحة من الجزئية لذا فالطاقة اقل

لأن الشحنة السالبة مقتصرة على CO_2^- لذا فالطاقة اكبر

وخط ذرة الهالوجين في موقع أبعد عن الموقع - به الجاور لمجموعة الكاربوكسيل له تأثير اقل بكثير، إذ ان حثه الالكترونى يصلح ويسرعة عبر السلسلة الشحنة وتقل بالتالي انتشار الشحنة السالبة، اي مركزة اكثر في ايون الكاربوكيلات، ولذلك فان الجاخص يشبه بسهولة هتزايدة الجاخص الاولييفانية البسيطة المقابلة.

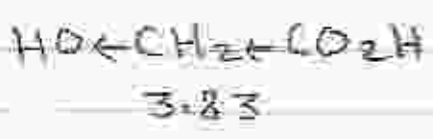
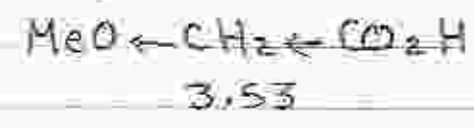
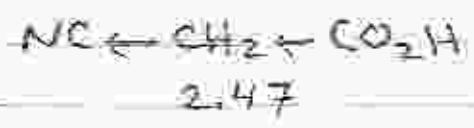
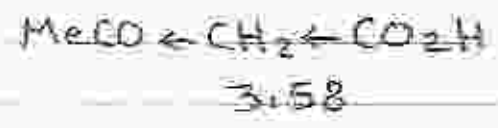
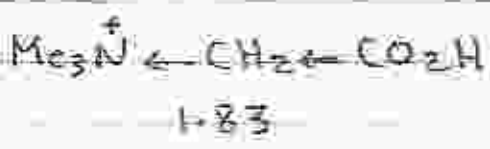
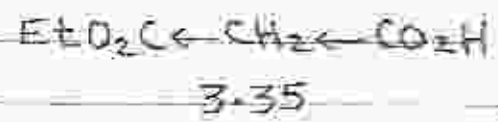
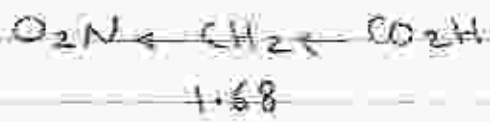


كلما تبعد الجايمع السالبة للالكترونات عن مجموعة الجاخص تقل الجاخصية (يزداد pKa)

من الجايمع السالبة للالكترونات :-



(10)

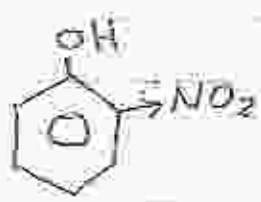


الفينولات Phenols

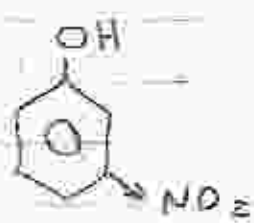
قوة حامضية الفينولات تتأثر بوجود المعوضات، إذ إن وجود الجايع السالبة للإلكترونات على الجزئية يزيد من حامضيتها. في حالة معوضات النايترو من المتوقع أن يتضاءل تأثير الحث الإلكتروني مع المرافقة عند الانتقال من o- ← m- ← p- نايترو فينول، ولكن هناك تأثير غير مباشر ساهب للإلكترونات عندما تكون مجموعة النايترو في المواقع o- أو p- وليس في الموقع m- وهذا أيضاً سهل التآين من خلال استقرار الأنيون الناتج عبر الازعوضعية. وعليه فمن المحتمل أن نتوقع أن يكون كل من o- and p- nitrophenol أكثر حامضية من المركب m-.



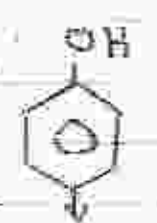
pKa 9.95



7.23



8.35



7.14

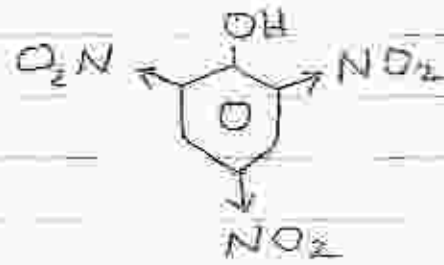
x ان o-nitrophenol هو أكثر استقراراً من p-nitrophenol وذلك بسبب التأخر الهيدروجيني الضمني.

11

يكون حامض الكبريك (2,4,6-trinitrophenol \equiv picric acid)

حامض قوي جداً بسبب فعولته التي تنتج في موقعي O- و

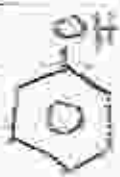
موقع -P



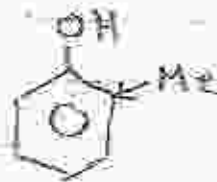
picric acid

1.02

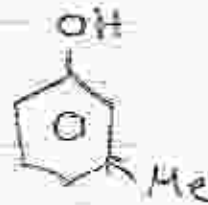
في فحوصات مجموعة الألكيل الواهبة للاندكرومات. عمال الحامضية
لونه يقل استقرار أيون الفيلوكسيد phenoxide ion من خلال
عرقلة تداخل الشحنة السالبة مع الأوربيتالات π اللومر ضعية
للجزيئة الأروماتية.



pKa 9.95



10.28



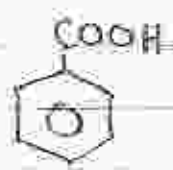
10.08



10.19

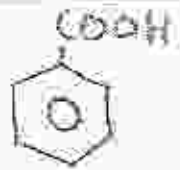
المواد الحامضية الكربوكسيلية الأروماتية

Aromatic carboxylic acids

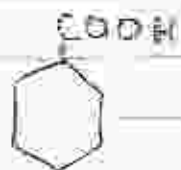


أبسط حامض عضوي أروماتي هو benzoic acid

* أن حامض البنزويك هو أقوى حامضية عن سببه المشيع الحامض الكربوكسيلي الألكوه كان Cyclohexane carboxylic acid لأن هجوسة الفيل تعمل مثلها تعمل الذمرة المزدوجة من خلال سبها الأكتروني بسبب التهيبن sp^2 لذرة الكاربون التي تتصل بها هجوسة الكاربوكيل.



Benzoic acid



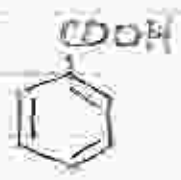
Cyclohexane carboxylic acid

pKa

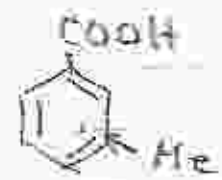
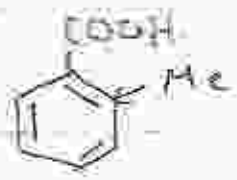
4.20

4.87

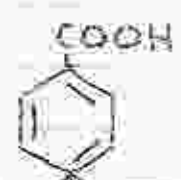
* جميع الألكيل المعوضه على حامض البنزويك تقلل حامضيه



pKa 4.20

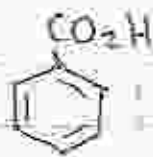


4.24

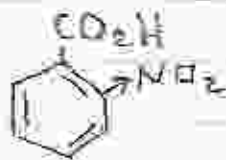


4.34

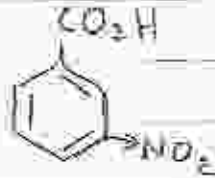
* جميع المعوضه الساميه للأكترونات على حامض البنزويك هي الواقع -CO-M تزيد حامضيه.



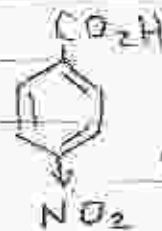
pKa 4.20



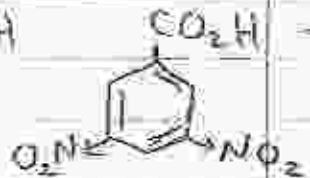
2.17



3.45



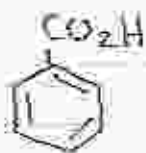
3.43



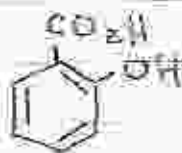
2.83

* *o*-nitrobenzoic acid هو حمض قوي ويعزى إلى الإضافة القوية التي من خلالها يعمل تأثير الحمض القوي، إضافة إلى التأخر الهيدروجيني الطبيعي.

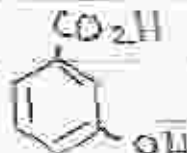
بمعد وجود مجاميع مثل OMe ، OH أو هالوجين (X) والتي لها تأثير إلكتروني -I وتأثير حثري دافع للإلكترونات (+M) في المواقع *o*- و *p*- فيجعل الحامض المعوض *p*- أضعف من الحامض المعوض *m*-.



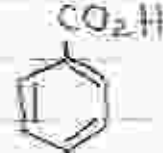
pKa 4.20



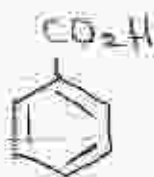
2.98



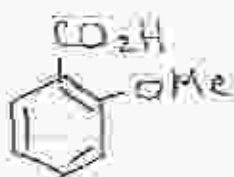
4.08



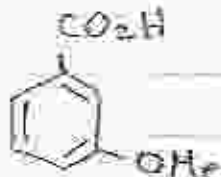
4.58



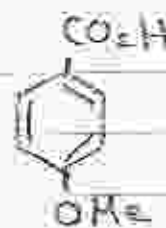
pKa 4.20



4.09



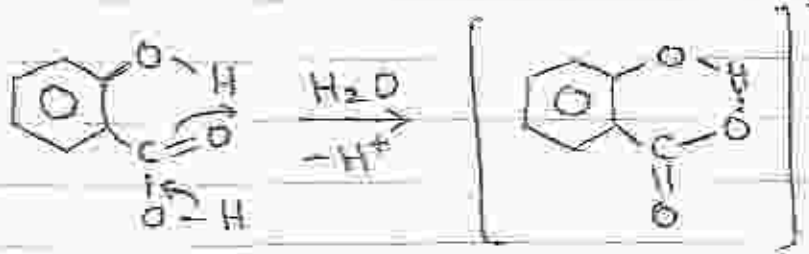
4.09



4.47

* أن α -hydroxybenzoic acid أكثر حامضية وأكثر استقراراً من
o-methoxybenzoic acid و m- و p- حتى حلقها.

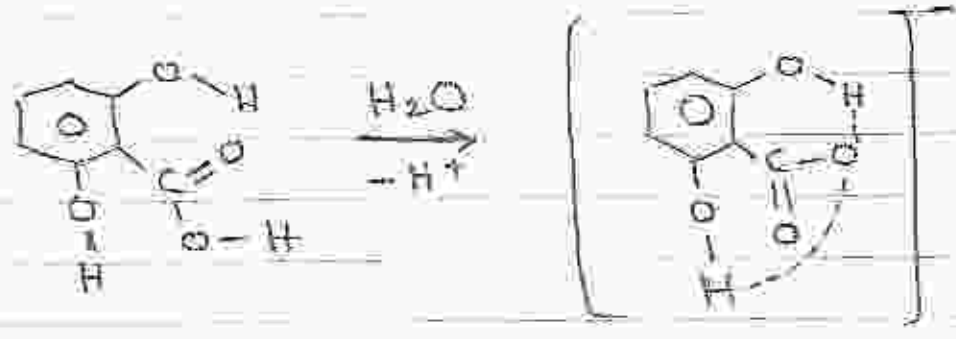
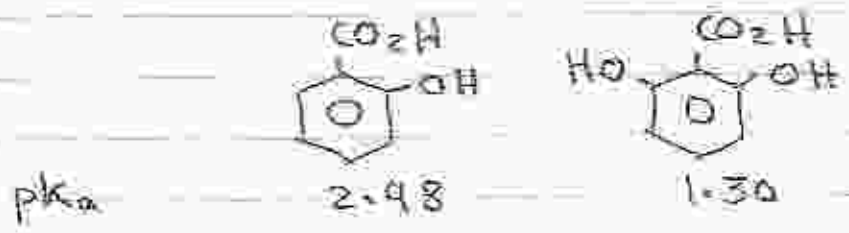
بسبب التداخل المباشر بين المجموع المجاورة. وعليه فإن التآزر
الهيدروجيني *Intramolecular hydrogen bonding* يزيد من استقرار الأنيون الناتج من حامض الساليسيك
(α -hydroxybenzoic acid) salicylic acid من خلال رخصته
حقيقته.



α -Hydroxybenzoic acid = Stable anion
(Salicylic acid)

* عند تعويض هوكسي -O بمجموع هيدروكسيل وجد أن للحامض
2,6-dihydroxybenzoic acid ($pK_a=1.30$) أي أنه حامض
قوي جداً.

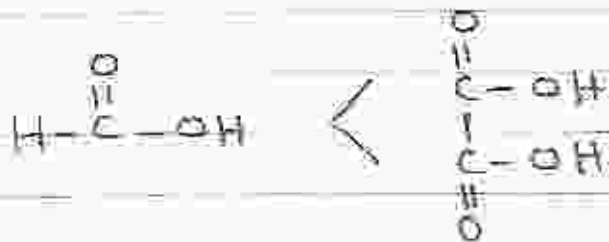
وذلك بسبب الاستقرار العالي للأنيون المتكون وللتآزر
الهيدروجيني الضمني.



المواد ثنائية الكربوكسيل

Dicarboxylic acids

هي المواد التي تمتلك مجموعتين كربوكسيل. وبما ان مجموعة الكربوكسيل لها تأثيرات الكروميه ساحبه فان وجود مجموعته ثانياً عليها في الماديه يتوقع ان يزيد من الماديه.

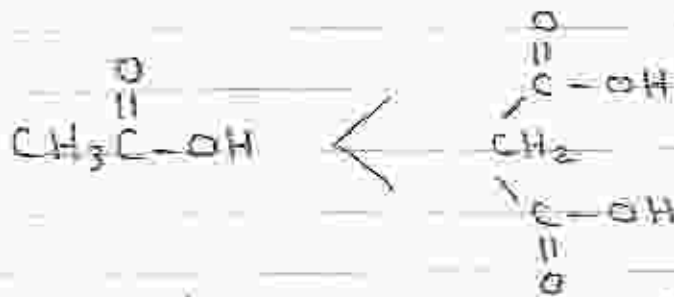


Formic acid

Ethanedioic acid (Oxalic acid)

pKa 3.77

1.23

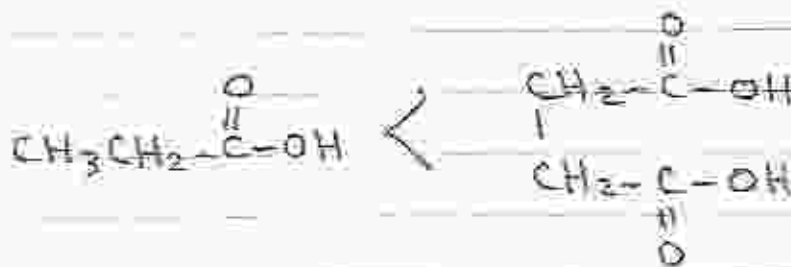


Acetic acid

propane-1,3-dioic acid (Malonic acid)

pKa 4.76

2.83



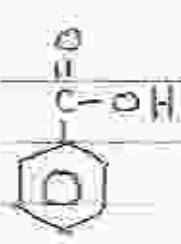
Propanoic acid

Butane-1,4-dioic acid (Succinic acid)

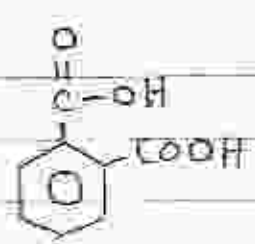
pKa 4.88

4.19

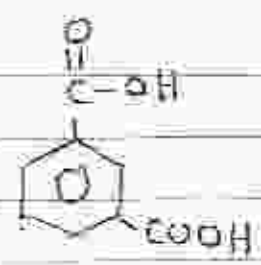
(17)



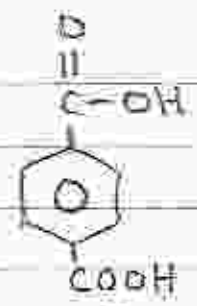
pKa 4.17



2.98

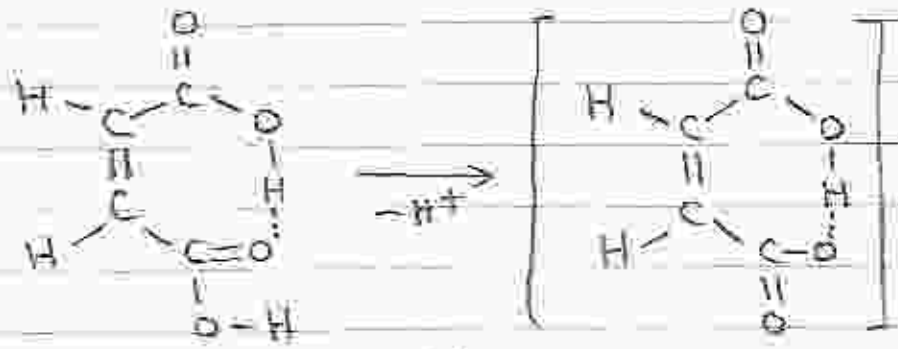


3.46



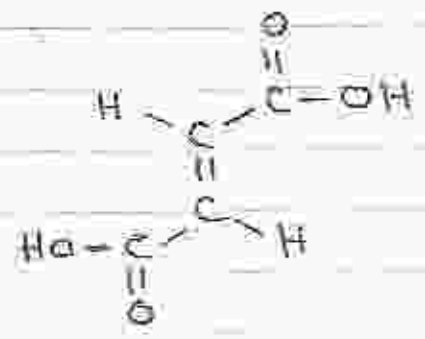
3.51

• ان حمض maleic (cis-butendioic acid) هو أقوى حامضية
 بكثير من حمض fumaric (trans-butendioic acid).
 بسبب التأثير الهيدروجيني المتبادلي الذي يمكن ان يحصل
 في maleic acid ولا يحصل في fumaric acid ، عوذاً
 الى استقرار نسبي للأيون اعادى الشحنة (cis-maleate).



cis-Butendioic acid
 (Maleic acid)

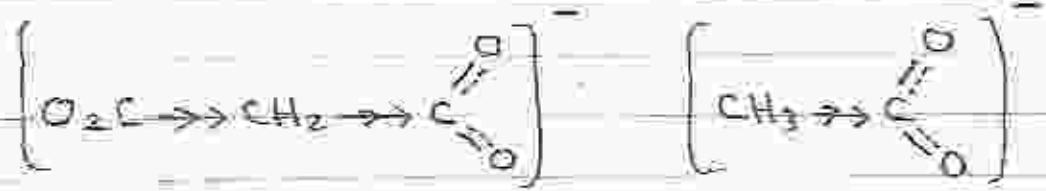
pKa 1.195



trans-Butendioic acid
 (Fumaric acid)

pKa 3.02

بأيهما أكثر ما عضوية؟ ولماذا؟



الأقل ما عضوية

الأكثر ما عضوية

هنا البروتون الثاني يجب ان
يزال من فصيله ما لب السنته يحوي
مجموعه واهبة للإلكترونات أي
CO₂ لذا فهذا الأنيون غير مستقر
مقارنة مع الأنيون غير المعوض

هنا الأنيون مستقر

توجد عدة تعريفات للقواعد كما يأتي :-

1- تعريف أرينوس : هي مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي أيونات الهيدروكسيد OH⁻.

2- مفهوم برونشستد - لوري : هي مستقبلات البروتون (proton acceptors)

* تعريف عملية إضافة البروتون ب البرتنة (protonation) بذلك قاعدة هافس قريني .

3- مفهوم لويس : هي جزيئات أو أيونات لها زوج غير مشترك من الإلكترونات وتتعد لما شاركته مع الجواض .

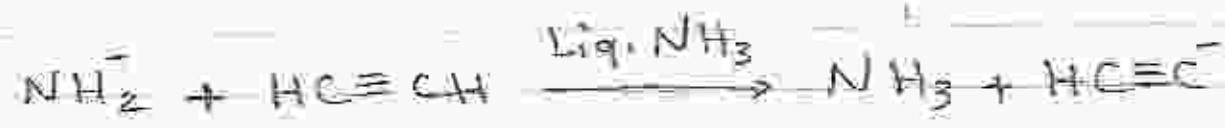


قوة القاعدة

هي درجة قابلية القاعدة على اكتساب بروتون .

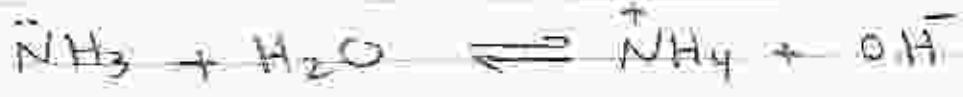


* والقواعد القوية جواض قرينية ضعيفة (والعكس صحيح) .
* وتقاس قوة الجواض والقواعد ليس فقط في الماء بل في سائل اخرى .



قاعدة قوية جاض قوي

قاعدة قرينية جاض قريني ضعيف



قاعدة قرينية جاض قوي جاض ضعيف قاعدة ضعيفة

يمكن تعيين قوة القاعدة B: في الماء (تأين) بحساب قيمة



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B:]}$$

عند التوازن

K_b Basicity constant

$$pK_b = -\log K_b$$

كما قلت القيمة العددية لـ pK_b كلما كانت القاعدة أقوى.

القواعد الأليفاتية Aliphatic bases

تزداد قوة القواعد النيتروجينية كلما يزداد استبدالها لأتخذ بروتون وبالتالي كلما يزداد وعرة الفرع الألكيل وفي غير المشترك على النيتروجين.

وعليه تزداد القاعدية عند الانتقال عبر:



الذقون قاعدية

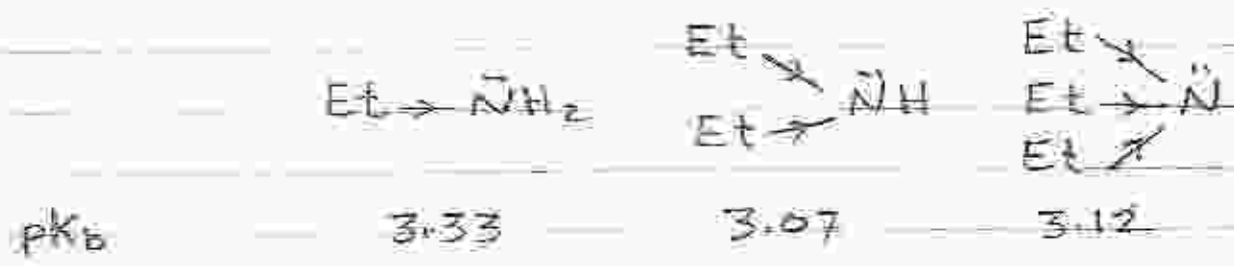
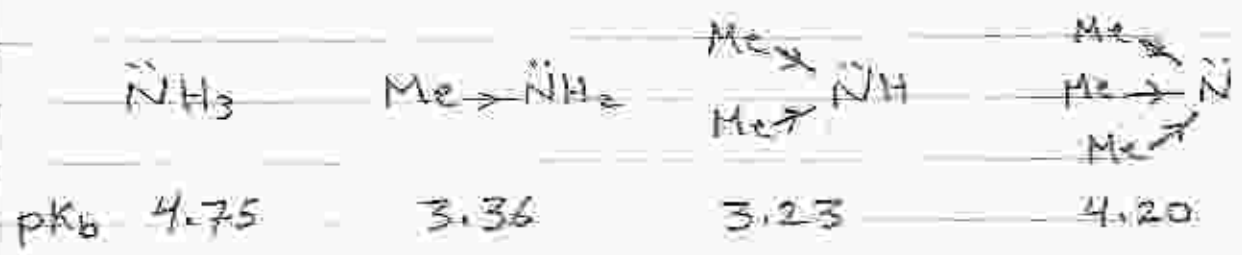
بمعنى زيادة تأثير الحث الإلكتروني لمجموع الألكيل المتزايدة الذي يجعل ذرة النيتروجين أكثر حالبية.



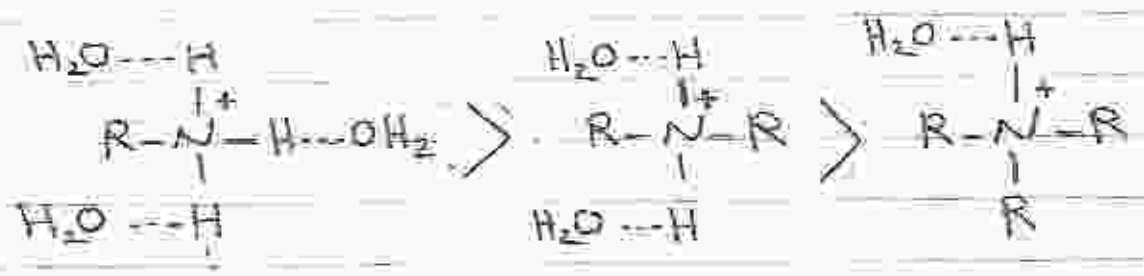
قاعدة ثرينية ماعض قوين ماعض ضعيف قاعدة قوية
قوية ضعيف

* وتقاس القاعدية بصورة عامة في الماء .

وحد لاسلك حقيقتك على الأسميات pK_b النتيجة



يلاحظ بأن ادخال مجموعة الألكيل في الأمين يزيد من قوة القاعدية كثيراً. وعند ادخال مجموعة الكيل ثالثة يزيد من القاعدية أكثر. ولكن ادخال مجموعة الكيل ثالثة عند تكوين أمين ثالثي يقلل من قوة القاعدية في كلتا السلسلتين المصطلحة. إن سبب ذلك يعود إلى أن قوة قاعدية الأمين في الماء يتقرر ليس فقط بالوفرة الإلكترونية على ذرة النيتروجين بل أيضاً بدرجة تذبذب الأيون الموجب المتكون بأخذ بروتون، وبالتالي استقراره. وتزداد احتمالات التذبذب القوي بزيادة ذرات الهيدروجين المتصلة بالنيتروجين في الكاتيون من خلال التأثير الهيدروجيني البيني بين الهيدروجينات والماء:



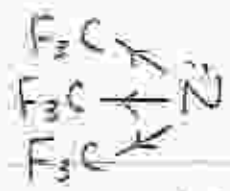
تقل الاستقرارية بواسطة التذبذب

* أن تأثير الحقن الإلكتروني سيؤدي إلى زيادة القاعدية بالانتقال عبر السلسلة $NH_3 \leftarrow RNH_2 \leftarrow R_2NH \leftarrow R_3N$ ولكن سيجعل نقص متزايد في استقرار الذيون الموجب بسبب حلبة الهيدرة hydration مما يؤدي إلى تقليل القاعدية. وبذلك فإن التأثير الكلي سيقول عند إدخال عدد متزايد من مجاميع الألكيل بل ويحصل انعكاس حقيقي عند الانتقال من الأمين الثانوي إلى الثالث.

وهو يعني أنه يكون بواجبنا ملاحظة عدم حصول انعكاس في القاعدية كهذا إذا ما أجرينا قياً لاحقاً في جذيب لا يحصل فيه تأثير هيدروجيني بيني، ووجد أن ترتيب قاعدية أمينات البوتيل Butylamines في كلوروبنزين هو:



* أن تأثير إدخال مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل Cl و NO_2 بالقرب من مركز قاعدي يجعل على تقليل القاعدية بسبب تأثيراتها الإلكترونية الساحبة.



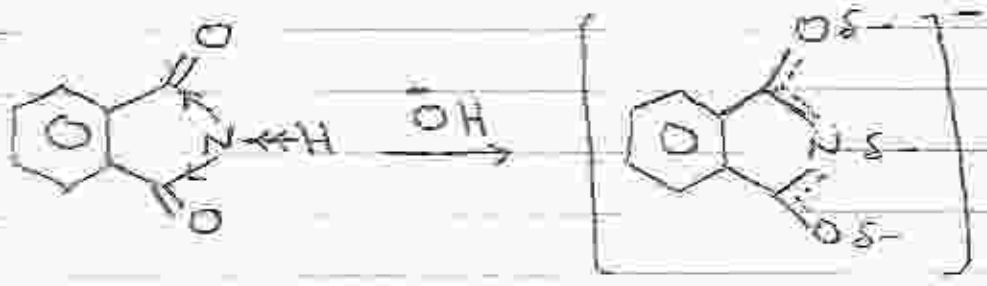
* فإن الأمين وجد بأنه غير قاعدي تماماً بسبب المجاميع CF_3 الثلاث الساحبة للإلكترونات بقوة.

* CH_2-NH_2 قاعدة ضعيفة بسبب المجموعة NO_2 الساحبة للإلكترونات بقوة.

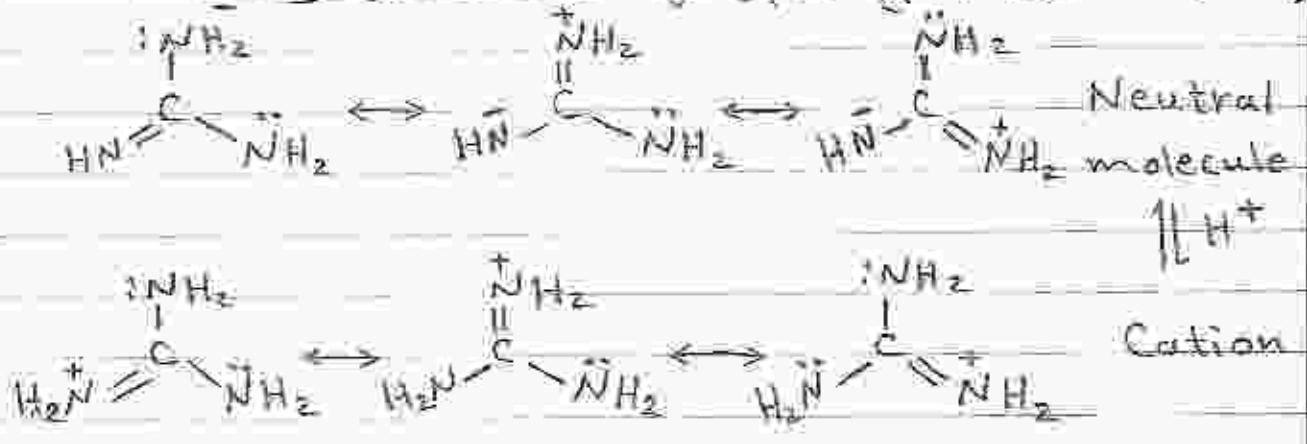
التغير يتضح ايضاً مع مجموعة الكاربونيل (C=O) إذ ان ذرة النيتروجين مع مزدوجتها اللدكتونية، مرتبطة بمجموعة ساحبة للالكترونات من خلال ذرة كاربون sp^2 بل ويعمل تأثير ميزوجي ساحب للالكترونات ايضاً وعليه وجد بان الاميدات هي ضعيفة القاعدية جداً في الماء $[pK_b$ للديتيلاميد ايضاً فيد) 14.5 هي $ethanamide (acetamide)$ هي 14.5 .



وفي حالة وجود مجموعتي (C=O)، فإن الاميدات imides الناتجة لا تكون قاعدية أبداً بل هي مواد ضعيفة تتكون بفعل معادن قلوية، مثلاً benzene-1,2-dicarboximide (phthalimide) وذلك بسبب وجود مجموعتي كاربونيل مجاورة للنيتروجين ذات التأثير الميزوجي الساحب للالكترونات من جهتين.

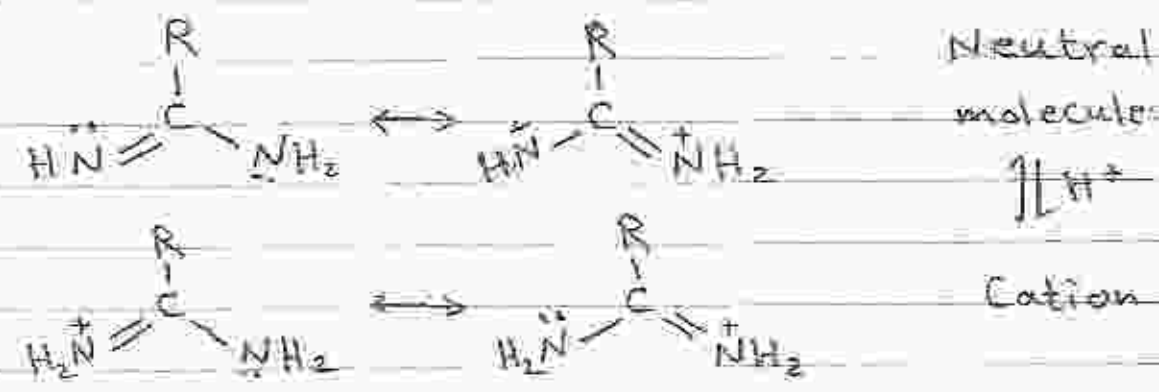


إلى تأثير اللاهوضفية في زيادة تعاضدية الأدين يلاحظ في الكواندين guanidine $H_2N=C(NH_2)_2$ التي هي من أقوى القواعد العضوية المعروفة ولها pK_b قليلة جداً يصعب قياسها بدقة في الماء وتنفق كل من البريتية المتعادلة والأيون الموجب $H_2N^+=C(NH_2)_2$ من برتيتها من خلال اللاهوضفية:



وكن في حالة الأيون الموجب تكون الشحنة موزعة بصورة متناظرة من خلال اسهام هجين ثلاثية أشكال متكافئة تماماً ذوات طاقة متساوية، ولذا تحصل لاهوضعية تماثل موزعة في حالة الجزيئة المتعادلة (والتي يكون اثنان من الأشكال الماهمة فيها هناك مفضل للشحنة) وبالتالي فإن الأيون الموجب يكون مستقراً جداً مقارنة بها، وبذلك تكون البرنفة مهيمنة للطاقة وبالتالي تصبح الكواندين *guanidine* قاعدة قوية جداً.

ماتة $\text{RC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ amidines مع الأيونين $\text{RC}(=\text{NH})\text{NH}_2$:



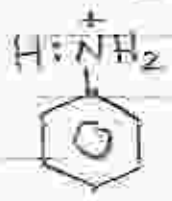
أن الاستقرار عبر اللاهوضعية في الأيون الموجب لا يتوقع أن يكون موزعاً كما هو في حالة أيون الكواندين *guanidine* الموجب، إن *ethanamidine* $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ ($\text{pK}_b = 1.6$) هو قاعدة أقوى بكثير من أميل أمين $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ($\text{pK}_b = 3.3$).

القواعد الأروماتية Aromatic bases

لوحظ مع الديلين aniline التي هي قاعدة ضعيفة ($pK_b = 9.38$) مقارنة بالأعونيا ($pK_b = 4.75$) أو فيل أمين ($pK_b = 3.46$). لأن تتصلب ذرة النتروجين في الديلين بذرة كاربون sp^2 التي لها الساحة للإلكترونات ولكن وهو أكثر أهمية هو قدرة المزدوج الإلكتروني غير المشترك على ذرة النتروجين على التداخل مع الأوربيتالات اللاعضوية π للنواة.



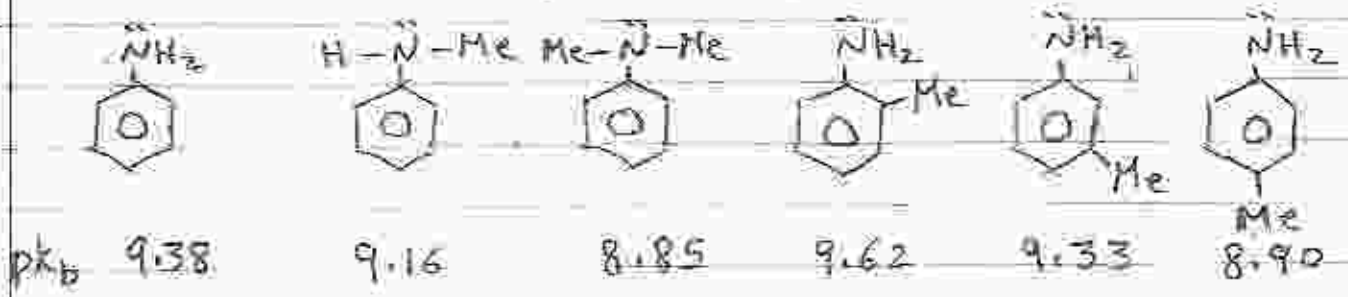
في حالة برتنة الديلين يمنع مثل هذا التداخل المؤدي في استقرار أيون الأنيلينيوم الموجب anilinium cation إذ لا يبقى المزدوج الإلكتروني متوفرًا على النتروجين:



وعليه فإن جزئية الديلين هي متفجرة بالمقارنة مع أيون الأنيلينيوم الموجب وبالتالي تكون عملية أخذ البروتون من قبل الديلين غير مريحة للطاقة. وعليه فإنها تعمل كقاعدة ($pK_b = 9.38$) مقارنة بإيكلو هكسيل أمين ($pK_b = 3.32$ cyclohexyl amine).

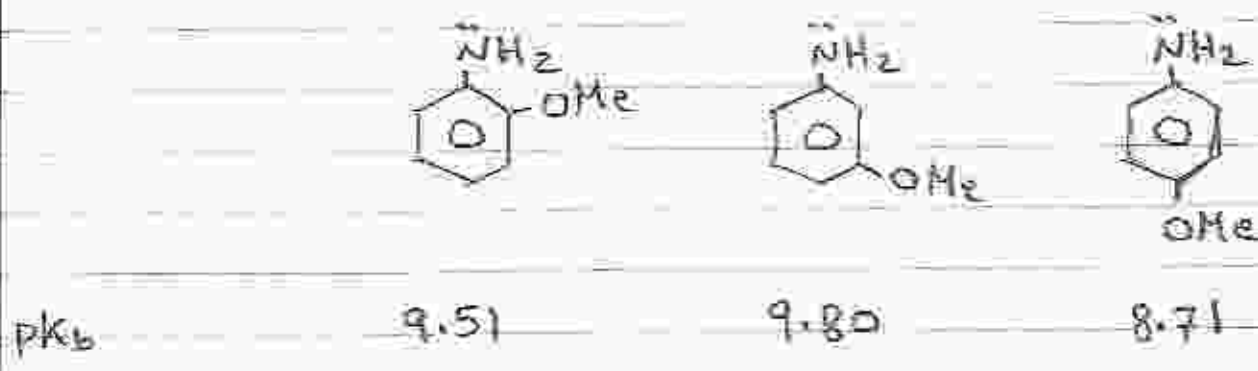
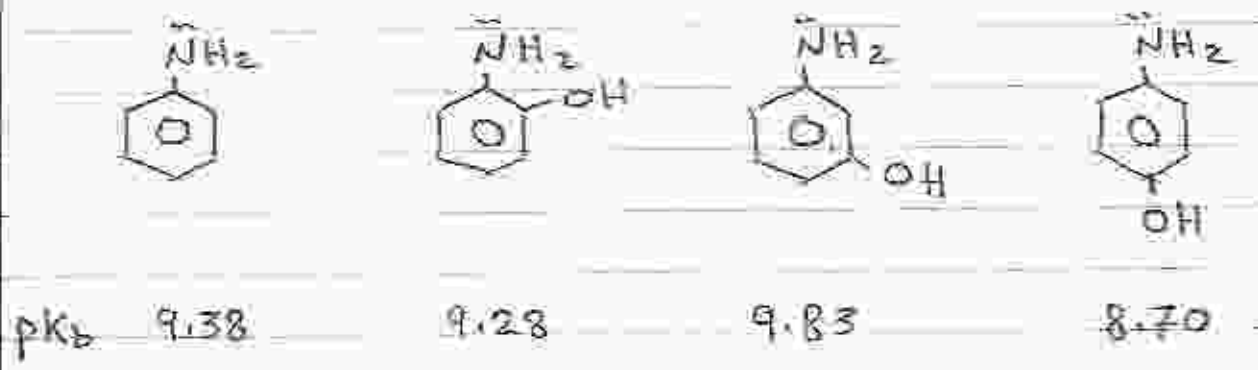
تأثير تقليل القاعدية يكون أكثر وضوحاً عند إدخال مباحث فيل التي على ذرة النتروجين. لذلك نجد بأن ثنائي فيل أمين diphenyl amine قاعدة ضعيفة جداً $pK_b = 13.12$ بينما ثالث فيل أمين triphenyl amine ليس قاعدياً على الإطلاق.

٥٥ هناك تأثير قليل على ثابت قاعدية الديليين pK_b جراء وضع مجاميع الأريل على ذرة النيتروجين أو في حلقة البنزين، وعليه وجد بأن للديليينات المعوضة قيم pK_b الذميمة!

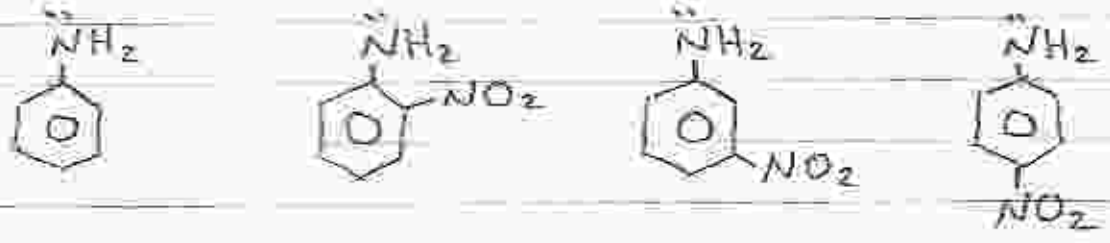


إن تأثير تقوية القاعدية بالبحث القليل الذي تسلطه مجاميع الأريل ليس كبيراً بدرجة تمكنه من التأثير على استقرار هزئية الديليين بمقدار واضح.

مع معرّضات مثل مجاميع الهيدروكسيل OH والميثوكيل OCH_3 التي لها مزدوجات الكرومات غير مشتركة يعني أن لها دفعاً الكتونياً هيزروميرياً، أي تقوية القاعدية، يمكن أن تسلطه من المواقع o و m وليس من الموقع m تؤدي في جعل الديليين المعوض في الموقع m أقوى قاعدية من المركب m المقابل. المركب m هو قاعدة أضعف من الديليين ذاته بسبب تأثير الكثر الكتونية السالبة الذي تفرضه ذرات الأوكسجين في كل حالة.



تقل قاعدية الأمين عند تكوين حلقة البنزين بجميع اجته
 للالكترولونات مثل مجموعة NO_2 ، إن السبب الألكتروني يتعاظم
 عندما تكون مجموعة النايترو في الموقع -O أو -M حيث يتزايد تدخل
 المزدوج غير المشترك للنتروجين الأمين مع نظام الدوريتال II
 اللاهوضعي على حلقة البنزين، وهذا ما للنايترو انيلينات قيم pK_b الآتية:



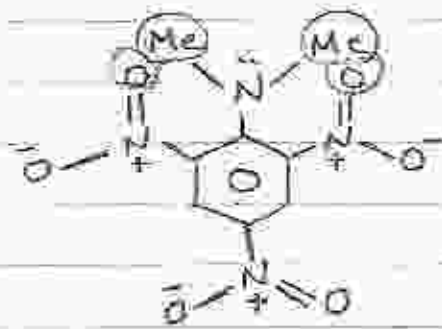
pK_b	9.38	14.28	11.55	13.02
--------	------	-------	-------	-------

إن التأثير الاضاعي في اضعاف القاعدية عندما يكون المعروض في الموقع
 -O يعزى سببها قرب المسافة التي يعمل من خلالها تأثير
 الحجم وكذلك التداخل المباشر فراغياً Sterically أو عن
 طريق التأثير الهيدروجيني الضمني intramolecular hydrogen bonding
 مع مجموعة الأمين لهذا السبب اورتو-نايترو انيلين o-nitroaniline
 قاعدة ضعيفة، إن المركب ٤٤٤ - ثنائي نايترو انيلين 2,4-dinitroaniline
 قاعدة ضعيفة و ٤٤٤ - ثلاثي نايترو انيلين 2,4,6-trinitroaniline
 قاعدة ضعيفة جداً.

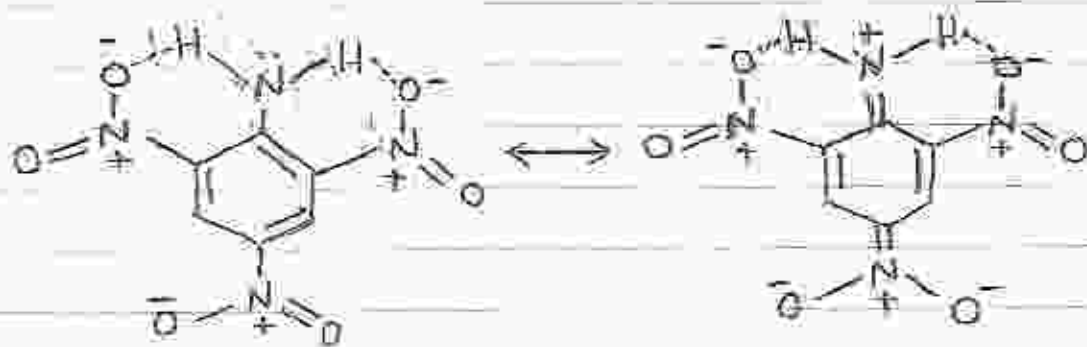
وهذا ما للثلاثي نايترو- N,N-dimethyl aniline - ثنائي فيل انيلين
 2,4,6-trinitro-N,N-dimethylaniline هو أكثر قاعدية من
 ٤٤٤ - ثلاثي نايترو انيلين 2,4,6-trinitroaniline بمقدار أربعين
 ألف مرة.

والسبب يعود الى حقيقة كون مجموعة NMe_2 كبيرة لدرجة كافية
 لكي تتداخل فراغياً مع جميع النايترو الكبيرة جداً في المواقع اورتو-
 التدوير حول أواصر كاربون الحلقة والنتروجين يسمح لذرات
 اوكسجين مجموعة النايترو ومجموع الاكسيل في NMe_2 بأن تتباد
 بعضها من بعض، إلى أن الدوريتالات p على ذرات النتروجين
 لتصبح الدين موازية الى الدوريتالات p لذرات كاربون الحلقة،
 وبالتالي فإن الانتقال الهيدروجيني للمزدوج الألكتروني غير المشترك


على NMe_2 ذو ذرات اوكسجين مجاميع NO_2 عبر الدوريتالات p لذرات كاربون الالفة سيجع قليلاً ولن يحصل التقليل المطلوب في القاعدية عن خلال حبه الالكترونات ميزوويرياً وبذلك فان تأثير اضعافه القاعدية بواسطة مجاميع النايترو الثلاث في $2,4,6$ - ثلاثي نايترو N,N -ثنائي ايثيل ايلين هو بسبب الحث الساحب لمجاميع NO_2 :



في $2,4,6$ - ثلاثي نايترو ايلين $2,4,6$ -trinitroaniline مجموعة الامين هي صغيرة بدرجة كافية لتم فرض قيود عن هذا النوع ، انه التآخر الهيدروجيني الصغرى بين ذرات اوكسجين مجاميع NO_2 وذرات هيدروجين الامين ، ياعد في ابقاء هذه المجاميع في التوجيه المصوب اي تأخذ الدوريتالات p اتجاهات متوازية فتقل قوة قاعدية المركب ، $2,4,6$ - ثلاثي نايترو ايلين ببقدر هائل عن خلال التأثير الميزوويري القوي الساحب للالكترونات لمجاميع النايترو الثلاث :



Heterocyclic bases القواعد الحلقية غير المتجانسة

إيثان السيريدين  هو مركب اربوفاثي، ذرة النيتروجين تهجينها sp^3 وتتم بالكترون واحد الى النظام σ ($4n+2, n=1$). أي يبقى زوج الكتروني حر على ذرة النيتروجين (وجود في اوربتيال sp^3)، ولذلك نجد بأن السيريدين هي قاعدية ($pK_b = 8.79$).

إيثان السيريدين هي قاعدة اضعف بكثير عن الديمينات الدليناتية الثلثية (مثل Et_3N $pK_b = 3.25$) وسبب يعود الى حقيقة أن تزايد الترابط المضاعف في ذرة النيتروجين يجعل حركتها الالكترونية الحركية في اوربتيال تزداد فيه الصفة S (S character)، وبالتالي يكون المزدوج الالكتروني ضوياً بصوتاً أقرب الى نواة النيتروجين وبعيداً بقوة من قبلها بحيث يكون أقل تواجداً لتكوين آصرة مع البروتون مما يؤدي الى نقص قاعدية المركب.

عند الانتقال عبر: $N: \leftarrow N: \leftarrow N: = N: \leftarrow$ خلافاً في:

$R_3N: \leftarrow C_6H_5N: \leftarrow R_2C=N: \leftarrow$ تكون المزدوجات الالكترونية في اوربتيال sp^3, sp^2, sp على التوالي، فكلما تزداد الصفة S تزداد القاعدية ولهذا السبب فإن سيانيدات الاكسيل Alkyl Cyanides قواعد ضعيفة جداً يصعب قياسها.

تكون المزدوج الالكتروني غير الاثري في اوربتيال sp^3 وله قيمة $pK_b = 3.05$ في quinuclidine تختلف قليلاً عن القيمة العادية الى ثلاثي اثيل امين triethylamine ($pK_b = 3.25$).



Quinuclidine

البيروك هو مركب أروماتي وللعصول التالي هذه الأروماتية



يجب على الأيونات الستة π ($4n+2, n=1$) لذرات الحلقة أن تملك الدورانية الجزئية المتأخرة الثلاثة، وهذا يحتم إسهام الكروماتين من قبل ذرة النروجين، علماً بأن السحابة الإلكترونية الناتجة تبقى معروفة باتجاه النروجين بسبب طبيعتها الكهربائية مقارنة بإرث الكاربون الرابع لأن اللزوج الإلكترونية على ذرة النروجين لن يكون متواكباً بسهولة لأخذ بروتون. وهذا يأنه ان تمت برتلة البيروك بصورة متريه فانها لتصل على النروجين بل على ذرة الكاربون α ، ويحصل هذا بسبب اندماج اللزوج الإلكتروني على ذرة النروجين ضمن النظام الأروماتي $6\pi e$ تاركاً ذرة النروجين هوجبة الاستقطاب.



إذا أراد البيروك أن يعمل كقاعدة فعليه أن يفقد ضعفه الأروماتي وبالنتالي استقراريته.

• أن البيروك ($pK_b = 13.6$) هو قاعدة أضعف من الأيلين ($pK_b = 9.38$).

بمقدور البيروك ان يعمل كحمض، وان كان ضعيفاً، إذ بالرفكان إزالته هيدروجين الجوزة NH بقاعدة قوية جداً مثل NH_2^- وتكون الأيون سالبة وتبقى خواص البيروك الأروماتية، عكس الأيون الموجب.



عند اختزال جزئية البيروك بواسطة الهيدروجين يتم اختزال الرواصر فتحصل على البيروكدين pyrrolidine القاعدة القوية جداً ($pK_b = 2.73$) مشابهة جداً إلى ثنائي أميل أمين ($pK_b = 2.96$)



Pyrrolidine

أيونات الكربون الموجبة وذرات N و O

ناقصية - للإلكترونات مع تفاعلاتها

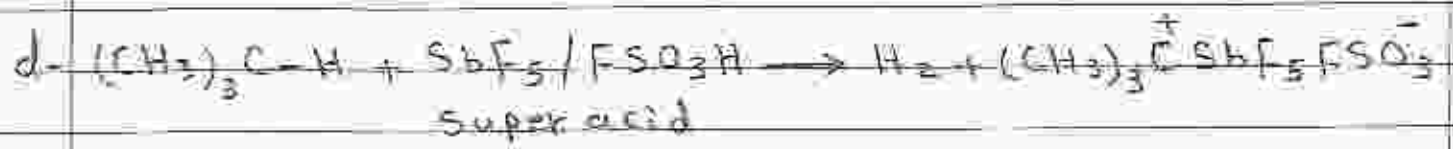
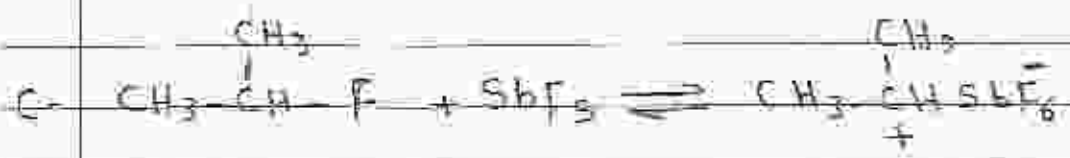
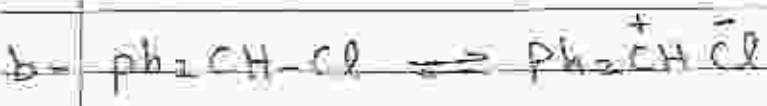
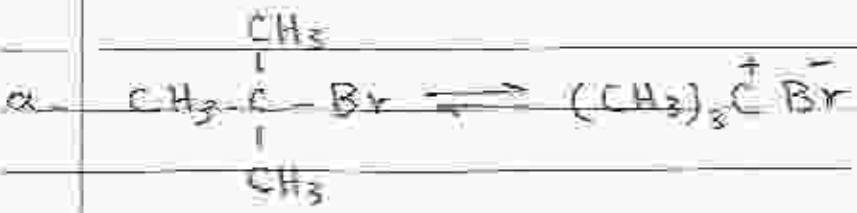
Carbocations, electron-deficient N and
O atoms and their reactions

①

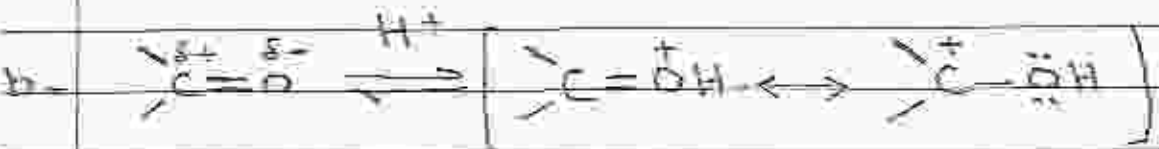
أيونات الكاربون الموجبة Carbocations

- أ- طرق تكوين أيونات الكاربون الموجبة
- ب- الأنتظار للدفاع في الفصائل المتعادلة
- ج- إضافة أيونات موجبة لفصائل متعادلة
- د- هذه أيونات موجبة أخرى

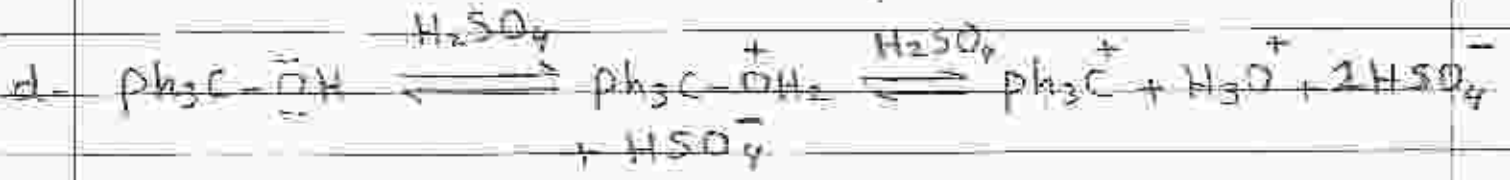
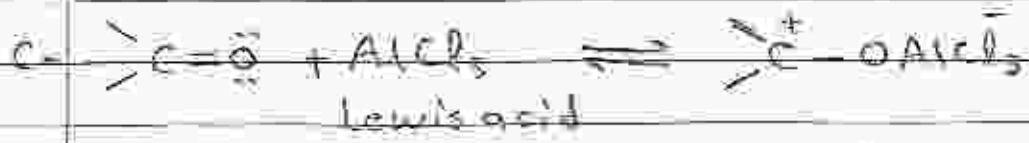
ع- إذاً طرق لتكوين الفصائل متعادلة:
 أوضح مثال لهذا هو التآين البسيط عند ترويل فريدوجات أيونيت:



ب- إضافة الأيونات الموجبة إلى فصائل متعادلة:
 مثل: بروتنة البرونة غير المتعدلة.



5



Triphenyl carbinal

ومثل نترات البنزين



أيون كاربون موجب
الروماني

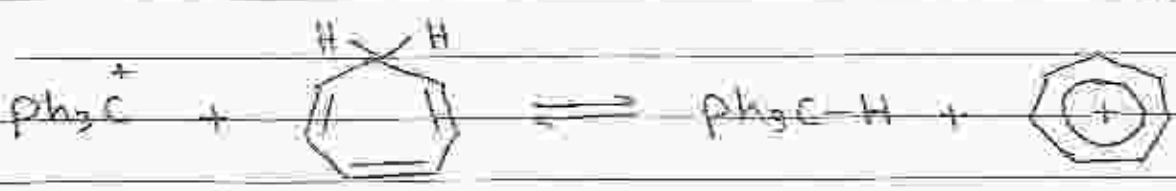
جاءت أيونات فوجيت الهيا
مثال: تفكك أيونات الديازونيوم الموجبة الناتجة من تفاعل
NaNO₂/HCl مع الأمينات



Diazonium salts

Carbocation Nitrogen gas

مثال: استعمال أيونات كاربون فوجيت هالة التكوين لتكوين
أيونات كاربون فوجيت أخرى بصعب الحصول عليها بالهالة
تفاهة

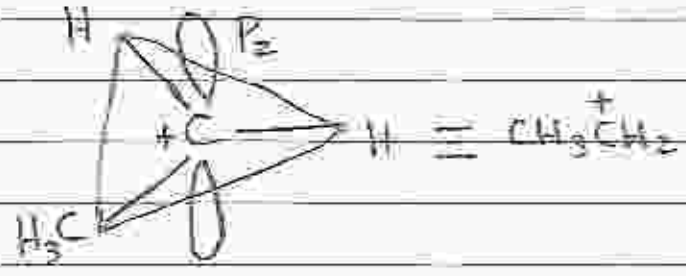


أيون كاربون فوجيت
Cyclohepta-2,4,6-triene
غير اروماتي
3^o

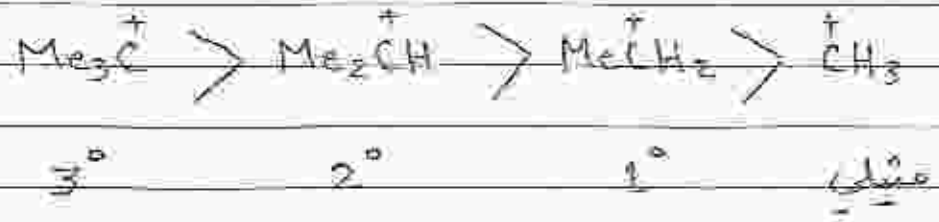
أيون كاربون فوجيت
مستقر (شبه اروماتي)

٥- استقرائية وبنية أيونات الكربون الموجبة

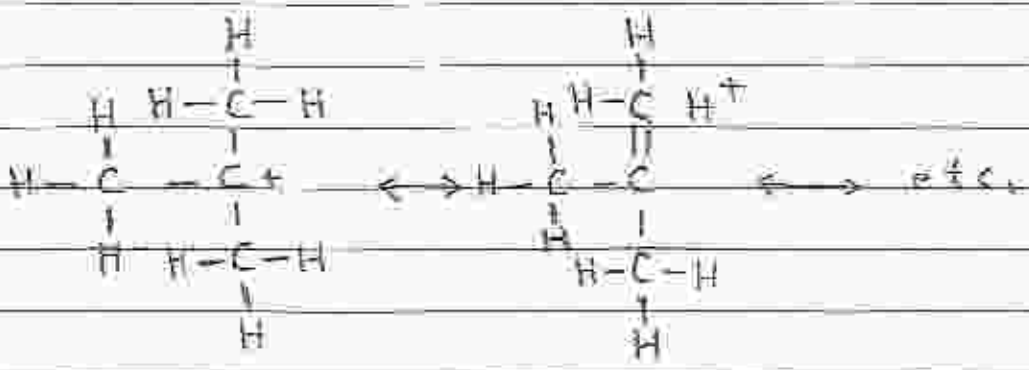
إن أيون الكربون الموجب شكله الهندسي هو مثلثي متساوي الأضلاع $trigonal\ planar$ وتناحيه أوريثاليت ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة هو sp^2 حيث أن ذرة الكربون المركزية يُقيمها زوج من الإلكترونات فهي تحتوي على سعة إلكترونات في الغلاف الخارجي، وهذه الإلكترونات التي تتجه نحوها هي تكوين أوامر تاهية كما (كم) مع ذرات الهيدروجين أو مع عناصر الديكيل. أما الأورثال p_z فلا يتوي على الإلكترونات.



* تتبع أيونات الكربون الموجبة التايلية ترتيب الاستقرائية الآتية:



كلما يزداد تحويص عناصر الديكيل على ذرة كربون أيون الكربون الموجبة تزداد الاستقرائية. بسبب انتثار الشحنة الموجبة الناتج عن الحث، وفوق التعاقب، والذي يزداد عندما يكون أيون الكربون الموجب متساوي $planar$ حيث تحصل له وضعية عالية في التوزيع الفراغي للأيون.

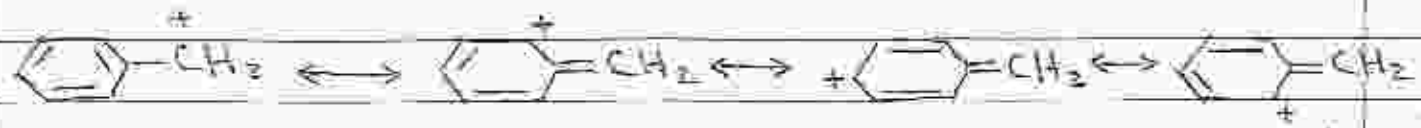


④

استقرار الأيونات الألييلية allylic cation والأيون البنزيلي benzylic cation
يبدأ انتشار الشحنة الموجبة على أوربيتالات π الرنين، لتعطي مساهمات رنينية، فتكافئ لها أقل طاقة وأكثر استقرار.



Allylic cation

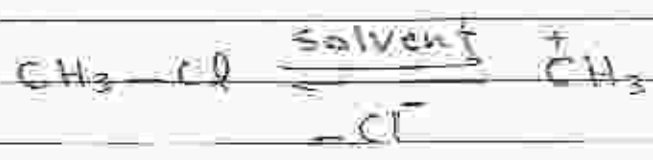
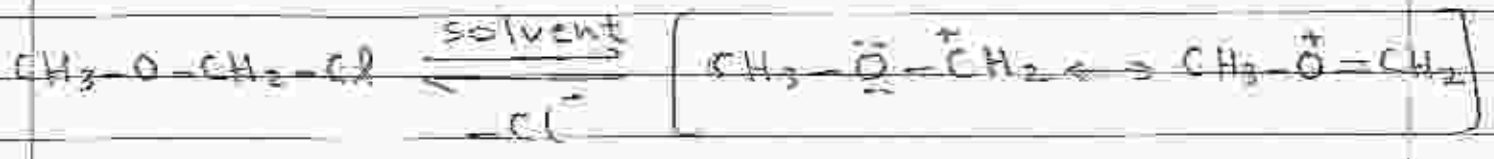


Benzylic cation



إن شرط استقرار أيون الكربون الموجب هو أن يكون هجيناً (sp²) وذلك وفقاً للبيانات الكمية لاكانية التي أثبتت أن التوزيع الهجين sp² هو أكثر استقراراً عن الهجين sp³.

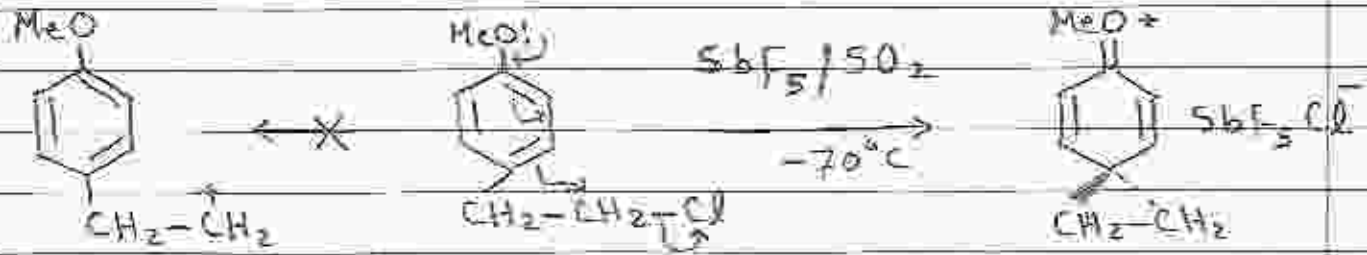
يتمثل CH₃OCH₂Cl بالهجين بقدر 10⁴ أسرع من CH₃Cl. يبين استقرار أيون الكربون الموجب بالأرواحية الناتجة عن المزيج الديكروني المر على ذرة الكلورين.



5

Delocalisation stability بالاستقرار عبر اللاهوضعية

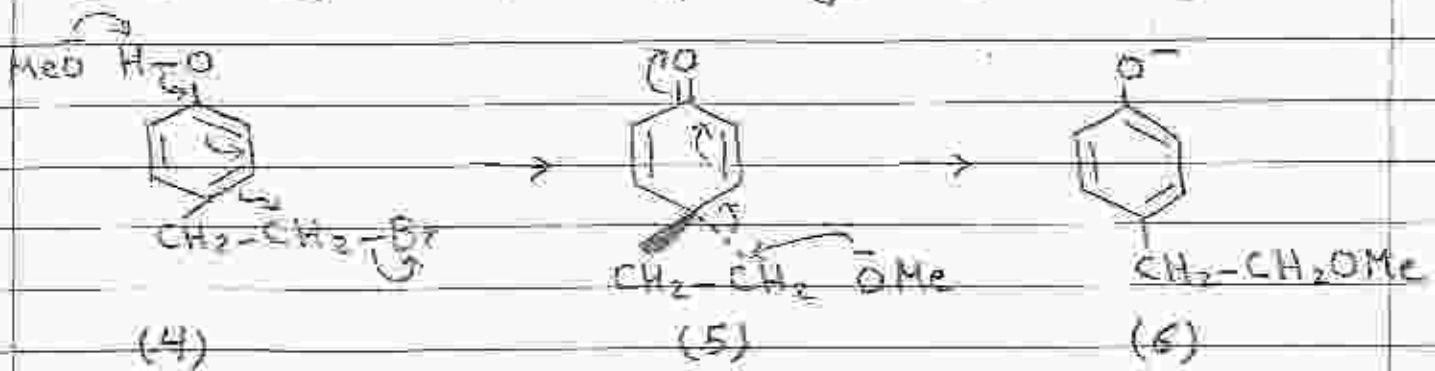
يحصل من خلال تأثير فعل المجموعة المجاورة للأزوية التي تكون
أيون كاربوني موجب موجبي (Bridged).



phenonium ion
أيون فينونيوم

إن تأثير SbF_5 في SO_2 السائل على المركب (1) يؤدي إلى تكوين
(2) وليس الأيون الموجبي (3) بسبب تأثير المجموعة المجاورة
القبلي phenyl.

إن تأثير المجموعة المجاورة يتضح مع OH بمتعدد أكبر بكثير من OCH_3
الموضحة في المرقع بارابا. حيث وجد بأن التحلل الأذيني في حالة
 $p\text{-OH}$ يكون 10^6 مرة أسرع عن $p\text{-OCH}_3$ تحت شروط متماثلة.



phenoxide ion
أيون الفينوكسيد

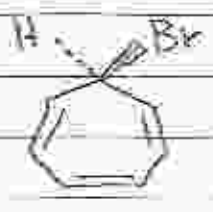
في حالة OH تكون أيون الفينوكسيد السالب الأكثر استقراراً
مقارنة مع أيون الفينونيوم phenonium ion.

7

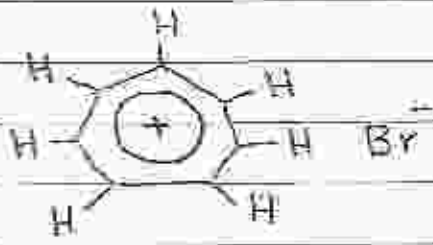
الاستقرار غير اللاعوضية يمكن أن يحصل أيضاً من خلال
الدروع Aromatisation

مثال: المركب (7) هو 1-bromacyclohepta-2,4,6-triene
(برومييد التريبوليوم Tropolium bromide) غير أروماتي لأن الجزئية
غير متوية وتحتوي ذرة الكربون الحاملة للمهايد sp^3 وليس sp^2

عند الذوبان في الماء تلتقط أيون البرومييد في المحلول (أيوني وايين
الكهربي) لتعطي الديون الموجب (8) المتوية، تهيبته sp^2 لديه
6 π إلكترونات متواءمة في ثلاثة أوربيتالات هزيبية متشرة على
ذرات الكربون الـ ستة أي لا نظام هوكل $4n+2$ Hückel ($n=1$)
مشابه للبنزين ويظهر استقراريةً بأروماتية Quasi-aromaticity
الأيون الكربوني الموجب المتوي يستقر هنا عن خلال الدروع.



(7)

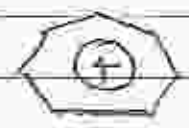


(8)

Tropolium bromide

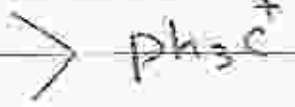
Tropolium cation

بين الأيونات (8) هو أكثر استقراراً 10^{11} مرة من الأيون (9) ذفي
اللاعوضية العالية. بسبب الاستقرار الدروعائي العالي للديون
الموجب (8) التي تجعله أكثر استقراراً من الديون الموجب (9)
ذفي اللاعوضية العالية.



Tropolium
cation

(8)

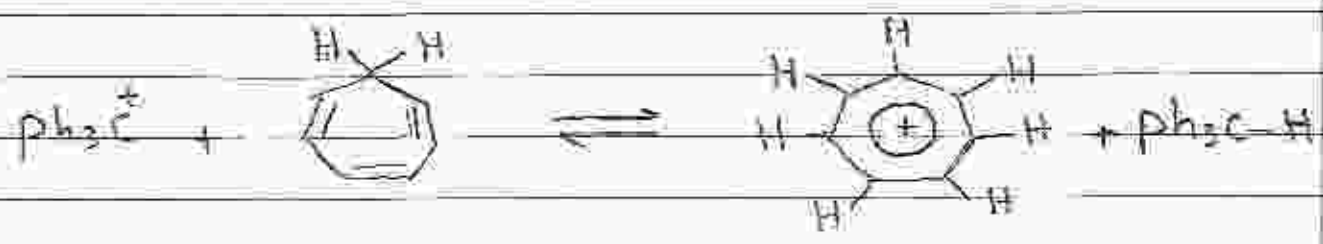


Triphenylcarbo
cation

(9)

7

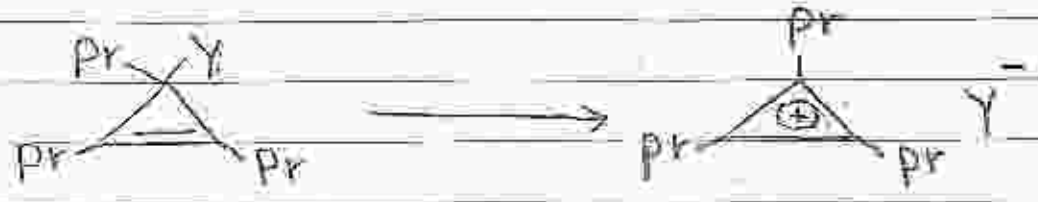
الذاتيون (8) يتكون أساساً من الذيون (9)



Triphenylcarbo Cyclohepta-2,4,6
cation triene
(9)

Tropylium
cation
(8)

وجد بأن المركب $1,2,3$ -Tripropylcyclopropene يتكون وبسرعة فائقة من ذيونات $1,2,3$ -Tripropylcyclopropenyl Cation التي تتكون من الألكيل بروبييل الموجب.



$1,2,3$ -Tripropylcyclopropene
نظام لها $2\pi e$ عند $n=0$
(نظام هوكل)

$1,2,3$ -Tripropylcyclopropenyl
Cation
(10)

إن الذيون $5bc1$ \oplus مستقر بدرجة عالية لأنه أروماتي وقد توجّهت (sp^2) وينطبق عليه نظام هوكل ($n=0$).

وجد بأن الذيون (10) هو أكثر استقراراً (10^3 مرة) من الذيون الموجب (8).



(10)

(8)

ثبتت مؤخرًا من الممكن عمل مزيد من الأيونات الموجبة الألكيل بروبييل الموجب cyclopropenium كما أنه لا يوجد غيرها.

٨

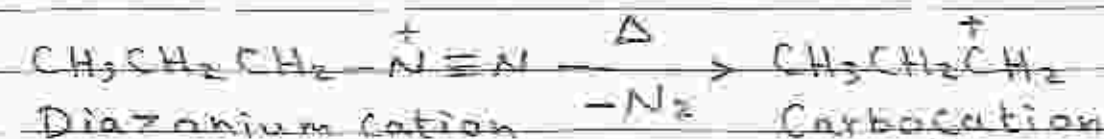
تفاعلات أيونات الكاربون الموجبة

Carbocation reactions

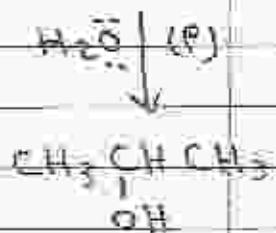
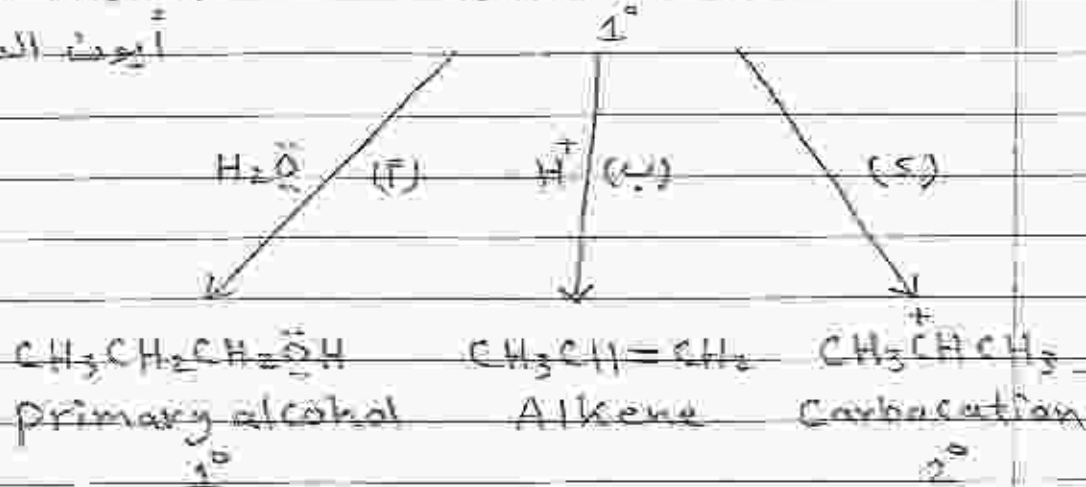
- تتم أيونات الكاربون الموجبة بأربعة أنواع من التفاعلات هي:
- ١- الاتحاد مع نيوكليوفيل
 - ٢- لفظ بروتون
 - ٣- إضافة إلى أصرة غير مشبعة
 - ٤- إعادة ترتيب أشكالها

يؤدي التفاعلات الأربعة من هذه غالباً إلى تكوين نواتج متفرقة، بينما تؤدي (١) و (٢) و (٤) إلى تكوين أيونات كاربون موجبة جديدة يكون المجال أمامها مفتوحاً للقيام بأنواع مختلفة من التفاعلات.

مثال:



أيون الديازونيوم الموجب



Secondary alcohol
 2°

9

أعادة ترتيب أيون الكاربون الموجب

Carbocation rearrangements

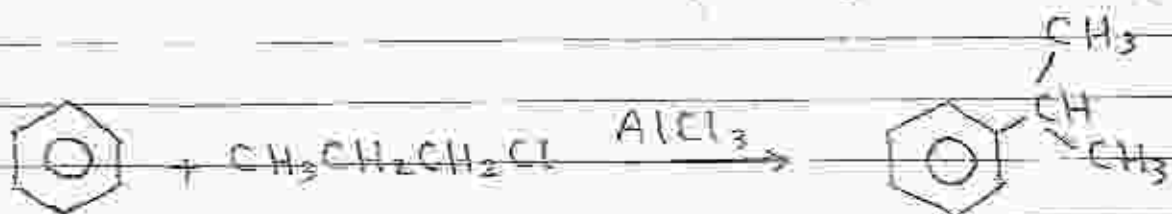
أعادة ترتيب بدون تغيير هيكل الكاربون

مثال: هيكل في هذا المثال يعاد ترتيب أيون البروبيل الموجب إلى

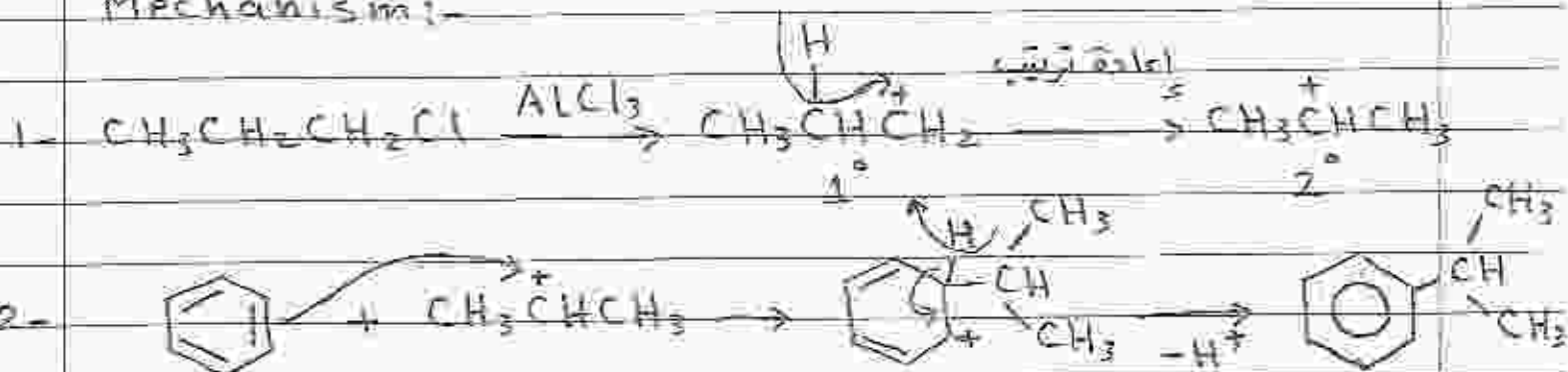
بروبيل الموجب، بانتقال ذرة هيدروجين من جزيءها الإلكتروني

من C₂ إلى كاربون أيون الكاربون الموجب C₁، انتقال هيدريد

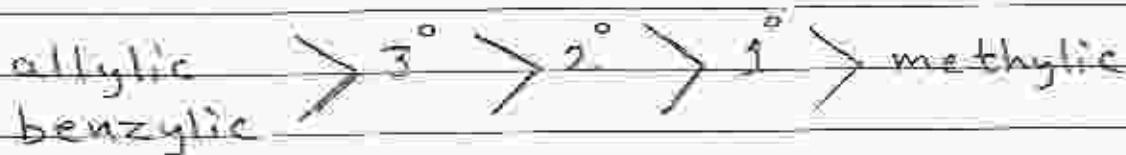
(1,2-hydride shift) :



Mechanism:-



* إن ترتيب الاستقرار أيونات الكاربون الموجب هي كالآتي:

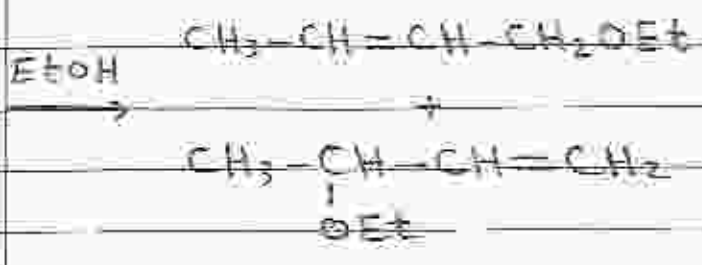
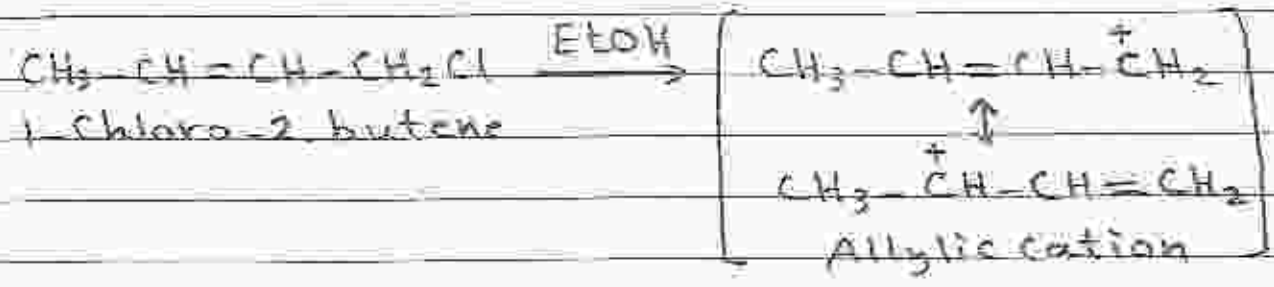
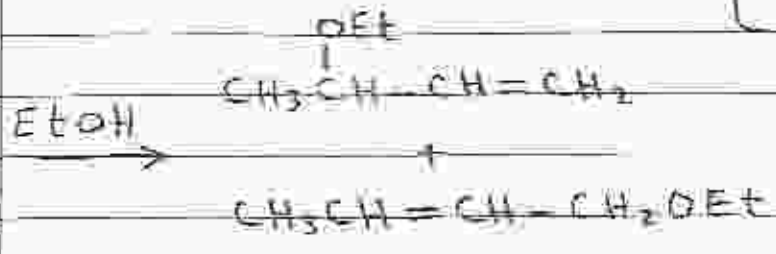
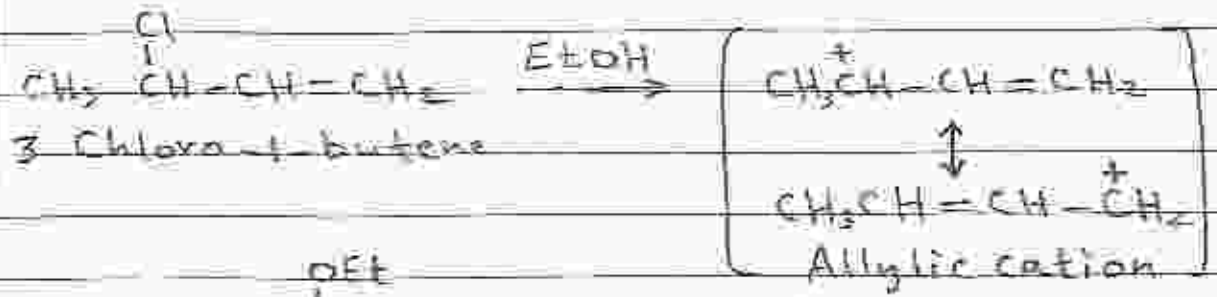


10

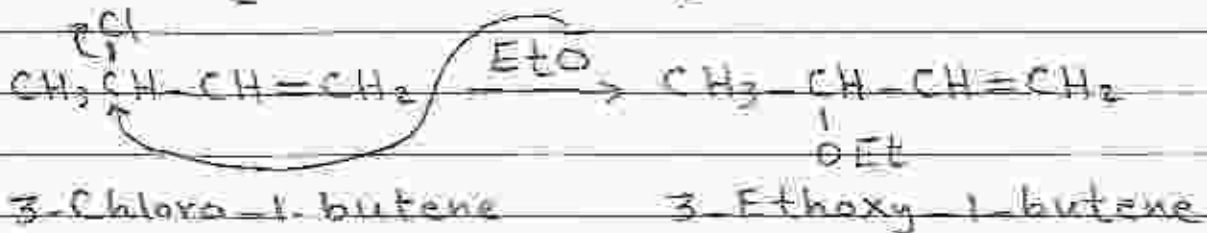
إعدادات الترقيع الاليلية

في التخلل الميثيلي (أ. 5) 1-كلورو-2-بيوتين
3-Chloro-1-butene في الإيثانول (EtOH) لا يتكون إيثر واحد
بل مزيج من إيثرين أيزوميرين، وتحميل على المزيج نفسه (أ. 5)
الإيثرين نفسه والعابلية نفسه (تقريباً) في التخلل الميثيلي
1-كلورو-2-بيوتين 3-Chloro-1-butene.

وذلك بسبب الأهمية الزائدة في الأيونات الأولية
اللاحقة الموجهة المتفرعة إذا أعطى إيثرين بنفسه من أوية
والسبب إيثر واحد.



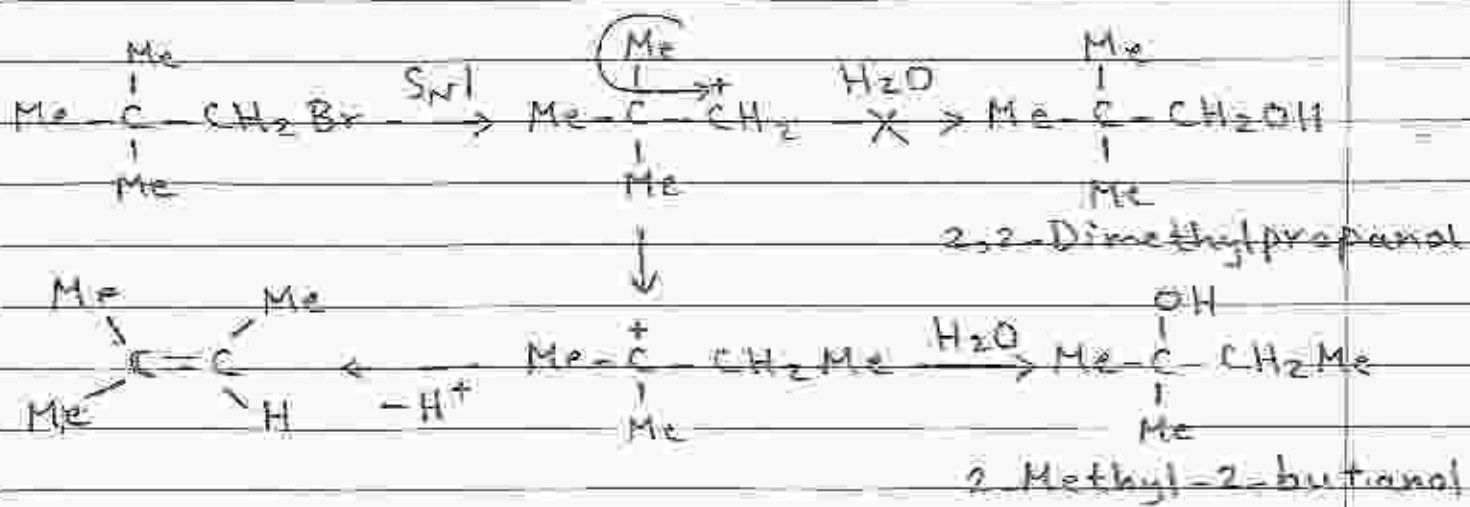
عند استعمال أيون الديثوكسيد (EtO⁻) وتتركيز عالي كينوكلو فليل
 بولاً من الديثانول (EtOH) فان تفاعل 3-كلورو-1-بيوتين
 3-chloro-1-butene يهجم نوعه S_N2 وينتج ايضاً واحداً فقط.



ب- إعادة ترتيب مع تغيير هيكل الكاربون

ا- إعادة ترتيب نيوبنتيل

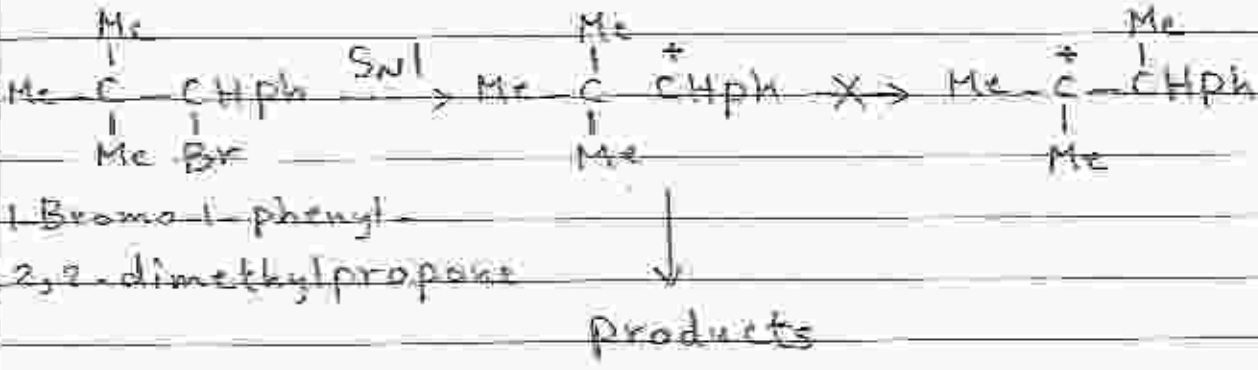
أن التخلل المائي (S_N2) للمركب 1-برومو-2,2-ثنائي ميثيل بروبان
 (neopentyl bromide) هو بطيء جداً بين العلاقات الفراغية. إجراء التفاعل تحت ظروف تجرد النوع
 (S_N1) يمكن أن يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل، إلا أن الكحول الناتج
 هو 2-ميثيل-2-بيوتانول 2-methyl-2-butanol وليس الكحول المتوقع
 2,2-ثنائي ميثيل بروبانول 2,2-dimethylpropanol (كحول نيوبنتيل
 neopentyl alcohol). أي حصلت إعادة ترتيب نيوبنتيل وهو
 انتقال أيون الميثايد (CH₃)⁺ ليتكون أيون الكاربون
 المرمي الثاني الأكثر استقراراً مقارنة مع الأولي المتكون أصلاً.



(15)

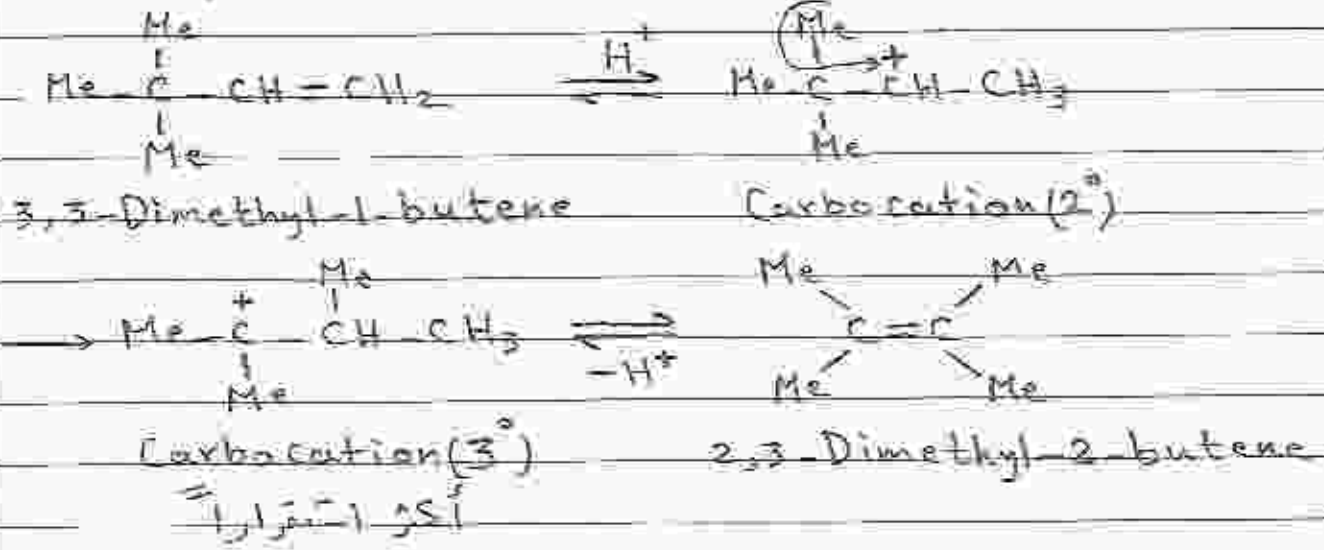
هذا النوع من الترتيب الذي يتضمن تغيير في هيكل الكربون وذلك
بمس آخرة C-C اللازمة للهجرة مجموعة الميثيل مع الالكترونات
ليتكون أيون كربون موجب أكثر استقراراً تعرف بـ
إعادة ترتيب واكتر- فيروين Wagner-Meerwin rearrangements

لا تشمل إعادة ترتيب الأيونات البنزيلي الموجب على الرغم من كونه ثانوياً
مقارنة مع الأيونات الموجبة الثالثية وذلك بسبب الاستقرار العالي
للأيون البنزيلي الموجب بالرغم من كونه ثانوياً



إعادة ترتيب الهيدروكربونات

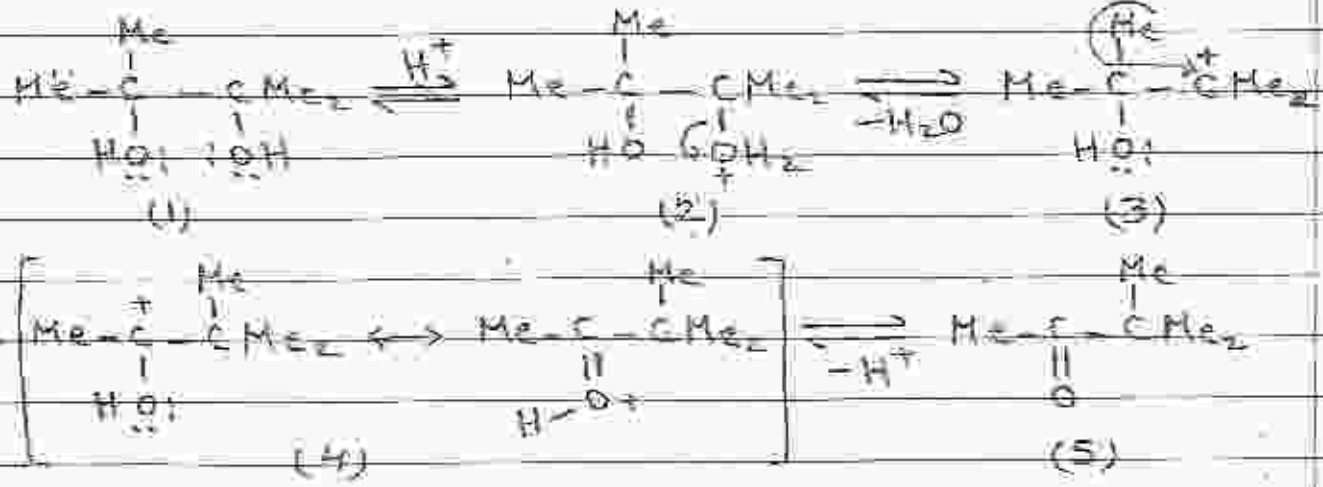
إعادة ترتيب المركبات فصل بـ سهولة بوجود الكواضن وهي
أحد أنواع إعادة ترتيب واكتر- فيروين لأنه يتكون أيون
كربون موجب كصلي به ترتيب مع تغيير في هيكل الكربون هجرة (R)



٣- إعادة ترتيب بينا كولي / بينا كولون

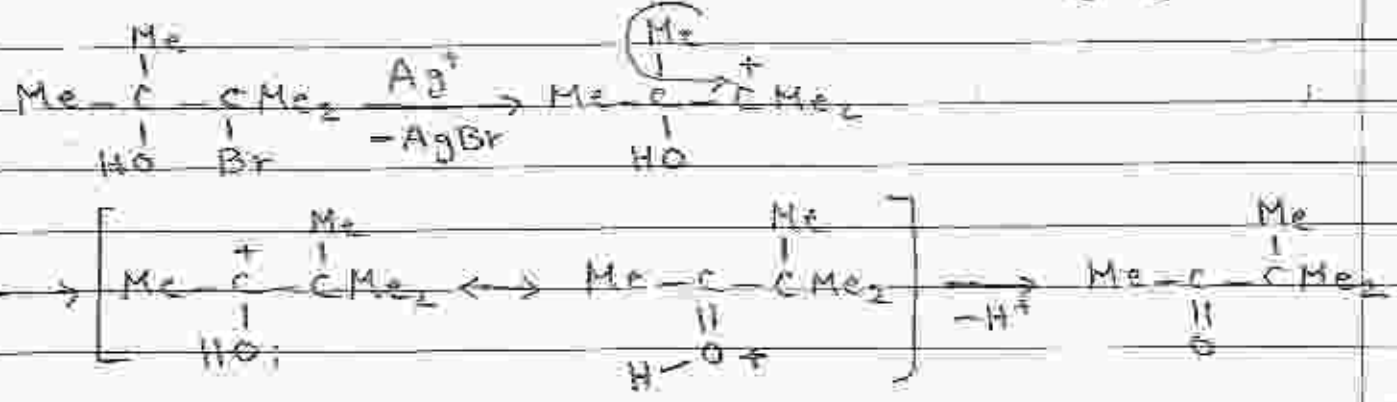
Pinacol / pinacolone rearrangements

ويتضمن هجرة (R) الى ذرة كربون الايون الموجب وتحدث في إعادة الترتيب المبررة بالمحاضرات لدايوليت، مثل (cis-diol) مثل بينا كولي pinacol الى كيتونات pinacolone.



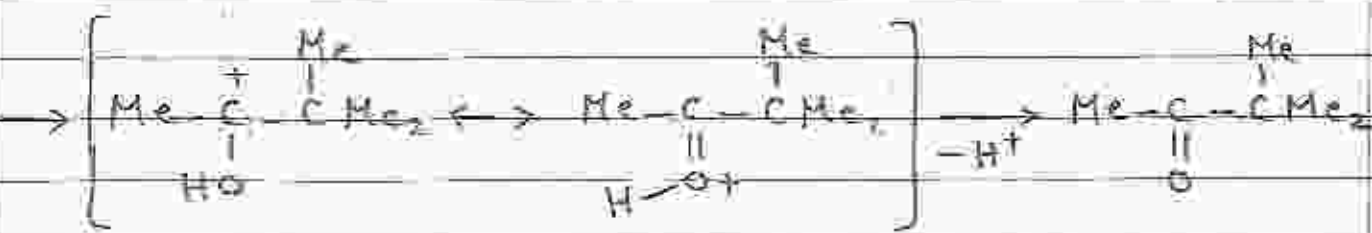
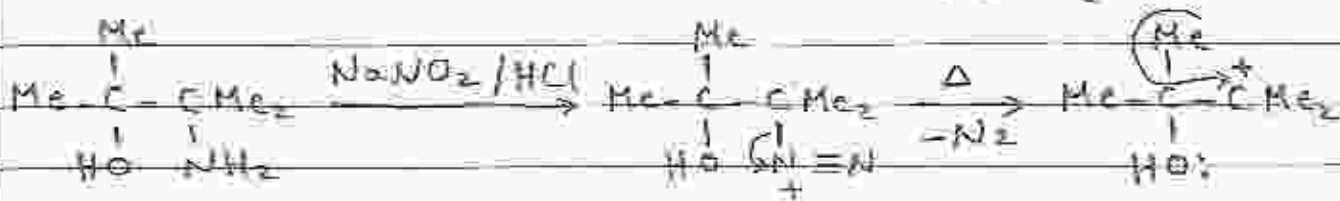
ان حصول انتقال -R الى الميثيل (Me) في (3) يتلزم من كون ايون كربون موجب ثالثي يسهل الاستقرار الوضائفي المفضل انه ايون الكاربون الموجب الثالثي (4) المعاد ترتيبه من خلال لمرضية الشحنة عبر المزدوج الالكتروني على ذرة الكربون، يوسع (4) ان يفقد بروتوناً برة لكي يعطي ناتج نهائي مستقر.

* يمكن حصول تفاعل بينا كولي - بينا كولون مع مركبات اخرى خارجية على تكوين ايون الكاربون الموجب الثلاثي اللزوم، المركب الـ 1,2-bromohydrin يكون بينا كولون عند معالته مع Ag^+ .



12

وكذلك المركب اى ايدو كوان aminoalcohol 1/2 يكون بينا كوانون
عند معالته مع NaNO_2/HCl



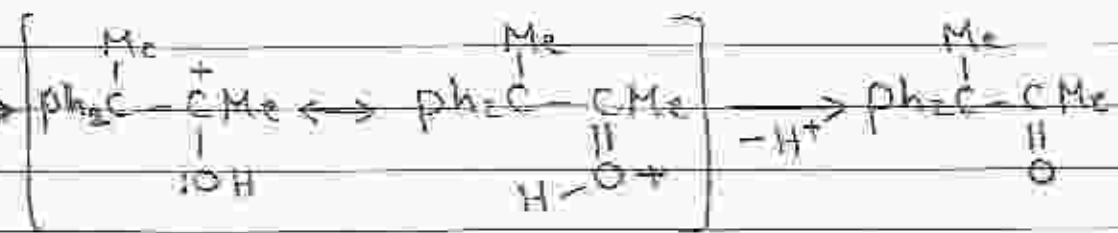
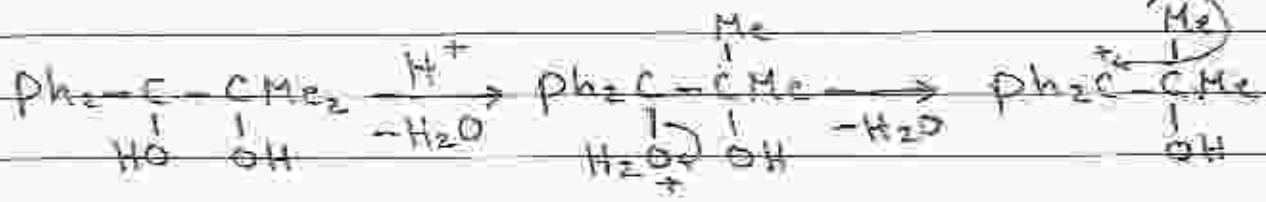
في إعادة ترتيب من نوع بينا كوانون / بينا كوانون ووجد ان ترتيب
هوية الجائع تتبع الترتيب :-



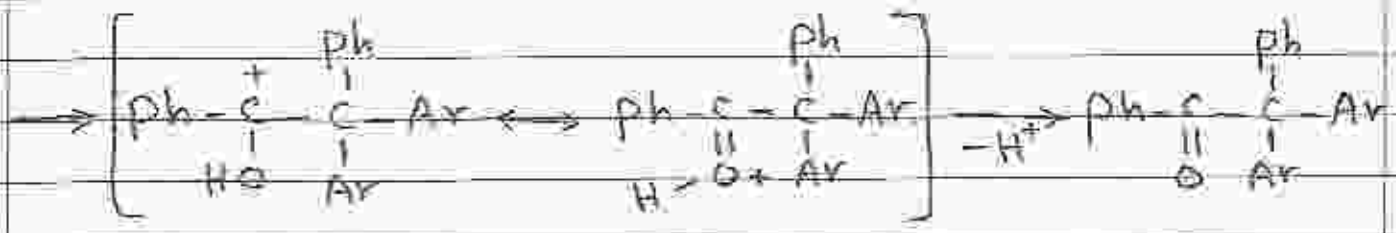
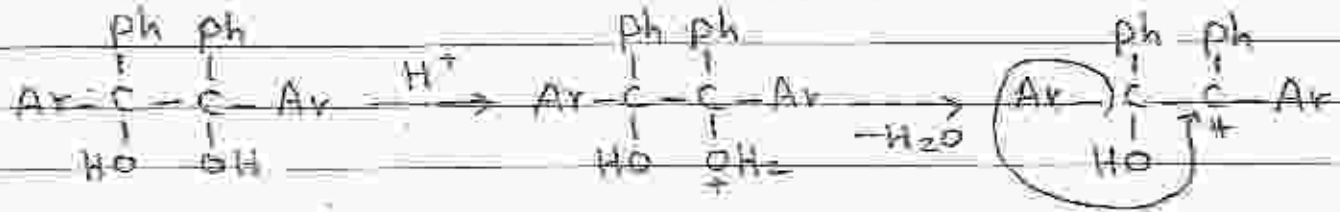
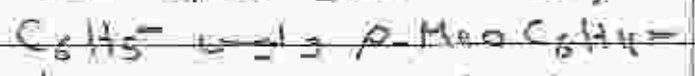
وكذلك



عند استعمال ديولات - a في غير قنطرة فان البرنتج تحصل على
صورة OH التي تؤدي الى تكوين أيون كاربون موجب أكثر
استقراراً وهوية R من C الى C₁ لتكوين أيون كاربون موجب
أكثر استقراراً غير اللاقوسية العالية .



عند إجراء تفاعل بينا كولي / بينا كولي التآخي فان المجموعة المهاجرة هي



افتد وجد بان مجموعة $p-MeOC_6H_4-$ وبالرقم عن كونها واهية للبروتونات
تها 1000 مرة ابطاً من C_6H_5- وذلك بسبب ازدياد الحالة الانتقالية
التميلية والترتيب الفراغي عن قبل المادة الأولية المتفاعلة.

الكيمياء الفراغية لإعدادات الترتيب

Stereochemistry of rearrangements

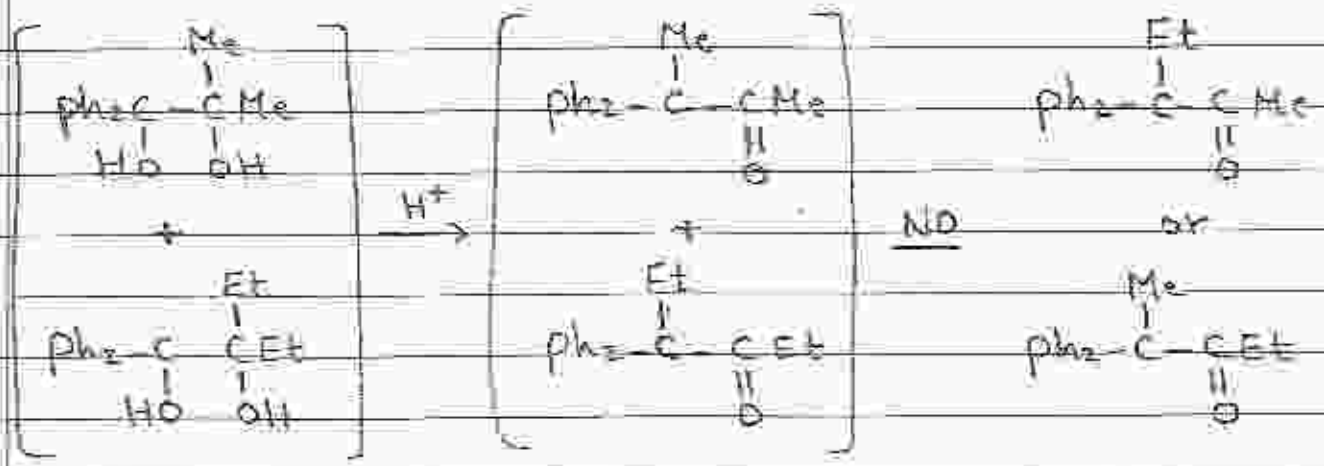
في إعدادات ترتيب أيونات الكربون العميقة توجد ثلاث نقاط
كيميائية رئيسية:

1- اذا حصل للتوزيع الفراغي للمخزرة الكربون التي منها تحصل
الهجرة (منشأ الهجرة origin the migration).

2- ما للتوزيع الفراغي لذرة الكربون التي تحصل الهجرة اليها (كربون
أيون الكربون الموجب منتهي الهجرة the migration terminus).

3- التوزيع الفراغي للمجموعة المهاجرة إن كانت كيرالية مثل $phMeCH-$.

أجريت تجارب عديدة والتي أثبتت إن المجموعة المهاجرة ليست أيون حر
فلا إعادة الترتيب ولإثبات ذلك تم أخذ اثنان من البينا كوليوت
متماثلين في الشكل ولها نفس سرعة إعادة الترتيب ولها مجاميع مهاجرة
مختلفة ثم إعادة ترتيبها سوية في المحلول نقى. لم يلاحظ حصول
هجرة متقاطعة cross migration مطلقاً!

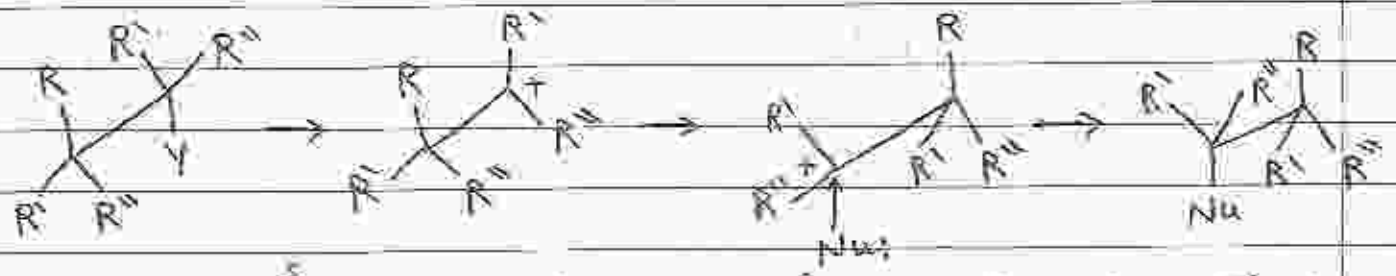


إذا أجريت إعادة الترتيب التي تحدث على التمثال هيدريد في ترتيب ديوتيريوم (مثل MeOD و D₂O الخ) فإن الديوتيريوم لا يدخل إلى الأهمية الجديدة (C-H(D)) في الناتج المعاد ترتيبه.

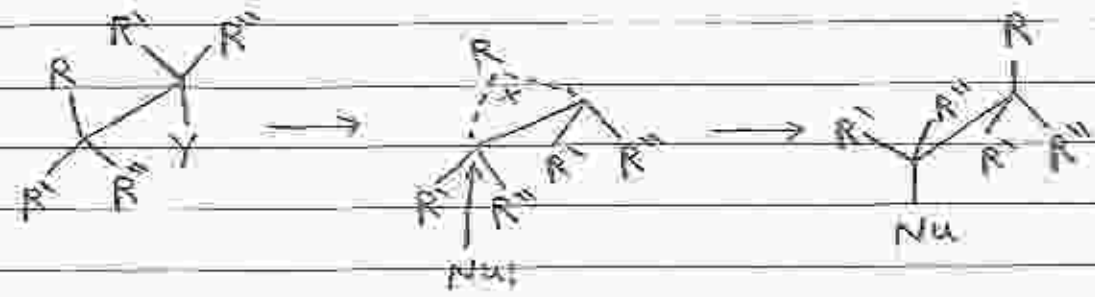


وعليه فإن إعادة الترتيب في كلتا الحالتين هي ضمنية البريئة intramolecular أي أن الهجرة الهاجرة لا تكسر متصلة من بنية البريئة. لذلك لا يتوقع تغيير توزيع الفراغي بل تباظ على التوزيع الفراغي R أي إبقاء التوزيع الفراغي Retention of configuration.

أما بالنسبة للنقطتين المختلفتين فإن البيانات تدعو إلى أفضلية الانقلاب في التوزيع الفراغي في كل من م⁺أ الهجرة ونهايته.

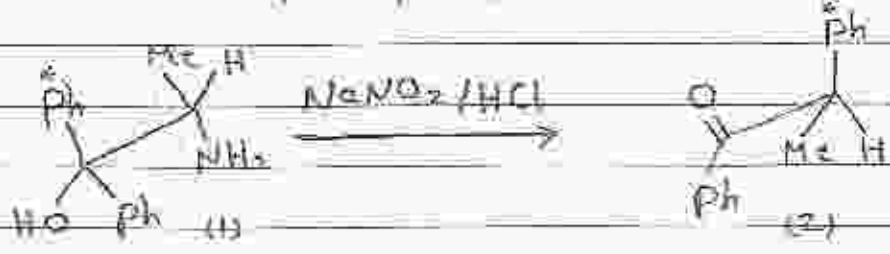


بالشكلين التاليين ذلك على أساس وظيفي أي حالة انتقالية:



اعتداد جبري كهذا يمكن أن يحصل عندما تكون المجموعة المهيمنة هي Ar إذ يتجهور أيون الكاربون الموجب الجبري أن يتفر عن خلال الدروع ضيقة التي تمنع نظام الأوربيتيال II للذقة الأرومانية.

نقطة كيموفاغية مهمة تتعلق بإعادة الترتيب هي انه المادة الأولية تبقى ترتيباً فراغياً تكون في المجموعة التي تلفظ (عند تكون أيون الكاربون الموجب الوصل) والمجموعة المتخادرة ترتب بعضها لبعض (هندسة الاتجاه بالستوى ثنائي antiperiplanar).



ان Ph^* فقط هي التي تتهاجر مكونة الكيتون (2) وهذا يعني بأن (1) ترال عنه مجموعة الايمين في الترتيب الفراغي (1).

أرتحال إلى نيتروجين ناقصة الأكسدة

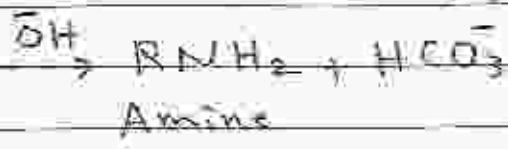
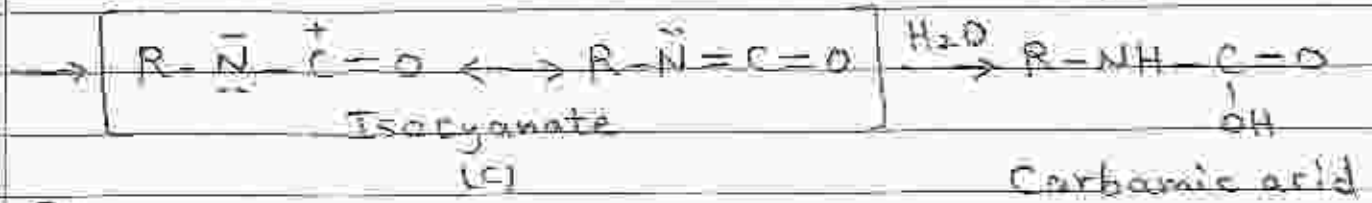
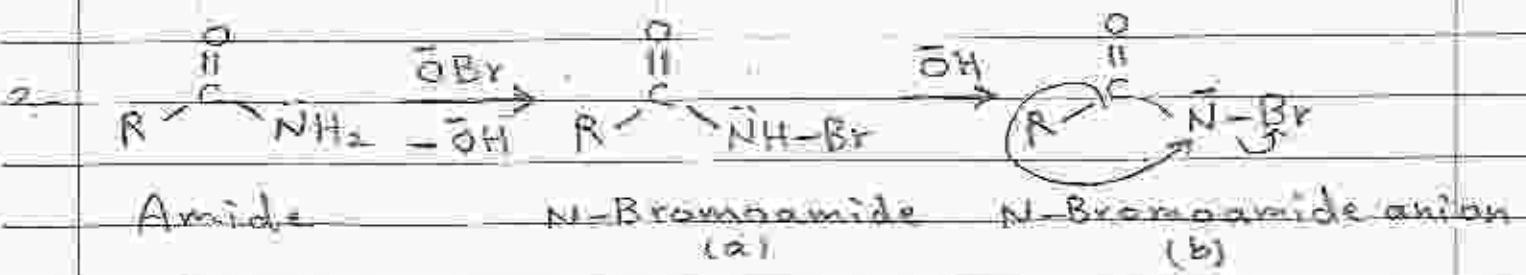
Migration to electron-deficient Nitrogen

هي إعادة ترتيب تحمل هجرة مجموعة الألكيل (R) أو الفينيل (Ph) مع مزدوجها الإلكتروني إلى ذرة نيتروجين ناقصة الأكسدة الألكيلونات مثل $R-N^+ \equiv N$ أو $R-N^-(nitrene)$.

التفاعلات هوفمان، كورتس، لاسين وسكيدت

Hofmann, Curtius, Lossen and Schmidt reactions

تفاعل هوفمان: هو تفاعل تحضير الأمينات من amides من الأحماد. amides يتويج كاربون واحدة أقل بجعل الهاليدوبروميت hypobromite القاعدية.



ملاحظات

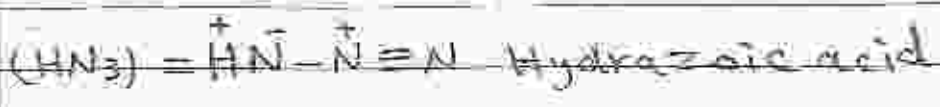
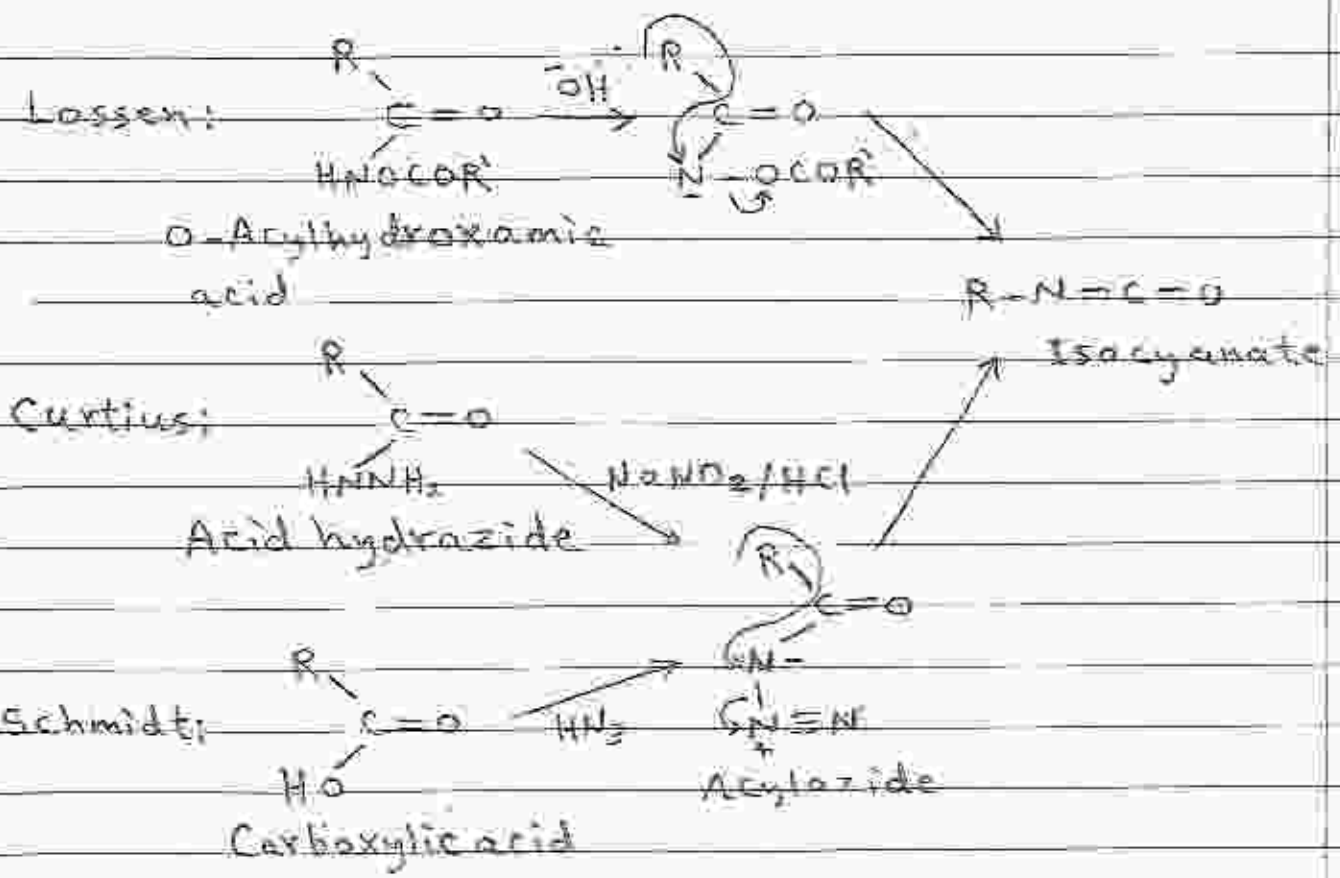
1- إعادة ترتيب $Ar-C(=O)-NH_2$ تميع أسرع إذا Ar تحوي مجموعات واهية للونكة وناتية.

الميكانيكية توافقية concerted mechanism.

3- إعادة الترتيب هي ضمنية البريئة تماماً (intramolecular) لأن تجارب التقاط crossover experiments لم تؤدي إلى مركبات متزوجة. والبقاء على التوزيع الفراغي لمجموعة R المهاجرة إذا كانت R كيرالية مثل PhMeCH₂.

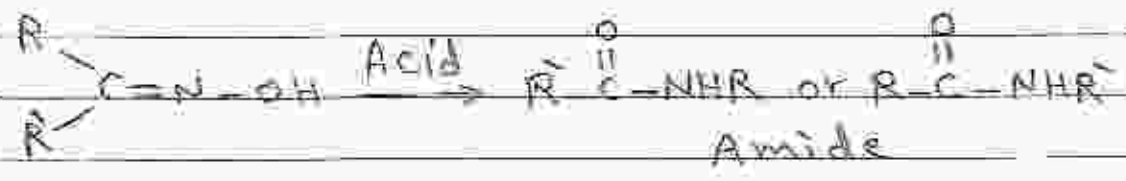
• عند تنظيم شروط التفاعل يمكن فصل الوطيات a, b, c.

هناك مجموعة من تفاعلات مقاربة جداً التي تفاعل هوفمان يمكن جميعها تكوين الوطى ايزوسيانات من خلال إعادة الترتيب:



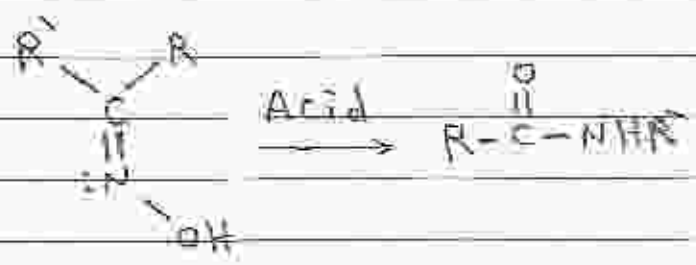
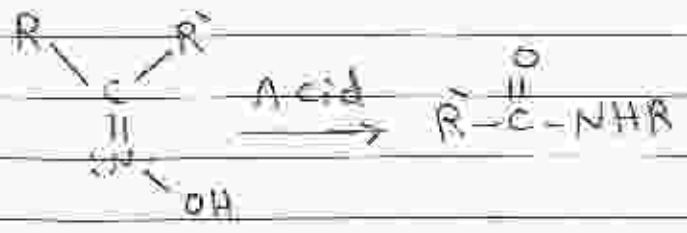
Beckmann rearrangements

هو تفاعل إعادة ترتيب منه ترمحل مجموعة الألكيل R من الكربون إلى ذرة نيتروجين عبر الكيتوكسيمات Ketoximes لتعطي N-أبيرات معوضة N-substituted amides:

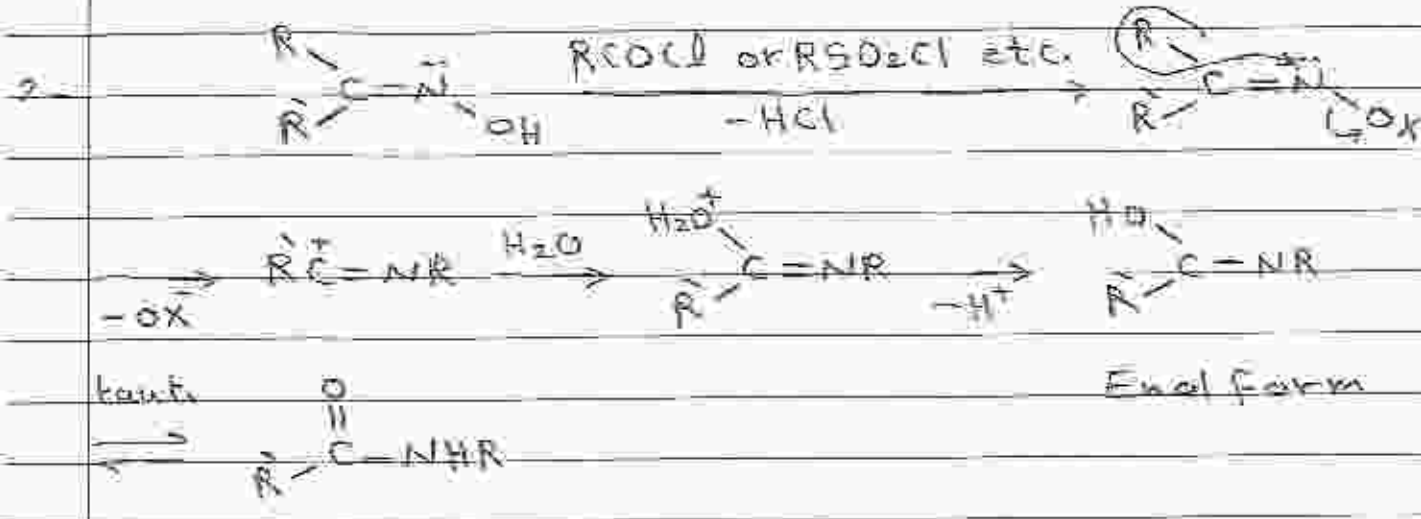
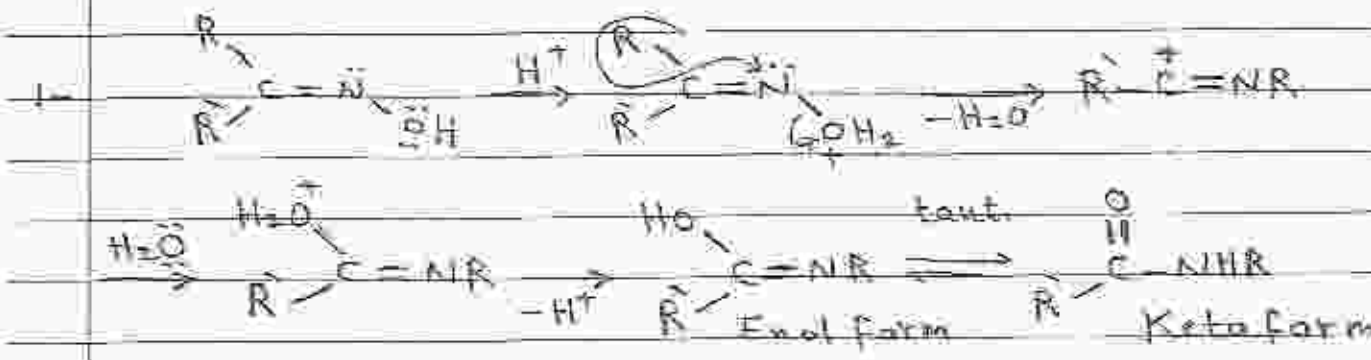


توجد التفاعل بكوانا غير معينة مثل $SOCl_2$ ، SO_3 ، H_2SO_4 ، PCl_5 ، P_2O_5 ، BF_3

إن طبيعة الجايع R و R' (علاوة على قابلية الذمف الأنتيكورون) لو تحين أيأ عنها تهاجر، وإنما التوزيم الفراغي هو الذي يُعِين ذلك، حيث وجد بأن المجموعة R التي هي ضدية (Anti) إلى مجموعة HO هي التي تهاجر من الكربون إلى النيتروجين:



51) Mechanism



Keto form

X = R'O - or R'SO₂ -

: बेन्ज़ो फ़ॉनॉक्सिमाइन

Benzophenone oxime $\xrightarrow{H_2SO_4}$

١- الليكيت توافقية ع اي ان حقه ان المجموعه المخادرة وهجرة R يحصلون في آن واحد . فالنفاذ ضيق العزيت لبلد نفاذ تقاطع .

٢- الانتقائية الفرازية العاليه التقاطع لدره R المنوية (anti R) هي التي تهاجر بخصه النظر من سوكاوفيليتها و- البستها الكه باليه .

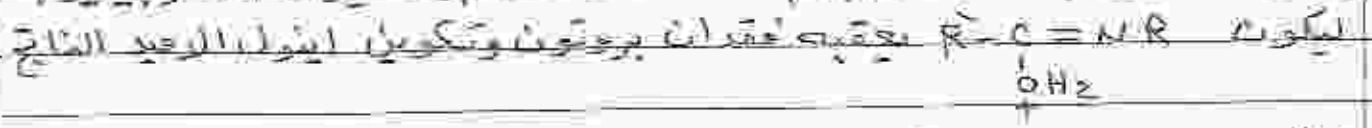
٣- ان في حاله R كيرالية مثل - PhCHMe فانها تحتفظ بيوزيتها الفرازي بعد الهجرة .

٤- الاستقرار العالي لايون الكاربينيوم الوسطي Carbenium ion



الذي كان يتكون اذا كان المجموعه المخادرة يبق هجرة R .

٥- ان إعادة الترتيب ممكن بهجوم الماء على كاربون ايون الكاربينيوم



٦- فاعلة التفاعل الكيمو فرازية لتعيين العزيم الفرازي للكيتوكربونات والذي انتظيقات صناعية .

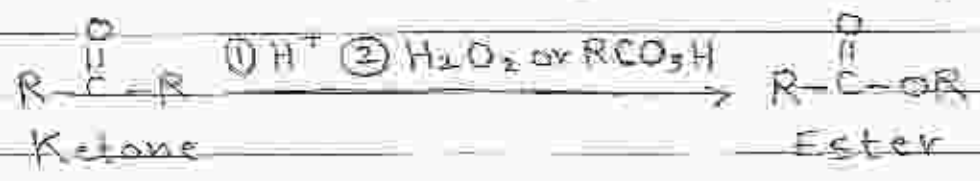
هجرة الي اوكسجين ناقصة للاكترونات

Migration to electron-deficient oxygen

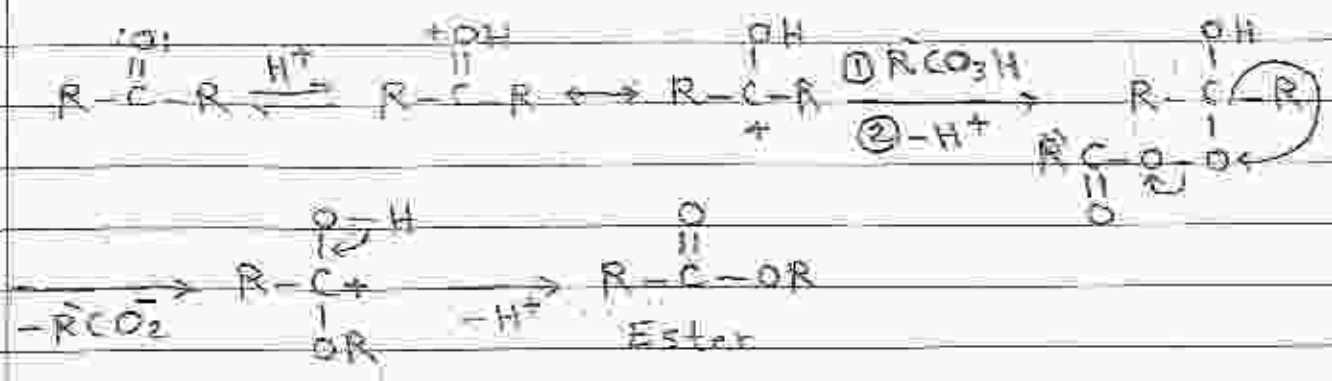
هو تفاعل إعادة ترتيب لها جزئها مجموعة الاكسيل R مع الاخرة من ذرة كاربون الي ذرة اوكسجين ناقصة للاكترونات:

1- أكسدة باير- فلكر الكيتونات

أكسدة الكيتونات مع بيروكسيد الهيدروجين أو مع ماغنيسيوم بيروكسي (peroxyacid) $R-CO_2OH$ تؤدي الي تحويلها الي استرات:



Mechanism:-



تتميز اليكانيكية ما يأتي:

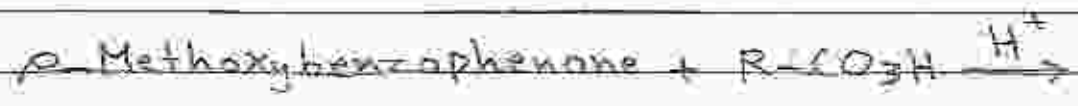
- 1- برتنة اوكسجين الكيتون.
- 2- اضافة البيروكسي (peracid) لتكوين مركب الاضائة.
- 3- فقدان المجموعة المقاديرة الجيدة $R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}O_2^-$.
- 4- هجرة R مع الاخرة من ذرة كاربون الي ذرة اوكسجين ناقصة للاكترونات للوصول الي الصيغة المبرتنة الاخرى.

ملاحظات

- ١. إن فقدت المجموعة المخادرة الجوهرة $R-CO_2R$ وهجرة R مع الأصرة توافقية تحدث في آن واحد.
- ٢. إن التفاعل يرمح بالمحوضات الا اصبحت الاكثروذات في المجموعة المخادرة R، وكذلك بالمحوضات الواهبة للاكثروذات في المجموعة المهاجرة R.
- ٣. إن خطوة التواء التوافقية هي المحددة ل سرعة التفاعل.
- ٤. اذا كانت R كيرالية، فانها تهاجر بدون أن تُغير توزعها الفراغي.
- ٥. اذا تم أكسدة كيتون غير متناظر $R-CO-R$ فالمجموعة الاكثر نيوكلوфильية للاكثر قدرة على استقرار الأيون الموجب هي التي تهاجر.

واضح بيبي

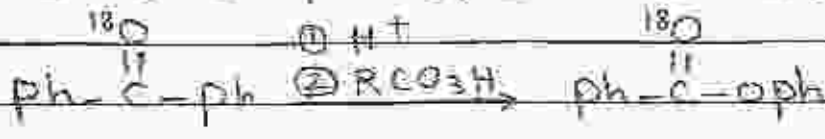
أكتب الميكانيكية للتفاعل الآتي +



تم إجراء تجربة يؤكد فيها كيتون به نظير الـ ^{18}O

^{18}O

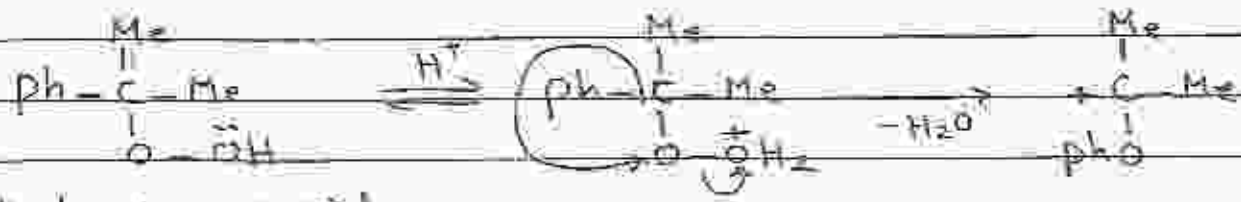
Ph-C(=O)-Ph باليسواكس (peracid) فأعطت الأثر Ph-C(=O) ^{18}O -Ph فقط
 أي لم يمتص ^{18}O من المثلج ^{18}O على أثر الناتج مما
 يثبت أنه فقدان الجزيء RCO_2H وهجرة Ph هي تواقعية.



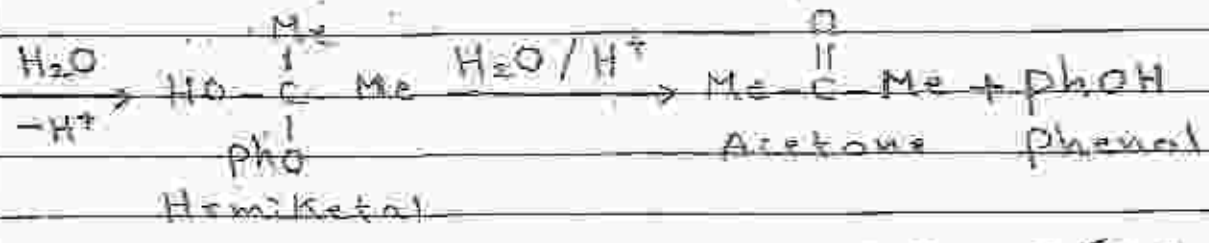
إعدادات ترتيب الهيدروبيروكسيد

Hydroperoxide rearrangements

هو تفاعل تفكك الهيدروبيروكسيد $RO-OH$ hydroperoxides
 الناتج بالخاص كتحلل حيث تكون R ذرة كربون ثانوية أو
 ثالثية وتحل جميع الكيل أو أربيل.



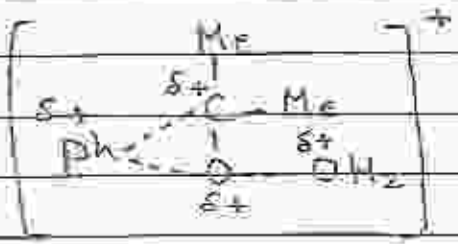
Hydroxyperoxide



تصنيف ميكانيكية التفاعل

- ١- برتلة الهيدروبيروكسيد للحصول على مجموعة فعالة جيدة (H_2O)
- ٢- هجرة Ph مع التصحرة الذرة الأوكسجين الناعمة للذرات والنتيجة
 وليا اثنائية تواقعية
- ٣- إضافة الماء التي تكون الكاربون الوهمي يؤدي إلى تكوّن الهيبي
 كيتال hemiketal الذي يعاد فتحه مع تكوّن أكتون
 وأكتون

1- تعمل إذا التفاعل لتضير الفينول والديتول في مجال الصناعات
 2- مجموعة R المهاجرة هي الأكثر ليونولوفيلية $Ph > Me$
 3- تزداد سرعة التفاعل إذا كانت المجموعة المغادرة ثورية وموجبات
 واهية للإلكترونات
 4- أفضلية هجرة الميثيل Ph بين هبوتها عبر حالة التناوب
 (bridged)



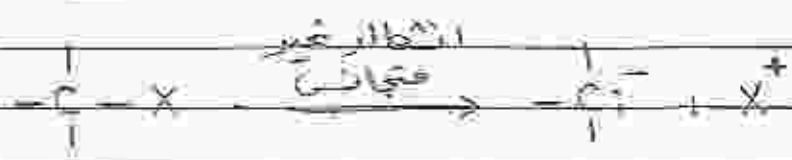
أيونات الكربون السالبة وتفاعلاتها

Carbanions and their reactions

①

أيونات الكاربون السالبة (الكاربأنيونات)

إن أيونات الكاربون السالبة كيميائياً وظيفية تتكون من الذرات التي لا ترتبط بالذرة الشاهية وهذه الوظيفيات فعالة جداً.



تكوين الكاربأنيونات

الطريقة الأكثر شيوعاً لتكوين الكاربأنيونات هي بإزالة ذرة أو مجموعة X من ذرة الكاربون، حيث يرتبط X بزوجها الإلكتروني المتأخر:



من أكثر الجاهج الفعالة شيوعاً هي H-X حيث يرتبط بروتون من الكاربون:

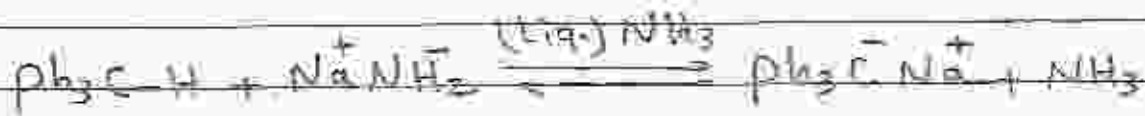


وهذا هو عياد مع فعالية أعلى معروفة مثل الهاليد، مثلاً triphenylmethyl chloride



إن رغبة الألكانات (R-H) لفقدان بروتون وتكوين كاربأنيونات هي قليلة جداً لأنها لا تحتوي على عيزات تركيبية تزيد من هامضية ذرات الهيدروجين فيها أو صفات فعالية على استقرار الكاربأنيونات المتكونة، يسهل الانتقال من الألكان غير المتجزئ مثلاً الميثان (CH₄) (pKa=43) هامضية أضعف من حمض phenol (Ph-OH) (pKa=10) ، كما أن حمض phenol أقوى هامضية لذا يمكن الحصول على أيون الكاربون السالبة منه بفعل القاعدة أيد الهيدروجين NaNH₂ في المذيبات القوية:

(5)

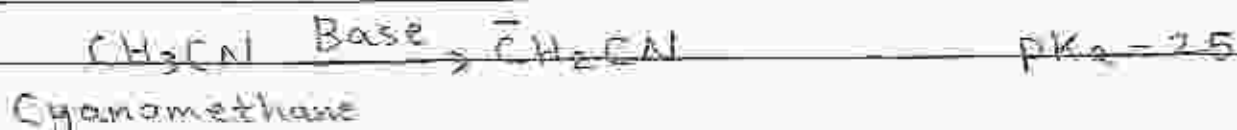
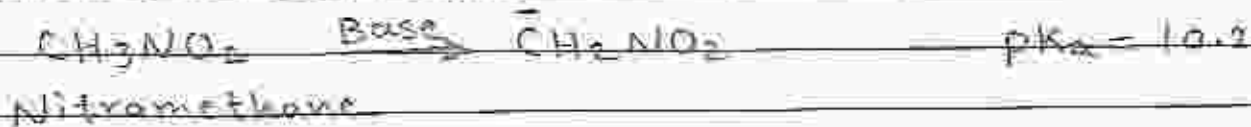
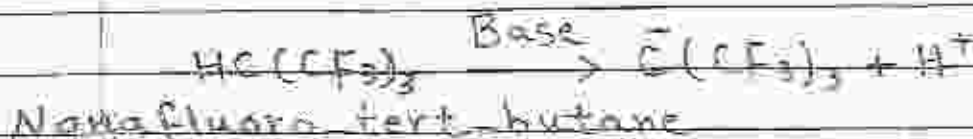
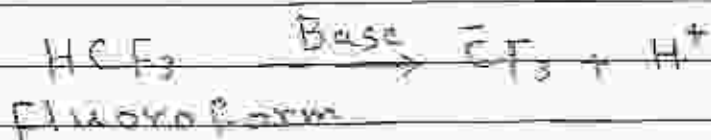
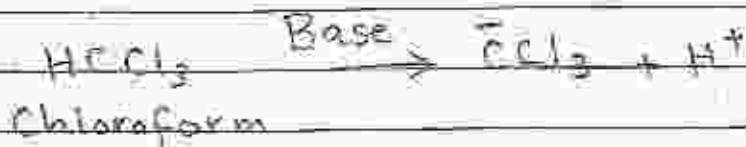


يُمكن الحصول على Ph_3C^- بتفاعل الصوديوم مع $\text{Ph}_3\text{C-Cl}$ في مذيب خامل، حيث يُستخدم الخواص الانتزاعية لثلاثي فينيل صوديوم. $\text{Ph}_3\text{C}^- \text{Na}^+$ *Sodium triphenylmethyl* كقاعدة قوية جداً.

إن المركبات أقوى ماضية بقابل عن الألكانات - مثلاً $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ الحقيقية ($\text{pK}_a=37$) إلا أن الألكينات، هي ذات ماضية أقوى بكثير من أن لا تتقبل $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ($\text{pK}_a=25$). لذلك يُمكن تكوين أيون $\text{C}\equiv\text{C}^-$ من $\text{HC}\equiv\text{C}$ (أو $\text{RC}\equiv\text{C}$) من الهيدريدات المعدنية مثل NaNH_2 في الإيثانول أو الأثير:



يؤدي ادخال مجموعات - CF_3 و Cl_3 في زيادة ماضية الهيدروجين على الكربون وتكوين الكاربونات:



1- استقرار أيون الكربون في البنية (الكاربانيون)

هناك عدد من الصفات التركيبية في R-H التي تعزز من سهولة إزالة الإلكترون من نطاق القواعد من خلال جعله أكثر حامضية، كما وأن هناك عدد من الصفات التي تعمل على استقرار الأيونات الناتجة في بعض الحالات يمكن أن يحددها كلا التأثيرين بالصيغة العامة. ومن أهم الصفات التي تعمل على استقرار أيون الكربون في البنية (الكاربانيون) هي:

1- زيادة الصفة S (S character) على ذرة كربون الكاربانيون (ذرة الكربون المشبعة بالسنت السالبة).

2- تأثيرات الرنين الإلكترونية = الأهم.

3- تعاقب الزواج الإلكتروني المنفرد للكاربانيون مع آصرة غير مشبعة.

4- غير البرونك.

1- زيادة الصفة S على ذرة كربون الكاربانيون

إن هذا التأثير يلاحظ من خلال زيادة حامضية ذرات الهيدروجين في الألكينات والألكاينات:



بسبب زيادة الصفة S في الدوريتال الهجين السام في الذهبية (C) مع الهيدروجين أي: $sp^3 < sp^2 < sp$

زيادة الصفة S

إن الدوريتال S هي أقرب إلى النواة من الدوريتال P، المقابلة P وهي مستعدة طاقة أقل. وهذا الفرق ينتقل إلى الدوريتال الهجينة الناتجة عن دمجها. وبذلك، لذات السام المرجوح الإلكتروني في الدوريتال sp يكون متجهياً بصورة أقوى وأقرب نحو ذرة الكربون مقارنة بالمرجوح الإلكتروني في أي من الدوريتال sp^2 أو sp^3 (زيادة كهرسلبية ذرة الكربون فعلياً)، إن هذا يجعله:

أ- جعل ذرة الهيدروجين أ- سهل للفقدان وبدون حردوجهها الإلكتروني (حامضية أكثر) وبعده أيضاً على:

استقرار أيون الكربون في المركب الناتج
فذلك حال استقرار أيون الكربون في المركب المتأيناً؟

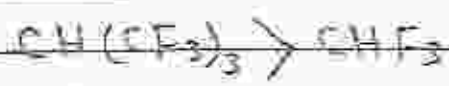
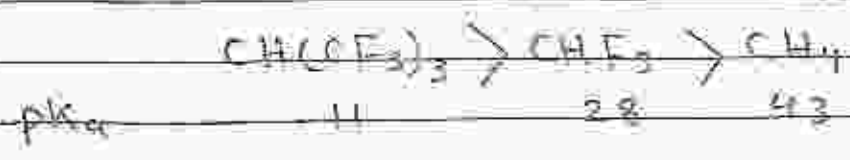


زيادة استقرار الكربونيات

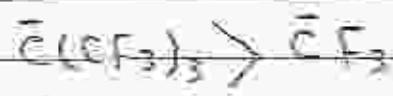
تتأثر المركبات الألكينية في المركب

وهي الأقيمت CHF_3 (pKa=28) والمركب $CH(CF_3)_3$ (pKa=11) بينما للميثان CH_4 (pKa=43).

ملاحظة: كلما قلت قيمة pKa كلما كانت ماضية المركب أقوى. وهذا الاختلاف يعود إلى تأثير المجموعات الإلكترونية السالبة والقوية جداً لجزيئات الفلور التي تؤدي إلى جعل ذرة الهيدروجين أكثر ماضية وتؤدي أيضاً إلى استقرار أيون الكربون في المركب CF_3 و $(CF_3)_3C^-$ عبر السحب الإلكتروني.

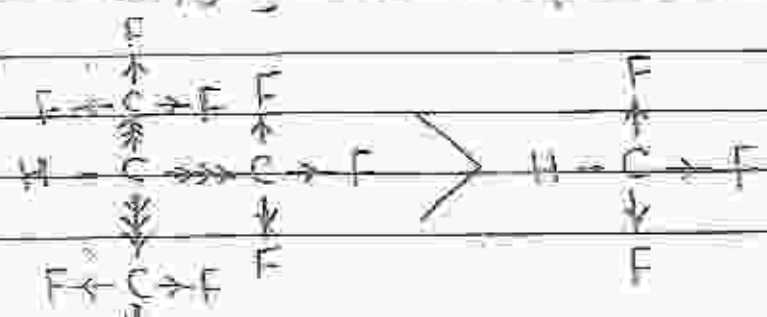


زيادة الماضية

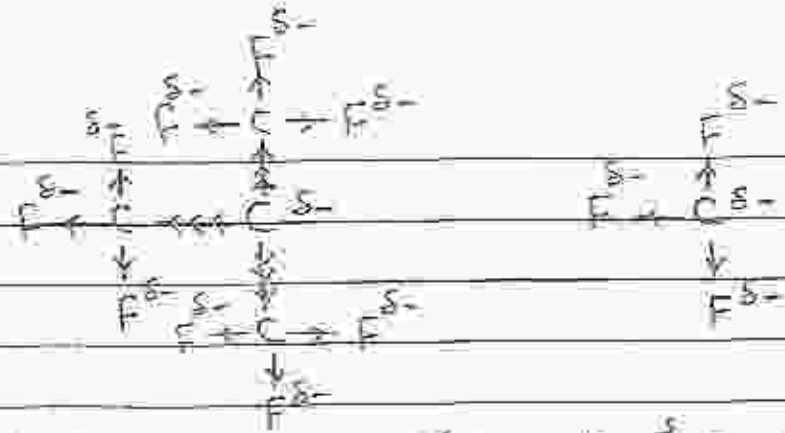


زيادة استقرار الكربونيات

لنتأثر السحب الإلكتروني في $CH(CF_3)_3$ أكثر بسببه ا هام مع ذرات فلور (F) القوية بثلاثة فقط في CHF_3 .



①



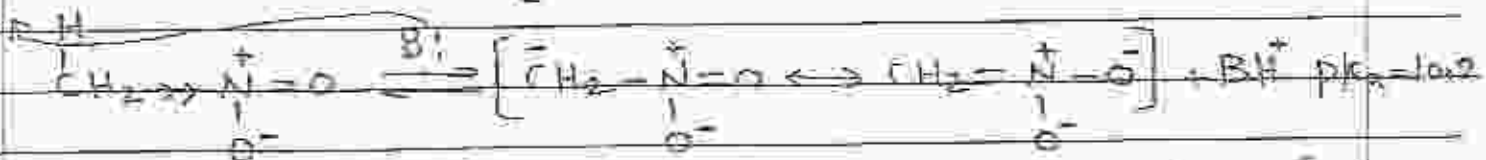
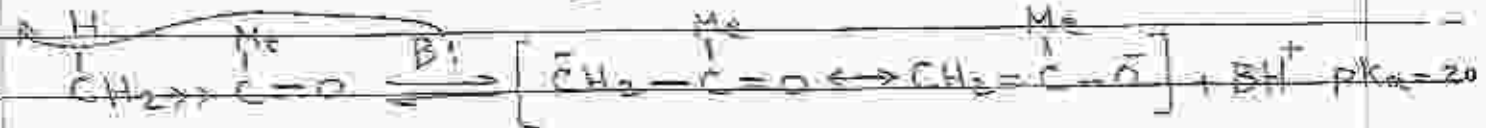
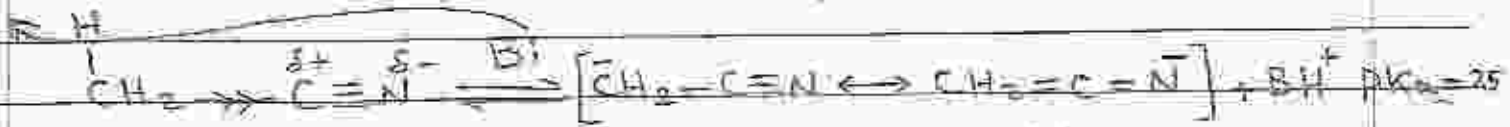
ان تزداد في استقرارية أيونات الكاربون في الية الاكسيدية تنازلياً:



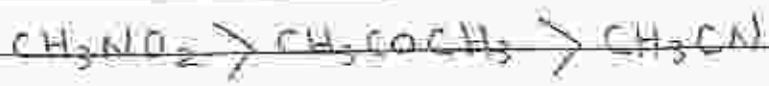
Methylation 1° 2° 3°

تقل استقرارية أيونات الكاربون السالبة كلما ازداد عدد مجاميع الاكسيل (R) الموضوعة بسبب تأثير الجذب الإلكتروني الواقع (ان مجاميع الاكسيل دافعت للإلكترونات) بينا المراجع الية للوكسيدات تزيد من استقرارية أيونات الكاربون الية.

ب تعاقب، المزدوج الإلكتروني المتواجد للكربون مع آصرة غير متعقد لهذا التأثير هو من أكثر سمات الاستقرار أيونياً كما هو موضح في أدناه:



أيون الكاربون السالبة تتقرب من موضعية السالبة الية. يلاحظ من قيم pKa ان تزداد في استقرارية المركبات اعلاه تنازلياً:



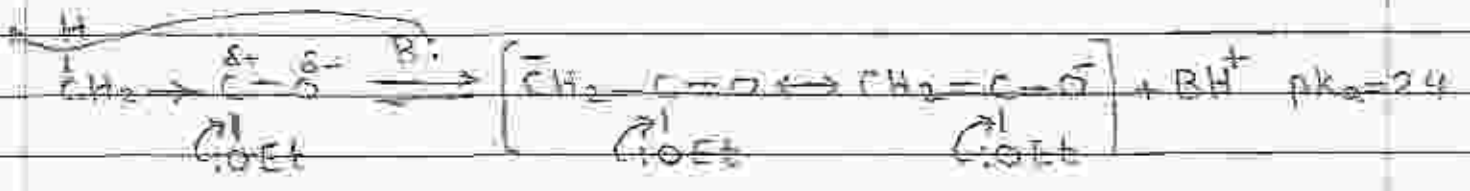
← زيادة الاصلية

pKa = 10.2 20 25

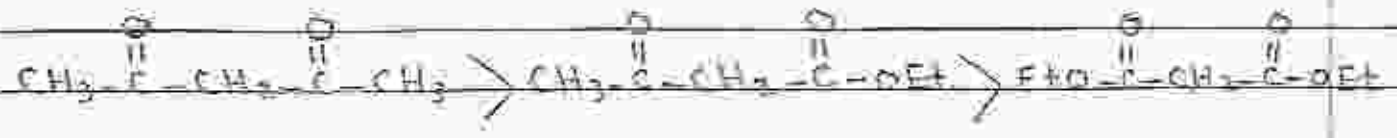
نوعاً خاصاً، حالة من الحالات الثلاثة السابقة فإنها تؤثر الكربون
 صاحب رتبة عالية هيدروجينات، على ذرات الكاربونات البادئة
 بالتكون، وايون الكاربونك الالب الكاربونات يكون مستقر من خلال
 اذوضعية الشحنة السالبة وهو الأكثر أهمية.

بصورة عامة فإن مجموعة NO₂ هي أكثر المجموع السالبة قوة ثم C=O
 وأخيراً C≡N. لذلك نجد بأن قوة CH(CN) و CH(NO₂) كمواقع
 في الماء صالحة الى قوة HCl و HNO₃.

بمجموعة الكاربونك يلدت مثل CHCOEt في أقل تأييراً على استقرار
 الكاربونات على مجموعة C=O في الالدهيدات والكيتونات، ليس
 قابلية الدخيل الذكروني التوافقى المزدوجات الذكرونية المنفردة على
 ذرة اوكسجين مجموعة C=O.



زيادة قابلية الالدهيدات الذكرونية تزايداً



1,3-Dicarbonyl α-Ketoester β-Diester

← زيادة قابلية

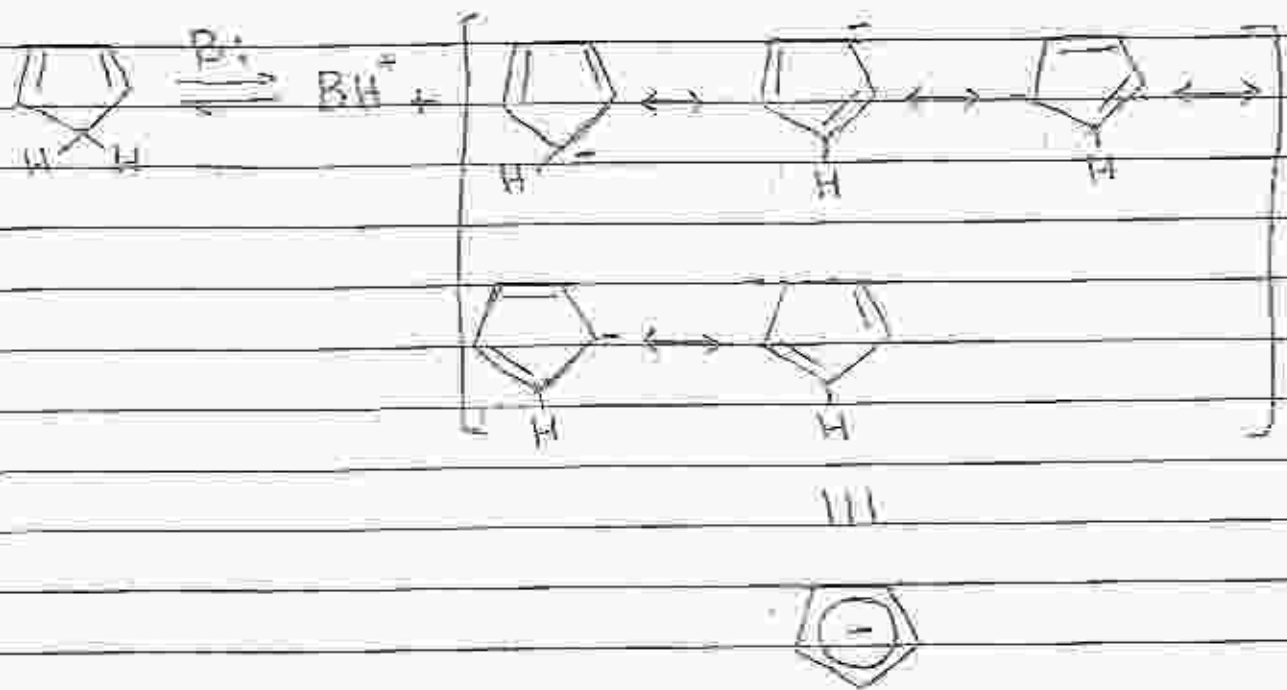
وتأثير استقرارية أيونات الكاربونك السالبة تزايداً



← زيادة استقرارية أيونات الكاربونك السالبة

٤ غير الأروماتية

أولها الكاتيون البلاطة في الكلوينبتاديين (Cyclopentadiene) الذي له قيمة $\rho_K = 16$ وعام مقارنته بالقيمة $\rho_K = 37$ لركب الأرين. وبذلك يتبين ذلك وجود أن الكاتيون يتكون الناتج أي الأرين أو الكلوينبتاديين. Cyclopentadienyl anion الرتبة هو نظام π الكاتيون لوضعيته أي يعني أنه نظام هو كل $4n+2$ حيث $n=1$ يعني أنه صفة الاستقرار به -أروماتية quasi-aromatic وتكونه مقراً غير النظامية الأروماتية (aromatization) :



وهذا يمكن أيضاً إضافة الكاتيونين إلى أيكلو اوكتا تترامين (Cyclooctatetraene) غير الأروماتية، عند تعامله مع البوتالسيوم وتحويله إلى زوج ثنائي جزيء ثنائي الأيونات التي (Cyclooctatetraenyl dianion) :

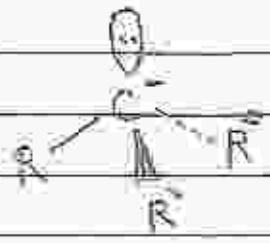


إن هذا هو نظام الكاتيونات هو كل $4n+2$ ($n=2$) ويظهر صفاته ثمة الأروماتية وه تقراً غير الأروماتية.

18

كيمياء الحية الكاربانيون

ان أيون الكاربون في الجزيء الذي يتصلب من النوع $\bar{C}R_3$ يمكن ان يتخذ توزيعاً فراغياً هجيناً sp^3 أو sp^2 .



مثال على sp^3 هو $\bar{C}R_3M^+$

sp^2 هو $[PhC(=O)CH_2Me]^+$ كاربانيوناتها لها خصوصيات قادرة على التعاقب اللاموضعي للزوج الإلكتروني تكون بحكم الظروف هجينة sp^2 التي تسمح باجترارها بين النهرين P واهربيتال، الموجهة الموضعية.

تفاعلات أيونات الكربون في البنية الكاربانيونية

Carbanion reactions

تدخل أيونات الكربون في البنية التفاعلية الرئيسية الثلاثة:

- 1- الإضافة
- 2- الإختزال
- 3- الإزالة
- 4- إعادة الترتيب

1- الإضافة

وهي إضافة الكاربانيون إلى مجموعة (C=O).

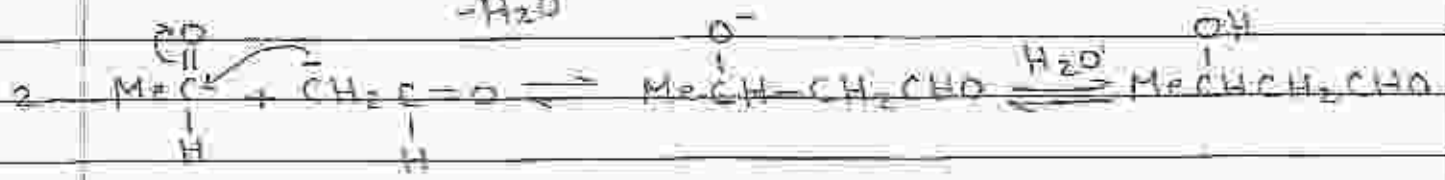
1- تفاعل الادلون Aldol reaction

يضاف أيون الكربون إلى الكربون بفعل القاعدية (OH-) على ذرة α - H بجزيئة كربون أخرى كاربونيل الكاربونيل في جزيئة أخرى حيث يتكون (β -hydroxy carbonyl) الناتج كونه جزيئة



Ethanal 3-Hydroxybutanal
 Acetaldehyde Acetaldol

الكاتاليز:

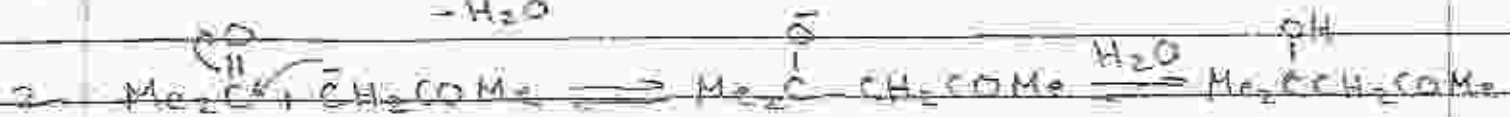


الكاتاليز:

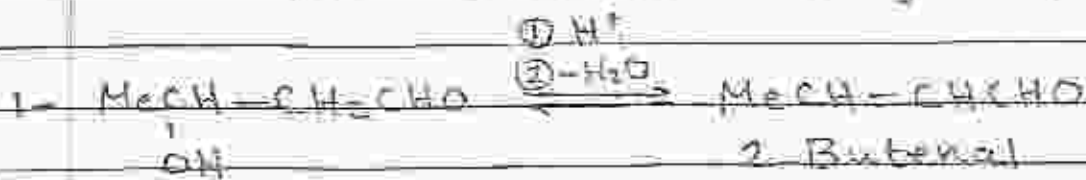


2-Propanone 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone
 Acetone

(b)

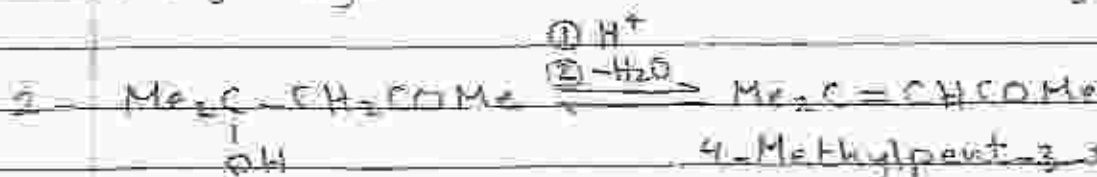


تسمى المركبات التي تحتوي على مجموعة كربونيل غير مشبعة α, β unsaturated carbonyl compounds. α هي ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل و β هي الذرة التي تليها.



3. Hydroxybutanal

2. Butenal
Crotonaldehyde



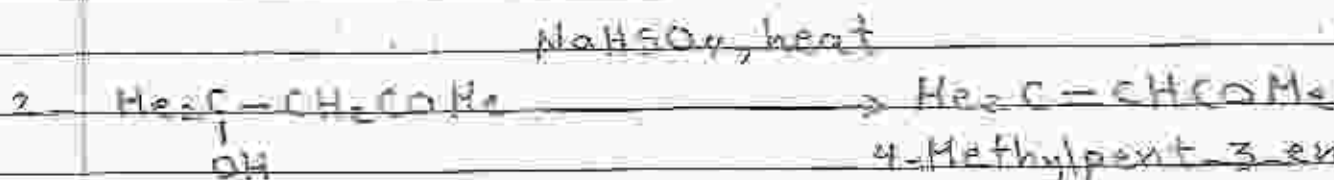
4. Hydroxy 4-methyl-pentane

4. Methylpent-3-en-2-one
Mesityl oxide

تسمى المركبات التي تحتوي على مجموعة كربونيل غير مشبعة α, β unsaturated carbonyl compounds. α هي ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل و β هي الذرة التي تليها.



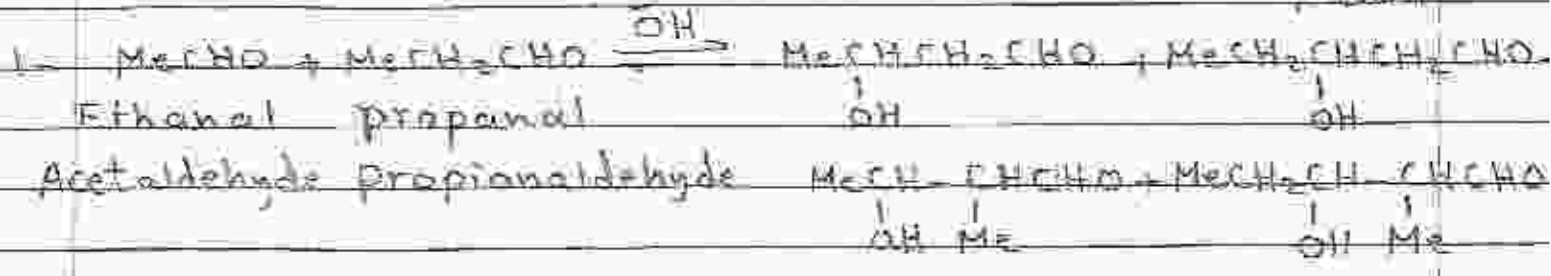
2. Butenal
Crotonaldehyde



4. Methylpent-3-en-2-one
Mesityl oxide

11

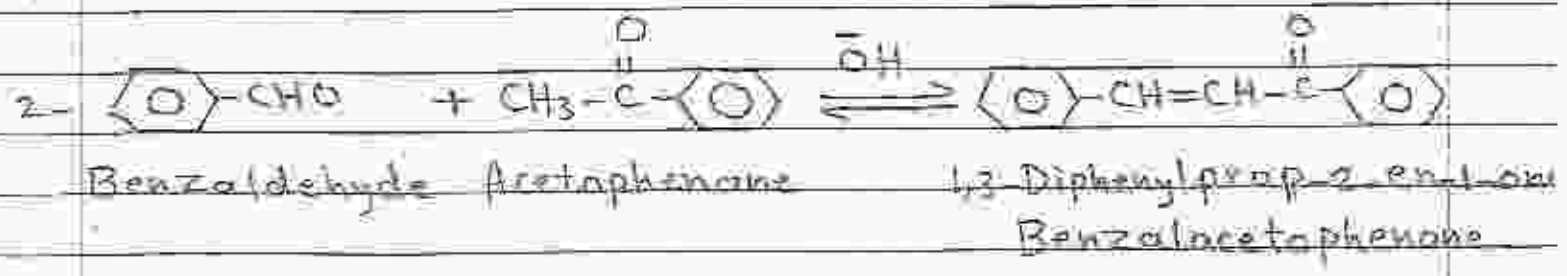
تتكاثر الألدول متقاطعة (crossed aldol) حيث يكون لدى كل الألدول هيدروجين (أو مركبات كاربونيل أخرى عازلة) ذرات α به H حيث يستبدل تكوين مزيج من أربعة نواتج مختلفة. بالتفصيل لن يكون اتفاقاً لامتداد الألدول المتقاطعة فائدة تحضيرية حيث لو توهم من أحد الألدول هيدروجين α وبذلك فهو α أن هذا كقيد الكاربونيلات فقط.



أن تتكاثر الألدول هيدروجين الأرواحية مع الألدول هيدروجين الألدولية أو الكيتونية (أحياناً مثل كيتونات) التي يطة بوجود $10\% \text{ KOH}$ مائية (تحت هذه الظروف إزالة الماء تعقب دائماً إضافة الكاربونيل الألدولية).

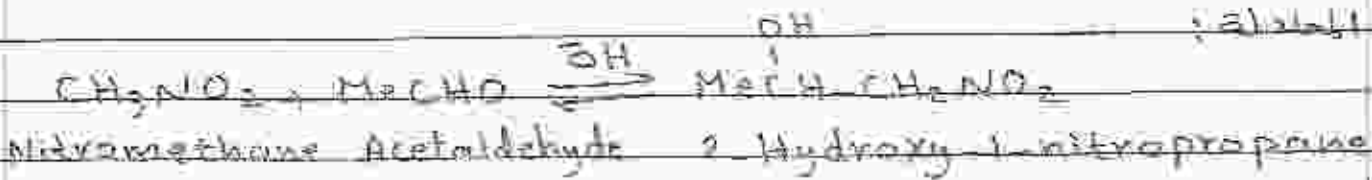


Benzal is $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=}$

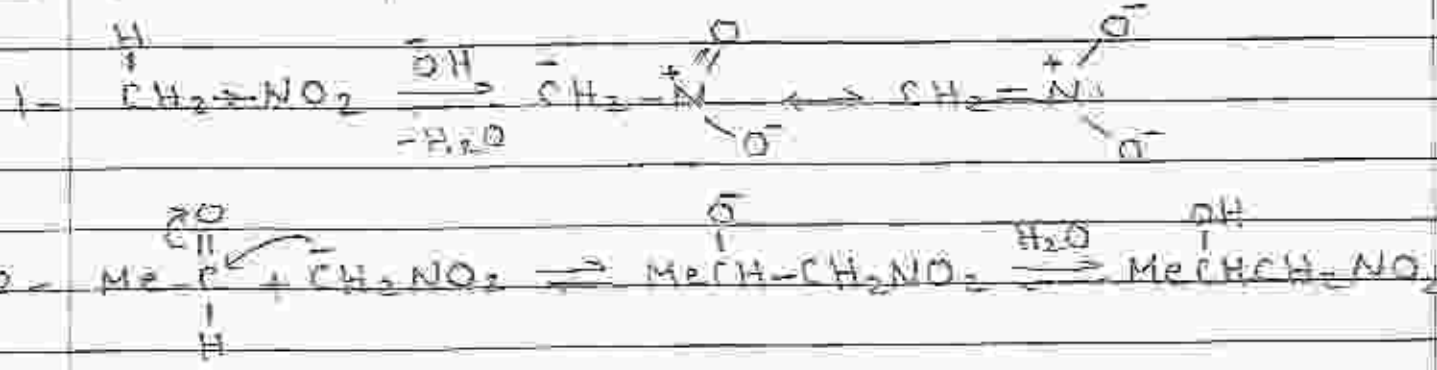


Nitroalkanes ← نيتروالكينات

يتضمن اصنافه اثيرات كاربون البنية والبنية من مركبات نيترو اليفانية مثل نيترو فيلان nitromethane والذئبهايدرات والكتونات...



Mechanism:



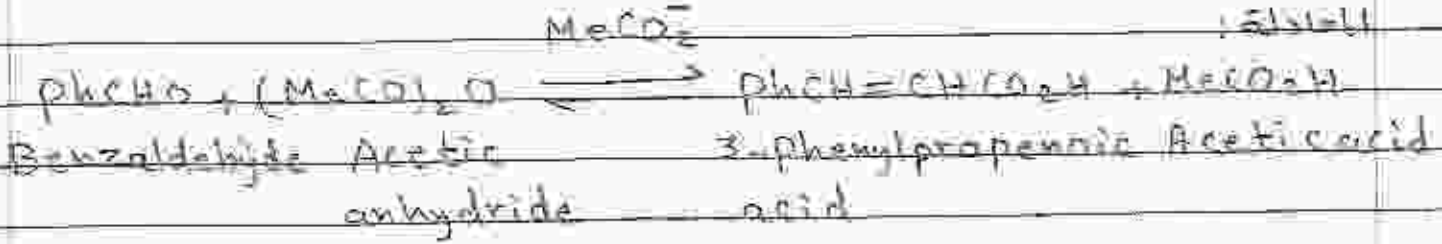
والصحة والحيوية في التفاعلات الكيميائية



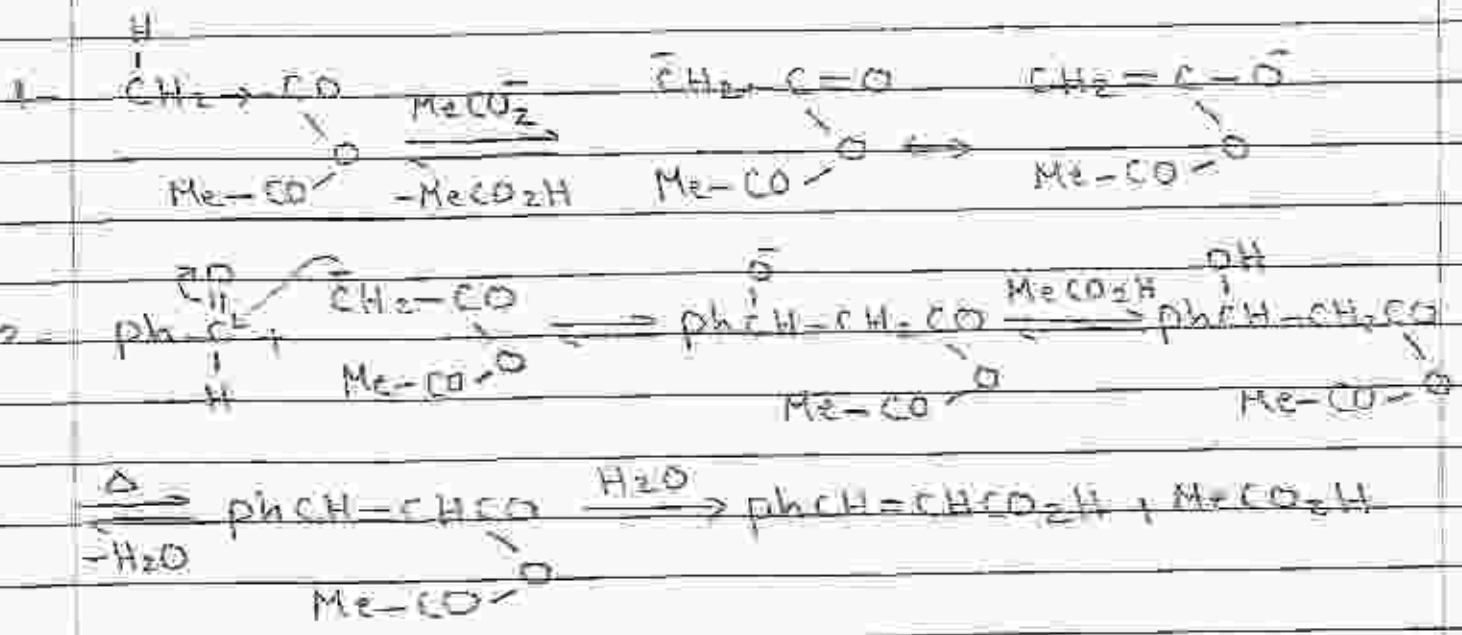
الكيمياء العضوية - تفاعل بيركمان

تتكون الكاربونات في هذا التفاعل بإزالة H-α من جزيئة
 الكاربونيل باستخدام (acid anhydride) بواسطة قاطرة والقاترة المحمومة
 هي الكاربونات التي لها الكاربون المقابل للكاربونيل
 يتفاعل الكاربونات إلى كاربونات كربونيل والنتيجة الكربوكسيلية
 والنتيجة هي (α,β unsaturated acid) غير مشبعة

مثال: 3-phenylpropenoic acid (Cinnamic acid) (أحماض البنزوية)



Mechanism:



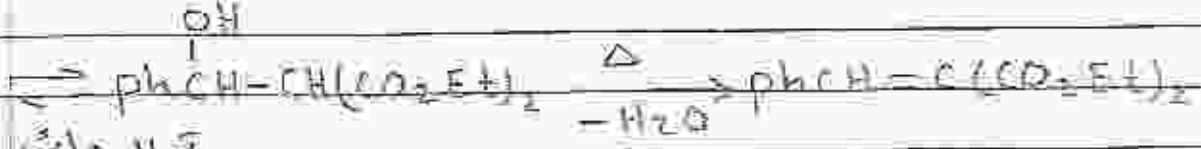
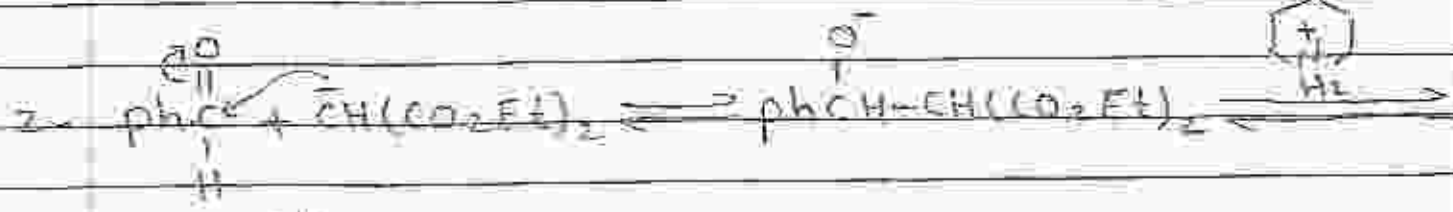
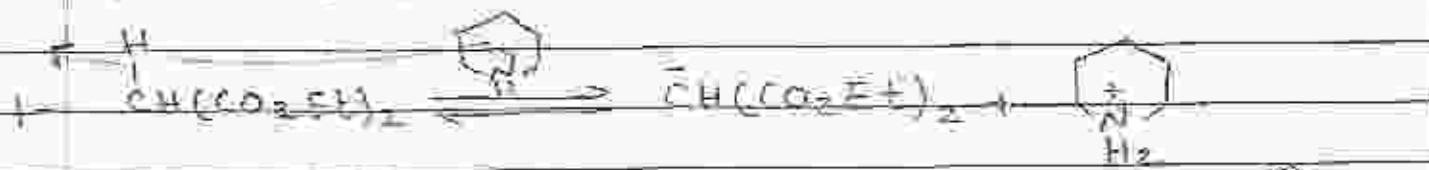
Knoevenagel reaction

بنوعه، على اليمين، Ethyl malonate $CH_2(CO_2Et)_2$ من البنزaldehaid
 بوجود (أمين؟) piperidine $C_{11}H_{16}O_2$ الناتج صلباً



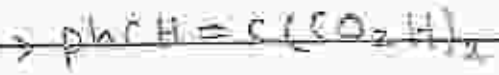
بنوعه، على اليمين، piperidine $C_{11}H_{16}O_2$ صلباً

Mechanism:

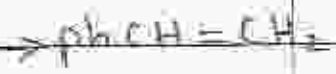


Hydrolysis

Decarboxylation



-2CO₂

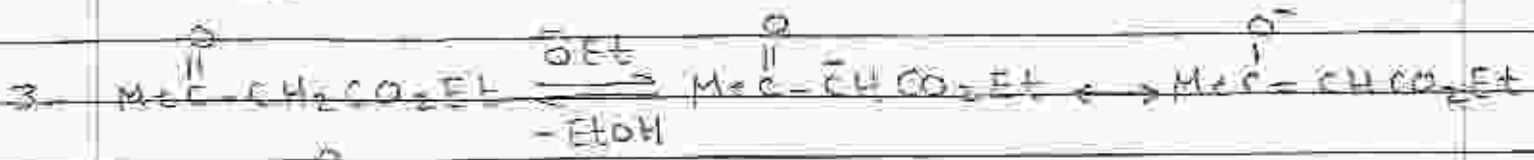
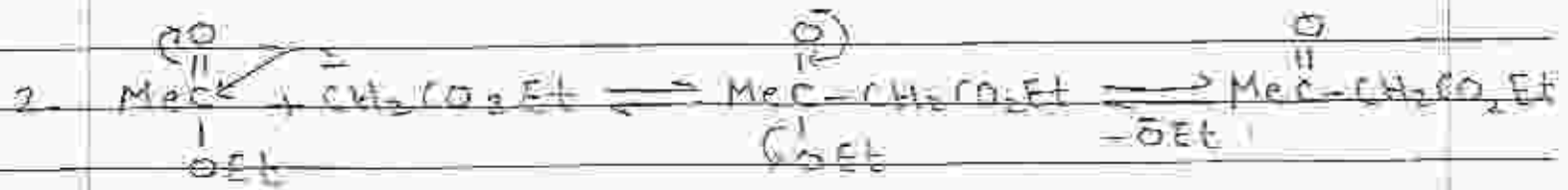
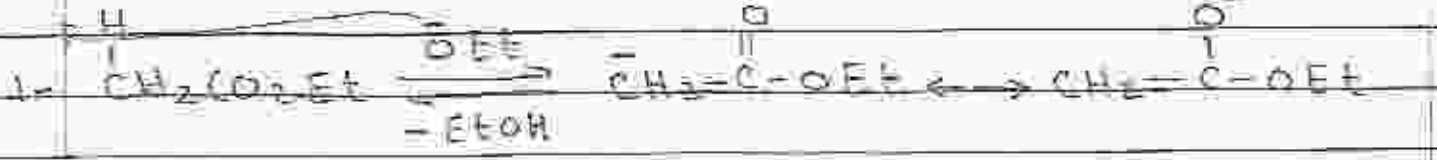
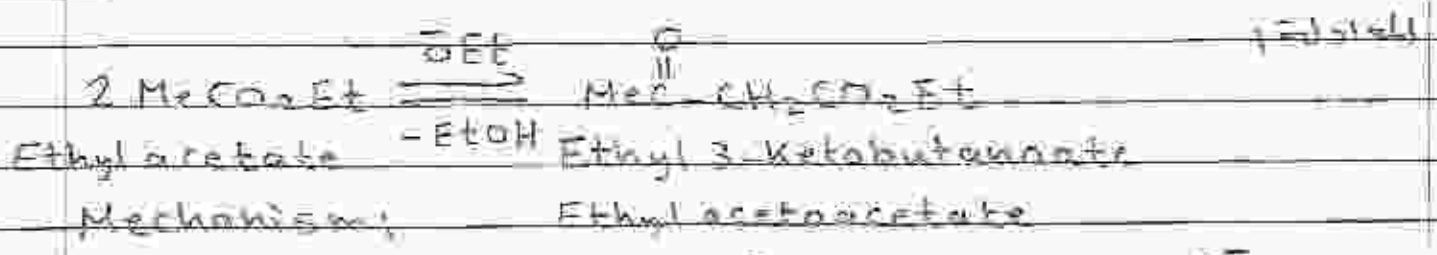


Styrene

ستيرين

Claisen ester condensation

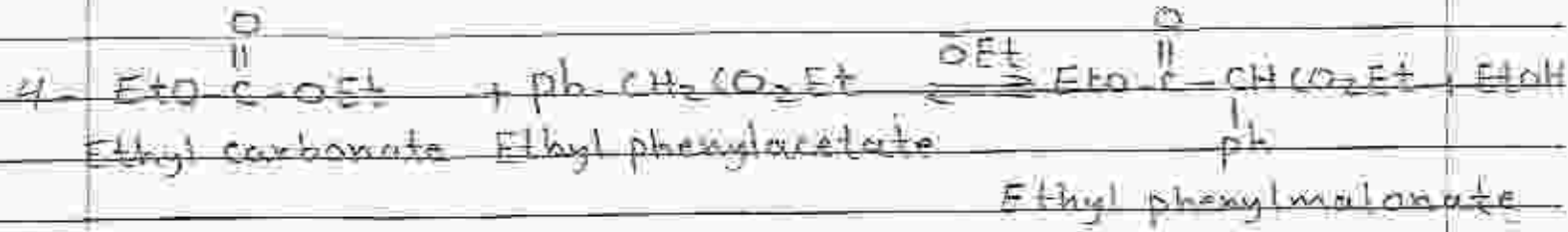
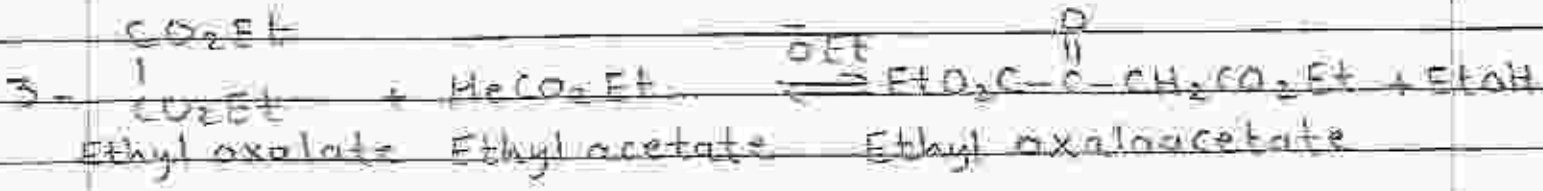
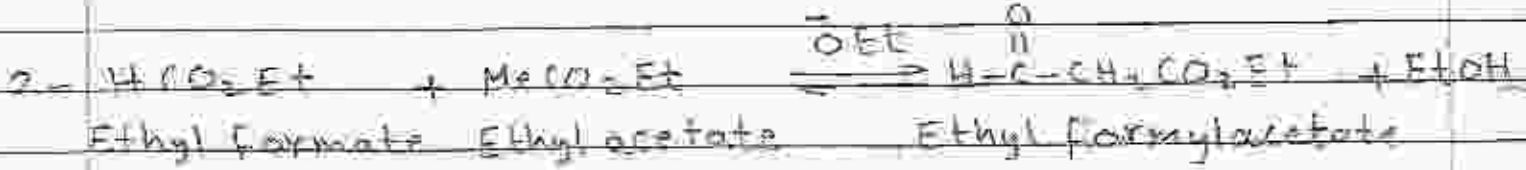
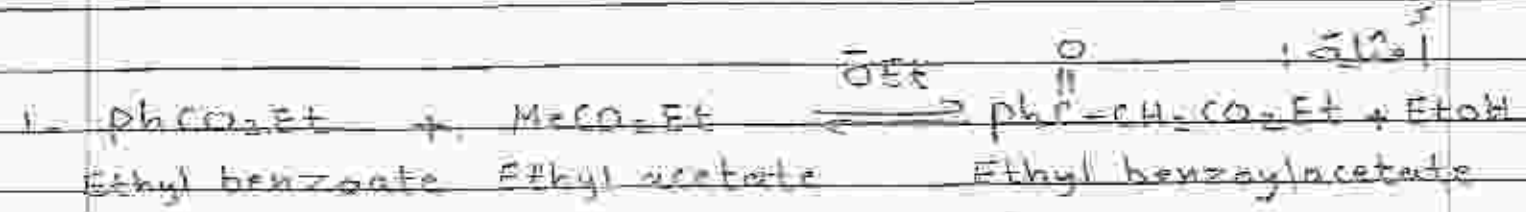
في هذا التفاعل يتفاعل الكاربونات المشحونة مع إستر ليتوي على القاع هيدروجين، بفعل القاعدة التي تفرقة كاربون كاربونيل هيدروجين إستر الهيدروجين ويتكون بيتا-كيتو إستر (β-keto ester).



في الخطوة الأولى يتخاض أيون الديونوكسيد أيون هيدروجين H^+ من كاربون القاع في الإستر لتكوين الوسيط كاربونات Carbanion الذي يهاجم كاربون كاربونيل الإستر في الخطوة الثانية في البرزنتج الثانية الإستر وتكون الإستر الكيتوني Ketoester وأيون الديونوكسيد. بعد ذلك تكتشف الأيونات الهجوم النيوكلويفيلي من قبل الكاربونات يؤدي إلى (إضافة) وهو أساس التفاعل الواتيهات والكتونات. من تلك الكيتونات الهجوم النيوكلويفيلي من قبل الكاربونات يؤدي إلى (تحويل) وهو أساس التفاعل الواتيهات الأصيل acyl compounds.

Crossed Claisen condensation

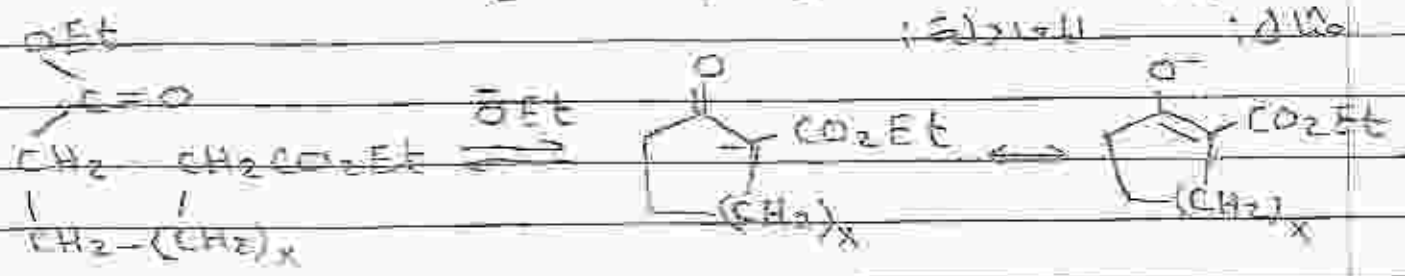
في تفاعل (تفاعل النول المتقاطع) وهو تفاعل استر لبيروبي
كربون α من احدى الكاربونات مع احدى الكاربونات الاخرى يكون فقط
علاقة تفاعل كربون α



17

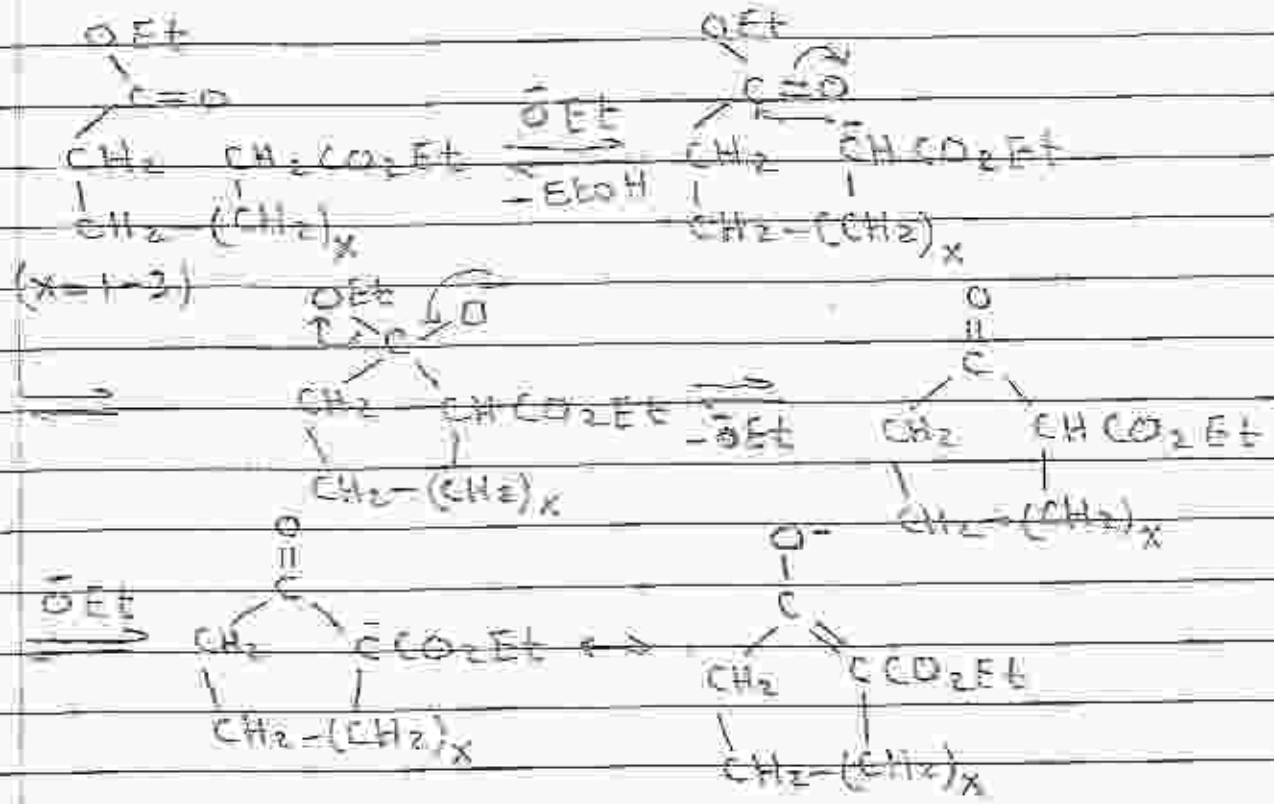
Dieckmann Condensation of Ethyl Esters

هو تفاعل ألكيل ألكاين الصوديوم (NaOEt) مع الأسترات. الأسترات
 للصلابة أو السيولة. الأسترات ذات الصلابة أو السيولة
 اللفافة أو بزيادة اللفافة. مثل تفاعل الألكاين الصوديوم مع
 $\text{EtO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{Et}$ حيث $(n = 4-6)$

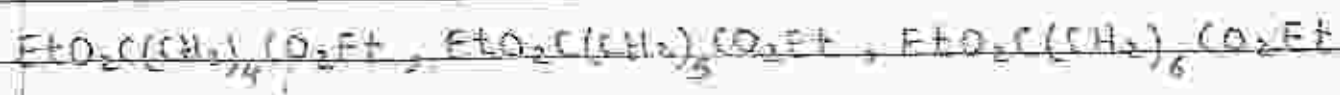


(x = 1-3)

Mechanism:

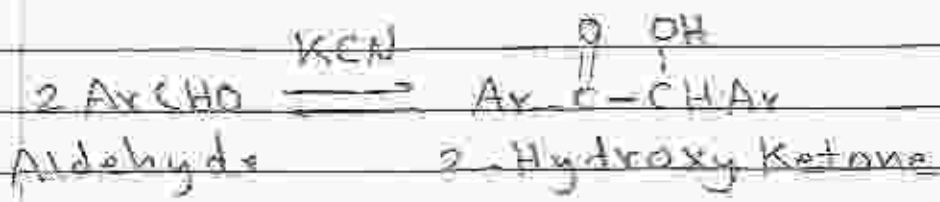


والأسترات السيولة
 الألكاين الصوديوم مع الأسترات السيولة

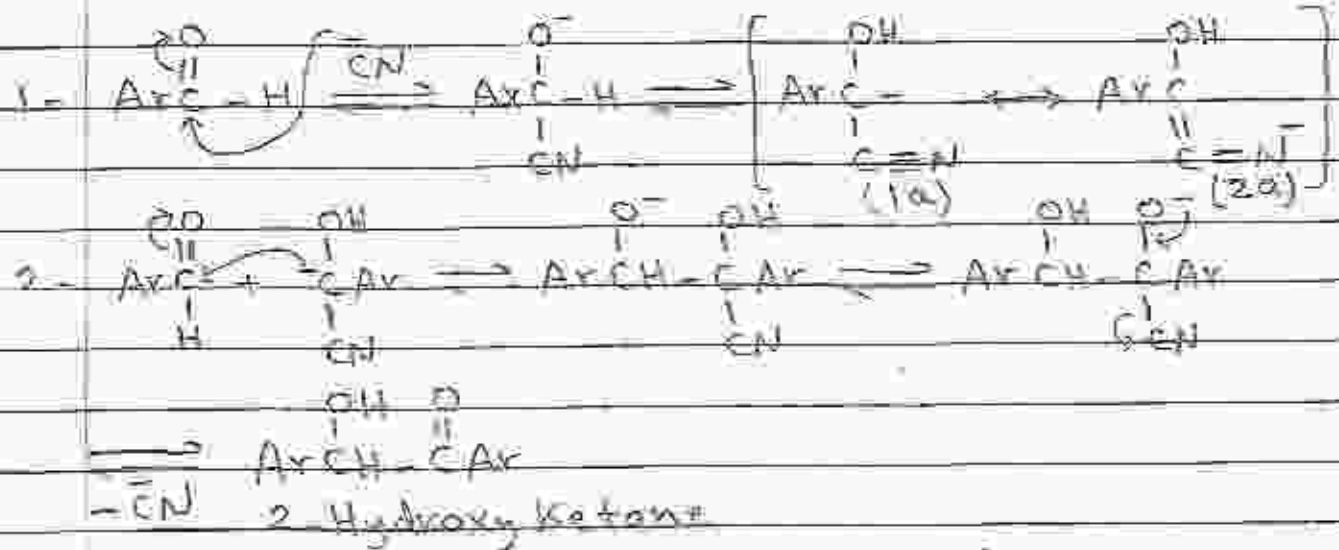


بنزائين كوندنسينج Benzoin condensation

هو تفاعل الكيتونات اروماتية ArCHO بوجود CN حيث يتم
 CN على ذرة كاربون كاربونيل احدى الجزيئات وتكون أيون
 كاربون الـ C كيان في طي، ويضاف أيون الكاربون الـ C
 الى ذرة كاربون كاربونيل الجزيء الاخرى عن ArCHO وتكون
 هيدروكسي كيتون 2-hydroxy ketone



Mechanism:



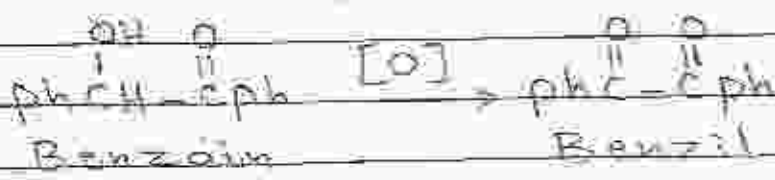
Ar = ph (benzoin)
 الخ (benzoin) الناتج بنزوين (benzoin)

ان هذا التفاعل هو
 - يعتبر نوعا من التفاعل
 - مجموعة متبادلة جيدة

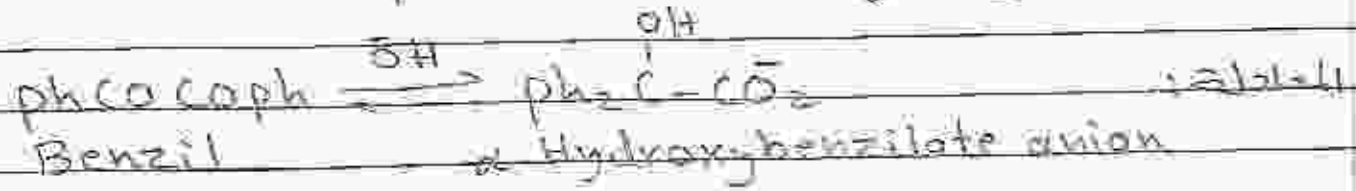
3- في ادم هو قدرته على سحب الالكترونات التي يتزود
 من افضية الاصلية C-H في (Ar-C-H) وتتم تكملة االكاربون
 (1) الأخرى بوضع مجموعة CN أن تضافه وتقرأ عن خلال الارغومنتية
 (العضوية المتصلة الى البقا) (1a) و (2a)

Benzilic acid rearrangement

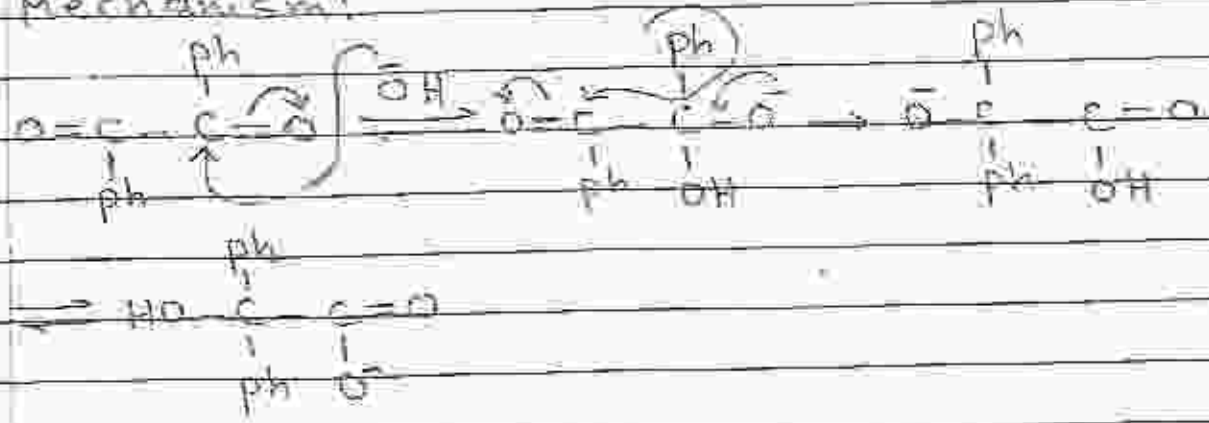
آلية التحويل تؤدي إلى تكوين البنزال (benzil)



والبنزال $\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ph}$ يتأكسد إلى حمض البنزويك $\text{Ph}-\text{COOH}$ وبنزوات $\text{Ph}-\text{COO}^-$ في وسط قلوي.
 في الوسط القوي، يتأكسد البنزال إلى α -hydroxybenzilic acid anion $\text{Ph}-\text{C}(\text{OH})(\text{O}^-)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ph}$

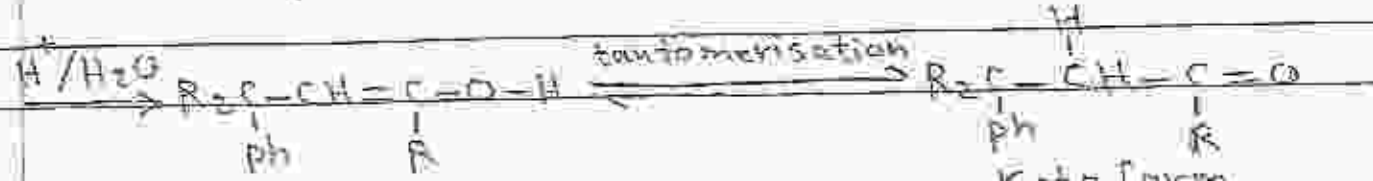
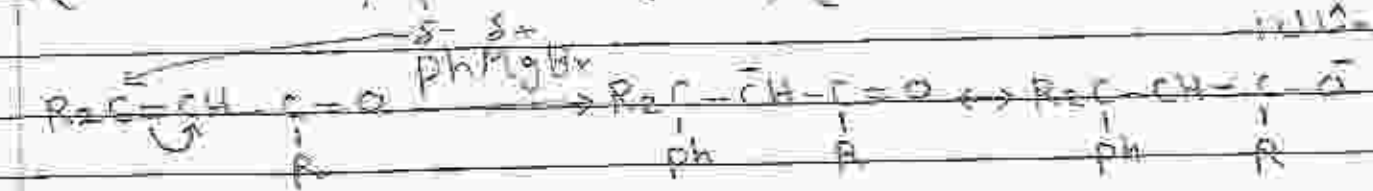


Mechanism:



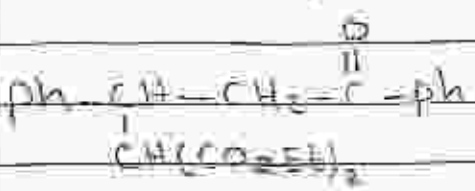
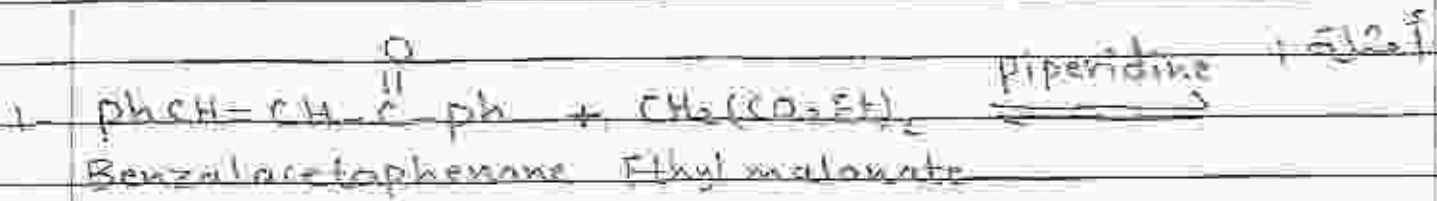
Addition to $(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$ ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$)

تحدث إضافة OH^- إلى الكربونيل في مركبات α,β -unsaturated carbonyl compounds مثل $\text{RCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ ، $\text{RCH}=\text{CHCOR}$ ، و $\text{RCH}=\text{CHCHO}$.
 في $(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})$ Ph و $(\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O})$ Ph ، يحدث انتقال δ^- من الكربونيل إلى الكربون α .

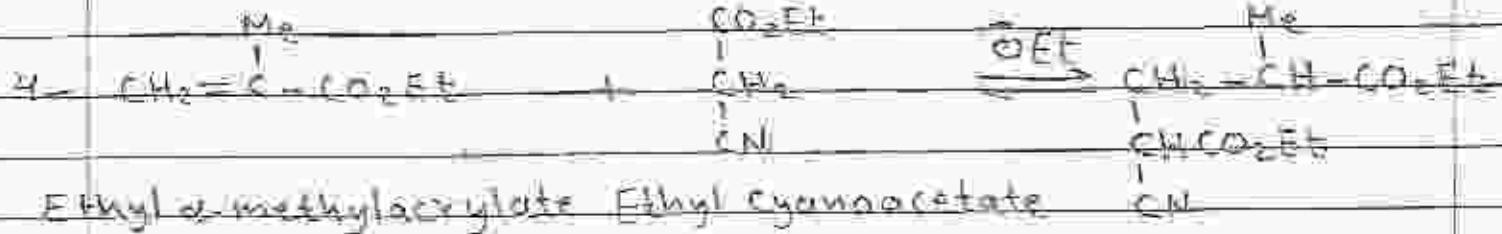
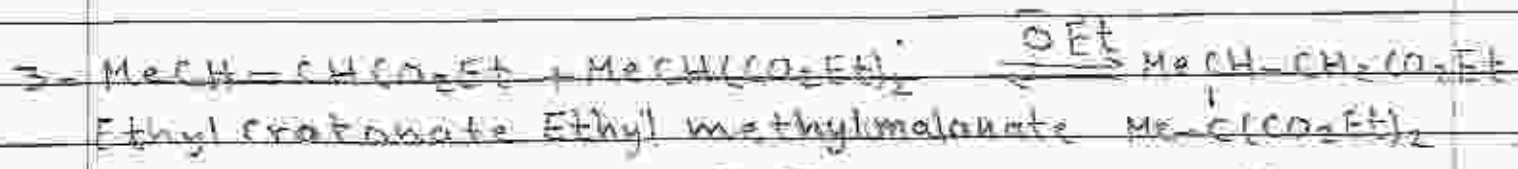
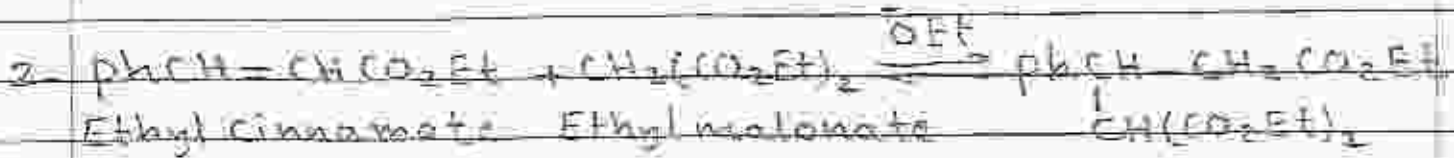


Michael reaction (مفاعل مايكل)

تتفاعل الكيتونات الأليفاتية مع الألكينات المكونة للحموض أو الإسترات في وجود القواعد القوية (Michael reaction) لتنتج الكيتونات المكونة للحموض أو الإسترات الكاربونية في α, β غير المشبعة α, β unsaturated carbonyl compounds.

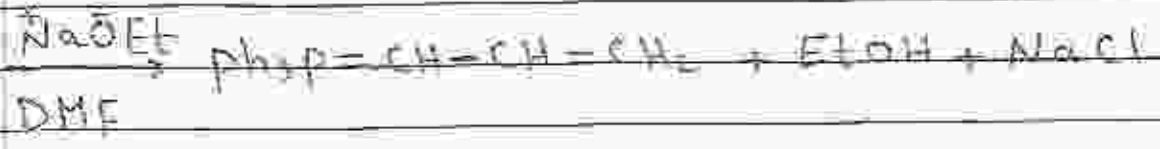
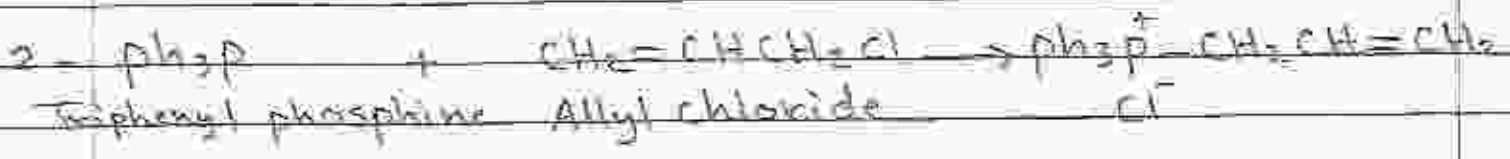
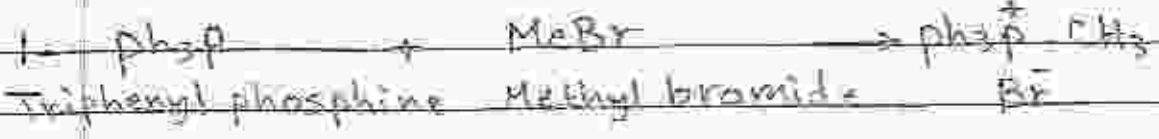
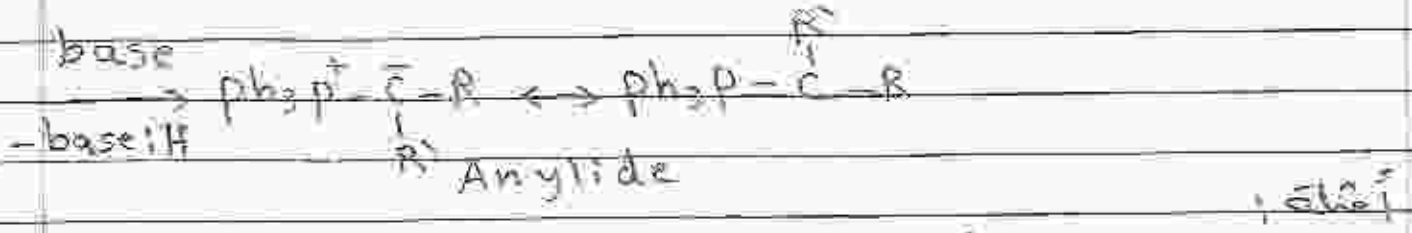
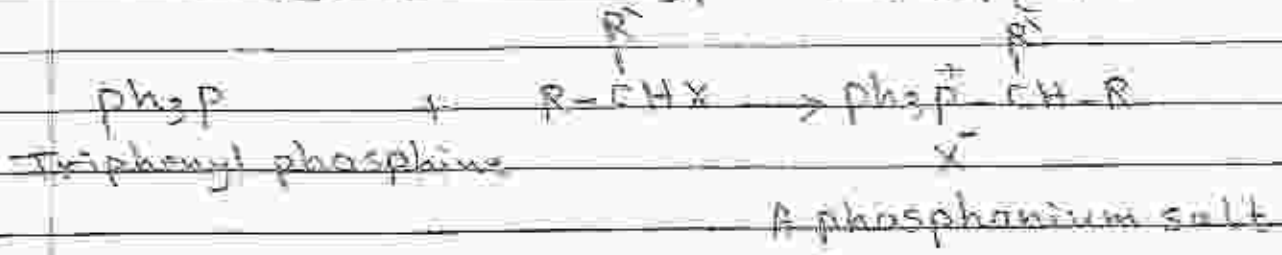


* Benzal is PhCH=



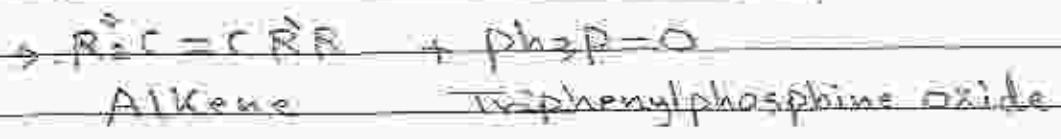
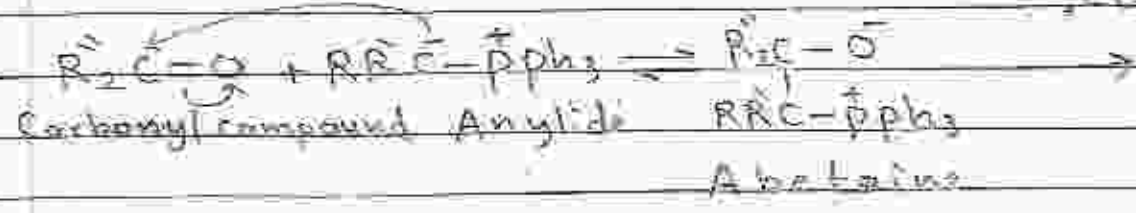
Wittig reaction

هذا المركب ylide هو بالتالي كاربانيون يتولى عليه قوة جاذبية 5
 أيضاً، وتتكون المصطلح هذه عن تفاعل هاليد الألكيل مع ثلاثي
 الفسفي، أو ثلاثي اربيل الفوسفور، Ph_3P حيث ينتج ملح فوسفونيوم،
 ثم يتبع ذلك انتزاع بروتون منه بواسطة قاعدة قوية.

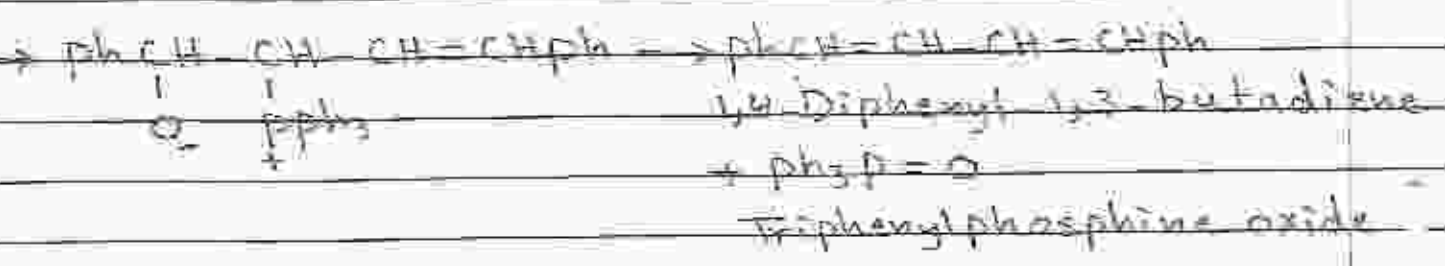
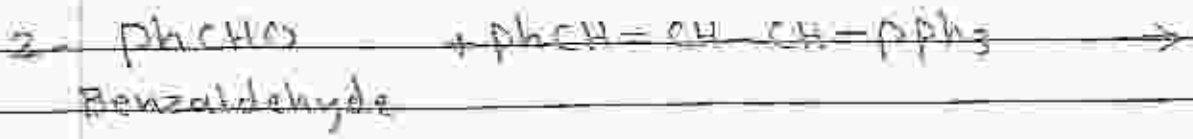
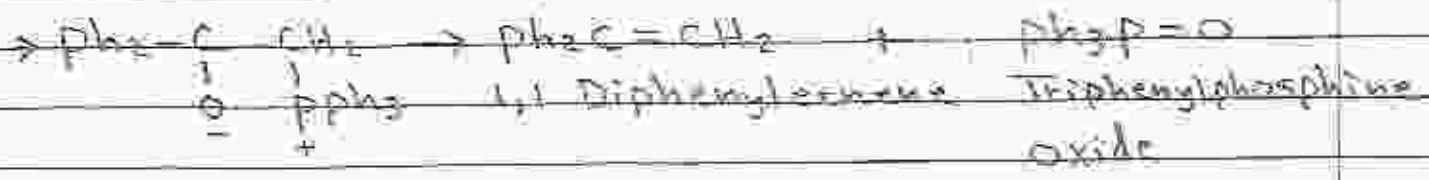
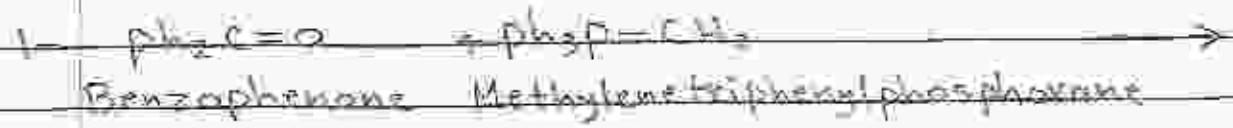


في عام 1912 توصل الألماني George Wittig الى طريقة لتحضير
 الألكينات من مركبات الكاربونيل وذلك باستبدال أوكسجين
 الكاربونيل (=O) بالمجموعة (=CRR') حيث يقضي التفاعل الهجوم
 النيوكليوفيلي على كاربون الكاربونيل بواسطة اليليد ylide لتكوين
 البتائين betaine والذي يعالج من ثم لتكوين الناتج

؛ قابل جدالی



؛ قابل جدالی



؛ قابل جدالی



در این مکانیزم، پلوسیم به دلیل داشتن عدد اکسایش کم (Carbanion) و داشتن عدد اکسایش زیاد (کاتیون) می تواند به عنوان یک کاتیون و آنیون کاربونیل (کاتیون و آنیون کاربونیل) عمل کند.

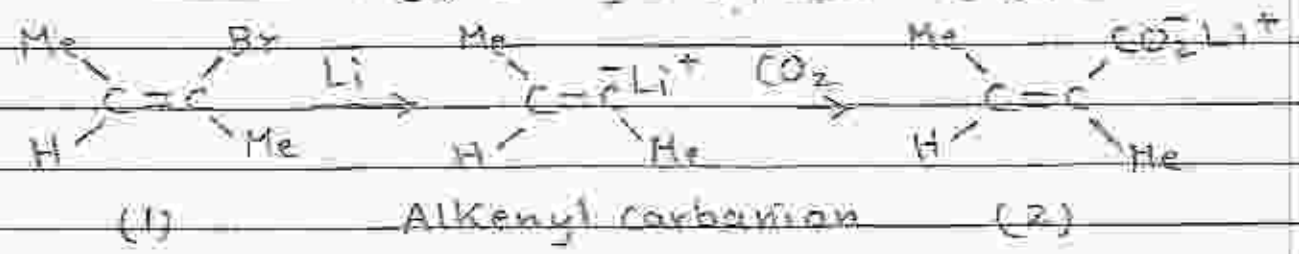
II الكربينات الكربونية Carbonylation

إضافة الكاربونيل أي الألكدوفيل المنحيف جداً CO_2 لتكوين أيون الكاربونيلات. إذ أنه القابل

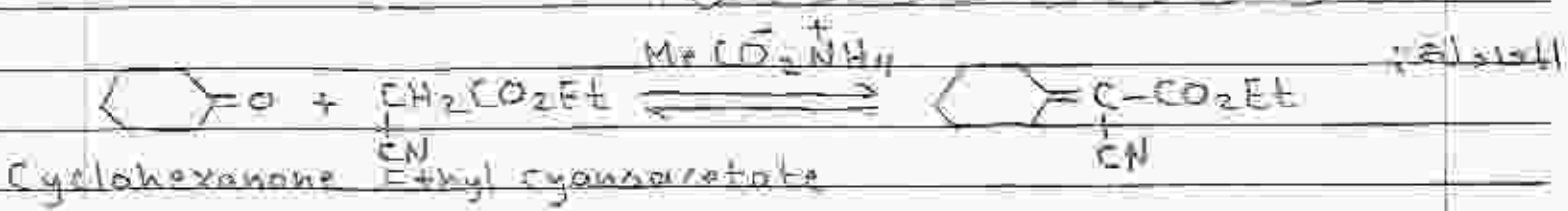


ويحصل هذا التفاعل مع الكيالات أو أربيدات أو أستيلايدات المعادن الأكثر كهروموجبية من المغنيوم وتصل أيضاً كواشيل كربينات، ويجري التفاعل غالباً بإضافة جزيئات الكربون العضوي المعرفي مثلاً RM^+ هي جذيب فاعل إلى كمية كبيرة من CO_2 الصلب وهو طريقة صعبة خصوصاً لتخضير الجواض العضوية - تفاعل كولب حيث هو مثال آخر لكربينات الكاربونيلات.

لقد استخدم تفاعل الكربينات بصورة واسعة لإدارة أيونات الكاربون في المركبات الكاربونيلات من خلال تحسب تكوينها بعد تحويلها إلى بواقي تنقية يمكن تمييزها. فمثلاً لو كان مقدار كبير من إبقاء التوزيع الفراغي في كاربونيلات الألكينيل *alkenyl carbanion* عند تفاعل (1) مع الليثيوم وتحويله إلى (2):



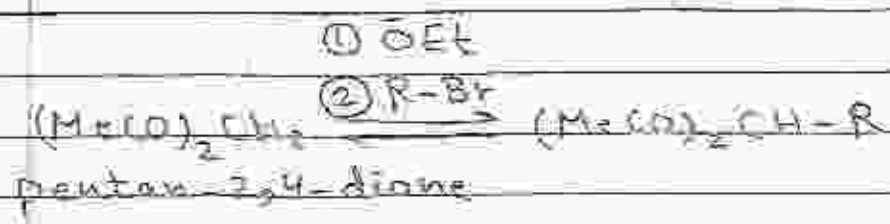
III تفاعل كولب Cope reaction



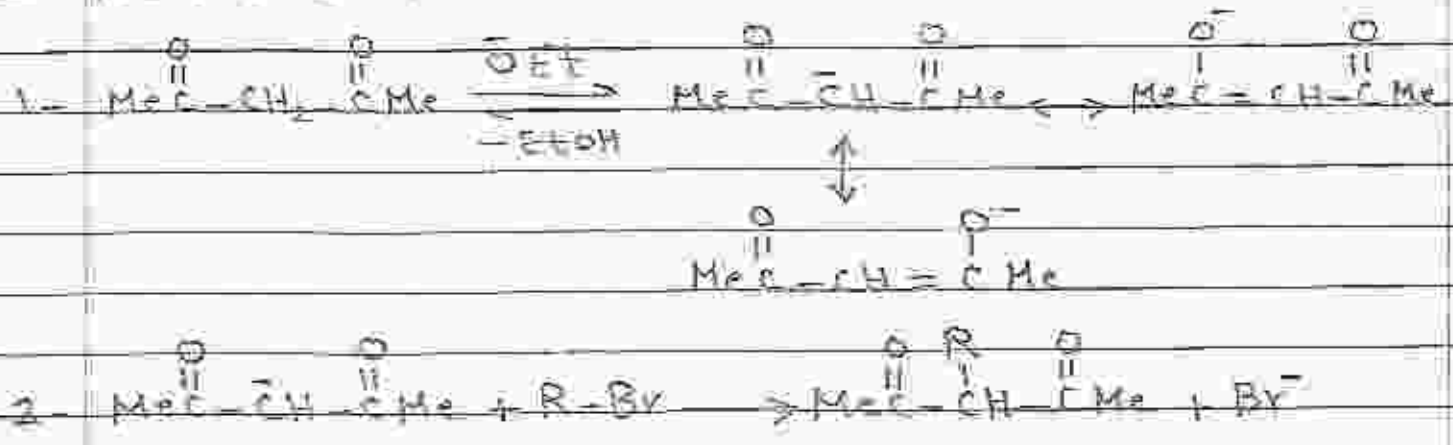
واحد من بين
أكثر الطرق الفعالة

Displacement reactions التفاعلات الإزاحية

Carbanion nucleophiles النويات الكربونية

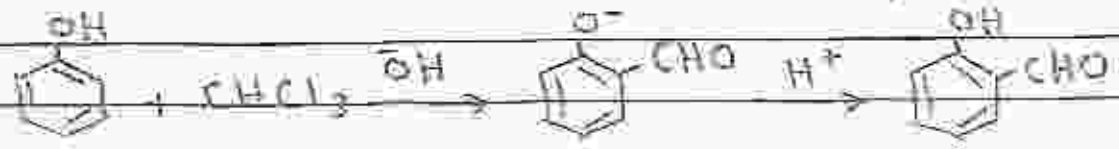


Mechanism:



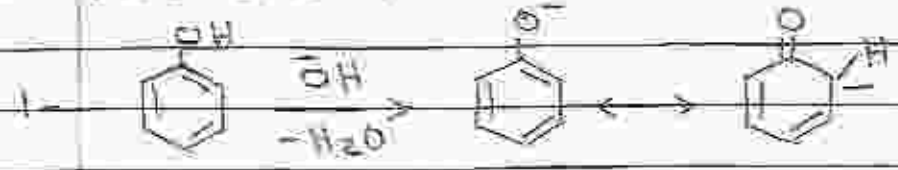
Reimer Tiemann reaction تفاعل رايمر-تيمن

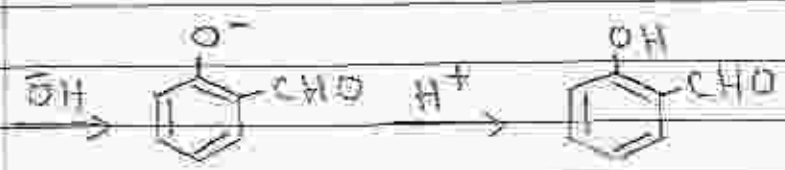
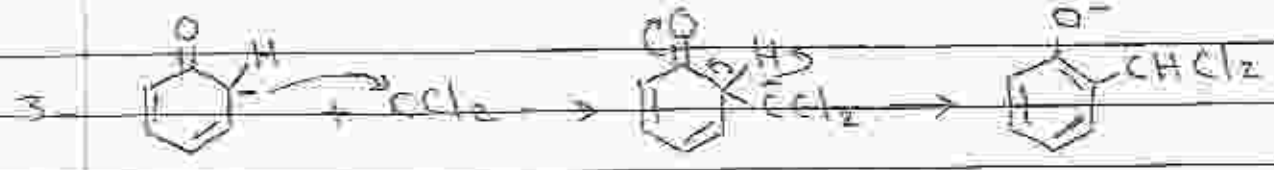
يتم إجراء تفاعل رايمر-تيمن باستخدام كلوروفورم و هيدروكسيد الصوديوم في محلول قلوي من كلوريد الصوديوم على الفورسول و CHCl_3 على التوالي. إن CHCl_3 يتفكك بدرجة كبيرة إلى CCl_2 الذي هو الكاربونيل الذي يتفاعل مع الفورسول لإنتاج الفورسول و يتفاعل مع الفورسول البروناتيبي.



phenol chloroform salicylaldehyde anion Salicylaldehyde

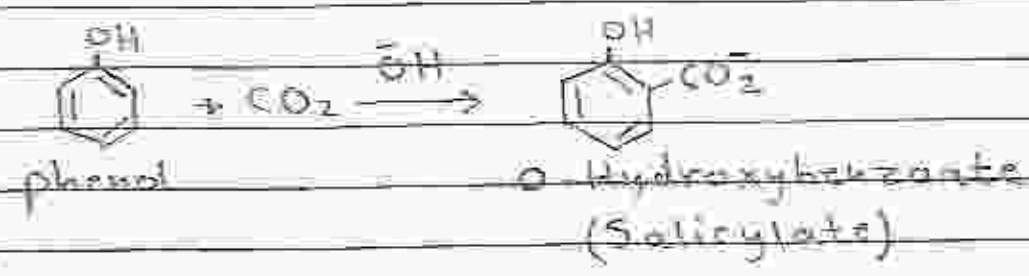
Mechanism:



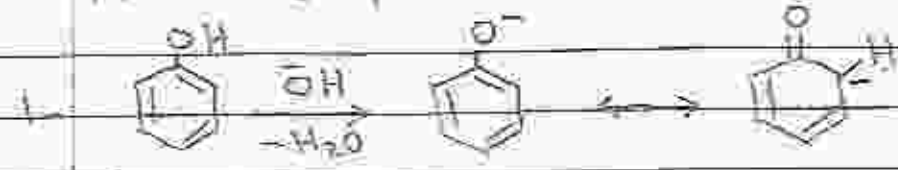


١٧٠٠ كولبي-شميدت reaction

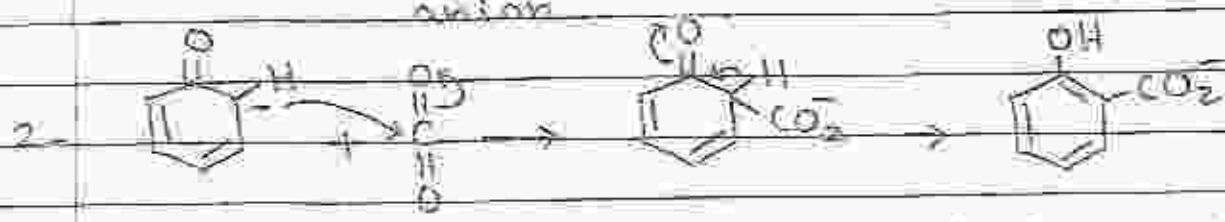
هو تفاعل فينولات مع ثنائي اوكسيد الكربون (CO2) في وسط قاعدي (OH-).
الاجزاء:



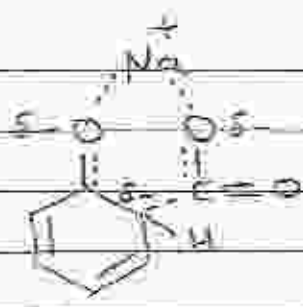
Mechanism:



phenol phenoxide anion



عند اجراء التفاعل في وسط قاعدي (NaOH) فان الناتج هو اورثو هيدروكسي بنزوات الصوديوم مع كمية قليلة جداً من الايزومر بارا. لكن عند اجراء التفاعل في وسط قاعدي (KOH) على فيتوكسيد البوتاسيوم فان الناتج الرئيسي يكون ملح الكالمن بارا (بارا هيدروكسي بنزوات البوتاسيوم). واقتراح بان سبب افضلية الهجوم على الموقع اورثو فيتوكسيد الصوديوم ناتج عن استقرار الحالة الانتقالية عبر (Chelation) بواسطة Na+ في المزدوج اليونيون:

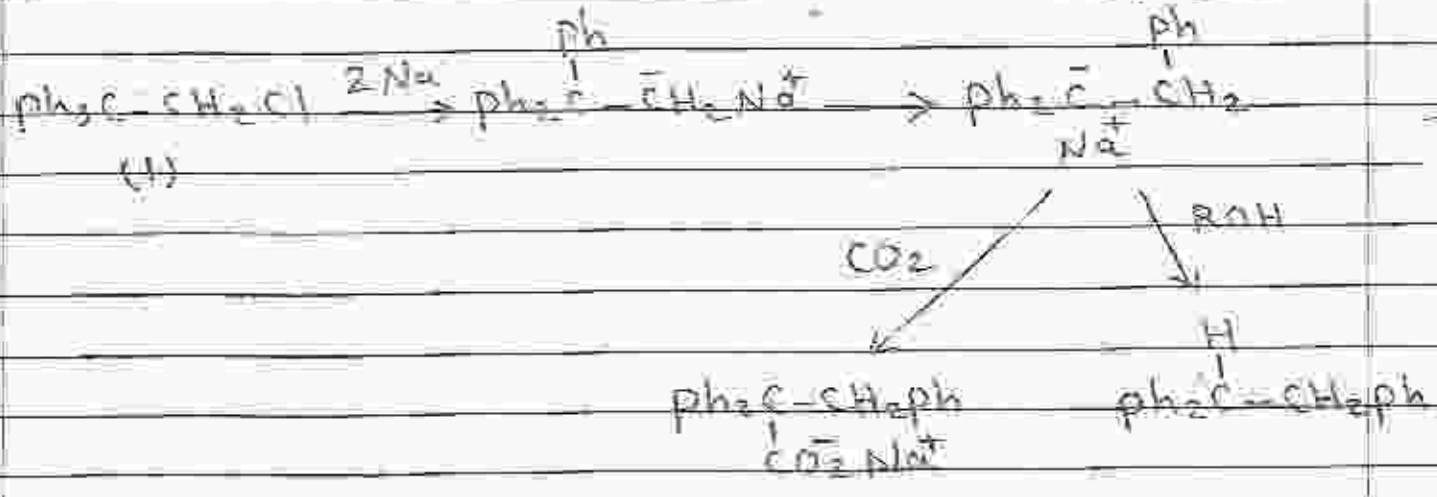


T.S.

الأيون Na^+ الموجه هو أكبر، وبالإضافة إلى احتمال أن يكون دوره أقل تأثيراً في الاستقرار هذا وبذلك يصبح الهجوم على الموقع ياراً أكثر ملاءمة.

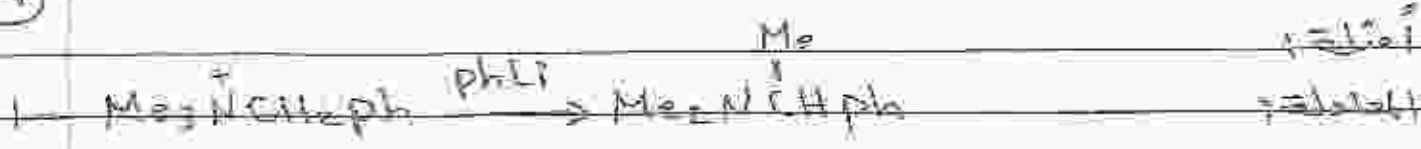
3 إعادة الترتيب: Rearrangement

إعادة الترتيب التي تشمل أيونات كاربون البنية والتي خلالها تتم إعادة الهجرة المهاجرة الذرية كأيون الكاربانيون (أيون الكاربون السالب) يكون مزيج الكروني في أقل شيوعاً بكثير عن تلك التي تشمل أيونات الكاربين الموجبة والتي خلالها تجلب الهجرة المهاجرة مزيجاً الكرونياً معناه إلا أن هناك أمثلة معروفة لتفاعلات -1,2 لجابج اربيل من ذرة كاربون كإحداثاً عند تفاعل الصوديوم مع الكاوريين (1)

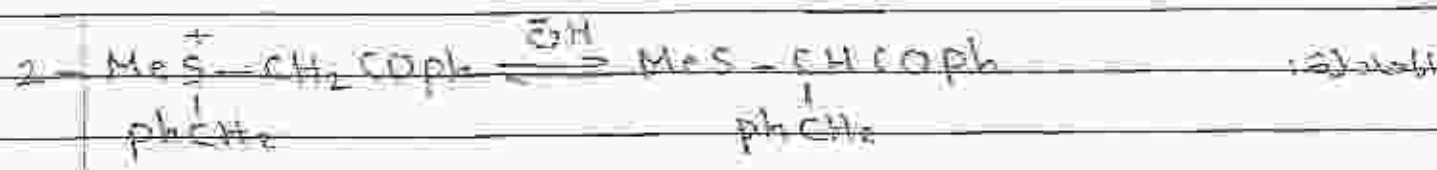


التفاعلات هذه، يتم لجابج الايدريل من كاربون الى كاربون، المعلقة للشحنة الى البنية (كاربونيون الكاربانيون) لا تحصل، لكن انتقال -1,2 لجابج الايدريل من ذرات N و S و O الى ذرات الكاربانيون هي معروفة - إعادة ترتيب - شيفرنغ

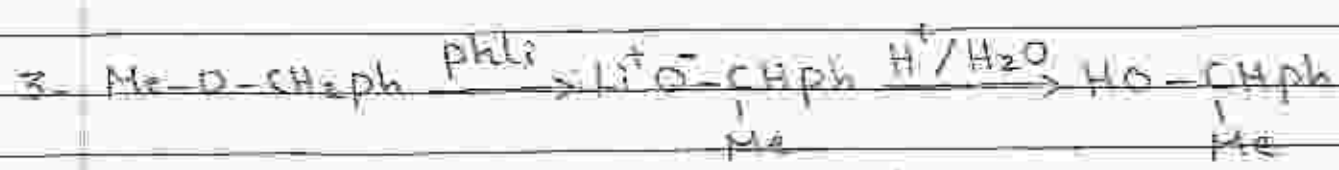
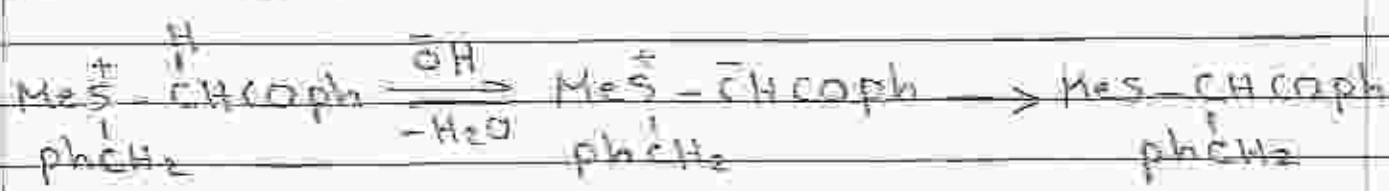
52



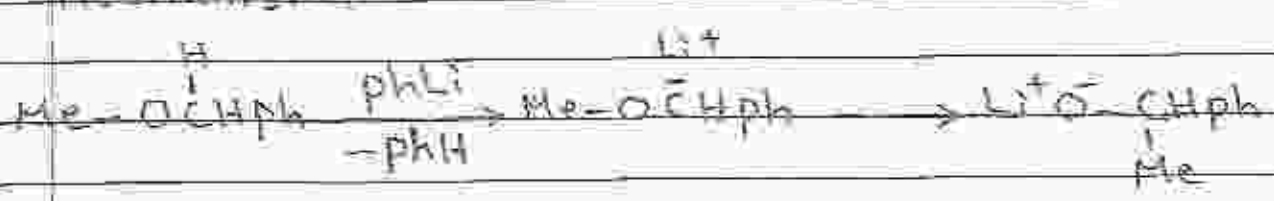
Mechanism:



Mechanism:



Mechanism:



إعادة ترتيب فافورسكي Favorskii rearrangement

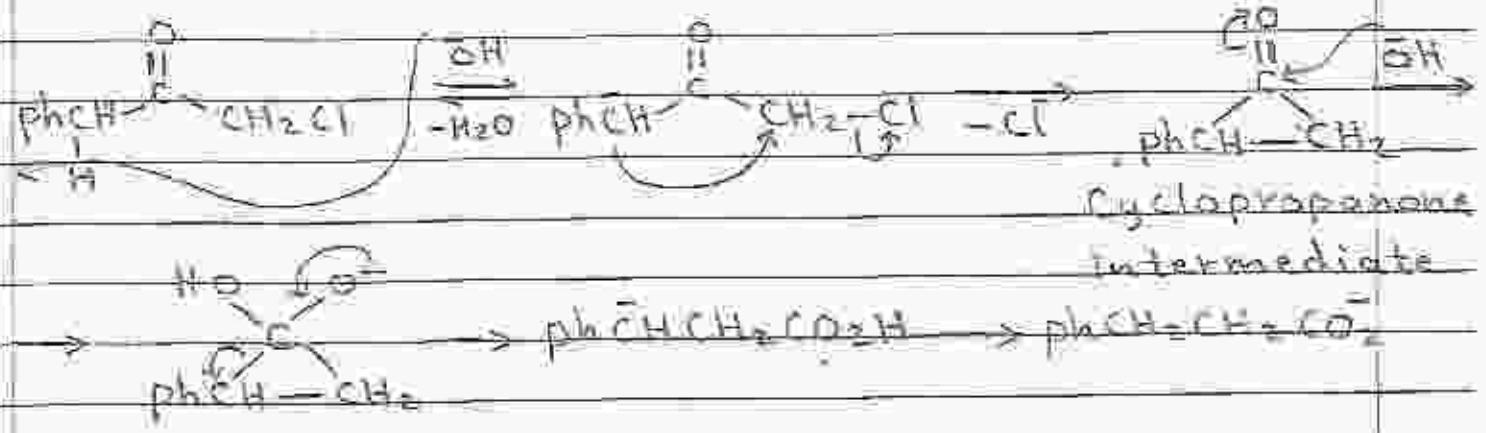
إعادة ترتيب صنفرة القاعدة Δ على التتابع ٣٤١ وتكوين بروبيونات
 هالوجيدية. يعالج البروبيونات الحلقية الوسيطية بعد ذلك من
 إضافة (OH^-) ثم فتح الحلقة لتكوين الكاربونات الأكثر استقراراً
 (أولي > بنزلي) ثم يعقب ذلك استبدال بروتيون وتكوين أيون
 الكاربونيل يلووت. إن البعاد ترتيبية كالتالي:

المعادلة:



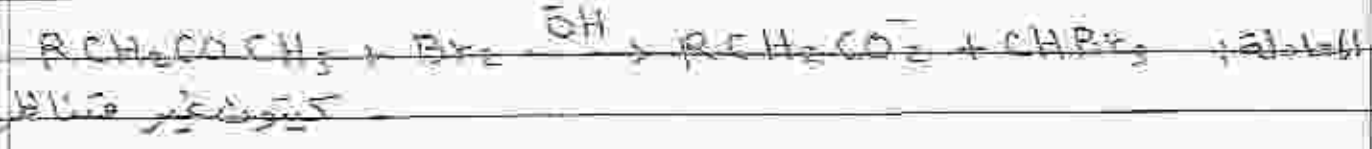
Benzylchloroacetyl Ketone
 1-phenyl-3-chloro-2-propanone

Mechanism:

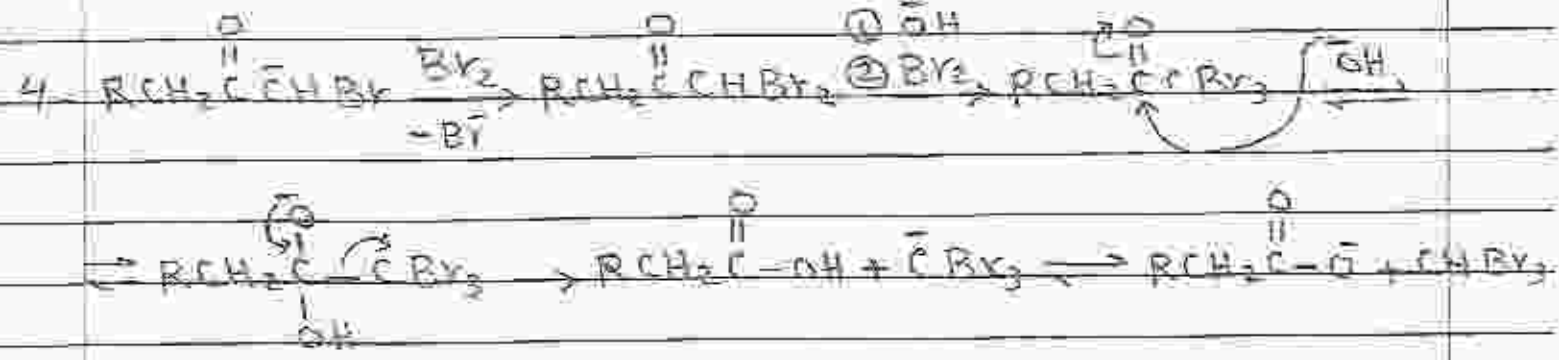
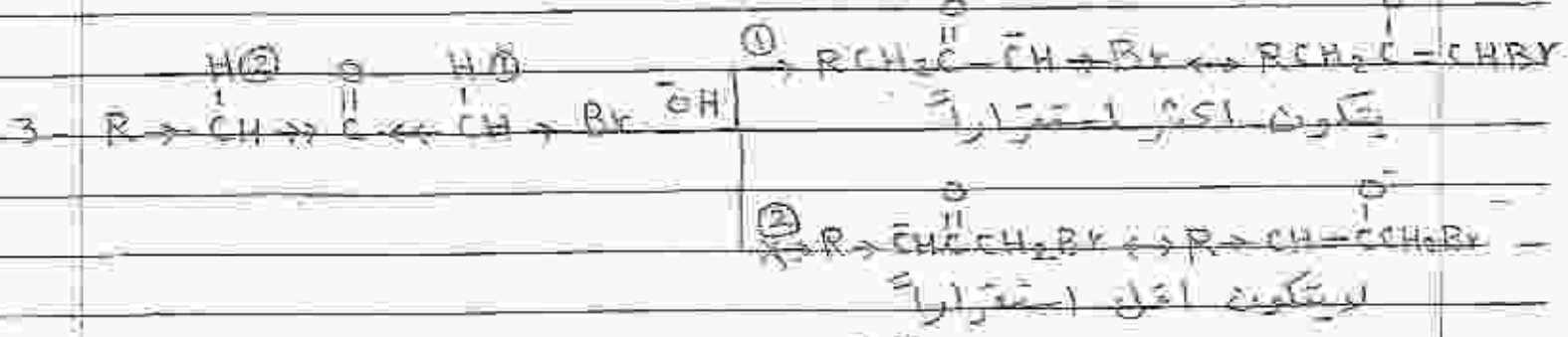
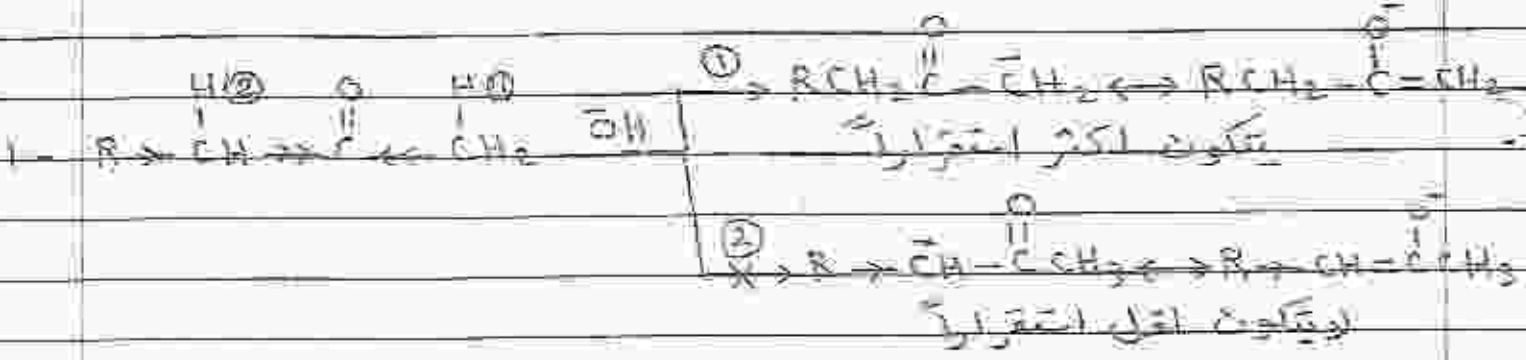


هالوجنة الكيتونات (Halogenation of Ketones)

تفاعل الكيتون مع الهالوجين (X_2) في حمض قاري ($\bar{O}H$) ويتكون أيون الكاربونيل الهالو (الكربونيل هاليد) كوسط في هذا التفاعل مثال:



Mechanism:



من أمثلة $CHBr_3$ يسمى بالهالوفورم وتعرف الهالوجنة الكيتونية بتفاعل الهالوفورم (haloform). لقد اتخذهت هذه العملية كآلية تسمى كيتونات الهالوجين باستخدام I_2 وقاعدة عينية، إلا أن CH_3 (اليودوفورم) الناتج هو عادة مفراة ذات رائحة مميزة وغير ذائبة في حمض التفاعل.

تعويض نيوكليوفيلي على ذرة كربون



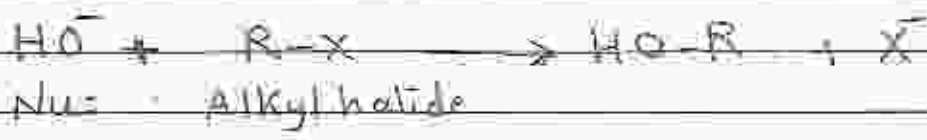
Nucleophilic substitution at a saturated

Carbon atom

①

تفاعلية S_N

مثال: تفاعل البرزاهة بتحويل هاليد الألكيل (alkyl halide) إلى كحول alkohol بتأثير قاعدة وظيفية



X = Cl, Br, I

تقسيم التفاعلات في هذا النوع إلى نوعين:
1- النوع الأول (S_N2): وفيه سرعة التفاعل تعتمد على تركيز هاليد الألكيل وتركيز النيوكليوفيل.

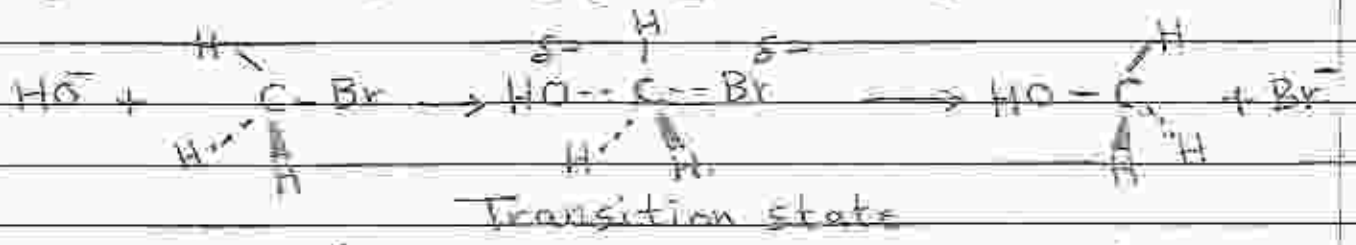
$$Rate = k_2 [RX] [Nuc]$$

2- النوع الثاني (البرزاهة): وفيه سرعة التفاعل تعتمد على تركيز هاليد الألكيل فقط.

$$Rate = k_1 [RX]$$

في بعض الأحيان معدل الـ Rate هو مزيج معدل الـ k_1 و k_2

لقد وجد بأنه التفاعل الثاني للهاليد الميثيلي بروموميثان bromomethane في قاعدة هاشية يسير في المعادلة الآتية:



وذكر ذلك بأنه يدل على أهمية كل من هاليد الألكيل وأيون الهيدروكسيد في الخطوة المحددة (أبداً خطوة) لسرعة التفاعل اقترح انجولد (Ingold) حالة انتقالية يجمع فيها أيون الهيدروكسيد

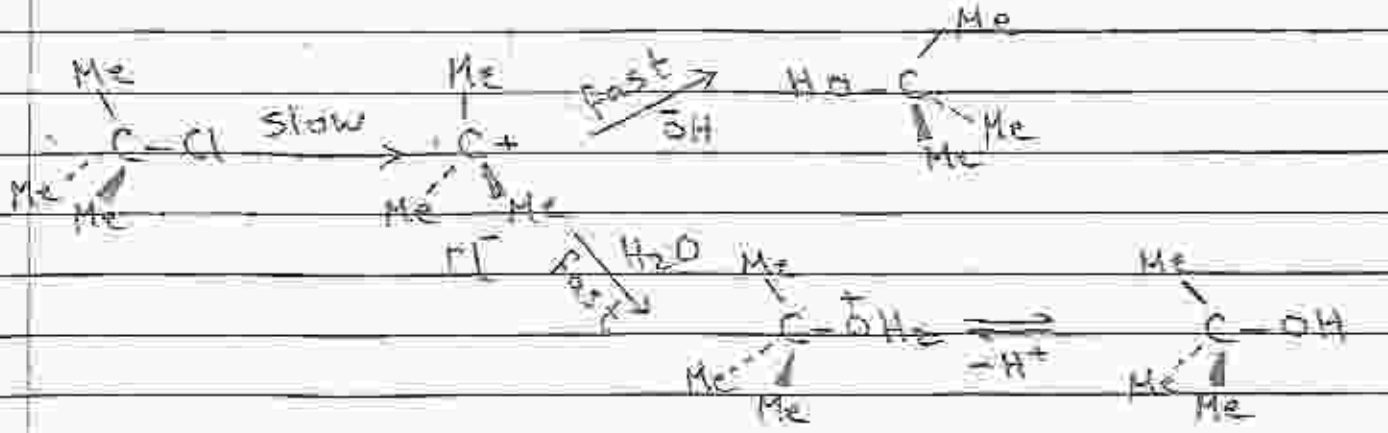
2

مرتبطاً جزئياً بفترة الكربون المتفاعلة قبل أن ينفصل أيون البروميد بصورة تامة عنها، لذلك فإن جزءاً من الطاقة اللازمة لتركيب $C-Br$ تُجهز من تلك الناتجة من تكوين $C-OH$.
 تنتشر الشحنة في البنية الحرة الانتقالية أثناء انتقالها من الهيدروكسيل إلى البروم، وتصبح ذرات الهيدروجين المتصلة بفترة الكربون حرة نحو واحد.

هذا النوع من الميكانيكية - من قبل الكوليد S_N2 ويرمز إلى تعويض نيوكلوغفيل ثنائي الجزئية

Substitution Nucleophilic Bimolecular

على العكس من ذلك وهو بأن التحلل الحثي للهاليد الثاني 2 chloro-2-methylpropane
 (كلوريد البيوتيل الثاني t -butyl chloride) في قاعدة عالية كما في المعادلة الآتية:



حيث لا تعتمد السرعة على تركيز $[OH^-]$ أي ليس له دور في الخطوة المحددة لمعدل التفاعل (الخطوة البطيئة)، بل يحصل تأيين بطيء (الخطوة البطيئة) ليتكون الأزواج الأيونية $R^+ Cl^-$ ثم يتبعه هجوم سريع (غير محددة السرعة) من قبل النيوكلوغفيل OH^- أو المذيب. في هذا النوع من الميكانيكية S_N1 تعويض نيوكلوغفيل أحادي الجزئية

Substitution Nucleophilic Unimolecular

إن الطاقة اللازمة لتحويل التامين S_N1 من طاقة تذبذب الجزيئات المتأينة، وأن الايونات الموجبة هو أيون الكربون الموجبة المستوى الأحمق الذي يتكون، فيجب توفير المثال المناسبة أبعد ما يمكن عن بعضها البعض. يهاجم النيوكلوغفيل OH^- أو المذيب (مثل الماء) من خلال الجانبين.

(3)

تتبع هاليد الألكيل التي لها الآتي حسب ميكانيكية S_N2:



تتبع هاليد الألكيل التي لها الآتي حسب ميكانيكية S_N1:



التأثير الإلكتروني والتأثير الفراغي على الحالة الانتقالية
Stereo-electronic effects in S_N2.

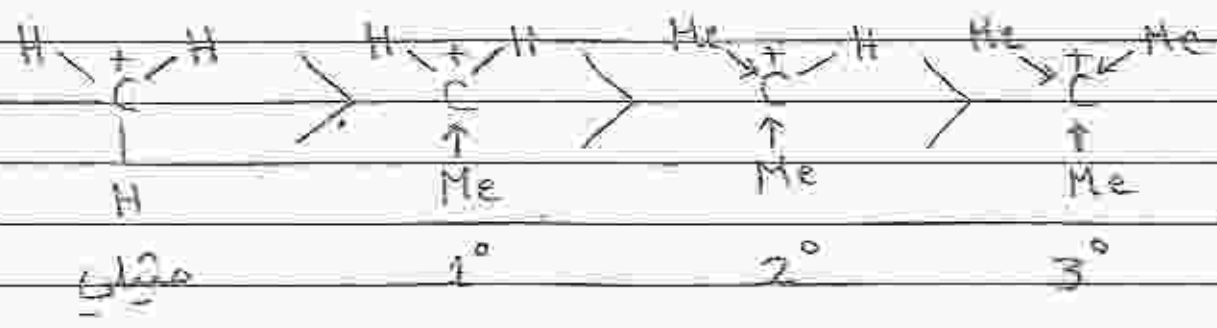
في الحالة الانتقالية للتفاعل S_N2

تأثير الكربون

إلى تأثير الـ back carbon الدافع لجميع الألكيل (R) يجعل ذرة الكربون الحاملة للهاليد (X) أكثر البنية لذات استقطاب موجب أقل لذا فإنها تتهاجم بسهولة من قبل OH⁻.

تأثير فراغي

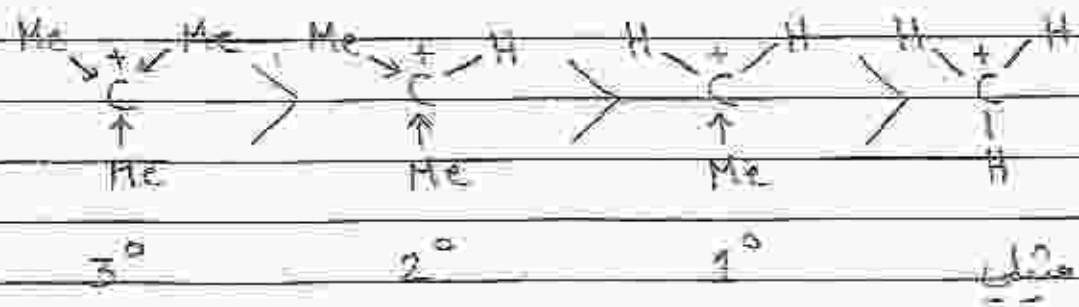
إن OH⁻ ستجد صعوبة متزايدة في الهجوم على ذرة الكربون الحاملة للهاليد بزيادة عدد مجاميع الألكيل المعوض في ذرة الكربون، حيث يحصل زيادة في الازدحام (Crowding) عند الانتقال من الهاليد الأولي (الربيع مجاميع) إلى الحالة الانتقالية (خمس مجاميع) وكلما يزداد حجم المجاميع الوصلية المعوض (H → Me) كلما يزداد الازدحام في الحالة الانتقالية فترداد الطاقة فيصبح كونيها ابطأ وعلى فإنت سرعة التفاعل S_N2 تنقل بالانتقال عبر الحالة



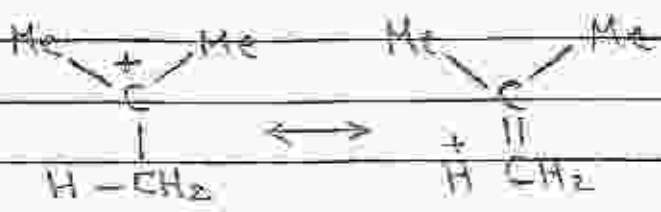
في الحالة الانتقالية المتأخر

تأثير الكربوني

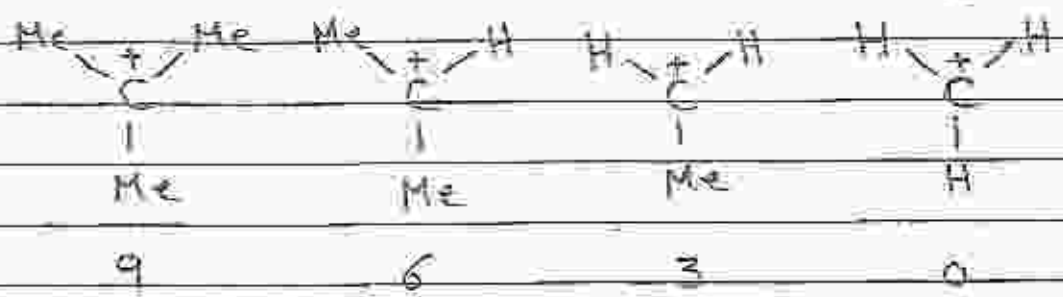
يزداد استقرار أيون الكاربون الموجب في المزدوج القوي من خلال تأثير الحث



وتأثير فوق، التعاقبي



غير ذرات الهيدروجين المتصلة بالكاربونات α في الأيونات الكاربون الموجبة لها 9، 6، 3، 0 هيروجينات من هذا النوع على التوالي

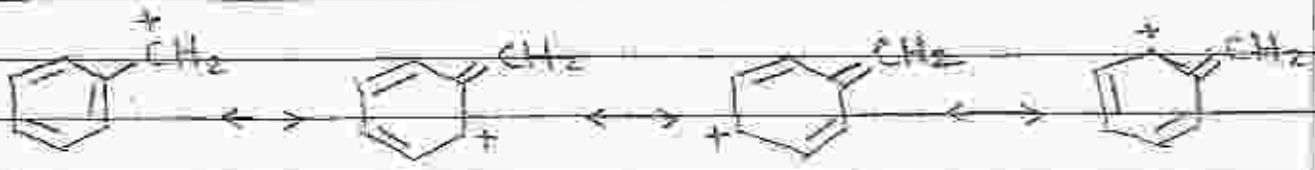


تأثير فراغي

يصلب تقليل بالازدهام عند الانتقال من الهاليد الأصلي (أربع مجاميع) ذي التوزيع الهرمي رباعي الاطوح Tetrahedral (التجهين sp^3) الى أيون الكاربون الموجب (ثلاثية مجاميع) الذي له توزيع هـ توي (التجهين sp^2)، إن الجاميع الثلاثة، هي أبعد ما يمكن بعضها عن بعض في أيون الكاربون الموجب الهـ توي، ونسبة التقليل في الازدهام يزداد بزيادة الحجم (H → Me) وعليه يزداد سرعة التفاعل S_N1 .

CH₃Cl كلوريد الميثيل تتبع ميكانيكية S_N2

benzyl chloride or phenylchloromethane PhCH₂Cl
ميكانيكية S_N1 واي S_N2 لانه عندما يتأين يعطي benzyl cation
التي تمر عبر انتشار الموجبة.



diphenylchloromethane Ph₂CHCl تتبع ميكانيكية S_N1

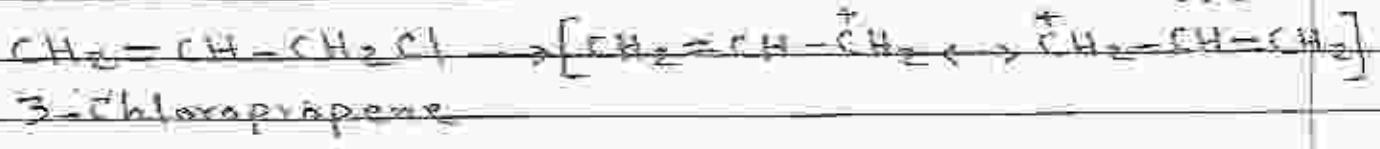
لانه عندما يتأين يعطي أيون الكاربون الموجبة التي تمر عبر انتشار الموجبة.

triphenylchloromethane Ph₃CCl تتبع ميكانيكية S_N1 لانه

عندما يتأين يعطي أيون الكاربون الموجبة التي تمر عبر انتشار الموجبة.

3-chloropropene (allyl chlorides) مثل كلوريد بروبيين
تتبع ميكانيكية S_N1.

بسبب استقرار أيون الكاربون الموجبة بالامتداد الموجبة الموجبة.



vinyl halides (vinyl halides) مثل كلوريد ايثين

chloroethene CH₂=CHCl ميكانيكية S_N1 أو S_N2

ميكانيكية S_N1 / لانه ذرة الهالوجين مرتبطة بكاربون SP² الهجين
لذا يكون الزواج المكون للذرة الـ C-H
الكاربون، ولان الذرة الـ C-H قوية لانها

جوانب فيقل الميل للتأين ويكوّن أزواج أيونية (ثنائية القطب) (dipole)

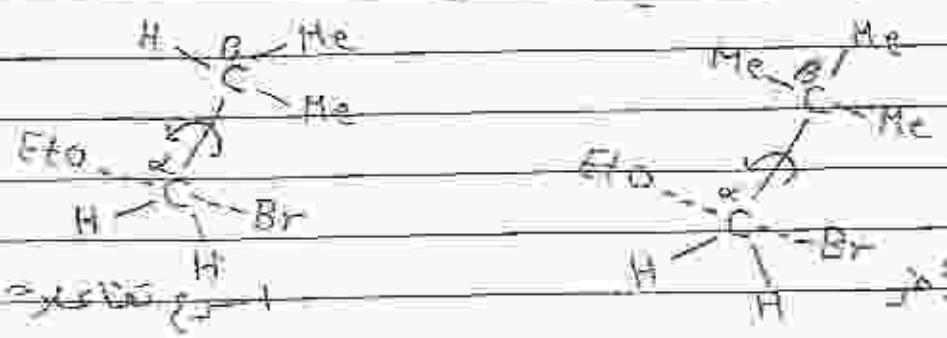
ميكانيكية S_N2 / لثبات الكرومات، الأهمية المرجوحة II تمنع اقتراب النيوكليوفيل المهاجم، وإن الأهمية المرجوحة لن يتعد في استقرار الحالة الانتقالية S_N2

يؤثر العوامل الفراغية على سرعة التفاعل عندما يكون التوضيح في الموقع - / لأن ذلك يثقل البرقارم العظيمة في الأجزاء

MeCH ₂ Br	MeCH ₂ CH ₂ Br	Me ₂ CHCH ₂ Br	Me ₃ CCH ₂ Br
1.0	2.8 × 10 ⁻¹	3 × 10 ⁻²	4.2 × 10 ⁻⁶

هذه جميعاً هي نتائج التفاعلات (التأين S_N2 جيداً) لواليدان الأكيل مع النيوكليوفيل EtO⁻ من الاختلافات في التأثيرات الإلكترونية للمجموع المائل عبر ذرتي الكربون ولا يعتبرن هوية ليل جداً وعلى غرارها يبدى الاختلاف في السرعة هو فراغي بمعنى زيادة صعوبة اقتراب EtO⁻ من ذرات الكربون المائلة (Br) وزيادة الزدحام في الحالة الانتقالية الناتجة

إن سبب التفضيل الكبير الواضح في الأرومات البروميدية مثل بروبان 1-bromo-2-methylpropane والأرومات C₄ ثنائية فيل بروبان 2,2-dimethylpropane bromo-2,2-dimethylpropane (neopentyl bromide) يعود إلى الحالة الانتقالية للأول، بالرغم من كونها مزدوجة لكن يمكن أن يصل دوران حول الأصرة (C-C) عند الذي يعترض النيوكليوفيل EtO⁻ هو الهيدروجين فقط، لا يوجد هناك تقليل مماثل لزدحام الحالة الانتقالية للأخرى



أقل تفاعلية الأول

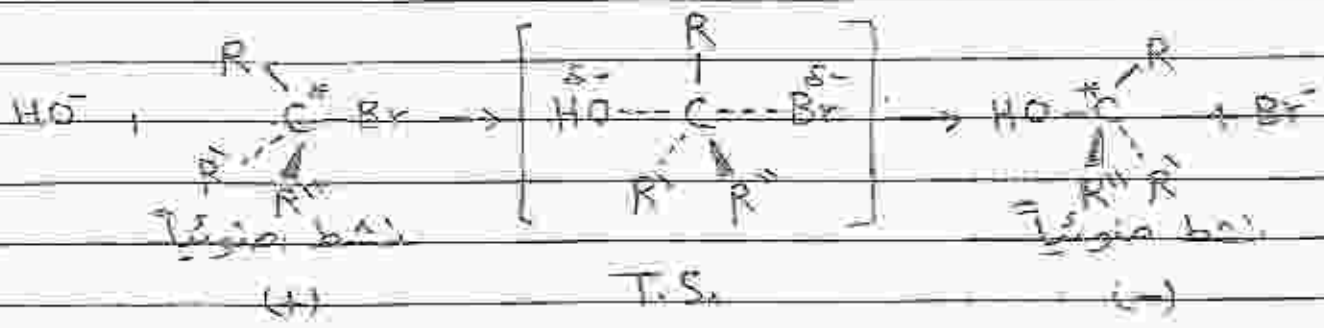
أقل تفاعلية الثاني

الكيمياء الفراغية لتفاعلات التعويض النيوكليوفيلي

Stereochemistry of S_N mechanisms

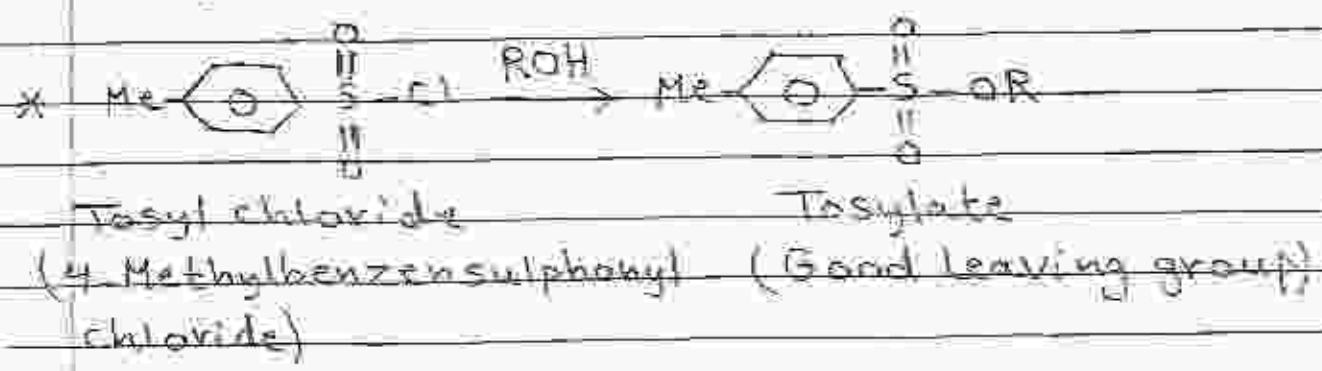
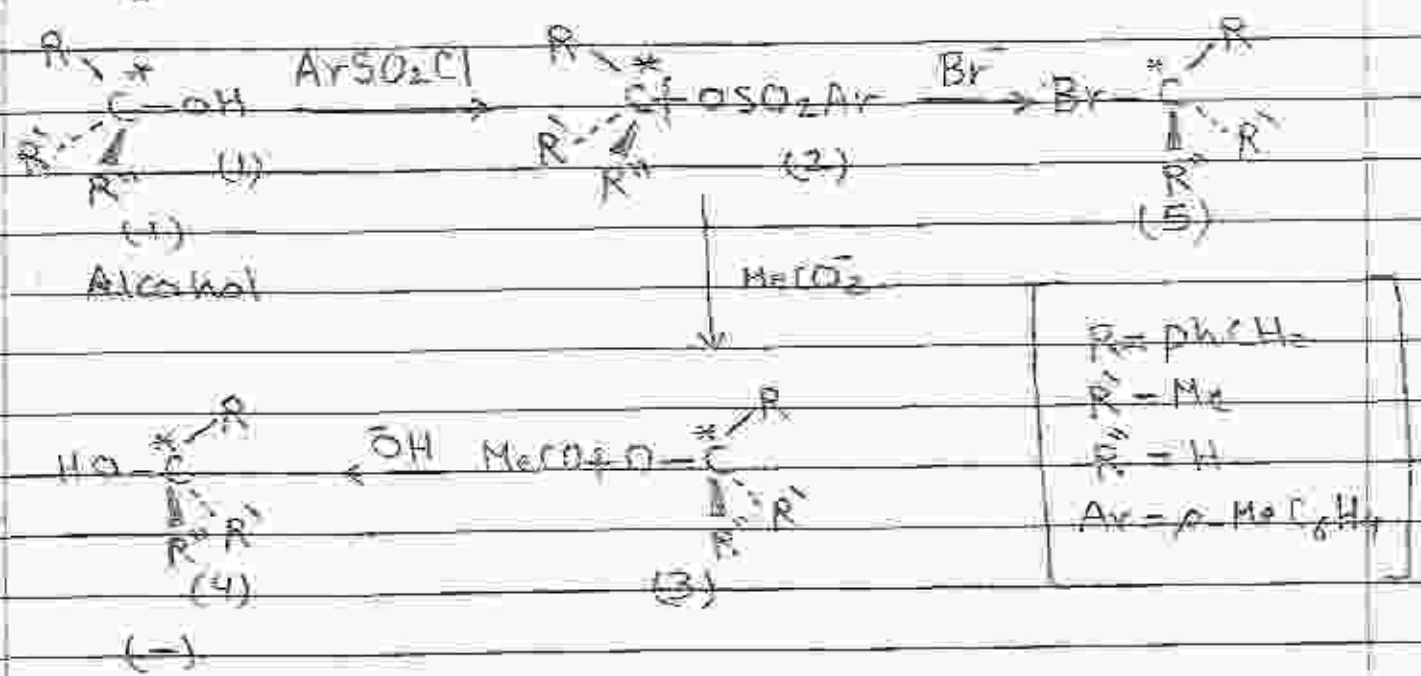
1. ميكانيكية S_N2: انقلاب التوزيع الفراغي

مثال: التفاعل التالي لهاليد كيرالي نشط ضوئياً (optically active) الكيرال الذي هو النقيض لارتباطه على صورته في المرآة.



يهاجم أيون الهيدروكسيد HO⁻ المركز الكيرالي (chiral center) لهاليد الكيرال، ليس بحالة الانتقال T.S. يعطي الكحول النقيض انقلاباً فيه التماثل المبدئية المرتبطة بذرة الكربون، وتوصف ذرة الكربون بأنها عكس بانقلاب في توزيعها الفراغي (inversion of its configuration).

١٧) تسمية وتعريف وأشباه، حدود الانقلاب في التوزيع الفراغي



تفاعل الكحول الكيرالي (1) مع كلوريد التوسيل (tosyl chloride) وهذا التفاعل لينتج كبر أمية (2) العائدة للكحول، ليتكون الاستر (التوسيلات، tosylate) (2) الذي يجب ان يكون له نفس التوزيع الفراغي للكحول الاصل الكيرالي. يتفاعل الاستر (2) مع النيوكوتويل $MeCO_2$ ليحصل تفاعل تعويضي تزداح خلاله مجموعة $ArSO_2$ وتحل محلها $MeCO_2$ أي تنكسر الأهمية مع لذا يحصل انقلاب في التوزيع الفراغي ليتكون الناتج (3) الاسترات (acetate).

هذا إجراء تفاعل التبادل القاعدي للأسترات (3) (4) لإنتاج الأهمية مع هذا الكحول الناتج له نفس التوزيع الفراغي للأسترات (3).

(9)

بما ان الكحول (1) هو صورة فراغية للمادة الدوائية (1) أي بها اتجاه
تدوير الضوء إلى يمين، بالتجاه المعاكس (1) (2) (3) (4) لأن
يصل انقلاب في التوزيع الفراغي (وهذا الانقلاب يحصل عن خلال
تفاعل $MeCO_2$ مع التوسيلات (2).

تفاعل التوسيلات (2) مع النيوكوتونيل Br^- ليحصل انقلاب في
التوزيع الفراغي للمركب الناتج (5).

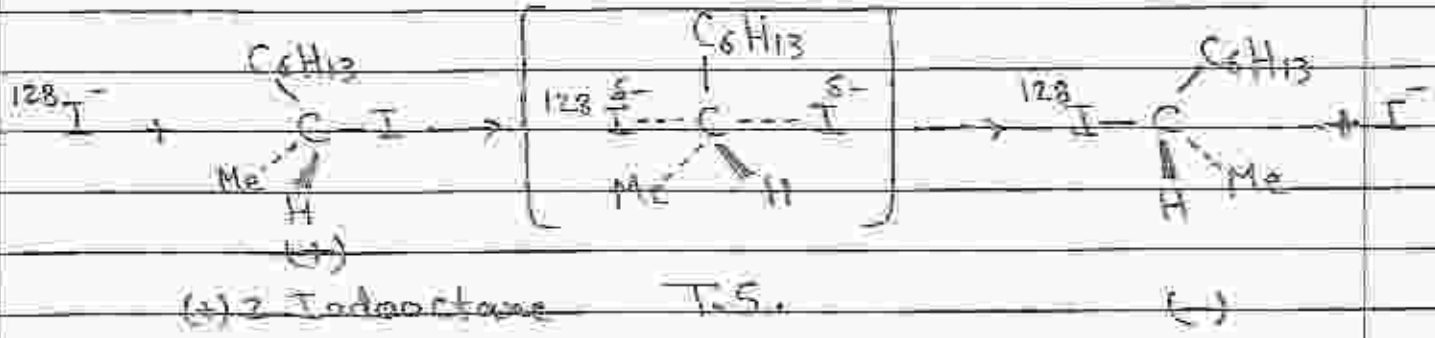
تفاعل التوسيلات (2) مع عدد من الربيونيات، تعطى انقلاب
في التوزيع الفراغي في كل حالة وعليه بالبيكارب، الذي يحتاج بأنه
يصل عند التفاعل مع Br^- لتكوين البروفيد (5) أي أن البروفيد (5)
تتأخر يات (3) أي أنه توزيع فراغي معاكس للكحول الأصلي (1) \leftarrow
الذي يتأخر يات S_N2 يصاحبها انقلاب التوزيع الفراغي

(inversion of configuration)

التجربة العبقريّة

هي تجربة لثبات التفاعلات الوسيّة الـ S_N2 المشايقة البريّة مصوّبة بالتأثير التوزيع الفراغي.

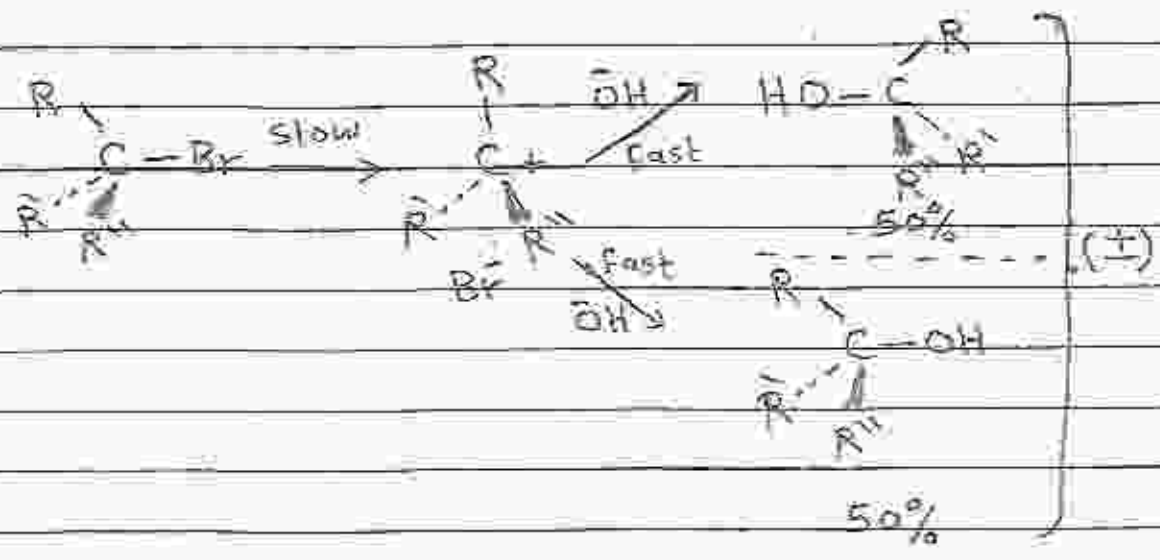
تفاعل هاليد ألكيل ثالثي ضوئياً تفاعل انتزاعي ينتج أيون الهاليد كزوجة نظائريّة (نيوكلوفايل) على تفاعل النيوكلوفايل $^{129}\text{I}^-$ مع ^{128}I أيودو أوكتانل مثال ضوئياً iodooctane (2).



تم مراقبة التفاعل باستخدام جهاز polarimeter ولاحظ ان الـ $[\alpha]_D^{25}$ الضوئي للحلول يتألف من الصفر اي ان الناتج هو لاسي (racemic) بسبب انقلاب التوزيع الفراغي للبريّة (اي توزيع فراغي متساوي للبريّة الوصلية).

يلاحظ ان تفاعل تعويض نيوكلوفايل الثاني البريّة S_N2 يجب ان يصحبها انقلاب في التوزيع الفراغي.

ميكانيكية SN1: الرابعية



الخطوة الأولى: تتكون أيون الكاربون الموجب المستوي في خطوة التفاعل البطيئة المحددة لسرعة التفاعل.
 الخطوة الثانية: يواجه النيوكليوفيل OH⁻ أو المذيب H₂O وبصورة متساوية من كلا جانبي أيون الكاربون الموجب المستوي، ليتكون مزيج 50:50، لا فرق له في التوزيع الفراغي للمادة الأولية وبالتالي لا يمكن التوزيع الفراغي للمادة الأولية، أي يحمل راسميكية (racemisation) والنتيجة (±) غير نهائية ضوئياً.

تعتمد نسبة الناتج (الذقارب واليه تماثل):

شكل الهاليد، أي: نسبة استقرار أيون الكاربون الموجب الذي يتشكل عنده.

المذيب: أي: قابليته كنيوكليوفيل.

يزداد مقدار الراسميكية (racemisation) بزيادة استقرار أيون الكاربون الموجب (Carbocation)، بينما يزداد مقدار الذقارب في التوزيع الفراغي (inversion of configuration) كلما يكون المذيب أكثر نيوكليوفيلية.

تتبع التأيين للعدد ا و تفاعل S_N للذئيب الذئيب



(1) هو مزدوج أيوني متقارب، تتكون فيه الأيونات المتذبذبة متقاربة جداً لبعدها ولا تفصلها جزئيات الذئيب.

(2) هو مزدوج أيوني مفصول بالمذيب.

(3) مزدوجات أيونية مفصلة تماماً وكل منها مترنوب لوحد.

الهجوم على R⁺ من قبل جزئيات المذيب مثل H₂O في تفاعل تكملي حاد في حالة (1) يؤدي إلى انقلاب الكونج صحياناً من قبل أيون البروفيد، أي الهجوم يحصل على الجانب الخلفي للـ R⁺ ولا يحصل على الجانب الأمامي.

الهجوم على R⁺ من كل الجانبين يعطي مزيجاً رئيسياً في حالة (2).

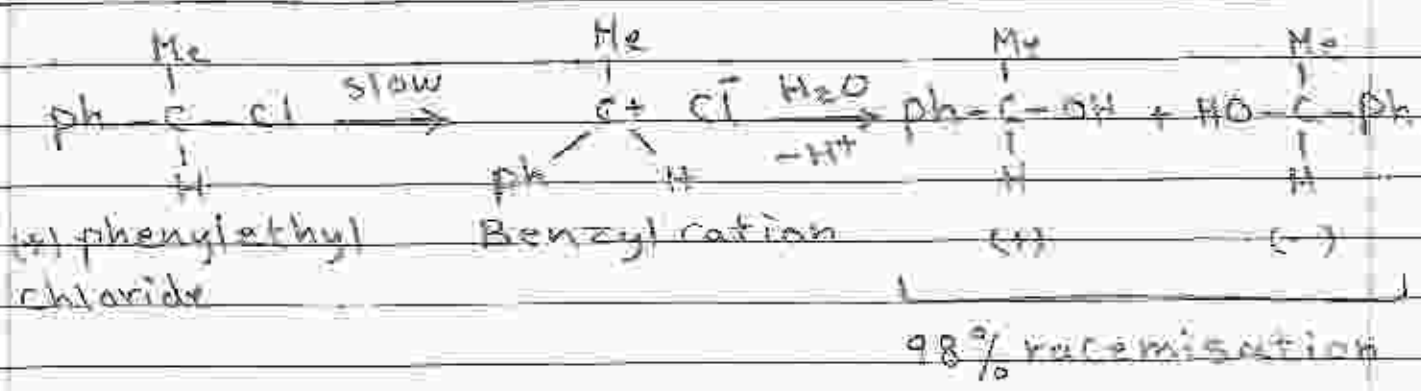
الهجوم على R⁺ من كلا الجانبين في حالة (3) ، والهجوم من غير ذلك احتمال تكون المزيج الرئيسي وتزداد الراسمية كلما يطول حياة R⁺.

يطول عمر R⁺ كلما كان أكثر استقراراً.

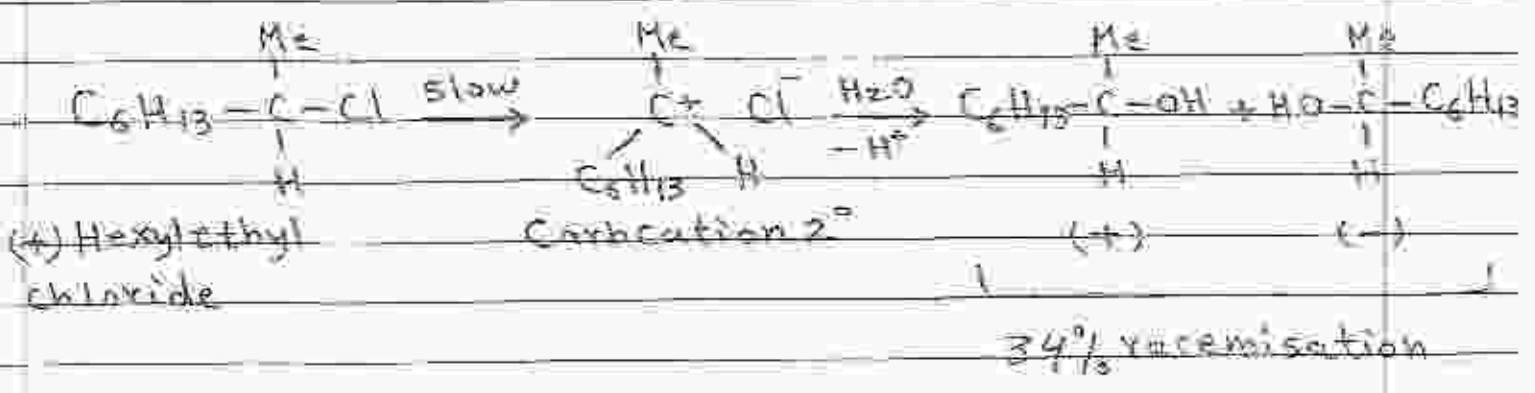
يقصر عمر R⁺ عندما يكون الذئيب أكثر نيوكلوфильته.

في اثناء التفاعل الكاينجي (solvolysis) للكربيد الاكسجيد متوتيرا

يحصي 98% (+) C₆H₅CHMeCl
يحصي 34% (+) C₆H₁₃CHMeCl



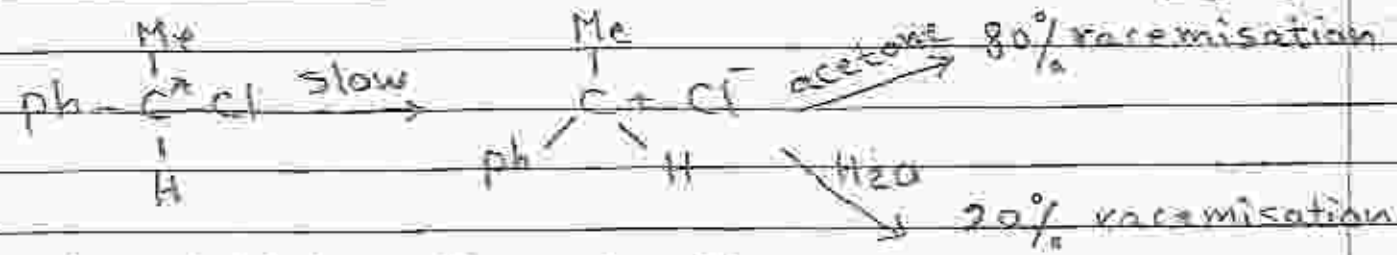
في حين تكون أيون الكاربون الموجب من نوع البنزيلي (benzyl) أكثر استقراراً، فكلما ازداد استقرار أيون الكاربون الموجب Carbo cation كلما يطول عمره ويبقى لفترة أطول فتزداد فرصة الهجوم النيوكليوفيلي وتزداد نسبة الراسميّة.



في حين تكون أيون الكاربون الموجب من نوع الثالثية الأقل استقراراً مقارنة بالبنزيلي، فكلما يقل استقرار أيون الكاربون الموجب Carbo cation بقصر عمره ويبقى فترة قصيرة فتقل فرصة الهجوم النيوكليوفيلي فتقل نسبة الراسميّة.

(1E)

يؤدي القلّال المذيب للركب اللطيف ضريباً phenylethyl chloride
 CH₃CH₂Cl (80%) والركب اللطيف راسية مقدارها 80% في
 الايثون و 20% في الماء.
 يقدّ المذيب (الماء) نيوكاوفيل أقوى من الايثون، فكلّ المذيب
 اكر نيوكاوفيل كلما يقصر عمر R⁺ ويبقى لفترة قصيرة فتقل
 فرصة هجوم النيوكاوفيل (أو القلّال المذيب SN1) فتقل نسبة
 الراسية.



(b) phenylethyl Benzyl cation
 chloride

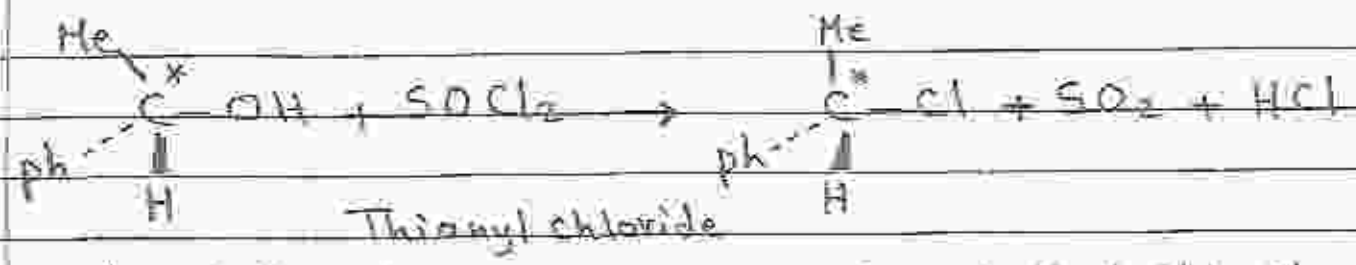
3- ميكانيكية SN1: ابقاء التوزيع الفراغي

هي تفاعلات SN1 تحصل مع ابقاء على التوزيع الفراغي لأي
 المادة الأولية والناج (مما يعني التوزيع الفراغي، ويعتمد معدل
 التفاعل على تراكيز المواد المتفاعلة، اين التسمية الاخرى
 لتفاعل هو تفاعل تعويضي نيوكاوفيل داخلي او خارجي.



$$\text{Rate} = k_2 [ROH][SOCl_2]$$

Equation:

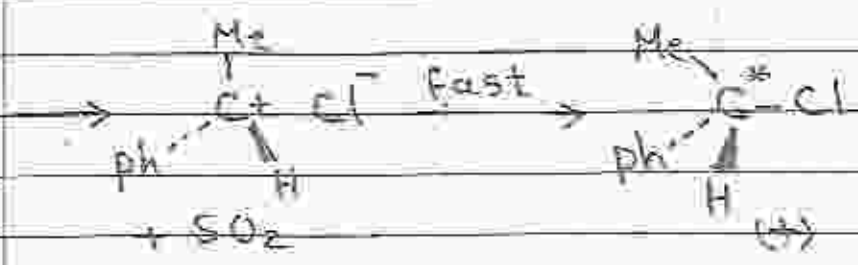
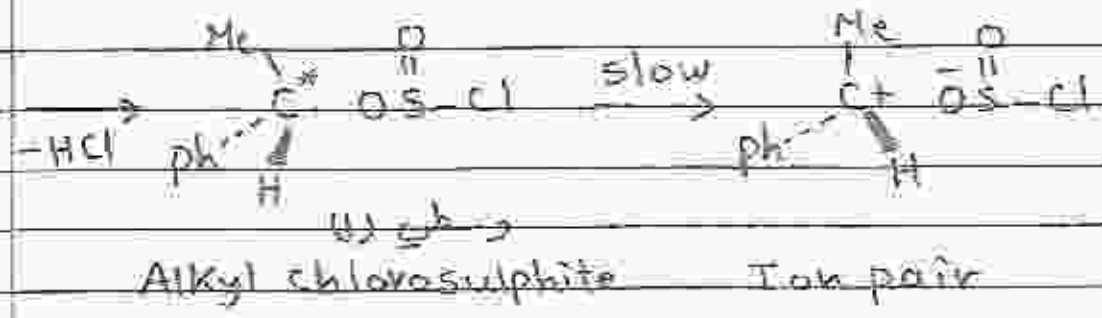
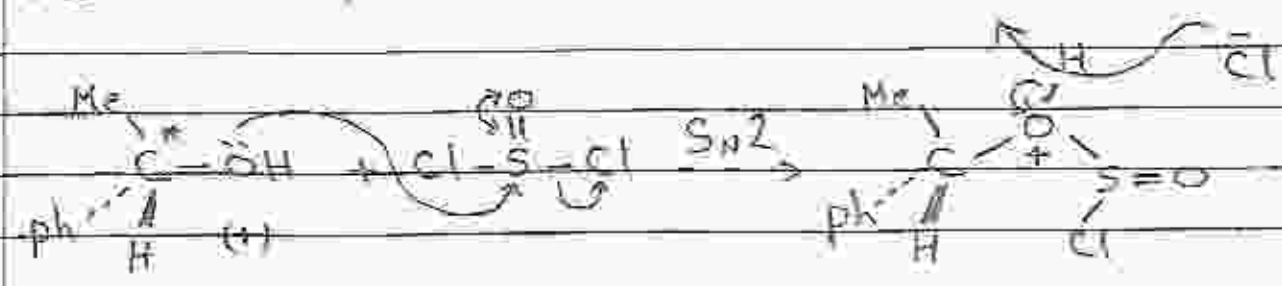


(a) α phenylethanal

(b) α phenylethyl chloride

10

Mechanism:

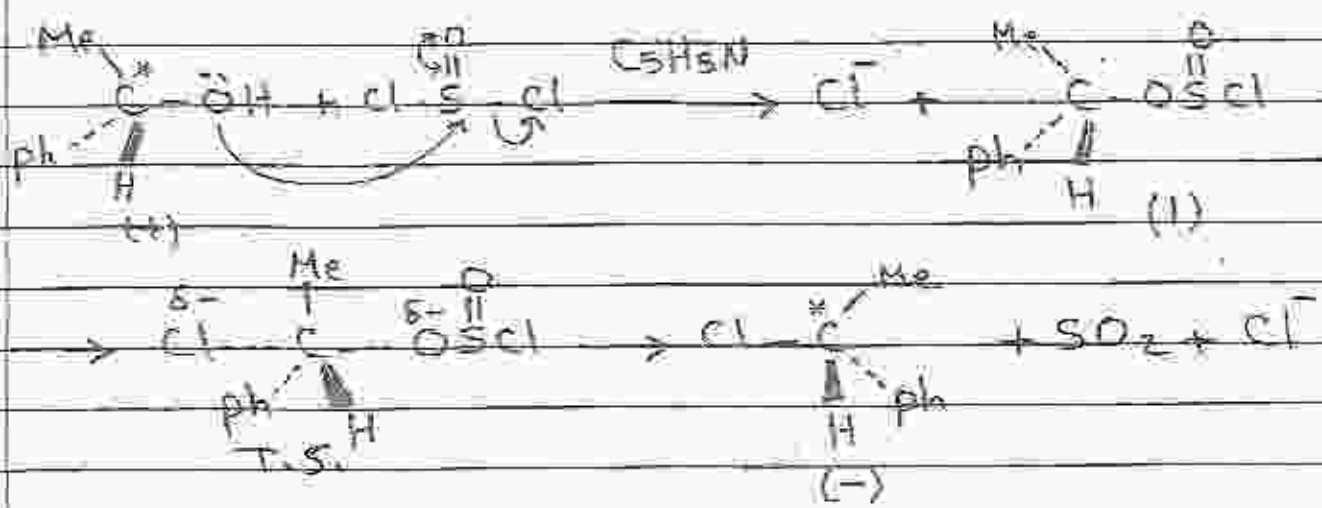


اذ يوجد كسر آصرة الوسيط (1) R-O خلال التفاعل لذا يتم البقاء على التوزيع الفراغي.
 تعتبر سرعة التجزؤة من خلالها الوسيط (1) ان الناتج R-Cl على قطبية المذيب كلما تزداد قطبية المذيب تزداد سرعة تجزؤة الوسيط (1) الى الناتج R-Cl.
 - استقرارية أيون الكاربون الموجب: كلما يزداد استقرار أيون الكاربون الموجب كلما تزداد سرعة تجزؤة الوسيط (1) الى الناتج R-Cl.

(17)

* في تفاعل $SOCl_2$ مع ROH بوجود البريديين فإن الناتج $R-Cl$ يحصل
بالتوزيع الفراغي.

بسبب تواء HCl الناتج خلال تكوين (1) من الكحول و $SOCl_2$
بواسطة البريديين التي $NHCl$ و C_5H_5N (عامل كلوريد البريدينيوم) «
وتكون C_5H_5N بنوكارونيل فعال، فإنه يهاجم (1) من الخلف، بتفاعل
 S_N2 اعتيادي ويؤدي إلى انقلاب التوزيع الفراغي.



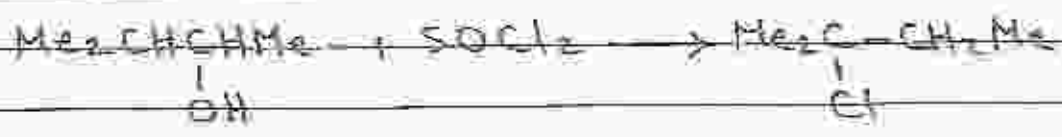
* pyridine  $\equiv C_5H_5N$

(14)

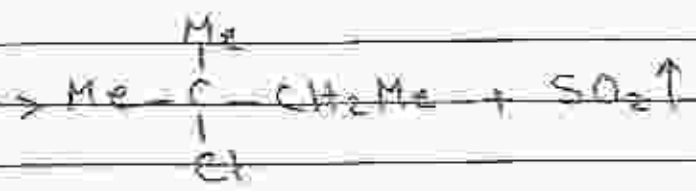
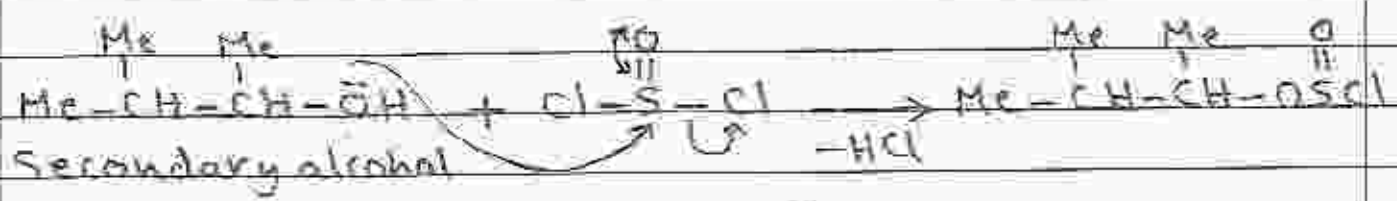
المركب الناتج من التفاعل بين SOCl_2 مع الإيثانول بالتوزيع الفراغي:

النتيجة
النتيجة

Equation:



Mechanism:

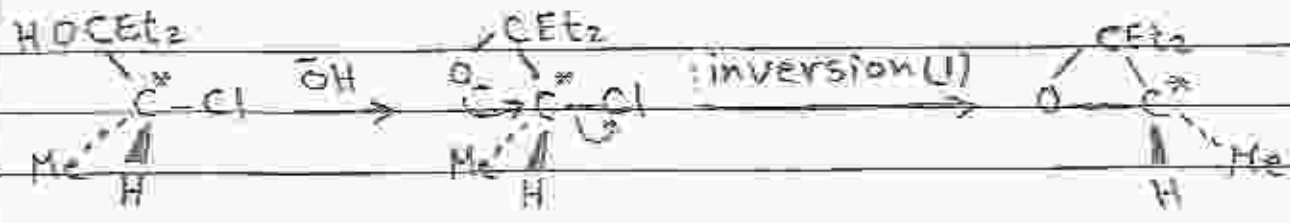


Neighbouring group participation: (retention)

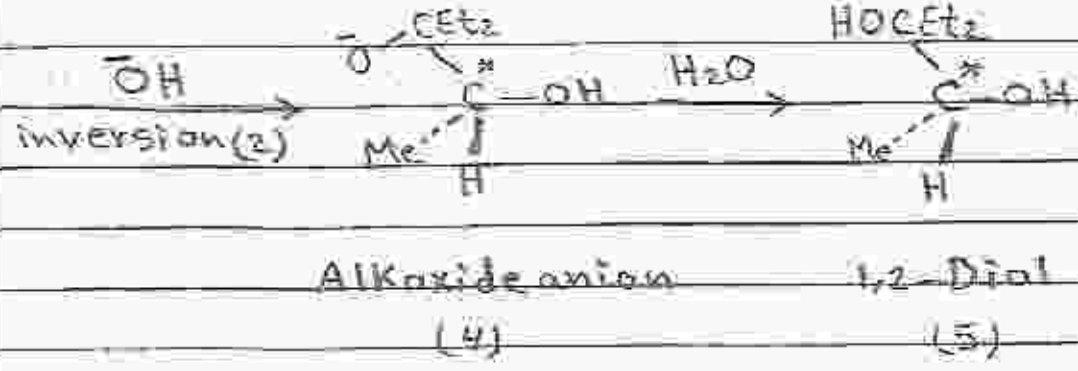
هو ذرة أو مجموعة قريبة من الكربون المتأخر، تمتلك زوج الكتروني مشترك، به أي، تتجيب الجانب الخلفي لذرة الكربون والتي يحصل فيها الاحتجاب من هجوم الكاشف، النيون أو فلي. لذا يحصل الهجوم من الجانب الامامي فقط فيؤدي الى ابقاء التوزيع الفراغي.

مثال

صمم التعليل التالي القاعدي، الميكانيكي، الفهم صونياً، كما كان في هيدروكسيد Chlorohydrin 1,2، يؤدي الى تكوين 1,2-diol، كما ان نفس التوزيع الفراغي (الابقاء على التوزيع الفراغي).



(1) 1,2-Chlorohydrine Alkoxide anion Epoxide
(1) (2) (3)



Alkoxide anion 1,2-Diol
(4) (5)

الهجوم الاولي، بالقاعدة على (1) يكون النيون الالوكوكسيد (2)، والهجوم الثاني، الميكانيكي (3) يؤدي الى تكوين اليبوكسيد (epoxide) (3) مع حصول انقلاب، في التوزيع الفراغي من C*، ذرة الكربون C* تم الهجوم من اعينها من قبل الكاشف مع انقلاب، لان التوزيع الفراغي في C*، وانها يتوزع النيون الالوكوكسيد الثاني (4) يتكون من المذيب لكي يكون (1,2-diol) (5) الناتج والذي له التوزيع الفراغي نفسه كما للمادة الاولية (1)، علماً ان هذا الابقاء الظاهري للتوزيع الفراغي قد نجم عن انقلابين متتاليين.

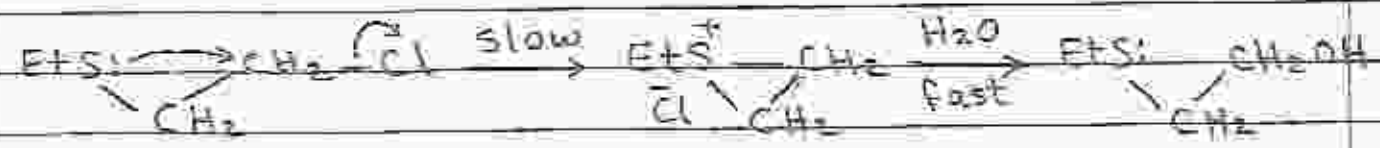
مثال آخر لذرة الأوكسجين كجسوة مجاورة يحصل عند التحلل المائي لذئيون 2-bromopropionate anion بروموبروبانوات، تركيز واطي على 40 حيث تشارك الجسوة المجاورة (الأوكسجين) في عملية الحصول على ناتج مع ابقاء التوزيع الفراغي وان سرعة التفاعل لا تعتمد على $[OH^-]$



2-Bromopropionate anion

يلاحظ بأن هناك زيادة في مقدار S_N2 الطبيعي (التحطم من الخلف) والتوزيع الفراغي عندما يزداد تركيز النيوكليوفيل $[OH^-]$.

لرؤية تأثيرات الجسوة المجاورة مع ذرات أخرى غير الأوكسجين مثلاً الكبريت، النيتروجين، وغليسيرول، بأن $EtS-CH_2CH_2Cl$ يتحلل مائياً بمقدار 10^4 مرة أسرع من $EtO-CH_2CH_2Cl$.
 أهمية الجسوة المجاورة (ذرة S) التي تهيئ المزدوج الإلكتروني بوقت.



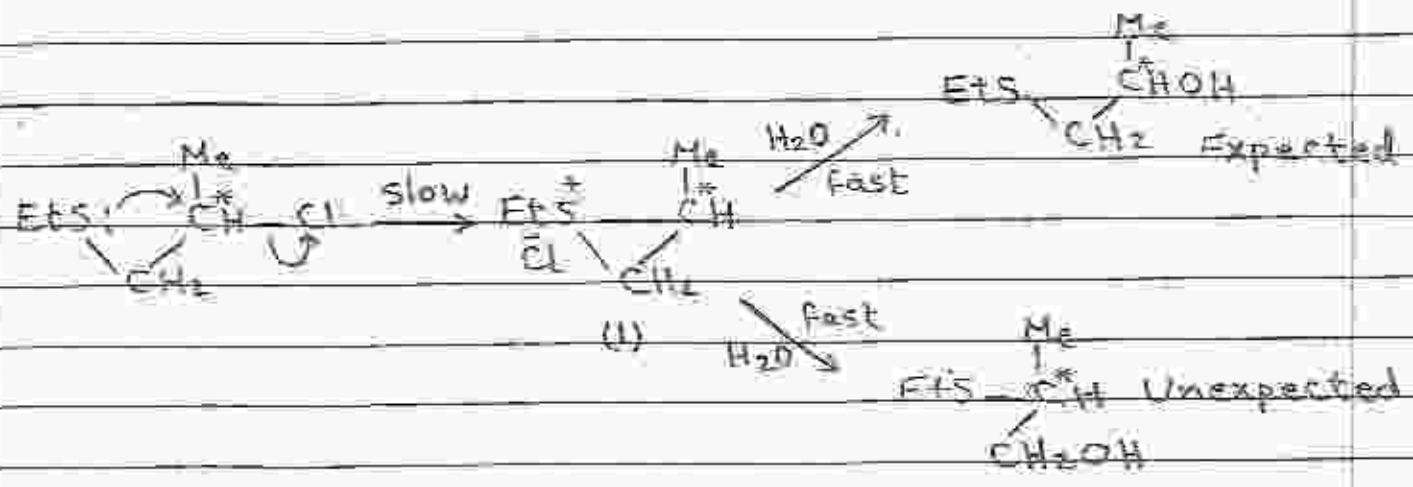
Cyclic sulfonium salt

أما الجسوة المجاورة (ذرة O+) التي لها كهرو السبة عالية بحيث ارتعطي المزدوج الإلكتروني، ولذلك فإن التحلل المائي المركب $EtOCH_2CH_2Cl$ يحصل عبر هجوم S_N2 اعتيادي بواسطة نيوكليوفيل خارجي، (أي لا توجد جسوة مجاورة تشارك في التفاعل).

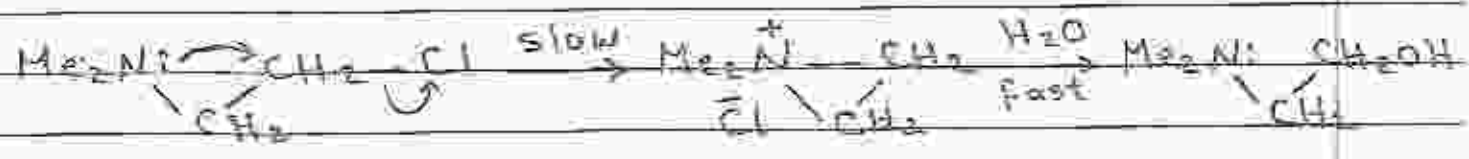
(5)

التحلل المائي للمركب اللامتناهي ضوئياً $EtS^- \cdot CH_2 \overset{*}{C}HCl$ الذي يكون

كحولين من خلال وسطي غير متناظر (1)



بإمكان (ذرة N) أن تعمل كجيرة مجاورة مثل التحلل المائي للمركب $Me_2NCH_2CH_2Cl$

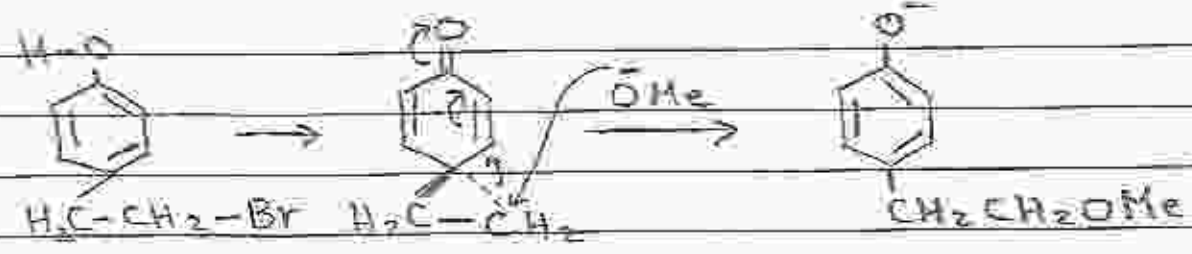


Cyclic immonium ion

أيون الديرينيوم المائي

إن معدل التفاعل هو بطأ بكثير مما هو في المركب $EtSCH_2CH_2Cl$ بسبب الاستقرار العالي للوسطي (أيون الديرينيوم المائي).

بإمكان نظام الديرينيوم π لحافقة البنزين أن يعمل أيضاً كجيرة مجاورة



وسطي غير متناظر مستقر بلا موضعية

هذا تفاعل تحلل مائي (H2O أو MeOH) ويتضح تأثير الجيرة المجاورة (نظام π لحافقة البنزين) بتكون الوسيط الجريء المستقر بلا موضعية.

Effect of entering and leaving groups.

المجموعة الداخلة The entering group

في ميكانيكية SN1 لتأثير الكاشف النيوكليوفيلي على معدل سرعة التفاعل، لأن الخطوة المحددة ا سرعة التفاعل تعتمد على تركيز الكاشف النيوكليوفيلي فقط.

في ميكانيكية SN2 يسرع التفاعل كثيراً كلما كان الكاشف النيوكليوفيلي أكثر نيوكليوفيلية.

بما الفرق بين النيوكليوفيلية N: والقاعدية B: ؟

القاعدية B:

النيوكليوفيلية N:

1 اعطاء مزدوج الكروني الى ذرة ناقصة للإلكترونات، وغالباً ما تكون هيدروجين.

1 اعطاء مزدوج الكروني الى ذرة ناقصة للإلكترونات، وغالباً ما تكون الكاربون.



تتأثر بالتأثيرات الفراغية قليلاً

تتأثر بالتأثيرات الفراغية كثيراً

3 يوجد نوعين من القواعد:

3 يوجد نوعين من النيوكليوفيلات:

4 القواعد الصلبة hard bases

4 النيوكليوفيلات القوية هي التي

هي التي تكون فيها الذرة الواهبة ذات كهرو سلبية عالية واستقطاب

مزدوجها الإلكتروني غير مشغول مثل H_2O و NH_3

قابل، ويصعب أن تكون مثل OH^- ، R_2N^- ، OR^-

هي النيوكليوفيلات الضعيفة، هي التي مزدوجها الإلكتروني مشغول مثل

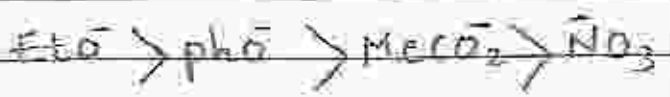
5 القواعد اللينة soft bases



هي التي تكون فيها الذرة الواهبة ذات كهرو سلبية واطنة واستقطاب

عالية، ويوجد لها أكثر من قاعدة لينة التي تزداد نيوكليوفيليتها.

في كلما كانت القاعدة أقوى كلما
كانت النيوكلو فيل أقوى أيضاً



عند تغير النيوكلو فيل تتغير
الميكانيكية فالذرات S مع
 $EtOH < MeCO_2^- < HCO_3^- < H_2O$
تصبح S مع $OH^- < EtO^-$

تتأثر النيوكلو فيلية بحجم الذرة
المهاجمة في النيوكلو فيل



فالحجم والكهر السبة تتكاثرت
بالذرة قطاب ، فكلما يزداد حجم
الذرة تقل جذب النواة الالكترونية
الشارجية ، فيزداد استقطاب هذه
الالكترونيات ، فتزداد النيوكلو فيلتها
وقدرتها على الارتباط بمرافقات
نواتج تفاعله

كلما يزداد حجم ايون النيوكلو فيل
كلما تقل طاقة التذبذب ، اي
يقل تحوالة النيوكلو فيل في حال
غير متذبذب

في ان I^- ينوكلويفيل اهن من كثير من F^-

لذالك ايونه اليوديد (I^-) كبير الحجم ، عالي الاستقطاب ، وقابل للتذويب ، فكلما يزداد حجم التيونات ، اليه يقل حجمه الشواذ الالكترونيات الخارجية ، فتزداد قابلية هذه الالكترونيات على الاستقطاب ، مؤدياً للتربط بالافلات ، البعيدة ، ونقل طاقة التذويب ، وايضاً لتكوين اواخر هيدروجينية مع الهيدروجين ، لذا يصبح ينوكلويفيل فعال .
اما ايونه الفلوريد (F^-) صغير الحجم ، صعب الاستقطاب ، كثير التذويب ، اي يميل للتأخر الهيدروجيني مع الهيدروجين الهيدروجيني .

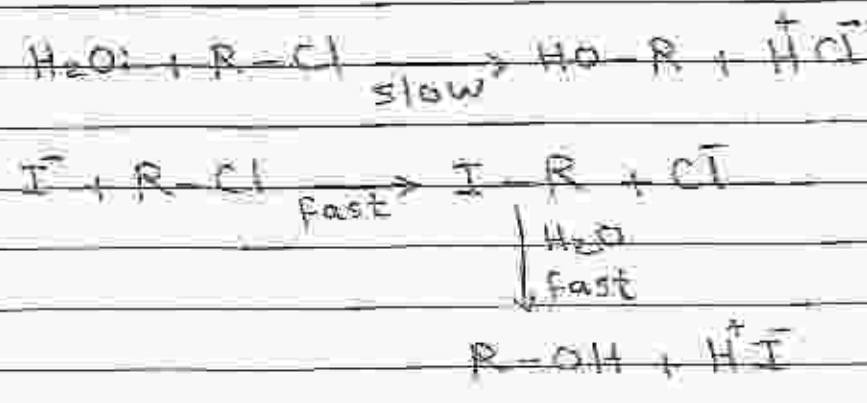
وعلى هذا الاساس يبي ان توقع ان تكون هناك زيادة اقل في سرعة التفاعل عند الانتقال من هيدروجين اليه الي آخر قطبي لاهوتوني في حالة I^- مقارنة مع Br^- او Cl^- ، هذه بالتأكيد هي الحالة التي وجدت فعلياً (Br^- ينوكلويفيل افضل من I^- في التذويب).

المجموعة المغادرة The leaving group

ان ترتيب فعاليت الهاليدات في متداينيكية S_N2 هي :

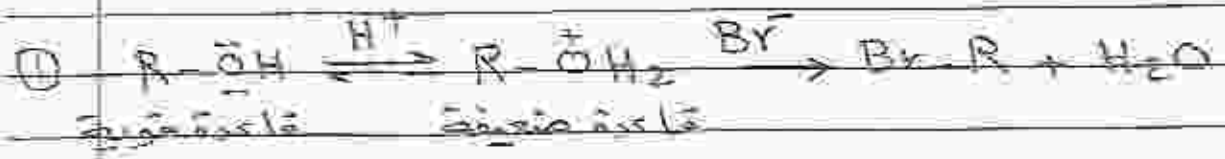
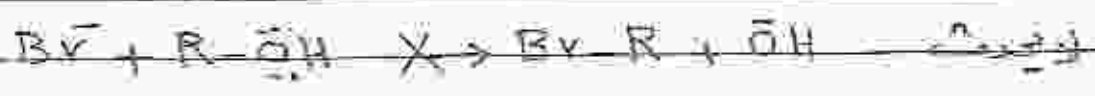


الاستقطابية العالية تجعل من I^- مجموعة داخلة ومغادرة جيدة وجزء الذي يمكن اخراجه كعامله احد لتكوين تفاعلات الاراحة التي هي بطيئة :
مثال
...



وهذا يعرف بالتسريع اليونوكلويفيلي (Nucleophilic Catalysis)

تكون الزاوية المحيطة بالمغادرة أصغر كلما كانت القاعدة أقوى وأصغر لذا فالجامع OH^- و OR^- و H_2N^- المرتبطة بالكربون بذرات صغيرة ذات كهرو-إيجابية عالية واستقطابية قليلة لا يمكن إزالتها اعتمادياً مباشرةً بنوكليوفيلات أخرى. لذا يجب أن تكونها إلى مجاميع مغادرة هالة فالبرينات مثلاً. تحل القاعدة القوية (OH^-) قاعدة ضعيفة أو لينت يسهل إزالتها.

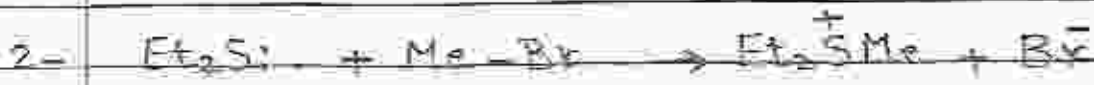


أن أم من الجاميع المغادرة هي أنيونات الهاليدات مثل (I^-) وأنيونات التاسيلات tosylate anion مثل $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$.

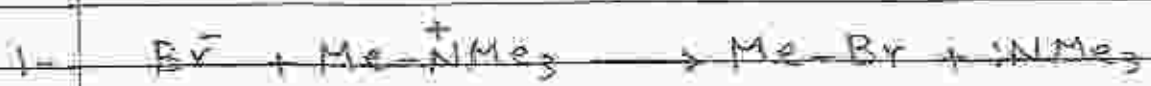
Other nucleophilic displacements

تفاعلات التعويض النيوكاوفيلية على ذرة كربون واحدة بصفة يميل
أيونات نيوكاوفيلية (Nu-) مثل OH⁻ أو فاصلات متعادلة مثل
H₂O تهاجم جزئيات هاليدات الألكيل R-X

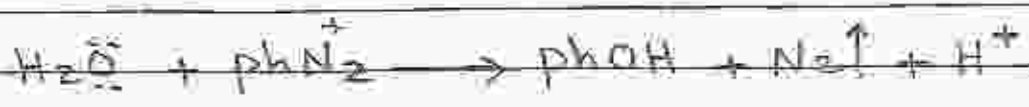
من غير القيمة إن هذا النوع من التفاعلات أضعف جداً ويبدأ بالانحطاط
إلى ما تقدم أعلاه لجهوماً بواسطة نيوكاوفيلية غير موجبة Nu:
على متعادلة تقطبة



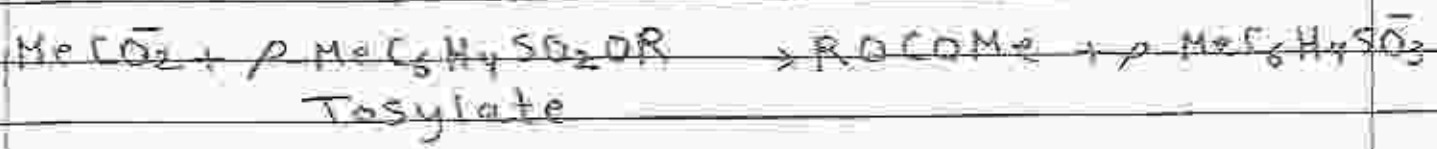
يبدأ أيضاً أيونات نيوكاوفيلية على فاصلات موجبة:



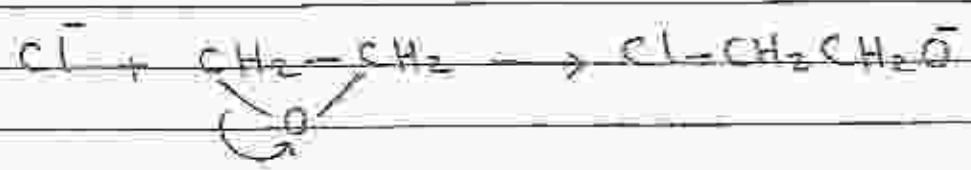
ويؤيد كوفيلية غير موجبة على فاصلات موجبة الشحنة (Nu⁻)
موجبة متعادلة (متعادلة)



توجد جميع مخادرة غير أيون الهاليد مثلًا أيون اللو يلات:

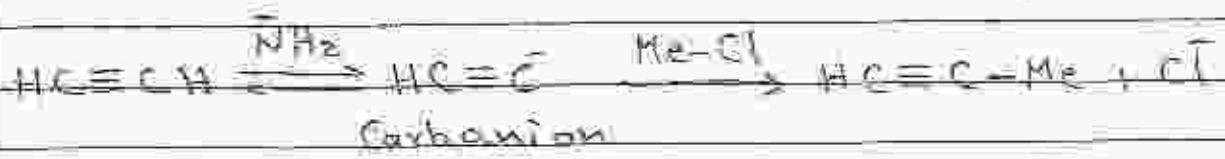


جميع مخادرة حيوية:



(57)

وهذا أيضا حيوية من تفاعلات النزاهة النيوكليوفيلية التي لها أهمية تحفيزية كبيرة. يكون فيها النيوكليوفيل المهاجم أيون الكاربون السالب Carbanion.



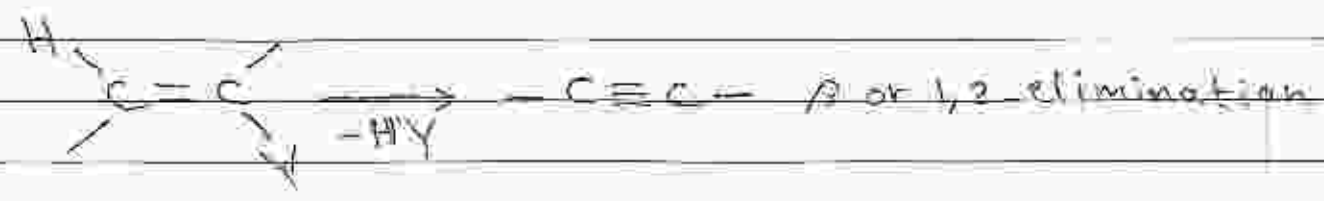
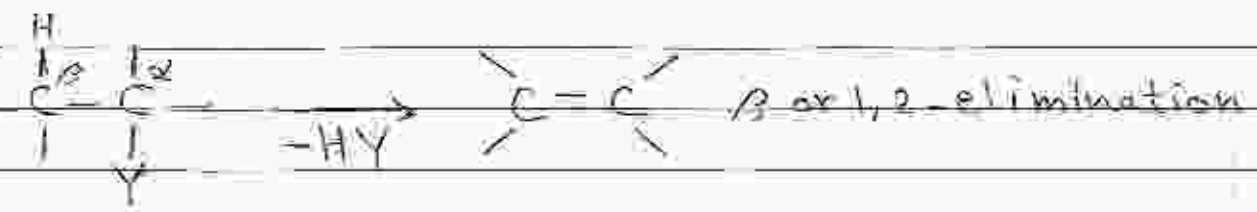
تفاعلات الإلتزاع

Elimination reactions

①

الانتزاع

هو انتزاع β هاء أو α هاء ويتصل بتفاهل انتزاع الأنتزاع إزالة ذرتين أو مجموعتين من البرتيبة بدون تعويضهم، الأذرات أو مجاميع أخرى، وتنطق للأذرات، أو المجاميع من ذرات الكربون متباوية، وكثيراً ما تكون، اهداماً برتوتون H^+ والذرة، نيوكليوفيل Y^- أو Y^- لتكون أصرة مزدوجة، أي انتزاع α هاء أو (β هاء)!



تسمى الذرة التي تفقد منها Y^- بالكاربون α ، أما الذرة التي تفقد H^+ ، بالكاربون β ،
 في التعبير القديم β هاء حيث تهمل α غالباً وتعرف، التفاعلات بالانتزاع β ،

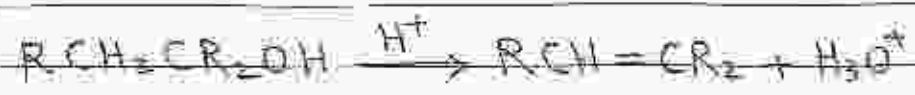
مثال

تفاعل انتزاع HX (المحفز بالقاعدة) من هاليد الألكيل:



مثال

انتزاع الماء (الروح بالأمونيا) من الكحولات:



توجد آليات ميكانيكية ببطء للتفراج - أي اختلاف على بعضها
في توقيت ك - الأواصر C-H و C-Y هي:

1- ميكانيكية E2 (التفراج ثنائي الجزيئية Bimolecular elimination)

هي ميكانيكية تواقفية (concerted) أي عملية ذات خطوة واحدة وتم عبر حالة انتقالية واحدة.



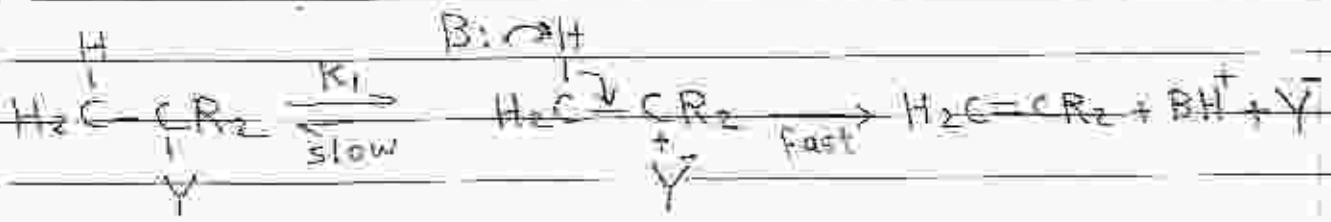
T.S.

هذه الميكانيكية لا تتأثر بالدرجة

$$\text{Rate} = k_2 [\text{RY}] [\text{B:}]$$

2- ميكانيكية E1 (التفراج أحادي الجزيئية Unimolecular elimination)

هي عملية ذات خطوات، أي إن ك - الأواصر C-H و C-Y يتم بصورة منفصلة. فعندما تنكسر الأواصر C-Y أولاً يتكون الأيون الكاربوني الموجب (Carbocation).



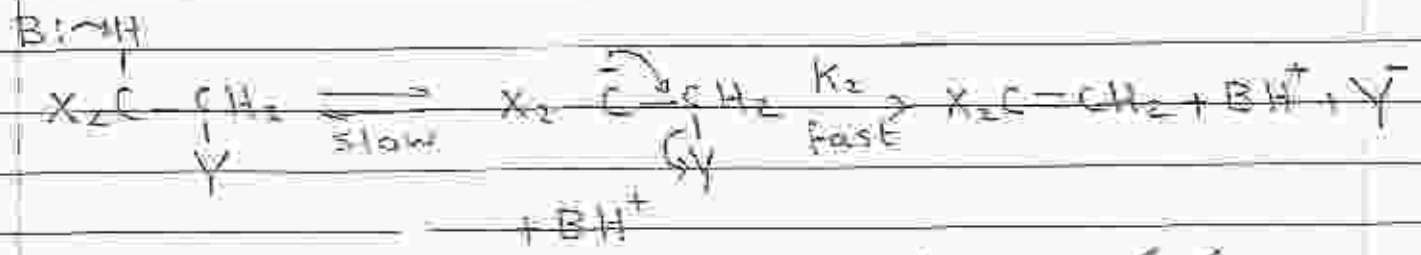
$$\text{Rate} = k_1 [\text{RY}]$$

12

3. ميكانيزم E1cB (الارتداد المزدوج)

(Elimination from conjugate base)

هذه عملية ذات مرحلتين عاين، أن تكون الأمتين C-H و C-Y يتم بصورة متتالية. في الخطوة الأولى، تكون الوسيط أيون الكربون (Carbanion).

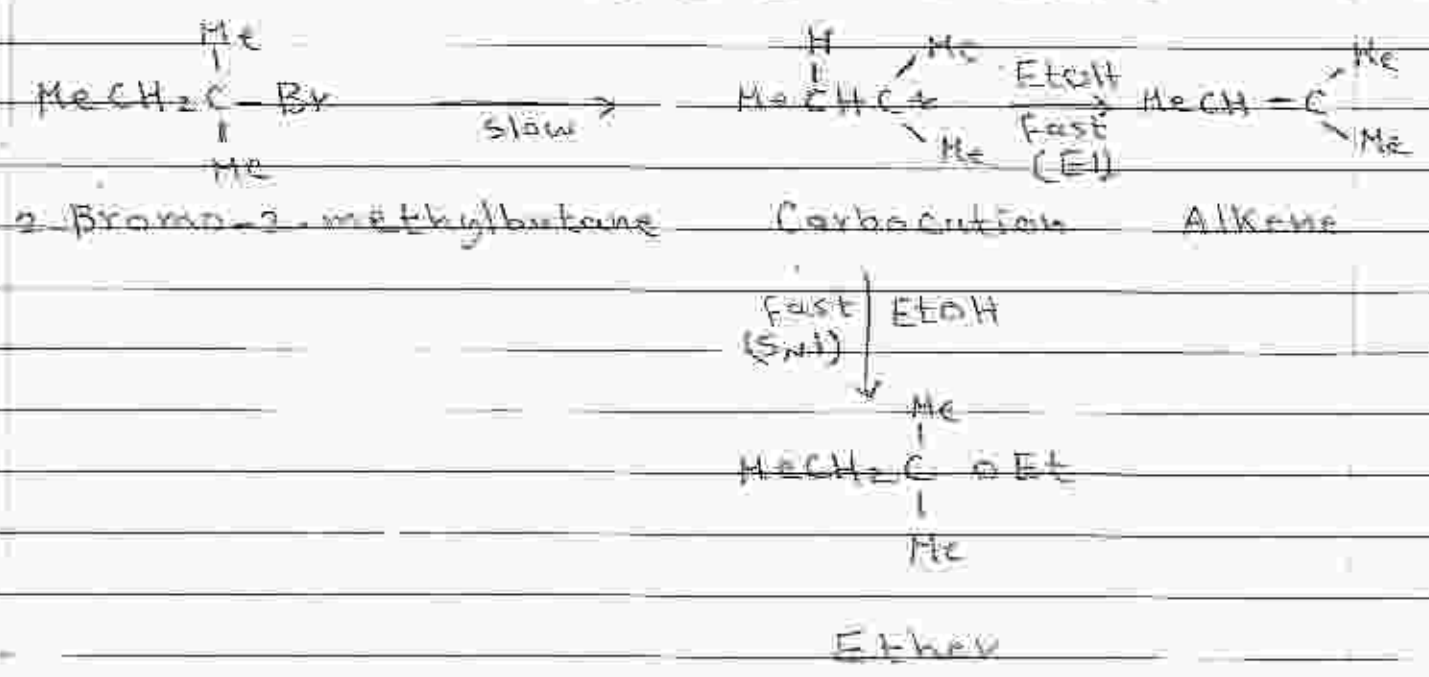


هذه الميكانيزم تارة الجود.

$$\text{Rate} = k[\text{RY}][\text{B:}]$$

٤

El mechanism El ميكانيكية



دائماً ميكانيكية E1 يصلحها ميكانيكية S_N1 (تفاعلات متنافسة).
 ففي E1 (الانتزاع المذيبى (solvolytic elimination)) للمذيب
 EtOH كقاعدة لينتزع بروتوناً ليحطى الاكسين.
 وفي S_N1 (التحلل المذيبى (solvolysis)) للمذيب EtOH
 كنيوكلو فيل يهاجم الوطى أيون الكاربونى الايجابي المحتر ليحطى
 الميشر.

عاين العوامل التي تحفز الانتزاع اُمامي الجزئية E1 بولاً عن ثنائى
 الجزئية E2 هي: ١- القوة التي تملك التي تفر S_N1 مقارنته
 مع S_N2 والنتيجة:
 أ- وجود مجموعة الكيل في المادة الأولية بإعلاها أن تكون أيون كاربون
 موجب صفر، الجأ، وقوة التعاقب،
 ب- و ط تفاعل تآني جيد، و يندوبه المذيبات ion solvating medium
 ج- إن ترتيب الانتزاع E1 عبر سلسلة الهاليدات هي كالتالي:



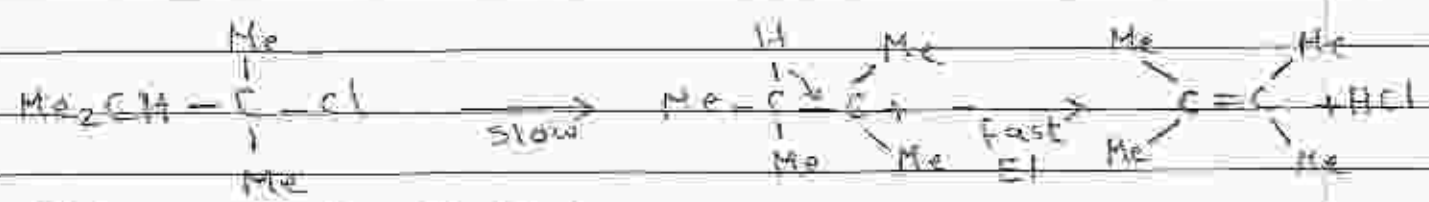
الهاليدات الأولية نادراً ما تعاقب من انتزاع E1.

⊙

يُنتج $\text{MeCH}_2\text{CHMe}_2\text{Cl}$ ببطء 34% الكين بينما يتكون $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 62%.



2-Chloro-2-methylbutane



2-Chloro-2,3-dimethylbutane

في التفاعل الأول يتكون 34% الكين والباقي 66% أيسر.
في التفاعل الثاني يتكون 62% الكين والباقي 38% أيسر.

ببساطة

استأثر الكربونين كلما زاد التفرع في ذرة الكربون - م تزداد
من بعد الذكين الأكثر استقراراً.

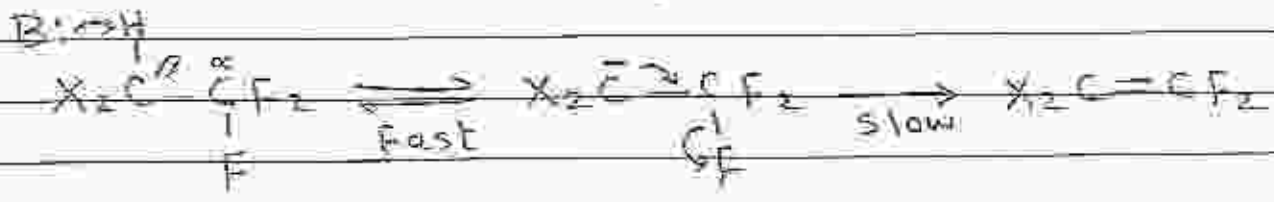
تتأثر فراغية إيتل الذ جهاد الذائع من الإزدحام crowding strain
والذي يسببه التفرع عند الانتقال من الهاليد (sp^3) إلى
أيون الكربون الموجبة الوسيطية (sp^2)، ثم يعاد إدخال
الجهاد في التعويض أيسر والذي لا يحصل عند فقد إيتل
بروتون في إيتل التكويني الذكينة.

عد أن التفاعل الثاني ينتج الكين أكثر تعويضاً ويزداد أكثر استقراراً
شموذياً من الكين الأول.

7

E1cB mechanism E1cB مكيانيكية

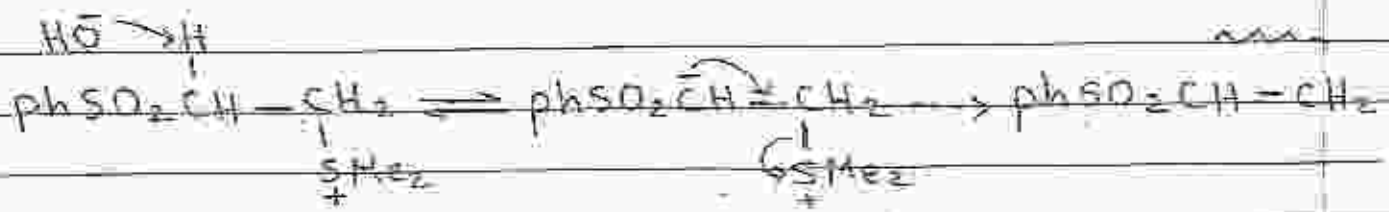
إن التفاعلات التي تحصل عبره إيون الكربون أو الب هـ
مؤخرة هـ و المثال الثاني يبين تكون إيون الكربون أو الب
للمركب X_2CHCF_2 حيث $X = H$ أو هـ



إن شروط المادة الأولية في مكيانيكية E1cB هي:

- 1- وجود ذرات هـ أو هـ أو هـ ذات كهرو سلبية عالية على ذرة الكربون - B ، لأنها تجعل الهيدروجينات - B أكثر ماضية
- 2- استقرار إيون الكربون السالب من خلال السحب الإلكتروني لذرات الهـ أو هـ
- 3- وجود مجموعة مؤخرة غير جيدة وهي -F
- 4- وجود مجموعة موضوعة موجبة الشحنة على ذرة الكربون - B ، لأنها أيضا تزيد من ماضية ذرات الهـ أو هـ - B

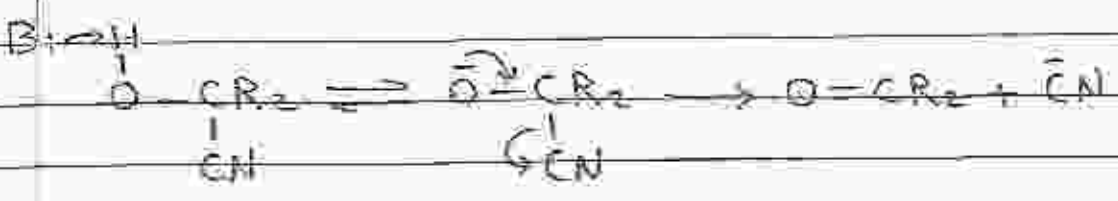
مثال



إن مجموعة $PhSO_2$ ذات سحب إلكتروني قوي للداكترونات

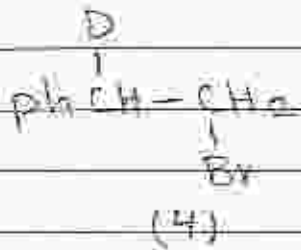
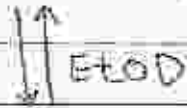
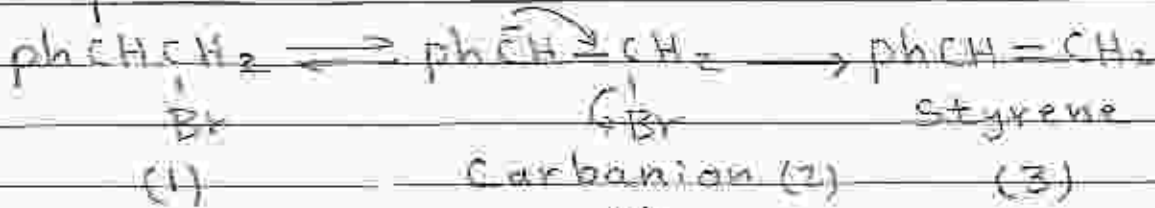
مثال

Cyanohydrin hydrolysis - يانوهيدرين



(V)

في سير التفاعل الآتي وفي ميثانول مع $E1cB$



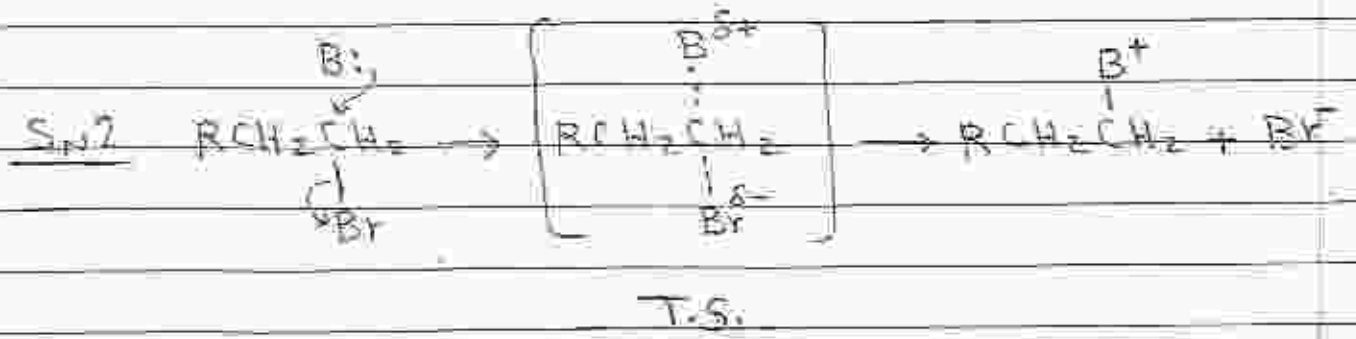
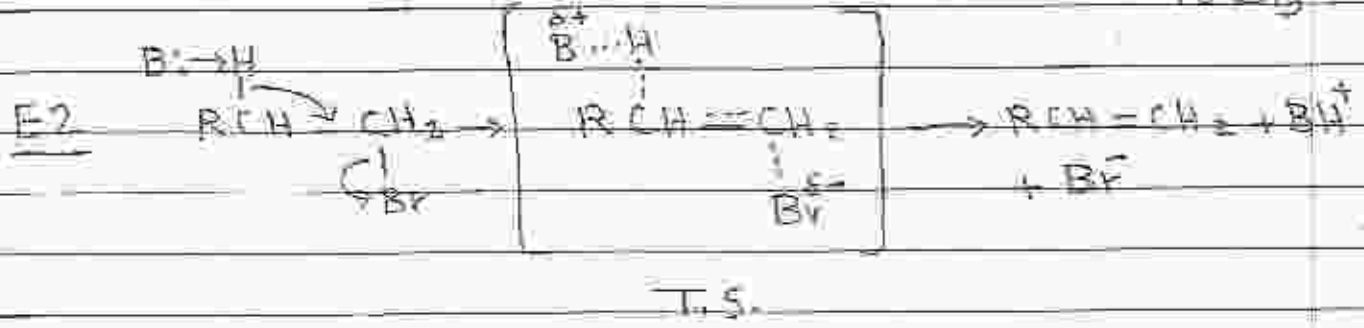
يتمزيق مجموعة Ph على الكاربون β عن هاضمة ذرات الهيدروجين β وبذلك تكون هناك استقرار أيون الكاربون α الذي الناتج (2) عبر لوجود هاضمة التفاعل في الميثانول.

عندما أجري التفاعل مع EtO^- بوجود $EtOD$ وجد بأن (1) لا يتغير على أي ديوتريوم، أي لم يتكون (4). كما وان الديكين (3) لم يتغير على أي ديوتريوم، أي لم يتكون أيون الكاربون α الذي الناتج من هذا التفاعل هو $E2$ وليس $E1cB$.

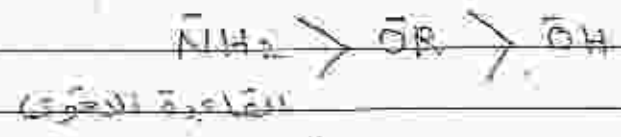
(A)

E2 mechanism E2 ميكانيكية

إن B^- غالباً ما يكون ينوكاوفيلي وقاعدة بتر في المقتضى، لذا فإن
الانتزاع غالباً يساهم به أيضاً، ينوكاوفيلي تواقس S_N2 ذو خطوة
واحدة.



أهم العوامل المؤثرة على معدل S_N2 و $E2$ هي قوة القاعدة
المتفاعلة:



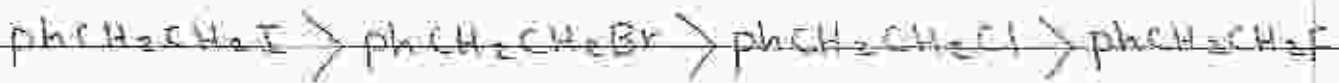
• أو أرونا ميكانيكية E2 واين S_N2 تفضل، قاعدة قوية جداً
ومذيب مناسب، (مذيب غير بروتوني مثل DMSO, DMF).

• يوجد نوعين من المذيبات:
1. مذيبات بروتونية مثل $EtOH, H_2O$
2. مذيبات غير بروتونية مثل $DMSO, DMF$

• عند الانتقال من مذيب هيدروجيني مثل $EtOH, H_2O$ إلى آخر غير
بروتوني مثل $DMSO, DMF$ تزداد قوة القاعدة بقدر كبير جداً
بشأن كيم وجود تآثر هيدروجيني مع جزئيات المذيب محيط بالقاعدة.

9

الترتيب المتزايد من سرعة:



السرعة 2.7×10^4 4.2×10^3 70 1
الترتيب المتزايد الترتيب المتزايد

فكلما تكون المجموعات المتبادلة جيدة ، تزداد سرعة التفاعل كما نرى في $p\text{-Me}_6\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{tosylate}$.

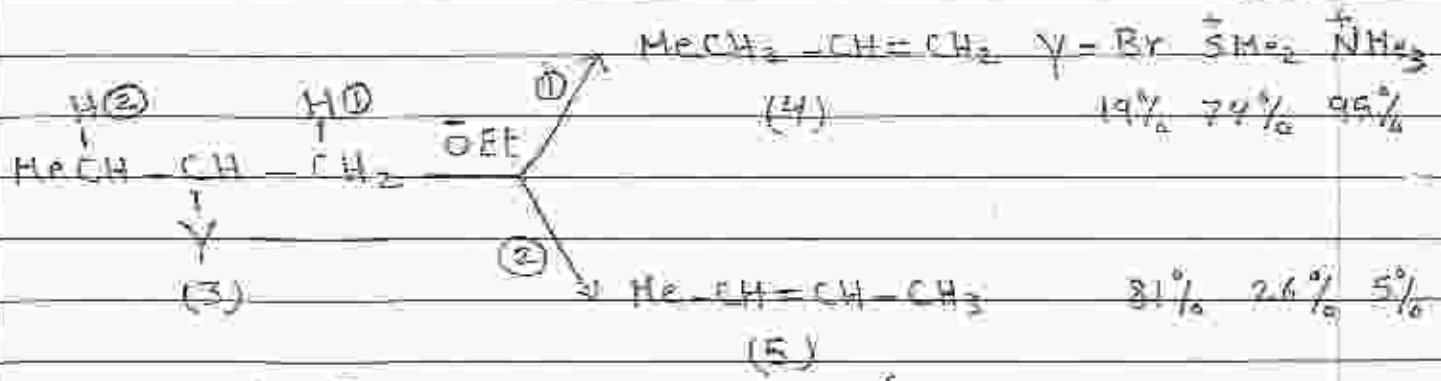
(1)

التوجيه في E2: يتزعم مقابل هو خيار

Orientation in E2: Saytzev v. Hofmann

يمكن الحصول على أكثر من الكين من تفاعلات. التفرع عن المركبات التي تتوفر عنها أكثر من نوع من ذرات هيدروجين - β :

مثال



توجد عادةً أن التحمين أي الأكتينات، أكثر احتمالاً للتكون هذا:

أ. قاعدة هو فمان (Hofmann)

وكان يعمل على مركبات $\text{R-N}^+(\text{Me})_3$ (أي $\gamma = \text{N}^+(\text{Me})_3$) والتي تنص:
 إن الأكتين المرجح تكوينه هو الذي لديه أقل عدد من مجموعات الكيل على ذرات الكربون الأضيق المتواجدة أي (4) أعلاه.

ب. قاعدة يتزعم (Saytzev)

وكان يعمل على مركبات R-Br (أي $\gamma = \text{Br}$) والتي تنص:
 إن الأكتين المرجح تكوينه هو الذي لديه أكثر عدد من مجموعات الكيل على ذرات الكربون الأضيق المتواجدة أي (5) أعلاه.

مع كل التجارب يمكن الحصول على نتائج كما تبين الأرقام المرجحة أعلاه وبذلك فمن الواضح بأن مكونات التفرع الناتج بالتفرع تتأثر بطبيعة المجموعة المتاخمة γ .

قاعدة هوفمان

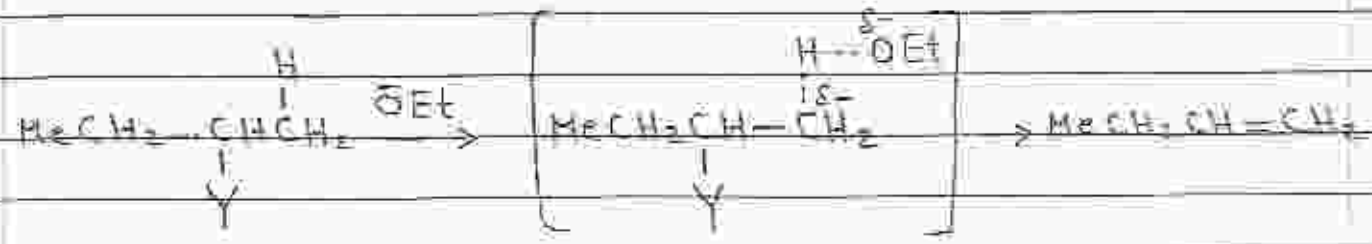
1- إذا كانت γ مجموعة مغادرة ضعيفة مثل NMe_3^+ فإن إزالة الهيدروجين - β بواسطة القاعدة الهاجيمية سيكون أسرع من كسر الكثرة γ .

2- تكون الحالة الانتقالية أقل β بها (اللاكين) توافراً β بها (الكاربانيون Carbanion).

3- استقرار الكاربانيون Carbanion هو $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3$ وعدم وجود مجموعات الكيماوية على ذرة الكاربون أو اليك الكاربانيون في حين الحث الإلكتروني الدافع β أصبح الواضح.

4- إن القاعدة الهاجيمية تزيل H والتي تؤدي إلى تكوين حالة الانتقالية β (الكاربانيون) الأكثر استقراراً والتي تؤدي إلى تكوين اللاكين الأقل تعويضاً.

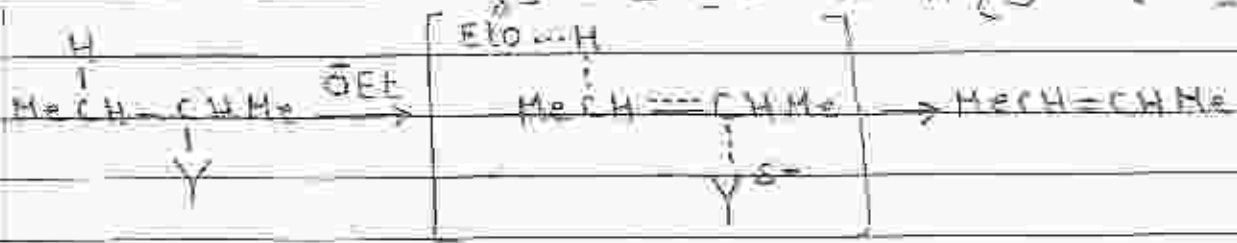
5- كلما زاد التفرع في R و γ أو β يقل الاحتمال من الحالة الانتقالية β لهذا يؤدي إلى زيادة نسبة انتزاع هوفمان.



$\gamma = \text{Et} \quad \text{SMe}_2^+ \quad \text{NMe}_3^+$
 نسبة اللاكين المتكونة: 19% 74% 95%

- 1- إن كبر الأصرة $C-Br$ أو $C-I$ فإن سرعة التفاعل $C-N$ أو $C-O$ تزداد.
- 2- مجموعة Br مجموعة مغادرة جيدة أفضل من Me_2S^+ أو NH_3^+ .
- 3- عند هاجمة القاعدة الأصرة $(C-Br)$ تبدأ $C-Br$ بالانكسار أو لو كانت مجموعة مغادرة جيدة، وتبدأ الأصرة بالزدومية بالكلية.
- 4- يكون للحالة الانتقالية قدر كبير من صفة الأصرة الزدومية وإذا كان تصبح تفرقة تلي تجعل اللينين المتكون مستقرًا.
- 5- كلما زاد تعويضه بمجموع اللينين على ذراته كما يكون الأصرة الزدومية كلما كانت اللينين أكثر استقرارًا ثم يزداد استقرارًا.
- 6- إن أفضلية التبراع يتبرع، تكون متغيرة عندما γ مجموعة مغادرة جيدة، أي متغير القاعدة لارتفاع الهيدروجين β التي تتؤدي إلى الحالة الانتقالية مشابهة للينين أكثر استقرارًا.
- 7- استقراره يفضل إلى $E1$.

كما زاد التفرغ γ أو β يزداد الازدحام في الحالة الانتقالية أي يصعب التبراع إلى M فلا يتفضل.



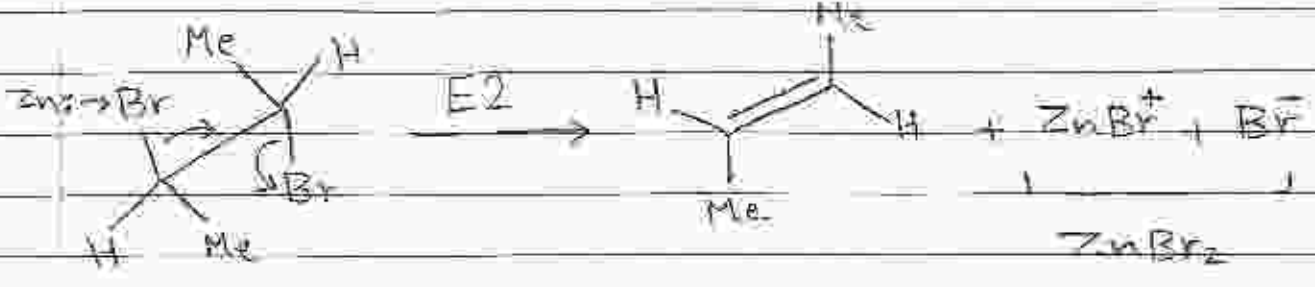
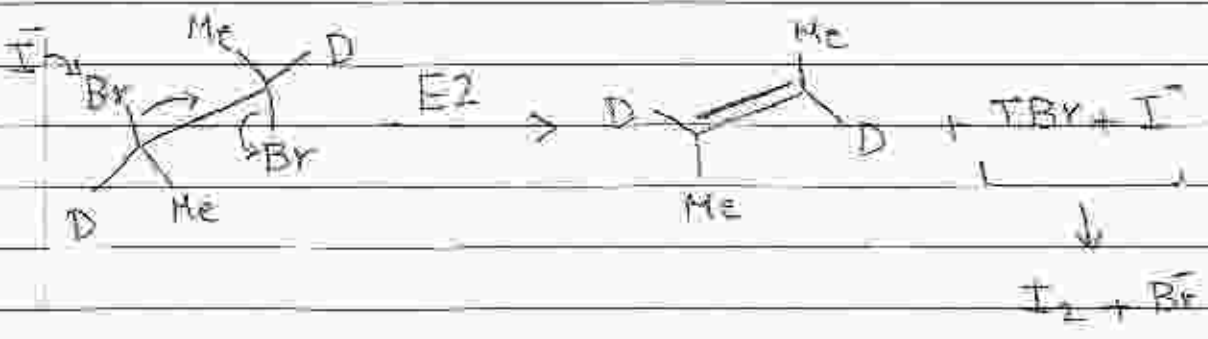
$Y = Br$	Me_2S^+	NH_3^+
81%	26%	5%

نسبة اللينين المتكون

تفاعلات التزاع - Anti

Other 1,2 eliminations

مثل تفاعل التزاع الهالوجينات (1,2 dehalogenation) وخاصة تفاعل التزاع البروم (debromination) حيث يتوسط التفاعل أيون اليوديد I^- أو معادن مثل Zn أو أيونات الكاديون مثل Pb^{+2} . نوع التزاع الناتج من خلال آلية التفاعلية الفراغية المتعدية (Anti) العالية للحصول على التزاع *trans* فقط:



يوجد في الخارجين Zn هو الأكثر شيوعاً حيث يحصل التفاعل على سطح المعادن والتفاعل ذو انتقائية فراغية متدنية لثلاثي هاليد هجياور، وتكون الميكانيكية من نوع E2.

Elimination vs. substitution

يصلح تفاعل الانتزاع E1 وتفاعلات التعويض SN1 لثن كلاهما الوسطي أيون الكاربون الموجب.

يصلح تفاعل الانتزاع E2 وتفاعلات التعويض SN2 على الرغم من اختلاف الميكانيزمات التوافقية.

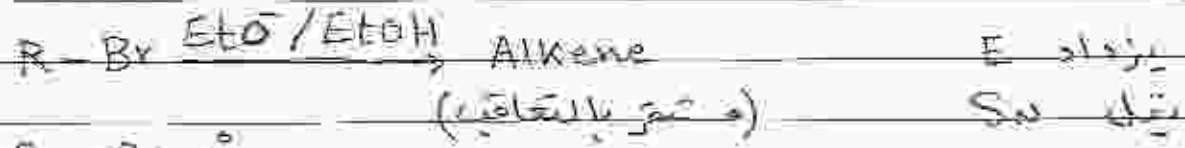
عند دراسة الانتزاع E مقابل الاستبدال SN يجب مراعاة تأثير العوامل المؤثرة على نسبة نواتج E1/SN1 و E2/SN2. العوامل المؤثرة على E2/SN2 أو بالعكس.

في التفاعل المذيب E1/SN1 لكل من Me3COH و EtMe3COH في المذيب EtOH بدرجته 25 م يؤدي إلى تكوين 19% و 36% من الألكين على التوالي. أما إذا تم استعمال EtO- فتزيد كمية الألكين إلى 93% و 99% على التوالي.

في التفاعل E1/SN1 تفضل الوسط القطبي المذيب البروتونات مثل H2O, ROH أما E2/SN2 تفضل مذيب أقل قطبية مثل DMF, DMSO, CCl4.

في التفاعل E1/SN1 تفضل تركيز قاعدة منخفضة أما التفاعل E2/SN2 يتم بزيادة تركيز القاعدة مثل OH-.

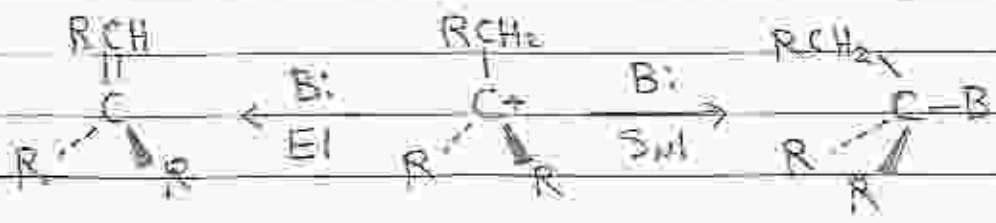
يتزايد نسبة الانتزاع لـ R-Br عند الانتقال من 3° < 2° < 1° حيث يسبب زيادة نسبة استقرار الحالة الانتقالية للانتزاع كما أن تزداد صلابة الألكيل على ذرات الكربون الأخرى المزدوجة البادئة في التكوين لذلك يوجد EtO- في EtOH يزداد نسبة البروتونات الألكيل بأن نسبة الألكين المتكون من الأولية 10% والثانوية 60% والثالثية 90% فيزداد الانتزاع ويقل الاستبدال.



3° > 2° > 1°
> 90% 60% 10%

أدى CH_3CH_2Br إلى تكوين 1% من الألكين أما $PhCH_2CH_2Br$ فأعطى 99% من الألكين.

لأن مجموعة Ph تجعل الألفة المزدوجة الناتجة مستقرة بالتوافق،
مع العوامل الفراغية تعمل مع العوامل الالكترونية فقط، تتفاعل الوسطى
أيون الكربون الموجب ذو التهجين sp^2 إذاً - لك E تبقى ذرة الكربون
 sp^2 التهجين، أما إذا - لك sp^3 تصبح التهجين؟

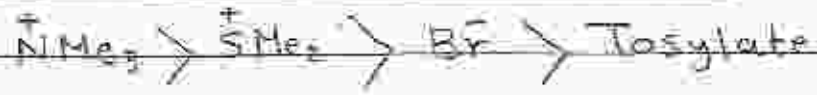


أي في S_N1 يُعاد إدخال الأجهاد الناتج عن الإزدحام في الحالة
الانتقالية أما في E فيقبل إدخال الأجهاد الناتج من الإزدحام.

مع الزيادة في إزدحام الحالة الانتقالية تفضل التفاعلية E فكلما
زاد حجم ومقدار التعرج في المجاميع R تفضل E . كذلك أن الوصول
إلى الهيدروجين المعيشية الطرئية سهل عن الوصول إلى ذرة
كربون أيون الكربون الموجب المعاكسة فراغياً.

× كلما يزداد حجم القاعدة / النيوكلوфильا المهاجمة يزداد تفضل E لهذا
السبب تفضل E القاعدة Me_3CO^- أكثر من EtO^- .

× نسبة $E1/S_N1$ لا تعتمد على المبرقة المتخامرة γ أما $E2/S_N2$
تعتمد عليها لأن K الألفة γ في الحالة الانتقالية يفضل المجاميع:



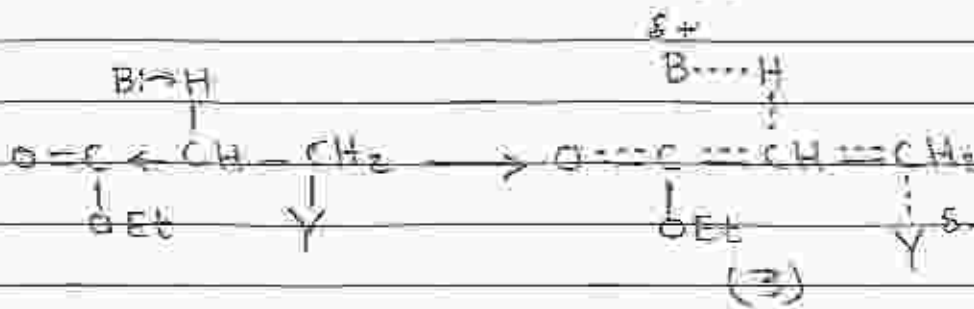
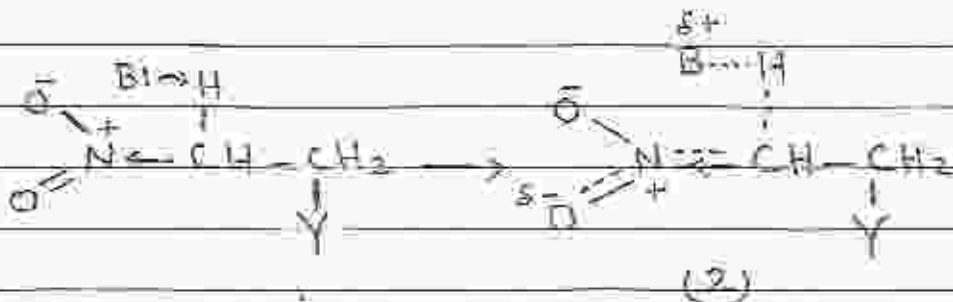
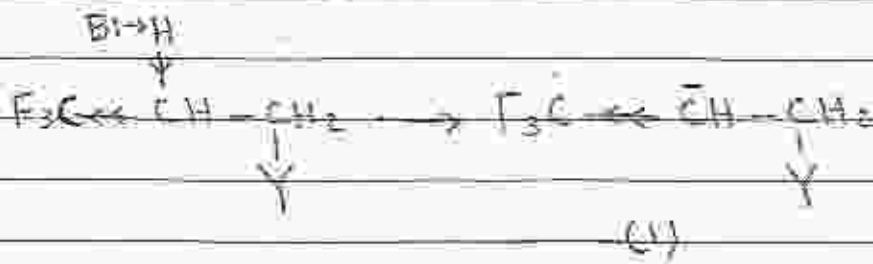
× يفضل E كاشف ذو قلوية عالية ونيوكلوфильا قليلة (قاعدة صلبة
 $hard\ base$) مثل الأروقات الثالثية Et_3N والبردين C_6H_5N
ولا يفضل OH^- و EtO^- .

× يفضل E كلما زادت درجة الحرارة. لأن الأنتراج يؤدي إلى زيادة عدد
البرقيات.

Effect of activating groups

يتم تصنيف تفاعل الاسترجاع (E) بتعدد R-X بمجموعات مانحة للإلكترونات على CF₃ و NO₂ و ArSO₂ و CN و C=O و CO₂ Et و O₂ N₂ أي أنها تعيق التفاعل. يمكن أن تجعل من خلال جعل ذرات H أكثر حمضية (1) وبالتالي آهل للاسترجاع بواسطة القاعدة.

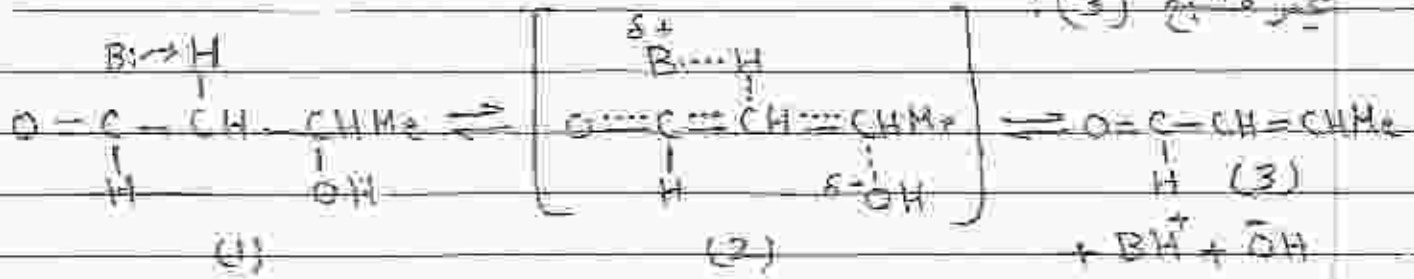
- ب- استقرار الكاربكاتيون المتكون بالحث الإلكتروني المانح (2)
- ج- استقرار الذرة المزدوجة المتكونة من خلال التحاليف معها (3)



(14)

كلما كانت المجموعة المعوضنة أكثر قدرة على السحب الإلكتروني كلما ازداد
 فرصة الحالة الانتقالية لحدوث الانزعاج E2 في أنه تكون أكثر شيوعاً
 الكاربأنيون، ويمكن أن يتغير δ^- التفاعل إلى FICR كما في
 حالة NO_2 أو $ArSO_2$ خاصة إذا كانت المجموعة المغادرة γ غير
 حيوية.

مثال جيد لتحويل الانزعاج E2 في المبيوتة CHO في الأديول (1) التي
 تبطل عن الممكن إزالة ماء محفز بالقاعدة وتكوين الديهاليد $B-H$
 غير δ^+ (3)!



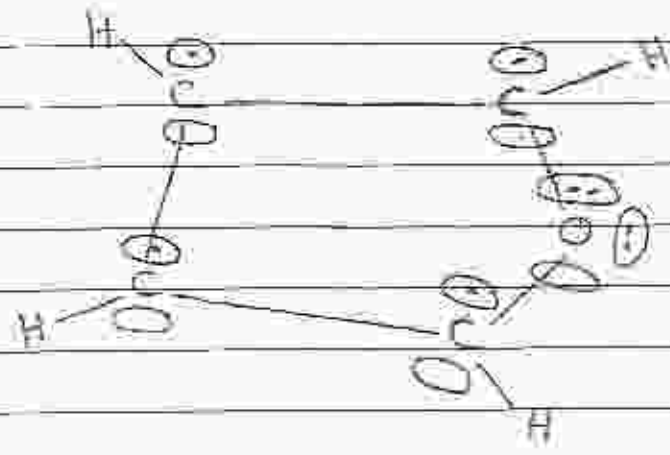
بإزالة الماء تُرجع اعتمادياً بالماء، لبروتنة OH لتحويلها إلى H_2O^+
 هو مجموعة مغادرة أفضل من OH^- وأصبح الانزعاج المرجح بالقاعدة
 ممكنة بـ CH_2 التي جعلت ذرات H أكثر ماعطية وأدت
 إلى استقرار الكاربأنيون المتكون. بين الشاغب مع الأهمرة المزدوجة
 المتكونة، فإن المجموع الـ δ^- للأكثر وثباته تزيد على تحفيز الانزعاج E.

المركبات الحلقية غير المتجانسة

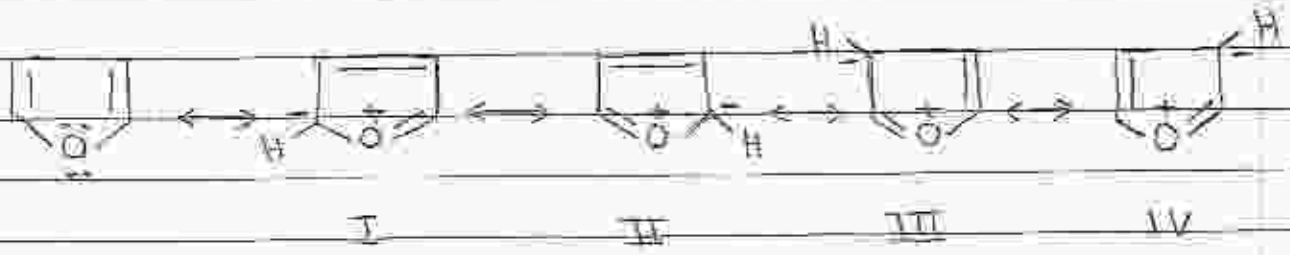
Heterocyclic compounds

فوران Furan

يعد الفوران، ايسر مائع، $\rho = 32^\circ$ له صفة اربوعائيت
 تتألف من اربعت ذرات، كاربون وذرة اوكسجين واحدة وكل
 ذرة كاربون ترتبط اورتبتال p به الاكترون واحد وتتملك
 ذرة الاوكسجين زوج الاكترون من في الدوربتال p لتتكون تحت
 الاكترونية الناتجة من الاكترونات π التي الاكترونات فوق
 وشبه فوق الحلقية. وينتج عنها صفة اربوعائيت وشكل فوق
 (sp^2).



* اية الصيغ الرنينية للفوران هي :-



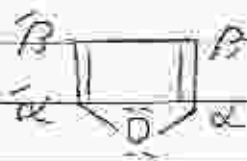
التسمية

اتسمية الفوران، يتم ترفيق الذرات، التي بدورها هي الذرة المعايير،
 بزيادة، تأخذ المعوضات، الرقم الأقل.



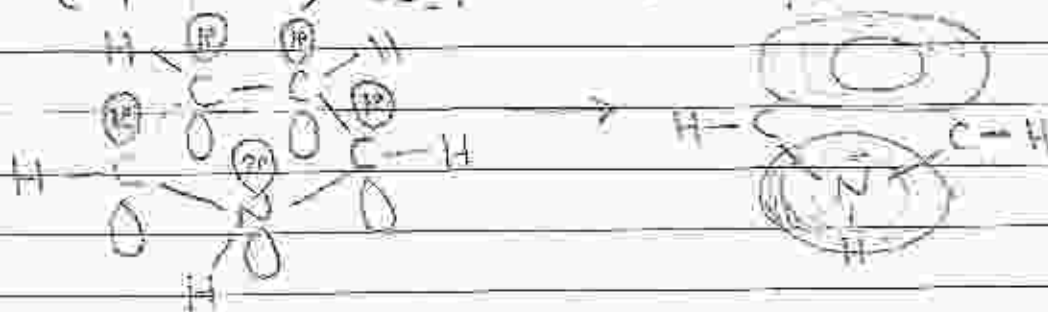
Furan 2-Furan Carboxaldehyde 2-Methylfuran

ويمكن استعمال البروف الاغريقية



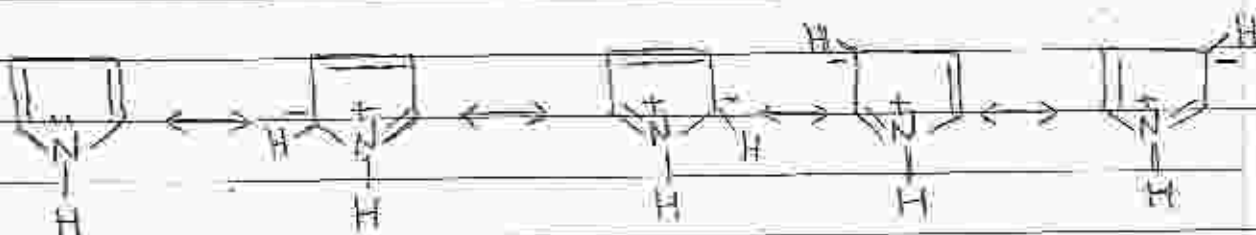
بيروك Pyrrrole

البيروك موجود في قطران الفحم (الفتير) وبالنسبة للتقطير التجزيئي للفتير Coal tar يتم الحصول على البيروك (b.p. = 135°).



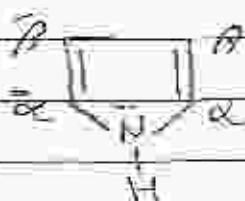
نظام اروانتي 6πe

ان الصيغ الرنينية للبيروك هي :-



التسمية

يتم ترقيم الذرات الخمسة بدءاً من الذرة المغايبة (N) بحيث تأتي العوضات أقل الأرقام. ويمكن استعمال البروف الاغريقية في التسمية.



pyrrole

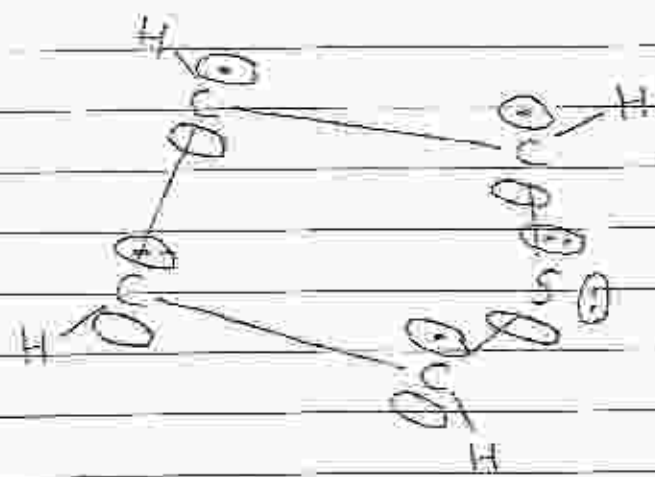


2-Methylpyrrole

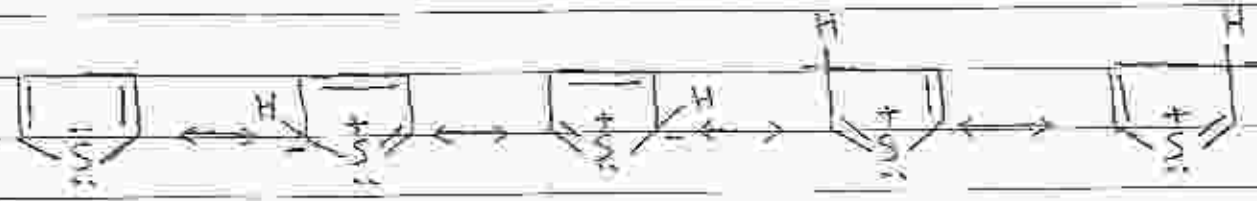
ثايوفين Thiophene

الثايوفين موجود في قطران الفحم Coal tar، وبإستخدام التقطير التجزيئي، لهذا القليل، يتم الحصول على الثايوفين Thiophene (b.p. = 84°).

يتألف الثايوفين من أربعة ذرات كاربون وذرة كبريت واحدة، وتمتلك ذرة الكبريت زوج الكترونات غير متمركزة، مع الذاتونات الاربعة المنفردة لتتكون خلية الكروميت (KTC) لاهموية قوة، وتحتوي الخلية الثايوفين، وينتج عنها صفة اروماتية وكتلة قوية، (sp^2).



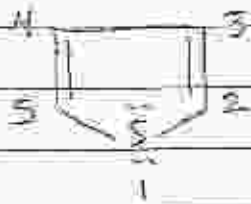
• ان الصيغ الرنينية للثايوفين هي:



٤

التسمية

ترقم الذرات الخفيفة بدءاً من الذرة المغايرة (S) بحيث تأخذ
العوضات أقل الأرقام.

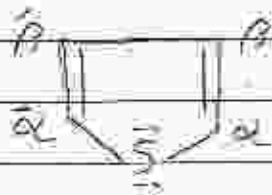


Thiophene



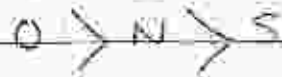
2-Methylthiophene

ويكون التعامل الحروف الاخرى



بدان الضوارة هو أقل اربوعانية من الحلقات غير المتجانسة
الاهرى (pyrrole و thiophene).

لذلك السلبية الكهربائية للذرات المغايرة هي حسب الترتيب



أي أن الأوكسين أقل مقاومة لهبة زوج الكروانية، حيث
تمتد الخاصية البروانية على الألكترونين اللذين آبهما
الذرة المغايرة إلى نظام π.

⑤

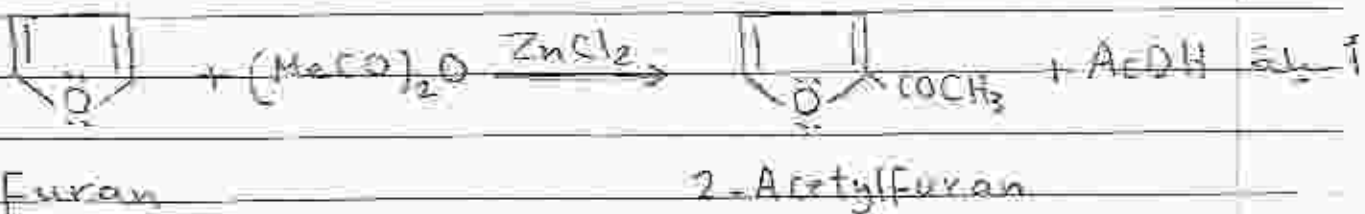
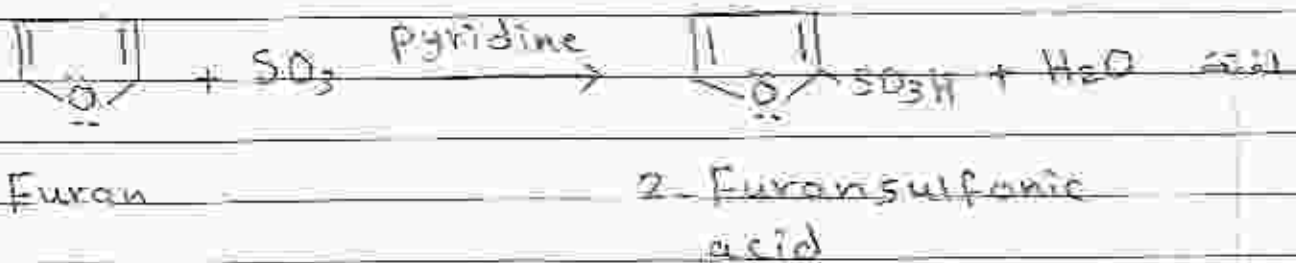
تفاعلات الاضافة الى الازوكروماتية في البيروول، الفيوران
والثايوفين
(الفعالية والوجهية)

Electrophilic substitution in pyrrole, furan and
thiophene.
(reactivity and orientation)

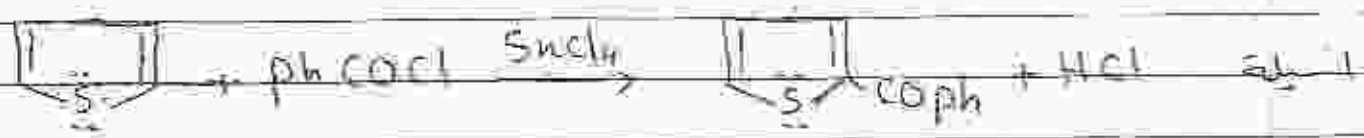
ان الحلقات الثلاثة (البيروول، الفيوران، والثايوفين) هي
مركبات اروماتية لذا فهي تعاني نقص تفاعلية المركبات
الاروماتية مثل النترية nitration، الهالوجنة halogenation
السلفنة sulfonation، ايلة فريدل-كرافت
Friedel-Crafts acylation
وهذه المركبات اكثر فعالية من البنزين وأكثر فعالية من
بنزين، الهالوجنة (الوميثات، الفينولات) فهي ايضا تعاني
تفاعل رايمر-تيمانن Reimer-Tiemann، النترية nitrosation،
تفاعل الديروانج مع اعالج الازونيووم diazonium salts coupling
ويحصل التحويين دائما عند الموقع (2)

أفضل

www

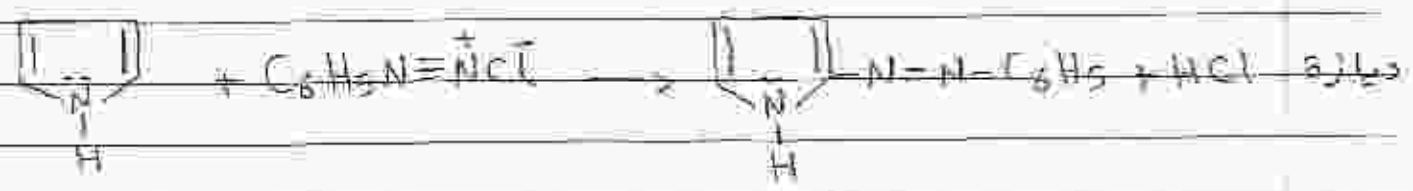


7



Thiophene

2-Benzoylthiophene



pyrrole

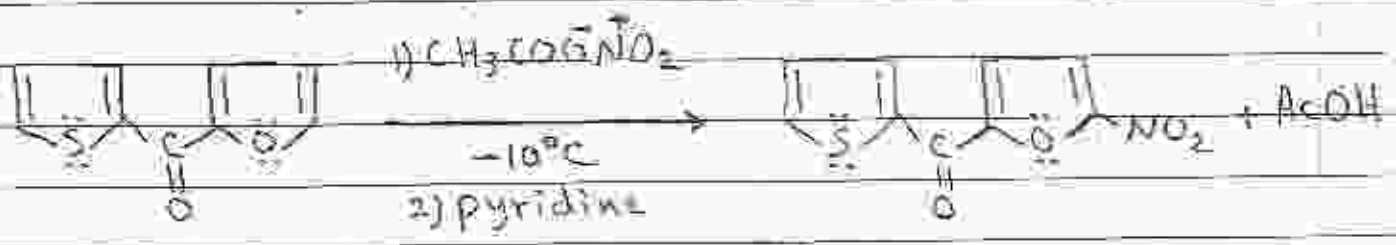
2-(phenylazo)pyrrole



pyrrole

2-pyrrolecarboxaldehyde

وهناك بين النظيرين المذكورين يكون الفيورانات أكثر فعالية قليلاً من البيروول، أما الثايوفين أقلها فعالية.

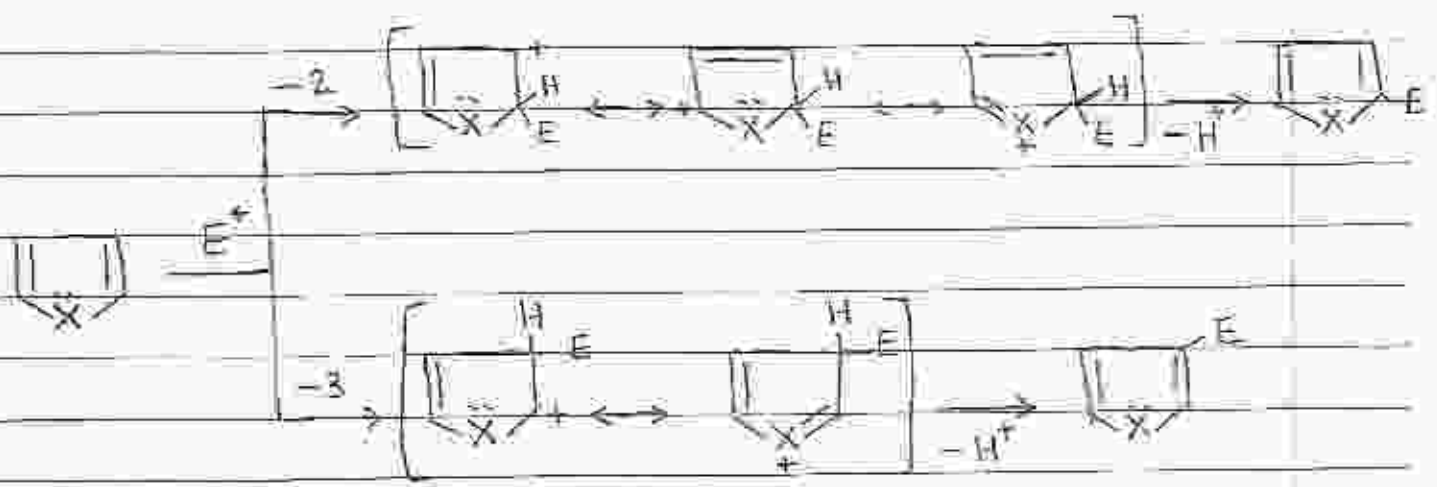


فأيون النيترونيوم يهاجم على قلة الفيورانات وليس على ثايوفين.

7

يحدث التعويض اليانم على الالكتروليتات لهذه الهاليدات غير المتبادلة في الموقع (2).

لأن الحالة الانتقالية للهجوم في هذا الموقع تطلق تنشيط اوطأ وثبات رنيني أكبر مقارنة في الموقع (3).



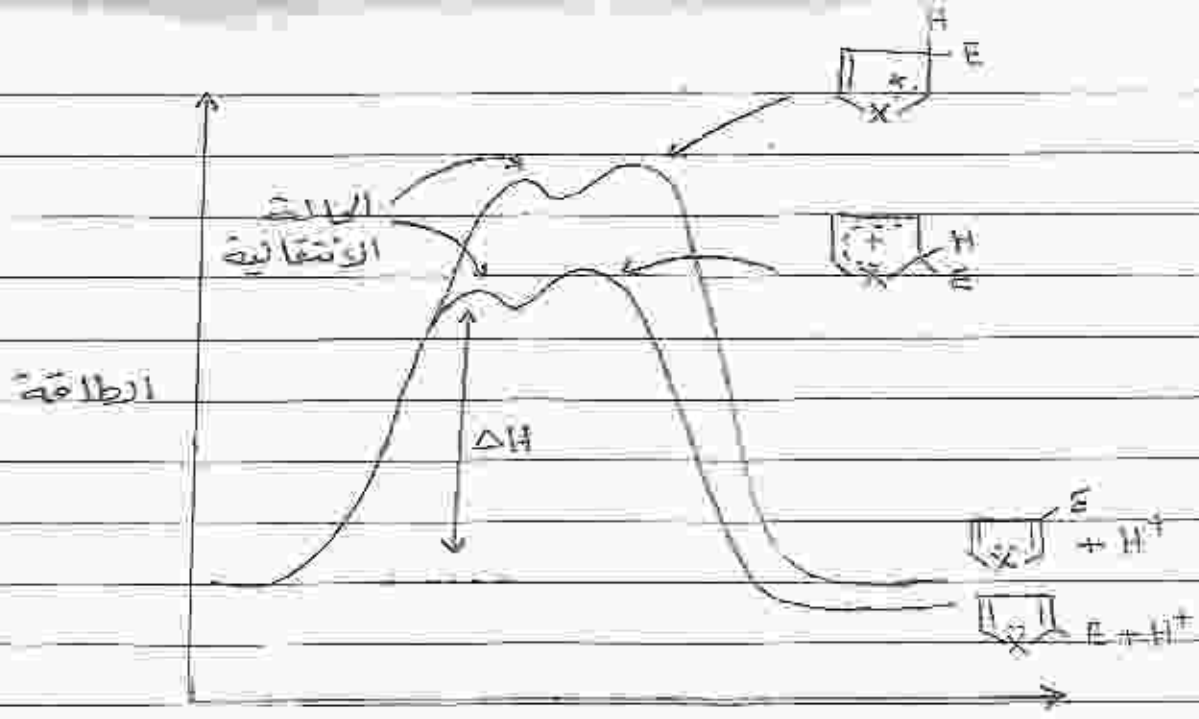
(3) position

(2) position

- 1- يتكون أيون الكاربون الموجب
- 2- هجوم المركب الحلقى على الالكتروليت، يعطي الثنائي من الألكال الرنيني.
- 3- الشحنة الموجبة موزعة على اثنين من الذرات.

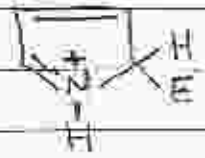
- 1- يتكون أيون الكاربون الموجب
- 2- هجوم المركب الحلقى على الالكتروليت يعطي ثلاثة الألكال رنيني.
- 3- الشحنة الموجبة موزعة على ثلاثة ذرات.

7

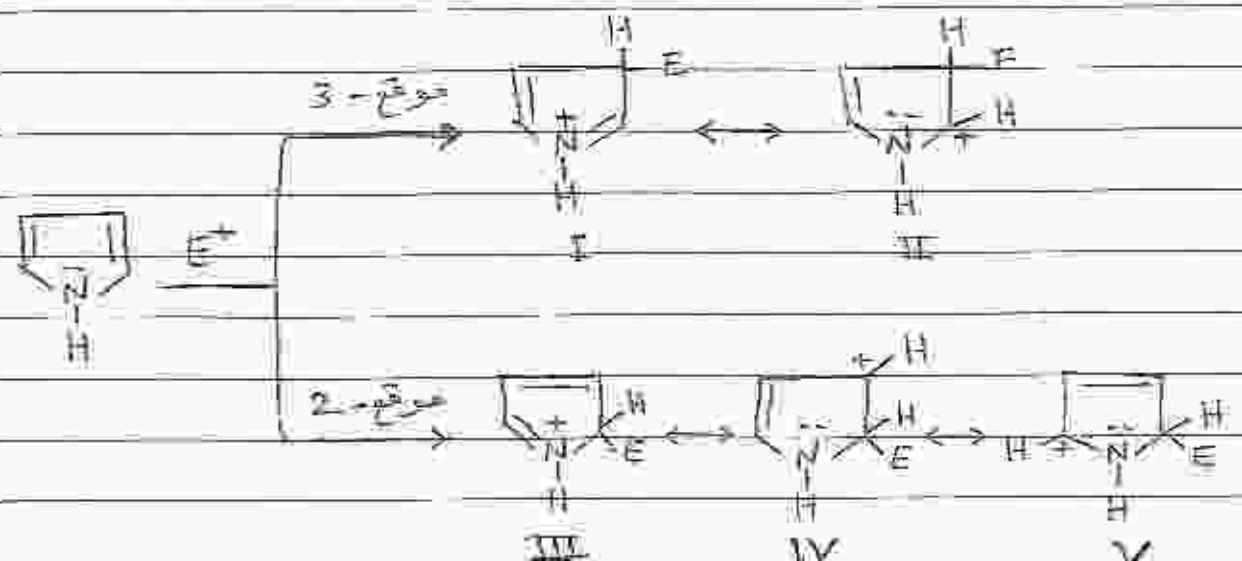


مسار التفاعل
 خطوط الطاقة لتفاعل التعويض الباسم عن الالكترونات للحاقيات
 التي يتم فيها التوازن غير المتكافئ في الموقعين 2 و 3

من البيرول أكثر فعالية من البنزين،
 بسبب اللانفجار الذي للتركيب الهجين التي هي كل
 ذرة تتلاءم لها بين الكترونات والنتروجين يحمل شحنة موجبة
 به مشاركة أربع أزواج من الالكترونات



يصل التعويض الالكتروفيلي في البيرول في الموقع 2

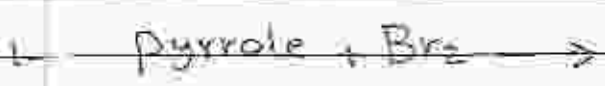


9

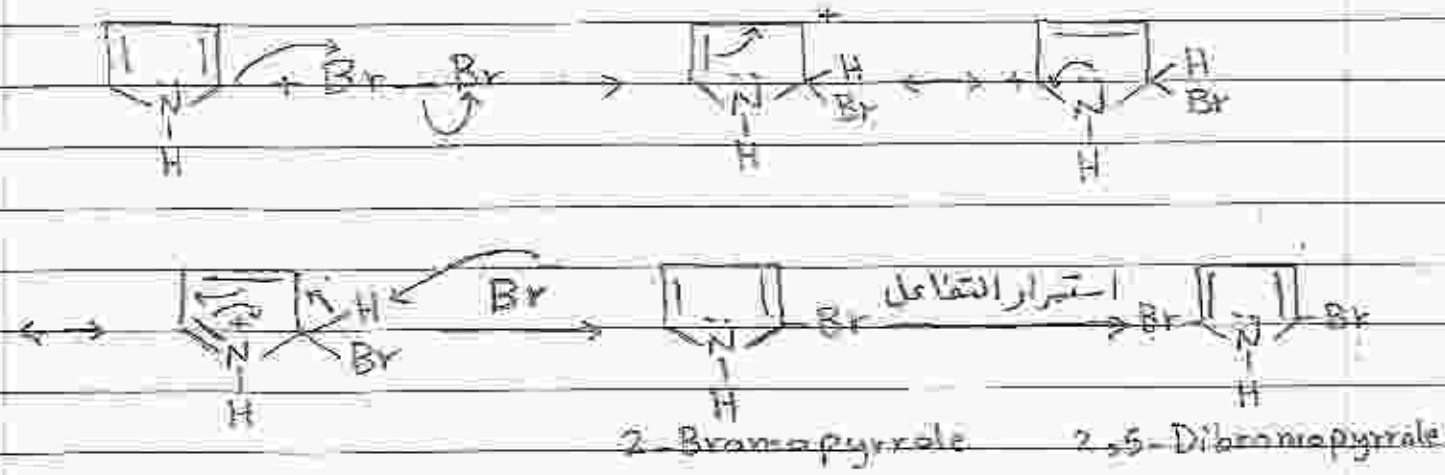
في الموقع 2 - ان الوسيط أيون الكاربون الموجب هو أكثر استقراراً ويغطي ثلاثاً صيغ رنينية. و تمرة III و IV و V ، اما الموقع 3 يغطي الوسيط أيون الكاربون الموجب صيغتين رنينية I و II فقط .
 الهيكل 3 أكثر هدأً بلاموضعية لأن الشحنة الموجبة عند الموقع 2 .

• ان الهجوم على الموقع 2 هو الأسرع لأنه ثلاث ذرات في الحلقة تعمل شحنة موجبة ، بطاقة تذبذب أقل لذا فالوسطى الناتج يكون أكثر استقراراً .

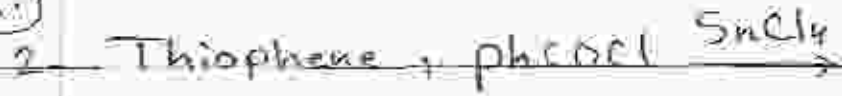
اكتب الميكانيكية للتفاعلات الآتية:



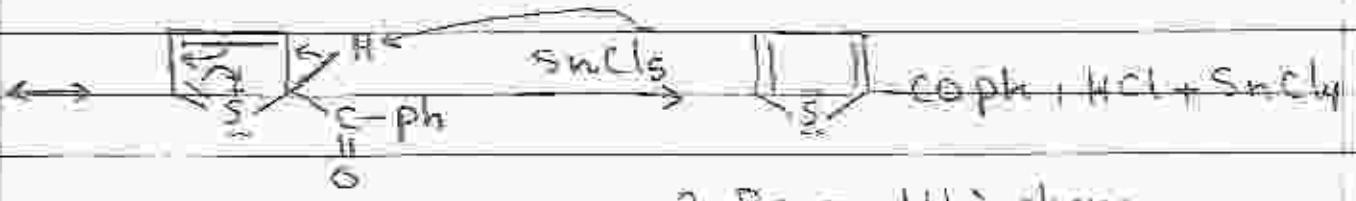
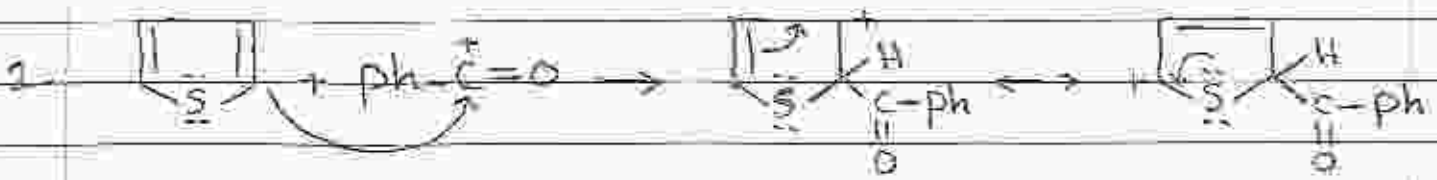
Mechanism:



(1)

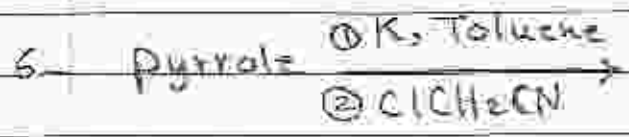
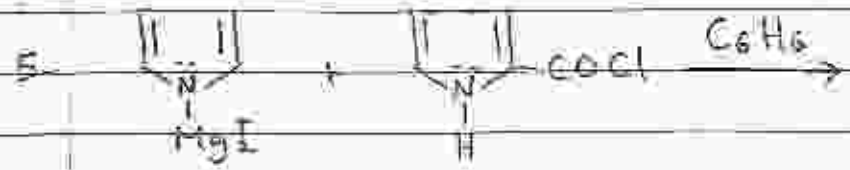
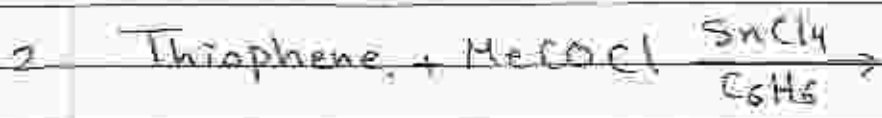


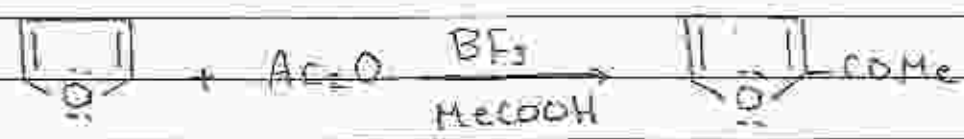
Mechanism:



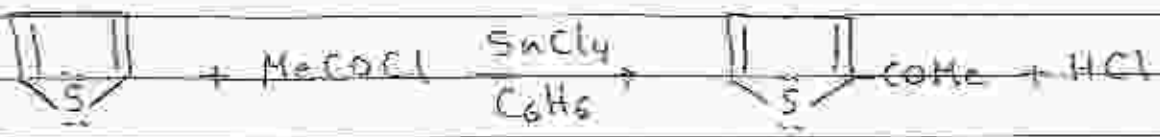
2. Benzoylthiophene

والمركب الناتج هو $Ph-CO-C_4H_3S$ و HCl و $SnCl_4$

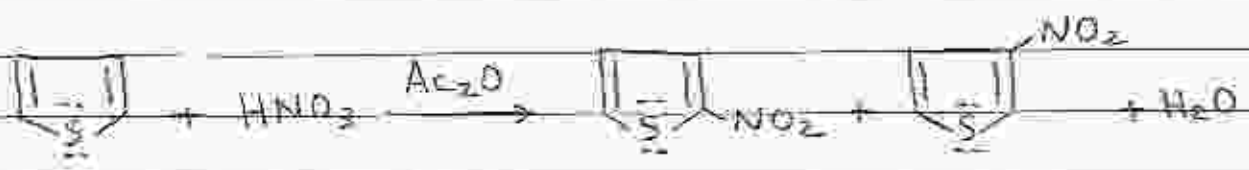
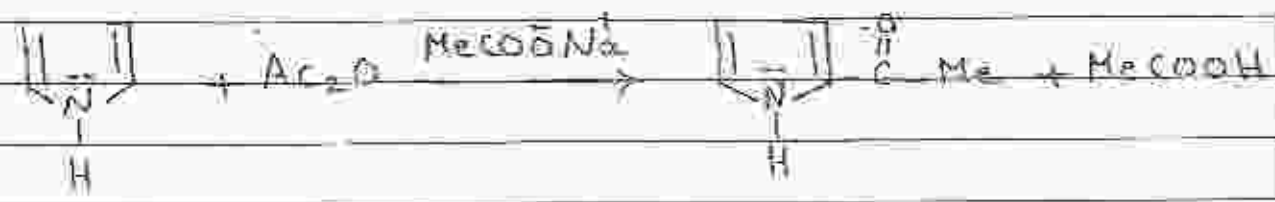
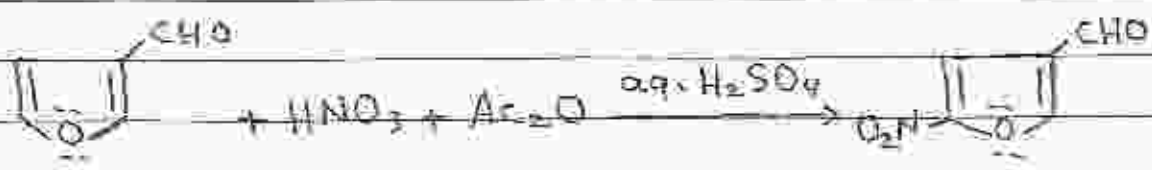




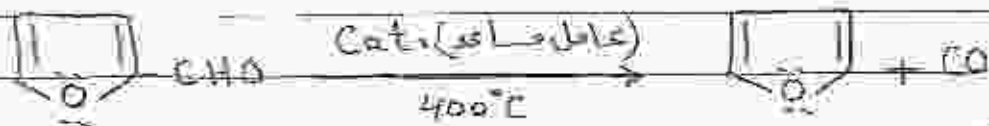
Furan



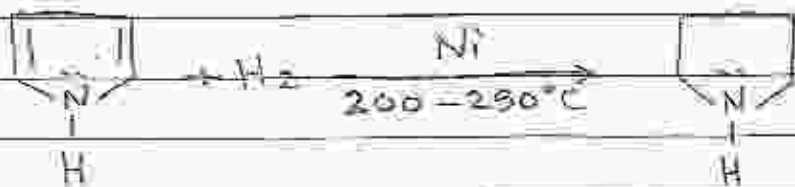
... ..



15



افتراد المركبات الحلقية الهوائية غير المتجانسة



Pyrrole

Pyrrolidine



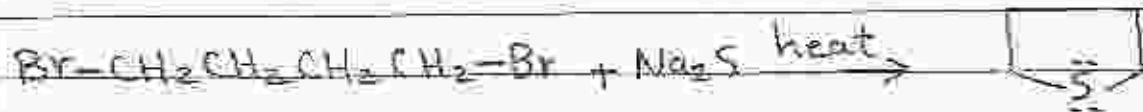
Furan

Tetrahydrofuran
THF



Thiophene

Tetrahydrothiophene



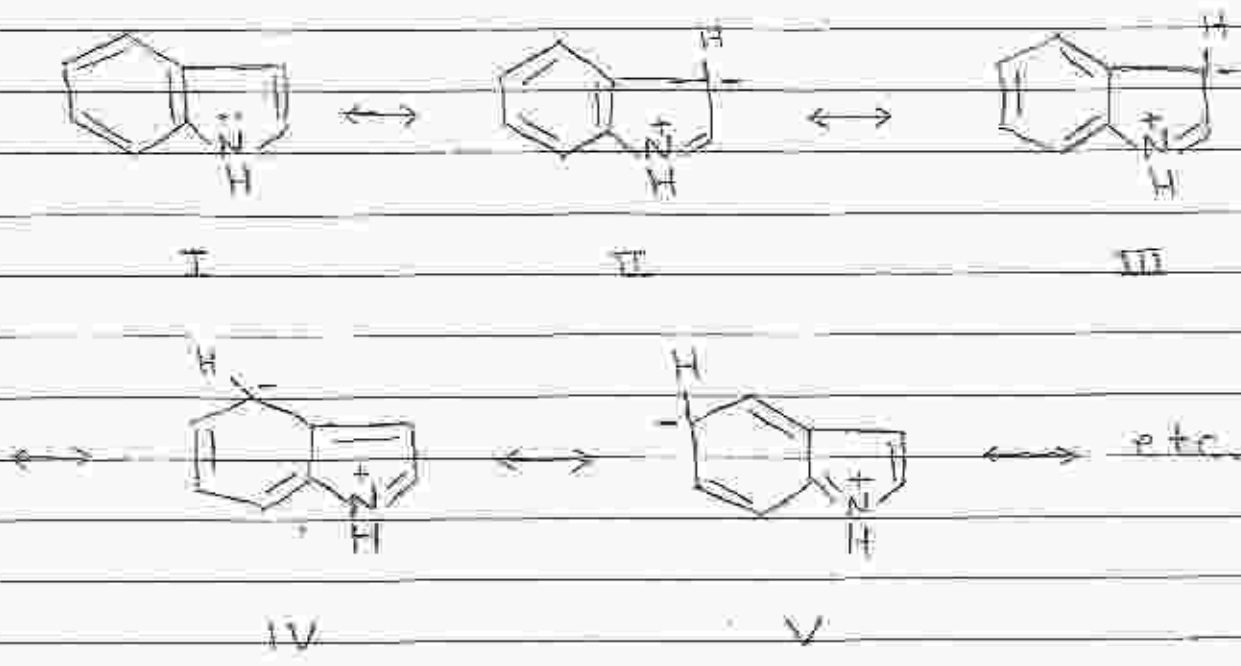
المركبات الحلقية غير المتجانسة الاكثبات

Condensed five membered heterocycles

الاندول Indole

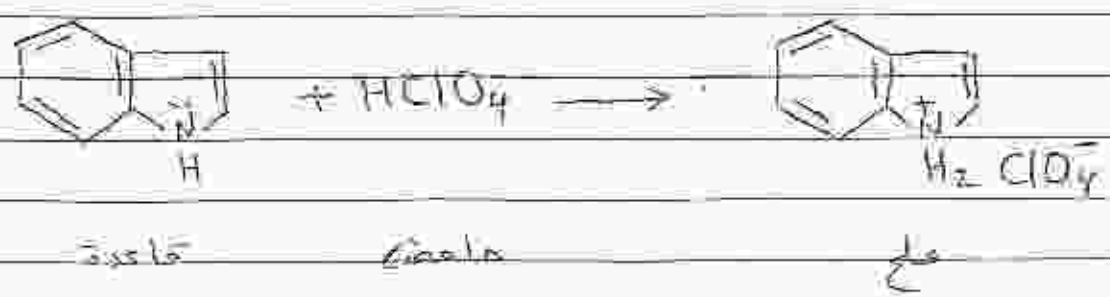
هو الحام ملقحة بنزولين مع ملقحة بيرول في الموقعين 2 و 3 لتكوين نظام ملقحي ملقح غير متجانس التركيب و اروماتي $10\pi e$.
 متواجد في قطران الفحم Coal tar وفي اضرار البرتقال .
 درجة غليانه $254^{\circ}C$.

هناك الاشكال الرنينية للاندول هي :-



يعتمد تباين هذه المركبات غير المتجانسة على خروج الالكترونات التي يمكن ان تهب ذرة الكربون في النظام ال 10π لتكوين الاندول اروماتي .

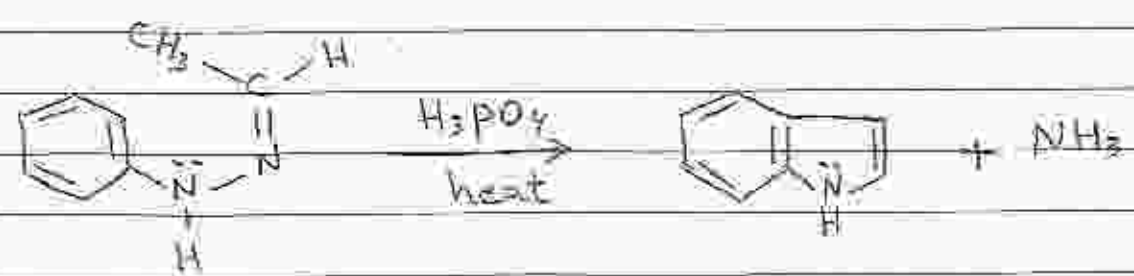
يعد النوك قاعدة ضعيفة جداً



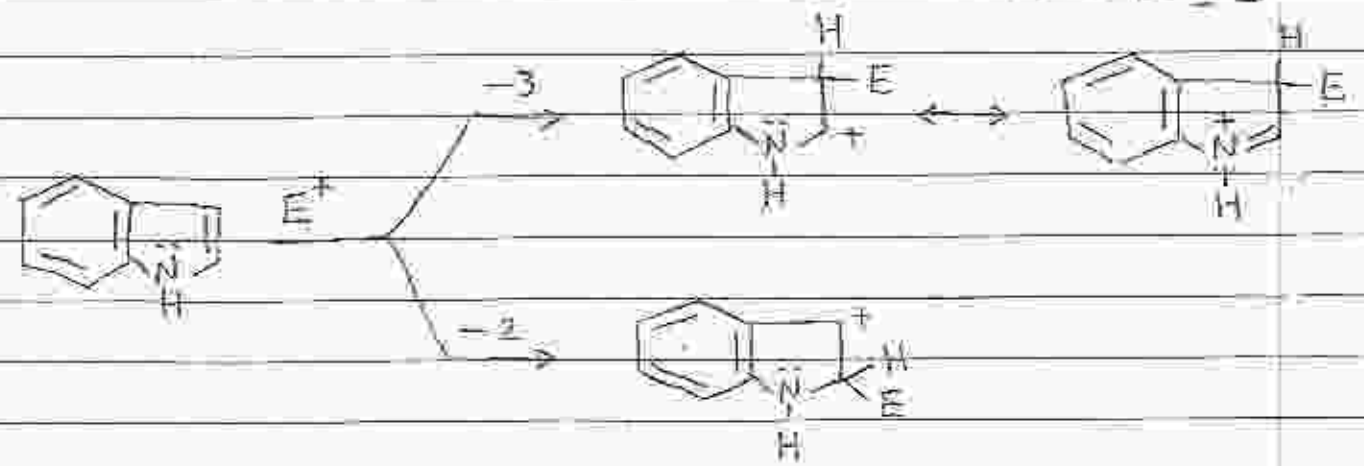
طريقة فيشر لتحضير النوك

The Fisher indole synthesis

هو تفاعل حمض الفيل، هيدرازون الدايهايد أو الكيتون بوجود عامل مساعد مثل حمض الفوسفوريك ويحدث التفاعل ترتيباً rearrangement مع فقدان جزيئة أمونيا.

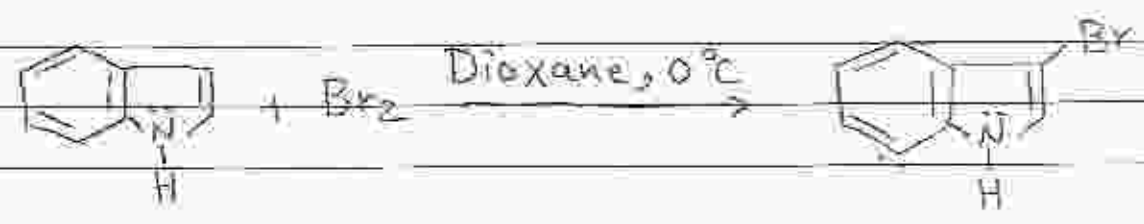
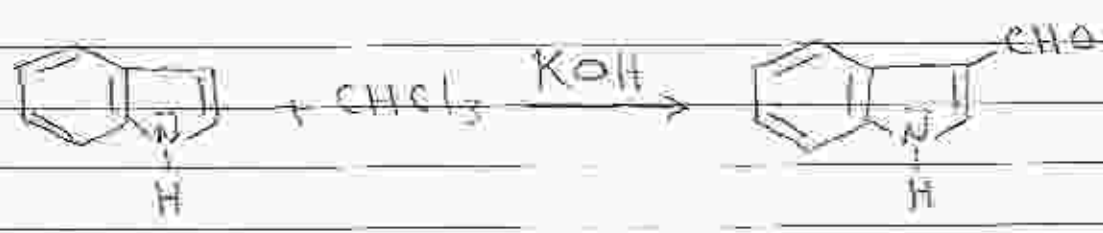
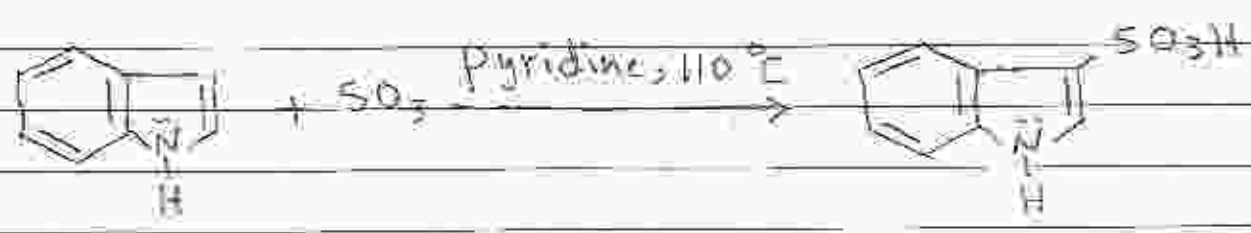
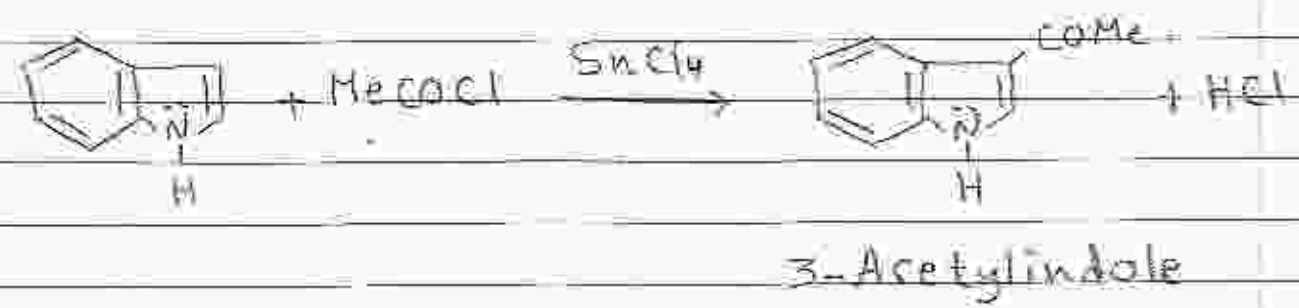
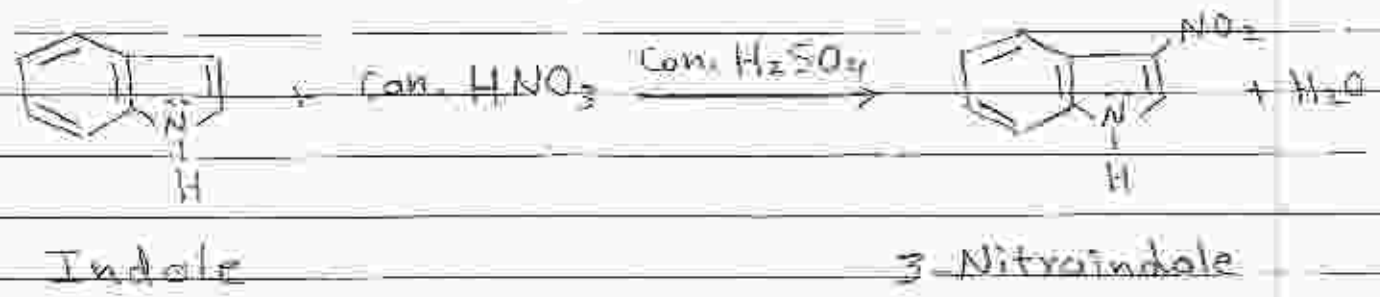


يبدأ التفاعل لتكوين الكاتيونات في الموقع 3 واليغ - 2.

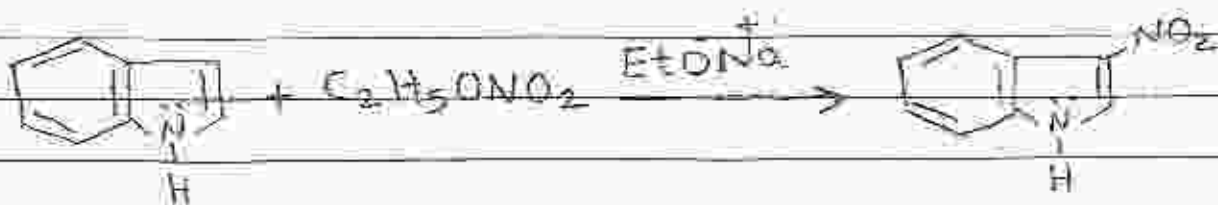
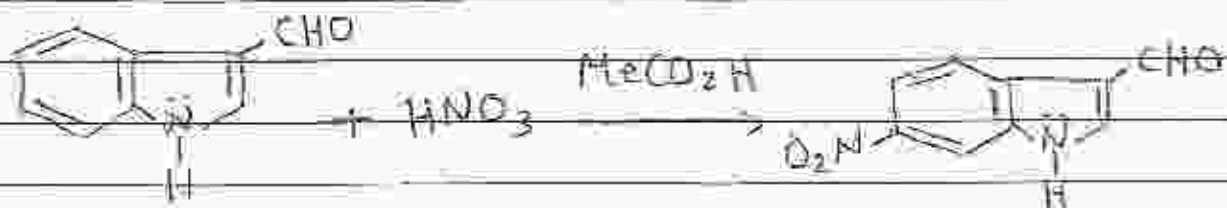


10

لدى المشتكالات الرنينية تكون أكثر عند القويين في
 الموقع 3 فيكون الوسيط ايون الكاتيون الموجب أقل طاقة وأكثر
 استقراراً
 أمثلة

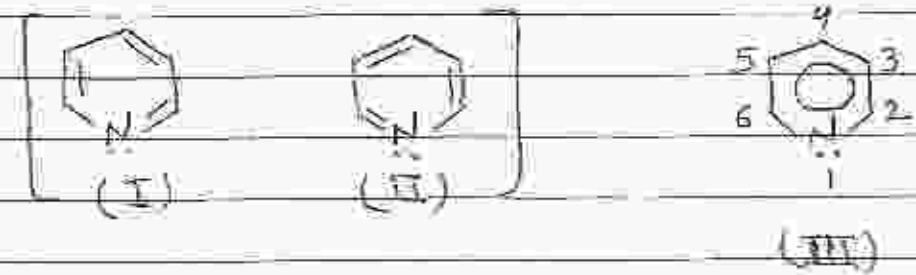


(17)



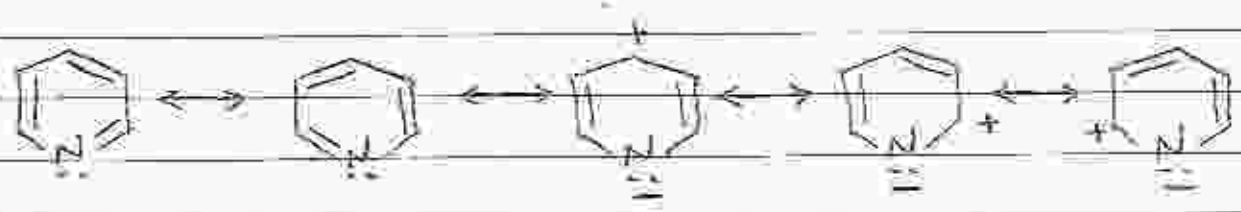
Pyridine بيريدين

مركبة حلقي غير متجانس التركيب، يتوضع على ذرة نيتروجين واحدة، وخمس ذرات كاربون تهجين sp^2 (أربع حلقية، وحيدة التركيبية). تتوضع بقاها في تماثلها، تتوضع الأروماتية، له صيغ كيكول (I و II).

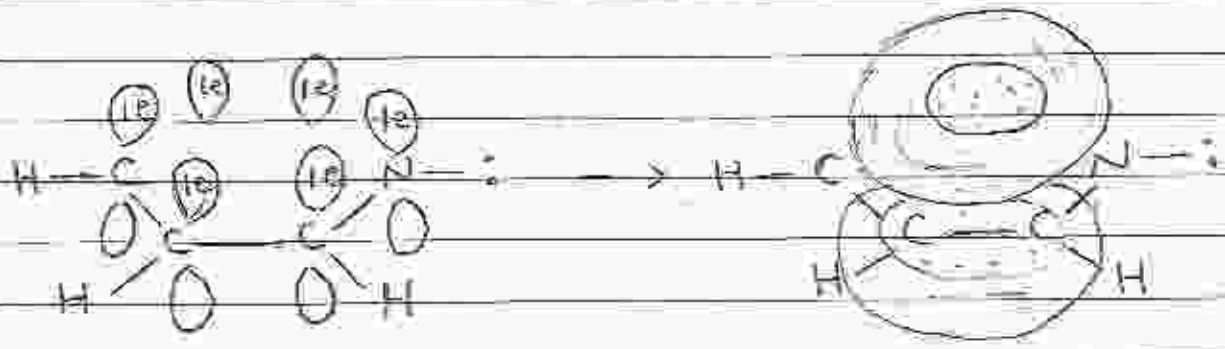


Kekulé structures

والصيف الرئيسي للبيريدين هي -



في البيريدين ذرة النيتروجين تتصلب اوربیتالوت sp^2 وتشارك بالكترونات واحد مثل ذرات الكاربون التي تتكون من إلكترونات π اللاموضعية قوة وتحت تتوضع الحلقية.

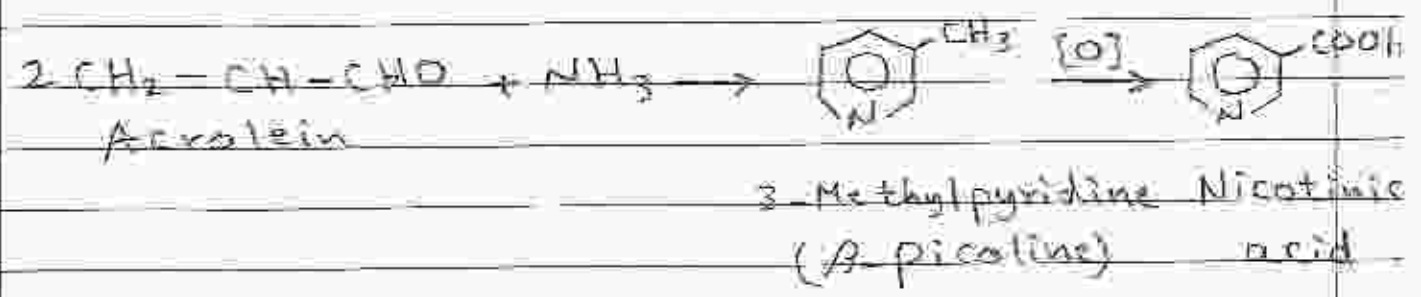


يوجد البريدين في قطران الفحم Coal tar و من مركبات البريدين المعروفة هو البيكولينات (picolines) والتي تُصنّف من تحاليل الكرومين مع الدعونيا .



picoline

(2-, 3- or -4)



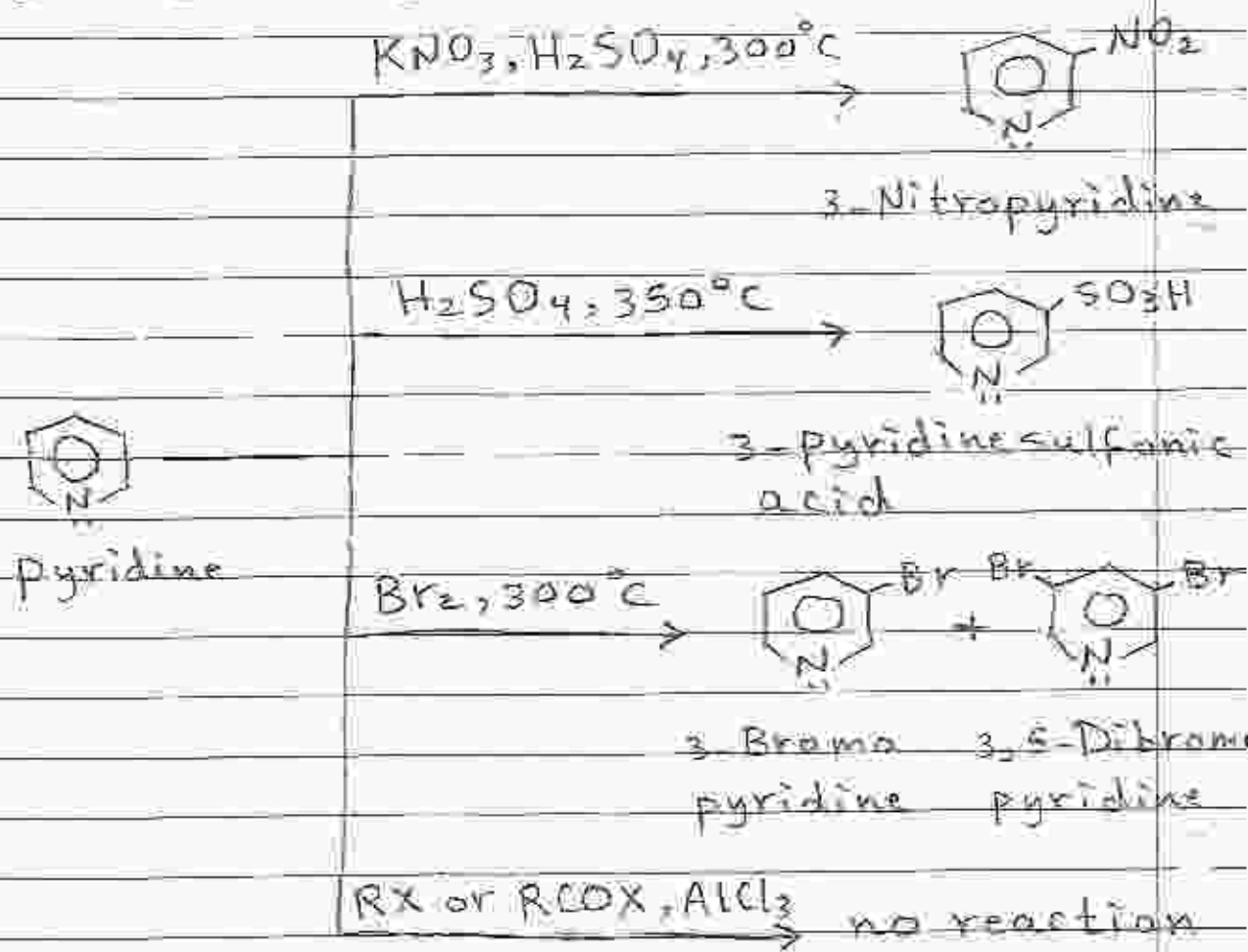
تفاعلات البريدين Reactions of pyridine

تفاعلات البريدين مع القواعد البريدية تتفاعل مع الالكترونات ومثلي وكذلك تفاعلات الالكترونات اليوكلو فيلي. كذلك في تلك البريدين كقاعدة أو يوكلو فيلي، حيث تتفاعل ذرة النتروجين مباشرة عن طريق الزوج الالكتروني الحر في بعض التفاعلات (نز).

التعويض الكروميلي في البريدين

Electrophilic substitution in pyridine

يحاني البريدين تفاعلات الترتيب، اللفتن، الهلجنة تحت شروط قاسية، ولا يحاني تفاعل هرويل-كرايستن، يحصل تفاعل التعويض الكروميلي عند الموقع 3 (أو 4).

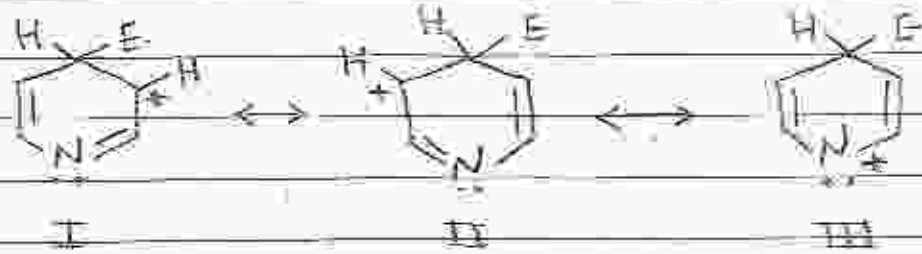


يحدث التعويض الكروميلي للبريدين واملح البريدينيوم في الموقع 3 لأن للحالة الانتقالية طاقة تنشيط أقل واستقرار أكبر.

أما الموقع 2 و 4 فهجود الشحنة الموجبة على ذرة التروحين ذات ان البيت الكهربيائية العالية يعمل على زيادة طاقة الحالة الانتقالية.

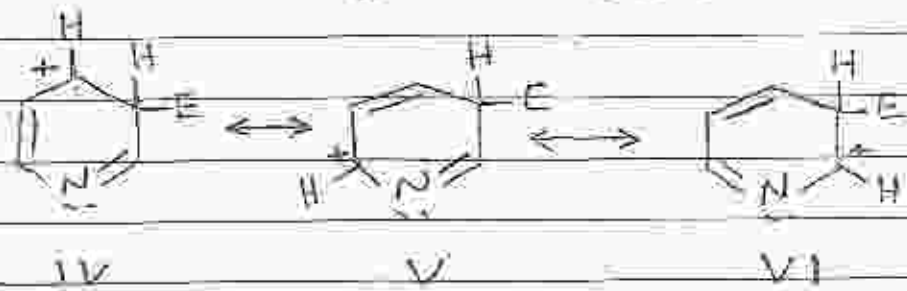
(2)

التعويض الاكتروفيلي عند الموقع 4



• ان الشكل (III) هو ايون كاربون موجب موجب غير مستقر لان الشروطين في الالبطة الكهر بائية العالية هو ان تنفذ الالكترونات فقط ولان الالبطة الرئيسية الرئيسية فترداد طاقة التنشيط.

التعويض الاكتروفيلي عند الموقع 3



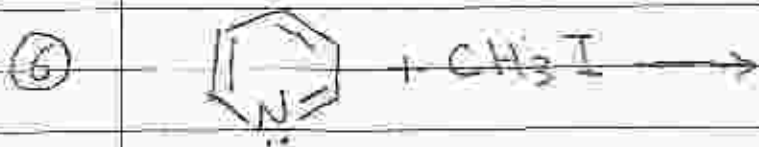
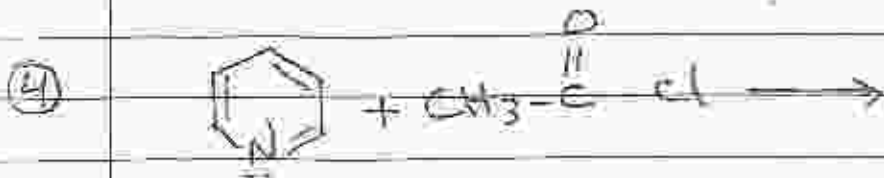
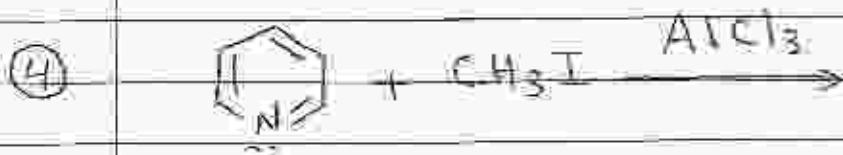
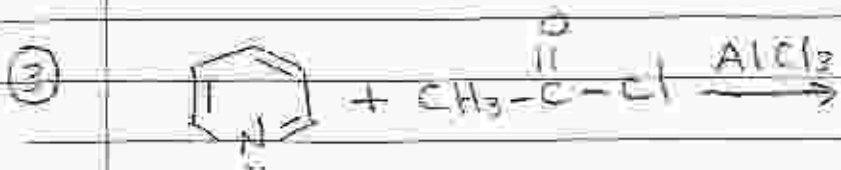
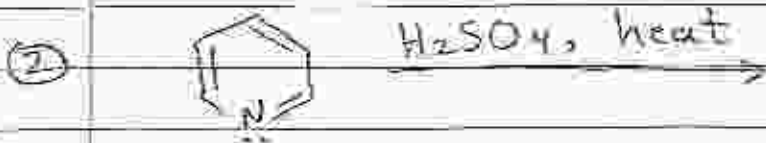
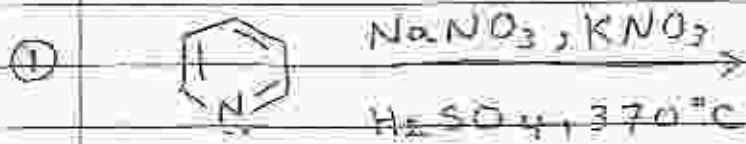
• ان نتائج التعويض الاكتروفيلي عند الموقع 4 أو 5 بطيء.

التعويض الاكتروفيلي عند الموقع 3 أو 5 أسرع من الموقع 4 أو 2.

• في التعويض الاكتروفيلي البريد بين الوسيط المتكوري هو ايون الكاربون الموجب (كاربو كاتيون).

1

المركبات العطرية النيتروية

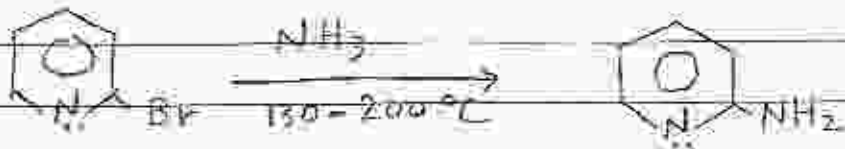


التعويض النيوكلويفيلي في البيريدين

Nucleophilic substitution in pyridine

يحدث التعويض النيوكلويفيلي في الموضع 2 والموضع 4 لحالات البريميدين.

أمثلة:



2-Bromopyridine

2-Aminopyridine



4-Chloropyridine

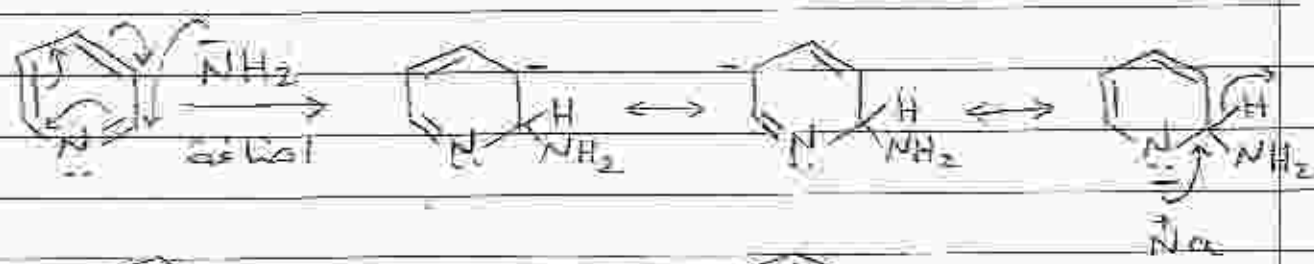
4-Aminopyridine

فدالية البيريدين تجاه التعويض النيوكلويفيلي كبيرة بحيث يمكن استبدال أيون الهيدريد القاعدي القوي (H⁻) بنيوكلويفيل آخر مثل تفاعل شيبابين Chichibabin reaction الذي يتكسب تفاعل ألكة البيريدين مع أميد الصوديوم.



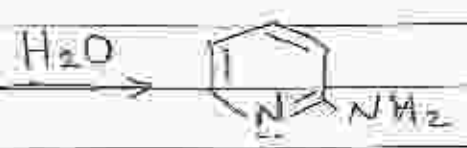
pyridine sodium amide

2-Aminopyridine



2-Aminopyridine

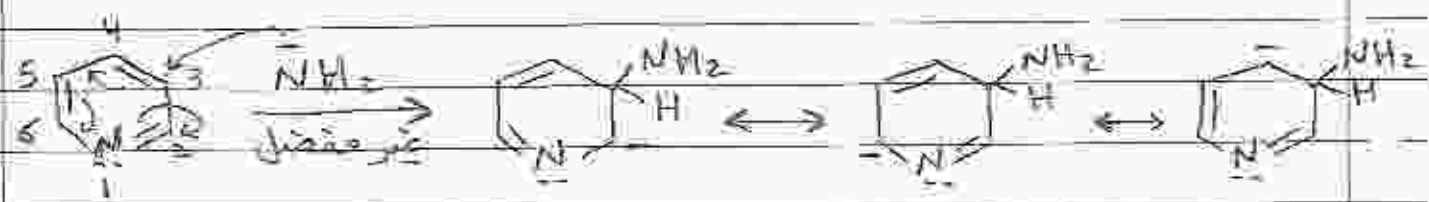
Sodium salt of 2-Aminopyridine



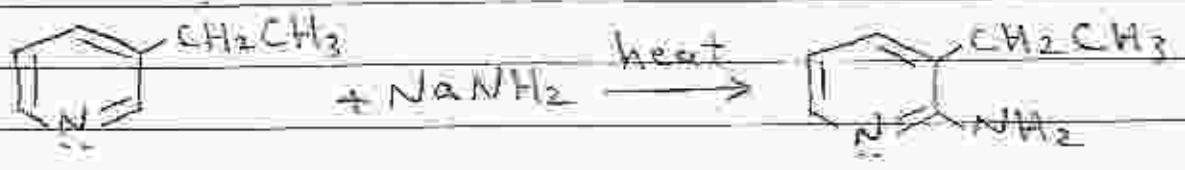
2-Aminopyridine

في هذا التفاعل حصل ادمال الامين Amination البريديني في الموقع 2 للحصول على مشتقات البريديني.

اما المقويين النيوكليوي في الموقع 3 غير مفضل.



في اكتب الميكانيكية للتفاعل التالي!



3-Ethylpyridine sodium amide

2-Amino-3-ethylpyridine

٤٤

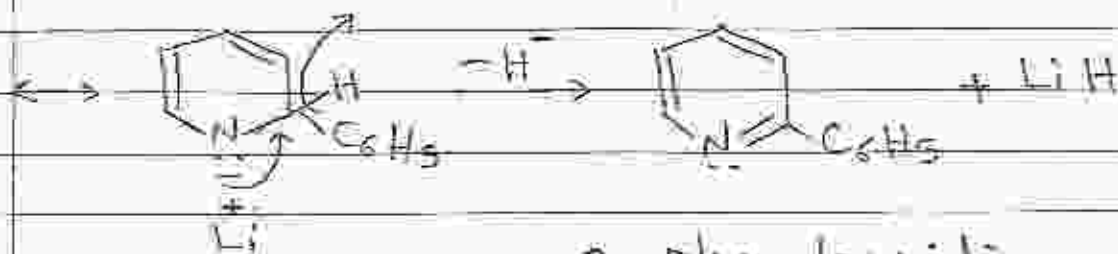
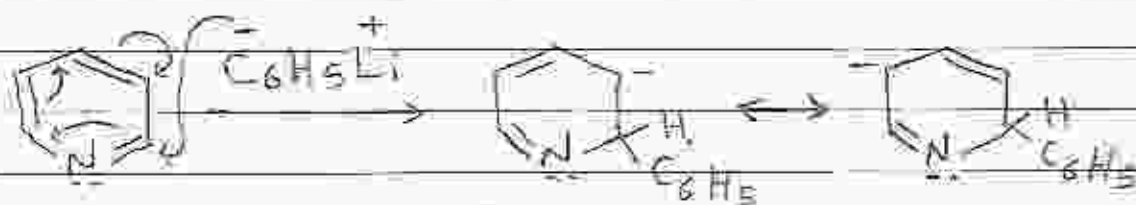
كانت تتفاعل البريدين تقابل الكلة alkylation أو اربطة arylation بواسطة مركبات الليثيوم العضوية والرتب 2 هو الفضل للهجوم

مثال 1



pyridine phenyllithium 2-phenylpyridine

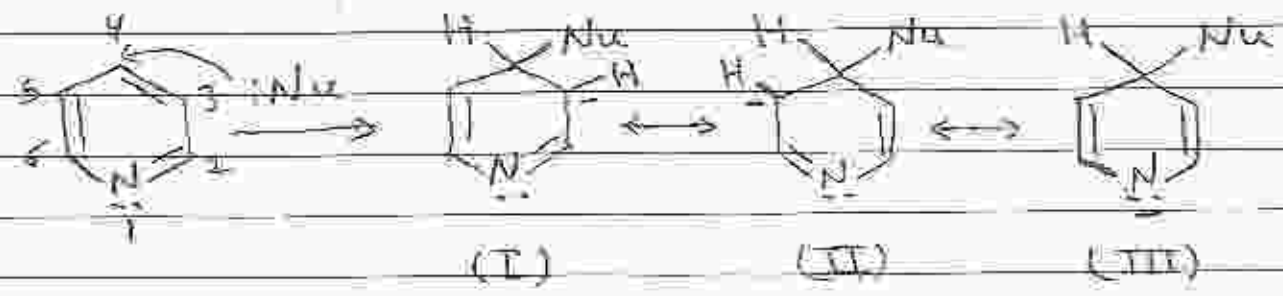
ميكانيكية التفاعل



2-phenylpyridine

(C0)

يعطي الهجوم النيوكلوفايلي عند الموقع - 4 أيون الكاربون الثالث (كاربأنيون) له ثلاثة أشكال رئيسية.

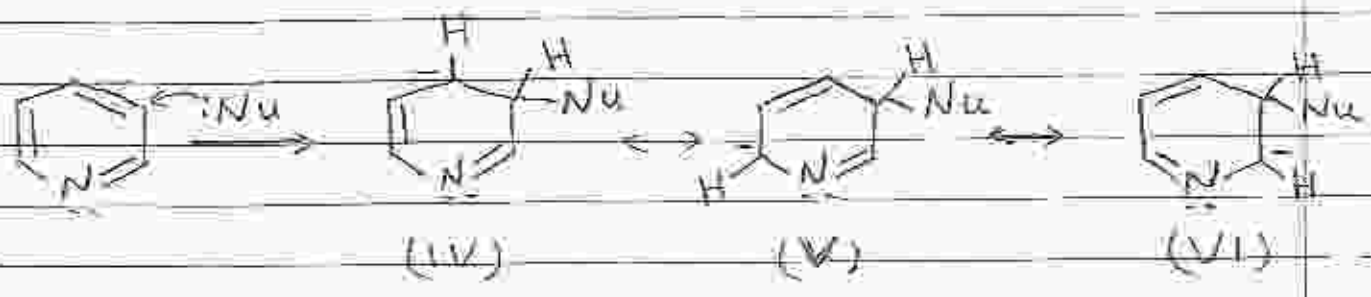


متماركة الشحنة السالبة

على ذرة النروجين ذات الشحنة الكهربائية العالية

* إن الهجوم النيوكلوفايلي عند الموقع - 2 يعطي الهجوم النيوكلوفايلي عند الموقع - 4.

يعطي الهجوم النيوكلوفايلي عند الموقع - 3 أيون الكاربون الثالث (كاربأنيون) له ثلاثة أشكال رئيسية.

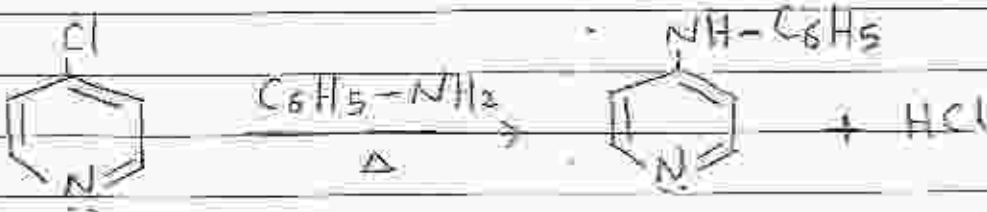
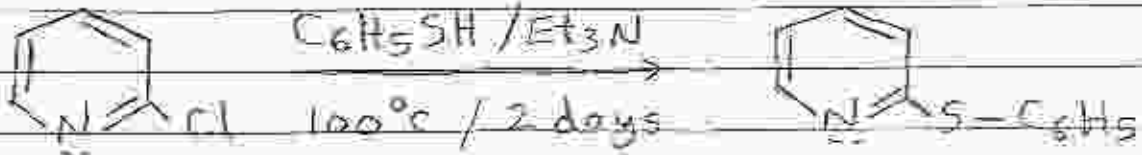
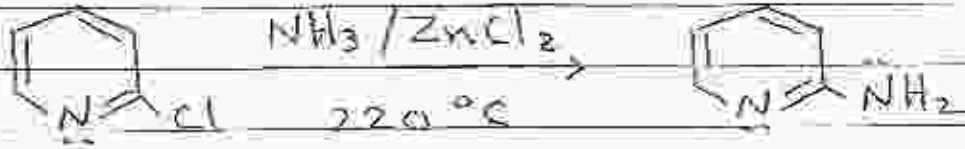
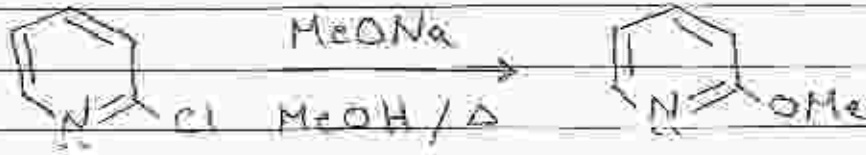


تعد البريدجين أكثر فعالية تجاه تفاعلات التعويض النيوكلوفايلي أكثر من البيرزين، وإن الشكل الرنينية I - II - III تعتبر جدا

وهذا السبب فإنه تفاعلات التعويض النيوكلوفايلي تحصل بشكل أسرع على حلقة البريدجين مقارنة بحلقة البيرزين، وتصل بشكل أسرع عند الموقع - 2 و - 4 مقارنة مع الموقع - 3.

٤٦

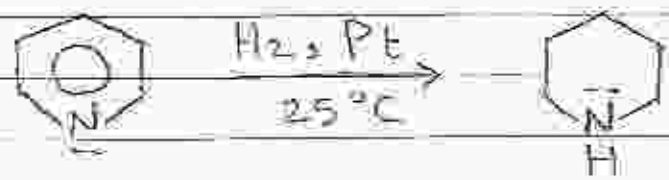
أمثلة على تفاعلات التحويل النوكليوفيلي للبريدين



5A

الختزال البريديين Reduction of pyridine

يتم الختزال البريديين بخارز الهيدروجين وتعامله بعد لتكوين مركب ملقي اليطاني غير متجانس يدعى باي بريدين piperidine.



pyridine
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

piperidine
 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$

$(K_b = 2.3 \times 10^{-9})$

$(K_b = 2 \times 10^{-3})$

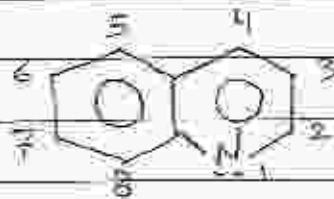
ايمن اليطاني ملقي ثانوي

الحلقات الملتحمة Fused rings

الكوينولين Quinoline

الكوينولين C_9H_7N هو حلقة بنزين وحلقة بيرولين
ملتحمتين.

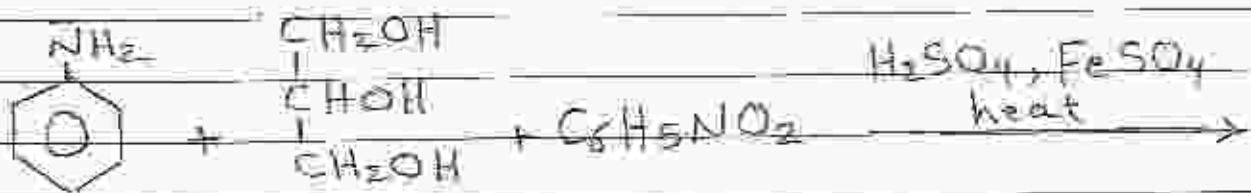
هو موجود في قطران الفحم (القيح Coal tar) ويمكن تحميته
تجريبياً (أبوماي 1077 و 1078 و 1079 قاعدية الصوديوم)



Quinoline
($K_b = 3 \times 10^{-10}$)

التخليق العضوي بطريقة كراوب Kraup synthesis

يتفاعل الديليلين مع الكليرول بوجود ما عصف الكبريتيك
المركز أنتروبنزين وكبريتات الحديدوز يتكون الكوينولين.



Aniline, Glycerol Nitrobenzene



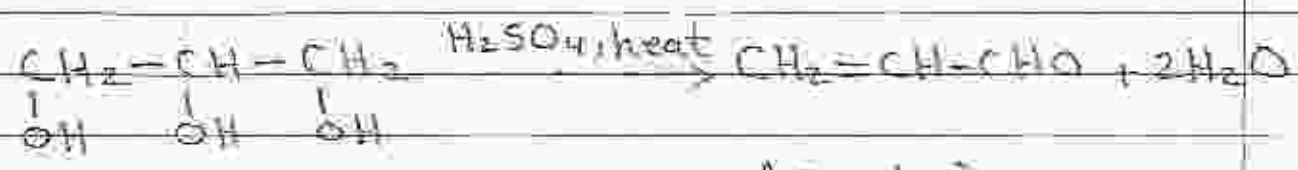
Quinoline Aniline Water

١٠
 x فائدة الكلورول التبريد الكروماتوغرافي Acrolein وتقليل
 بالبروتينات.
 فائدة هاضم الكبريتيك المركز عامل تكييف للحب الماء في
 التفاعل.

فائدة التبريد بنزين عامل مؤكسدة
 فائدة كبريتات الحديدوز لا يترك على التفاعل الكروماتوغرافي
 الحديد.

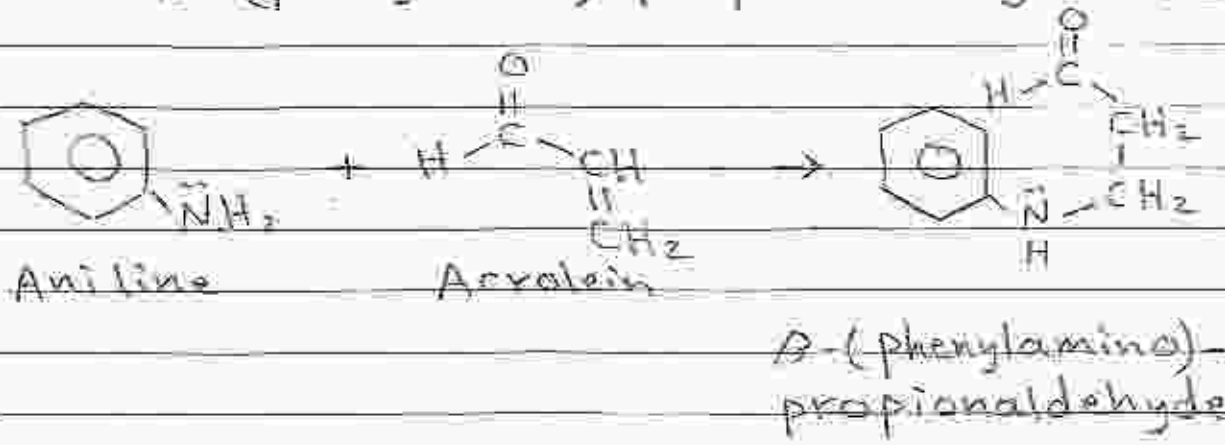
الكيمياء
 التحليلية

1- حب الماء من الكلورول بواسطة هاضم الكبريتيك
 أو الحن يعطي الكروماتوغرافي.

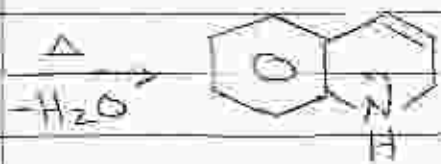
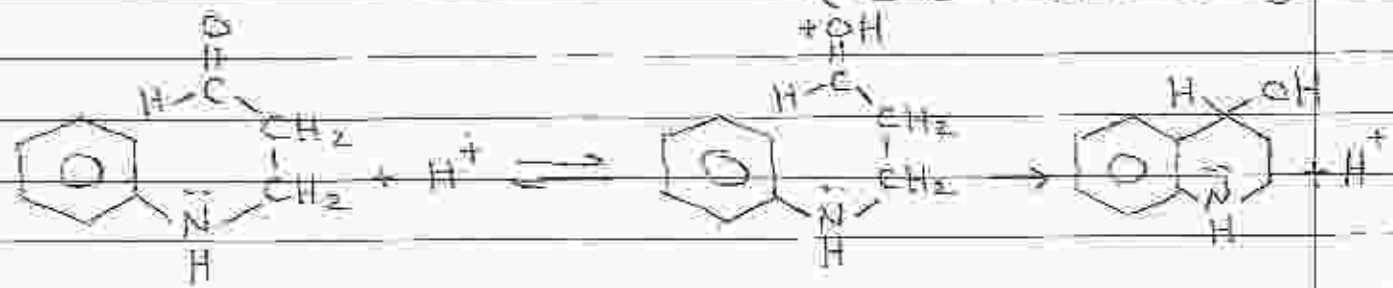


Glycerol Acrolein
(α,β-unsaturated aldehyde)

2- الصنافة النيوكلوфильية للأمينات إلى الكروماتوغرافي الكروماتوغرافي
 المركب β-(phenylamino)-propionaldehyde

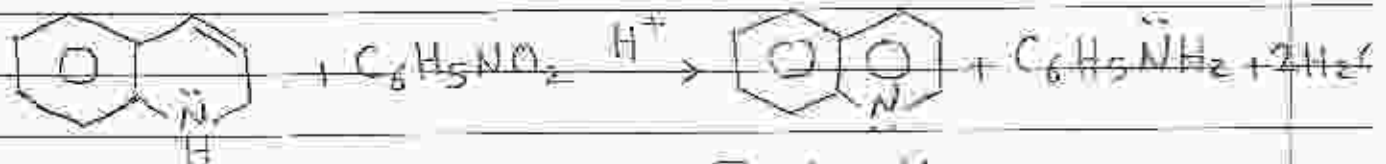


٣- الهجوم النيوكليوفيلي للحلقة النوروماتية على كاربون الكاربونيل الأمية للألكويزات للألدية في المبرتن (خطوة خاتمة التفاعل)



1,2-Dihydroquinoline

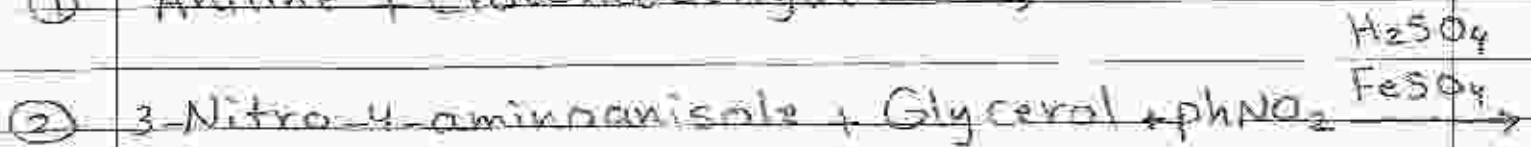
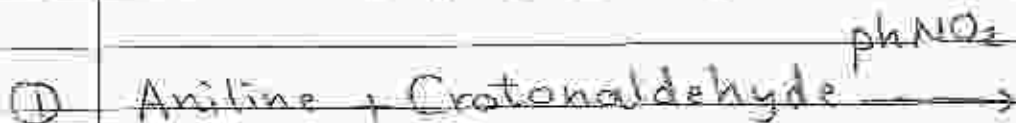
ع الأوكسدة بواسطة نيتروبنزين لتكوين حلقة ذات صفات اروماتية.



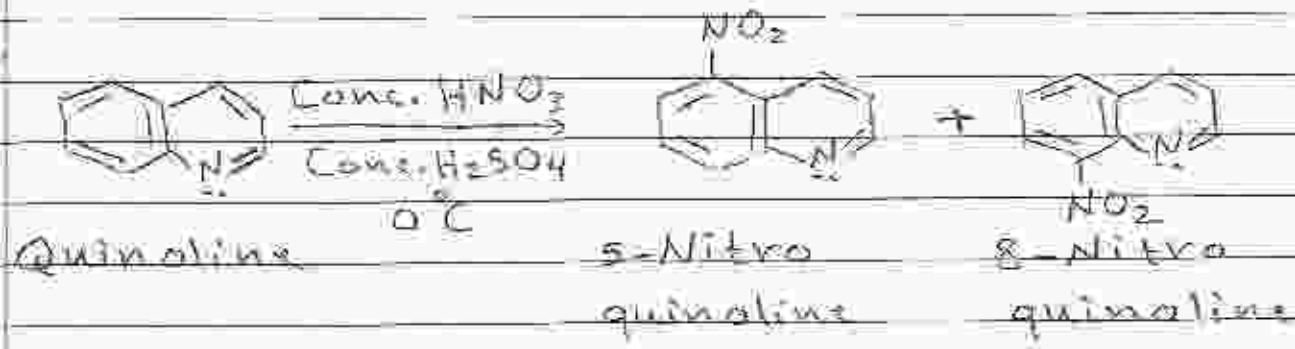
1,2-Dihydroquinoline
(8 πe)
not aromatic

Quinoline
(10 πe)
aromatic

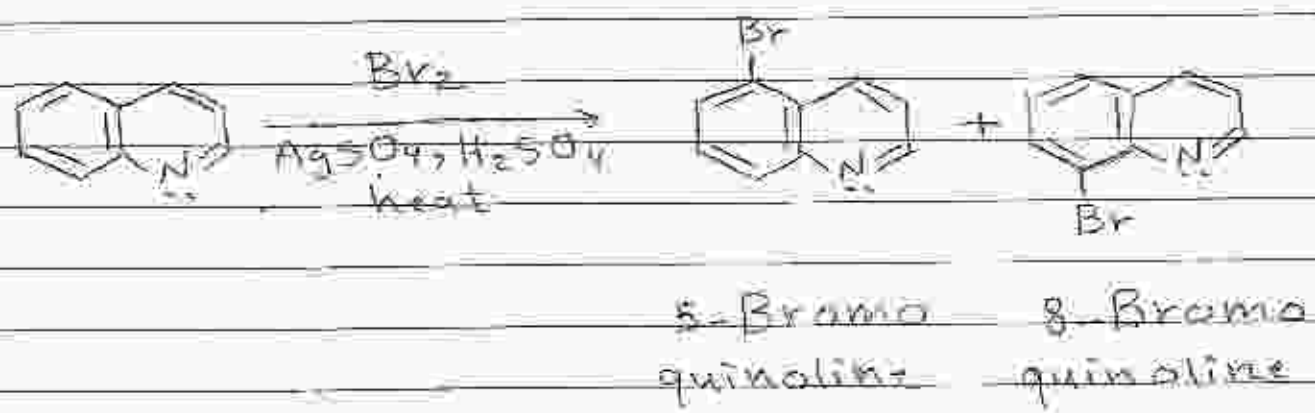
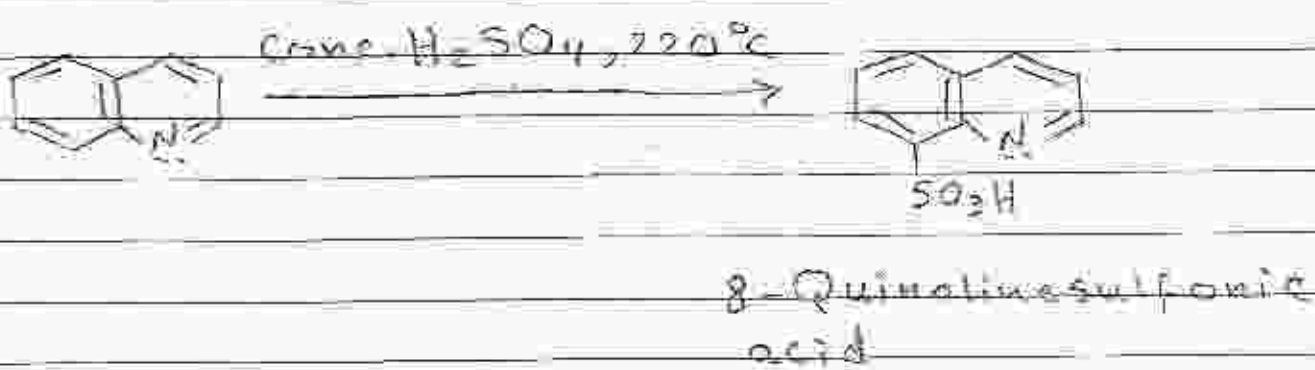
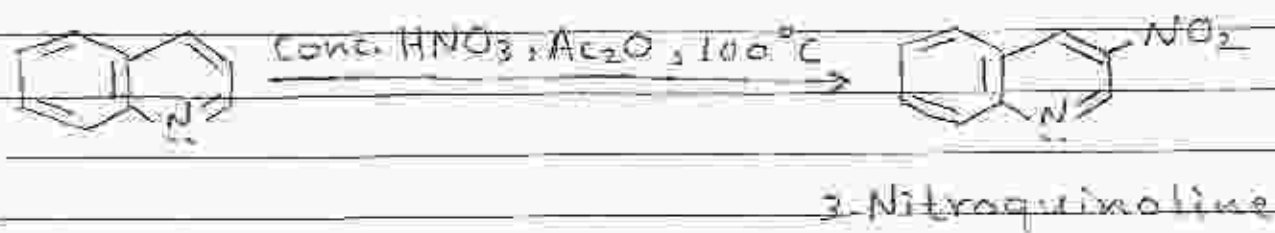
١٥- اكتب اليكباتية للتفاعلات الآتية:



تفاعل الكوينولين بـ هالة وانبعاثية من الكواكبي
اللاكتروغينية و يتم التفاعل عند الموقع 5 والموقع 8

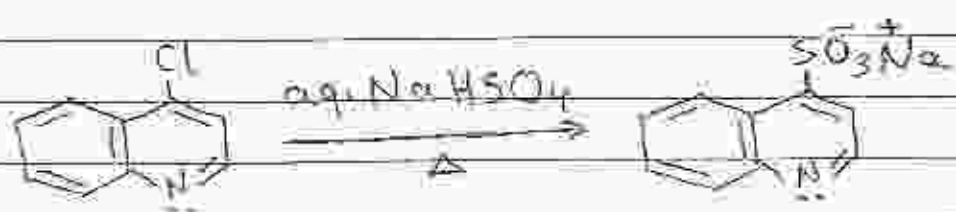
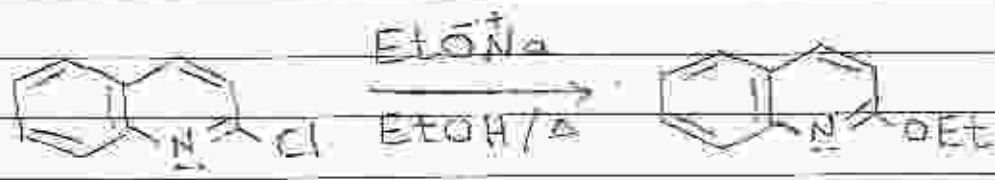
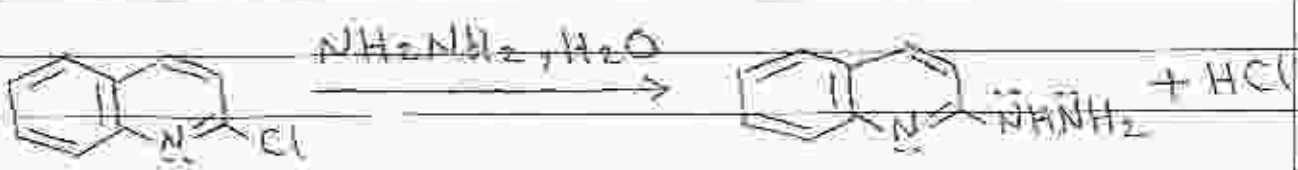
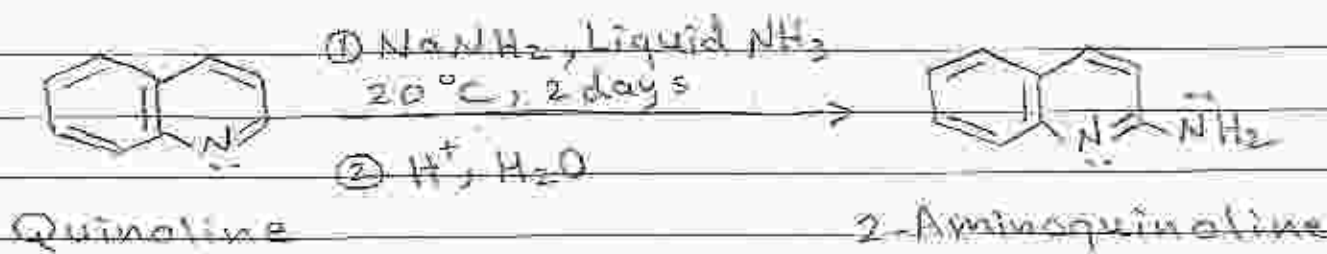


1:1



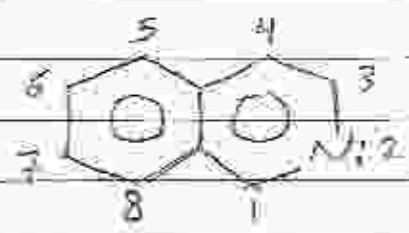
1:1

يتفاعل الكولين مع الكواشف النيوكليوية ويتم التفاعل
في الموقع 2.



أيزوكوينولين Isoquinoline

يتكون الأيزوكوينولين من التفاعل معلقة بفرين مع معلقة برودين، يشبه الكوينولين في الصفات البرودين والنفثالين، يتم الحصول عليه من قطران الفحم (Coal tar).

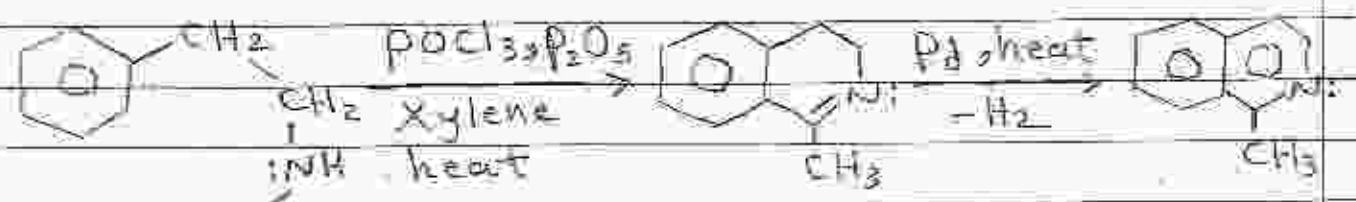


Isoquinoline
($K_b = 1.1 \times 10^{-9}$)

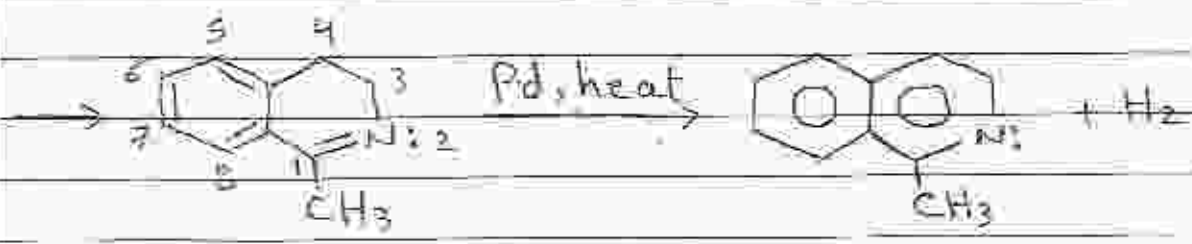
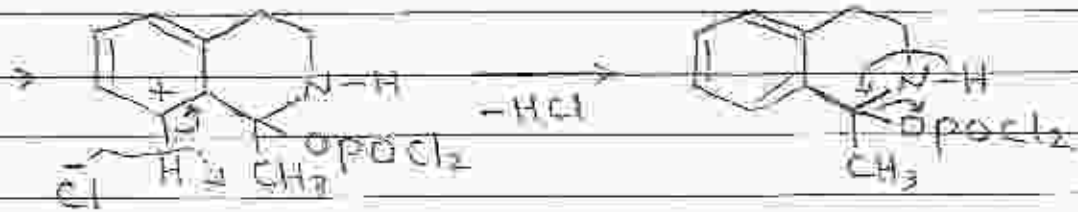
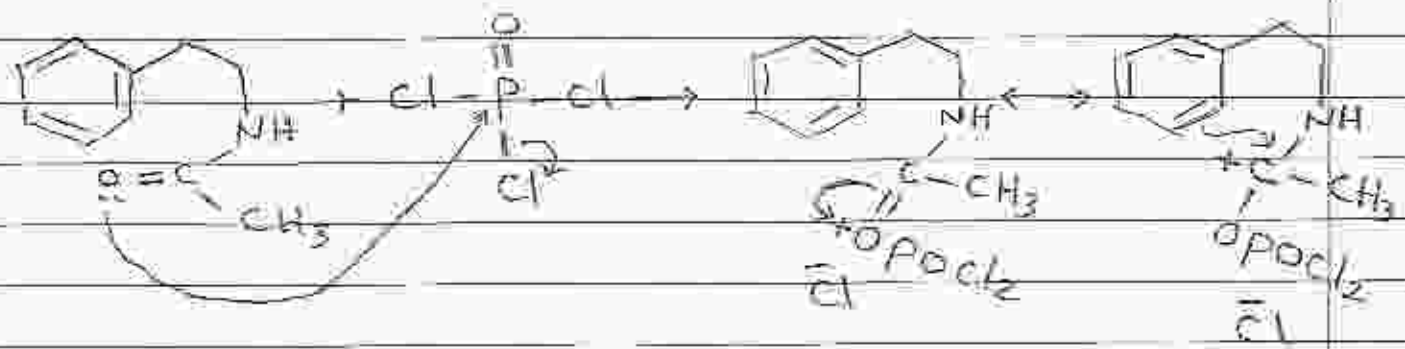
طريقة بيشلر-نابييرالكي

Bischler-Napieralski synthesis

تفاعل مشتقات الأيدام. فنييل أثيل أمين مع الموائض (مثل P_2O_5) يتفاعل تكوين معلقة لتكوين داي هيدرو أيزوكوينولين Dihydro isoquinoline والذي بدوره يعاين تسخين بوجود عامل (Pd) لتكوين مركب اروماتي.



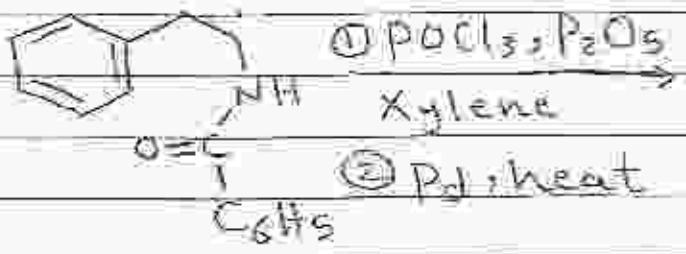
$CC(=O)NCCc1ccccc1$ 1-Methyl-3,4-dihydroisoquinoline 1-Methylisoquinoline
 N-(2-phenylethyl)acetamide dihydroisoquinoline isoquinoline



1-Methyl-3,4-dihydroisoquinoline

1-Methylisoquinoline

المركبات الحلقية المتكاملة



يتفاعل الأيزوكولين ب سهولة والتفاسية مع الكواشف
الداكتر وغيلية ويتم التفاعل في الموقع 5 و الموقع 8
لما تتفاعل مع الكواشف الأيزوكولين فيتم في الموقع 1

