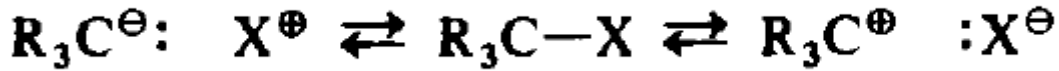


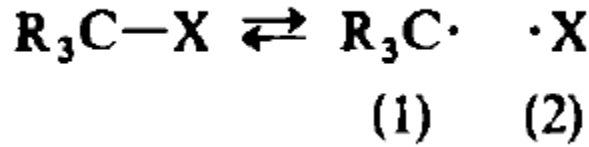
الجذور الحرة Free Radical

المقدمة:

إن معظم التفاعلات التي دُرست لغاية المرحلة هذه ضمت مشاركة متفاعلات ووسيطات قطبية أي أيونات كربونيوم، كاربأنيونات أو فصائل مستقطبة جداً ذات علاقة بها، وشملت انشطار غير متجانس وتكوين أوأصر تساهمية :



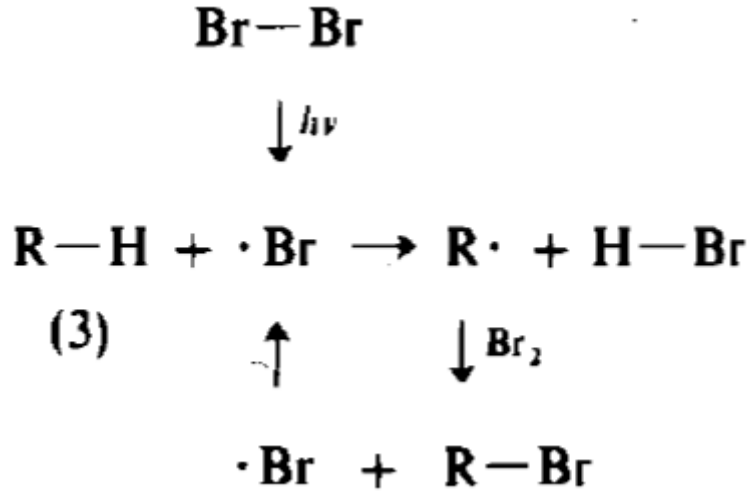
ولكن بالامكان حصول انشطار متجانس أيضاً حيث تنتج فصائل تحوي الكترول منفرد - جذور (Radicals)، مثلاً (1) و (2):



إن التفاعلات التي تضم الجذور غالباً ما تحصل في الطور الغازي، فمثلاً احتراق أي مركب عضوي هو تفاعل جذري في معظم الحالات تقريباً؛ تهشيم الالكانات بالأكسدة في مكائن الاحتراق الداخلي هو من أكثر أنواع التفاعلات الكيميائية انتشاراً وأوسعها نطاقاً!. وتحصل تفاعلات الجذور في المحلول خصوصاً إذا أجري التفاعل في مذيبات غير قطبية وأيضاً إذا حُفِزَت بالضوء أو من خلال تفكك

مواد معروفة بقدرتها على تكوين جذور بصورة أنية مثل البيروكسيدات العضوية (Organic peroxides). وجد عموماً بأن الجذور وحال تكونها في المحلول تكون أقل انتقائية في هجومها على الفصائل الأخر أو المواقع البديلة ضمن الفصيل نفسه مقارنة بأيونات الكاربونيوم أو الكاربأنيونات.

صفة متميزة أخرى للعديد من تفاعلات الجذور هي حصولها بسرعة شديدة حال ابتدائها بسبب حصول تفاعلات متسلسلة وسريعة ذات احتياجات طاقة قليلة، كما مثلاً في هلجنة الالكانات (3، ص 445):



نحصل على الجذر في الحالة هذه كيموضوئياً (Photochemically)، حيث تعمل ذرة البرومين $\text{Br}\cdot$ على تكوّن جذر $\text{R}\cdot$ آخر عند تفاعلها مع المادة الأولية R—H المتعادلة (3). إن الجذر المتكون هذا يتفاعل بدوره مع جزيئة Br_2 متعادلة أخرى مكوناً $\text{Br}\cdot$ مرة أخرى، وتستمر السلسلة هذه بدون الحاجة إلى تكوّن $\text{Br}\cdot$ كيموضوئياً مجدداً أي أن التفاعل يعيد نفسه ذاتياً. من الميزات الأخرى في تفاعلات الجذور هذه هي إمكان منعها من الحصول كلياً عند إدخال مواد تتفاعل بدورها وبسهولة جداً مع الجذور (مانعات (Inhibitors)، أو مكتسحات الجذور (Scavengers)) مثلاً الفينولات (Phenols)، الكوينونات (Quinones)، ثنائي فيل أمين (Diphenylamine)، الأيودين... الخ بالامكان استخدام هذه المركبات وما يشابهها من مركبات آخر لوقف تفاعل جذري قيد الحصول (ناهيات (Terminators)).

إن من أول الجذور التي درست كانت، وبلا غرابة، تلك التي هي قليلة الفعالية وبالتالي قادرة على البقاء بصورة مستقلة لوحدها لفترة طويلة. ومن أول الجذور

2.11 تكوين الجذر:

هناك العديد من الطرق التي يمكن من خلالها تكوين الجذور من الجزيئات المتعادلة، وسبق وأن شاهدنا العديد منها. إن من أكثر الطرق هذه أهمية هي:

(أ) التحلل الضوئي: (Photolysis).

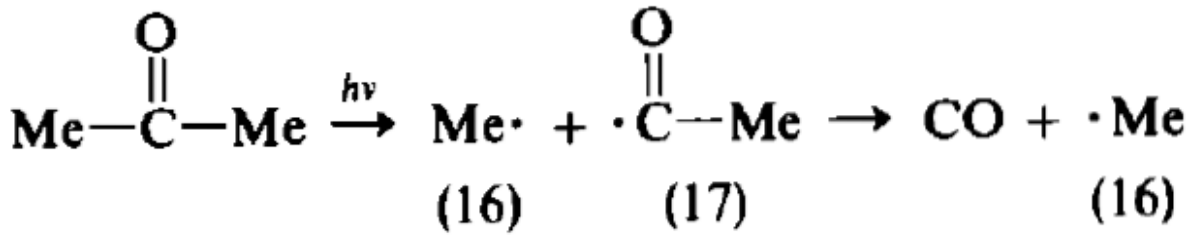
(ب) التحلل الحراري: (Thermolysis).

(ج) تفاعلات ريدوكس: (Redox reaction).

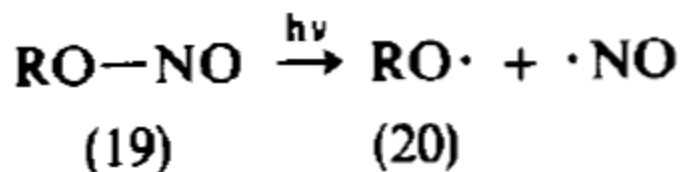
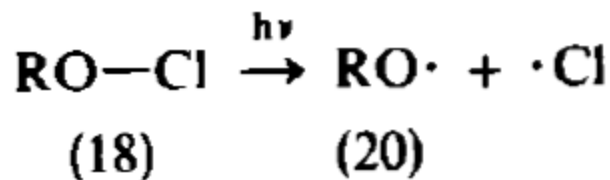
بواسطة الأيونات اللاعضوية، المعادن أو التحلل الكهربائي، التي تشمل انتقالات الكترول - واحد.

1.2.11 التحلل الضوئي:

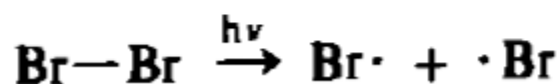
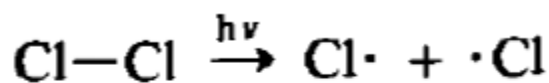
من ضرورات الطريقة هذه هي قدرة الجزيئة المعنية على امتصاص الاشعاع في المنطقة فوق البنفسجية أو المرئية، فمثلاً يتفكك الاسيتون في الطور الغازي بضوء ذا طول موجي $\approx 320\text{nm}$ (3200A^0):



حيث يُعزى سبب حصول ذلك لأن لمركبات الكاربونيل حزمة امتصاص في المنطقة هذه. إن التفكك الكيموضوئي يؤدي أولاً إلى تكوين زوج من الجذور (16) و (17)، حيث يتجزأ الآخر منها بعدئذ بصورة آنية مكوناً جذر آخر زائداً الفصيل المستقر CO. من الفصائل الأخر التي تعاني من تحلل ضوئي سريع هي هايپوكلوريتات الالكيل (alkyl hypochlorite) (18)، ونترينات الالكيل (alkyl nitrites) (19) ولهذا يمكن استخدامها لتكوين جذور الكوكسي (alkoxy radicals) (20):

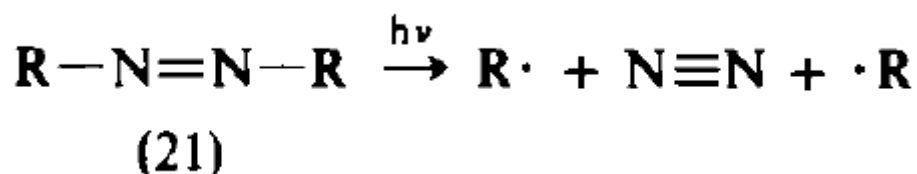


تحلل كيموضوئي متجانس آخر ومفيد جداً هو ذلك الذي يحصل لجزئيات الهالوجين لتكوين ذرات:

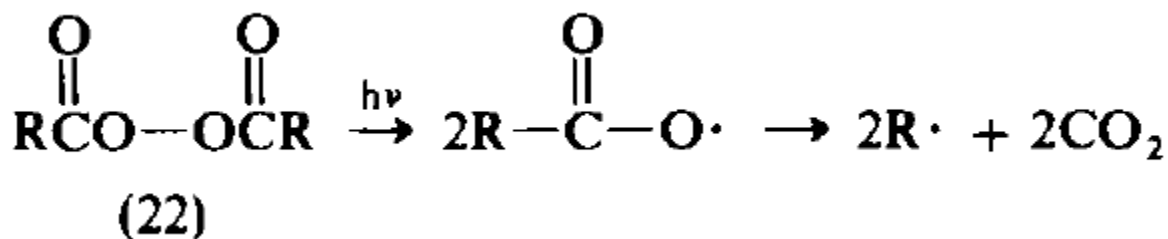


إن الميزتين الرئيسيتين اللتين ترجحان أفضلية التحلل الكيموضوئي بدلاً من التحلل الحراري (انظر أدناه) عند تكوين الجذور هما:

(أ) إمكان شق الأواصر القوية التي لا تنكسر بسهولة - أو مطلقاً - وبدرجات حرارة معقولة مثلاً الازوالكانات (Azoalkanes) (21):



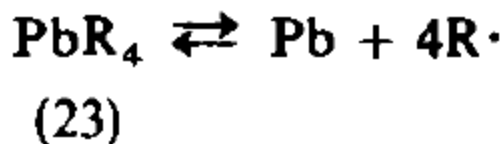
(ب) طاقة ذات مستوى معين تنقل الى الجزئية بحيث تصبح الطريقة أكثر تخصصاً من طريقة التحلل الحراري لاجراء التحلل المتجانس، ولهذا يحصل انشقاق ثنائي اسيل البيروكسيد (Diacyl peroxides) مثل (22) بصورة نقيه عند تحلله ضوئياً:



بينما يؤدي التحلل الحراري في العديد من الحالات الى حصول تفاعلات جانبية أخرى.

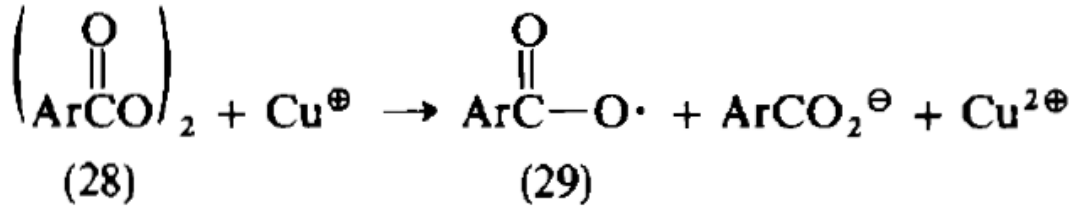
2.2.11 التحلل الحراري:

لقد أجريت معظم الدراسات الأولية على جذور الالكيل ذوات العمر القصير في الطور الغازي (ص 415) عبر تفكك الكيالات المعدن مثلاً (23):

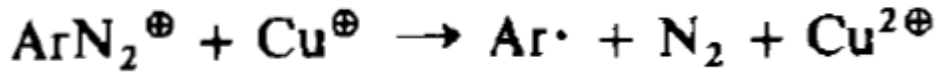


3.2.11 تفاعلات ريدوكس (اكسدة - اختزال):

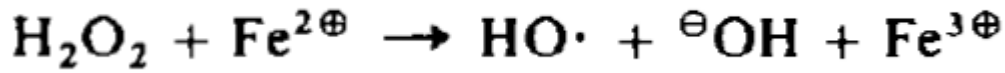
تشمل جميع هذه التفاعلات انتقال الكترولون واحد عند تكوين الجذر ولهذا ليس من الغريب أن نجد إسهام أيونات معادن مثل $\text{Fe}^{2\oplus}/\text{Fe}^{3\oplus}$ و $\text{Cu}^{\oplus}/\text{Cu}^{2\oplus}$ فيها. إذ وجد مثلاً بأن أيونات Cu^{\oplus} تسرع وبشدة تفكك بيروكسيدات الاسيل مثل (28):



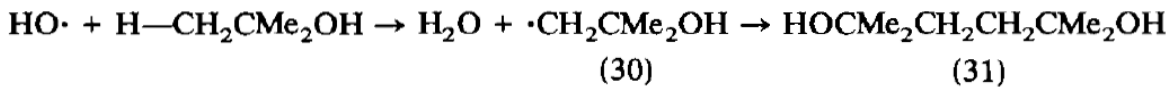
إن هذا التفاعل يشكل طريقة مفيدة لتخليق $\text{ArCOO}\cdot$ إذ قد يؤدي التحلل الحراري للمركب (28) في حصول تفكك لاحق للجذر (29) إلى $\text{Ar}\cdot + \text{CO}_2$. ويشترك Cu^{\oplus} أيضاً في تحويل املاح الدايازونيوم $\text{ArN}_2^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ إلى $\text{ArCl} + \text{N}_2$ (تفاعل ساندمارين) حيث يحتمل جداً تكوين $\text{Ar}\cdot$ كوسيطات عابرة:



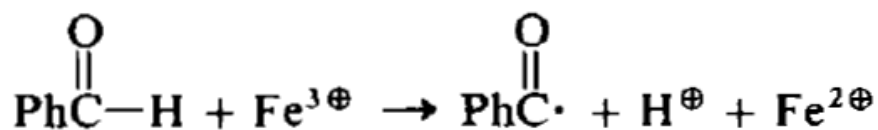
كلا التفاعلين اعلاه هما عملية اختزال ومثال آخر لهما هو استخدام Fe^{+2} لتسريع تفاعلات الاكسدة لمحاليل بيروكسيد الهيدروجين المائية:



ويُعرف المزيج بكاشف فنتون (Fenton's reagent). ويحتمل أن يكون العامل المؤكسد الفعال في التفاعل هو جذر الهيدروكسيل $\text{HO}\cdot$ إن $\text{HO}\cdot$ هو منتزع جيد، وخصوصاً للهيدروجين، حيث بالامكان استخدامه إما لتكوين الجذر الناتج (30) مثلاً، لغرض دراسته بصورة اكثر أو تحضيراً في بعض الحالات عبر تكوين دايمر الجذر الناتج مثلاً (31):

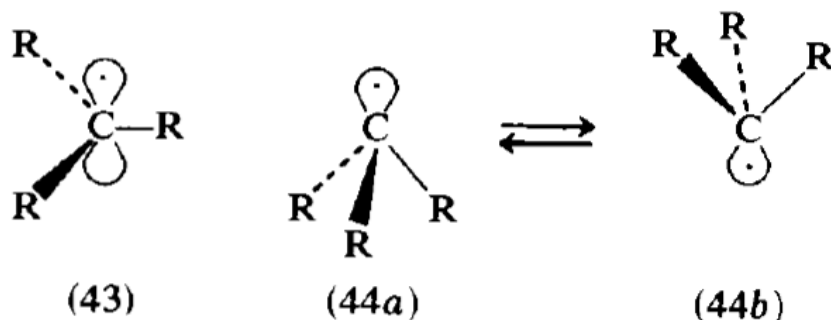


تكوين الجذور عبر عمليات تأكسدية يحتمل أن تحصل أيضاً في الخطوة الأولى للأكسدة الذاتية (auto-oxidation) للبنزالديهايد (ص 451) والتي تُسرّع بالعديد من أيونات المعادن الثقيلة القادرة على نقل الكترون واحد مثل $Fe^{3\oplus}$:

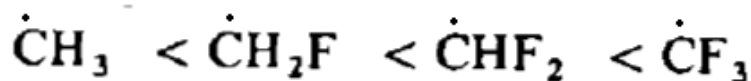


4.11 شكل الجذر واستقراره:

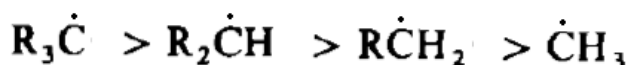
كما في حالة أيونات الكربونيوم (ص 155)، والكاربانيونات (ص 384) فإن السؤال الذي يبرز هو هل تحوي الجذور البسيطة - من النوع $R_3C\cdot$ - الكترونها المنفرد في الاوربتال p (الشكل المستوي، 43) أو الاوربتال الهجين sp^3 (الشكل الهرمي، 44).



استخدمت اطيفاف (e.s.r) لجذر المثيل الحر وهذه الدراسة للاطيفاف توفر معلومات حول استخدام اوربيتال s الذي يضم الالكترتون المنفرد فاكدت اطيفاف e.s.r بان الاوربيتال الذي يضم الالكترتون المنفرد يحتوي او يمتلك صفة الاوربيتال s بنسبه 5% او اقل وهذا يؤكد بان الجذر الحر يفضل الشكل المستوي (SP^2) وهكذا اكدت ذلك استنتاجات اطيفاف UV و IR. صفة الاوربيتال s الحاوي للالكترتون المنفرد تزداد فيه مع زياده تعويض مجاميع تحتوي على الاوكسجين والفلور.

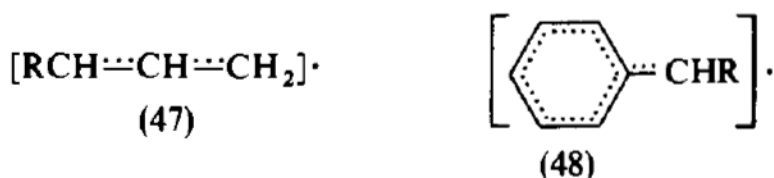


عندما يعوض بمجاميع ساحبه فانه ينتقل من الشكل المستوي SP^2 الى الشكل الهرمي SP^3 اي من $SP^2 \leftarrow SP^3$. بمعنى انه SP^3 تماما في CF_3° اي ان الجذر يكون هرميا الجذور CH_2OH° و CMe_2OH° هي (منحنيه) اي ما ممكن ان تصبح مستويه ولكنها بشكل هرمي. جذور الالكيل ترجح وبصوره مفضله الحاله المستويه لقد وجد بان نسبه استقرار جذور الالكيل البسيطة تتبع الترتيب



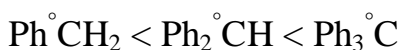
وهذا يعكس سهولة حصول الانشطار المتجانس لاصره C-H في الالكان وبصوره اخص ترتيب تناقص الاستقرار من خلال فوق التعاقب عند الانتقال عبر السلسله اعلاه

جذور من النوع الاليلي $RCH=CH-\dot{C}H_2$ (47) والبنزيلي $Ph\dot{C}HR$ (48) هي أكثر استقراراً وأقل تفاعلاً من جذور الالكيل البسيطة، بسبب لاموضعية الالكترين المنفرد فوق نظام الاوربتال π في كل حالة:



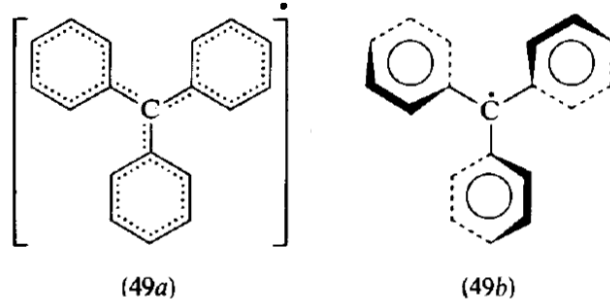
كلا الجذرين هما مستويان تماماً، أي تهجينها sp^2 على ذرة كربون الجذر، إذ أن أقصى تشابك اوربتال p/π – وبالتالي الاستقرار – يحصل في التوزيع الفراغي هذا فقط. إن استقرارية الجذر تزداد بزيادة مقدار اللاموضعية الممكنة، ولهذا يكون الجذر $Ph_2\dot{C}H$ أكثر استقراراً من $Ph\dot{C}H_2$ ، كما وأن الجذر $Ph_3\dot{C}$ (انظر ص 414) هو ذو استقرار عال جداً. إن شكل الجذر $Ph_3\dot{C}$ (49) هو مسألة ذات أهمية إذ أنه يبين علاقة مقدار لاموضعية الالكترين المنفرد والاستقرار الممكن أن يحصل.

وبصوره عامه استقرارية الجذور الحرة تزداد بزيادة مجاميع الارييل .



ان شكل الجذر هو مسألة ذات اهمية اذ انه يبين علاقة مقدار لاموضعية الالكترين المنفرد والاستقرار الممكن ان يحصل.

إن ذرة كاربون الجذر هي sp^2 التهجين بالتأكيد في (49)، أي تقع جميع الأواصر التي تربط الكاربون هذه بحلقات البنزين الثلاث بالمستوى نفسه، طبعاً أقصى استقرار ممكن سيحصل فقط إذا أصبحت جميع حلقات البنزين الثلاث مستوية بالوقت نفسه (49a):



إذ بإمكان الأوربتال p على ذرة الكاربون الوسطية أن يتداخل بصورة متساوية وقصوية مع أنظمة الأوربتال π في الحلقات الثلاث في الترتيب الفراغي هذا فقط.

5.11 تفاعلات الجذر:

بالإمكان منطقياً تقسيم التفاعلات المتنوعة للجذور من وجهة نظر الجذر نفسه إلى:

(أ) التفاعلات أحادية الجزيئة مثلًا التجزؤ (Fregmentation)، إعادة الترتيب (Rearrangment).

(ب) التفاعلات ثنائية الجزئية، مثلاً الديمرة (dimerisation)، التجزؤ غير المتجانس (disproportionation).

(ج) تفاعلات ثنائية الجزئية بين جذور وجزئيات مثلاً الاضافة (Addition)، الازاحة (Displacement)، انتزاع الذرات (Abstraction) (H اعتيادياً).

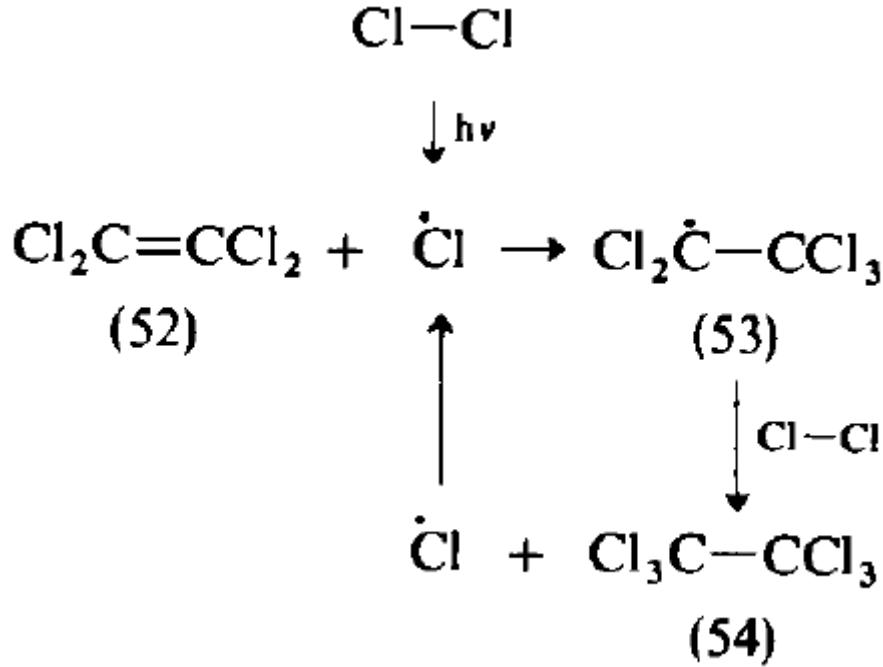
مزايا التقسيم هذا غير جيدة لكونه لا يتلاءم تماماً مع التقسيم العام لأنواع التفاعلات التي اعتمدت لغاية الآن، ولهذا فإننا سنتناقش التفاعلات التي تساهم فيها الجذور كمتفاعلات او كوسيطيات تحت العناوين العامة التالية؛ الاضافة، الازاحة، اعادة الترتيب.

1.5.11 الاضافة:

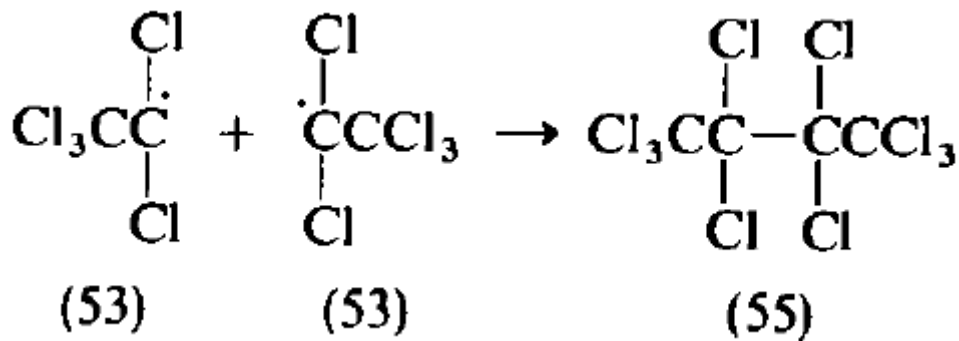
بالتأكيد إن من أهم مجموعة تفاعلات تشمل الجذور هي الاضافات إلى $C=C$ ، حيث يعزى سبب ذلك إلى حد كبير بسبب أهمية الاضافة البوليمرية (مثل Vinyl) (ص 441)، وكذلك لمقدار ما درست فيه ميكانيكتها. إضافة الهالوجينات والحوامض الهيدروهاالوجينية هي مهمة أيضاً.

1.1.5.11 الهالوجينات:

إضافة الهالوجين إلى الألكين عبر جذور وسطية. حيث يرجح الأول في المذيبات القطبية وبوجود حوامض لويس كعوامل مساعدة، بينما يرجح الآخر في المذيبات غير القطبية (أو في الطور الغازي) بوساطة ضوء الشمس، أو الاشعاع U.V.، أو باضافة مجهزات الجذور (البادئات) كعوامل مساعدة. وكمثال لدينا اضافة الكلور المحفزة كيموضوئياً إلى رباعي كلوروايثين (52) التي تشمل تفاعلاً متسلسلاً (انظر ص 414):

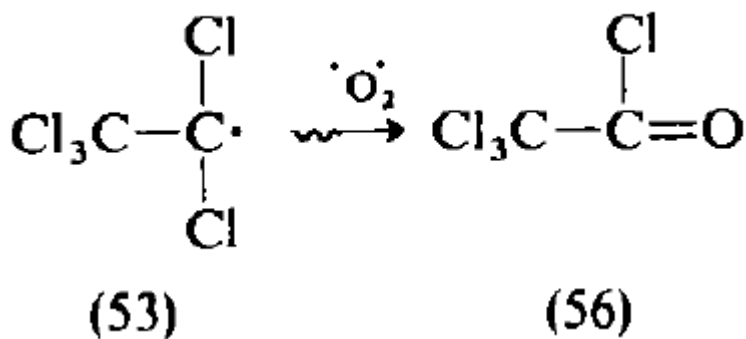


في المراحل الأخيرة من التفاعل، حيث تكون جميع كميات (52) و Cl_2 قد استهلكت تقريباً، ستكون تراكيز (53) و $\dot{\text{Cl}}$ قليلة جداً مقارنة مع تراكيز المادة الأولية، ولهذا فإن اصطدام الجذور بالجزئيات سيكون أكثر حصولاً من اصطدامها بجذر آخر، ومع هذا فإن انتهاء التفاعل المتسلسل سيحصل بالنهاية عبر اصطدام جذر/ بجذر، حيث وجد بأن هذا يشمل عموماً (53) + (53) ← (55):

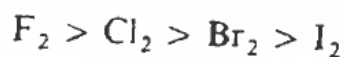


لقد وجد بأن التفاعل يمنع بوجود الاوكسجين، حيث يعزى سبب ذلك لأن لجزيئة الاوكسجين الكيترونيين منفردين وبالتالي فإنها تسلك كجذر ثنائي (انظر ص 460)، $\text{O}-\dot{\text{O}}$ بالرغم من أنها ليست فعالة جداً. إن بوسع جزيئة الاوكسجين ان تلتحم مع جذور وسطية فعالة جداً في تفاعل الاضافة اعلاه محولة اياها الى جذور

بيروكسي ($\text{RaO}-\dot{\text{O}}$) أقل فعالية بكثير وليس لها المقدرة على الاسترسال بالسلسلة. وبالتالي فإن جزيئات الاوكسجين مانعات مقتدرة جداً. واثبات لتفاعل الاوكسجين مع جذور (Pentachloroethyl) (53) يتضح في تكوين (56) حيث يمنع الاوكسجين تفاعل الاضافة الاعتيادي كلياً:



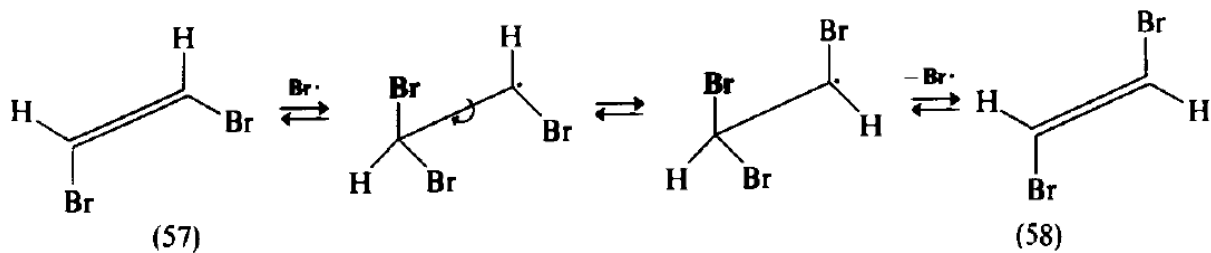
وليس من العجيب أن نجد بأن ترتيب فعالية الاضافة بالجذور لمختلف الهالوجينات الى الالكينات هو بترتيب الاضافة الالكتروفيلية نفسه، أي:



إضافة الفلور - والتي لا تحتاج إلى تنشيط كيموضوي أو غيره - تكون سريعة جداً بحيث ليست بذات فائدة، كما ومن الشائع حصول تفاعلات جانبية كذلك. الكلورة تكون سريعة عموماً وتتم بتفاعلات متسلسلة طويلة كما وأنها ليست متعكسة الا في درجات حرارة أكثر من 200° ، رغم أن ما يحصل عند زيادة الحرارة هو ميل متزايد لانتزاع الهيدروجين وبالتالي حصول تعويض شامل بالكلور - بدلاً من الاضافة - في الحالات الملائمة (انظر ص 446). البرومة تحصل بسهولة ولكنها تتم بسلسلة تفاعلات أقصر إلى حد ما، وتكون متعكسة اعتيادياً، بينما تحصل اليودية بصعوبة، وتكون متعكسة بسهولة. لقد وجد أيضاً بأن تأثير زيادة المعوضات الالكيلية على ذرات كربون الأصرة المزدوجة له تأثير قليل نسبياً على معدل سرعة إضافة الهالوجين، والتأثير هذا هو بالتأكيد أقل بكثير مقارنة بمقداره في الاضافة بالميكانيكية القطبية (ص 260). تعويض هالوجين مثلاً Cl على ذرات كربون الأصرة المزدوجة يؤدي إلى تقليل معدل سرعة التفاعل، فمثلاً يضيف المركب $Cl_2C=CCl_2$ الكلور بسرعة أبطأ بكثير من $CH_2=CH_2$.

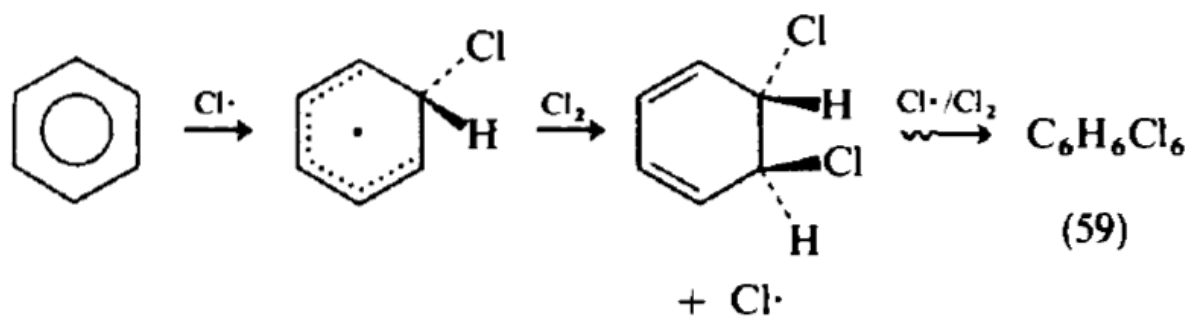
لقد استعملت خاصية الاضافة العكسية لكل من Br_2 و I_2 - وخصوصاً الآخر - في عمليات ايزومرة (isomerisation) (من الأقل إلى الأكثر استقراراً) أزواج من الايزومرات الهندسية التي تحوي آصرة مزدوجة: في حالات بسيطة سس إلى ترانس

مثلاً (57) ← (58). حيث بالإمكان إجراء ذلك بواسطة أشعة u.v. وبوجود كميات قليلة محفزة من Br_2 أو I_2 :



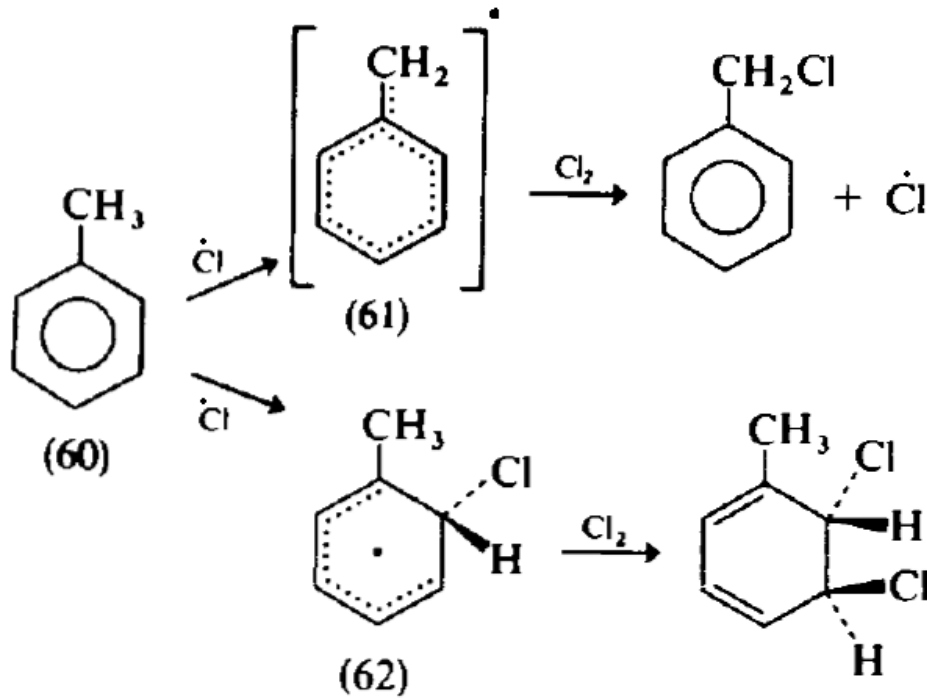
اعتيادياً سيتكون مزيج متوازن تتفوق فيه الصيغة الأكثر استقراراً. ولقد أُثبت حصول التفاعل كما في اعلاه من خلال إضافة وانتزاع $\dot{\text{Br}}$ عبر استخدام Br_2 مشع كعامل مساعد، حيث وجد بأن كل من (57) و (58) في مزيج التوازن الناتج يحتويان على Br مشع.

لقد أُثبت بأن إضافة الكلورين أو البرومين الى البنزين - واحد من تفاعلات الاضافة المتاحة المعدودة لحلقة بنزين بسيطة - تتم عبر مسار جذري، أي أن التفاعل يحفز بالضوء وكذلك عند إضافة البيروكسيدات، ويُبطأ أو يمنع كلياً بالمانعات الاعتيادية، حيث يعتقد بأنه يتم عند استخدام الكلور بالصورة التالية:



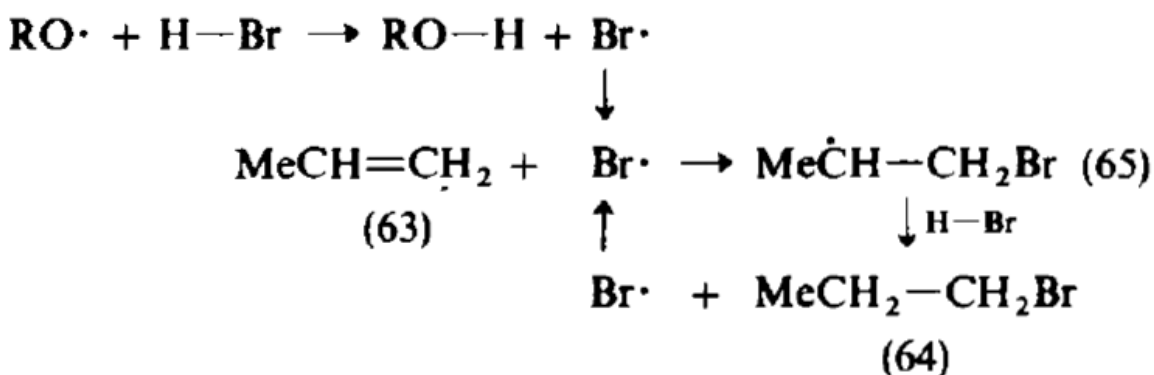
إن الناتج يتكون من مزيج من العديد من الايزومرات الهندسية الثمانية المحتملة للمركب (59) (hexachlorocyclohexane)، إن التفاعل لا يحصل بغياب الضوء أو البيروكسيدات، بينما يحصل تفاعل تعويض الكتروفيلى تام عند وجود حوامض لويس من خلال مسار إضافة / انتزاع (ص 200). بالامكان مع جذور آخر غير $\dot{\text{Cl}}$ مثل Ph إجراء تعويض متجانس تام في البنزين بواسطة مسار إضافة / انتزاع أيضاً (ص 453).

هجوم الجذر على مثيل بنزين (تولوين 60) يؤدي بصورة مفضلة الى انتزاع هيدروجين بوساطة Cl. مؤدياً إلى تعويض تام في مجموعة الميثيل بدلاً عن حصول الاضافة الى النواة. إن هذا يعكس الاستقرار العالي لجذر البنزائل (Benzyl radical) $\text{PhCH}_2\cdot$ (61) (لاموضعي) المتكون أولاً بدلاً عن جذر (hexadienyl) (62) الذي تنفقد فيه الاستقرارية الأروماتية للمادة الأولية:



2.1.5.11 بروميد الهيدروجين:

سبق وأن أشرنا إلى اضافة HBr إلى البروين MeCH=CH₂ (63) تحت ظروف قطبية وتكوين 2- بروموبروبان (ص 263) عند وجود البيروكسيدات (أو تحت شروط آخر تحفز تكوين الجذور) تحصل الاضافة عبر تفاعل سريع متسلسل حيث يتكون 1- بروموبروبان (64)، ويشار للعملية هذه عموماً «بتأثير البيروكسيد Peroxide effect» وتؤدي إلى اضافة ماركونيكوف ضدية (Anti-markownikov). حيث يعزى الفرق في توجيه اضافة HBr إلى حقيقة أن الحالة (القطبية) الاولى تحفز بواسطة H[⊕] وتسترسل عبر أيون كاربونيوم (ثانوي) أكثر استقراراً، بينما تحفز الحالة الثانية (جذور) بواسطة Br[⊙] وتسترسل عبر تكوين جذر (ثانوي) أكثر استقراراً (65):



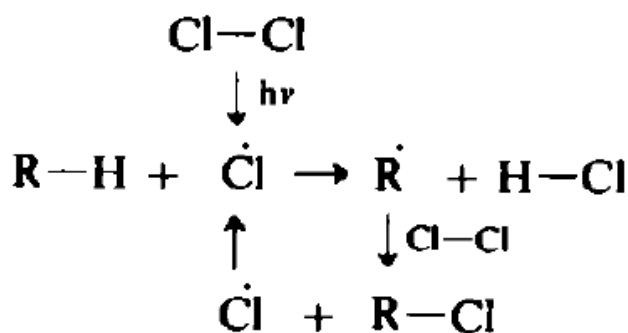
الابداء يحصل بواسطة Br[⊙] وذلك لكون انتزاع الهيدروجين بواسطة RO[⊙] من HBr (كما في اعلاه) هو الأرجح من ناحية الطاقة مقارنة بالاحتمال البديل الذي يتضمن انتزاع البروم وتكوين ROBr+H[⊙]. إن اضافة Br[⊙] إلى (63) كما احتمال بديل لغرض تكوين MeCH(Br)CH₂ (66) لا تحصل، حيث أن الجذور الثانوية مثل (65) هي أكثر استقراراً (انظر ص 430) مثل (66).

2.5.11 الازاحة:

بالرغم من أن معظم التفاعلات التي ستعتبر تحت العنوان هذا هي متكاملة اي تفاعلات استبدال أو تعويض كلية، إلا أن ذلك يتعذر الوصول إليه مباشرة، انظر S_N2 . في بعض الحالات يحصل على جذر من المادة الأولية بالانتزاع (اعتيادياً H)، حيث يعمل الجذر هذا بعدئذ بتفاعل إزاحة أو إضافة الى فصائل أخرى. في بعض الحالات تحصل على الازاحة التامة بتفاعل إضافة / انتزاع.

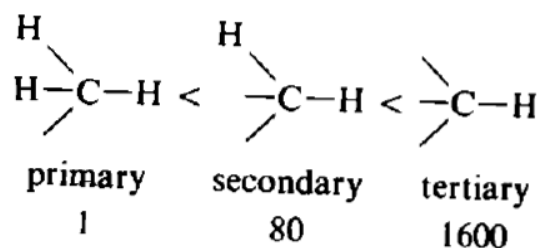
1.2.5.11 الهلجنة:

إن الازاحة الحاصلة على الكربون عند كلورة الالكانات مثلاً تشمل (بعد التكوين المبدئي إلى $Cl\cdot$) انتزاع H من R-H بواسطة $Cl\cdot$ ، ثم انتزاع $Cl-$ من $Cl-Cl$ بواسطة $R\cdot$ (يمكن اعتبار الخطوة هذه كازاحة مباشرة على Cl أيضاً). ثم تتعاقب الخطوتان هاتان بتفاعل متسلسل وسريع جداً.



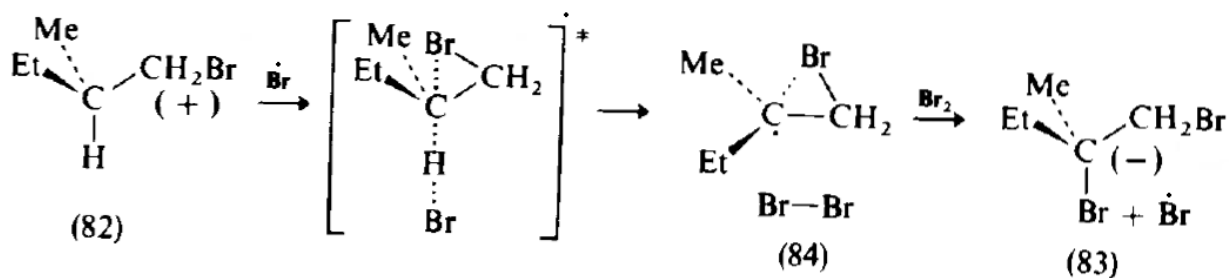
إن طول السلسلة أي عدد تحويلات $R-Cl \leftarrow R-H$ لكل $Cl\cdot$ مكونة بالتحلل الضوئي هو $\approx 10^6$ للميثان، حيث يمكن أن يكون التفاعل متفجراً بضوء الشمس.

قلة فعالية Br مقارنة مع Cl تجاه انتزاع H - تعني بأن البرومة هي أكثر انتقائية من الكلورة (الأرقام تشير إلى انتزاع H - بواسطة Br بدرجة 25°):



وبالتالي يمكن استخدام الحقيقة هذه تحضيرياً / تخليقياً، لذلك نجد بأن برومة $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ تؤدي إلى تكوين $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ فقط (انظر ص 446).

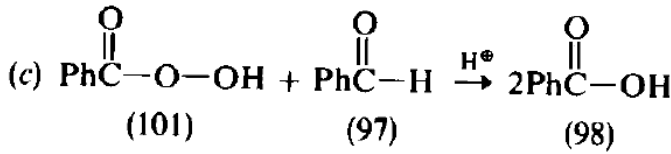
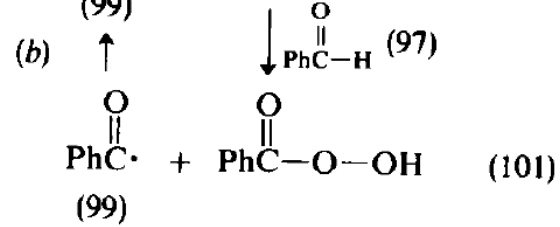
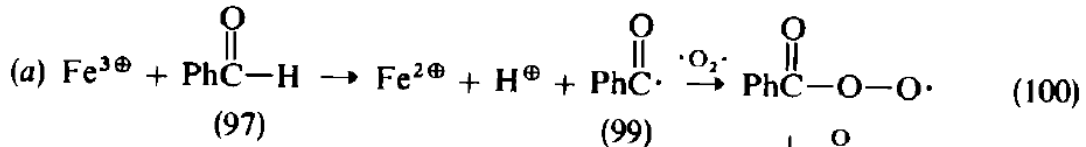
إن برومة 1-bromo-2-methylbutane (+) (82) تنتج بروميداً نشطاً ضوئياً 1,2-dibromo-2-methylbutane (-) (83)، أي أن التعويض يتم مع الاحتفاظ بالتوزيع الفراغي. ويعتقد بأن هذا ينجم عن تداخل المعوض الأصلي (-) برومو مع أحد جوانب الجذر الوسطي (84) - الذي هو معاكس إلى الجانب الذي انتزعت منه الهيدروجين - وبذلك يسهل الهجوم بواسطة Br_2 على الجانب الآخر بحيث يؤدي إلى الاحتفاظ بالتوزيع الفراغي:



2.2.5.11 الأكسدة الذاتية:

الأكسدة الذاتية (Autoxidation)، هي أكسدة المركبات العضوية بواسطة O_2 في درجات حرارة منخفضة وتشمل تفاعلاً جذرياً متسلسلاً.

إن الألديدات، وخصوصاً الأروماتية منها هي حساسة جداً للأكسدة الذاتية؛ لذلك يتحول البنزالديهيد (97) إلى حامض البنزويك (98) بسرعة في الهواء وبدرجة حرارة الغرفة. إن التفاعل هذا يسرع بالضوء وكذلك بمحفزات الجذور الاعتيادية، إلا أنه حساس جداً لوجود كميات قليلة جداً من أيونات المعدن التي بإمكانها أن تعمل كعوامل مساعدة ذات الكترول واحد (انظر ص 422) مثلاً Fe^{+3} ، Co^{+3} ... الخ.



إن الأكسدة تبدأ (a) بواسطة Fe^{+3} لتكوين جذر البنزويك (99)، الذي يضيف إلى جزيئة اوكسجين مكوناً جذر البيربنزوات (Perbenzoate) (100)، الذي يتفاعل مع البنزالديهيد (97) لكي يكون حامض البيربنزويك (101) وجذر بنزويل آخر (99) - الخطوتان الآخرتان تكونان التفاعل المتسلسل (b).

إن الناتج النهائي الحقيقي ليس حامض البيربنزويك (101) لأن الآخر يعاني من تفاعل غير جذري (c) سريع ومسرّع بالحامض مع كمية أخرى من البنزالديهيد (97) لكي ينتج حامض البنزويك (98). ولكون التفاعل الآخر (c) مسرّع بالحامض فإنه يزداد سرعة مع زيادة نمو تراكيز حامض البنزويك (98) الناتج أي تسريع ذاتي.