

الكيمياء الفراغية (Stereochemistry)

اعداد

أ.م.د. زينب عبد الأمير محمد صالح

مقدمة:

لا تقتصر الكيمياء العضوية على دراسة تصنيف المركبات العضوية وخصائصها و تفاعلاتها وآلياتها فقط ، بل تهتم بوضعية الذرات في الفراغ والابعاد بينها في الفراغ ايضا ودراسة العوامل الفراغية التي تعنى بها الكيمياء الفراغية.

الكيمياء الفراغية

هي فرع من فروع الكيمياء، يهتم بدراسة الترتيبات الفراغية للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء. وهناك قسم هام من أقسام الكيمياء الفراغية يدرس الجزيئات اليدوية (Chirality) ، أو بمعنى آخر دراسة ترتيب الذرات في الأبعاد الثلاثة. 3D Chemistry

تحتوي الكيمياء الفراغية أيضا على طرق لتحديد ووصف العلاقة بين بنية المركب فراغيا ، وتأثيرها على الخواص الفيزيائية أو الحيوية وهذه العلاقات توضح معلومات عن الجزيء الذي يتم دراسته.



عالم الكيمياء الفرنسي
لويس باستور

المبادئ التي تعتمد عليها الكيمياء الفراغية

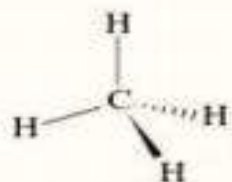
- 1- تقوم الكيمياء الفراغية على وجود ذرات كاربون لا متناظرة يمكن تمثيلها بأكثر من شكل من الفراغ.
- 2- وجود روابط يسهل الدوران حولها/ الروابط الأحادية / وأخرى تعيق هذا الدوران / روابط ثنائية.
- 3- وتتضمن معرفة طرق تمثيل الجزيئات العضوية في الفراغ.
- 4- ومعرفة أنماط الايزومر الفراغي.
- 5- ومعرفة كيفية تحديد الفعالية الضوئية وفصل المزيج الراسيمي.

الطرائق التي يتم تمثيل الجزيئات العضوية من خلالها:

يوجد عدة طرق لتمثيل المركبات العضوية وهي:

1- التمثيل المنظوري:

يعطي هذا التمثيل صورة عن الجزيء في الفراغ ، وذلك من خلال رسمه كما يبدو في الفراغ ،
بموديلات (نماذج) مختلفة:



perspective formula
of methane

تمثيل منظوري للميثان



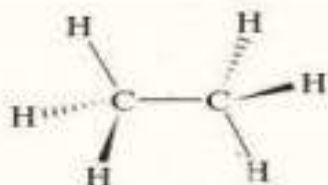
ball-and-stick model
of methane

موديل كرة - اسفين للميثان



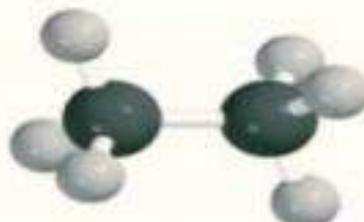
space-filling model
of methane

موديل (نموذج) فراغي - مملوء



perspective formula
of ethane

تمثيل منظوري للايتان



ball-and-stick model
of ethane

موديل كرة - اسفين



space-filling model
of ethane

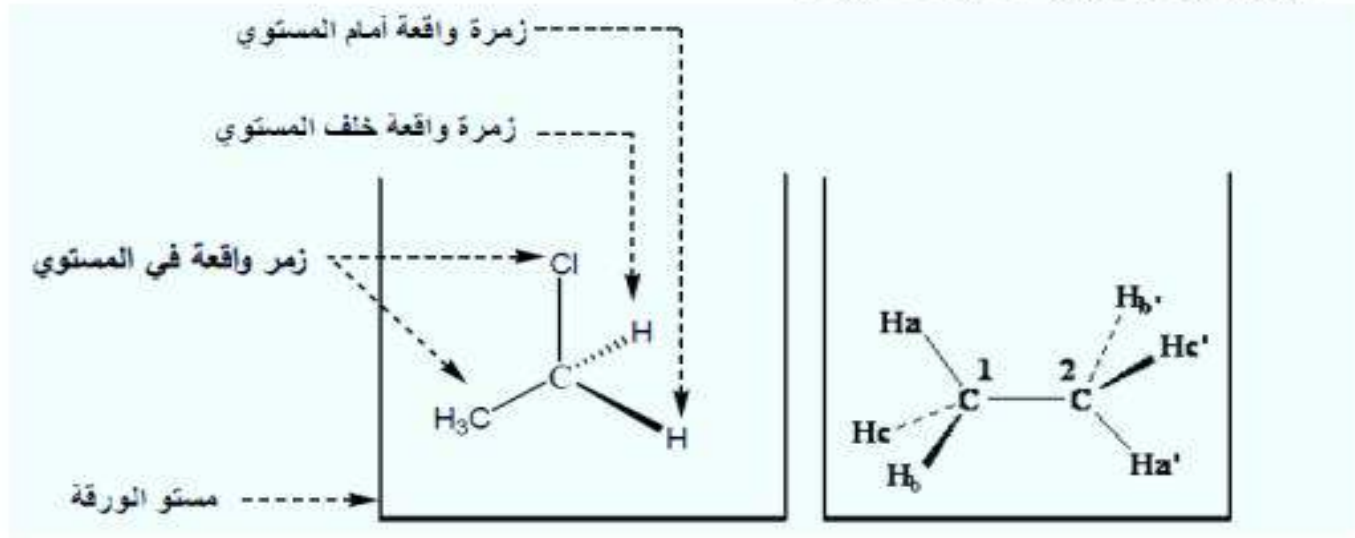
موديل فراغي مملوء

التمثيل المنظوري للميثان والايثان في الفراغ
بنماذج مختلفة

2- تمثيل كرام: في تمثيل كرام تمثل الروابط كالاتي:

توضع الروابط أمام وخلف المستوي وفي المستوي، ويتم تمثيل الروابط الواقعة في المستوي بخط متصل — والروابط الواقعة أمام المستوي بإسفين مملوء — أو مفرغ ◯، أما

الروابط الواقعة خلف المستوي فتتمثل بروابط منقطعة نورد فيما يلي تمثيلاً لكلور الإيتان وللايتان وفقاً لهذه الطريقة:



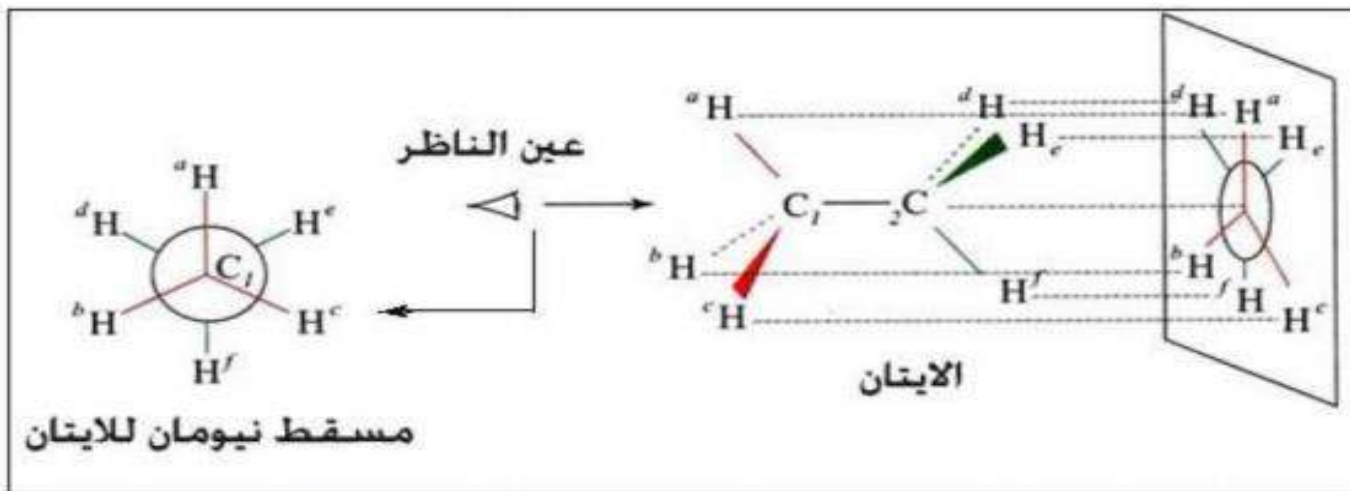
3- تمثيل نيومان:

يتم رسم مساقط نيومان وفقاً الخطوات التالية:

- (1) ينظر إلى المركب جهاً وفق محور الرابطة كربون - كربون التي يراد الإسقاط عبرها.
- (2) يتم إسقاط الذرات أو الزمر على مستو الورقة.
- (3) تمثل الذرات بدائرة ونقطة في المستوي، بحيث تعبر النقطة عن الذرة الأمامية، وتعبر الدائرة عن الذرة الخلفية.
- (4) ترسم روابط متبادلات الذرة الأمامية اعتباراً من النقطة (مركز الدائرة)، وترسم روابط متبادلات الذرة الخلفية اعتباراً من محيط الدائرة (لعدم رؤية كامل الرابطة للمتبادلات العائدة للذرة الخلفية كونها تقع خلف الذرة الأولى).

يمكن توضيح ذلك من خلال المثال الآتي:

مسقط نيومان للآيثان: ينظر إلى جزيء الآيثان المرسوم فراغياً وفق محور الرابطة C_1-C_2 ، حيث يرى الناظر وجود ثلاث روابط تفصل بينها زاوية قدرها 120° ، من أجل الذرة الأمامية ، وكذلك الأمر بالنسبة للذرة الخلفية. ثم يتم الإسقاط على المستوي ، فنحصل على تمثيل نيومان للآيثان.



- التركيب والتشكل Structure and Isomerism
 - الصيغ الكيميائية – التشكل
 - توصف المركبات بصيغ مختلفة والتي من اهمها ثلاثة انواع:
- 1- الصيغة الوضعية Empirical formula
 - 2- الصيغة الجزيئية Molecular formula
 - 3- الصيغة التركيبية Structural formula

الصيغة الوضعية: تصف الصيغة الوضعية نوع الذرات التي تحتويها الجزيئة والعدد النسبي لكل ذرة ،
مثلا

الصيغة الوضعية (C₂H₅) تشير الى ان النسبة الذرية للكربون الى الهيدروجين في المركب هي (5:2) ولكنها لا تعطي العدد الكلي لكل ذرة في الجزيئة.

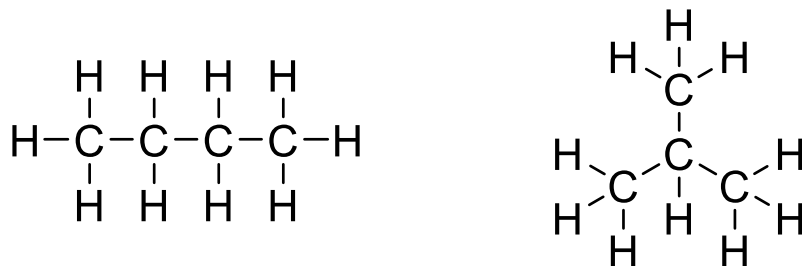
الصيغة الجزيئة : لأنها تصف نوعية الذرات في الجزيئة و العدد الصحيح لكل منها فاذا كان الوزن الجزيئي لمركب ذي صيغة الوضعية C₂H₅ هو 58 فان الصيغة الجزيئة يجب ان تكون C₄H₁₀ حيث ان الوزن الجزيئي 58 هو بالضبط ضعف وزن الصيغة الوضعية 29 (2*12+ 5*1=29) (C₂H₅=

فالصيغة الجزيئة هي دائما مضاعفات عدد صحيح (1,2,3,) الصيغة الوضعية.

***ملاحظة:** اذا كانت نسبة الذرات في الصيغة الجزيئية لا يمكن تبسيطها سوف تكون الصيغة الوضعية هي نفسها الصيغة الجزيئية مثلا: C₅H₁₂ ; P₃N₅

س/ اوجد الصيغة الجزيئية لمركب الصيغة الوضعية له CF₂ والوزن الجزيئي 200.04 g/mol

الصيغة التركيبية : تصف الصيغة التركيبية نوعية الذرات والعدد الصحيح لكل منها و الترتيب الدقيق لترابط هذه الذرات ضمن المركب الواحد , فمثلا للصيغة الجزيئية C_4H_{10} هناك صيغتان تركيبتان ممكنتان.



لاحظ انه في كل تركيب لكل ذرة كاربون اربع اواصر ولكل هيدروجين اصرة واحدة. تدعى المركبات ذات الصيغ التركيبية المتشابهة (نفس النوع والعدد من الذرات) ولكنها تختلف بالصيغ التركيبية (ترتيب الذرات مختلف) بالايزومرات. وعليه انهما مركبين مختلفين لهما خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة.

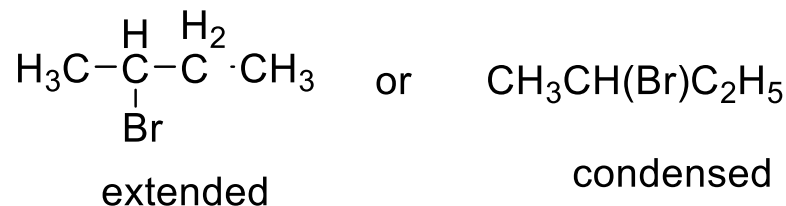
- ملاحظة: عند رسم الايزومرات ينبغي مراعاة قاعدتين
- 1- يجب استخدام كل ذرات الصيغة الجزيئية لأقل ولأكثر.
- 2- يجب تحقيق تكافؤ كل ذرة.

Isomerism *هناك نوعان رئيسان من الايزوميرية

1- الأيزومرات التركيبية Structural isomerism

Stereoisomerism 2- الايزومرات الفراغية

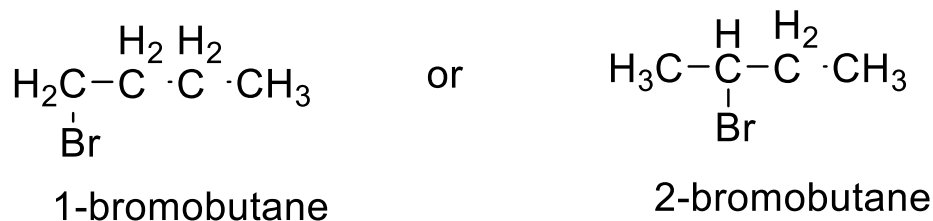
ان طبيعة و طريقة ارتباط الذرات بعضها مع الاخر في المركب تطلق عليها بتركيب ذلك المركب وتمثل بصيغ تركيبية مبسطة او مكثفة للجزيئية مثال :



تتفق الايزومرات التركيبية بالصيغة الجزيئية لكنها تختلف في طريقة انتظام الذرات وارتباط بعضها مع الاخر. وتنقسم الايزومرات التركيبية الى الاصناف التالية:

الايزومرات الهيكلية ومثل البنتنات الخطية والمتفرعة C_5H_{12}

الايزومرات الموضعية Position Isomers : هي ايزومرات تركيبية تمتلك ذرات غير متجانسة او مجاميع مرتبطة عند مواقع مختلفة مثل البرومو بيوتانات C_4H_9Br .



حيث تتفق هذه المركبات في الصيغة الجزيئية وايضا في وجود نفس المجموعة الوظيفية لكل جزئ ، ولكن يقع الاختلاف في مجاميع الاكسيل التي تتصل بالمجموعة الوظيفية.

س/ارسم الايزومرات الموضعية للصيغة $C_4H_{11}N$

الايزومرات الفعالة Functional Isomers

تعد بمثابة ايزومرات تركيبية تمتلك مجاميع فعالة مثلا الصيغة C_2H_6O تتفق مع المركبات CH_3-O- CH_3 , CH_3CH_2OH في ان لها صيغة جزيئية واحدة ولكنها تختلف في طبيعة المجموعة الوظيفية الموجودة في الجزيء وهي التي تحدد نشاط كل مركب.

س/ باستخدام الصيغة الجزيئية $C_4H_8O_2$ ارسم حامض كربوكسيلي و استر على التوالي.

الايزومرات الفراغية Stereoisomers

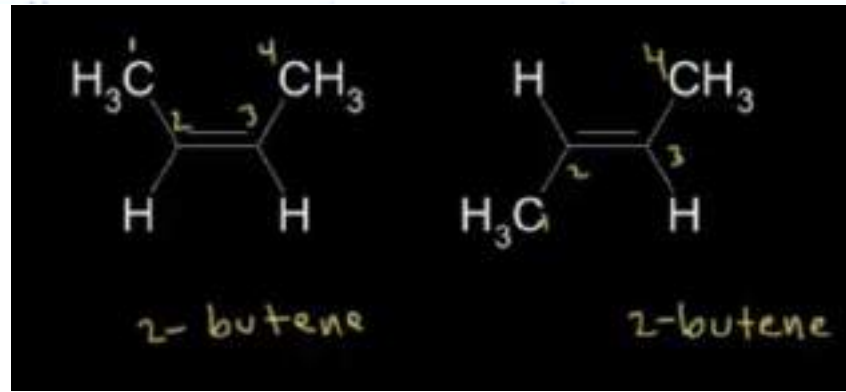
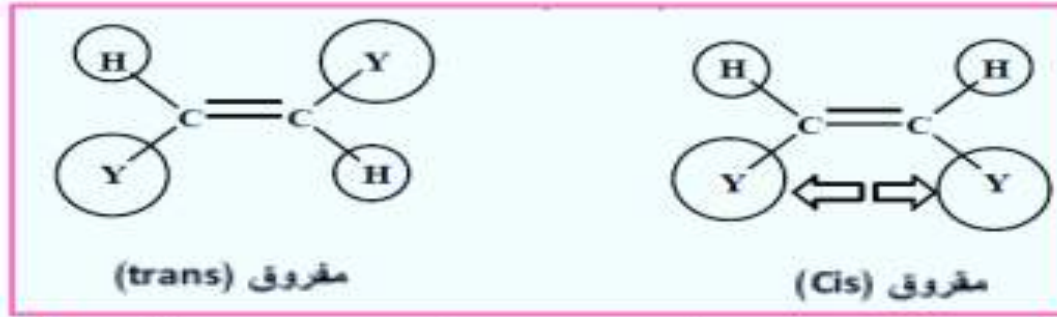
تعد بمثابة ايزومرات تمتلك نفس الصيغة التركيبية ونفس الصيغة الجزيئية ولكن ترتيب ذراتها في الفراغ تكون مختلفة.
يمكن تقسيم ظاهرة الايزوميرية الفراغية الى ثلاث اجزاء :

- 1- ايزومرية الوضعية التركيبية conformational isomerism
- 2- ايزوميرية الوضعية الفراغية configurational isomerism
- 3- ايزوميرية الضوئية optical isomerism

- 1- يطلق اسم ايزومرات الوضعية التركيبية او الوضعيات التركيبية conformers على الايزومرات الفراغية الناشئة اساسا من الدوران الحر حول الاواصر المفردة ومن مرونة زوايا الاصرة والتي تقع في أوطأ مستوى طاقة.
بمعنى ان ذرات الهيدروجين او المجاميع المتصلة بذرات الكربون تكون في حالة تبادل مستمر بين الهيئات الممكنة بسرعة كبيرة. ومن هذه الهيئات:
الخشوف eclipsed ، الانفراج staggered ، السيكو skew ، التقابل anti ، التجاور gauche وسن syn .

Geometric isomers الايزومرات الهندسية

هي ايزومرات الوضعية الفراغية Cis - Trans ذات اصرة كاربون - كاربون المزدوجة وتنشأ هذه الايزومرات نتيجة تعذر الدوران حول الرابطة الثنائية في بعض الجزيئات. ويطلق على انتظام ذرات المركب في الفراغ باسم الوضعية الفراغية configuration للجزيئة ، وتعتبر ايزومرات الوضعية الفراغية ايزومرات فراغية مستقرة تركيبيا. تمتلك نفس التركيب لكن وضعية فراغية مختلفة ، كما موضح بالشكل التالي:

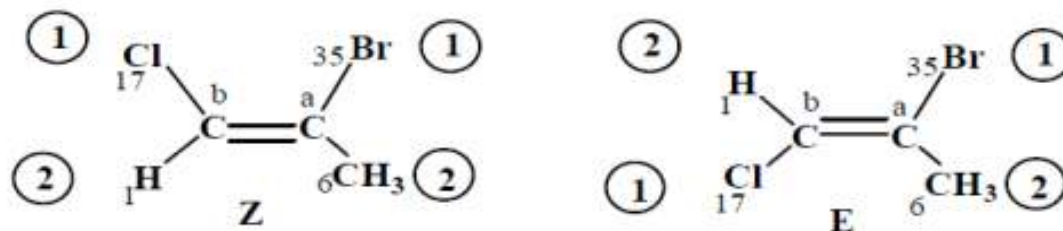


Cis

Trans (more stable)

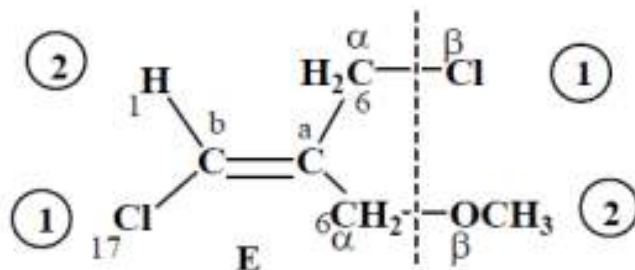
وعندما لا توجد مجموعتان متشابهتان حتى ننظر لوضعهما في الفراغ ، تحدد الأولوية للمجموعة المتصلة بالرابطة المزدوجة أولاً على أساس العدد الذري للذرة المتصلة بذرة الكربون مزدوجة الارتباط مباشرة.

مثال :

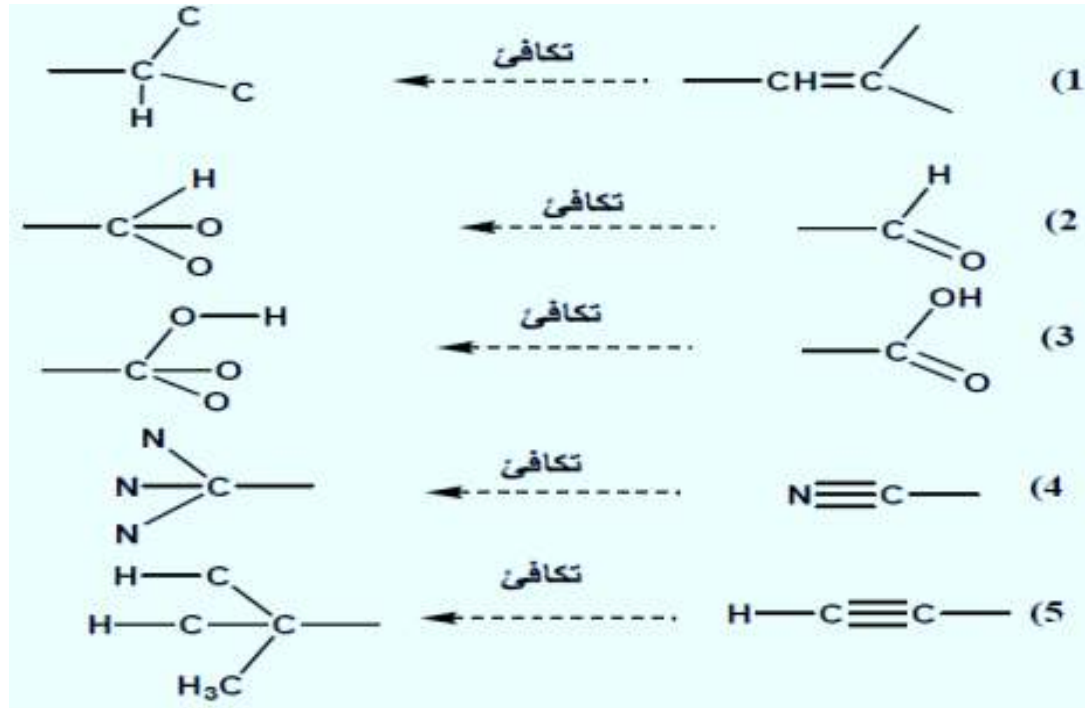


اما اذا تساوت مجموعتان في العدد الذري لذرتيهما المتصلتين بالرابطة المزدوجة فأننا ننظر الى الذرات التي تليها في كل مجموعة.

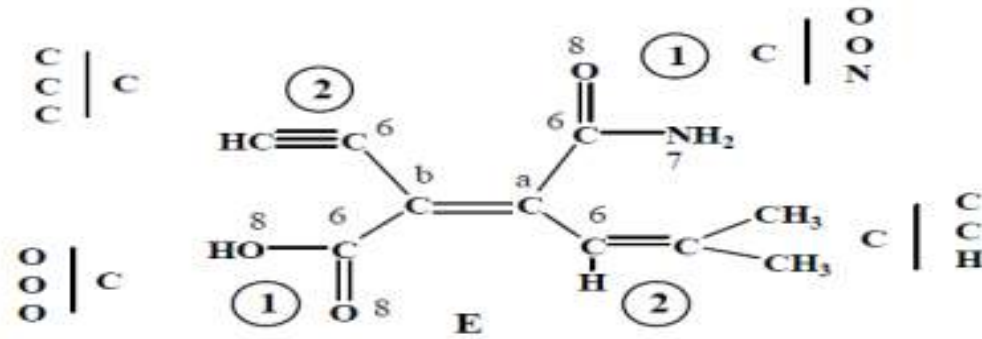
مثال :



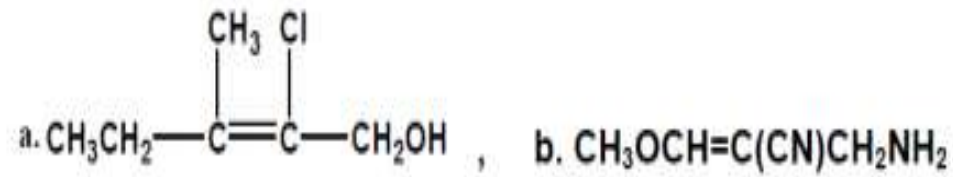
وعندما تحتوي المجاميع على روابط ثنائية او ثلاثية فان الذرة المتصلة برابطة مضاعفة يمكن تصور انها متصلة برابطتين او ثلاثة روابط أحادية مع ذرة من نفس النوع كما يلي:



مثال :



وضح توزيع E , Z للمركبات التالية ؟



الايزومرات الانقلابية Inversional isomers

عبارة عن ايزومرات الوضعية الفراغية التي تستطيع التحول بينها بكسر واعادة تكوين الاواصر المفردة فقط.

Optical activity and optical isomerism **الفعالية البصرية والايزومرية الضوئية**
تستطيع بعض المركبات تدوير حزمة من الضوء مستقطب المستوى plane of polarized light الى اليمين او اليسار ولهذا السبب توصف بانها نشطة ضوئيا او انها تمتلك نشاط ضوئي optical activity .

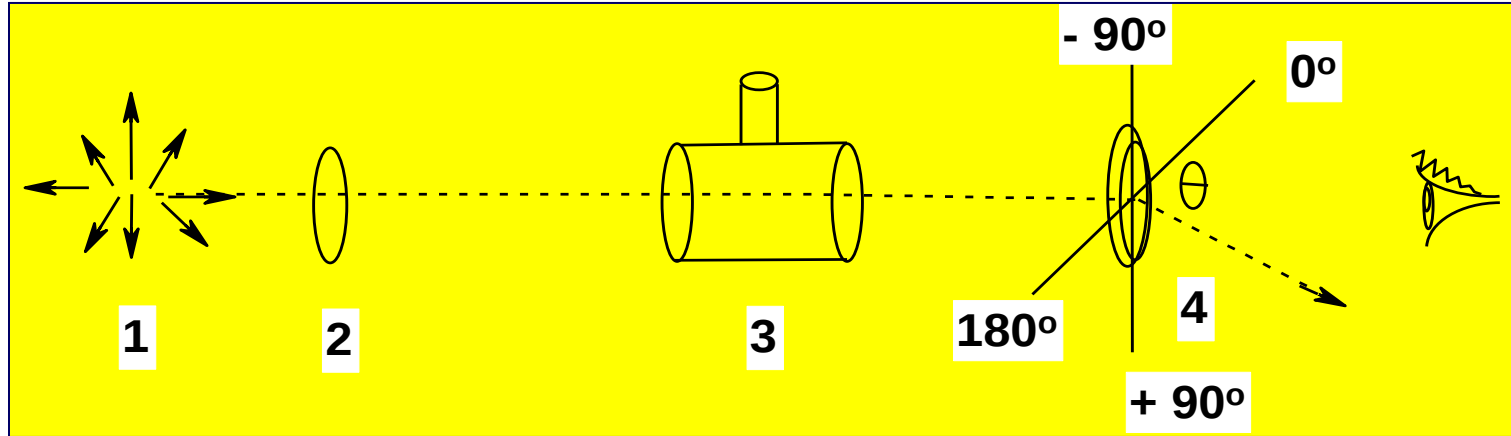
- من الشروط الوافية للنشاط الضوئي فيما يخص الخاصية الفيزيائية هو عدم تماثل الجزيئات dissymmetry (كيراليتي) chirality.
- تعد كل جزيئة لا تتطابق مع صورتها في المرآة غير متماثلة .
- وتعتبر الجزيئة التي تنطبق على صورتها في المرآة بانها غير فعالة ضوئيا.

ماذا يعني ضوء مستقطب ؟

يُطلق مصطلح الضوء المستقطب على تلك الموجات الضوئية التي تخضع لترتيب بسيط ومنظم، أما في حال كانت مُعقّدة وغير منتظمة فتعتبر بمثابة ضوء عادي، ويمكن أن يكون مصدر الضوء من الشمس أو من المصابيح الضوئية، اتجاهه بشكل عمودي فوق شعاع الضوء

قياس النشاط الضوئي

- يتم قياس النشاط الضوئي باستخدام جهاز البولاريميتر (Polarimeter) وأهم أجزائه هي: (1) مصدر ضوء عادة يكون لمبة صوديوم (2) منشور أستقطاب (3) أنبوبة تملأ بمحلول العينة (4) منشور التحليل لتعيين مقدار زاوية انحراف شعاع الضوء المستقطب .

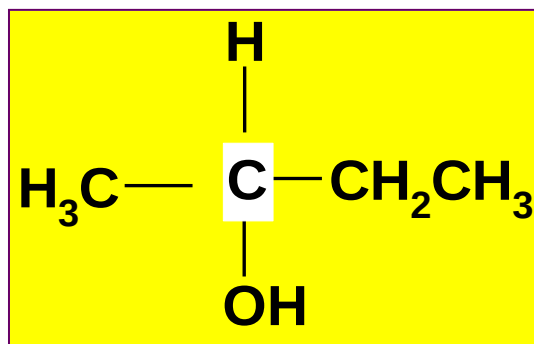


زاوية التدوير النوعي

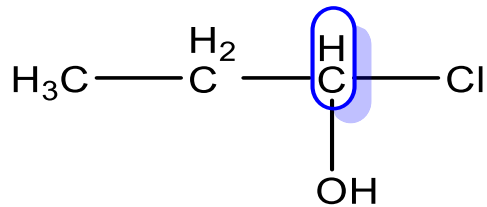
- زاوية التدوير (α) تتوقف قيمتها على عدة عوامل منها :
(1) طبيعة العينة (2) طول أنبوبة البولاريمتر (3) درجة الحرارة (4) طول موجة الشعاع المستقطب (5) المذيب .
- دوران الضوء المستقطب نحو اليمين (باتجاه عقرب الساعة)
(D) or (+) dextrorotatory
- دوران الضوء المستقطب نحو اليسار (عكس عقرب الساعة)
(L) or (-) levorotatory

الايزومرات الضوئية (Optical Isomerism)

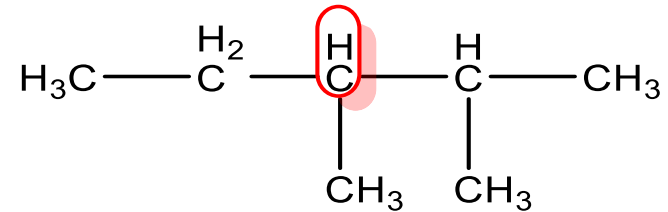
- تعود هذه التسمية بالايزومرات الضوئية بفضل خواصها المؤثرة على الضوء المستقطب ضمن المستوي، عادة تكون مركبات كيرالية (Chiral).
- والمركب الكيرالي هو مركب غير متماثل التركيب ، وينتج عدم التماثل هذا نتيجة وجود ذرة كربون مشبعة ذات تهجين Sp^3 ترتبط بأربع مجموعات أو ذرات مختلفة ، يمكن لهذه الذرات أو المجموعات أن تترتب بأشكال مختلفة حول ذرة الكربون غير المتناظرة.
- مثل ذرة الكربون رقم 2 في جزئ 2-بيوتانول.



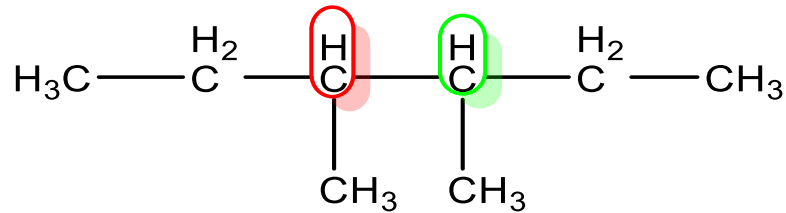
أمثلة للمركبات الكيرالية :



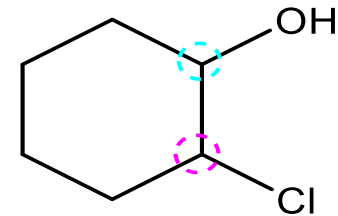
1-chloropropan-1-ol



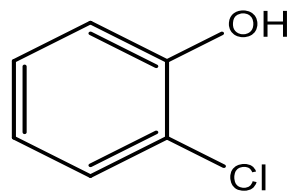
2,3-dimethylpentane



3,4-dimethylhexane



2-chlorocyclohexan-1-ol



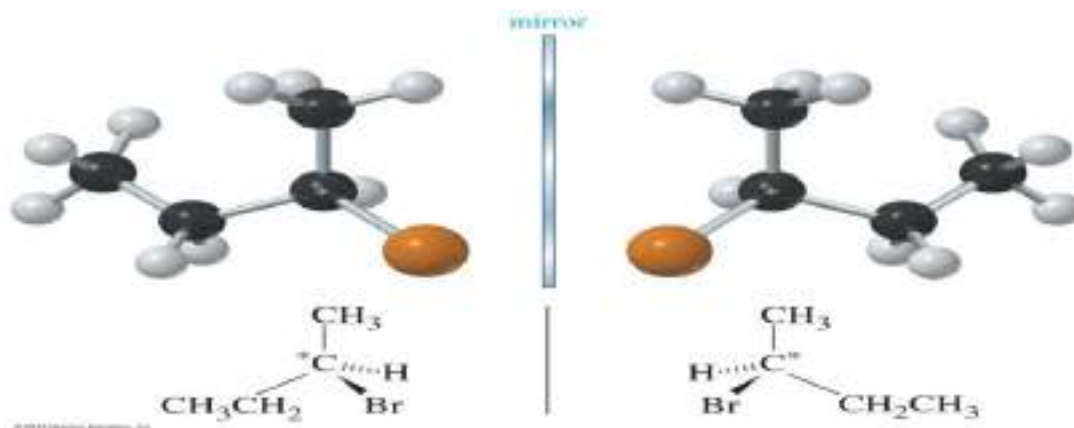
2-chlorophenol

س/ هل يعتبر المركب 2-chlorophenol أعلاه كيرالي أم لا ولماذا؟

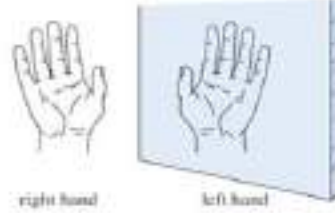
الكيرالية والأنداد البصرية Chirality and Enantiomers

إن الجزيئات التي تكون أحدها صورة مرآة للآخرى ولا يتطابقان تدعى بالجزيئات الكيرالية. وإن الصفة الكيرالية شرط ضروري لظهور الأنداد البصرية Enantiomers أي إنه (المركب الذي تكون جزيئاته كيرالية (غير متناظرة) يمكن أن يتضمن أنداد بصرية ، وبعبارة فإن المركبات التي تكون جزيئاتها متناظرة لا كيرالية Achiral لا يمكن أن تتضمن أنداد بصرية).

ومن أشهرها عند وجود ذرة كربون تحمل أربع مجموعات مختلفة، وتسمى هذه الذرة عادة ذرة كربون كيرالية ، فيكون الجزيء وصورته في المرآة في هذه الحالة غير متطابقين، ويعبر عنهما بأنهما زوج من الأنداد. كما في الأمثلة التالية:



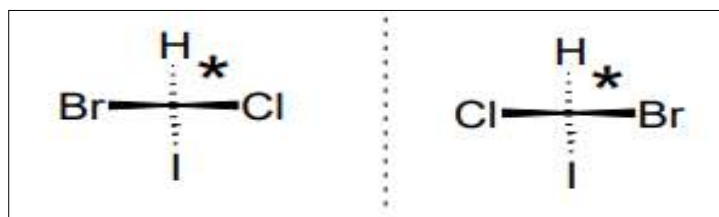
Chirality



لو تأملنا اليد اليمنى واليسرى نجد ان كل واحدة منهما هي صورة الأخرى في المرآة ، ولكن لو حاولنا ان نطبق كل منهما على الأخرى سنجد انهما غير متطابقتان ، ولذلك يمكن ان نصف اليدين بانهما صورة بعض في المرآة غير متطابقة ، وتسمى هذه الظاهرة ظاهرة عدم تطابق اليدين (handedness). وهذه الظاهرة ليست مقتصرة على اليدين ، بل توجد بين كثير من الاجسام. وتوجد هذه الظاهرة كذلك في المركبات الكيميائية.

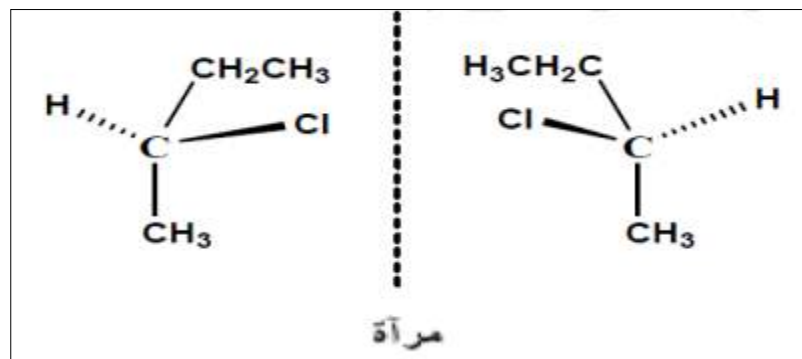
مثال: برومو - كلورو - ايودوميثان Bromo-chloro-iodomethane

لو نظرنا إلى الشكل سنجد إن كل من هو صورة الآخر في المرآة، ولو جربنا أن نطابق الجزيئين سنجد أنهما غير متطابقين، تبدو في هذا الرسم ذرات الكلور والبروم للأمام، وذرات الهيدروجين واليود للخلف، ولذلك لا يتم التطابق بينهما.



مثال آخر: 2-كلوروببيوتان / 2-chlorobutane / $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$

يحتوي هذا المركب على ذرة كربون كيرالية واحدة فقط ويمكن تمثيله ومقلوبه الضوئي في المرآة كما في الشكل التالي:

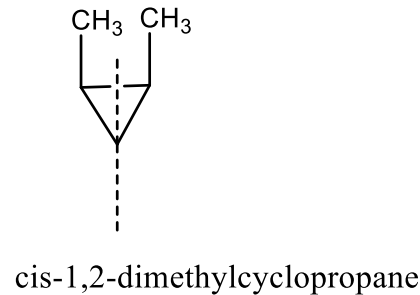
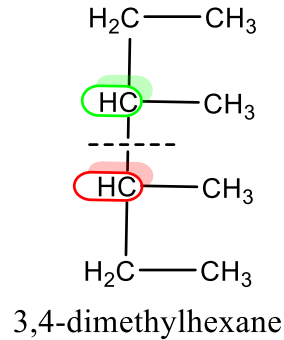


تمتاز الانداد بأن كل منها له القدرة على تدوير (أي تغيير اتجاه) شعاع الضوء المستقطب عندما يمر في محلوله ناحية اليمين أو اليسار تسمى هذه الظاهرة باسم النشاط الضوئي. ويسمى الند الذي يحرف شعاع الضوء المستقطب نحو اليمين باسم ايزومر يميني ويرمز له بالرمز + أو (D) والند الذي يحرف شعاع الضوء المستقطب نحو اليسار باسم ايزومر يساري ويرمز له بالرمز - أو (L) .

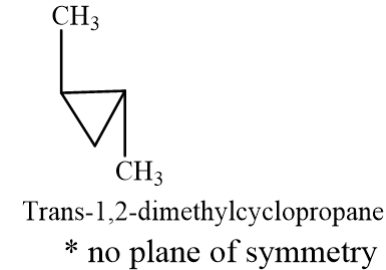
يتميز المركب الكيرالي بعدم وجود أحد عناصر التماثل (مستوى او محور التماثل) فيه لذلك فان المركبات الكيرالية مركبات غير متماثلة ، والمركبات التي لا يوجد فيها مركز كيرالي و لا تسبب تأثيرا على الضوء المستقطب فأنها توصف بانها جزيئات غير كيرالية.

1- مستوى التماثل plane of symmetry هو مستوى تصوري يمر خلال الجسم بحيث يقسمه الى نصفين متماثلين ويكون كل نصف صورة مراوية للآخر ويعرف كذلك .mirror plane

* أمثلة لمركبات غير نشطة ضوئيا لوجود مستوى تماثل التي تسمى ميزو.

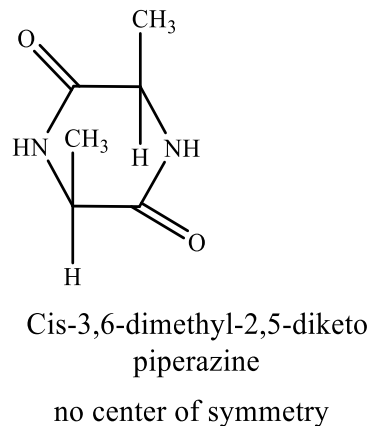
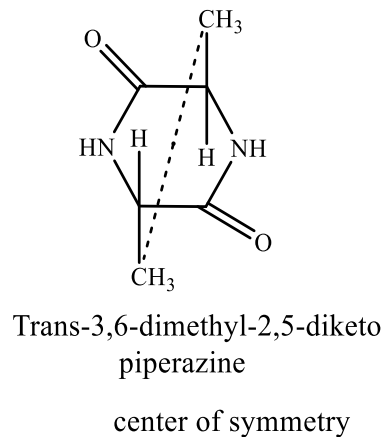


meso compounds



2- مركز التماثل center of symmetry

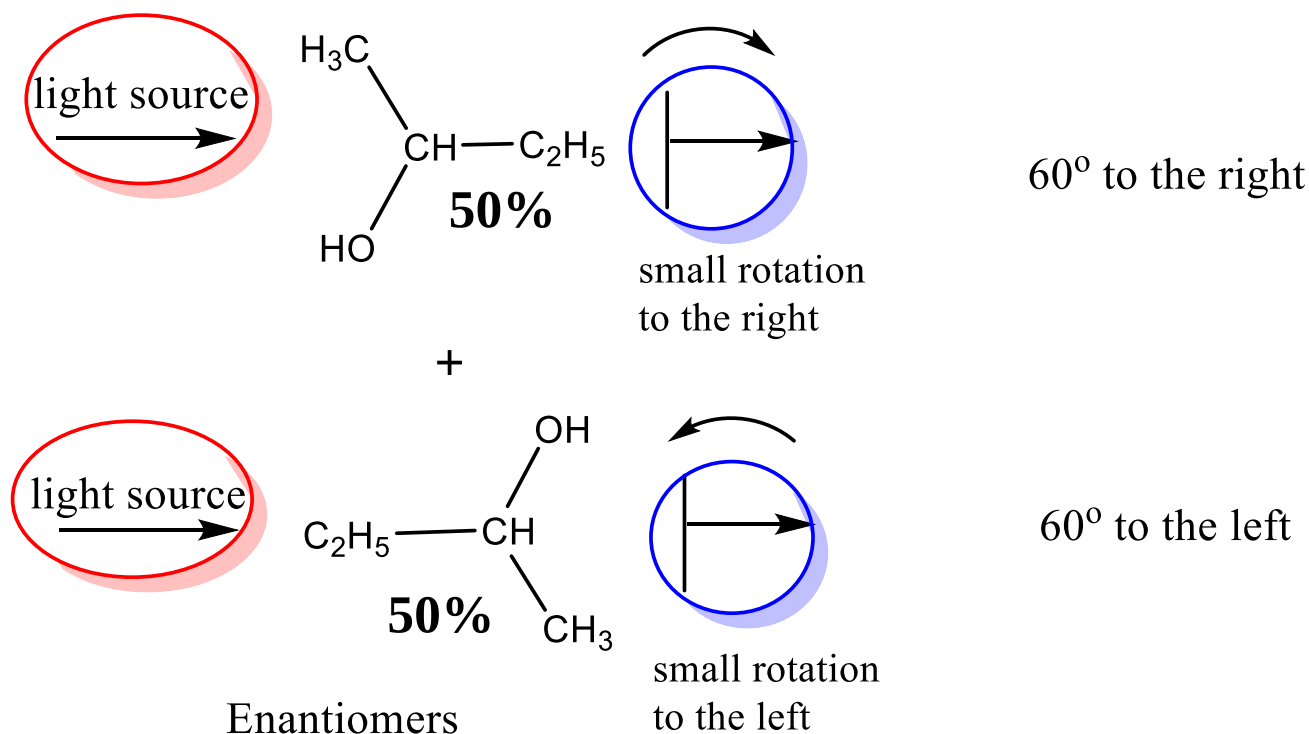
* أمثلة لمركبات غير نشطة ضوئيا لوجود مركز تماثل.



يعني لو وضعنا نقطة في مركز المركب
وعملنا خط من أي مجموعة يجب ان تقابل
نفس المجموعة من الجهة المقابلة لها

المزيج الراسيمي Racemic mixture

هو مزيج يحتوي على تراكيز متساوية لمركب كيرالي ، وهو عادة يكون غير نشط ضوئياً ويرمز له بالرمز $(\pm)$ أو (dL). لا يدور الضوء المستقطب لأن مكوناته تدور الضوء المستقطب باتجاهين متعاكسين بنفس المقدار و عليه يلغي احدهما الآخر، مثلاً:



ولأيمكن فصل الأنداد عن المزيج الراسيمي بالطرق الاعتيادية مثل التقطير التجزيئي لأن لها نفس درجة الغليان ولا بالبلورة التجزيئية لأن لهما نفس الذوبانية ولا بالكروماتوغرافيا لأن لهما نفس السرعة على السطح الممتز.

ولكن يمكن فصل المزيج الراسيمي بالطريقة المبتكرة من قبل العالم باستور والمتضمنة استخدام كواشف فعالة بصرياً Optically Active Reagents.

الايزومر الفراغي المطلق للانداد (نظام R-S)

- أقترح هذا النظام كان - أنجولد - بريلوج (Ingold, Prelog, Cann) و تبعاله تعطى المجموعات المرتبطة بذرة الكربون الكيرالية أولويات 1 و 2 و 3 و 4 والرقم 1 يعطى للمجموعة ذات الأولوية الأولى و رقم 4 للمجموعة ذات الأولوية الأخيرة أي الرابعة.

- تحدد الأولوية للمجموعة أولا على أساس العدد الذرى للذرة المتصلة بذرة الكربون الكيرالية مباشرة. فالمجموعة ذات العدد الذري الأكبر تكون هي ذات الأولوية الأولى يليها المجموعة ذات العدد الذري الأقل و هكذا. تسلسل الأولوية لبعض الذرات الموجودة عادة في المركبات العضوية هو:

- High priority I>Br>Cl>S>F>O>N>C>H Low priority

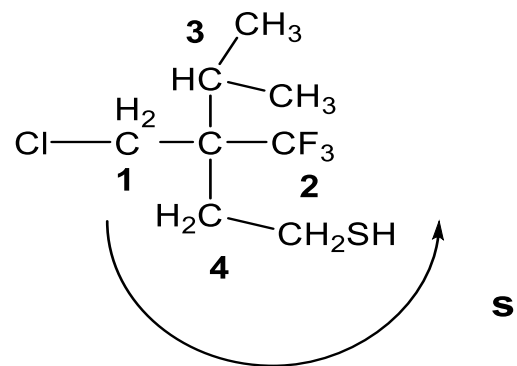
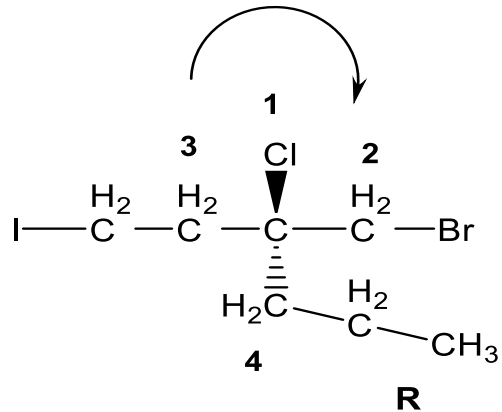
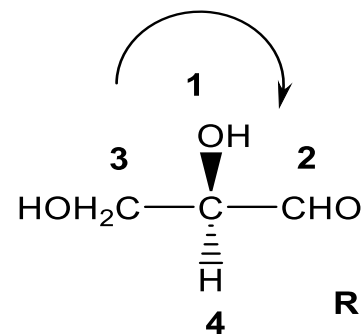
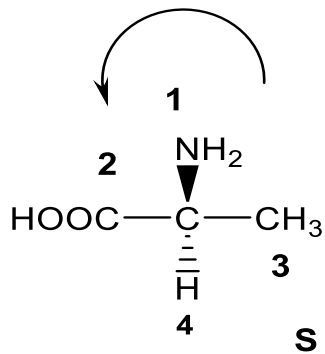
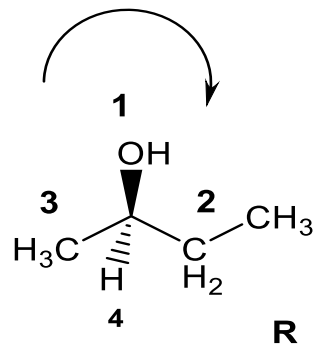
53 35 17 16 9 8 6 1 •

- إذا حدث و تشابه العدد الذرى لمجموعتين ننظر الى الذرات التي تليها و نستمر في ذلك حتى نصل الى قرار لتحديد أي المجموعتين تسبق الأخرى في الأولوية.

- لتحديد نوع الايزومر حول ذرة كربون كيرالية (تذكر أولاً أن الروابط الأربعة حول ذرة الكربون المشبعة كل اثنين منها توجد في مستوى متعامد على المستوى الذي توجد فيه المجموعتان الأخريتان)

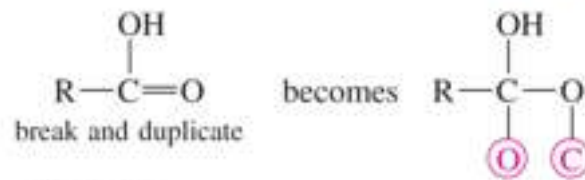
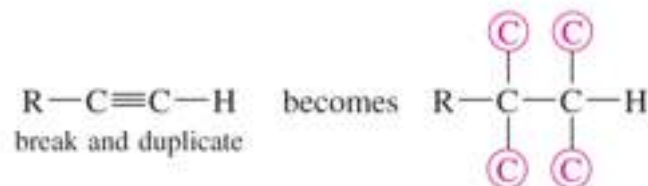
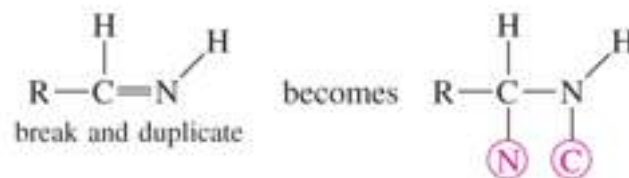
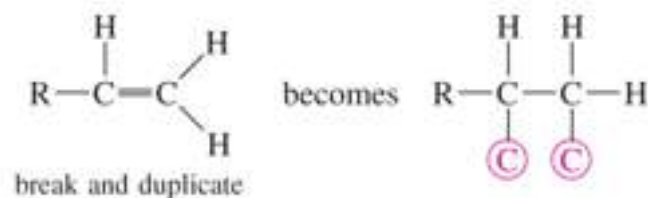
- ننظر الى الجزئ من الجانب البعيد من المجموعة ذات الأولوية -4 ثم نحدد اتجاه ترتيب المجموعات الثلاثة الباقية ونبدأ من 1 ثم الى 2 ثم الى 3 فإذا كان اتجاه ترتيب المجموعات هذه مع عقارب الساعة يصنف الايزومر بأنه (R) أما اذا كان الترتيب ضد عقارب الساعة يصنف الايزومر بأنه (S) و الأمثلة التالية توضح ذلك.

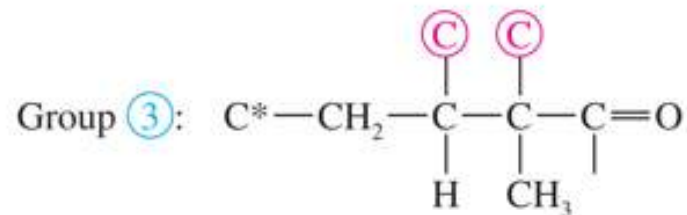
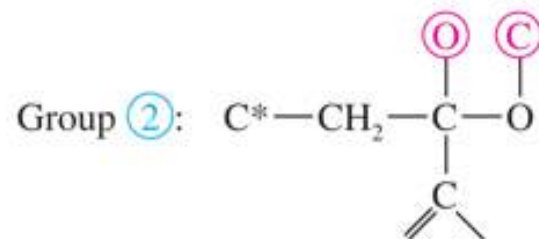
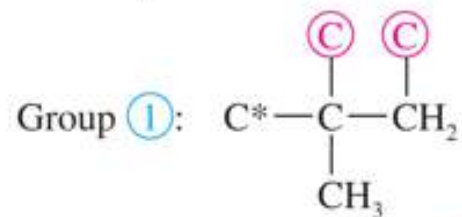
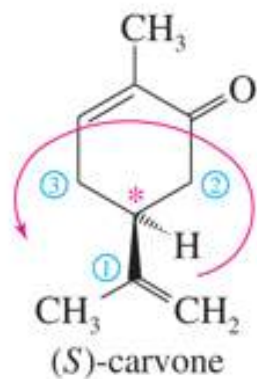
أمثلة



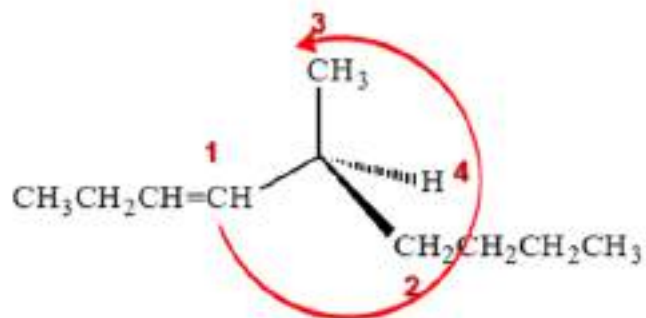
(R) and (S) Configuration: Multiple Bonds

Treat double and triple bonds as if each were a bond to a separate atom.



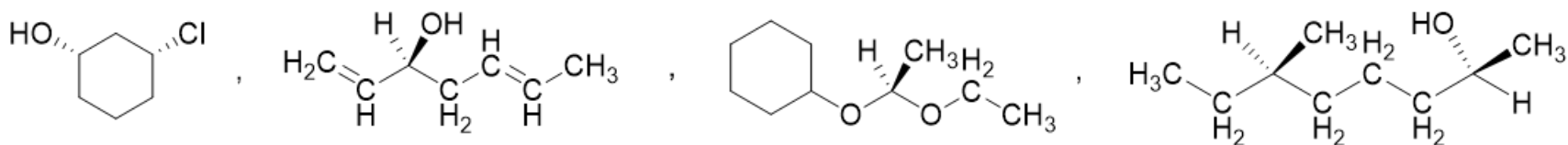


© 2012 Pearson Education, Inc.



**Counterclockwise
(S)**

س/ باستخدام R و S حدد ترتيب كل مماياتي:

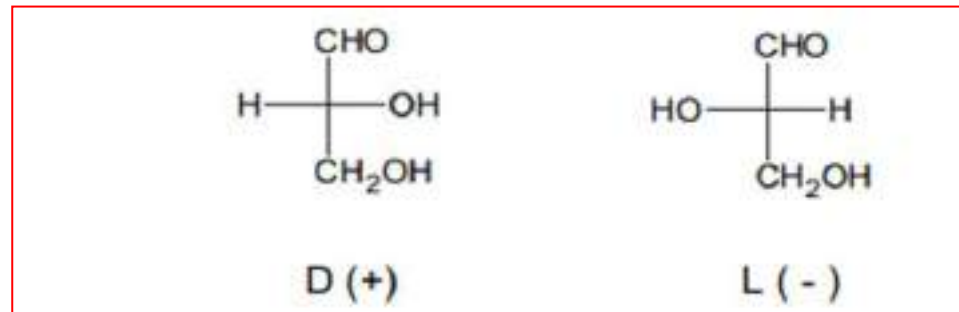


مساقط فيشر Fischer Projections: طريقة مبسطة لرسم (تصور) وضع الذرات حول المركز الفراغي.

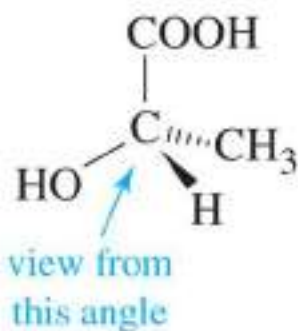
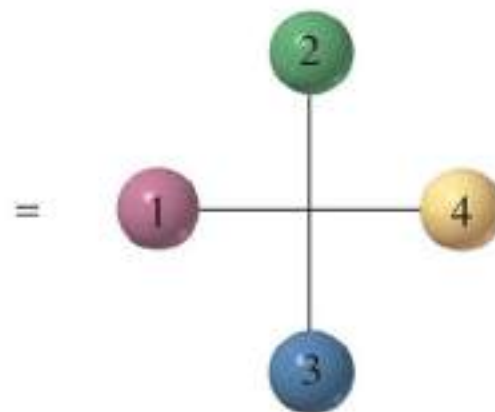
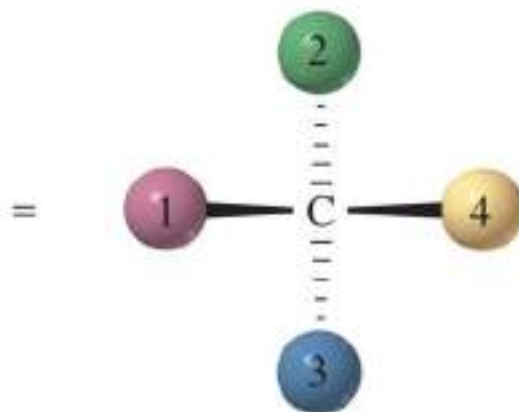
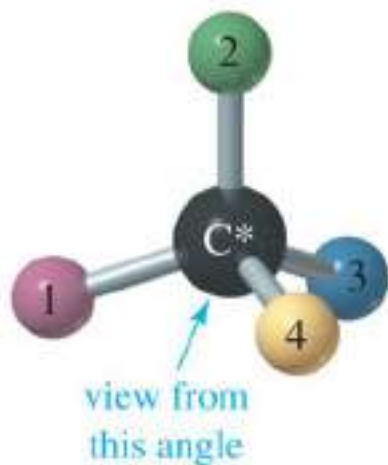
يعطي هذا التمثيل معلومات حول التوزيع الفراغي النسبي للمجاميع حول ذرة الكربون غير المتناظرة، حيث توضع السلسلة الكربونية بشكل خط عمودي ثم توضع المجموعة الأوكسجينية (التي تضم ذرات أوكسجين) في الأعلى ، ثم توضع المجاميع الأخرى المرتبطة بالكربون غير المتناظرة على خط أفقي يمر في الذرة غير المتناظرة.

وحتى تكون ذرة الكربون لها مركز فراغي يجب أن ترتبط لأربع مجاميع مختلفة.

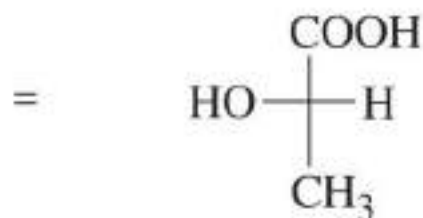
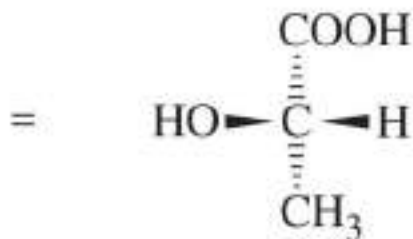
توضع المجاميع في الأعلى وفق الأفضلية مرتبة كما يلي:



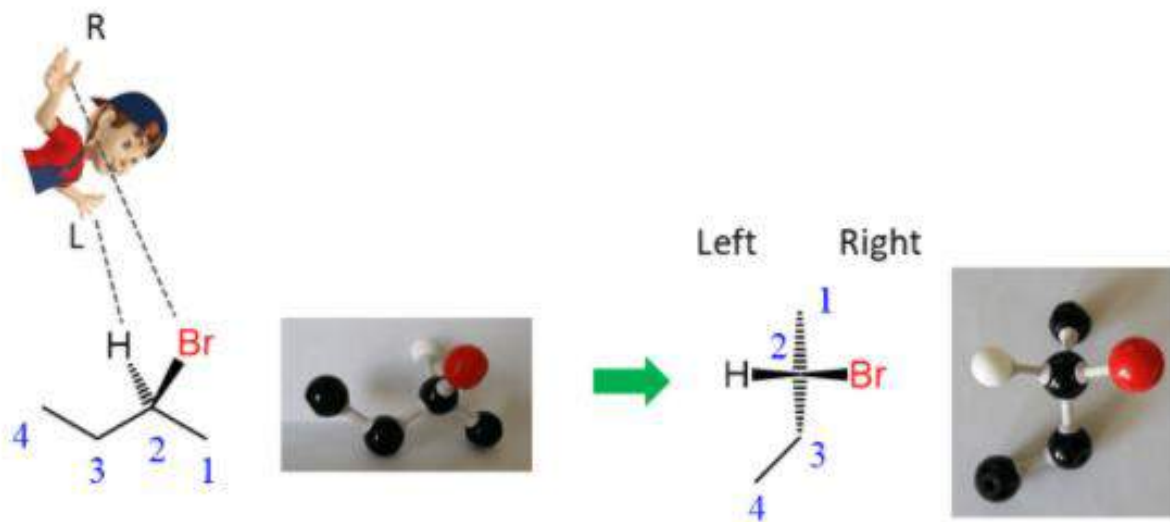
glyceraldehyde



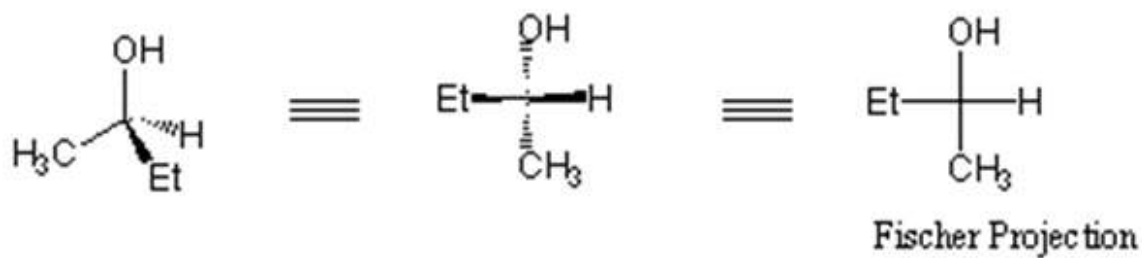
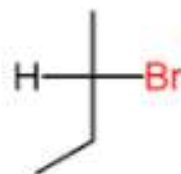
(*S*)-lactic acid
perspective drawing

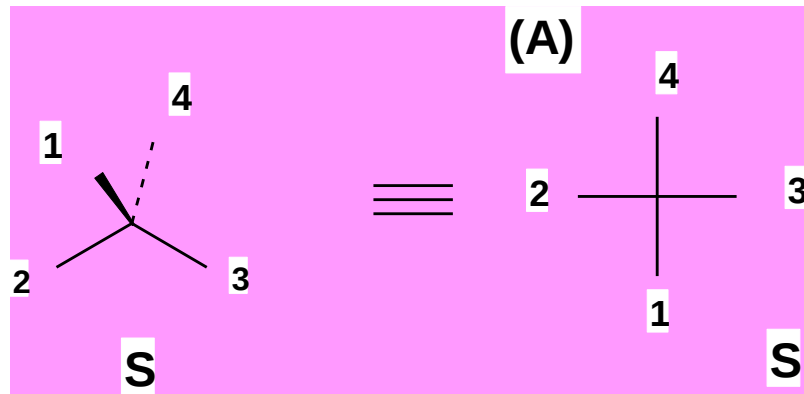
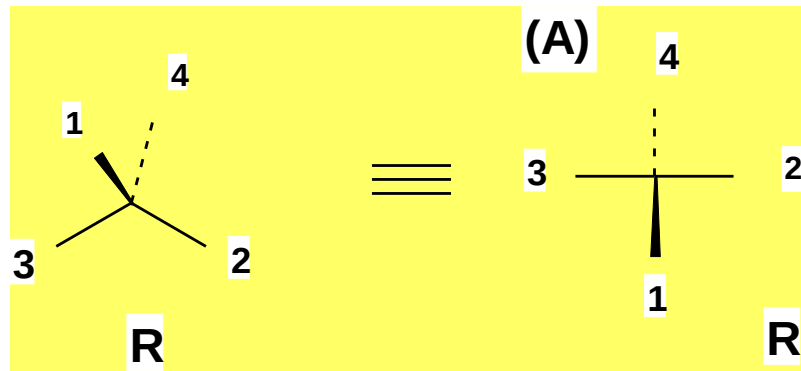


(*S*)-lactic acid
Fischer projection



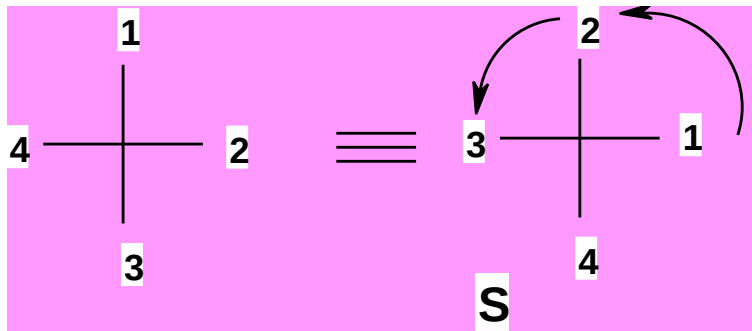
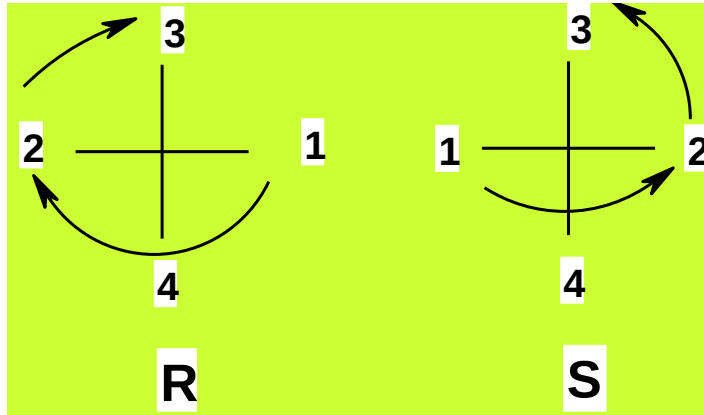
III





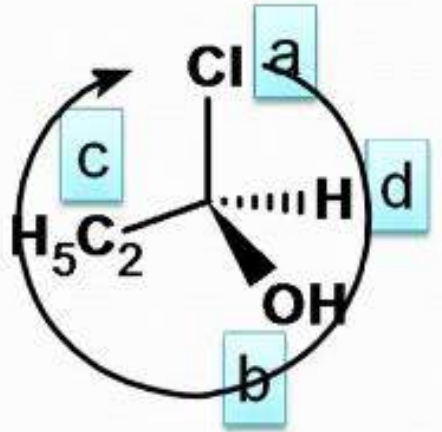
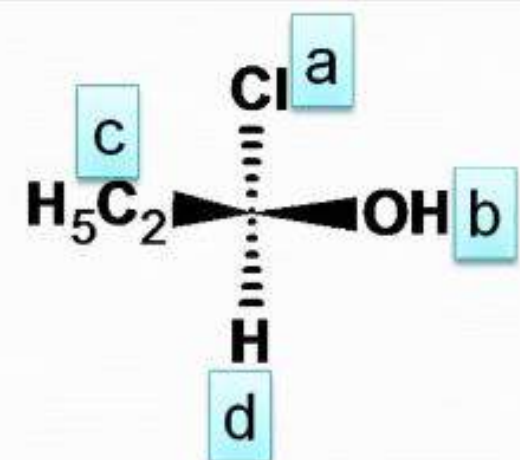
- تذكر عند فحص الايزومر الفراغي
لند ما وهو فى صيغة فيشر (A)
أن المجموعة المقابلة للمجموعة
ذات الأولوية 4 تقع فوقها فى
الفراغ وكلاهما فى مستوى متعامد
على الصفحة أما المجموعتان
الأخريتان على اليمين و اليسار
فتقعان فى مستوى الورقة.

طريقة أزمري لأستنباط الازومر الفراغي لأي ند في صيغة فيشر مباشرة.



- افحص الصيغة و عين أ ولويات المجموعات أولاً.
- إذا كانت المجموعة (4) أسفل عين التشكيل مباشرة بتعيين ترتيب المجموعات (1 - 2 - 3) فإذا كانت مع عقارب الساعة كان الازومر (R) والعكس بالعكس.
- أما إذا كانت المجموعة (4) في مكان آخر (على اليمين أو اليسار أو فوق) عليك تبديل وضعها مع المجموعة السفلى و لكن في هذه الحالة عليك تبديل موقعي المجموعتين الأخرتين لتحافظ على الازومر الأصلي . بعد ذلك عين ترتيب المجموعات (1 - 2 - 3) كما سبق.

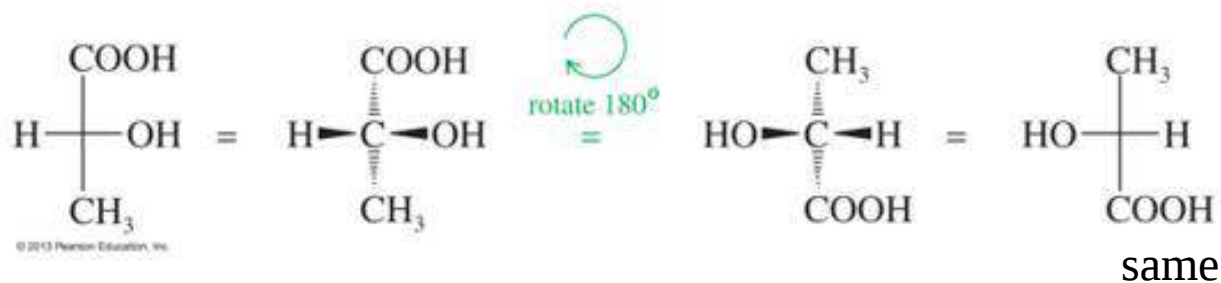
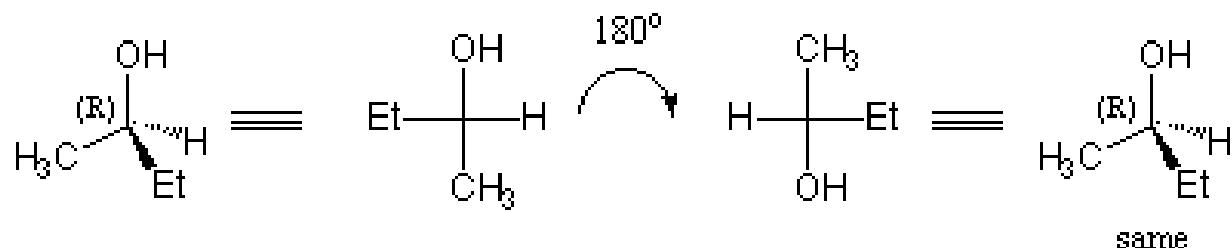
مثال:

Dash-wedge Formula	Fisher projection
	
Clockwise R	

Fischer Rules

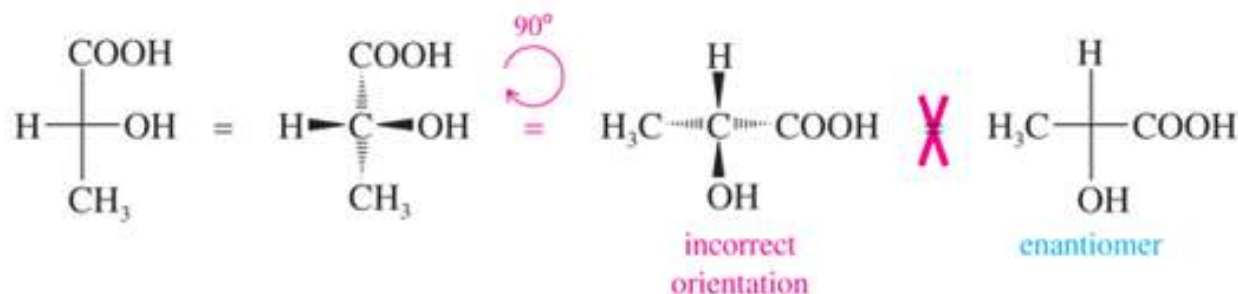
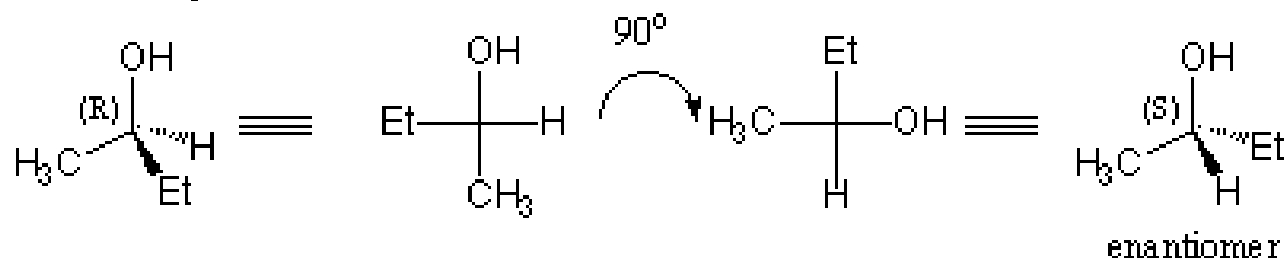
- Carbon chain is on the vertical line.
- Highest oxidized carbon is at top.
- Rotation of 180° in plane doesn't change molecule.
- Rotation of 90° is NOT allowed.

1. Rotation by 180° is allowed



- A rotation of 180° is allowed because it will not change the configuration.

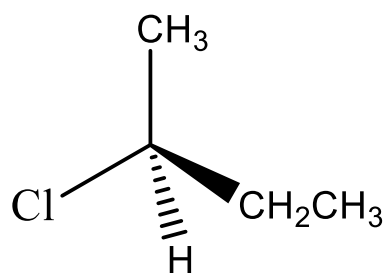
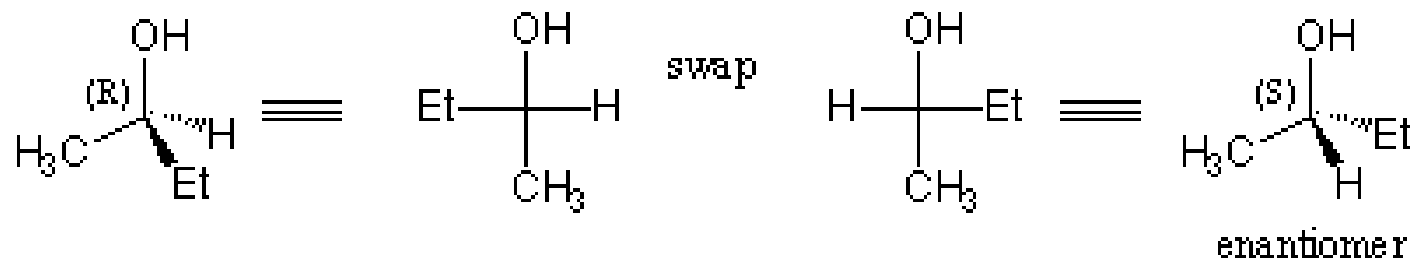
2. Rotation by 90° is not allowed



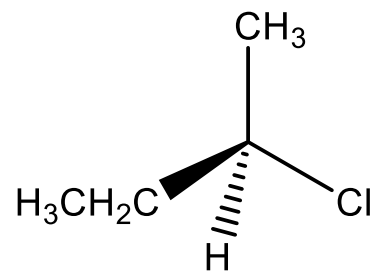
© 2013 Pearson Education, Inc.

- A 90° rotation will change the orientation of the horizontal and vertical groups.
- Do not rotate a Fischer projection 90° .

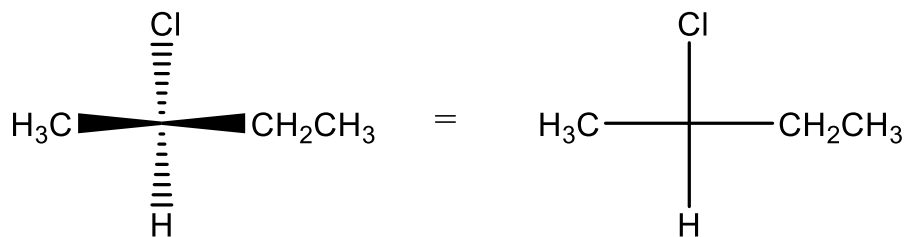
3. Enantiomer results from swapping left and right bonds



(*S*)-2-chlorobutane



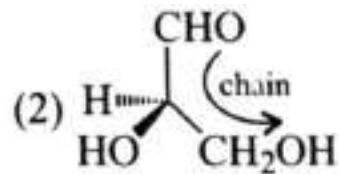
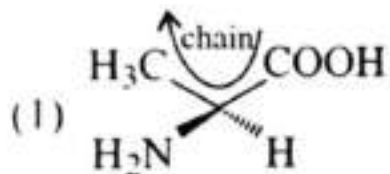
(*R*)-2-chlorobutane



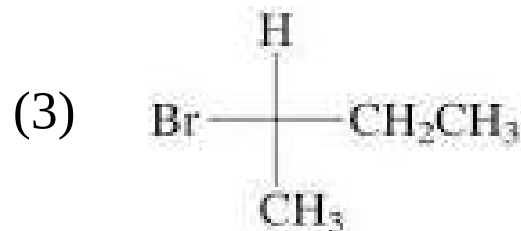
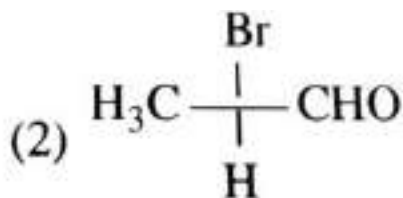
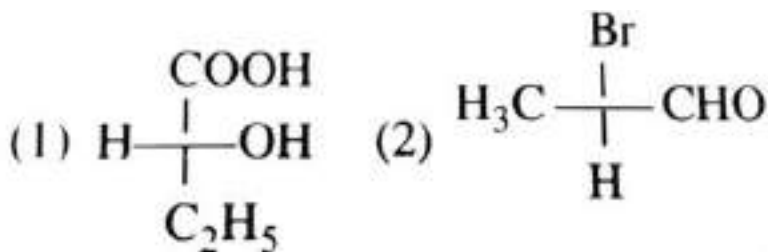
(*R*)-2-chlorobutane

أسئلة:

ارسم الجزيئات التالية بصيغة مساقط فيشر؟

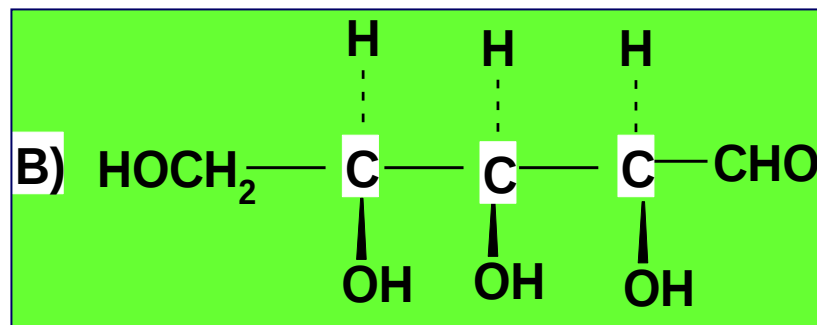
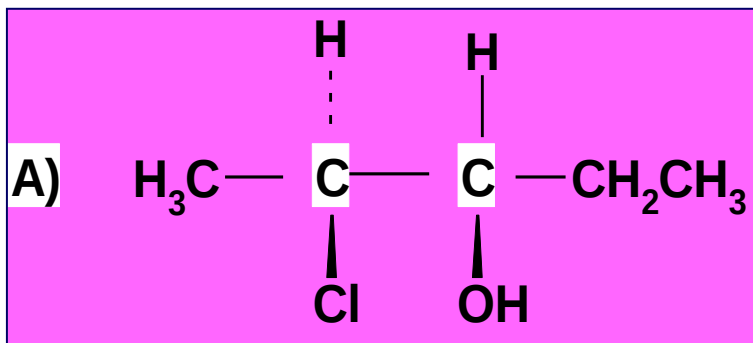


ارسم الجزيئات التالية بصيغة ثلاثي الابعاد (المنظورية)؟



المركبات التي تحتوى على أكثر من ذرة كربون كيرالية

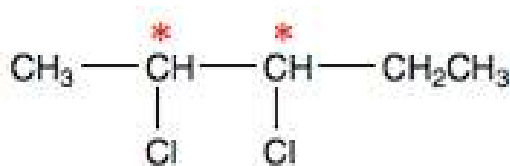
- يتم حساب عدد الايزومرات الفراغية المحتملة 2^n حيث (n) تمثل عدد ذرات الكربون الكيرالية فمثلا عدد الايزومرات الفراغية للمركب (A) يساوى 4 و عدد الايزومرات الفراغية للمركب (B) يساوى 8 و هكذا .



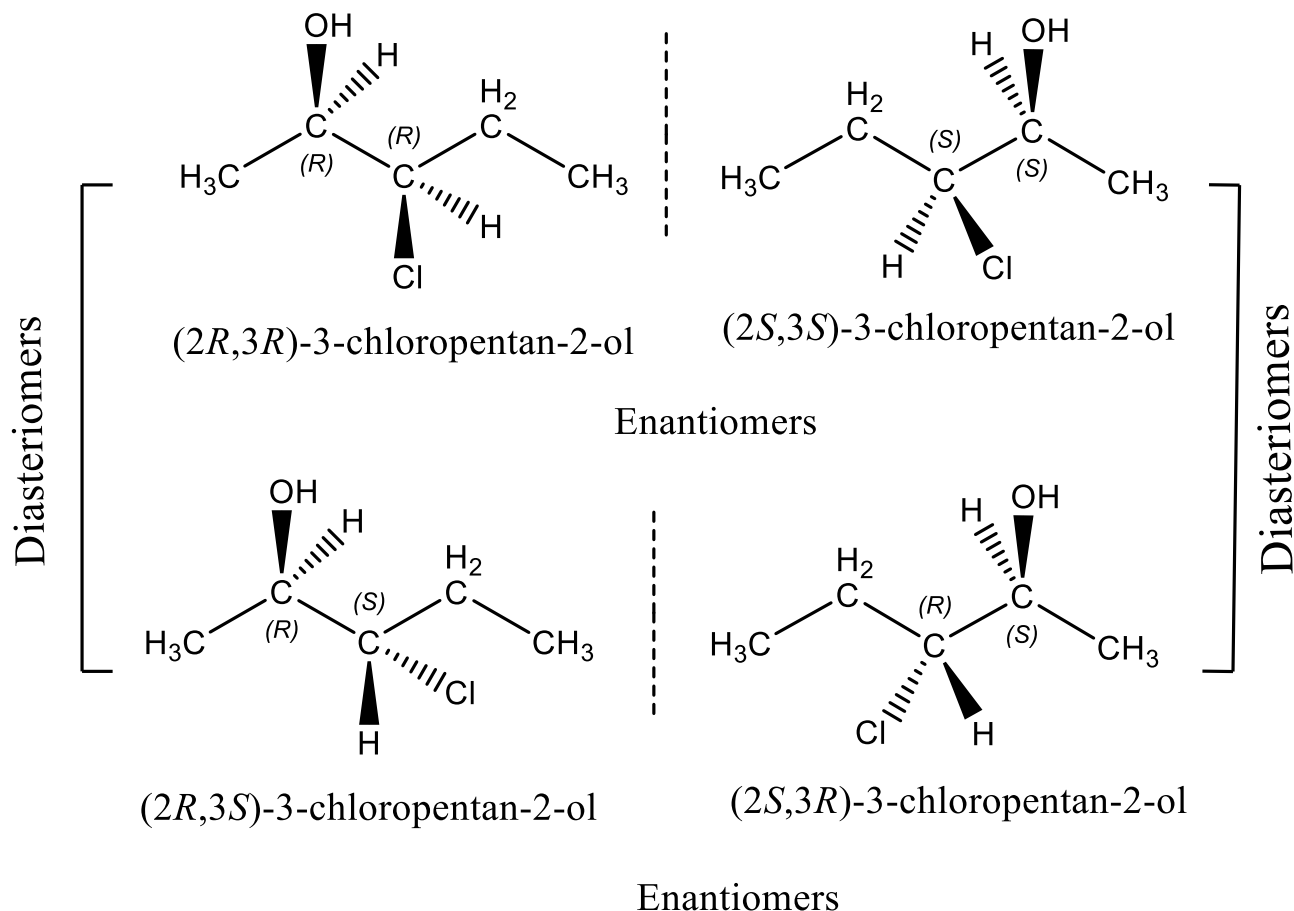
الأضداد البصرية Diastereomers

- في هذا الموضوع سيتم دراسة الايزومرات الفراغية التي يمكن أن تتضمن جزيئات تحتوي على الأقل ذرتين كيرالية او اكثر ، وهي عبارة عن ايزومرات انقلابية لا تربطها علاقة صورة مرآة ، ويكون كل منها فعال ضوئيا بشكل مستقل عدا التي تمتلك مستوى تماثل .
- ليس كل الذرات الكيرالية في الانيوئومر الواحد تمتلك صورة مضادة للآخر. كما ان الاضداد لا تمتلك ذرة كيرالية كما في الايزومرات cis و trans
- بعبارة أخرى الاضداد ايزومرات فراغية لا ترتبط كارتباط الجسم وصورته في المرآة.
- وتختلف الاضداد في جميع الخواص الفيزيائية والكيميائية واذا كانت مركبات كيرالية فانها تختلف في الدوران النوعي.

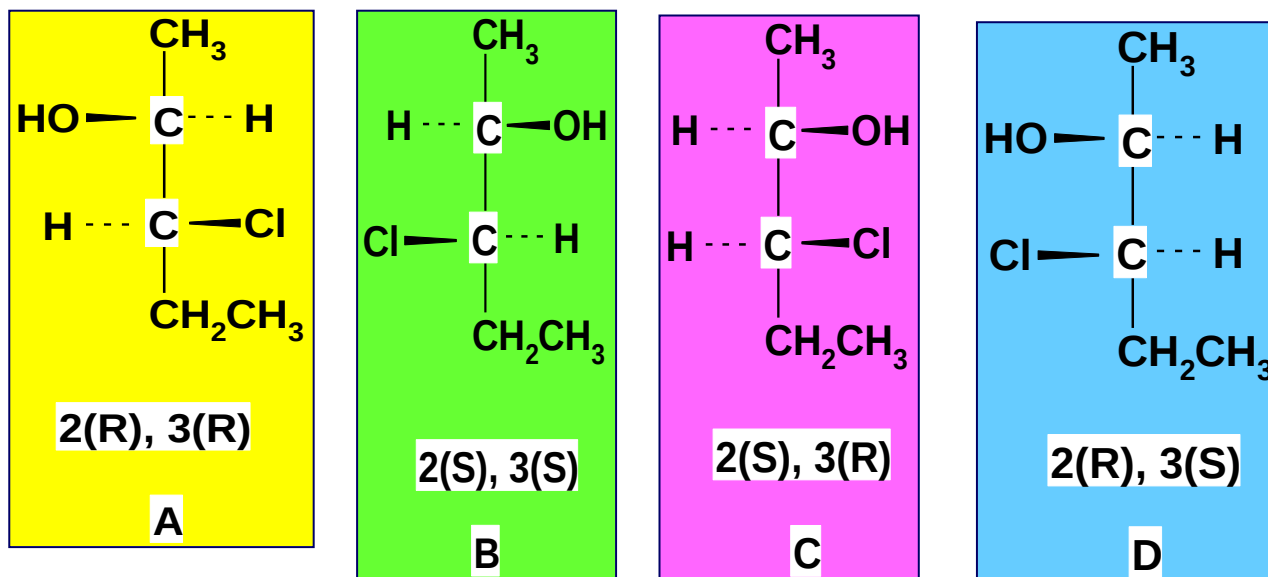
مثال: 2,3-dichloropentane
(CH₃CHClCHClCH₂CH₃)



ولنأخذ على سبيل المثال المركب 3-chloro-2-pentanol الذي يمتلك مركزين غير متمثلين يتواجد على هيئة أربعة اشكال ايزوميرية كما موضح ادناه:



Perspective formulas



Fisher projections

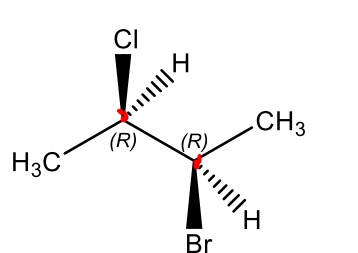
لو حظ أن المركب (3-chloro-2-pentanol) أعلاه يحتوي على مركزين كيراليين هما C2 , C3

س// ماهي المجاميع الأربعة المرتبطة بكل كاربون كيرالية ؟

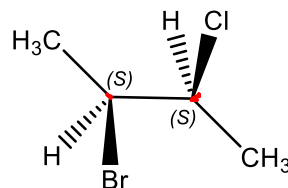
س// كم عدد الايزومرات الفراغية المحتملة لهذا المركب ؟

بصيف مساقط فيشر موضحا ازواج الانداد او 2,3-dibromo-4-methylpentane الاضداد ان وجدت:

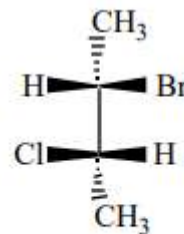
وفي مثال : المركب 2-bromo-3-chlorobutane



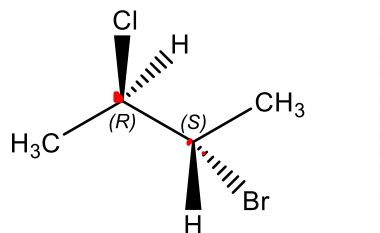
(2*R*,3*R*)-2-bromo-3-chlorobutane



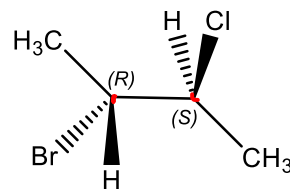
(2*S*,3*S*)-2-bromo-3-chlorobutane



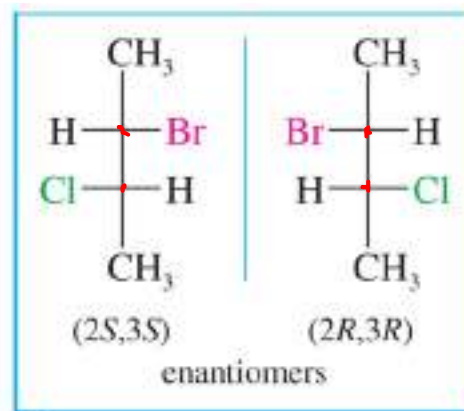
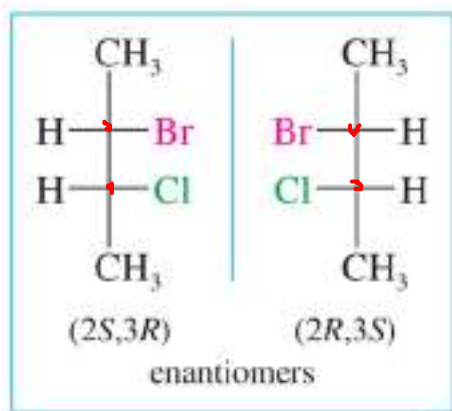
Dotted-line wedge



(2*S*,3*R*)-2-bromo-3-chlorobutane

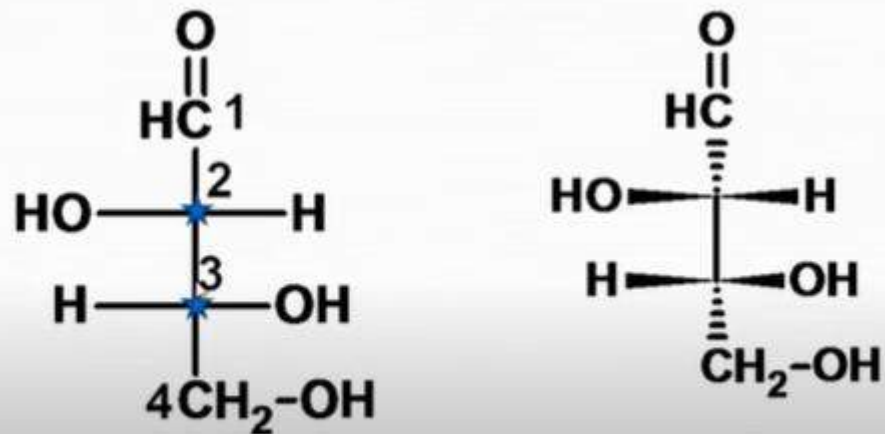


(2*R*,3*S*)-2-bromo-3-chlorobutane

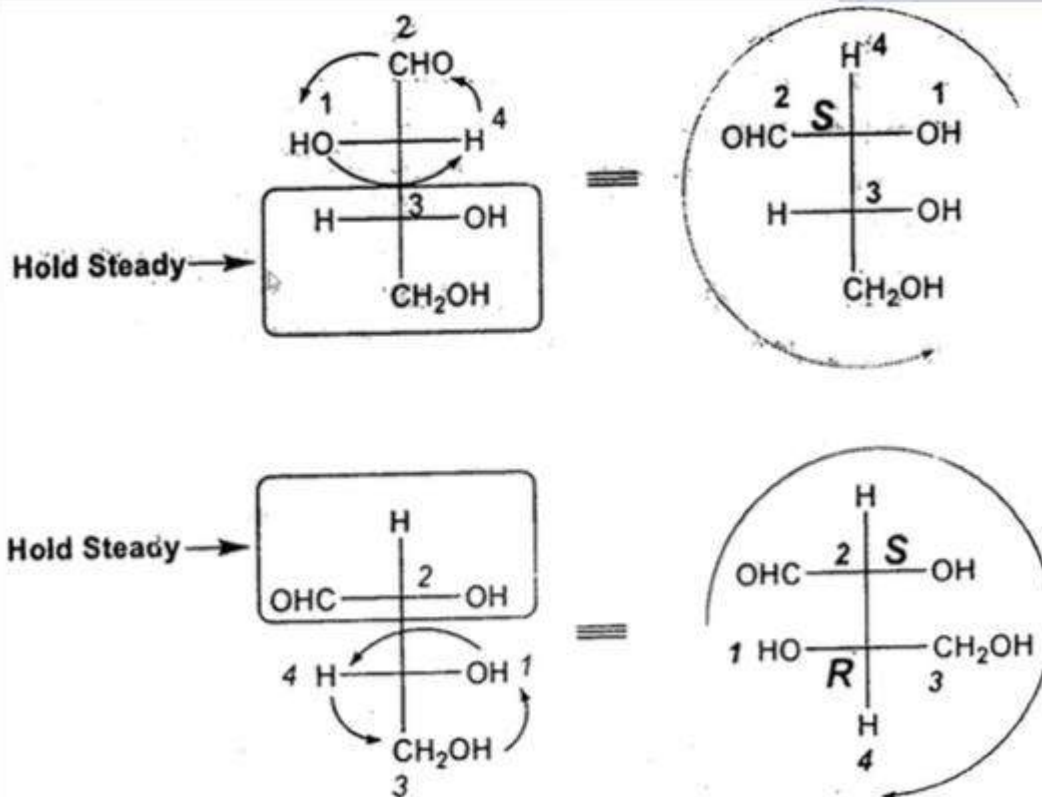


diastereomers

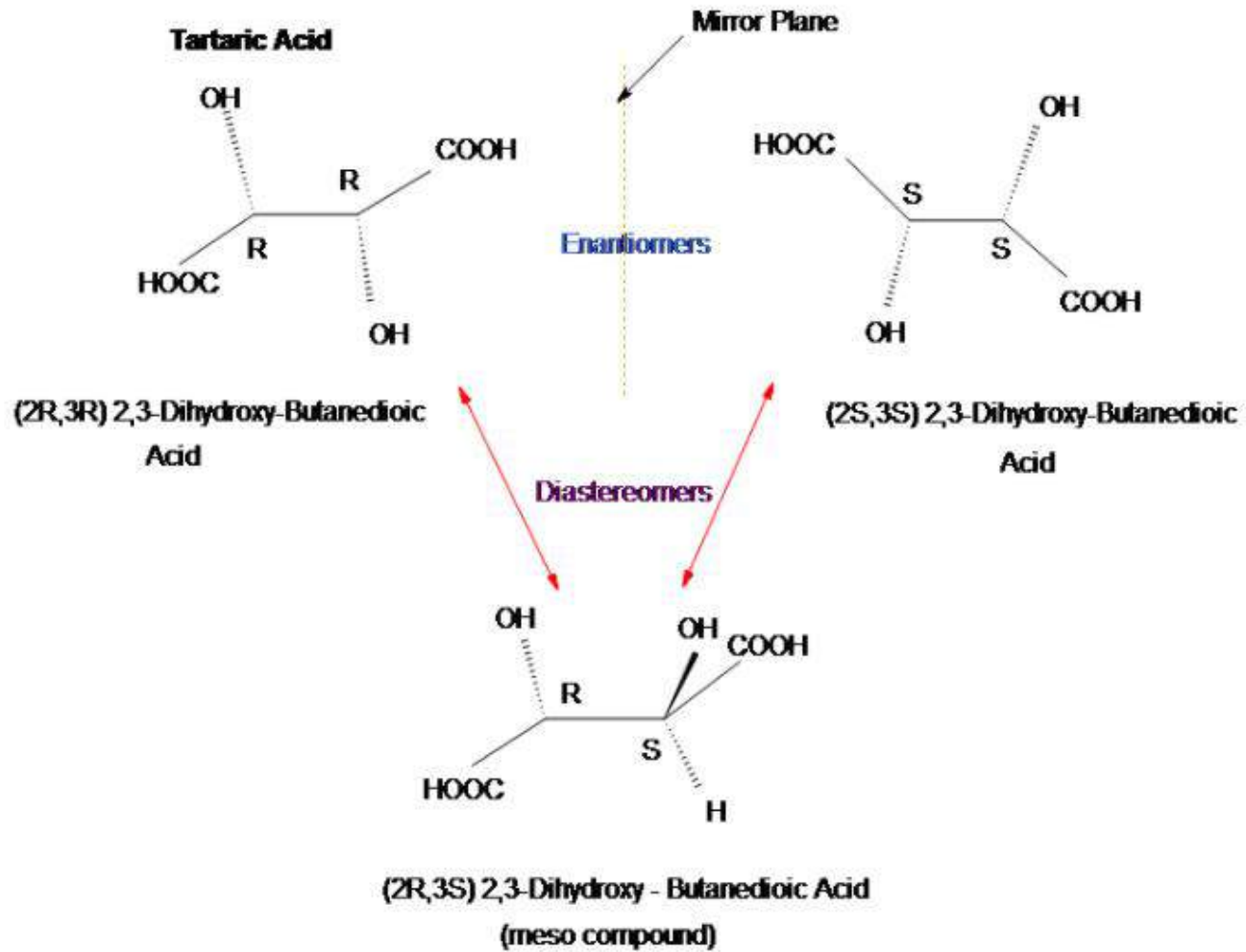
ومثال اخر:



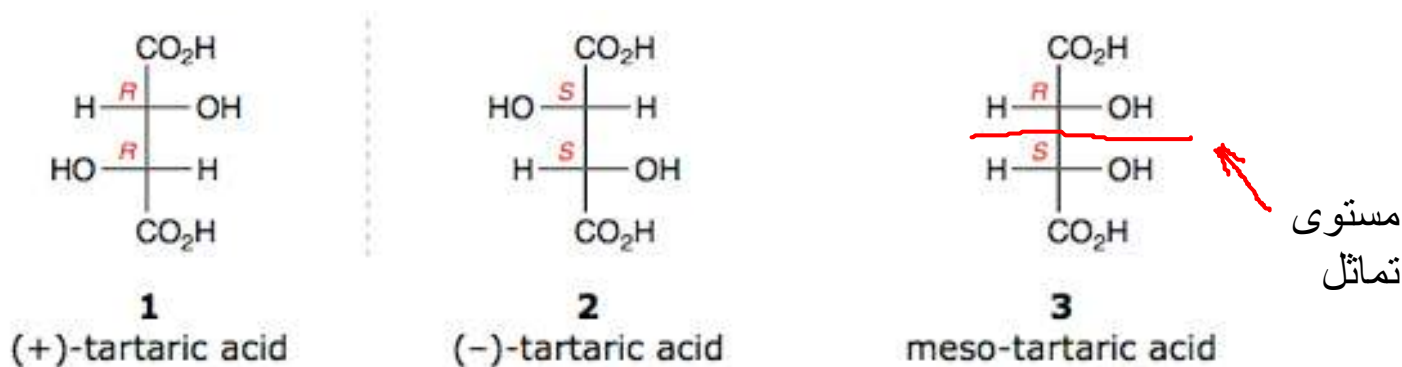
2,3,4-trihydroxy butanal



الجزئيات التي تحتوي على ذرتي كاربون كيرالية متشابهة مثال ذلك:

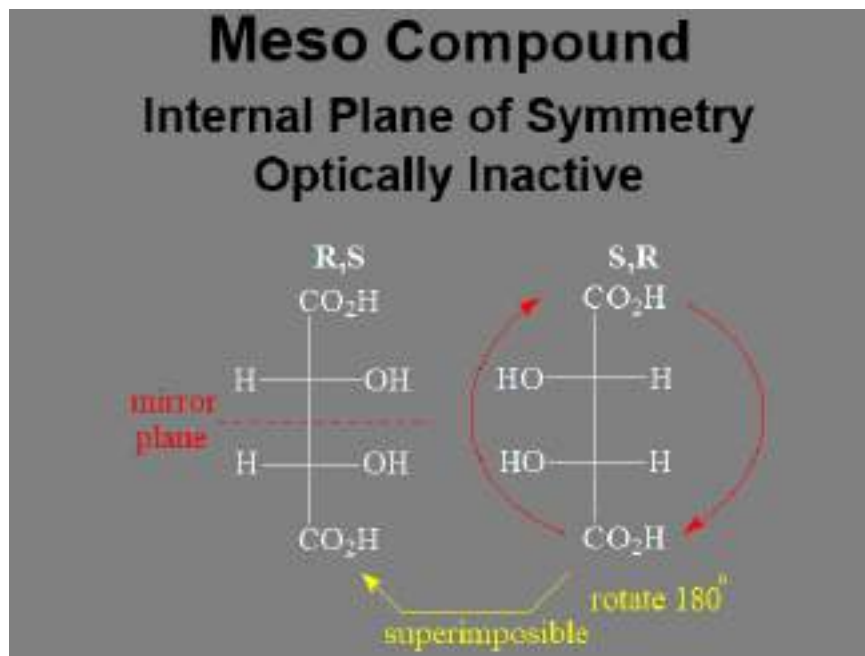


الجزيئات التي تحتوي على ذرتي كاربون كيرالية متشابهة مثال ذلك:



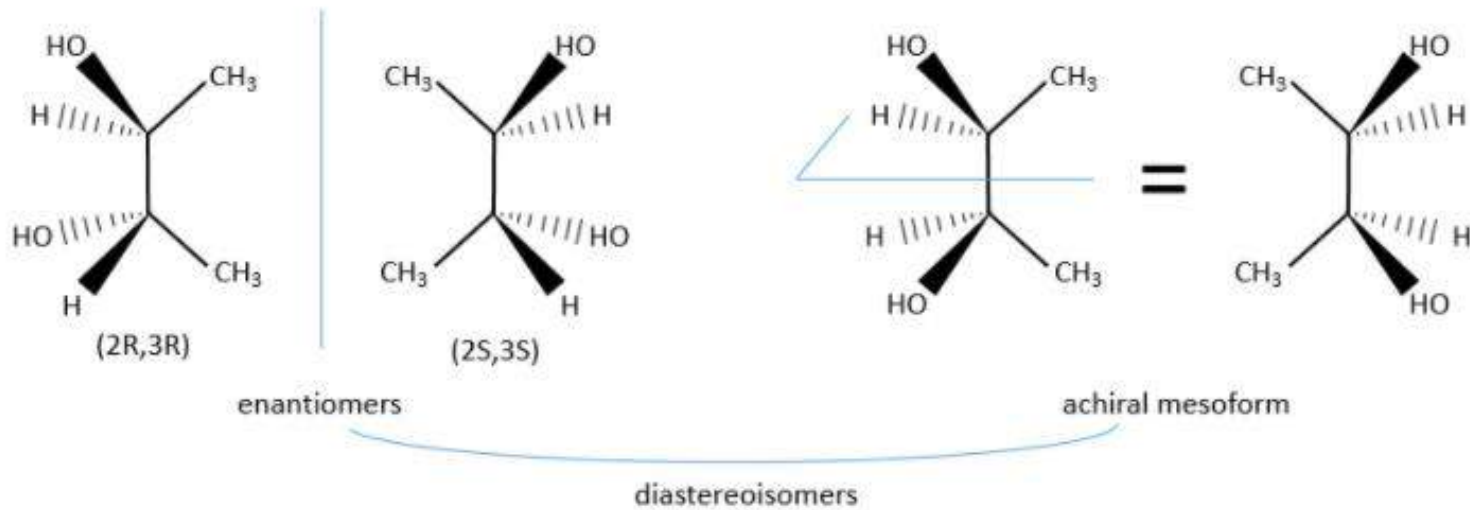
Two of these stereoisomers are enantiomers and the third is an achiral diastereomer, called a meso compound.

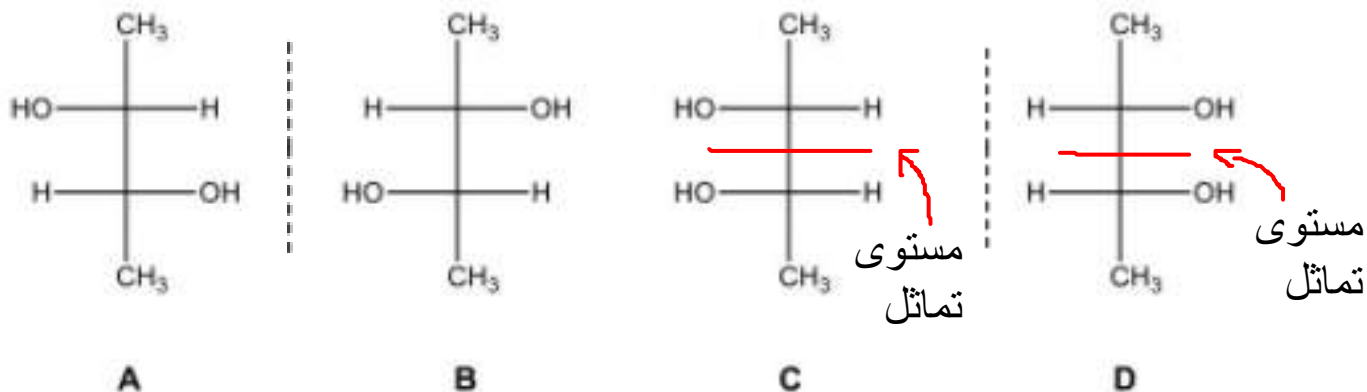
meso tartaric acid
isomers



وهكذا وفي كل الحالات أعلاه يمكن ملاحظة وجود مركبات ميزو Meso Compound

مثلا المركب (2,3-Butanediol) يحتوي على ايزومر واحد يطلق عليه ميزو (meso) دياستريومر وهو غير نشط ضوئيا (لماذا؟). أما الايزومران فهما انداد فأحدهما يحرف الضوء المستقطب الى اليسار والثاني يحرفه الى اليمين بنفس المقدار وكل منهما يسمى دياستريومر.





- **A** = (2*R*,3*R*)-2,3-butanediol
- **B** = (2*S*,3*S*)-2,3-butanediol
- **C** = **D** = *meso*-2,3-butanediol
 - **C** and **D** are superimposable mirror images (the same molecule)

plane of symmetry between the carbon 2 and 3 of the butanediol.

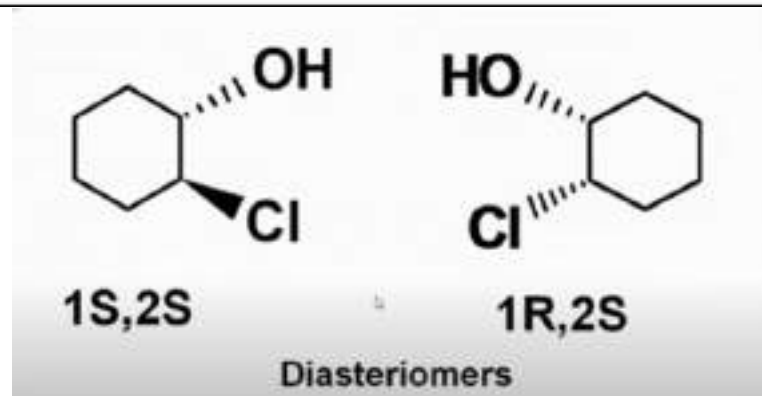
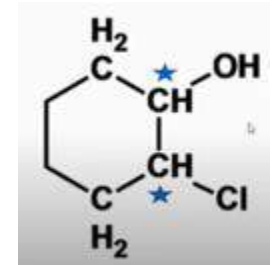
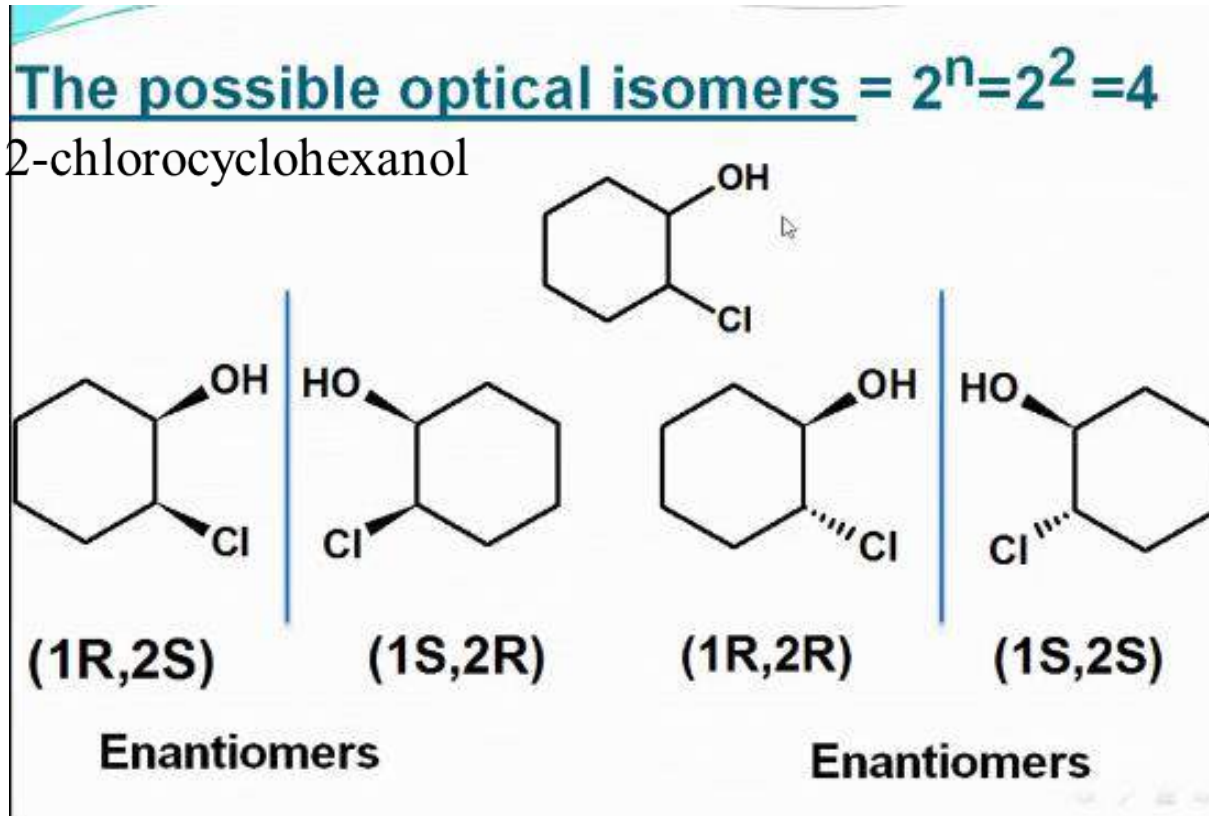
أسئلة:

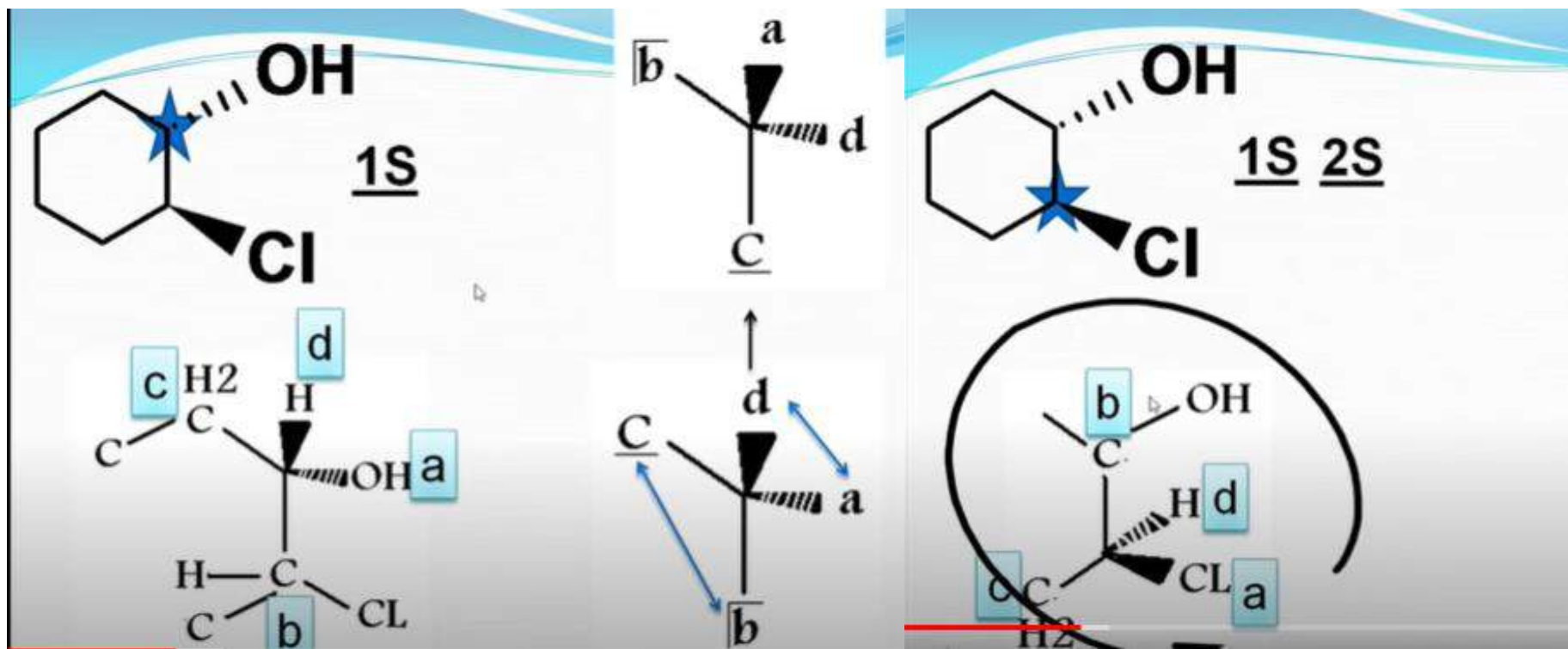
س1/ ارسم الايزومرات الفراغية المحتملة للمركب 2,3-dibromo-4-methylpentane بالصيغ المنظورية ومساقط فيشر موضحا تدوير S, R وازواج الانداد والاضداد ان وجدت.

س2/ ارسم الايزومرات الفراغية المحتملة للمركب 2,3-dibromobutane بالصيغ المنظورية ومساقط فيشر وتحديد تدوير S,R للمركب وازواج الانداد والاضداد ان وجدت.

س3/ ارسم صيغة مسقط فيشر المحتملة للمركب (2R,3R)-2,3-butanediol.

أمثلة أخرى لمركبات حلقيّة:



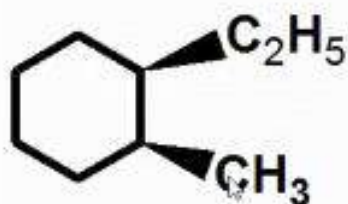


(1S,2S)-2-chloro-1-Hydroxy cyclo hexane

(1S,2S)-2-chloro cyclohexanol

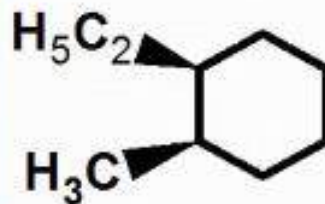
Draw the possible Optical isomers of :

- 1-ethyl , 2-methyl cyclohexane

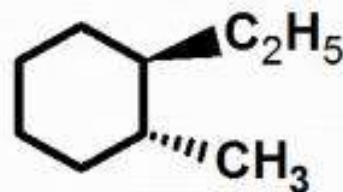


(1R,2S)

Enantiomers

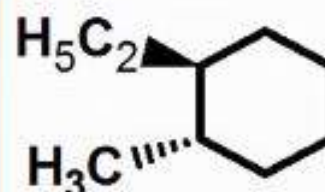


(1S,2R)



(1R,2R)

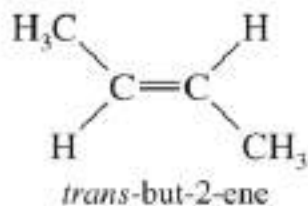
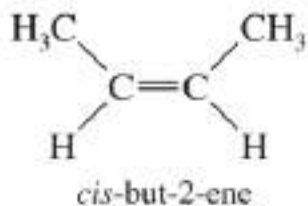
Enantiomers



(1S,2S)

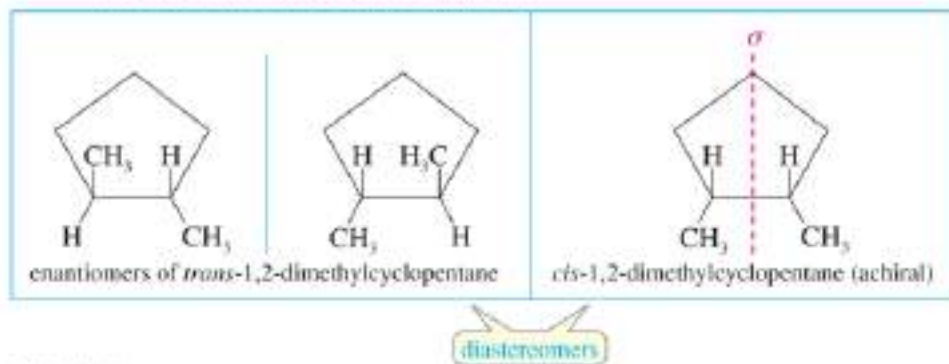
Diastereomers: Cis-trans Isomerism on Double Bonds

- These stereoisomers are not mirror images of each other, so they are not enantiomers. They are diastereomers.



Diastereomers: Cis-trans Isomerism on Rings

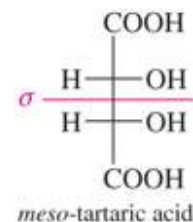
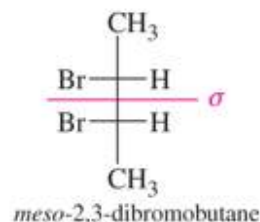
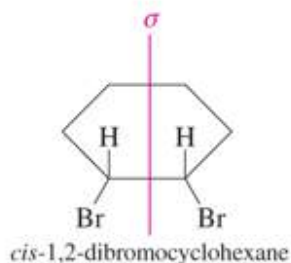
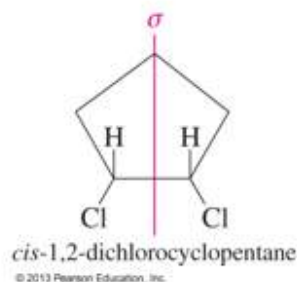
- Cis-trans isomers are not mirror images, so these are diastereomers.



ينطبق الايزومر cis على صورته في المرآة وعليه فان الجزيئة ليست كيرالية وهي غير فعالة ضوئيا ذات تركيب ميزو بينما لا ينطبق الايزومر trans على صورته في المرآة وعليه فهو يوجد كزوج من الانداد.

نلاحظ ان النصف العلوي من الجزيئة هو صورة مراويه للنصف السفلي وتأثير كل منهما على الضوء المستقطب يلغي الواحد الاخر ويكون المركب غير فعال ضوئيا.

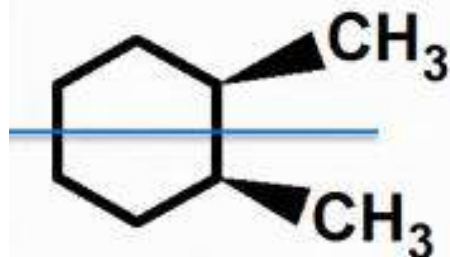
Meso Compounds



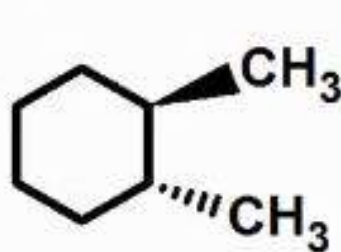
- Meso compounds have a plane of symmetry.
- If one image was rotated 180° , then it could be superimposed on the other image.
- Meso compounds are achiral even though they have chiral centers.

Draw the possible Optical isomers of :

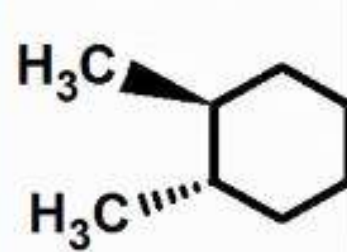
- 1,2-dimethyl cyclohexane



Meso compound
Optically inactive
Due to plane of symmetry



(1R,2R)



(1S,2S)

Enantiomers
Optically active

خواص الانداد والاضداد

- الانداد تمتلك نفس الصفات الفيزيائية و الكيميائية و لا تختلف الا فى النشاط الضوئي ، لذلك من الصعوبة فصلها.
- الاضداد تختلف فى الخواص الفيزيائية و الكيميائية و كذلك فى النشاط الضوئي ، لذلك من السهولة فصلها.

المصادر:

- 1- مقدمة مكثفة في الكيمياء العضوية
2- الكيمياء العضوية
- ترجمة د. فاضل سليمان كمونة
تأليف د. محمد نزار إبراهيم
د. خالد محمود داود

3- Organic chemistry by Morrison and Boyed, 6th ed., Prentice-Hall of India Private Limited, New Delhi, 2002.

4- Essential Organic Chemistry Paula Yurkanis Bruice 2010
Second Edition

T. W. Graham Solomons, Organic Chemistry, Fifth Edition, New York, 1992.

الحوامض والقواعد **Acids and Bases**

اعداد

أ.م.د. زينب عبدالامير محمد صالح

للعام الدراسي 2021-2020

المفهوم العام للحوامض والقواعد:

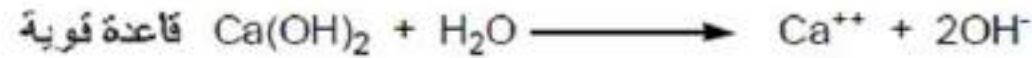
إن الكثير من المواد التي نتعامل معها يومياً تحتوي على حوامض ، فالخل هو محلول لحامض الخل وعصير الليمون الذي يحتوي على حامض الليمون Citric acid ، وبعض الأدوية التي تحتوي على الحوامض مثل مادة الأسبرين وهو الإسم التجاري لحامض أستيل ساليسيك ، ومادة فيتامين C وهو الإسم التجاري لحامض الأسكوربيك Ascorbic acid.

وكذلك القواعد تعتبر شائعة الإستعمال ، فإن عدداً كبيراً من المواد المستعملة يومياً فهي قواعد مثلاً الصابون ، معجون الأسنان ، المبيض ، مواد التنظيف ، ماء الجير ، ماء الأمونيا وهيدروكسيد الصوديوم.

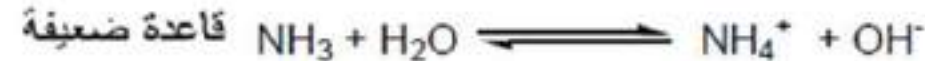
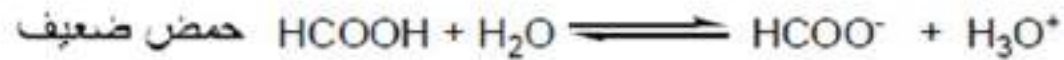
تم دراسة مفهوم الحوامض والقواعد وعلى نطاق واسع وفق نظريات حديثة التي تبين تعاريف الحوامض والقواعد ، بحيث أن كل تعريف مفيد لبعض التطبيقات.

نظرية أرهينيوس Arrhenius theory

استنتج العالم أرهينيوس سنة 1887م نظرية تتعلق بالمحاليل الكتروليتية والتي تتضمن الأحماض والقواعد حيث عرف الحمض على أنه المادة التي عند ذوبانها في الماء تتأين مكونه أيونات الهيدروجين الموجبة H^+ (البروتونات) ، والقاعدة هي المادة التي تطلق أيونات الهيدروكسيد السالبة OH^- إن الأحماض والقواعد القوية تتأين بالكامل في الماء وتكون محاليلها موصلة جيدة للكهرباء وتسمى إلكتروليتات قوية strong electrolyts

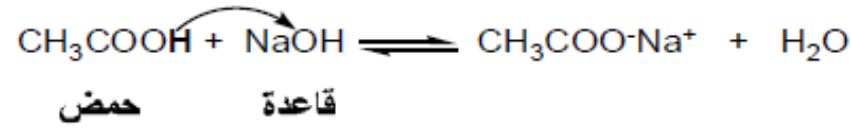


إن الأحماض والقواعد الضعيفة تتأين جزئيا في الماء وتكون محاليلها ضعيفة التوصيل للكهرباء وتسمى إلكتروليتات ضعيفة weak electrolyts

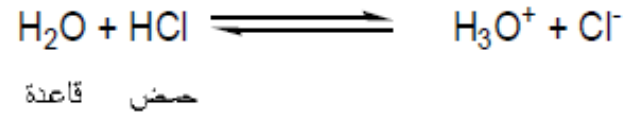
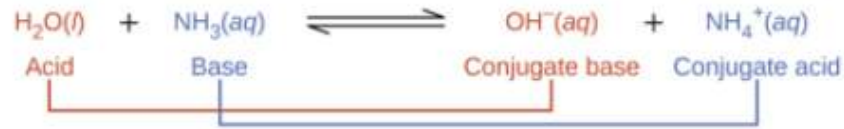


نظرية برونستند – لوري Bronsted-Lowry theory

عرفت هذه النظرية الحمض على أنه المادة التي تعطي بروتونا في محلولها وأن القاعدة هي المادة التي تستقبل ذلك البروتون .



إن لبعض المواد القدرة على فقد واكتساب بروتون في نفس الوقت مثل الماء وتسمى بالمواد الأمفوتيرية
amphoteric



في حالة الأحماض والقواعد العضوية الضعيفة التي تتأين جزئيا في الماء يكون تركيز الأيونات المنطلقة قليل فهي تسلك سلوك التفاعلات العكسية وبالتالي يمكن قياس مدى قوتها عن طريق ثابت تأينها K_a

Write separate equations representing the reaction of HSO_3^-

- a. as an acid with OH^-
- b. as a base with HI

Write separate equations representing the reaction of H_2PO_4^-

- a. as a base with HBr
- b. as an acid with OH^-

• كلما زادت قوة تأين الحمض ← كلما قلت قيمة pK_a ↓
 • كلما زادت قوة تأين القاعدة ← كلما قلت قيمة pK_b لها.

• قوة تأين القاعدة تتناسب طردي مع K_b و عكسي مع pK_b

$$pK_b = \log \frac{1}{K_b} = -\log K_b$$

• قوة تأين الحمض: (i) تتناسب طردي مع K_a

(ii) عكسي مع pK_a

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} = -\log K_a$$

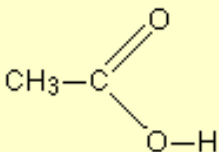
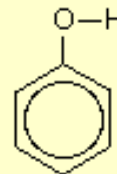
52

العوامل التي يجب مراعاتها

اثنان من العوامل التي تؤثر على تأين الحمض هما:

كسر قوة الرابطة ،

استقرار الأيونات التي يتم تشكيلها.

		pK_a
ethanoic acid		4.76
phenol		10.00
ethanol	CH_3-CH_2-O-H	about 16

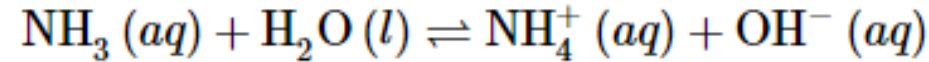
مثال / ثابت تأين الحمض :-



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{-}] [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{ثابت تأين الحمض}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

مثال / ثابت تأين القاعدة :-



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^{+}] [\text{OH}^{-}]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{ثابت تأين القاعدة}$$

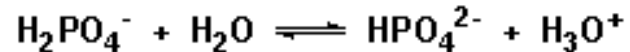
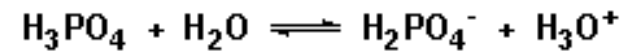
$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

عند مقارنة ثوابت التآين لمجموعة من الأحماض المختلفة التي تم قياسها عند نفس الظروف نجد أنه كلما كانت قيمة K_a عالية كلما زادت مقدرة الحمض على التآين ويقترب بذلك من سلوك الأحماض القوية ونفس الشيء بالنسبة للقواعد الضعيفة .

مثال: تأين حامض الفسفوريك

Ionization Constants for Polyprotic Acids and Bases

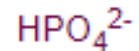
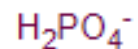
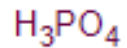
Phosphoric acid is a *polyprotic acid*, or an acid that has more than one acidic proton. Remember that a *polyprotic acid* donates its protons in steps:



Of the three acids above, which will have the largest K_a value?



How do I know
which of these
is the strongest
acid?



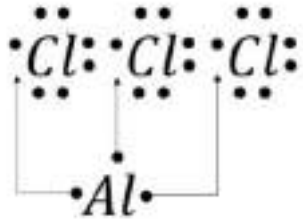
س/ اكتب معادلات تأين الحوامض التالية:

مبيناً قوة الحامض

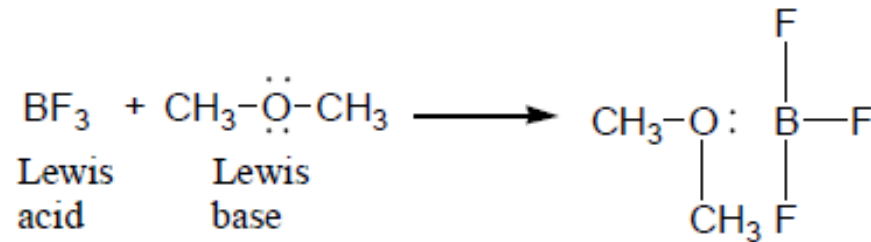
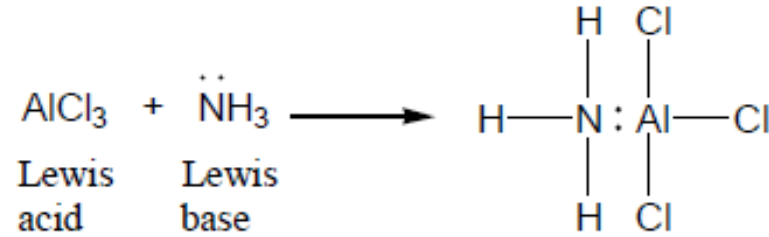
حامض الفورميك ، حامض الاوكزاليك ، حامض البنزويك ، حامض الكربونيك.

نظرية لويس Lewis theory

عرفت هذه النظرية الحمض على أنه تلك المادة التي لها المقدرة على كسب زوج من الإلكترونات وتعتبر اليكتروفيلات وعرفت القاعدة على أنها المادة التي لها القدرة على منح زوج من الإلكترونات وتعتبر نيوكلوفيلات .



Three chlorine atoms take one electron each from aluminum atom

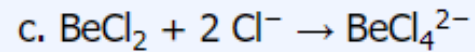
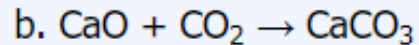
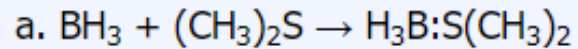


تسمى الرابطة التي تنشأ عن طريق مساهمة إحدى الذرات بزوج من الإلكترونات بالرابطة التساهمية التناسقية Coordinate covalent bond

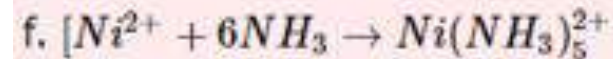
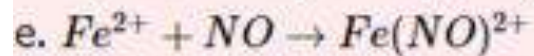
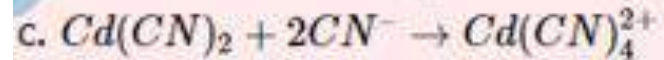
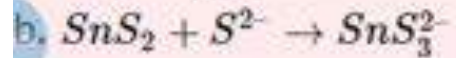
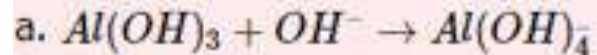
أسئلة:

س/ وضح الحامض والقاعدة في كل من تفاعلات حامض-قاعدة لويس التالية:

Identify the acid and the base in each Lewis acid–base reaction.



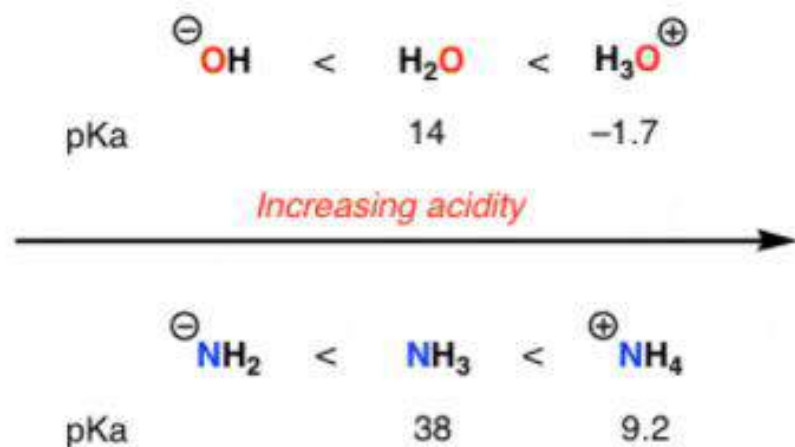
س/ وضح حامض لويس وقاعدة لويس في كل من التفاعلات التالية:



Factors that Influence Acidity

العوامل المؤثرة على الحمضية:

1. Acidity Increases with Increasing positive charge on an atom



2. Across the periodic table, acidity increases with electronegativity...

	CH_4	<	NH_3	<	H_2O	<	HF
pKa	~50		38		14		3.2
Electronegativity	2.5		3.0		3.4		4.0

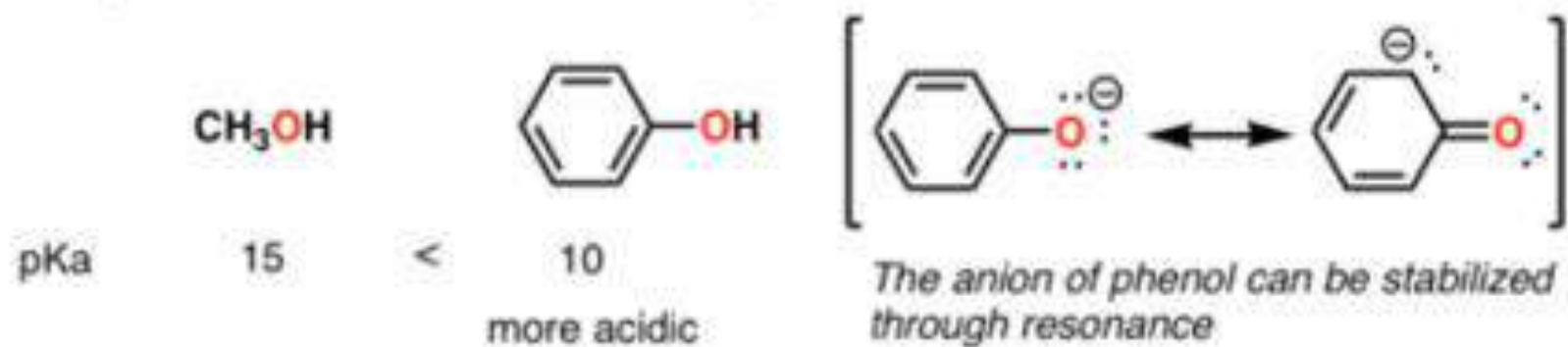
...but down the periodic table, acidity increases with size.

	HF	<	HCl	<	HBr	<	HI
pKa	3.2		-8.0		-9.0		-10
Electronegativity	4.0		3.0		2.8		2.5
Ionic radius (picometres)	133		181		196		220

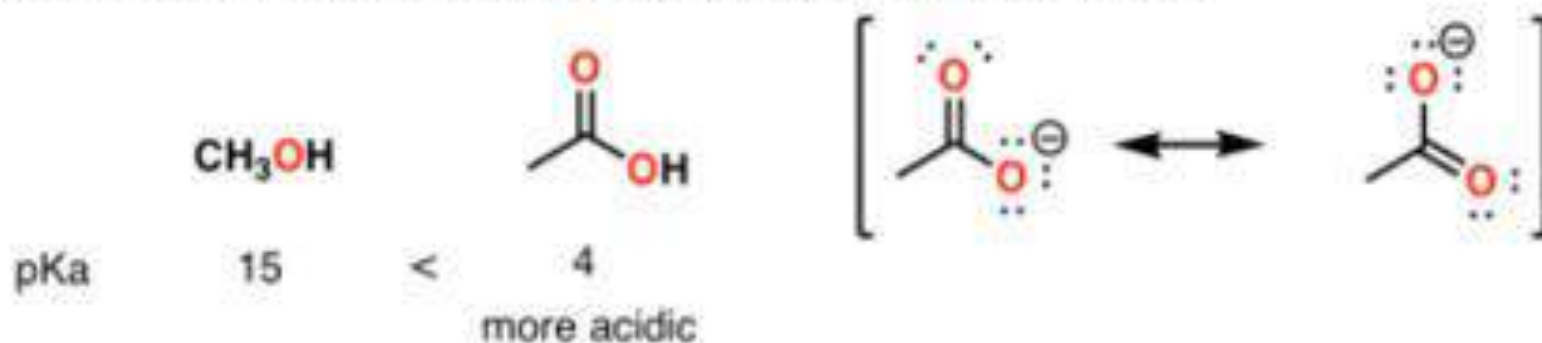
نصف القطر الايوني

3. Resonance

Example 1 - contrast methanol versus phenol:



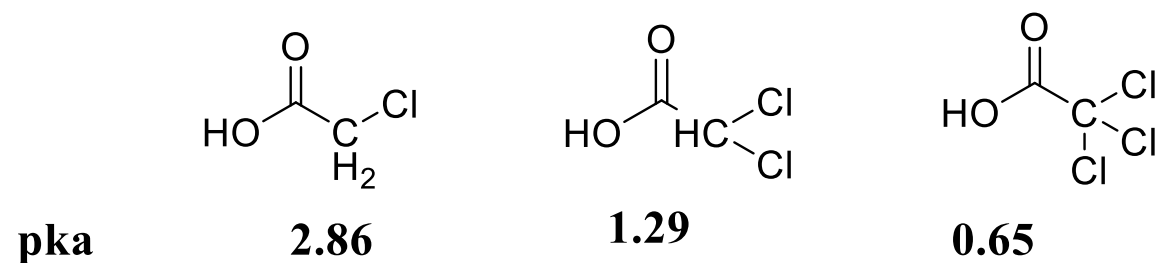
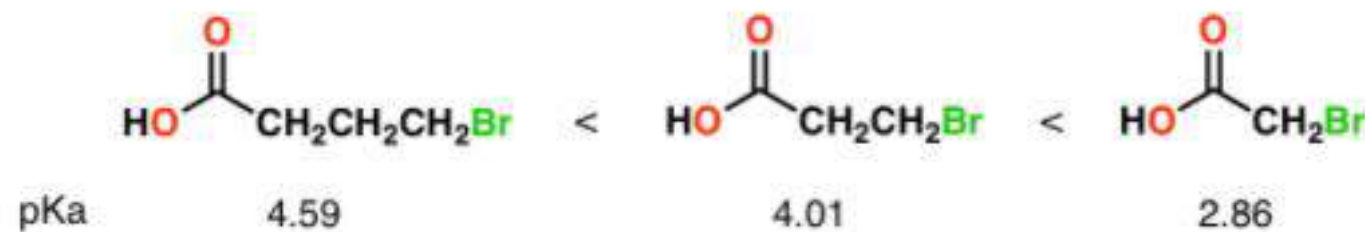
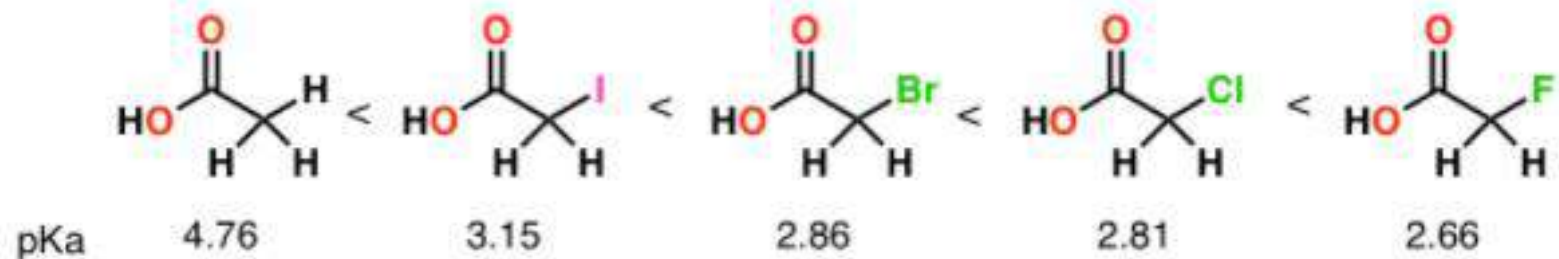
Example 2 - alcohols (e.g. methanol) versus carboxylic acids



4. Electronegativity and inductive effects:

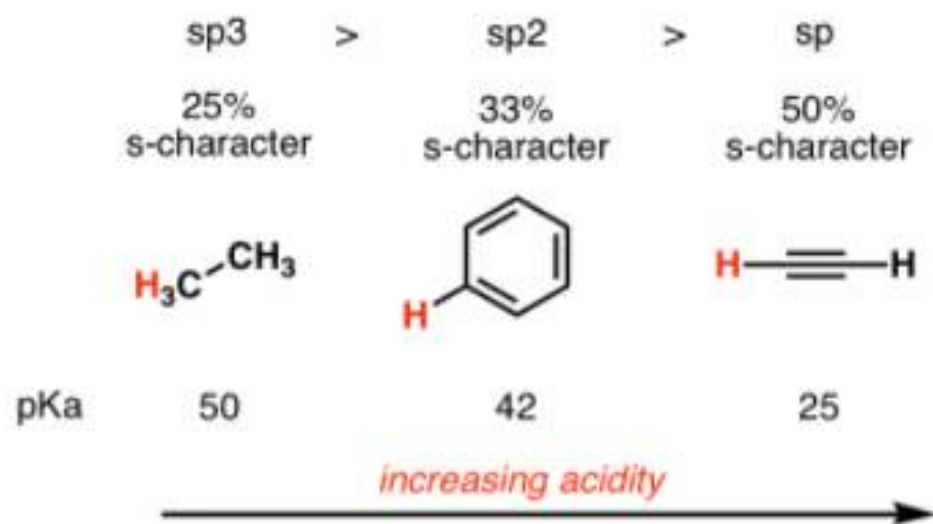
Two principles - electron-withdrawing substituents can increase acidity of a nearby atom, which *increases with electronegativity* and *decreases with increasing distance to the atom*.

Electronegativity increases in the order $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$:

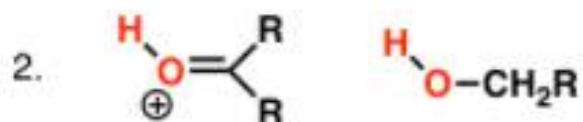
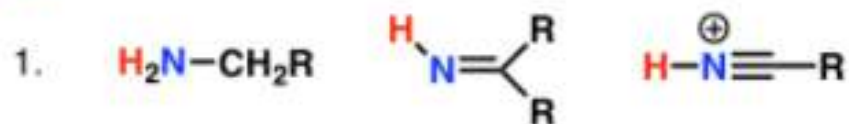


5. Orbitals

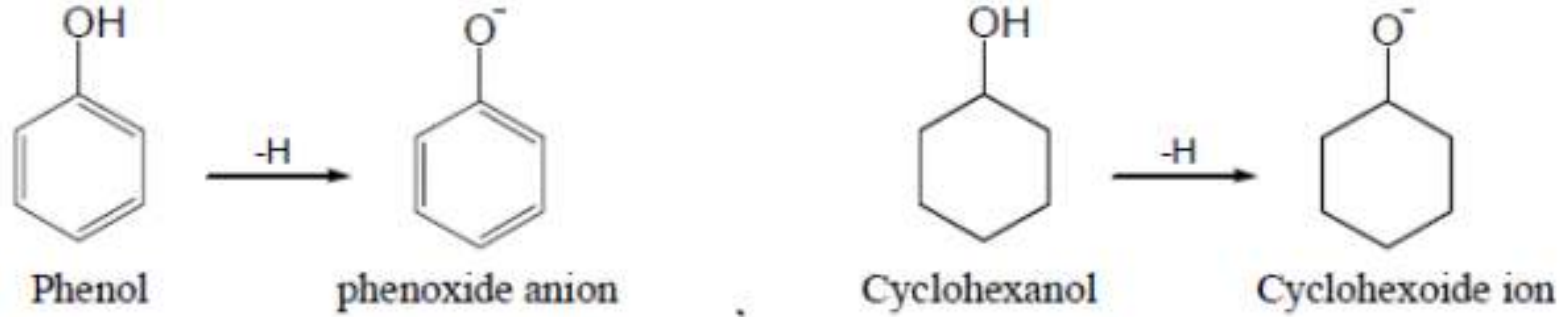
The higher the *s*-character of a bond to hydrogen, the more acidic it will be.



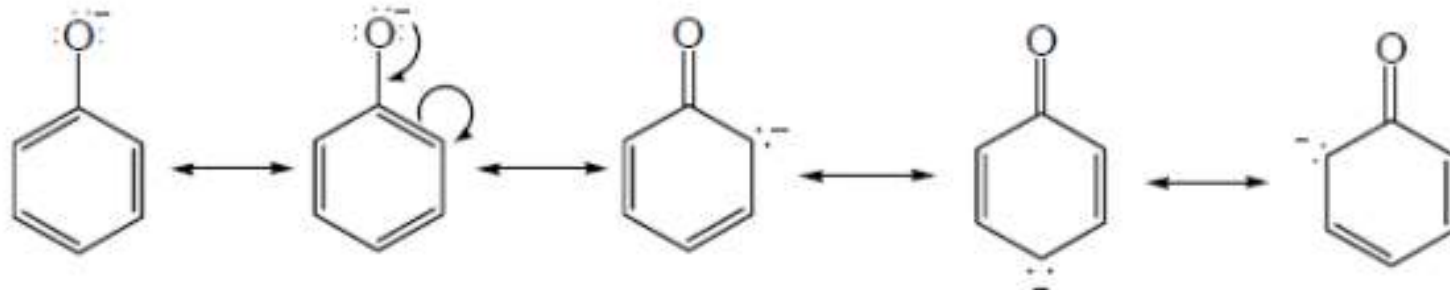
Questions: What do you think about the acidity of the following protons in red?



حامضية الفينولات: تعتبر الفينولات احماض ضعيفة ولكنها اعلی حامضية من الكحولات والمثال التالي يقارن بين الفينول والسايكلو هسانول من حيث الخاصية الحامضية.

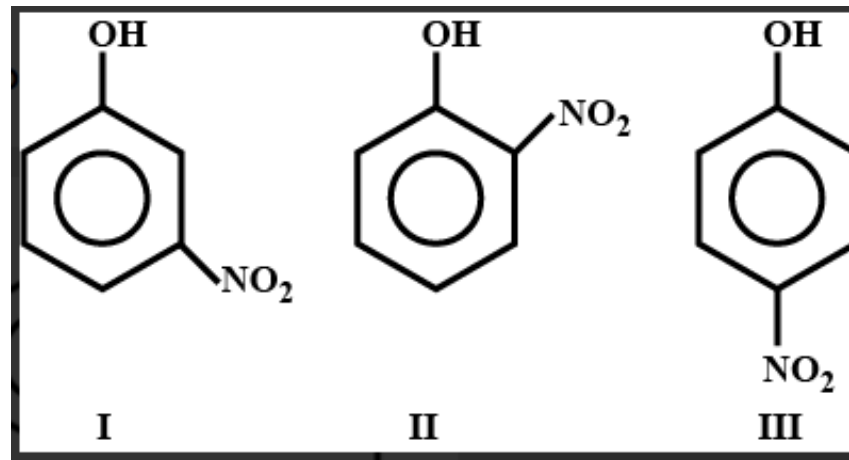
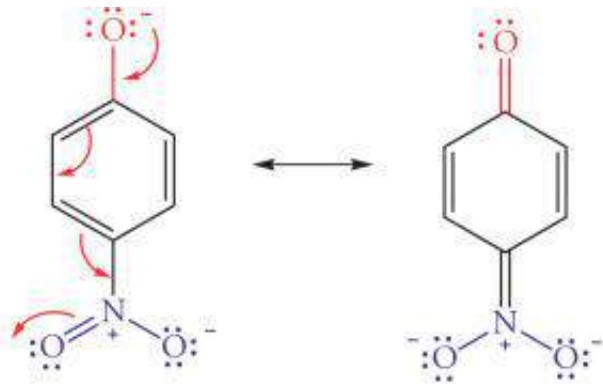


يفسر ارتفاع حمضية الفينولات عن الكحولات على أساس الرنين في حلقة الفينيل الذي يؤدي إلى سحب الإلكترونات من على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فيقل تركيز الشحنة السالبة الجزئية عليها فيساعد ذلك على خروج البروتون من جزئ الفينول ويصبح أيون الفينوكسيد مثبت بالرنين أكثر من جزئ الكحول .

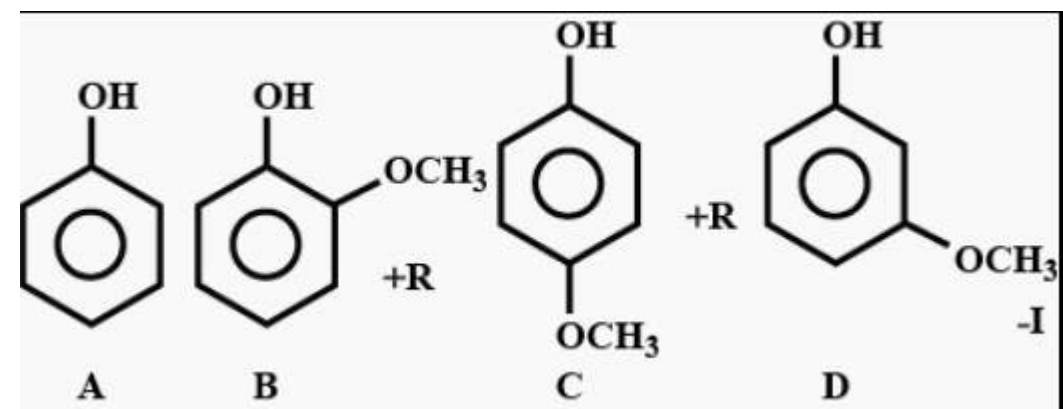
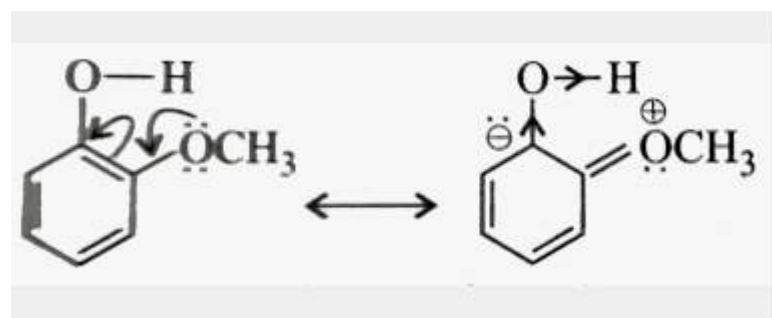
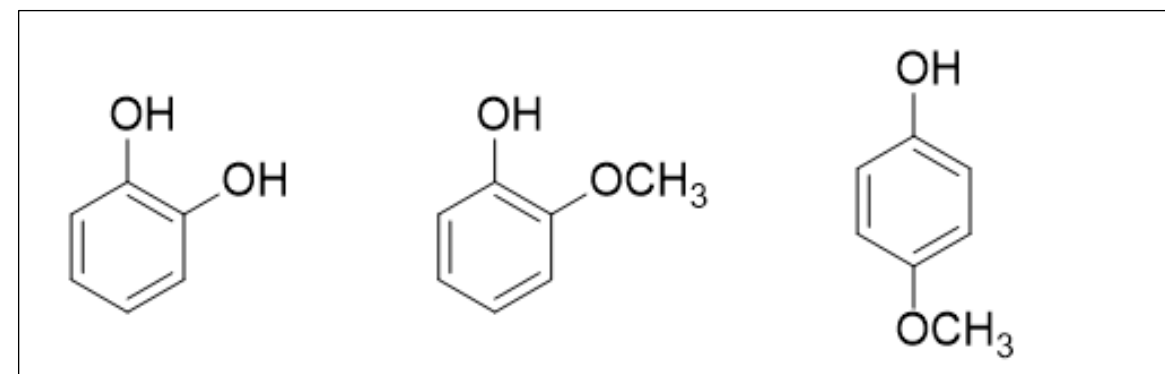
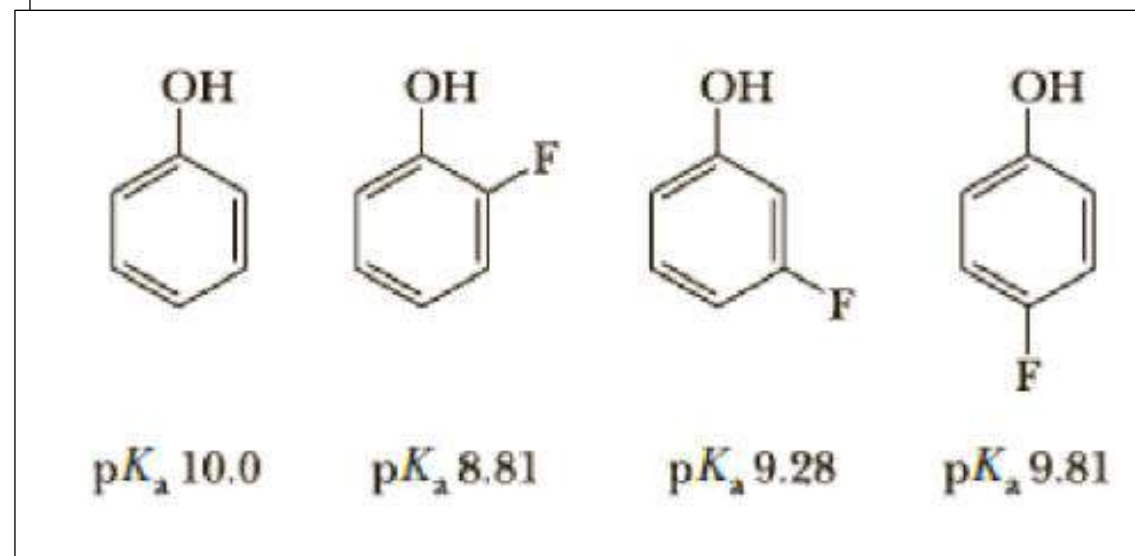
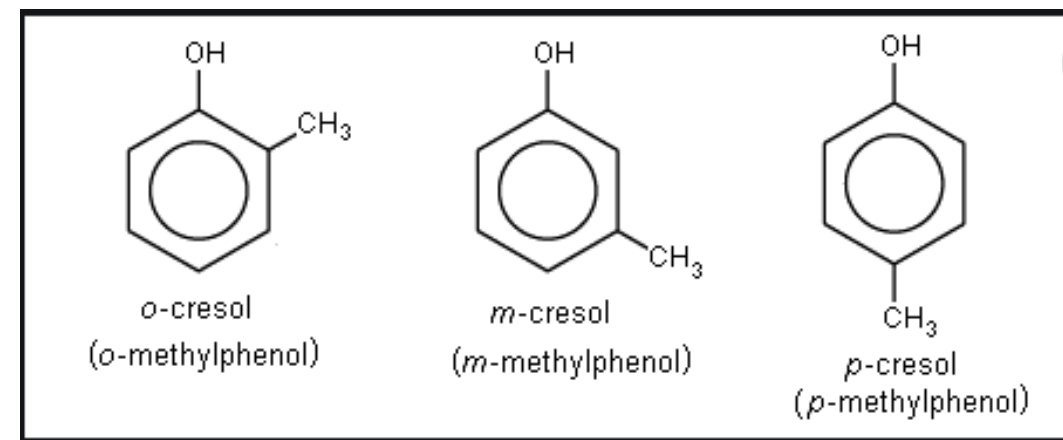
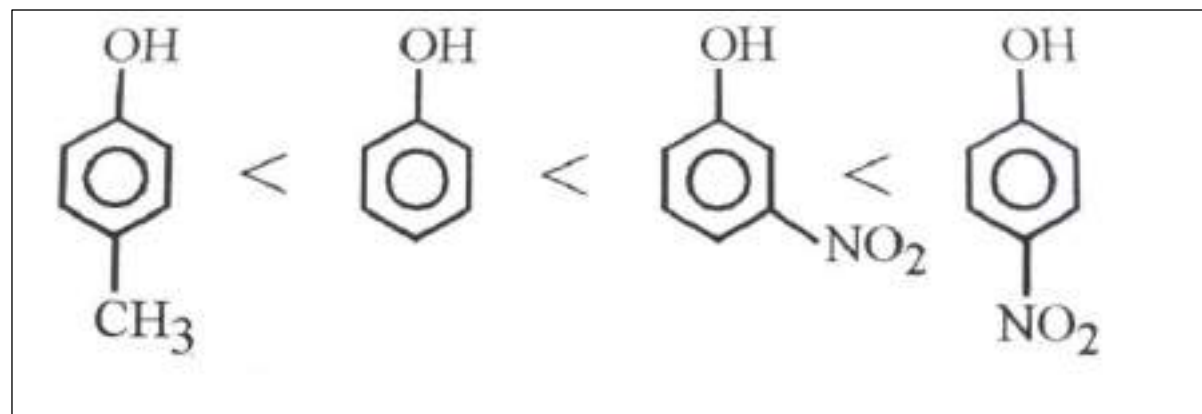


تزداد حامضية أيون الفينوكسيد بوجود مجاميع ساحبة للإلكترونات [EWG] Electron-withdrawing حيث تزيد من ثباته وتقلل المجاميع الدافعة للإلكترونات [EDG] Electron-donating من ثبات أيون الفينوكسيد وبالتالي تقلل من حمضيته والجدول التالي يوضح ذلك من خلال قيم pK_a

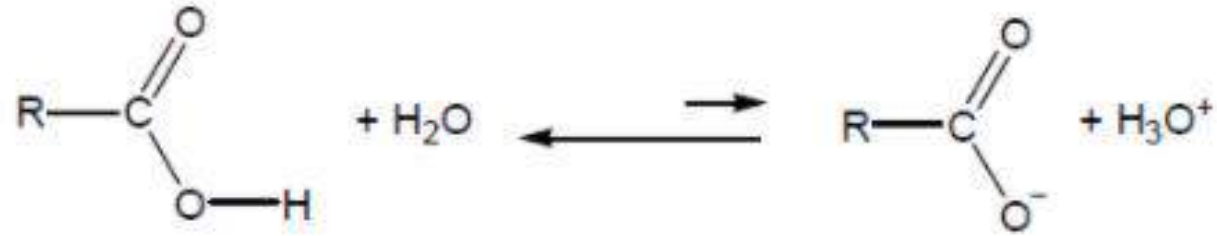
المجموعة المستبدلة	pK_a موقع بارا	pK_a موقع ميتا	pK_a موقع أورثو
Phenol	9.89	9.89	9.89
-Br	9.25	8.85	8.39
-Cl	9.20	8.80	8.11
-NO ₂	7.15	8.28	7.17
-CH ₃	10.17	10.01	10.20



مثال:



الاحماض الكربوكسيلية: تصنف كاحماض ضعيفة بسبب تاينها الضعيف في الماء

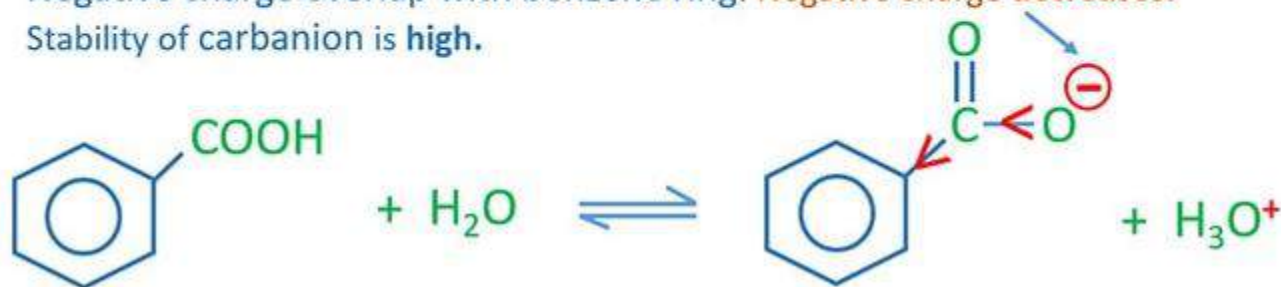


تزداد قوة الحمضية بوجود المجاميع الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون بينما تقل الحمضية بوجود المجاميع الدافعة للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين .

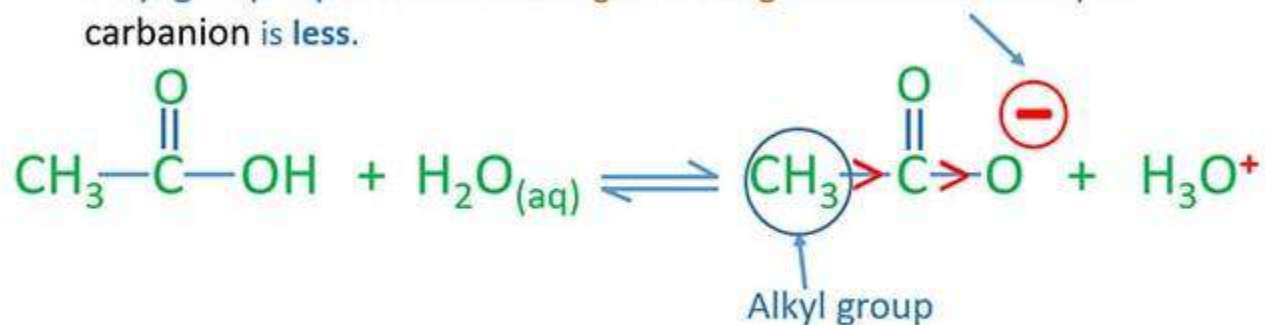
benzoic acid in aqueous solution

benzoic acid partially dissociate in the water and form **benzoate** ion. and H_3O^+ .

Negative charge overlap with benzene ring. Negative charge decreases.
Stability of carbanion is high.



Alkyl group repel electrons. Negative charge increases. Stability of carbanion is less.



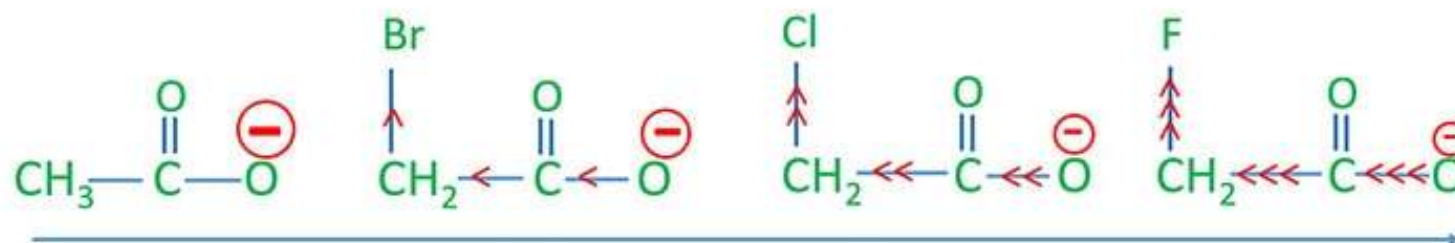
In the benzoate ion, negative charge overlap with benzene ring. Therefore negative charge decreases.
Stability of carbanion is high.

But Alkyl groups repel electrons. Therefore negative charge on oxygen atom increases. Hence Stability of carbanion is less than benzoate ion.

Therefore equilibrium point of benzoic acid trends to the right. Thus acidity of benzoic acid is higher than ethanoic acid.

Acidity of halogen substituted carboxylic acids

Halogens are more electro negative than carbon. Carboxylic acids form carboxylate ions in the aqueous solution. If this carboxylate ion is more stable, the acidity increases. In halogens, F is the most electro negative atom.



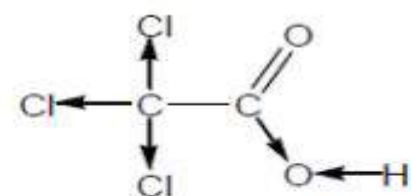
Negative charge on O atom decreases.

Stability increases

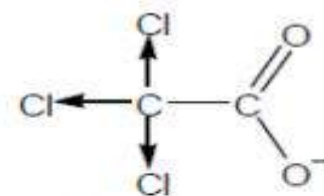
Acidity increases

يوضح الجدول التالي تأثير المجموعات الساحبة والدافعة على الحمضية وذلك من خلال قيم K_a :-

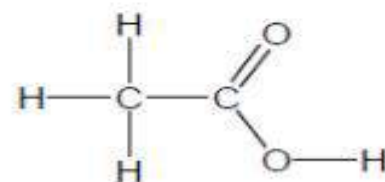
<u>Structure</u>	<u>K_a</u>
Cl_3CCOOH	0.23
Cl_2CHCOOH	3.3×10^{-2}
HCOOH	1.7×10^{-4}
CH_3COOH	1.7×10^{-5}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1.3×10^{-5}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.4×10^{-5}



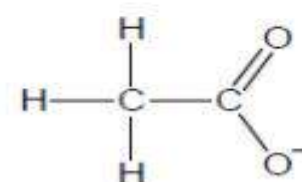
Strong electron withdrawing



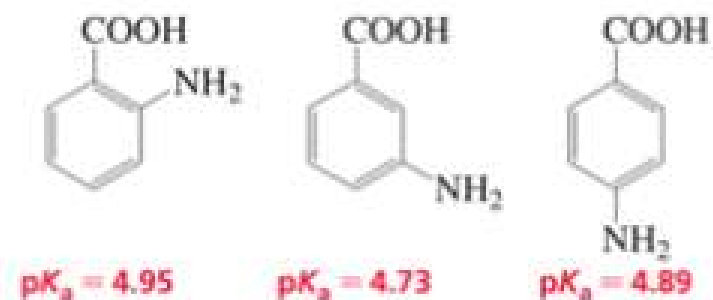
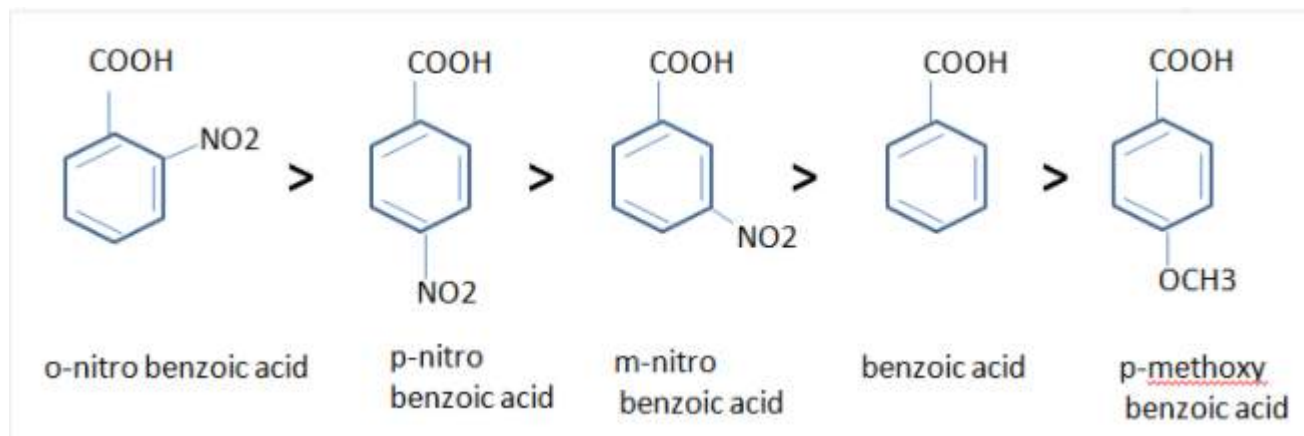
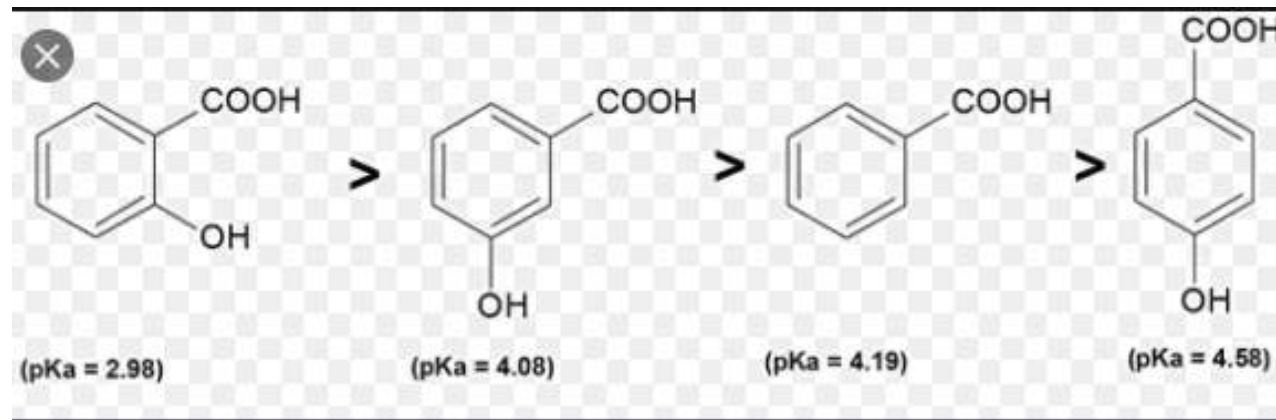
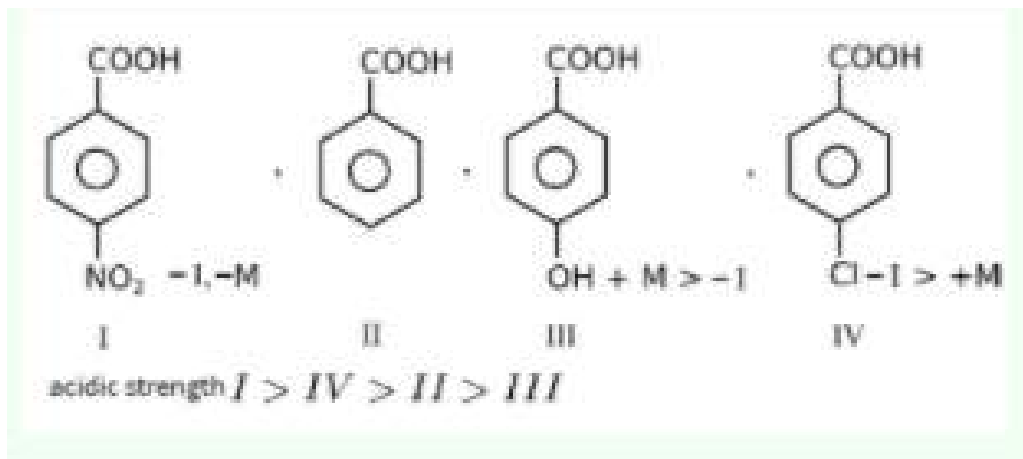
Stabilization of anion



Weak electronic release



Small stabilization of anion



The $-OH$ and $-OCH_3$ groups display both kind of effect if they are attached to para or meta position of an aromatic acid.

Q/Why is propenoic acid more acidic than p-methoxybenzoic acid?

القواعد العضوية Organic bases

القواعد العضوية هي مركبات عضوية تتصرف كقاعدة وتكون متقبلة للبروتونات وعادة ما تحتوي على ذرات نيتروجين التي يسهل اضافة بروتون لها مثل الامينات والمركبات الحلقية غير المتجانسة مثل البيريدين.

الامينات مركبات قاعدية ، ويعود ذلك الى وجود الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين ، الا ان قاعديتها ضعيفة مقارنة مع هيدروكسيد الصوديوم وهي اكثر قاعدية من الماء والكحولات ، وينتج عن تفاعلاتها مع الحوامض املاحا تذوب في الماء ، كما موضح بالمعادلة التالية:



ملاحظة: قوة القواعد هي درجة قابلية القاعدة على اكتساب بروتون.

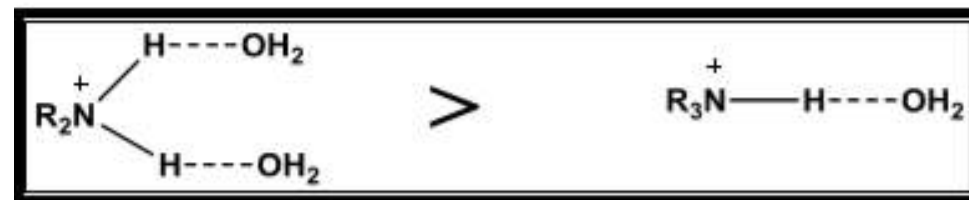
القواعد الاليفاتية:

تزداد قوة القواعد النيتروجينية كلما يزداد استقرارها لسحب بروتون ، وكلما تزداد وفرة المزدوج الالكتروني غير المشارك على النيتروجين تزداد القاعدية.

وعليه تزداد القاعدية عند الانتقال :



عند دراسة ذلك يتبين بان قوة قاعدية الأمين في الماء يعتمد على الوفرة الالكترونية على ذرة النيتروجين أولا وكذلك بدرجة تمذوب الايون الموجب المتكون بعد اكتساب البروتون ثانيا ، وبما أن احتمالات التمذوب القوي تزداد بزيادة ذرات الهيدروجين المتصلة بالنيتروجين في الايون الموجب من خلال التاصر الهيدروجيني البيني (ذرات هيدروجين الأمين والماء) ، مما يؤدي الى نقص متزايد في استقرار الايون الموجب بسبب قلة ذرات الهيدروجين فتقل القاعدية لذا فالتأثير الكلي سيقل عند ادخال عدد متزايد من مجاميع الالكيل عند الانتقال من الأمين الثانوي الى الثالثي وكما موضح ادناه:

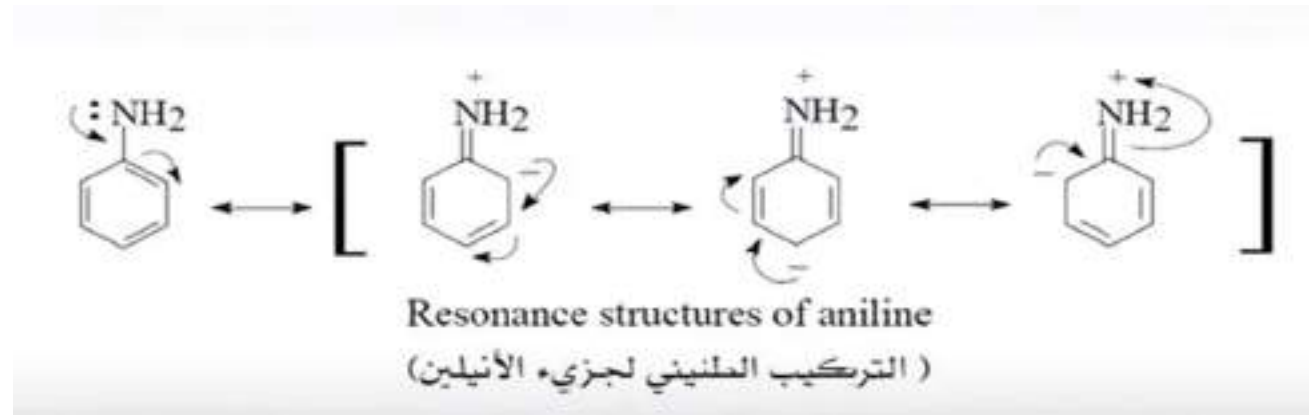




In aqueous solutions, the order of basicity:



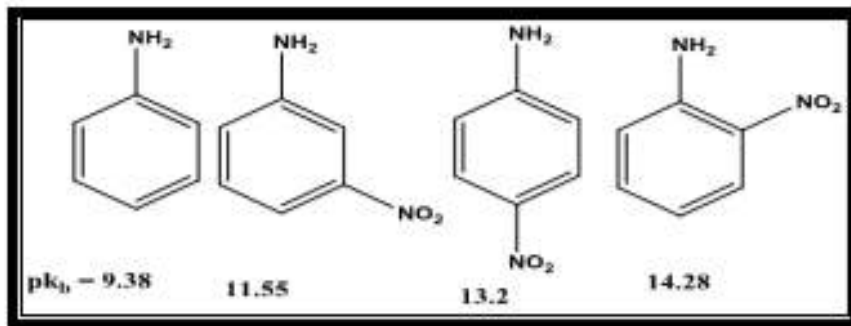
والامينات الاروماتية اقل قاعدية من الامينات الاليفاتية ، ويعود السبب في ذلك الى دخول الزوج الالكتروني الحر الموجود على النيتروجين في حالات رنينية مع اليكترونات الرابطة الثنائية π في حلقة البنزين. مما يقلل من كثافة الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين ، كما موضح من الاشكال الرنينية التالية:



* ومن الجدير بالذكر أن زيادة المجاميع الالكيل المرتبطة بذرة النيتروجين يزيد من قاعدية الأمين نتيجة التأثير الحثي الالكتروني الدافع لمجاميع الالكيل (R) التي تزيد من الوفرة الالكترونية الحرة على ذرة النيتروجين ، ومنه نستنتج أن الأمين الاولي قاعدة ضعيفة ، الا أن قاعدية الأمين الثالثي تعتبر أقل من الأمين الاولي والثانوي ، وذلك يعود الى الإعاقة الفراغية حيث تعيق مجاميع الالكيل الثلاثة وصول البروتون بسهولة الى الزوج الالكتروني الحر على ذرة النيتروجين هذا وتقاس قوة القاعدية للمركبات الامينية بواسطة ثابت القاعدية K_b والذي يمكن حسابه من قانون فعل الكتلة.

وتقل القاعدية في المركبات الاروماتية بصورة اكبر اذا ما وجد على حلقة البنزين مجموعات ساحبة للإليكترونات مثل مجموعة النيترو -NO₂ أو مجموعة السلفون SO₃H – أو الهاليد.

مثال: مركب o-nitroaniline اضعف قاعدية من المركب p-nitroanline بسبب:

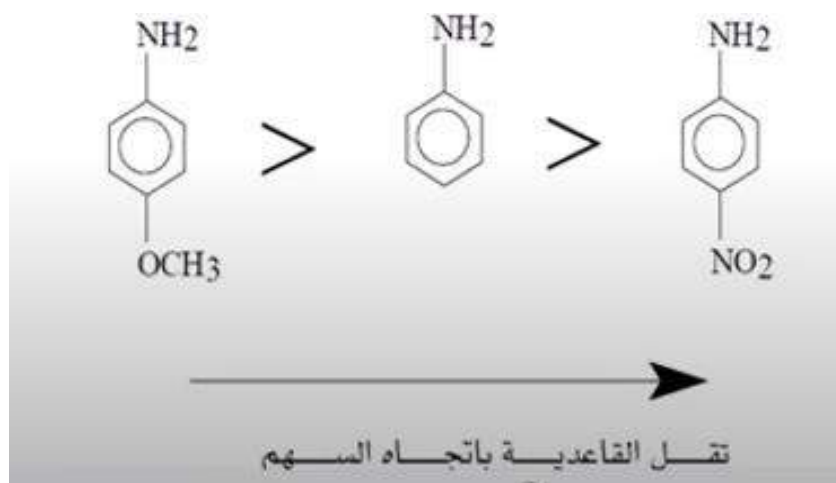


1- قرب المسافة التي يعمل من خلالها التأثير الساحب.

2- التداخل الفراغي المباشر.

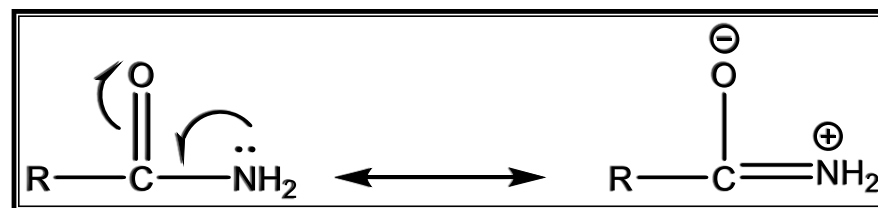
3- التاصر الهيدروجيني الضمني مع مجموعة الأمين.

واذا استبدلت المجموعة الساحبة للإليكترونات بمجاميع دافعة للإليكترونات مثل مجموعة الميثوكسي -OCH₃ أو مجموعة الأمين أو مجموعة الالكيل ، فان كثافة الزوج الاليكتروني على ذرة النيتروجين ستزداد نسبيا وبذلك تزداد قاعدية الأمين الاروماتي كما موضح من الأمثلة التالية:



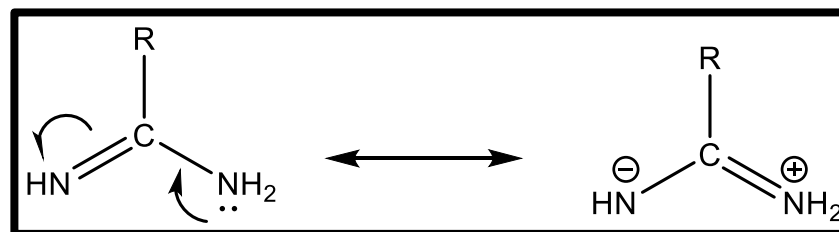
الاميدات Amides

هي مركبات قاعدية أضعف من الامينات والسبب هو وجود مجموعة الكربونيل ذات الحث الالكتروني الساحب من خلال ذرة الكربون التي تهجينها Sp^2 مع وجود التأثير الميزوميري (الريزونانس اللاموضعي) الساحب للالكترونات ولهذا السبب وجد ان الاميدات هي قواعد ضعيفة جدا في الماء.

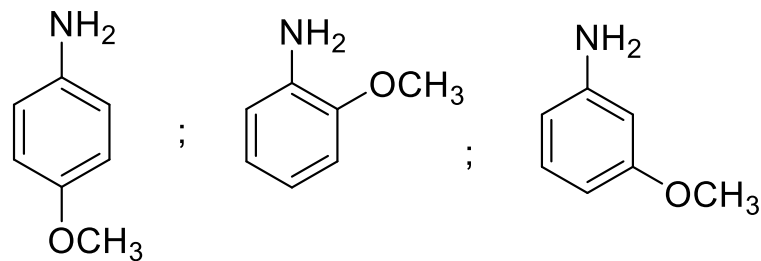
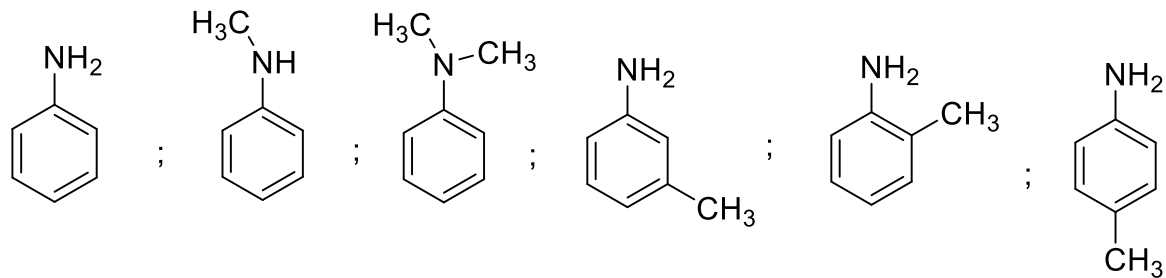
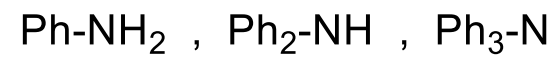
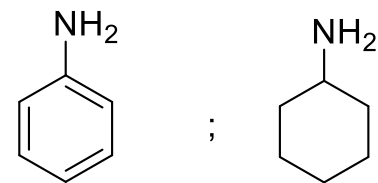


الاميدين Amidine

يعتبر الاميدين من القواعد القوية بسبب الاستقرار العالي عبر اللاموضعية في الايون الموجب والذي يكون مؤثرا كما هو في حالة الكواندين Guanidine ، تعد قاعدة الكواندين من اقوى أنواع القواعد والتي تزيد قاعدية الأمين بسبب التأثير الميزوميري لمجاميع الأمين.



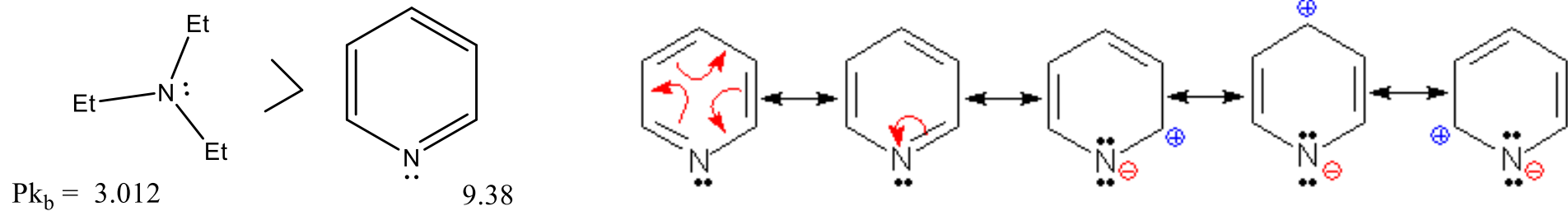
س/ قارن بين قاعدية المركبات التالية مع ذكر السبب.



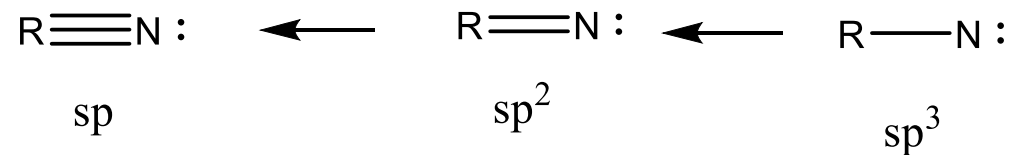
القواعد الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic bases

البيريدين Pyridine :

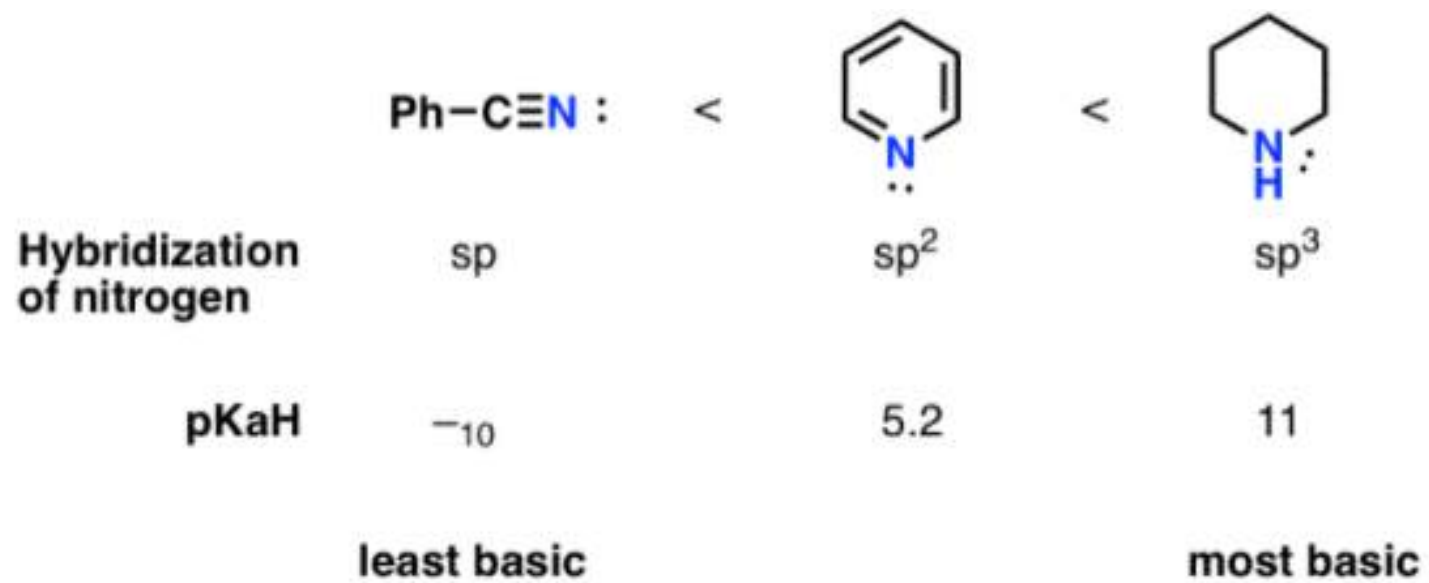
هو مركب اروماتي ذرة النيتروجين فيه تسهم بالكثرون واحد الى النظام 6π (4n+2) حيث $n=1$ أي يبقى زوج الكتروني حر على ذرة النيتروجين (موجود في اوربيتال sp^2 التهجين) لهذا السبب يعتبر البيريدين قاعدي $Pk_b = 9.38$ ويكون قاعدة اضعف من الامينات الاليفاتية الثالثة.



بسبب ازدياد الصفة S في النيتروجين حيث يكون المزدوج الالكتروني مسحوبا بصورة اقرب الى نواة النيتروجين وممسكا بقوة من قبلها بحيث يكون اقل تواجدا لتكوين اصرة مع البروتون فنقل القاعدية أي نقل قاعدية المركب النيتروجيني عند الانتقال عبر المسار التالي:



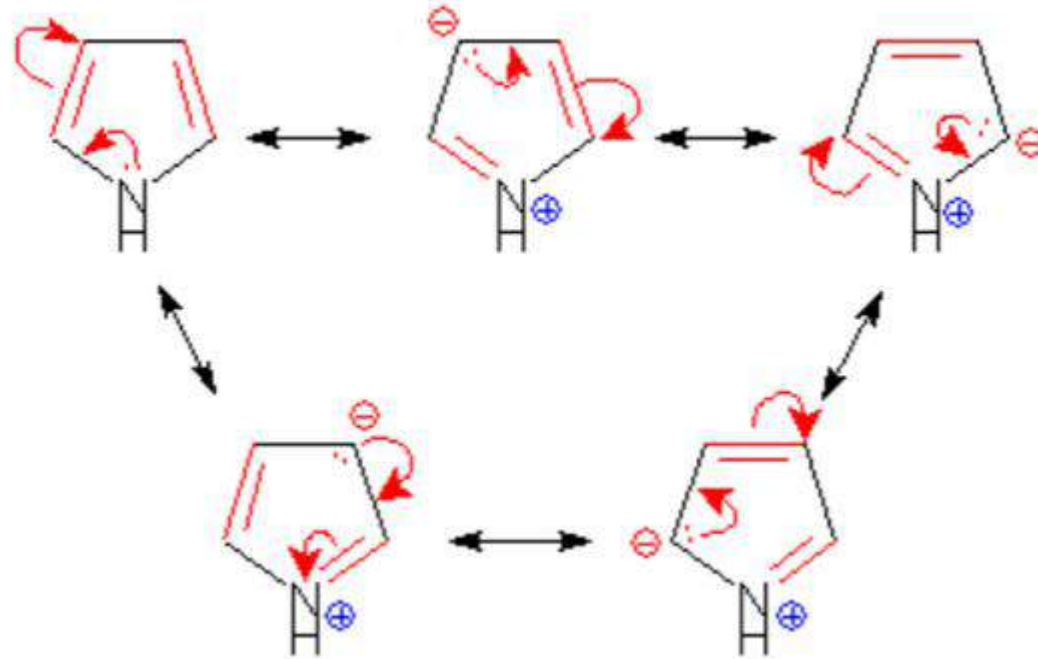
مثال:



البيرول Pyrrole:

هو مركب اروماتي $6\pi e$, $(4n+2)$ حيث $n=1$ أي يسهم بالمزدوج الالكتروني غير المشترك لذرة النيتروجين ، علما ان السحابة الالكترونية الناتجة تكون منحرفة باتجاه النيتروجين بسبب طبيعة ساليبيتها الكهربائية مقارنة بذرات الكربون الأربع ويعتبر قاعدة ضعيفة جدا لان المزدوج الالكتروني على ذرة النيتروجين غير موجود بسبب تداخله مع النظام الاروماتي تاركا ذرة النيتروجين موجبة الاستقطاب ، وعند اجراء برتنة البيرول بصورة قسرية فأنها لا تحصل على النيتروجين بل على ذرة الكربون – الفا.

وإذا أريد للبيرول ان يعمل كقاعدة فيجب ان يفقد صفته الأروماتية وبالتالي يفقد استقراره
لذلك يعتبر البيرول $pK_b=13.6$ قاعدة اضعف من الأنيلين $pK_b=9.38$ وهو حامض ضعيف جدا



المصادر:

- 1- دليل الى ميكانيكية التفاعلات العضوية
ترجمة د. فاضل سليمان كمونة
- 2- الكيمياء العضوية
تأليف د. محمد نزار إبراهيم
د. خالد محمود داؤد



التعويض النيوكليوفيلي على ذرة كاربون مشبعة

اعداد

أ.م.د. زينب عبد الامير محمد صالح

2021-2020

بما ان لهاليدات الالكيل أواصر قطبية $C^{\delta+}-X^{\delta-}$ ، لذا يمكن ان يغادر الهالوجين بشكل ايون هاليد X^- قاعدي ضعيف جدا عند ازاحته بواسطة قاعدة اقوى. من ناحية أخرى تقوم الشحنة الموجبة الجزئية المتواجدة على α - كاربون بسحب الالكترونات من β - كاربون. وبالتالي تسهل حذف الهيدروجين من β - كاربون على شكل بروتون ثم يعقبه تكوين الالكين. لذلك تدخل هاليدات الالكيل في تفاعلات تعويض نيوكليوفيلية (S_N) وتفاعلات حذف (E) متنافسة بوجود كواشف قاعدية.

لا تقتصر تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية على هاليدات الالكيل ، انما أي مركب الكيل يحتوي على مجموعة مغادرة مناسبة مثل سلفونات المثل $R-OSO_2CH_3$ وتوسيلات $R-OSO_2-C_6H_4-CH_3$ وملح الديازونيوم $R-N_2^+$ باستثناء عندما تكون $X =$ هاليد يمكن ان يتفاعل مع النيوكليوفيلات أيضا.

ميكانيكات التعويض النيوكليوفيلي

ان تفاعلات الازاحة تتبع ميكانيكيتين مختلفتين

في تفاعل S_N2 (تعويض نيوكليوفيلي ثنائي الجزيئة) ، ومصطلح ثنائي الجزيئة يستخدم هنا لان الخطوة المحددة للسرعة تشمل تصادم

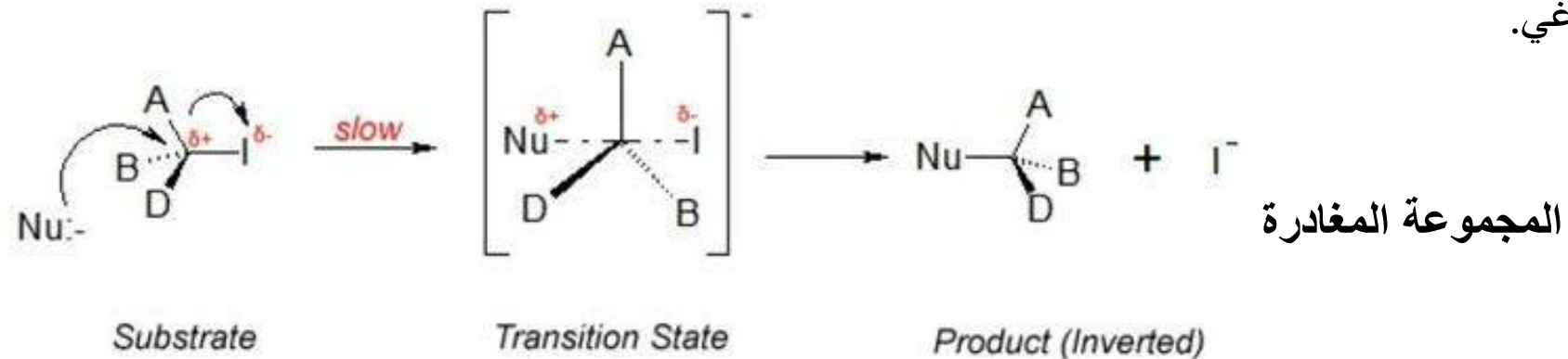
جزيئتين. يقوم النيوكليوفيل B بمهاجمة جزيئة المادة الداخلة في التفاعل من الجهة المعاكسة لموقع المجموعة المغادرة X . ان

الاصطدامات الحاصلة بطاقة كافية تنتج حالة انتقالية ذات α - كاربون موجودة في تركيب مستوي . باقتراب النيوكليوفيل ترحل

المجموعة المغادرة X انيا من الجزيئة الداخلة في التفاعل (عملية تواقئية ، ميكانيكية دفع - سحب).

ان التركيب الفراغي للناتج يكون عكس التركيب الفراغي للجزيئة الاصلية. لذلك يمكن القول بان تفاعل S_N2 يحصل مع انقلاب في

التركيب الفراغي.

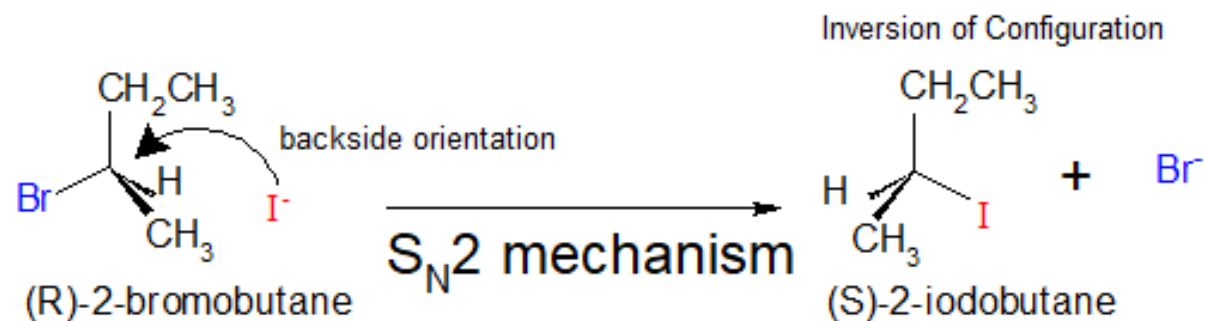
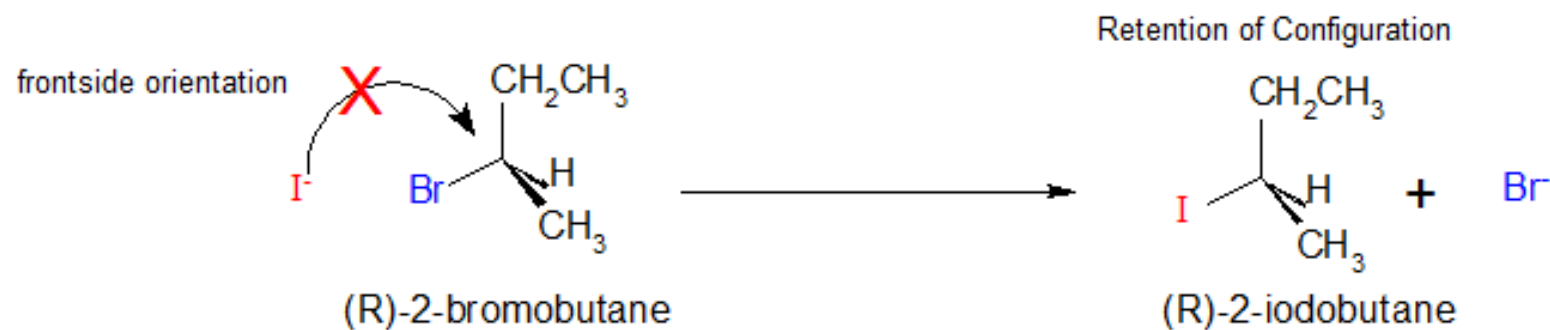
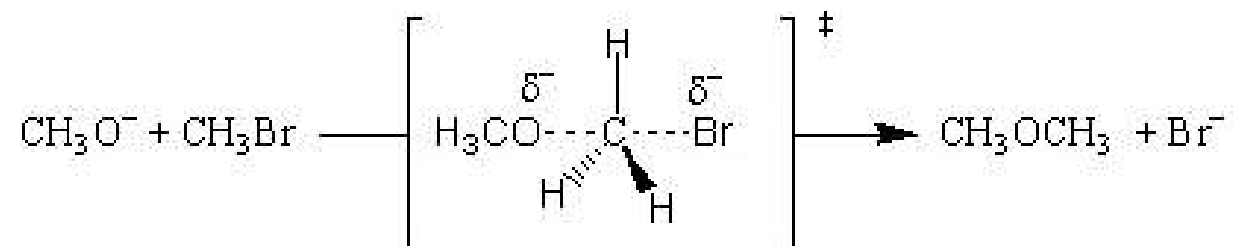


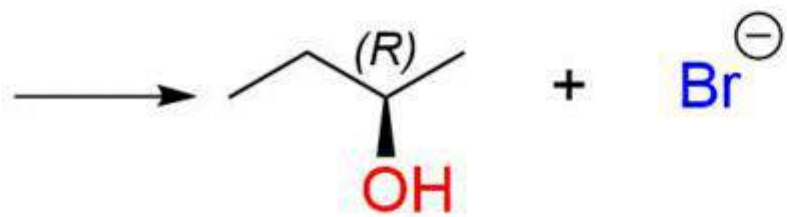
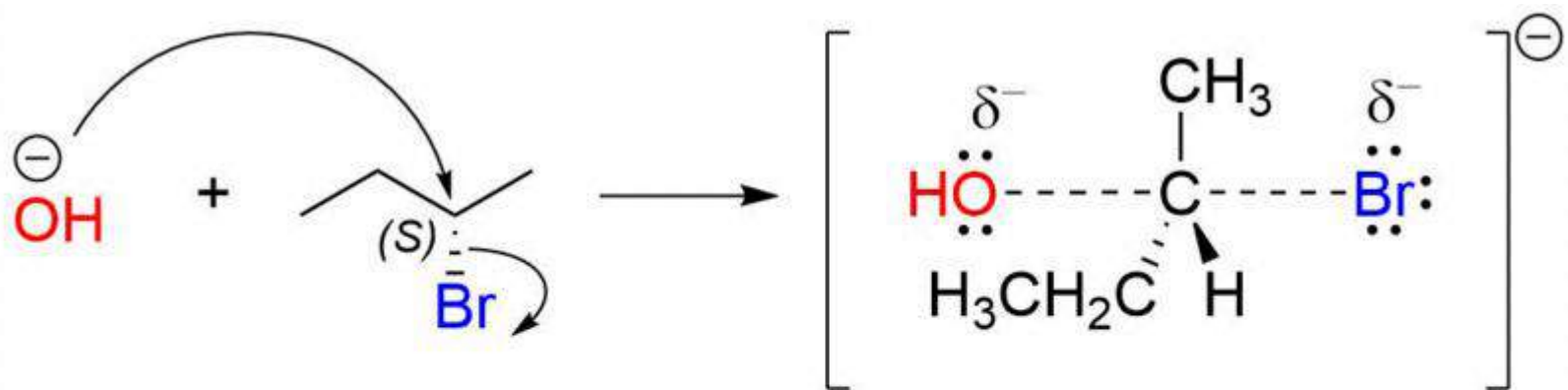
المادة الداخلة في التفاعل

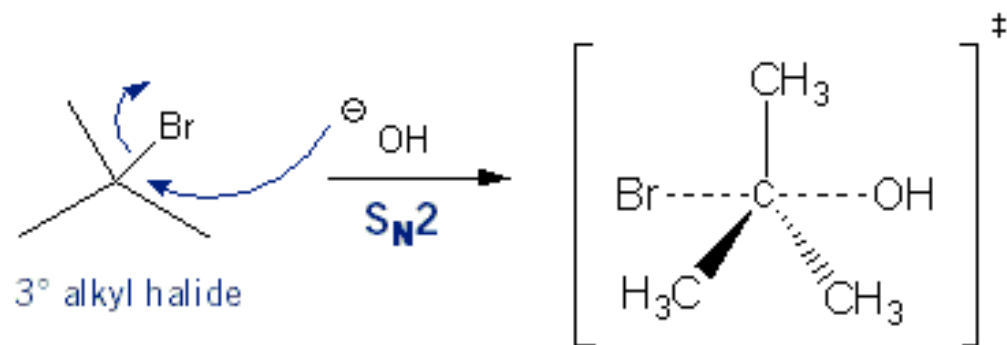
حالة انتقالية ذا
شحنة منتشرة

الناتج

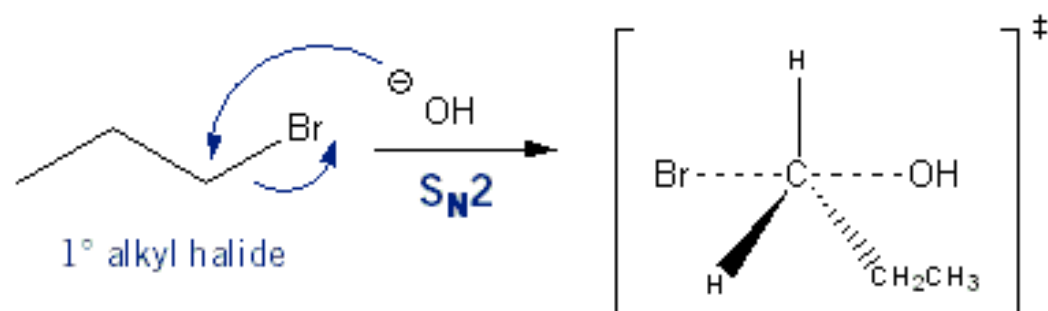
امثلة:





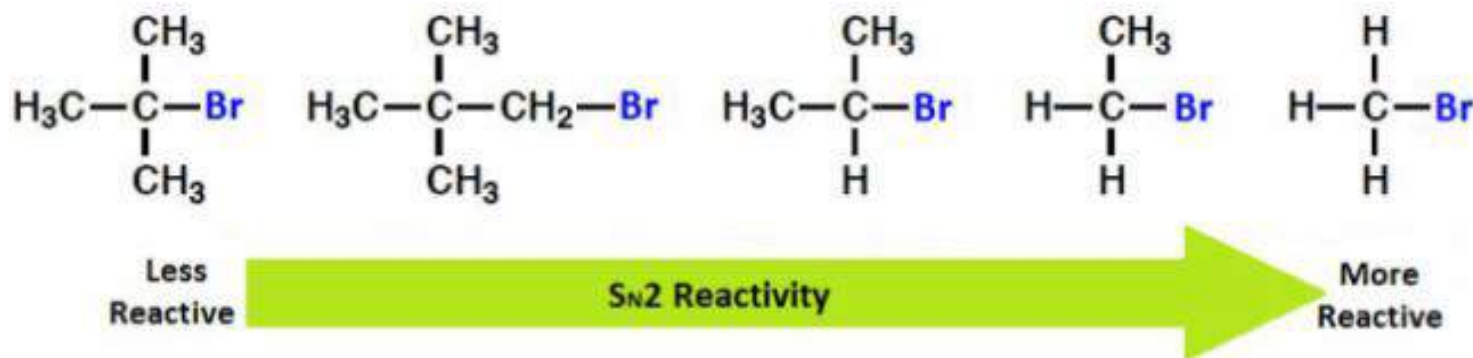


Wow is it crowded around that 3° carbon!
This transition state (T.S.) will be too high energy to form easily.



There's more room around this 1° carbon.
This T.S. is lower in energy and so will be easier to form.

Steric hindrance makes a compound less reactive because bulky substituents make it difficult for a nucleophile to attach to a carbon from the opposite side of the leaving group.



الإعاقة الفراغية تجعل المركب أقل تفاعلاً لأن المعوضات الضخمة تجعل من الصعب على النيوكليوفيل (محبى النواة) أن يرتبط بـ كربون من الجانب المعاكس للمجموعة المغادرة.

S_N2 reactions are favored when strong nucleophiles are present. These are compounds that are strongly electronegative and either have a lone pair of electrons to donate or are negatively charged ions.



يتم تفضيل تفاعلات S_N2 عند وجود نيوكليوفيل قوي. هذه المركبات ذات كهروسالبية عالية ولديها إما زوج وحيد من الإلكترونات للتبرع بها أو هي أيونات سالبة الشحنة.

The best leaving groups are weak bases. As you go down a column on a periodic table, the more likely it is to leave and is thus a better leaving group. The weaker the base the faster the reaction.

أفضل المجاميع المغادرة هي القواعد الضعيفة. عندما تنزل إلى أسفل عمود في الجدول الدوري ، تزداد احتمالية المغادرة وبالتالي تصبح مجموعة مغادرة أفضل. كلما كانت القاعدة أضعف كلما كان التفاعل أسرع.



Type of Carbon			
Methyl	Primary	Secondary	Tertiary
$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}2/\text{S}_{\text{N}}1$	$\text{S}_{\text{N}}1$
↓			
Solvent		Nucleophile	
Aprotic	Protic	Strong	Weak
$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}1$	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}1$

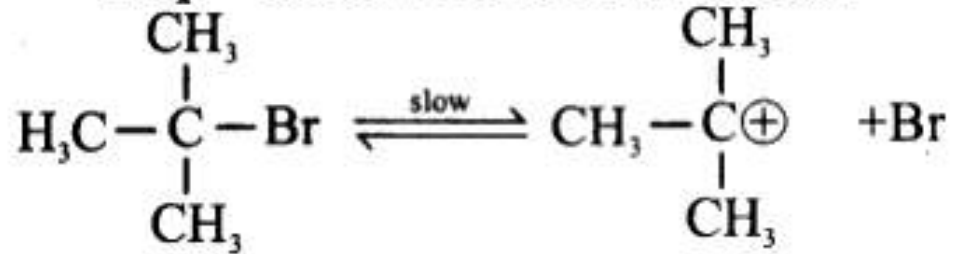
محب نواة قوي ومذيب قطبي غير مانح لأيون الهيدروجين $\text{S}_{\text{N}}2$
 محب نواة ضعيف ومذيب مانح لأيون الهيدروجين $\text{S}_{\text{N}}1$

اما الميكانيكية الثانية المحتملة فتكون ميكانيكية SN1 (تعويض نيوكليوفيلي احادي الجزيئة) ، مصطلح احادي الجزيئة يستخدم هنا حيث ان الخطوة المحددة للسرعة تشمل جزيئة واحدة فقط. ويتضمن تكوين وسيطي ايون الكربونيوم وذلك بنزع المجموعة المغادرة بالتمذوب وفي خطوة ثانية يمكن ان يهاجم النيوكليوفيل ذرة كربون ذات نقص الكتروني لاي جهة كانت في ايون الكربونيوم المستوي وتكون النتيجة من انقلاب تام في التركيب الفراغي الى عملية راسيمية تامة.

في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي احادي الجزيئة ،
يعتمد معدل سرعة التفاعل على هاليد الالكيل فقط
و لا يعتمد على النيوكليوفيل

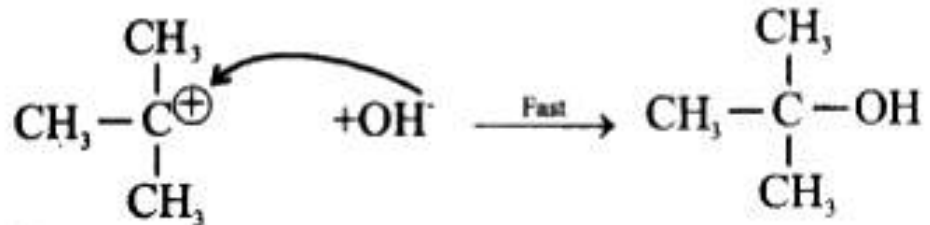
SN1 mechanism involves two steps:

Step - 1: Formation of carbocation:



Step - 2: Attack of nucleophile on

carbocation

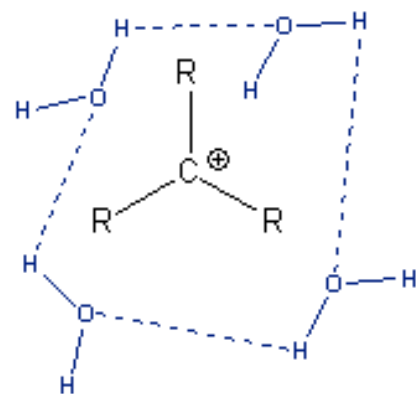


الخطوة 1: تكوين ايون الكربونيوم

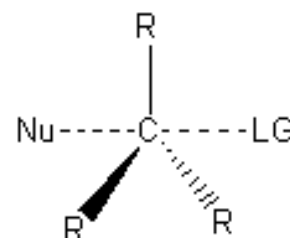
الخطوة 2: هجوم النيوكليوفيل

تأثير المذيبات البروتونية والغير بروتونية

The Effect of Solvent (Protic vs. Aprotic Solvents)



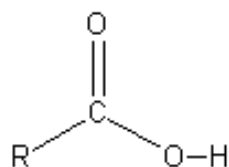
H-bonds stabilize the carbocation, so polar **protic** solvents are good for S_N1



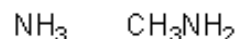
S_N2 is already very crowded, so H-bonds block the Nu/LG from doing their jobs. So S_N2 requires **aprotic** solvents.

Common Protic Solvents (S_N1)

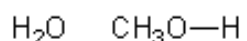
Can H-bond



carboxylic acids



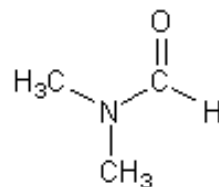
ammonia / amines



water / alcohols

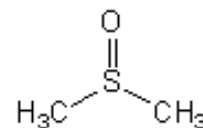
Common Aprotic Solvents (S_N2)

Can't H-bond



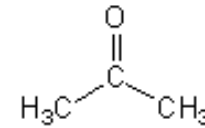
dimethylformamide

DMF

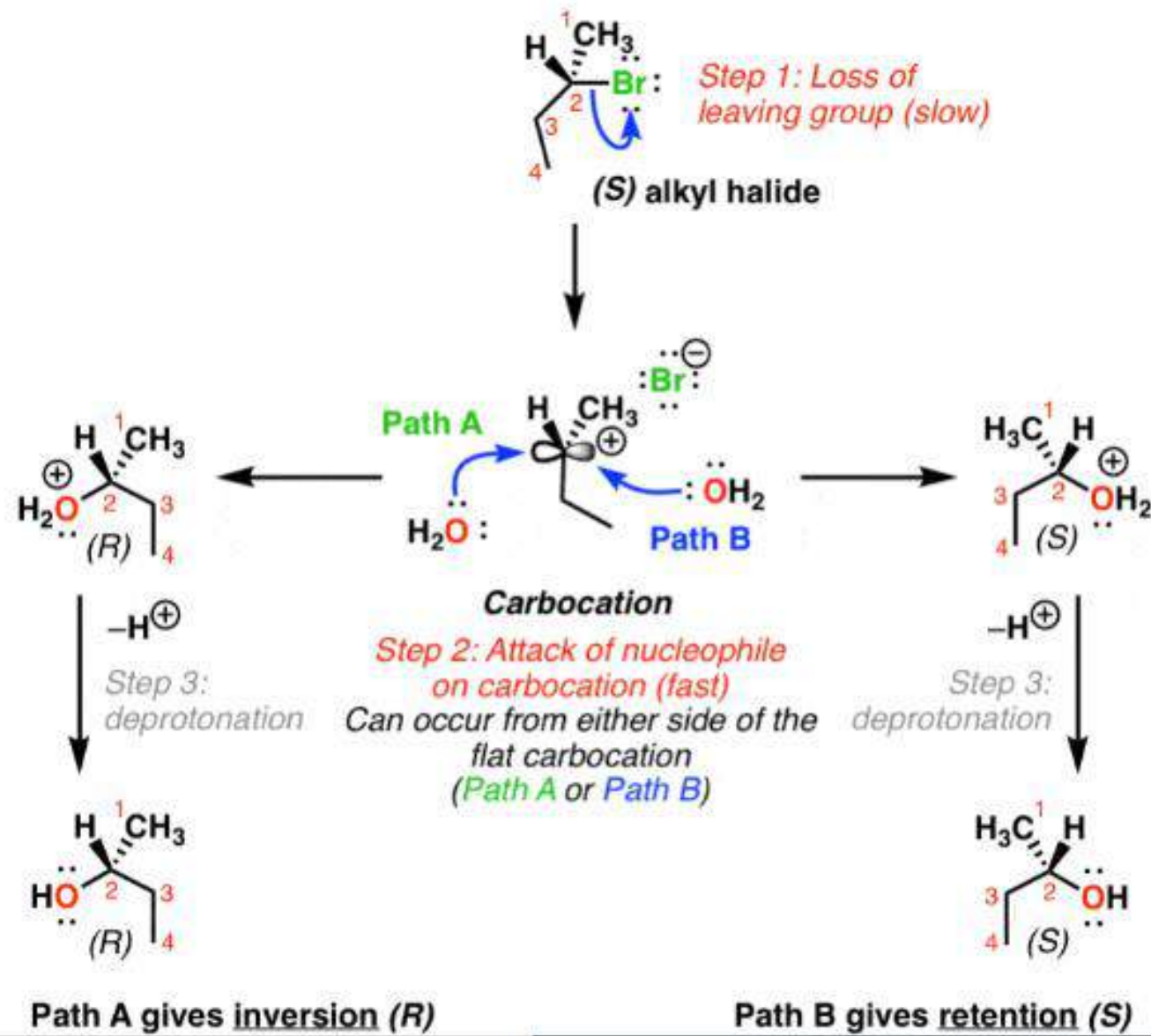


dimethylsulfoxide

DMSO

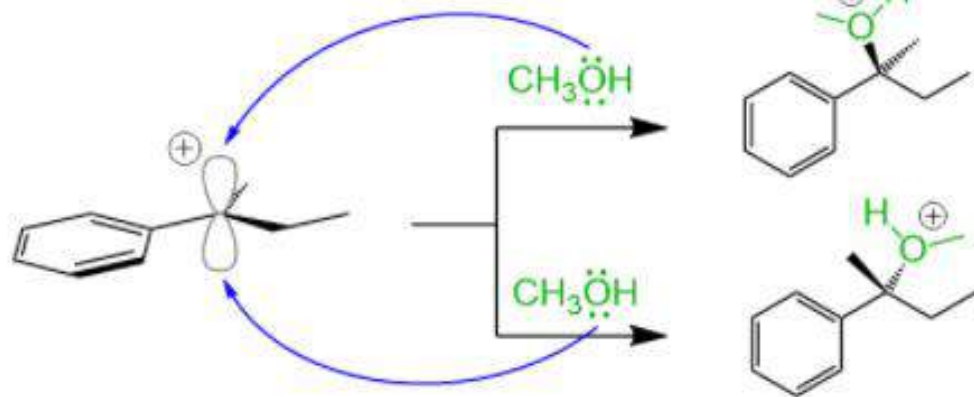
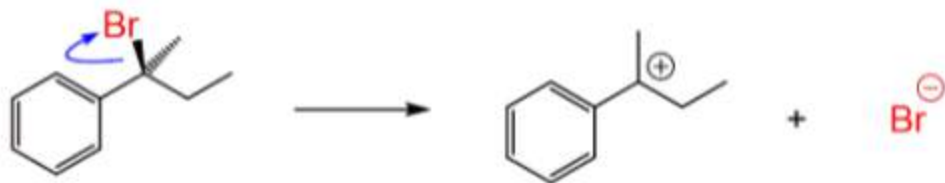


acetone



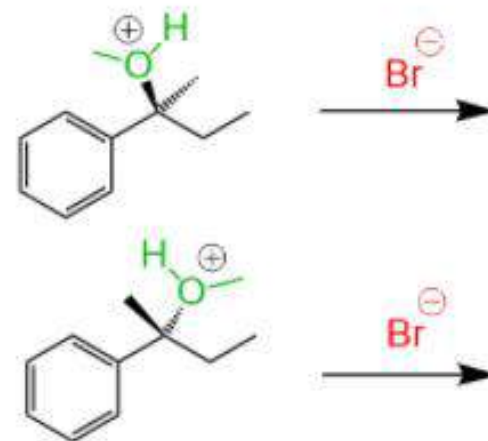
المركب لم يحتفظ بالشكل
الفراغي وحدث انقلاب

المركب احتفظ بالشكل الفراغي
الأصلي له



Nucleophilic attack from both sides of the carbocation

Racemization



Deprotonation

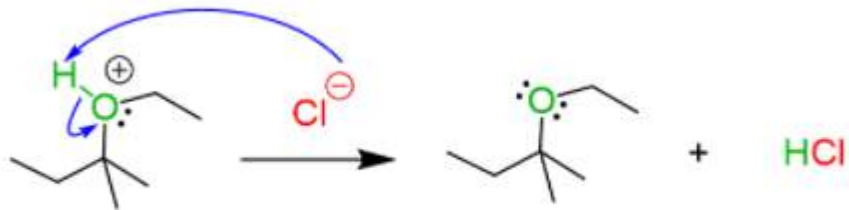
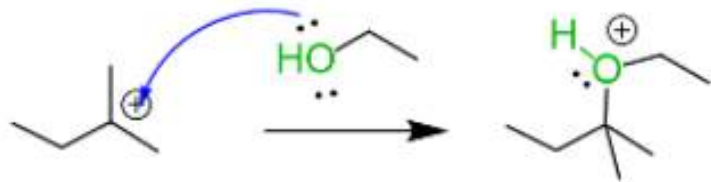
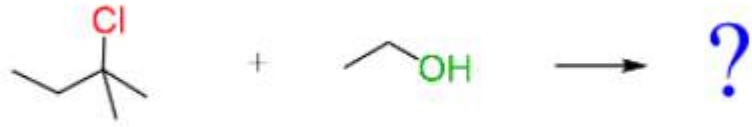
Enantiomers

Racemic Mixture

النواتج تكون عبارة عن خليط من مركبات يمينية
 و يسارية ، تلاشي بعضها فلا يظهر نشاط
 ضوئي للخليط و يسمى racemic mixture

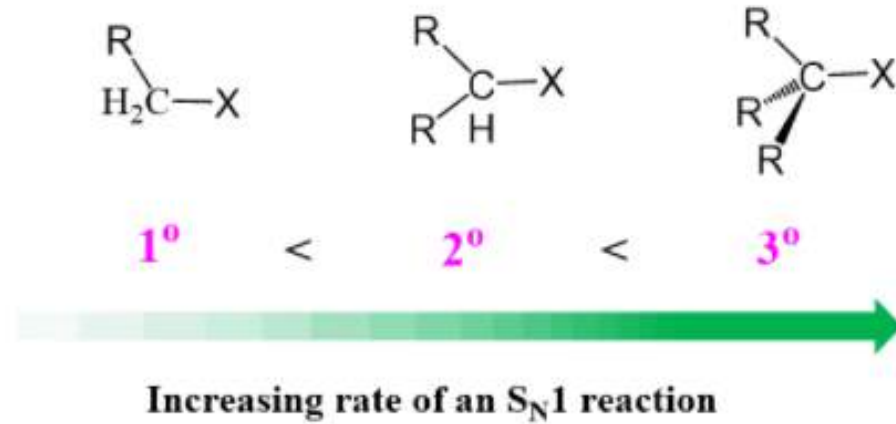
Water and Alcohols as Nucleophiles in S_N1 reactions

امثلة:



عندما يكون المذيب هو نفسه النيوكليوفايل
يسمى ذلك solvolysis

More substituted alkyl halides react faster in S_N1 reactions:

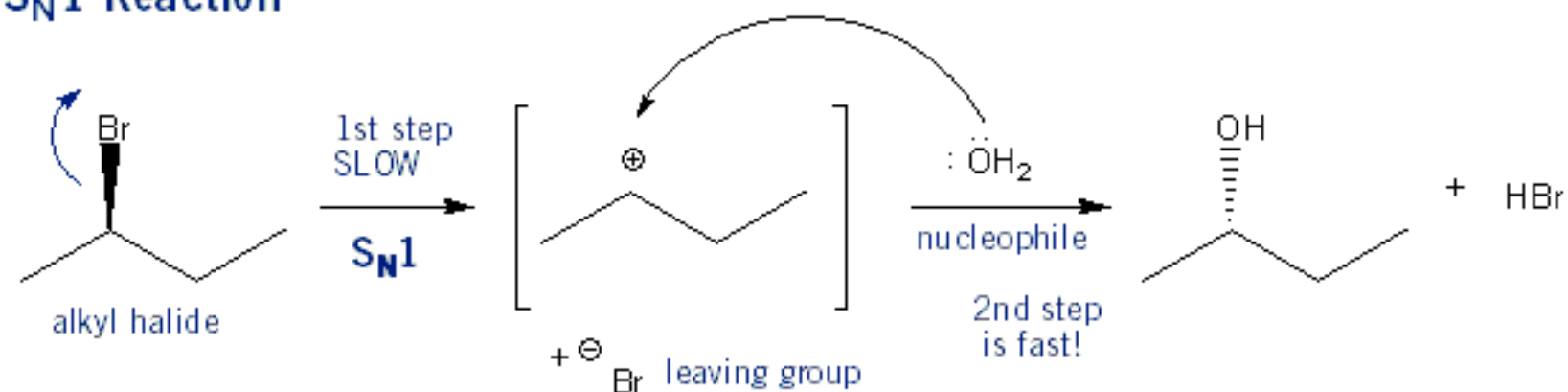


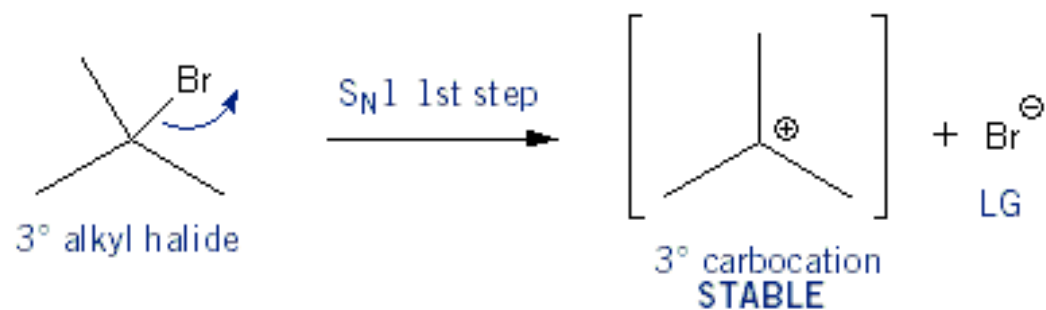
ملاحظة: تفاعلات التعويض النيوكلئوفيلية التي تتبع حركيات من الدرجة الأولى تظهر رسمزة وإعادة ترتيب وتسلسل الفعالية يكون $CH_3X < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ ، بينما التفاعلات التي تتبع حركيات من الدرجة الثانية تظهر انقلابا كاملا في الترتيب ولا تظهر إعادة ترتيب وتسلسل الفعالية يكون $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ < CH_3X$

S_N2 Reaction

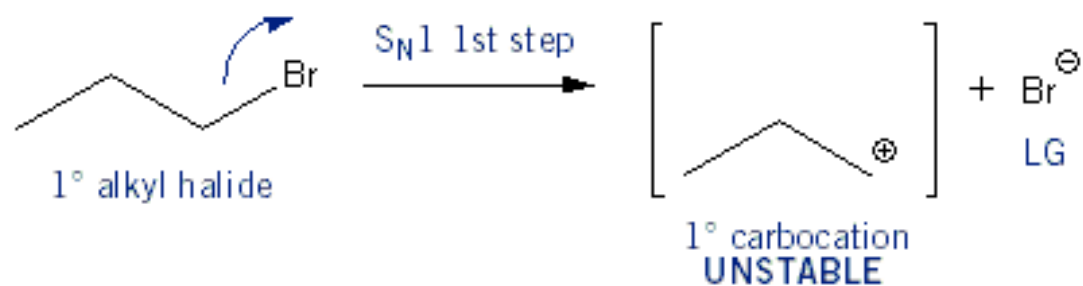


S_N1 Reaction



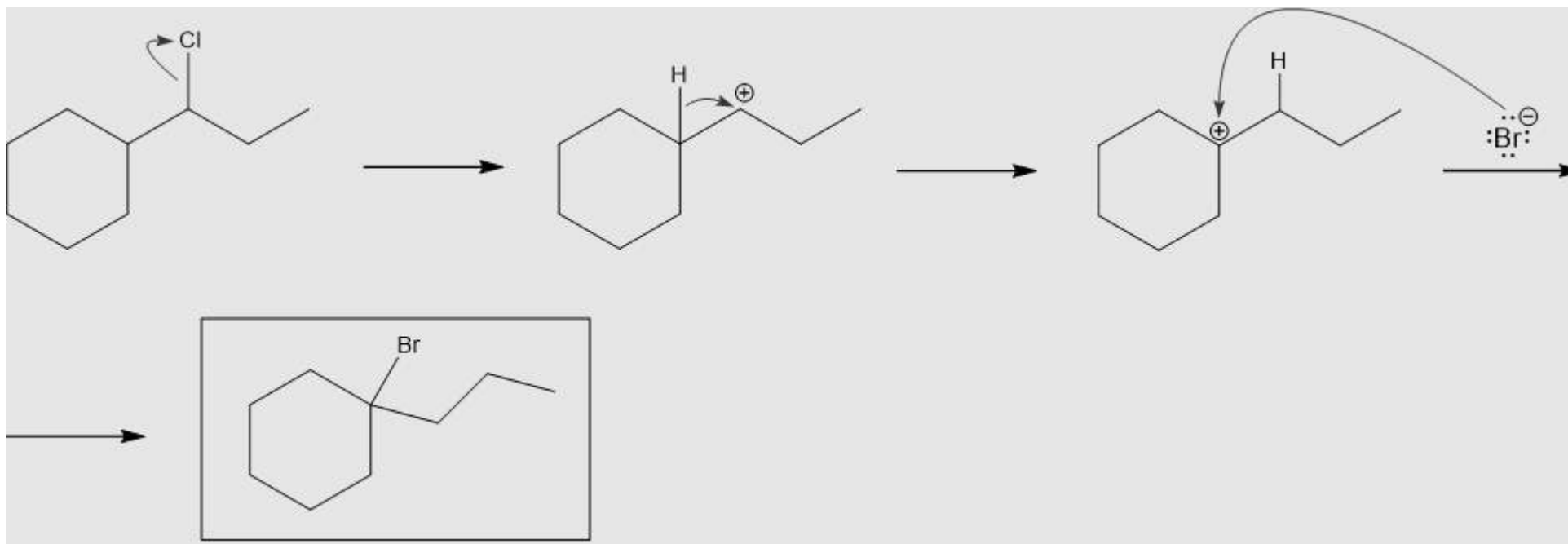
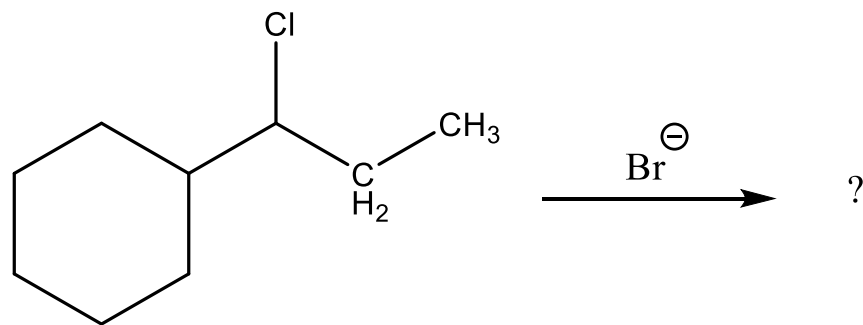


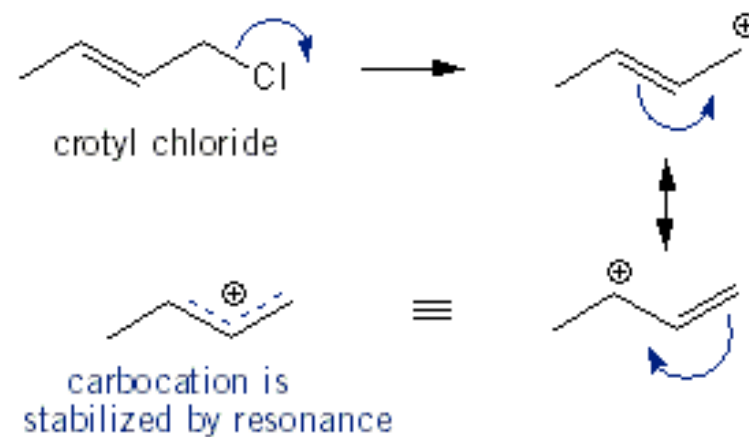
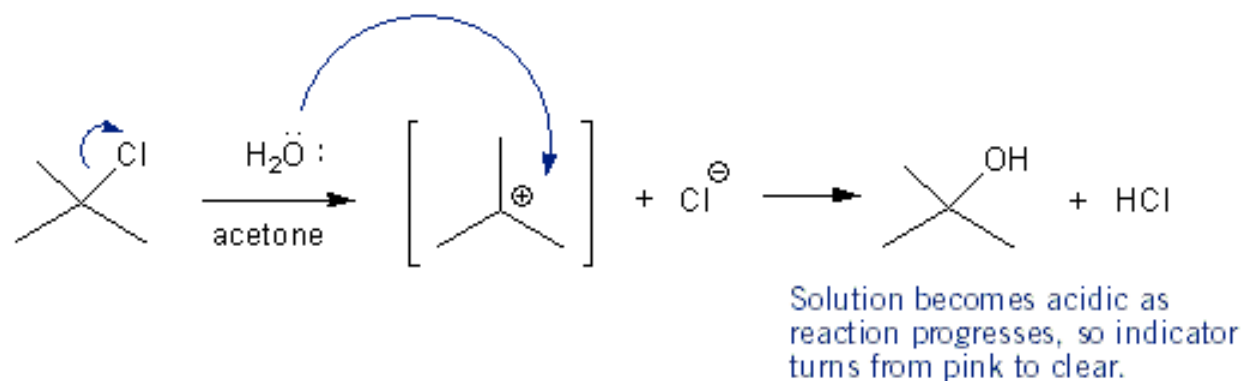
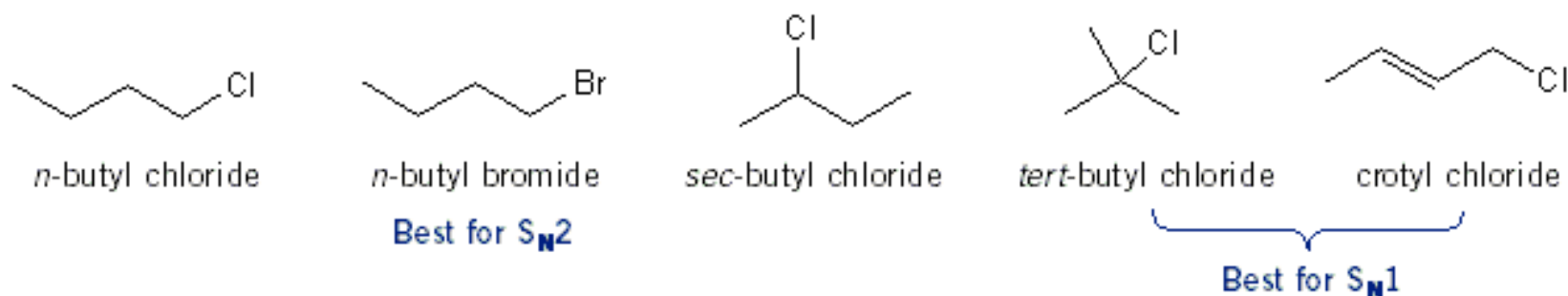
This reaction can happen
because 3° carbocations are OK.



This reaction won't happen
because 1° carbocations are
too unstable to form.

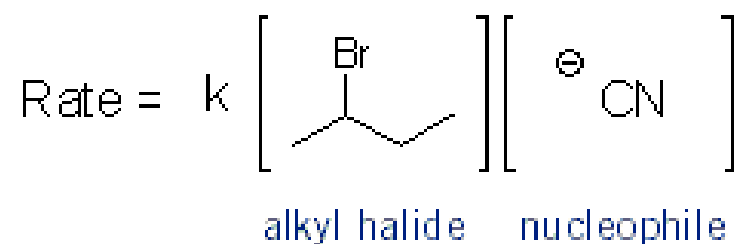
مثال:



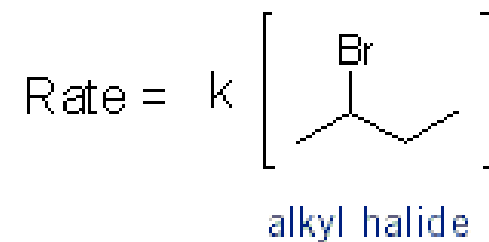


S_N1 and S_N2 Stand for: Rate Laws

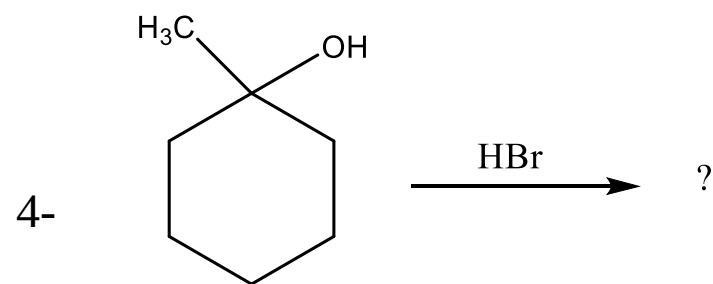
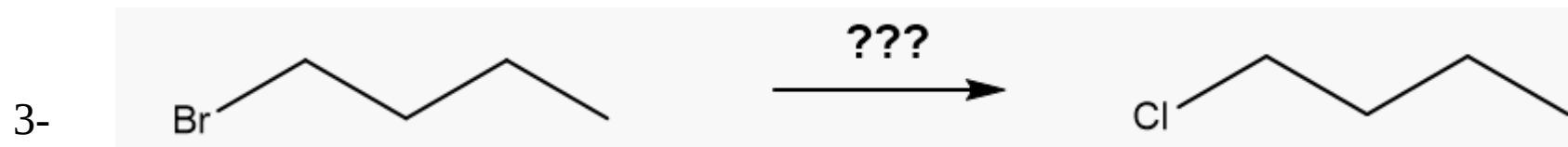
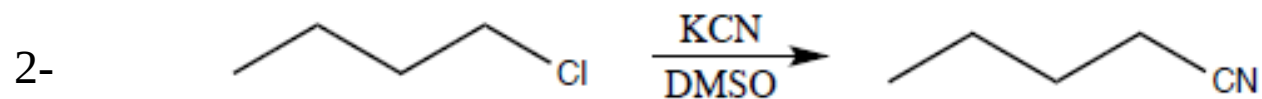
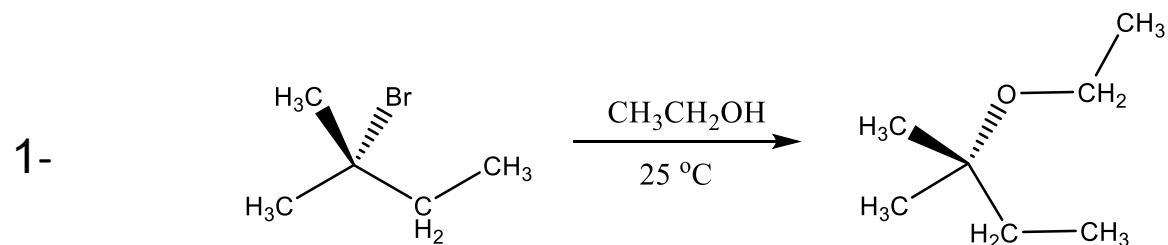
S_N2 Rate Law



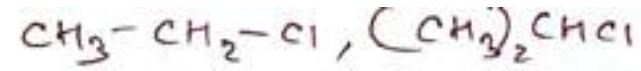
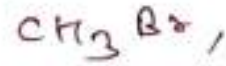
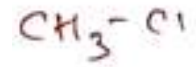
S_N1 Rate Law



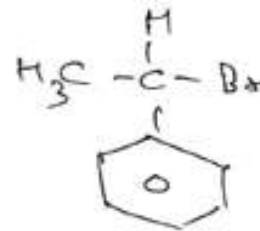
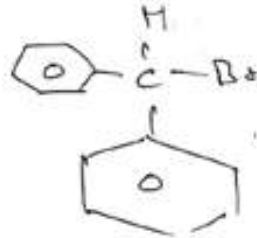
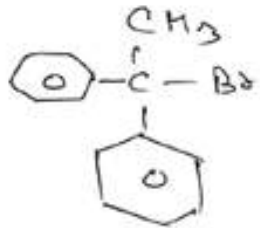
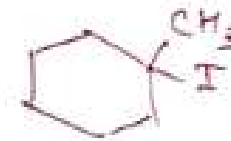
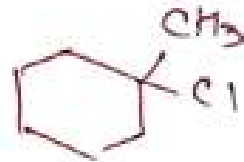
س/ اكمل واعطي ميكانيزمة التفاعلات الآتية:



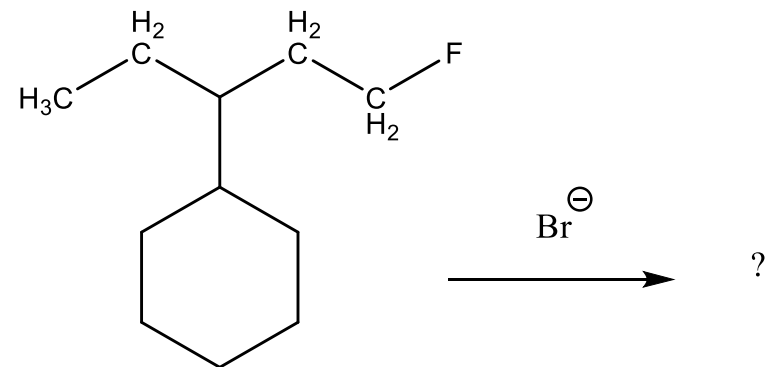
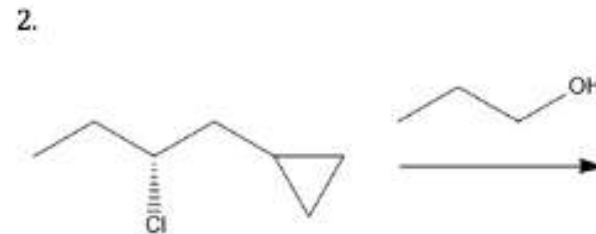
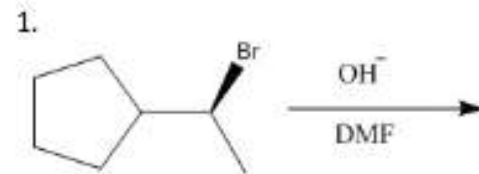
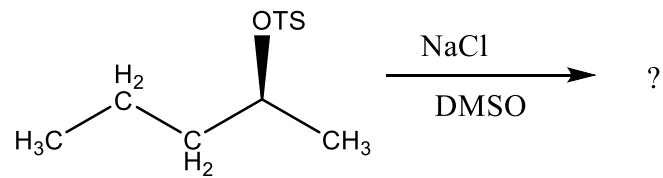
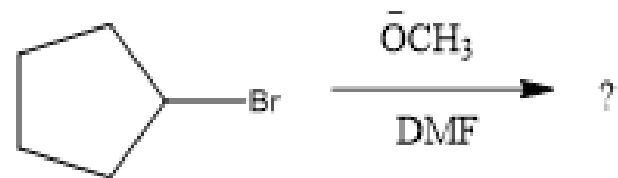
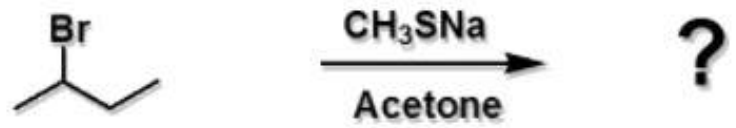
س/ رتب هاليدات الالكيل التالية حسب الأكثر فعالية تجاه تفاعل SN2



س/ رتب هاليدات الالكيل التالية حسب الأكثر فعالية تجاه تفاعل SN1



أسئلة:

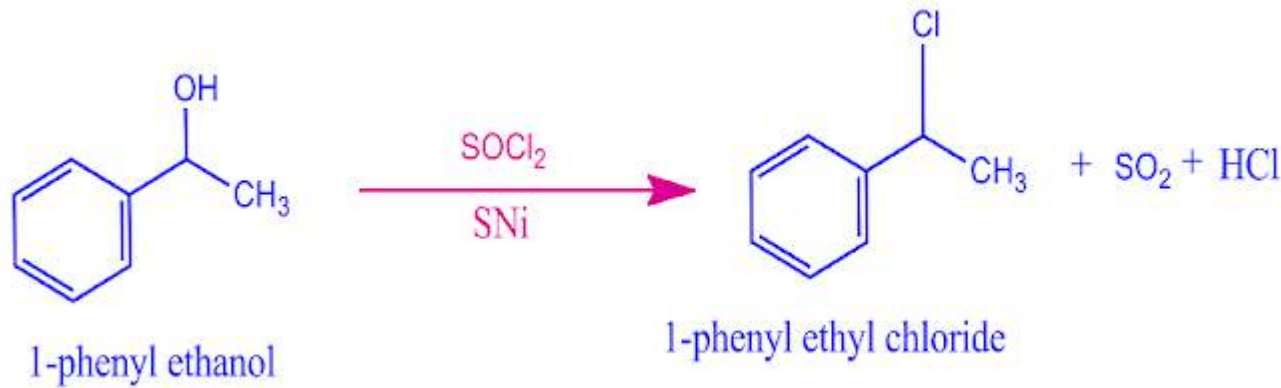


ميكانيكية التعويض النيكليوفيلي S_Ni

تحدث ميكانيكية التفاعل من خلال مهاجمة النيوكليوفيل ضمن نفس الجزيء وتكوين حالة انتقالية حلقية ، يؤدي فيها هجوم الكلوريد من الجانب الأمامي إلى الاحتفاظ في التركيب. أي أن كل من المادة المتفاعلة والناجمة من التفاعل لها نفس التركيب.

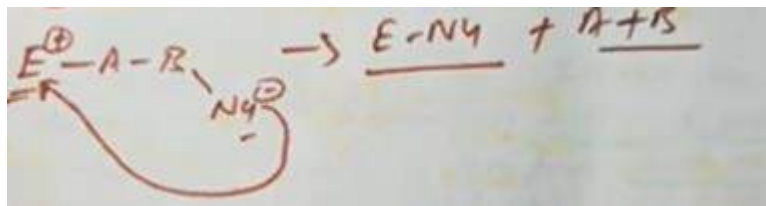
فمثلا يتم تحويل الكحول إلى هاليدات ألكيل لأن الكحولات مجملية مغادرة رديئة من تلقاء نفسها ، في حين أن كلوريد الألكيل ستشارك بسهولة في تفاعلات الاستبدال والحذف ، ويتم استخدام كلوريد الثايونيل $SOCl_2$ كمثال على الكاشف الذي سيحول الكحول إلى كلوريدات ألكيل. وان الميزة الرئيسية لهذا التفاعل (S_Ni) هي الاحتفاظ بالتركيب الفراغي.

تفاعل 1-فينيل إيثانول مع كلوريد الثيونيل مثال على تفاعل S_Ni في هذا التفاعل ، ويتم استخدام الأثير أو رباعي هيدروفيوران THF كمذيبات ولا يستخدم البيريدين كمذيب.

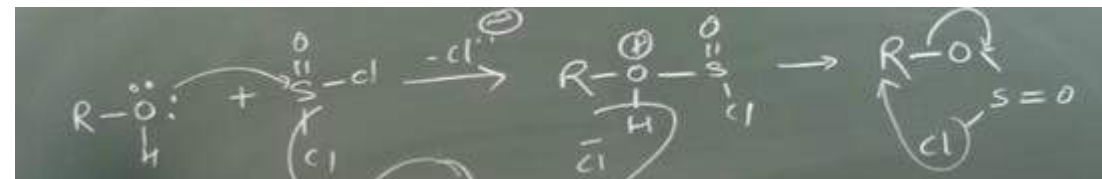


في تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي ثنائي الجزيئة S_Ni يعتمد معدل سرعة التفاعل على تراكيز الكحول وكلوريد الثايونيل

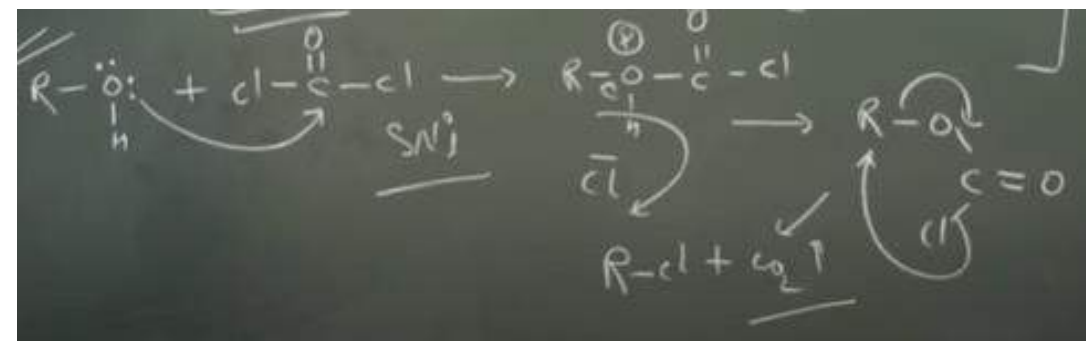
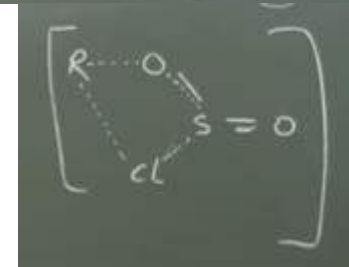
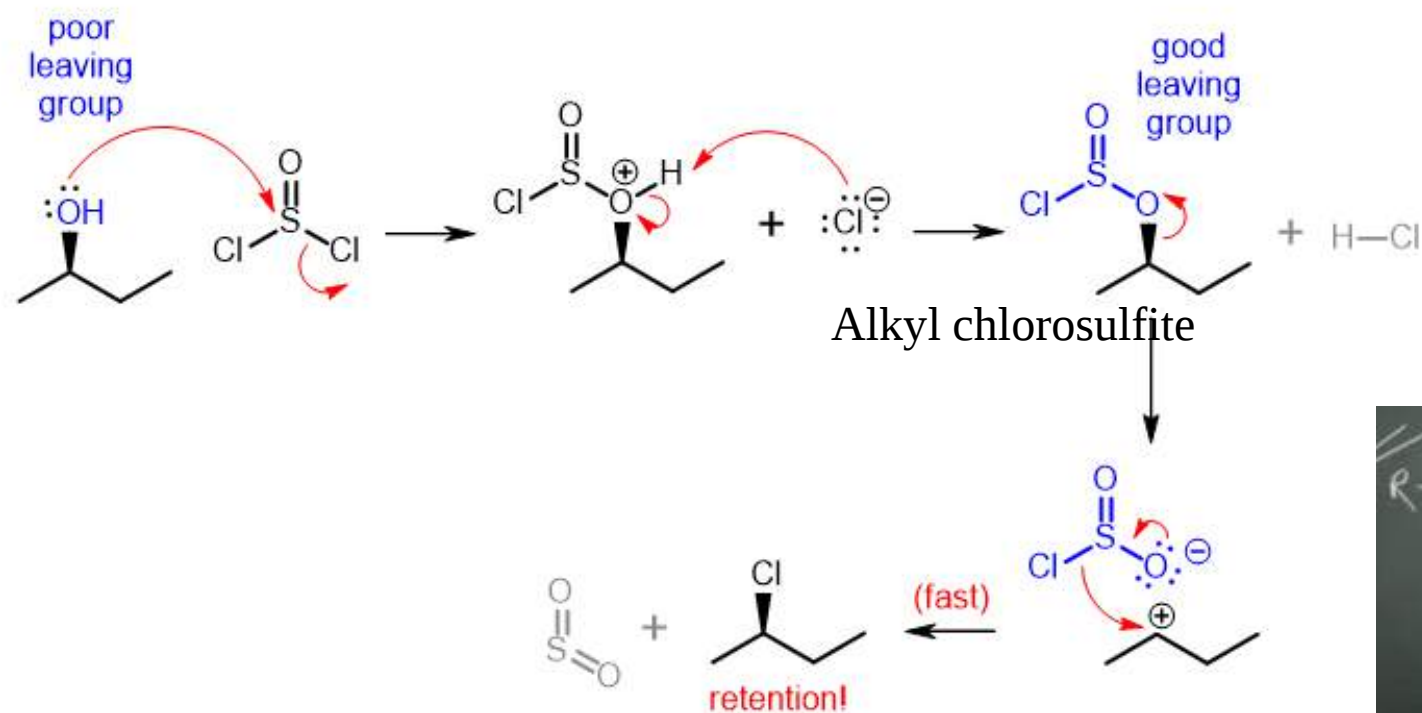
$$\text{Rate} \propto [R_3C-OH] [SOCl_2]$$



ميكانيكية التفاعل:

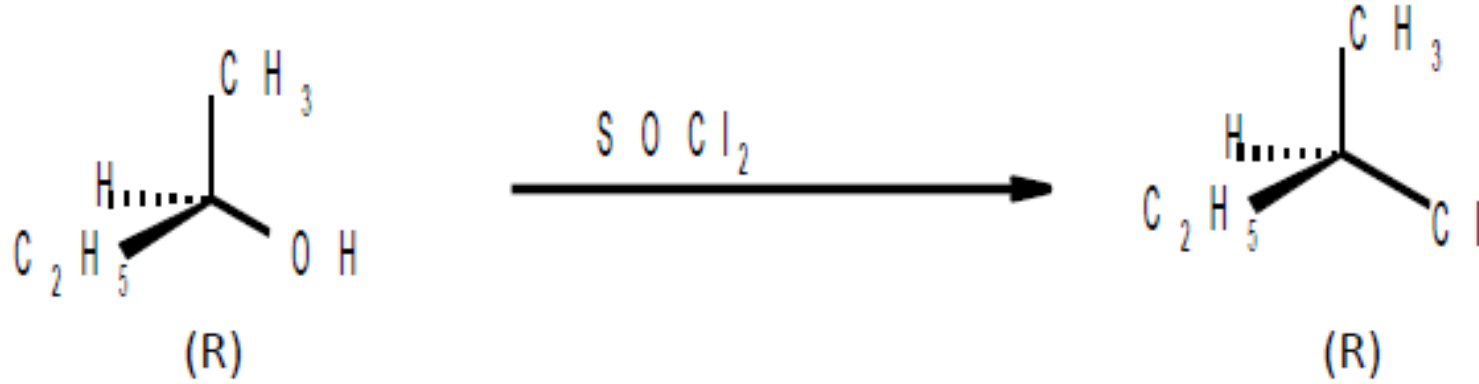


The S_Ni Mechanism for $SOCl_2$

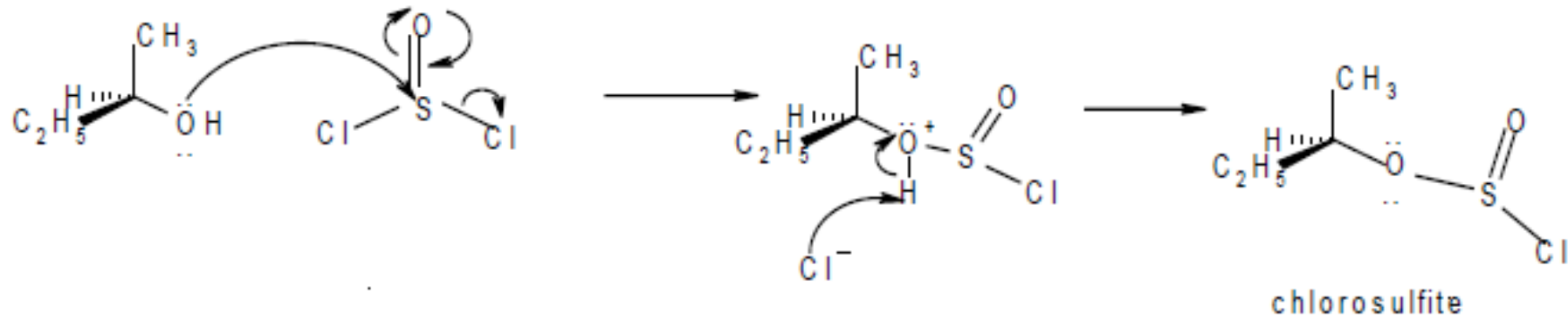


مثال:

An example is reaction of a chiral alcohol like (R) -2-methyl butanol with SOCl_2 to give the corresponding halide.

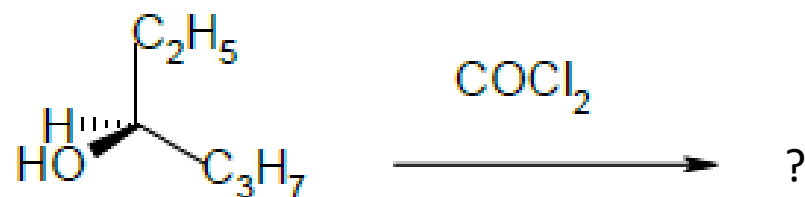
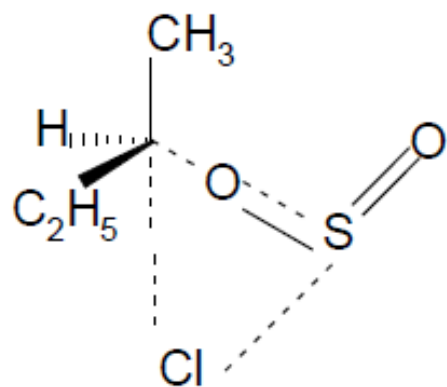


ميكانيكية التفاعل:





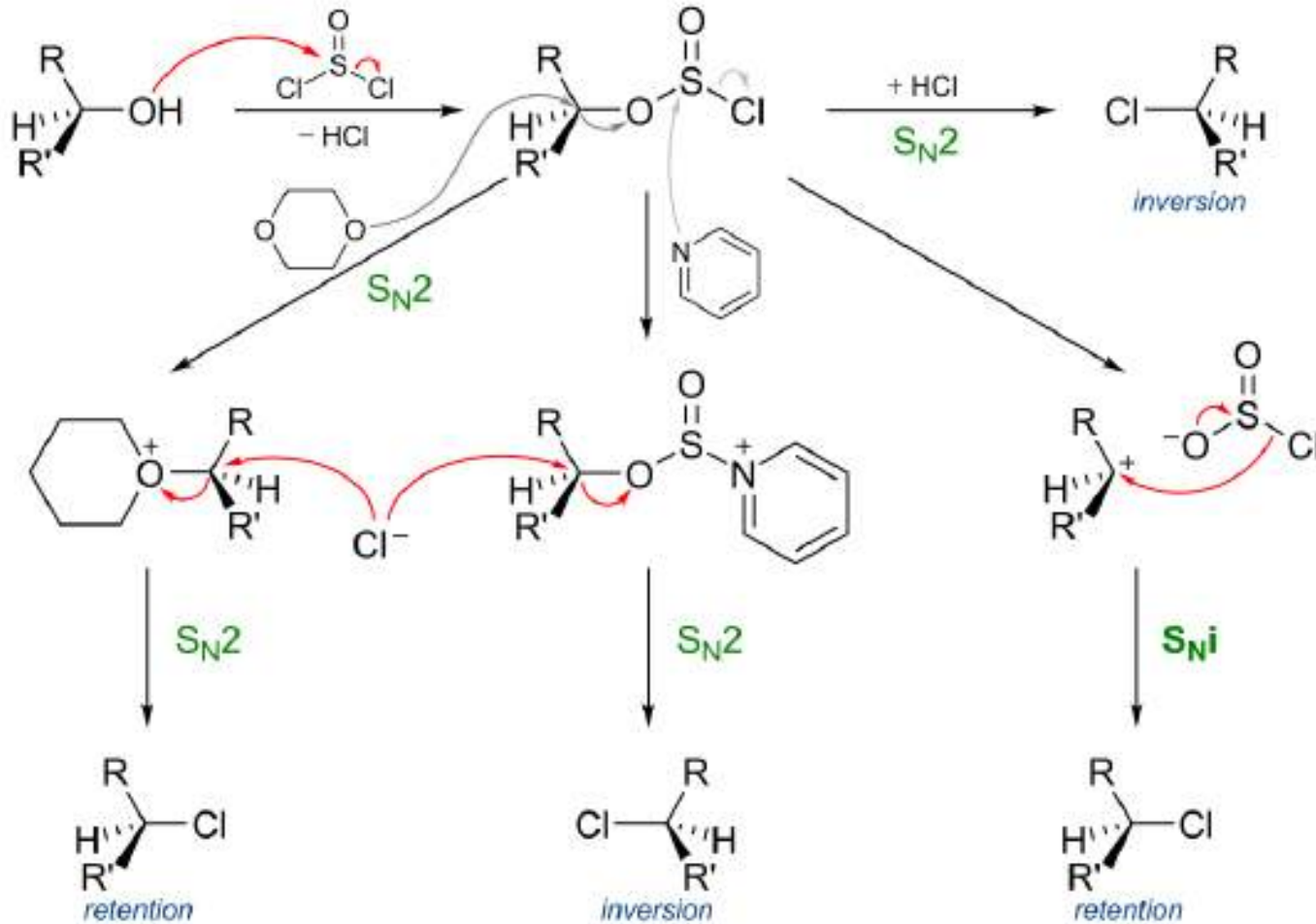
The T.S can be represented as a 4-centre type.



مثال اخر:

Effect of varying solvent

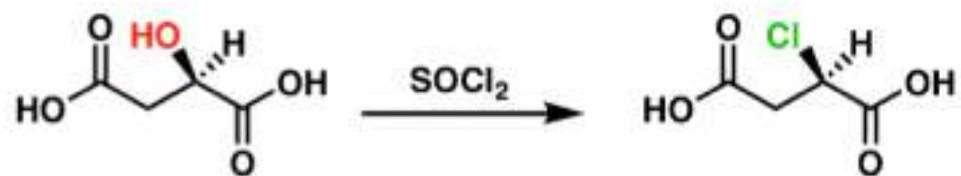
تأثير التغير بالمذيبات



يؤدي إجراء التفاعل في وجود الديوكسان كمذيب أيضاً إلى ناتج مع الاحتفاظ بالتركيب الفراغي. ومع ذلك ، ينشأ الاستبقاء هنا بسبب تفاعلين متتاليين من S_N2 ، ومع ظروف تفاعل S_N1 القياسية ، تكون نتيجة التفاعل هي الاحتفاظ من خلال آلية S_Ni منافسة وليس الرسمزة. ، ومع إضافة بيريدين ، تكون النتيجة انعكاساً مرة أخرى في التركيب الفراغي.

في حالة البيريدين ، يتفاعل غاز حمض الهيدروكلوريك المنطلق كمنتج ثانوي مع البيريدين لتكوين ملح $C_6H_5NH + Cl^-$ و Cl^- كونها نواة جيدة للهجوم من الجانب الخلفي بطريقة S_N2 مما أدى إلى انقلاب في التركيب الفراغي.

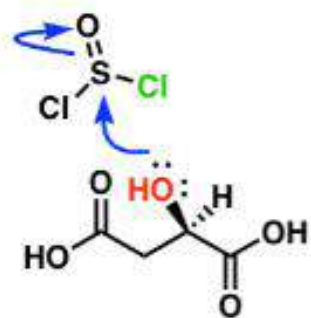
مثال:



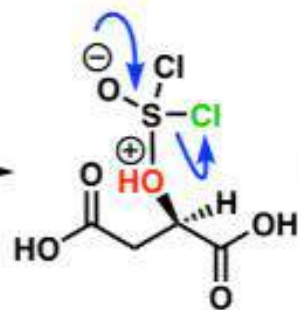
(+)-malic acid

(+)-chlorosuccinic acid

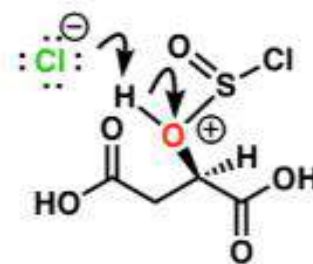
Why does SOCl_2 give retention ?



Attack of OH upon SOCl_2

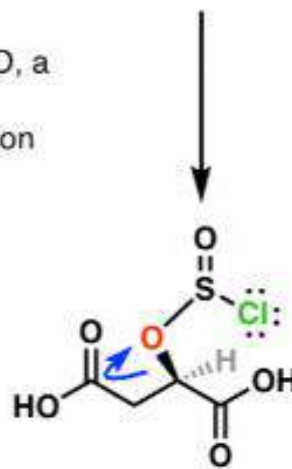
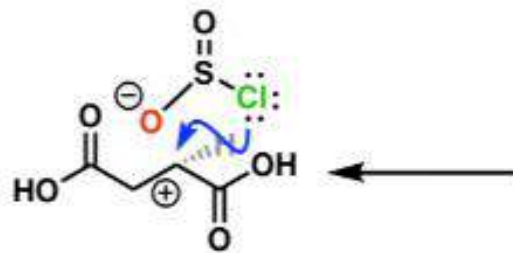
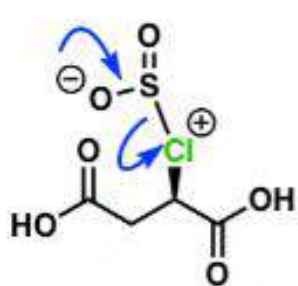


Expulsion of Cl^- to form protonated chlorosulfite



Neutralization to give chlorosulfite

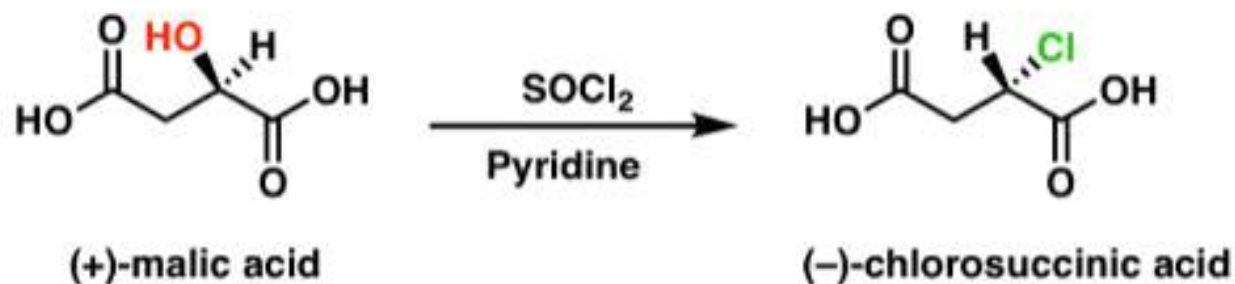
The alcohol attacks SOCl_2 and after expulsion of Cl^- and deprotonation of O, a "chlorosulfite" is formed. The $\text{C}-\text{O}$ bond breaks with expulsion of Cl^- , forming CO_2 and an "intimate" ion pair. Chloride then attacks the carbocation from the same face, resulting in "retention" of stereochemistry



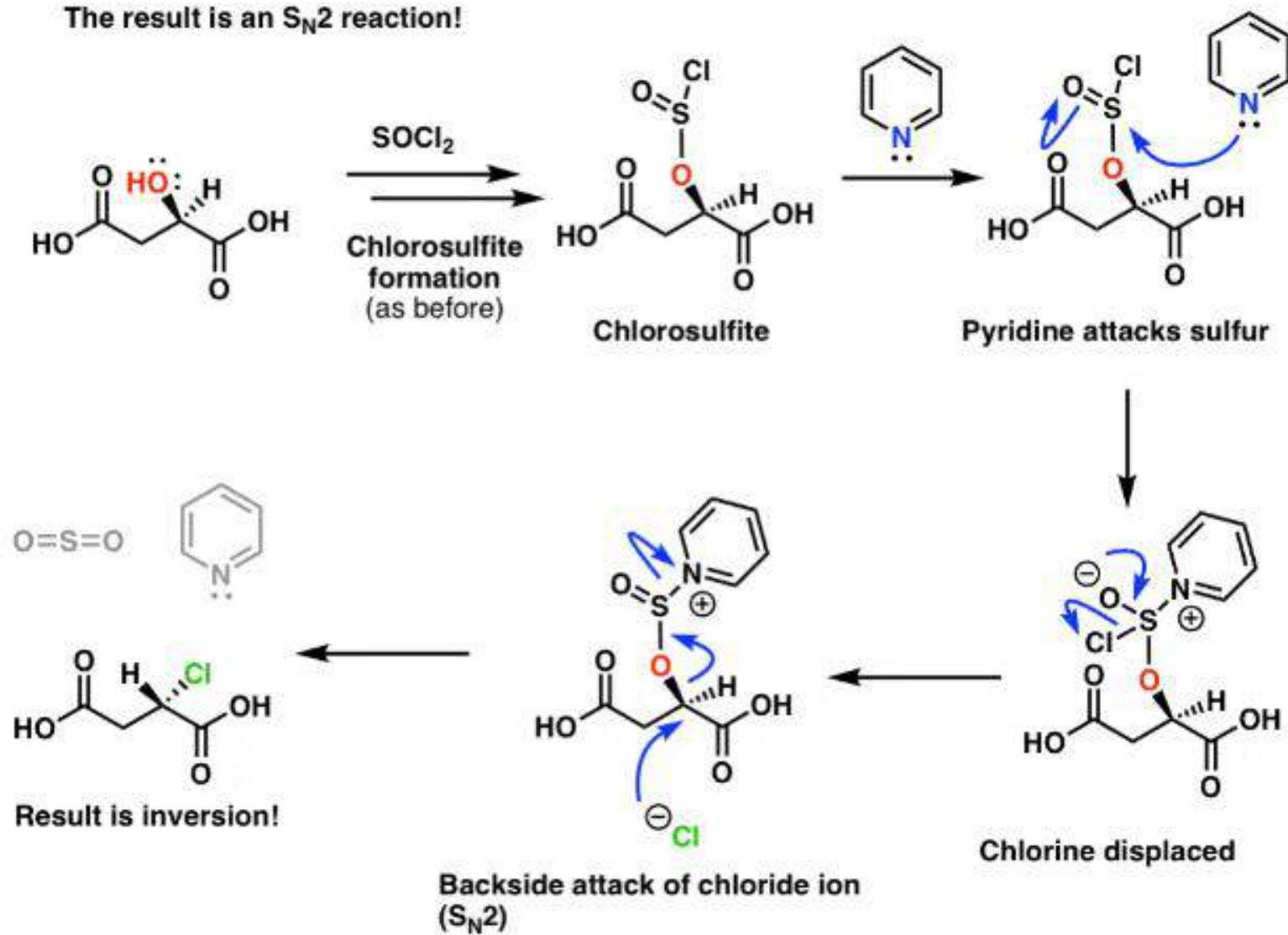
Adding SOCl_2 AND Pyridine Leads To Inversion via The $\text{S}_{\text{N}}2$ Mechanism

إضافة القاعدة (البيريدين) الى تفاعل الكحول مع كلوريد الثايونيل يؤدي الى انقلاب في التركيب الفراغي عبر ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$.

Observation: When base is added, SOCl_2 now gives inversion

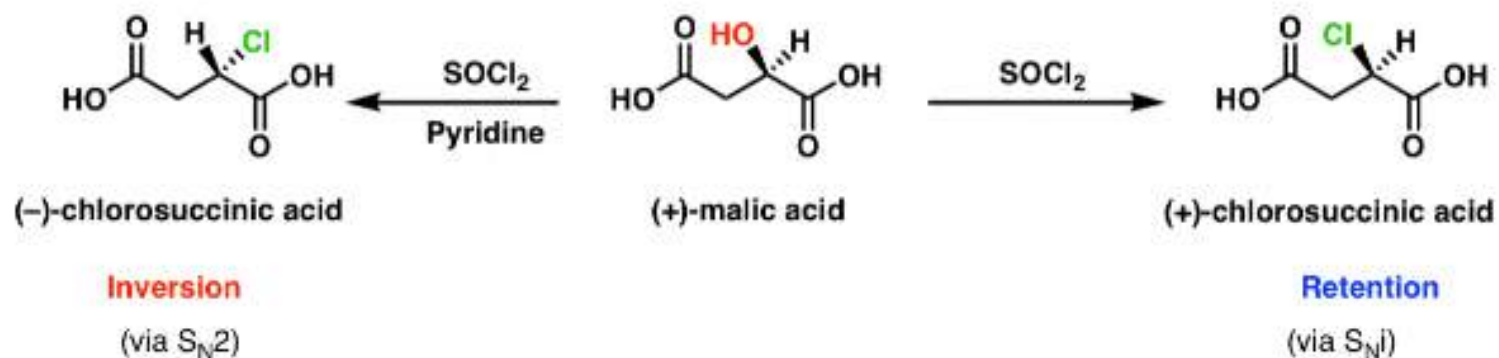


The result is an S_N2 reaction!

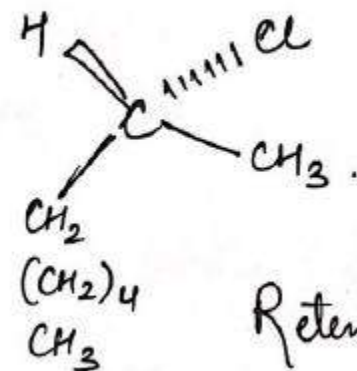
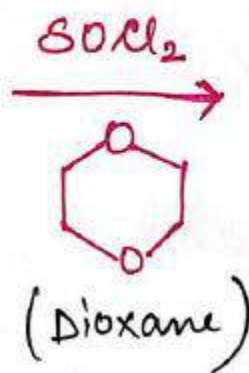
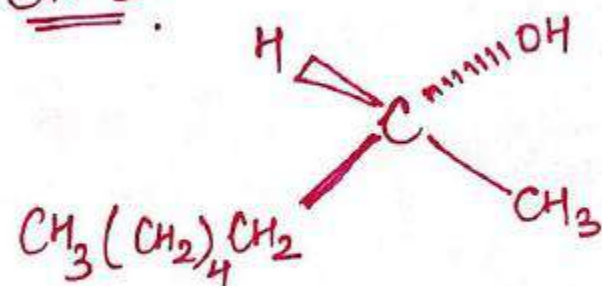


SOCl_2 plus alcohol gives retention of configuration, SOCl_2 plus alcohol plus pyridine gives inversion of configuration ($\text{S}_{\text{N}}2$)

Bottom Line (in real life)

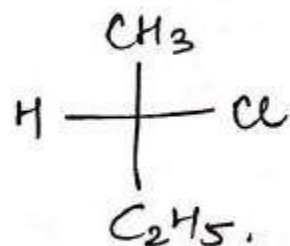
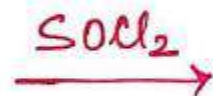
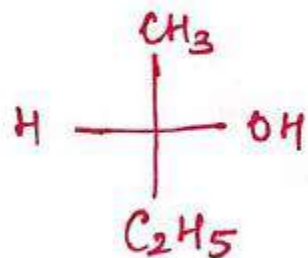


Ex. 1.



Retention in configuration

Ex. 2.



Retention in configuration

المصادر:

- 1- مقدمة مكثفة في الكيمياء العضوية
ترجمة د. فاضل سليمان كمونة
- 2- الكيمياء العضوية
تأليف د. محمد نزار إبراهيم
د. خالد محمود داؤد

تفاعلات الحذف

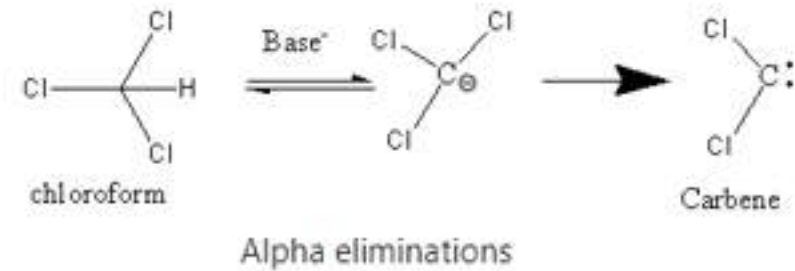
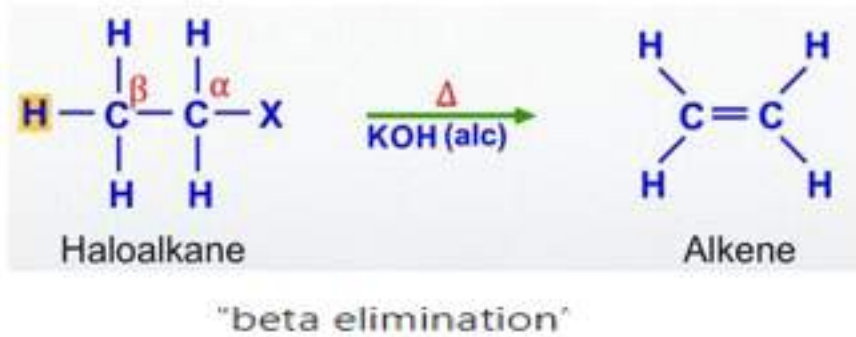
اعداد

أ.م.د. زينب عبد الامير محمد صالح

2021-2020

تفاعلات الحذف Elimination Reaction

تصنف تفاعلات الحذف على أنها حذف نوع α (حذف مجموعتين من نفس الذرة) ، وحذف نوع β - او - 1,2 (حذف مجموعتين من ذرتين متجاورتين مكونة أو اصر غير مشبعة). ويحذف كلا النوعين من تفاعلات الحذف بالقواعد.

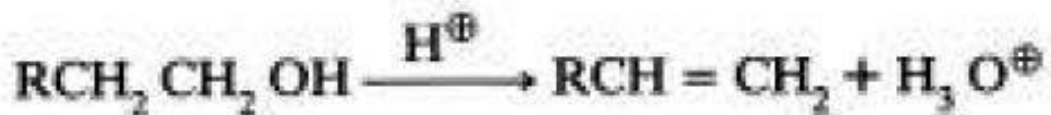
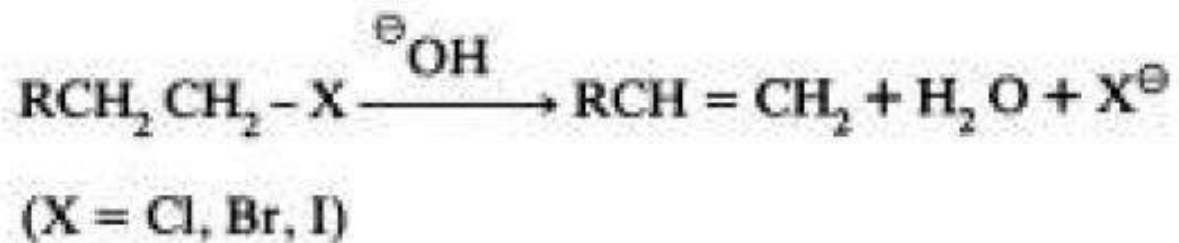


وتجري تفاعلات الحذف - β بواسطة ميكانيكية ثنائية الجزيئة E2 او ميكانيكية احادي الجزيئة E1

ملاحظة: اغلب الأحيان في مثل هذه التفاعلات يتم الحذف من ذرتي كاربون متجاورتين تكون احدى الذرات هي البروتون والمجموعة او الذرة الأخرى عبارة عن كاشف نيوكليوفيلي. وينتج عن ذلك تكون اصرة مزدوجة بين ذرتي الكاربون.

من اهم تفاعلات الحذف التي تؤدي الى تكوين رابطة ثنائية او ثلاثية مثل تفاعلات حذف بيتا ومن اهم هذه التفاعلات:

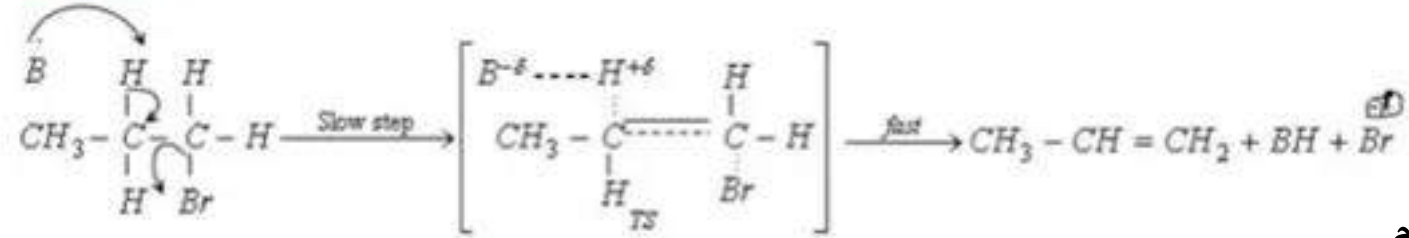
- 1- تفاعلات هاليدات الالكيل مع القواعد.
- 2- عملية حذف الماء من الكحولات بوجود الحامض.
- 3- تفاعلات حذف هوفمان.



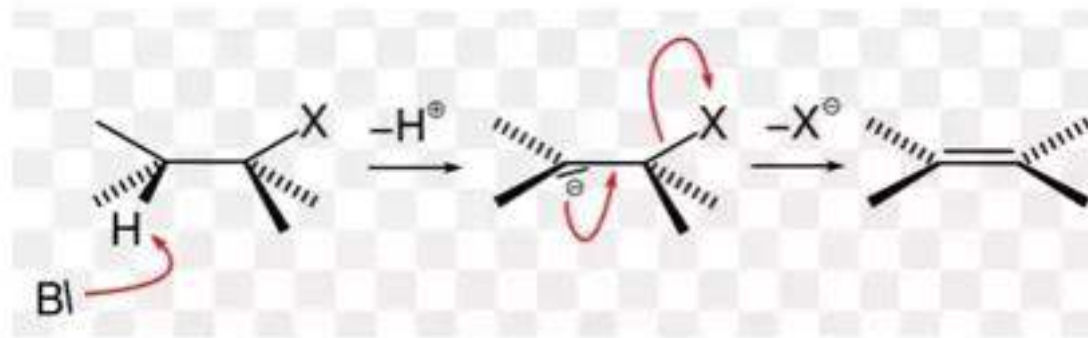
وتنقسم ميكانيكية الحذف الى نوعين:

Biomolecular Elimination E2 حذف ثنائي الجزيئة

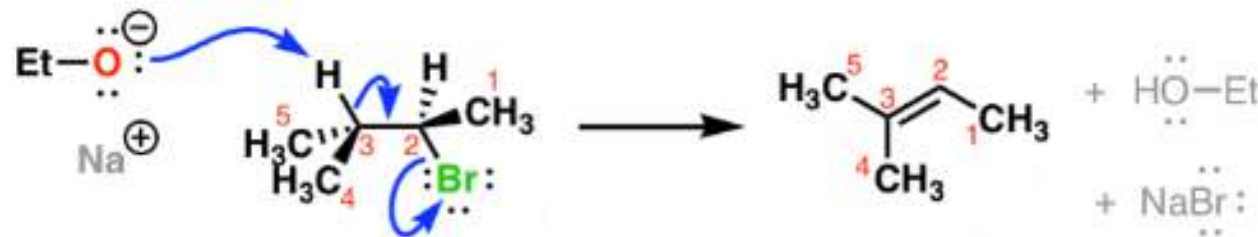
تتضمن الميكانيكية E2 نزع β -بروتون بواسطة هجوم القاعدة مع ارتحال اني للمجموعة المغادرة X (ميكانيكية توافقية ، عملية تزامنية).



ان تفاعل الحذف من نوع E2 يتم
بخطوة واحدة



ويخضع هذا التفاعل الى حركيات المرتبة-الثانية حيث يعتمد معدل السرعة لتكوين الالكين على تراكيز كل من المادتين المتفاعلتين ولا تتضمن تفاعلات E2 لاي إعادة ترتيب لمجموعة الألكيل.

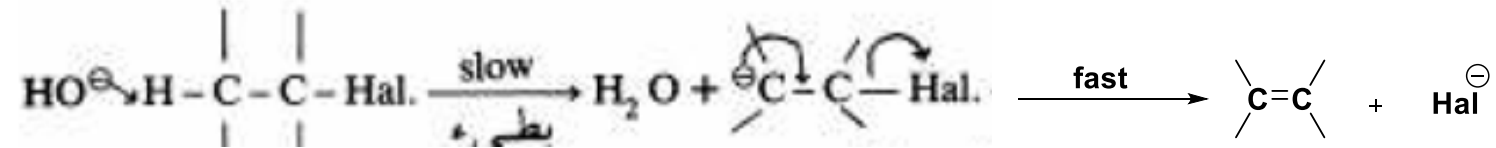
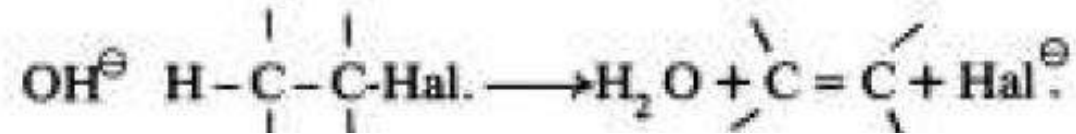


One step! Hydrogen removed must be "anti" to the leaving group (dihedral angle 180°)

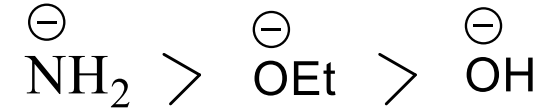
يمكن التعبير عن سرعة تفاعل E2 بالمعادلة التالية:

$$(\text{Rate}) \propto [\text{R Hal}] [\text{OH}^-]$$

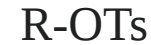
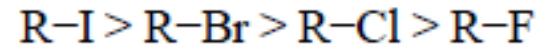
وهذا يدل على ان تفاعلات الحذف ثنائية الجزيئة E2 تشبه تماما تفاعلات الاستبدال من الدرجة الثانية SN2 كما انها منافسة لها. وتجدر الإشارة الى ان الفرق بين مسار التفاعلين يكمن في هجوم الكاشف، فان هاجم ذرة الكربون المركزية كان الناتج تفاعل استبدال اما اذا هاجم ذرة الهيدروجين فان ذلك يقود الى تفاعل الحذف E2.



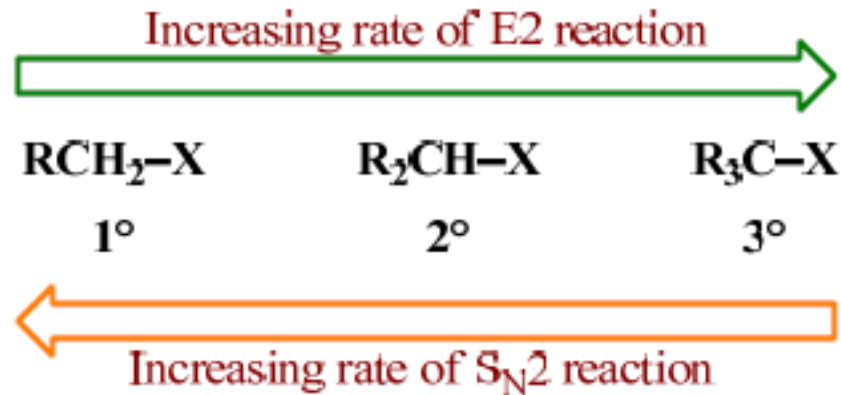
تتأثر سرعة تفاعلات E2 تأثرا ملحوظا بقوة القاعدة فقد وجد ان ذلك يتبع الترتيب التالي:



Rate of reaction follows the order,



كما تتأثر ميكانيكية E2 بالمجموعة المغادرة التي تتبع الترتيب:



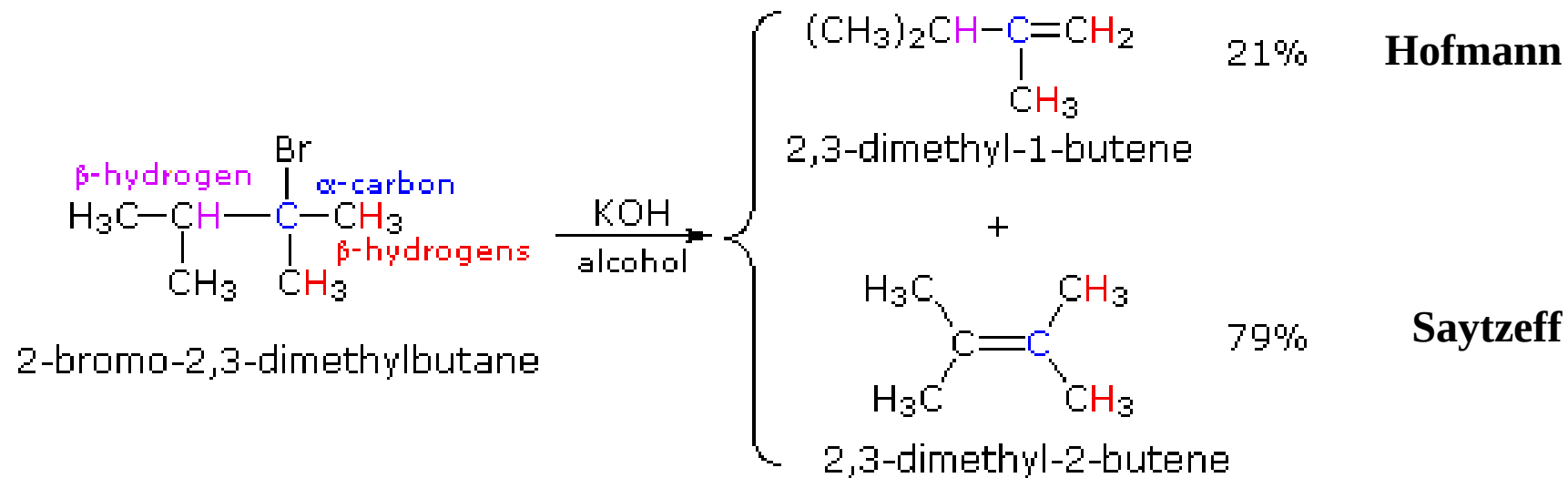
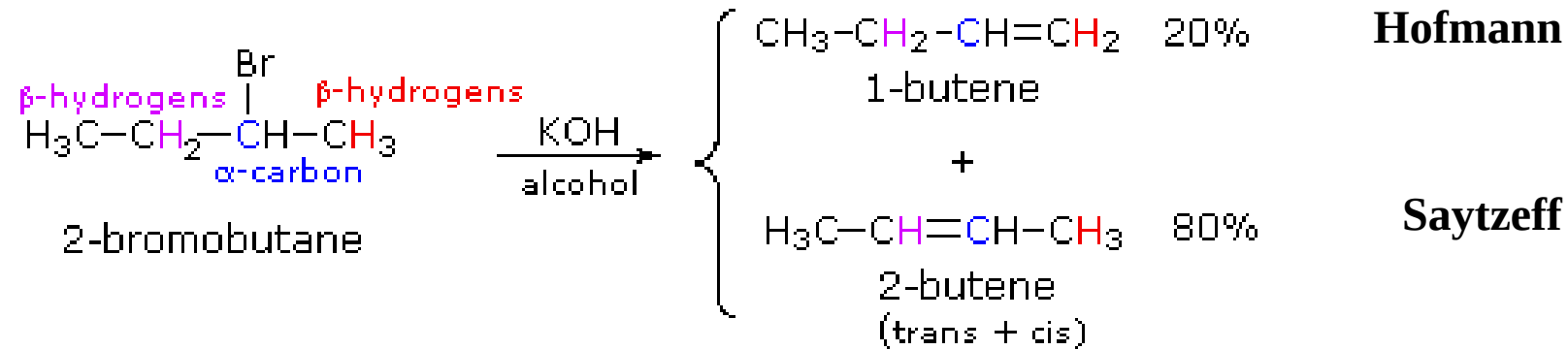
عند تنافس تفاعلي التعويض والحذف فان نسبة الحذف تزداد كلما تغير تركيب هاليد الالكيل من الاولى الى الثانوي والى الثالثي.

Favored by polar aprotic solvents

كما تفضل هذه الميكانيكية المذيبات القطبية غير البروتونية وأيضا تفضل وجود الحرارة.

التوجيه في تفاعلات E2 وقاعدة سايتزف وهوفمان

امثلة:

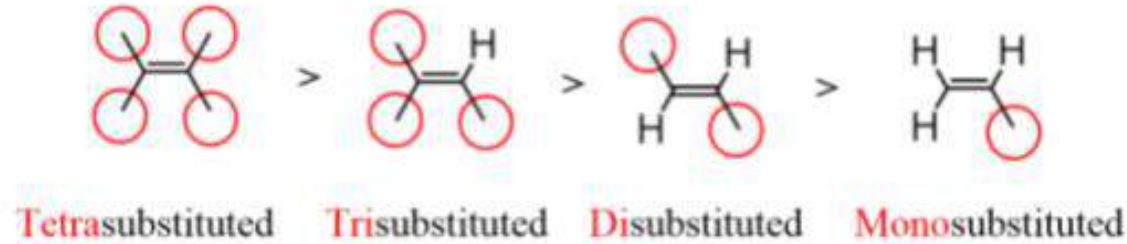


الالكين المتكون اقل ثباتا
يحتوي اقل عدد مجاميع الكيل
على ذرات الاصرة المزدوجة

الالكين المتكون اكثر ثباتا
يحتوي اكثر عدد مجاميع الكيل
على ذرات الاصرة المزدوجة

لفهم اتجاه التفاعل في ميكانيكية E2، تذكر استقرار الألكينات - كلما كانت الألكينات معوضه تكون أكثر استقرارًا:

The more substituted alkenes are more stable



ومن ناحية أخرى ، أن ميكانيكية SN2 تفضل هاليدات ألكيل أولية أقل تعويض حيث يسهل على النيوكليوفيل الوصول إلى الفاتح-كربون المحاطة بذرات أخرى.

تُرى تفاعلات E2 بشكل نموذجي مع هاليدات الألكيل الثانوية والثالثية ، ولكن القاعدة المعوقة ضرورية مع هاليد أولي.

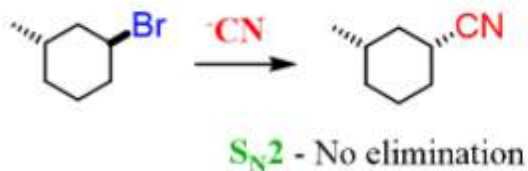
تكون تفاعلات E2 انتقائية فراغياً ، مما يؤدي إلى تكوين أواصر مزدوجة من نوع ترانس بشكل مفضل.

Strong, non-basic Nucleophiles

S_N2 Only

Halides, ⁻CN, ⁻SR, ⁻SH, RSH

(No Elimination)

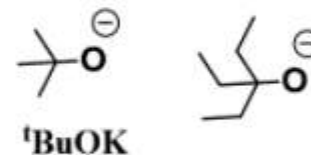


Basic Nucleophiles

can do **S_N2** and **E2**.

RNH₂, RNH⁻, ⁻NH₂,

R⁻, ⁻OH, ⁻OR

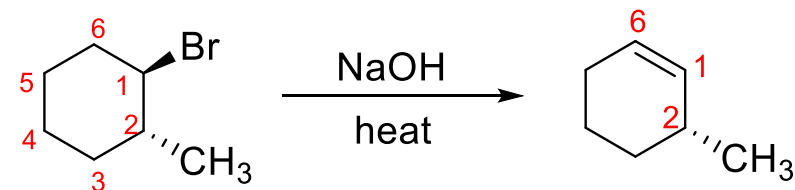
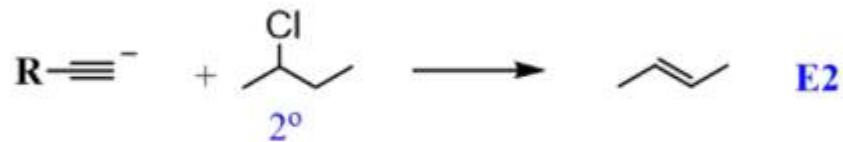


Non bulky - E2 and S_N2

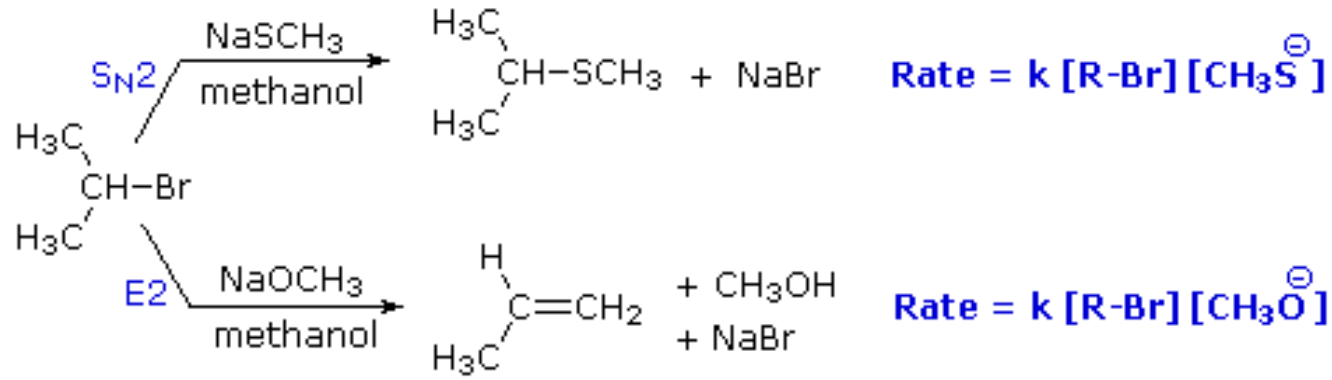
Bulky - E2 only

امثلة:

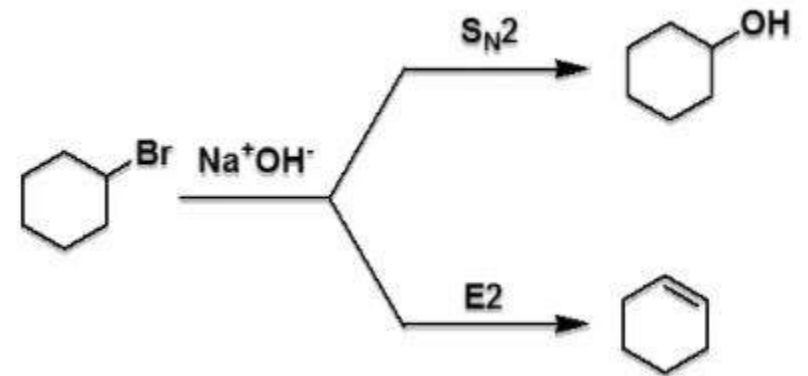
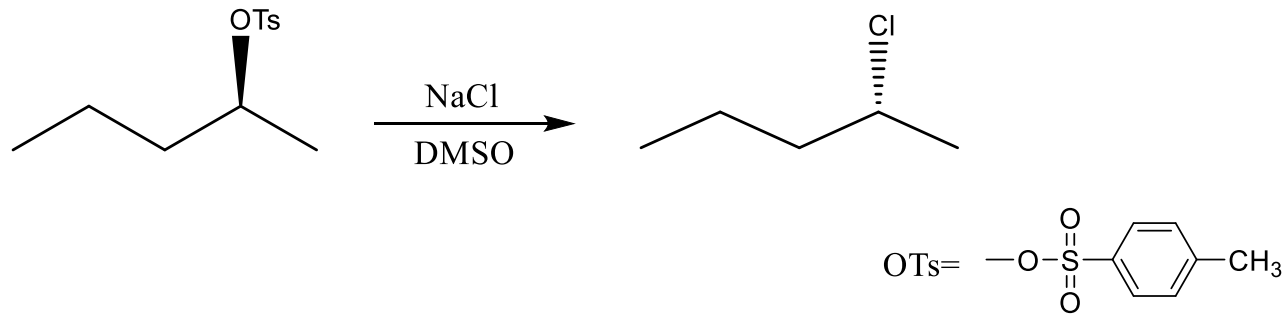
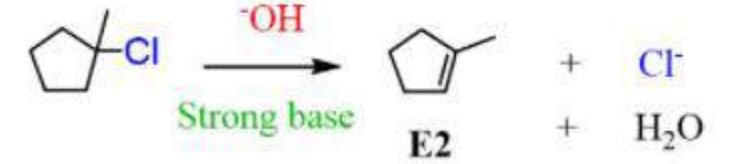
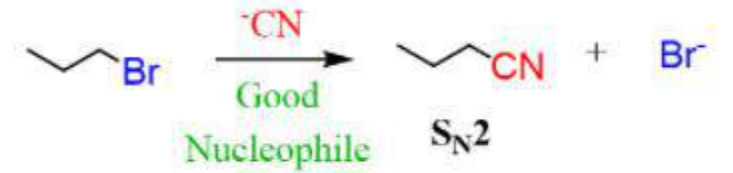
Reaction of non-bulky base with 1° and 2° alkyl halides

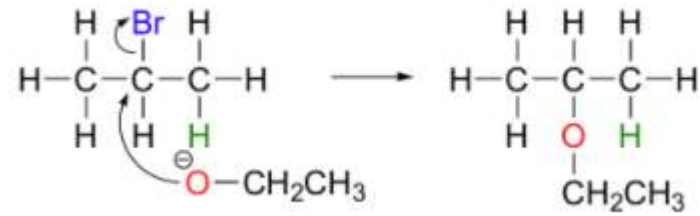
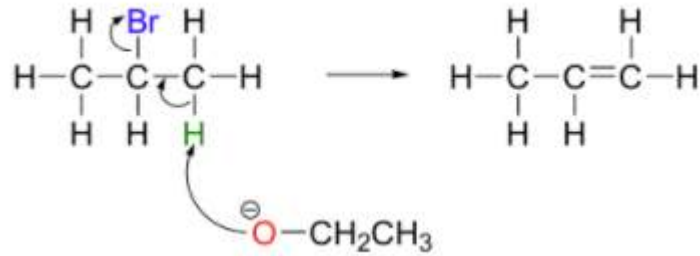


امثلة:

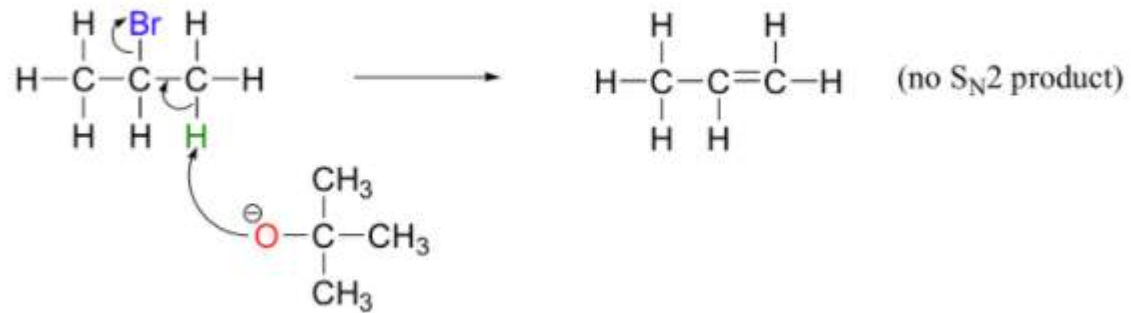
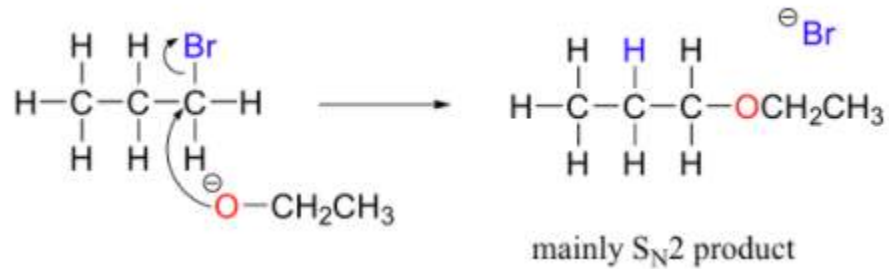


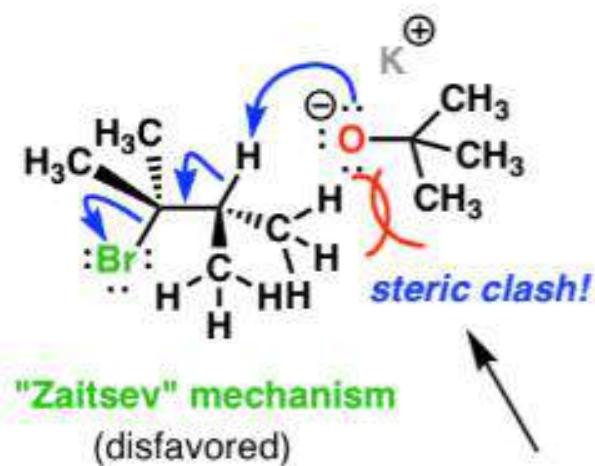
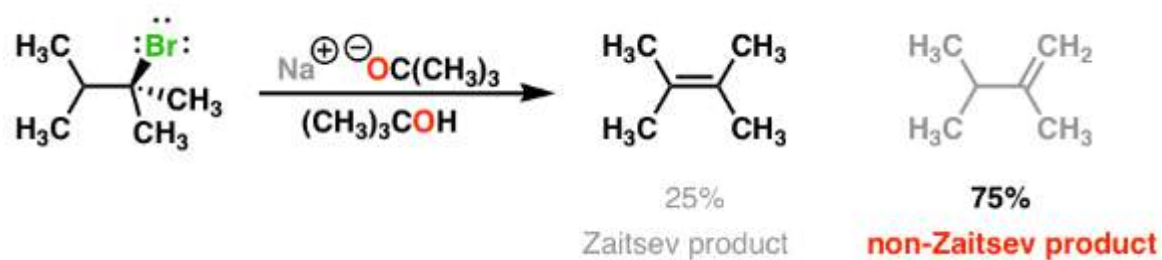
Strong Base/Nu - Bimolecular (E2 or S_N2)



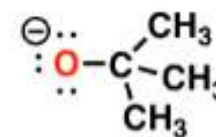
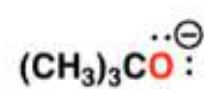
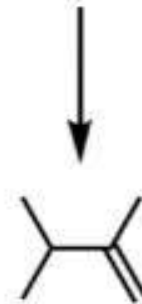
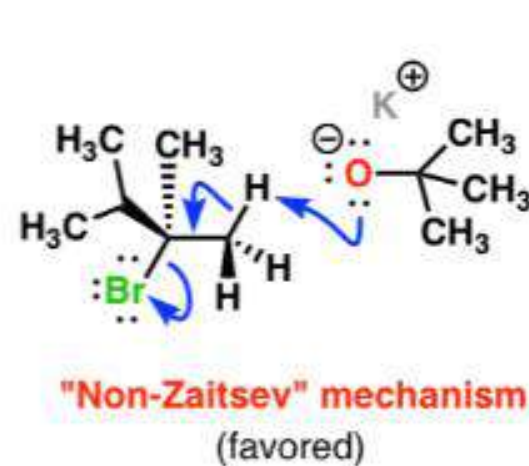


Propene is not the only product of this reaction, however – the ethoxide will also to some extent act as a nucleophile in an $\text{S}_\text{N}2$ reaction.

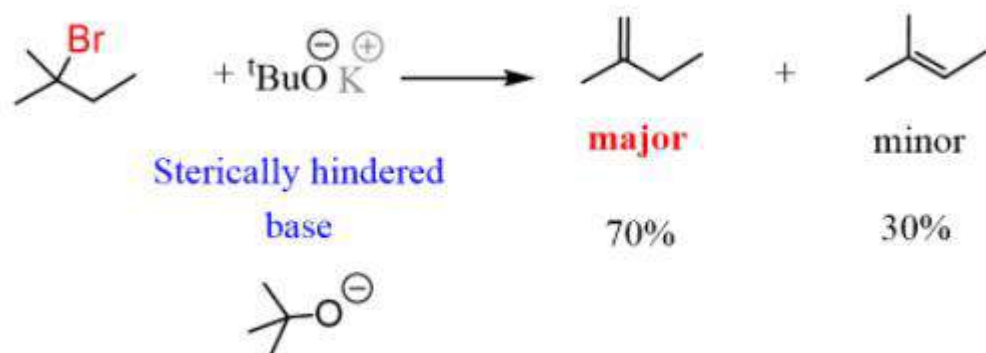
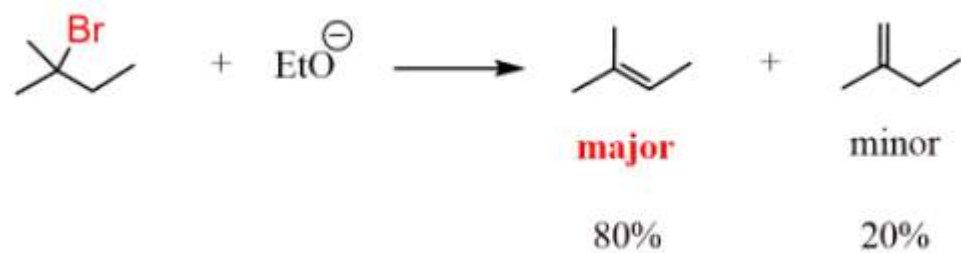
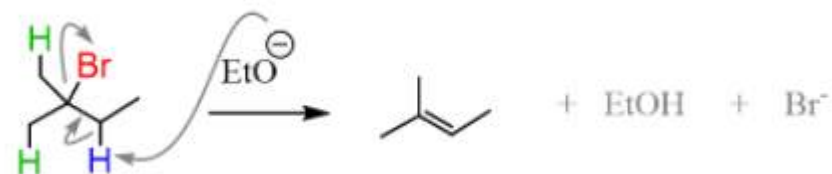
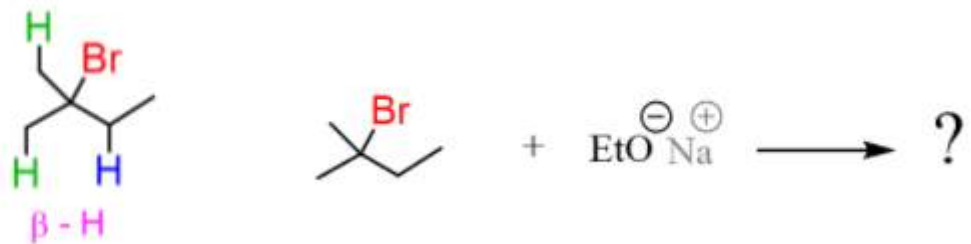




*the bulky base has
severe steric interactions
with the substrate, increasing
the energy of the transition
state (and lowering the yield
of Zaitsev product)*



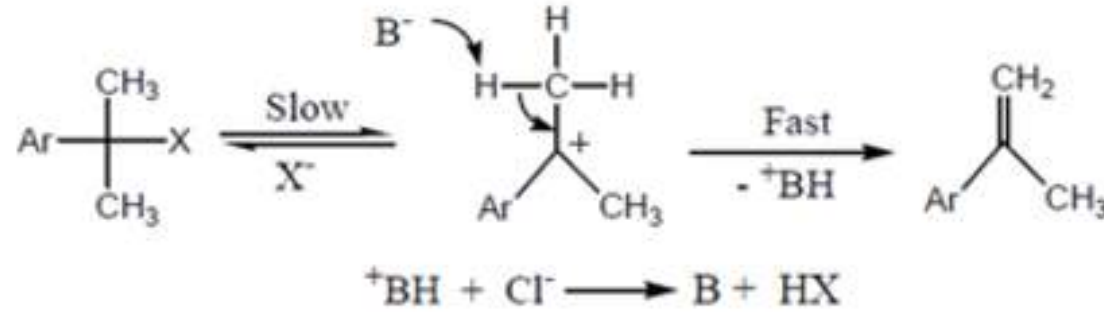
t-butoxide ion



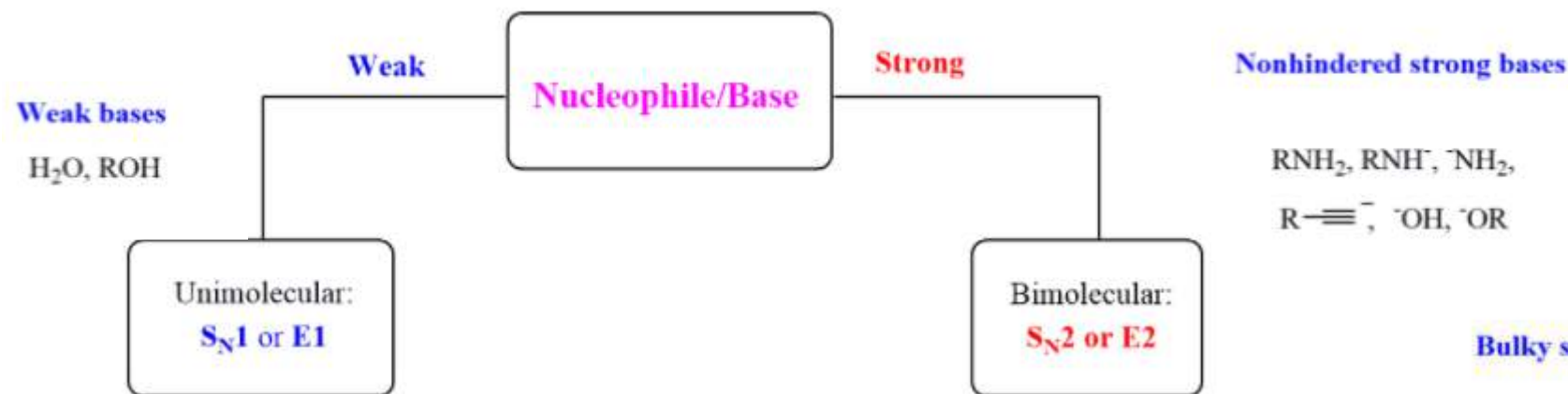
Unimolecular Elimination

حذف احادي الجزئية E1

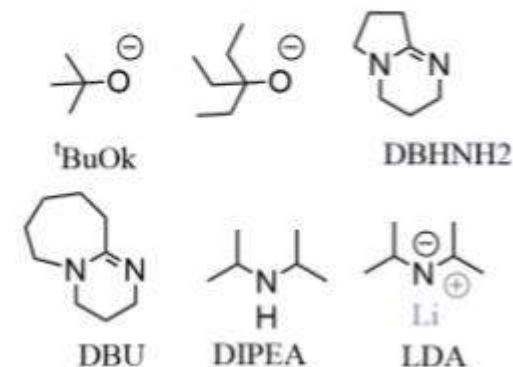
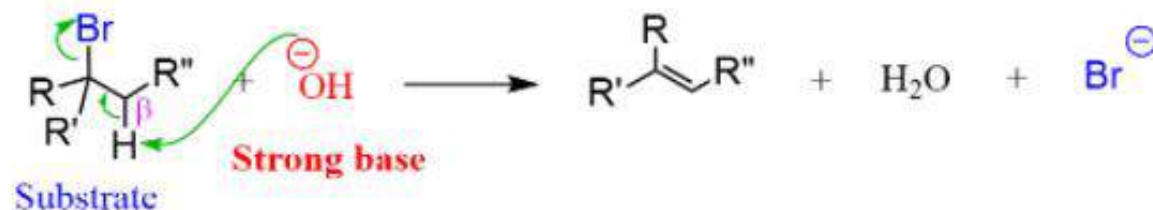
إذا غادرت المجموعة X الجزئية قبل هجوم القاعدة سيكون هناك تكوين وسطي من ايون الكاربونيوم كما هو الحال في تفاعلات SN1. وبخطوة سريعة أخرى تقوم القاعدة بنزع بروتون من ايون الكاربونيوم منتجةً الألكين.



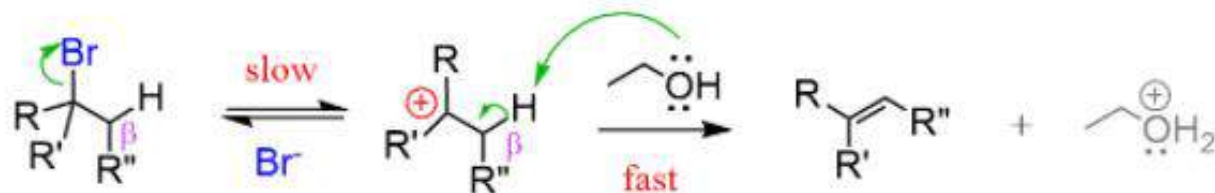
يعتمد معدل سرعة التفاعل في الخطوة 1 (الأكثر صعوبة والأبطأ ، لذا تعتبر خطوة التحكم في معدل السرعة) على تركيز هاليد الألكيل فقط. لذلك يخضع تفاعل E1 الكلي إلى حركيات المرتبة الأولى ، كما يمكن أن تتضمن تفاعلات E1 على إعادة ترتيب لوسيطات ايون الكاربونيوم عن طريق انتقال H⁻ أو R⁻



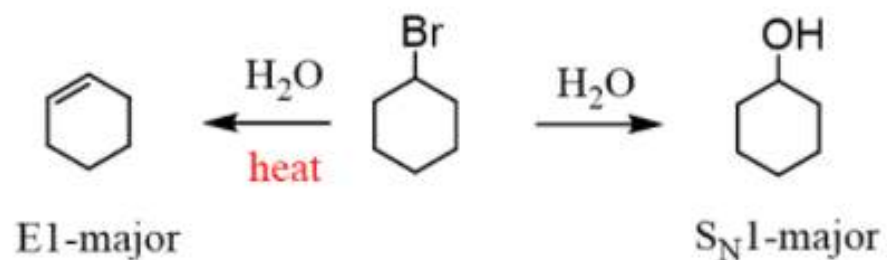
The role of the base the E2 and E1 elimination mechanisms



E2 reactions are favored by **strong bases such as** MeO⁻, EtO⁻, ^tBuOK, DBN and DBU

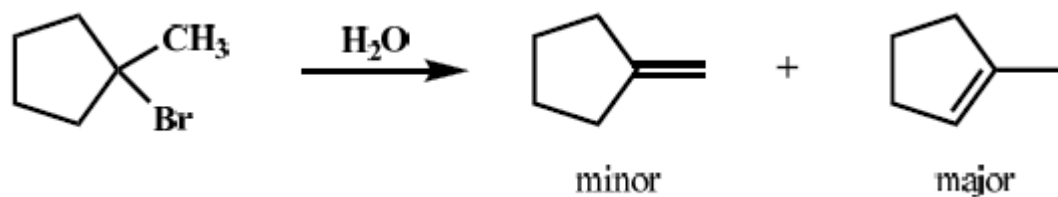
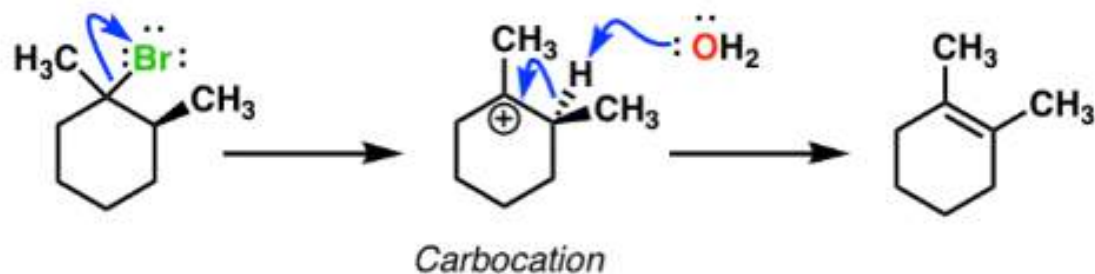


E1 reactions are favored by **weak bases**. Most common weak bases are **water and alcohols**.

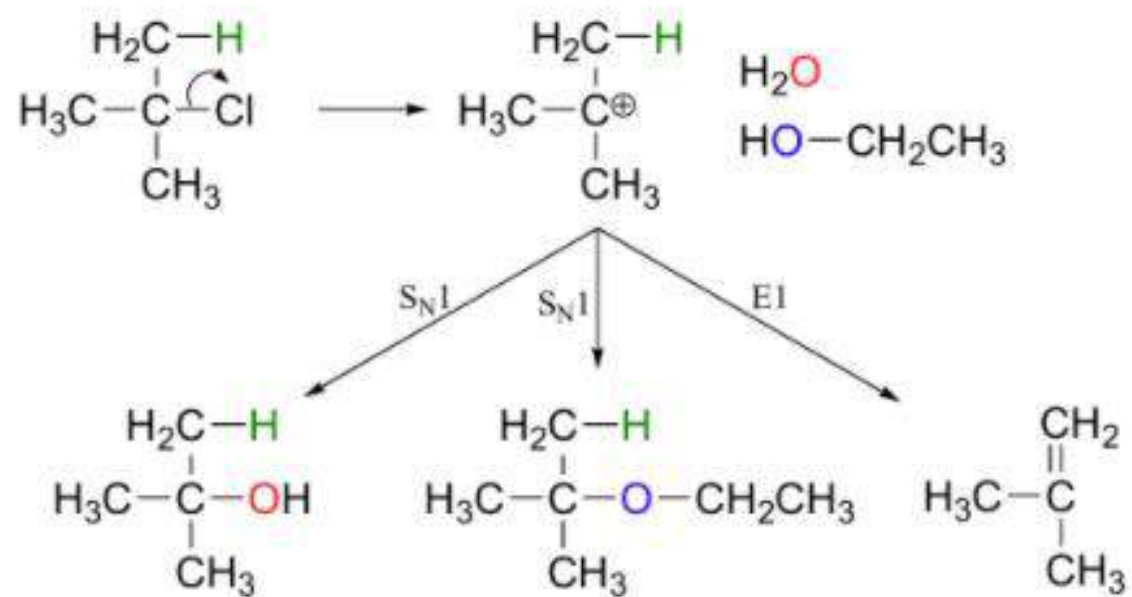


The E₁ Mechanism

Step 1: Loss of leaving group Step 2: Deprotonation



مثال:



S_N1, S_N2, E1 or E2

3° Alkyl Halides

With strong bases: E2 elimination occurs

With weak nucleophiles or bases: A mixture of products from S_N1 and E1 reactions

1° Alkyl Halides

With strong nucleophiles: Substitution occurs by an S_N2 mechanism

With strong sterically hindered bases: Elimination occurs by an E2 mechanism

2° Alkyl Halides

With strong bases and nucleophiles: A mixture of S_N2 and E2 reaction products are formed

With strong sterically hindered bases: Elimination occurs by an E2 mechanism

With weak nucleophiles or bases: A mixture of S_N1 and E1 products results

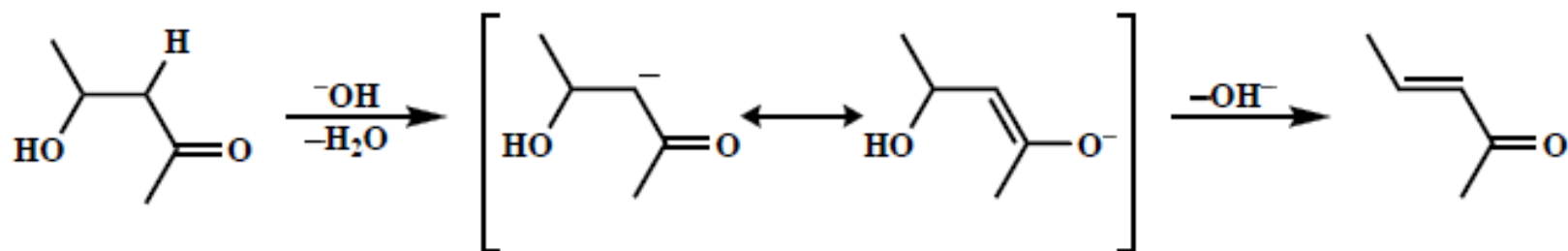
E1cB Reaction

An elimination reaction that happens when a compound bearing a poor leaving group and an acidic hydrogen is treated with a base.



E1cB stands for **E**limination **U**nimolecular **c**onjugate **B**ase. The reaction is unimolecular from the conjugate base of the starting compound, which in turn is formed by deprotonation of the starting compound by a suitable base.

The electron withdrawing group (EWG) can be a carbonyl group (keto, aldehyde, ester), a nitro group, an electron deficient aromatic group etc. Dehydration of aldol is the most common E1cB reaction

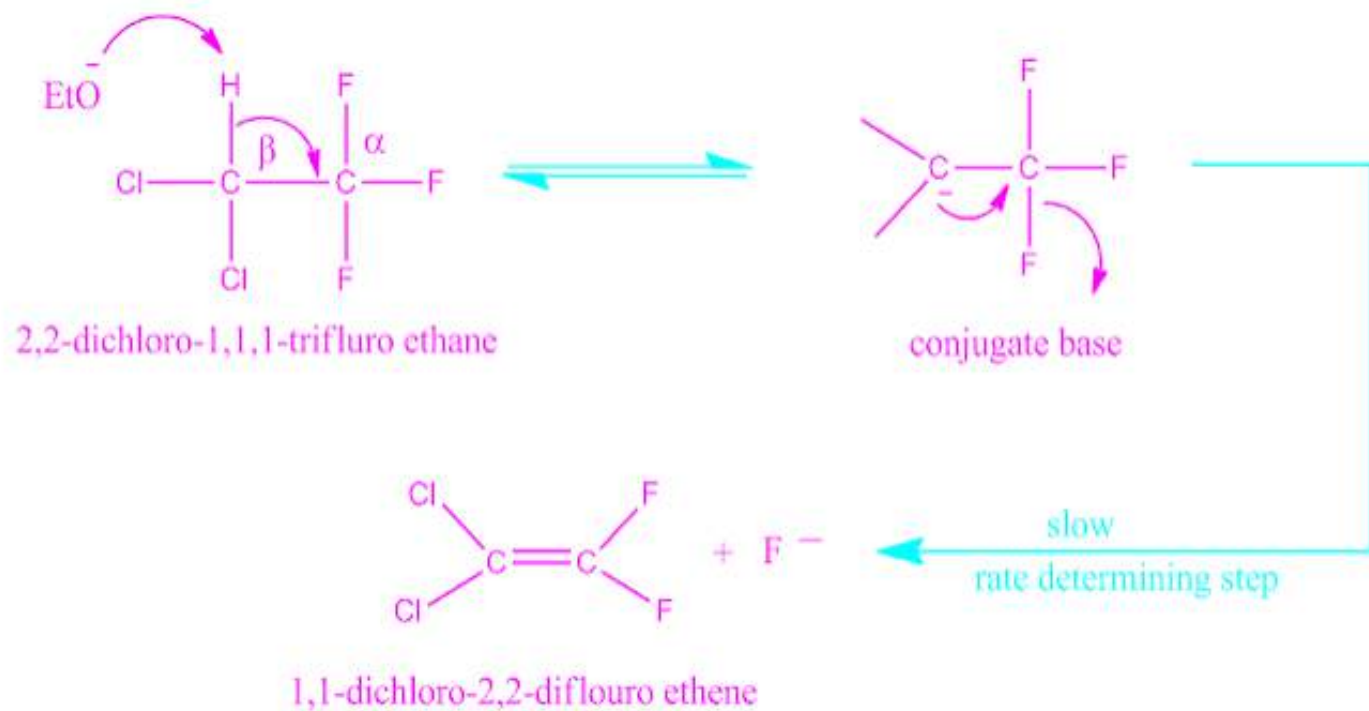


تفاعل الحذف نوع 1,2- (E1cB) ،
يحدث عندما يتم معالجة مركب يرتبط
بمجموعة مغادرة ضعيفة وهيدروجين
حامضي بقاعدة.

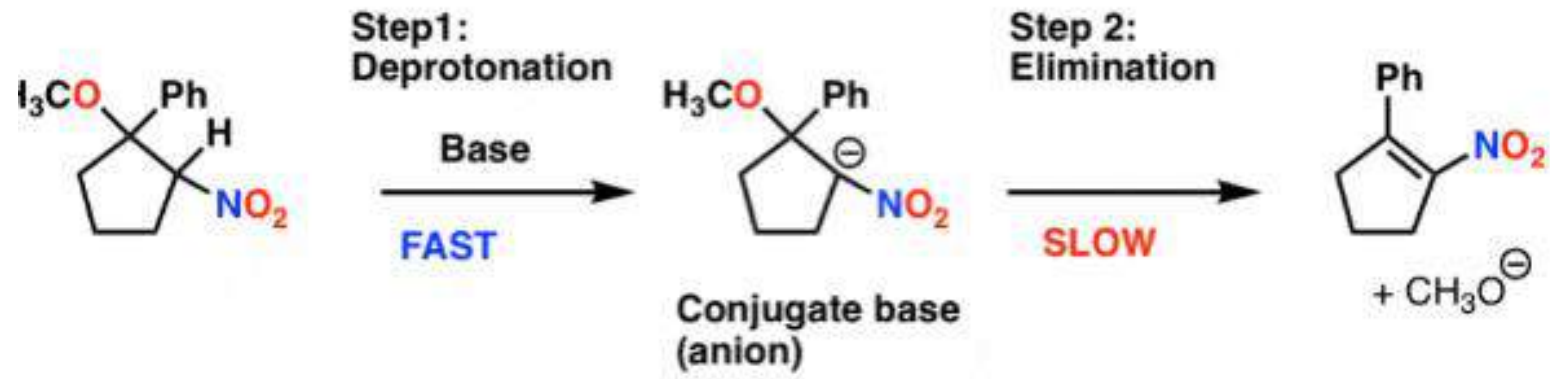
مثال:



E1cB reaction mechanism.



مثال:



المصادر:

- 1- مقدمة مكثفة في الكيمياء العضوية
 - 2- الكيمياء العضوية
- ترجمة د. فاضل سليمان كمونة
تأليف د. محمد نزار إبراهيم
د. خالد محمود داؤد