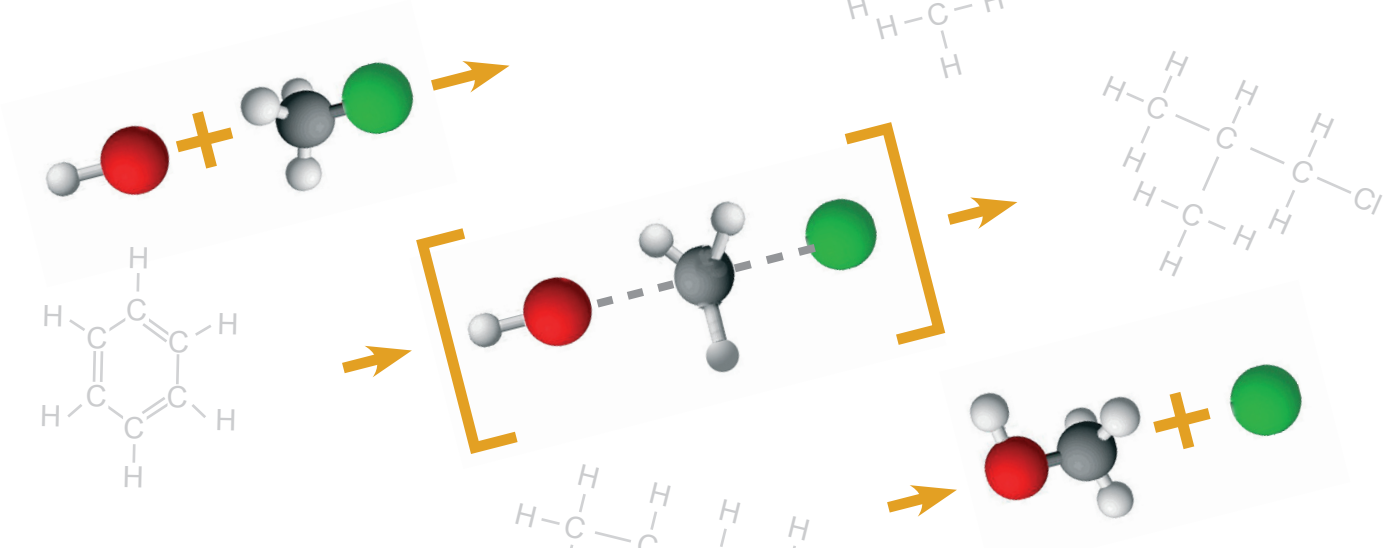
פרק שני

תגובות התמרה – "צעד אחרי צעד"



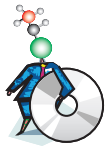
פרק שני
תגובות התמרה – "צעד אחרי צעד"

"המנגנונים שהגיעו לשטוקהולם" – פרסי נובל 2004 ו–2005

בשנת 2004 ניתן פרס נובל בכימיה למדענים ישראלים מהטכניון, פרופ׳ אברהם הרשקו ופרופ׳ אהרון צ׳חנובר. שני המדענים הציעו מנגנון לתגובה אורגנית המתרחשת בגופנו, פירוק חלבונים. הכרת מנגנון התגובה מאפשרת למדענים לנצל אותו בחיפוש אחר תרופות למחלות שונות כגון CF (ציסטיק פיברוזיס) ולהגנה על תאים מווירוסים שונים.

בשנת 2005 התחלקו בפרס נובל לכימיה שני מדענים אמריקאים, גרובס (Grubbs) ושרוק (Schrock) ומדען צרפתי בשם שובין (Chauvin). השלושה קיבלו את הפרס על עבודתם בחקר תגובות של תרכובות פחמן ועל פיתוח מנגנון לתגובה מיוחדת שגילו, הנקראת מתאתזיס (Metathesis). הכרת מנגנון התגובה מאפשרת להשתמש בו כיום בייצור תרופות, בתעשיית הפלסטיק ובייצור "חכם" וידידותי יותר לסביבה של חומרים שבתהליך היצירה שלהם נוצרת כמות קטנה מאוד של פסולת רעילה.

בפרק זה נחקור שני מנגנונים מרכזיים המתארים כיצד מתרחשות תגובות של תרכובות פחמן ונלמד כיצד הכרת המנגנונים מאפשרת לנו לחזות מראש את התוצרים ולקבל חומרים מגוונים.



מולקולות במסע וירטואלי – פרסי נובל

אנימציה של מנגנון תגובת המטאתזיס, שזיכה את המגלים בפרס נובל בכימיה בשנת 2005, תוכלו למצוא באתר:
http://nobelprize.org/2005/info.pdf

א. מהו מנגנון תגובה?

הכרת החומרים והתכונות האופייניות להם דומה ללימוד שפה ע"י הכרת אוצר מילים. אך כדי לשוחח בצורה מושכלת ולבנות משפטים ממילים אלו, לא די בכך. יש להכיר גם את כללי הדקדוק.
בדומה לכך, כדי להבין כיצד מתרחשת תגובה או כדי לתכנן תגובות לשם קבלת תוצרים רצויים, לא די לדעת מהם המגיבים והתוצרים. לשם כך עלינו להכיר גם את "מנגנון התגובה".

***מנגנון תגובה** = מודל המתאר את שלבי התגובה, צעד אחר צעד, והמראה את הסדר והאופן שבו נשברים קשרים במגיבים ונוצרים קשרים חדשים בתוצרים.*

"מסך עשן ..." – תגובה בין אמוניה למימן כלורי

כאשר מקרבים בקבוק ובו תמיסת אמוניה מרוכזת לבקבוק תמיסת מימן כלורי מרוכזת ומסירים את הפקקים משניהם, מתקבל מסך עשן לבן.
העשן הלבן נוצר בתגובה בין הגז $NH_{3(g)}$ והגז $HCl_{(g)}$ שנפלטו מן הבקבוקים.

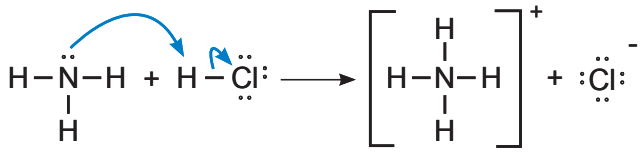
-כתבו ניסוח מאוזן לתגובה.

כיצד אפשר להסביר את התגובה שהתרחשה?

האמוניה קיבלה פרוטון ועל כן היא בסיס (על פי ברונסטד), והמימן הכלורי מסר פרוטון

ועל כן הוא חומצה (על פי ברונסטד). היונים NH_4^+ ו– Cl^- שנוצרו, נמשכו אלו לאלו ויצרו גביש יוני – אמוניום כלורי NH_4Cl .

כאן מתעוררת שאלה נוספת: איך משתחרר פרוטון H^+ ממולקולת HCl שהיא בעלת קשר קוולנטי קוטבי? התשובה נמצאת במנגנון התגובה שאנו מציעים.



כל חץ בתגובה מבטא מעבר של זוג אלקטרונים

הסבר המנגנון:

לכל מולקולת אמוניה NH_3 זוג אלקטרונים לא–קושר המהווה את האזור הטעון במטען שלילי שבה. במפגש עם מולקולת HCl מתרחשים התהליכים הבאים:

1. כל מולקולת אמוניה מתקיפה בעזרת זוג האלקטרונים הלא–קושר את הקצה החיובי של מולקולת HCl ומושכת אליה את הפרוטון שבמולקולה.
2. נוצר יון אמון NH_4^+ הקרוי אמוניום.
3. זוג אלקטרוני הקשר עובר אל אטום הכלור.
4. נוצר יון כלור שלילי Cl^- הקרוי כלוריד.

כל שרשרת האירועים הזו מתוארת בשרטוט המנגנון על ידי סדרת מצבים "קפואים" בזמן, שבהם לא ניתן להבחין בתנועה של החלקיקים (מולקולות, יונים, אלקטרונים). אך למעשה, כל התהליך מראשיתו ועד סופו הוא דינאמי. תנועה ארוכה אחת המתרחשת ברצף, בלי "עצירות פתע". החיצים בציור המתאר את מנגנון התגובה נועדו להתגבר על קושי זה בתיאור המציאות, ולכן כאמור, כל חץ במנגנון מבטא תנועת אלקטרונים.

הנחיות לכתיבת מנגנוני תגובה באמצעות חצים

א. השתמשו בחצים "מעוגלים" כדי לתאר תנועת זוגות אלקטרונים בכל שלב של התגובה. כל חץ מציין זוג אחד של אלקטרונים.

ב. שרטטו תמיד את החצים בכיוון תנועת האלקטרונים.

ג. הקפידו להתחיל כל חץ בזוג האלקטרונים ולא באטום שאליו הם קשורים.

ניתן לראות תגובות מעין אלו כתחרות בין שני חלקיקים בעלי זוג אלקטרונים לא–קושר על קבוצה הטעונה במטען חיובי חלקי (פרוטון H^+ ממולקולת HCl). זוהי דרך נוספת לתאר תגובה של חומצה ובסיס באמצעות הגדרה חדשה שפיתח לואיס למושגים אלה.

ב. חומצות ובסיסי לואיס - גורם מניע בתגובות של תרכובות פחמן

ב1. "זוג אלקטרונים בפעולה" – חומצות ובסיסים על פי לואיס

תיאוריית לואיס (Lewis) מגדירה את המושגים חומצה ובסיס בדרך שונה מזו שהכרנו על פי תיאוריית ברונסטד לאורי (Bronsted-Lowry).
על פי תיאוריית ברונסטד לאורי, חומצה היא צורן המשחרר פרוטון ובסיס הוא צורן המקבל פרוטון. ואילו על פי לואיס:

***בסיס** = צורן בעל <u>זוג אלקטרונים</u> לא–קושר, המסוגל לתרום אותו ליצירת קשר קוולנטי.*

***חומצה** = צורן המקבל <u>זוג אלקטרונים</u> .*

***תגובת חומצה–בסיס** = מעבר <u>זוג אלקטרונים</u> מהבסיס לחומצה ליצירת קשר קוולנטי ביניהם.*

המיוחד בהגדרתו של לואיס היא העובדה שחומצות ובסיסי לואיס אינם חייבים להיות תרכובות המכילות יוני H^+ או OH^- ואף אינם חייבים לשחרר או לקבל פרוטון H^+. גם תרכובות מולקולריות וגם יונים טעונים יכולים להתנהג כחומצות או כבסיסי לואיס, וזאת

בתנאי שהם מסוגלים לקשור אליהם זוג אלקטרונים, או לחילופין לתרום זוג אלקטרונים לא–קושרים ליצירת קשר קוולנטי. יחד עם זאת, אפשר לומר כי כל בסיס ברונסטד הוא גם בסיס לואיס. כל בסיס שמקבל פרוטון H^+ וקושר אותו לזוג אלקטרונים (לא–קושרים) שלו, תורם למעשה את זוג האלקטרונים הללו ומתנהג כבסיס לואיס.

לגבי חומצות לואיס: תרכובות רבות המכילות יסודות של הטור השלישי, כמו בור (B) או אלומיניום (Al), פועלות כחומצות לואיס. לאטומי הטור השלישי יש רק שלושה אלקטרוני ערכיות ולכן ביצירת קשרים בין אטום כזה לאטומים אחרים מתקבלים שלושה זוגות אלקטרונים ולא ארבעה. לכן כאשר בסיס לואיס מתקשר למולקולה המכילה אטום מהטור השלישי, מתקבל זוג אלקטרונים נוסף, וכך מגיעים להיערכות יציבה יותר, דמוית גז אציל (כלל האוקטט).

בניסוי הבא נכיר תרכובת המגיבה בתגובה לא צפויה, תגובת חומצה–בסיס על פי לואיס.

ניסוי 1: "המשקע הנמס בכל מצב..."
תגובת אלומיניום הידרוקסיד עם חומצה ועם בסיס

חומרים וציוד

- 5 מ"ל תמיסת אלומיניום חנקתי $Al(NO_3)_3$ 0.1M
- תמיסת נתרן הידרוקסידי NaOH 1M בבקבוקון עם טפי
- תמיסת נתרן הידרוקסידי NaOH 2M בבקבוקון עם טפי
- תמיסת חומצה כלורית HCl 1M בבקבוקון עם טפי
- כן עם 6 מבחנות
- 2 פקקים למבחנות

מהלך הניסוי

1. הכניסו למבחנה 5 סמ"ק תמיסת אלומיניום חנקתי $Al(NO_3)_{3(aq)}$ והוסיפו לתוכה 15 טיפות תמיסת NaOH 1M.

   כתבו ניסוח מאוזן עבור התגובה שהתרחשה.

2. חלקו את המשקע $Al(OH)_{3(s)}$ (המופיע כתרחיף בתוך התמיסה) שהתקבל בשלב א' לשתי מבחנות. לאחת, הוסיפו כ–15 טיפות תמיסת חומצה HCl 1M עד להופעת שינוי נראה לעין.

   כתבו ניסוח מאוזן לתגובה.

   מהו סוג התגובה? מהו תפקיד כל מגיב בתגובה?

3. הוסיפו למבחנה השנייה כ–15 טיפות תמיסת NaOH 2M עד להופעת שינוי נראה לעין.

האם לדעתכם תגובה זו היא מאותו סוג כמו התגובה בסעיף ב'?

הסבירו.

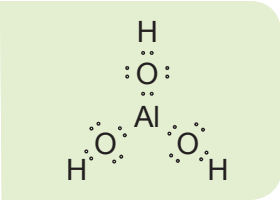
ראינו כי המשקע הלבן של $Al(OH)_{3(s)}$ נמס בתמיסת החומצה כיוון שהוא מגיב עמה בתגובת חומצה–בסיס המוכרת לנו.

ניסוח התגובה:

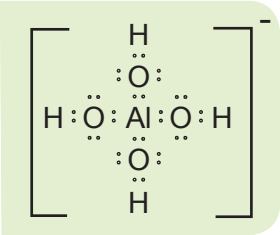
$$Al(OH)_{3(s)} + 3H_3O^+_{(aq)} + 3Cl^-_{(aq)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)} + 3Cl^-_{(aq)}$$

אולם כיצד נסביר את המסת המשקע $Al(OH)_{3(s)}$ בתמיסת $NaOH_{(aq)}$ המוכרת לנו כתמיסה בסיסית אף היא?

הסבר לתגובה זו יכול להינתן רק על פי המושגים החדשים שהכרנו זה עתה – תגובת חומצה ובסיס על פי לואיס.



מעיון בנוסחת המבנה של המשקע $Al(OH)_{3(s)}$: נראה שאטום האלומיניום מוקף על ידי שלושה זוגות אלקטרונים ויכול למשוך אליו זוג אלקטרונים נוסף ולקבל בכך היערכות דמוית גז אציל. לכן הוא יכול להתנהג כחומצת לואיס.

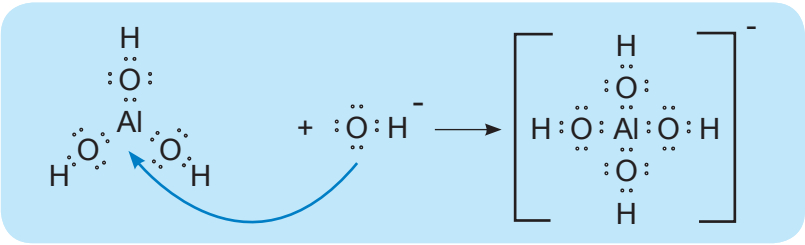


לעומתו, יון ההידרוקסיד $OH^-_{(aq)}$ הוא בסיס לואיס. יש לו זוג אלקטרונים לא–קושר שאותו הוא יכול לתרום. בין יון ההידרוקסיד OH^- לבין המשקע $Al(OH)_3$ מתרחשת תגובת חומצה–בסיס על פי לואיס, שבה נוצר יון (מורכב) ממוים ולכן המשקע נמס.

ניסוח התגובה:

$$Al(OH)_{3(s)} + Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow Al(OH)_4^-{}_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

מנגנון התגובה:



ב2. בסיסי לואיס בפעולה – תגובות ההתמרה

בפרק א׳ הסברנו את חשיבות הקבוצה הפונקציונלית בקביעת תכונות החומר: ראינו כי מולקולות של תרכובות אורגניות מורכבות מצירוף של שלד פחמני וקבוצה פונקציונלית הקשורה אליו. מצאנו גם כי החלפת קבוצה פונקציונלית אחת בשנייה במולקולות של תרכובת מסוימת גורמת להפיכת התרכובת לתרכובת אחרת, בעלת תכונות כימיות ופיזיקליות שונות. חומצות ובסיסי לואיס תופסים מקום נכבד בהסבר המתרחש במעברים אלה של קבוצות פונקציונליות.

נדגים התרחשות כזו על ידי תיאור תגובה שבה מופק כוהל (ROH) מאלקיל הליד (RCl) ומים.

ניסוי 2: מבוטיל כלורי לבוטאנול

בניסוי זה נפיק כוהל (ROH) מאלקיל כלורי (RCl) בתגובת התמרה. חומר המוצא להפקת הכוהל יהיה בוטיל כלורי (C_4H_9Cl).

חומרים וציוד

- 1 מ״ל בוטיל כלורי (מומלץ 2–כלורובוטאן)
- 5 מ״ל תמיסת 2% $AgNO_3$ מומס באתנול 95%
- פס נייר pH באורך 10 ס״מ
- פיפטה 5 מ״ל
- פיפטה 1 מ״ל מכוילת
- מבחנה

מהלך הניסוי

הכניסו למבחנה קטנה 5 מ״ל תמיסת $AgNO_3$. הוסיפו כ–0.4 מ״ל בוטיל כלורי והכניסו לתוכה נייר pH כך שקצהו יבלוט מחוץ לתמיסה. צפו במתרחש במשך מספר דקות.

1. *מהו המשקע שהתקבל? כתבו ניסוח מאוזן לתגובת השיקוע.*
2. *מה ניתן ללמוד מהופעת המשקע על השינוי שחל במטען הכלור במהלך התגובה שקדמה לתגובת השיקוע?*

3. *מדוע, לדעתכם, הוסיף המשקל רק לאחר מספר דקות? כיצד השפיעה הוספת תמיסת $AgNO_{3(aq)}$ על התגובה שקדמה לתגובת השיקוע?*
4. *מה ניתן ללמוד משינוי הצבע של נייר ה-pH לגבי חומציות התמיסה?*
5. *איזה יון לדעתכם יתקבל בתוצרים?*

למעשה התרחשו כאן שתי תגובות :

$$(1)\ C_4H_9Cl_{(l)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_4H_9OH_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$(2)\ Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$$

הוספת תמיסת כסף חנקתי הגבירה את התגובה הישירה במערכת שיווי המשקל ובכך הטתה את תגובה (1) לכיוון התוצרים.

אם נתבונן שנית בניסוח המאוזן של תגובה (1) נראה שבכל מולקולת מגיב (בוטיל כלורי), קבוצת הידרוקסיל (OH) שמקורה במים, "מחליפה" את אטום הכלור שבמולקולה ונקשרת לשלד הפחמני. הכלור עוזב כיון שלילי ($Cl^-_{(aq)}$) .

תהליך זה נקרא "התמרה" והוא אופייני למגוון רחב של תהליכים בכימיה בכלל ובתרכובות פחמן בפרט.

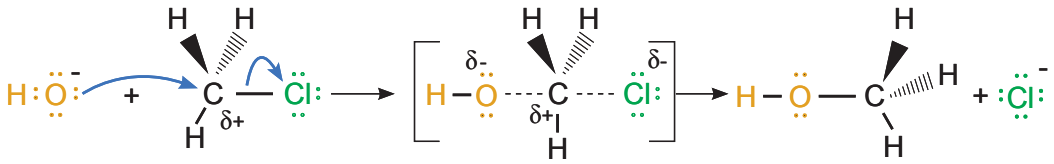
***התמרה בתרכובות פחמן** = תגובה שבמהלכה מוחלפת קבוצה פונקציונלית אחת הקשורה לשלד הפחמני בקבוצה פונקציונלית אחרת.*

ג. התמרה במבט לעומק

ג1. מנגנון תגובת התמרה

נעקוב צעד אחרי צעד אחר מנגנון תגובת ההתמרה של אלקיל הליד מתיל כלורי CH_3Cl שהוא בעל השלד הפחמני הקטן ביותר CH_3 .

$$CH_3Cl_{(g)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3OH_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$



1. הקשר C–Cl במולקולה בעלת צורת הטטרהדר הוא קוטבי. לכלור מטען חלקי שלילי (δ–) ולפחמן מטען חלקי חיובי (δ+). יון ההידרוקסיד השלילי OH^- עם זוג האלקטרונים הלא–קושרים שעל אטום החמצן, מתקרב לאטום הפחמן שעליו מטען חיובי חלקי (δ+), מהצד המנוגד לקשר C–Cl, ומתחיל ליצור קשר עמו. באותו זמן, הקשר C–Cl מתרופף והכלור מתחיל להתרחק (בגלל דחייה בין אלקטרונים) כשהוא מושך אליו את זוג אלקטרוני הקשר C–Cl. התוצאה: נוצר צורן מיוחד שבו לאטום הפחמן קשורים חמישה זוגות אלקטרונים. בשל ענני האלקטרונים הרבים יחסית, נוצר מבנה מאוד בלתי יציב, בעל אנרגיה גבוהה ביותר. למבנה של חלקיק זה קוראים "מצב מעבר".

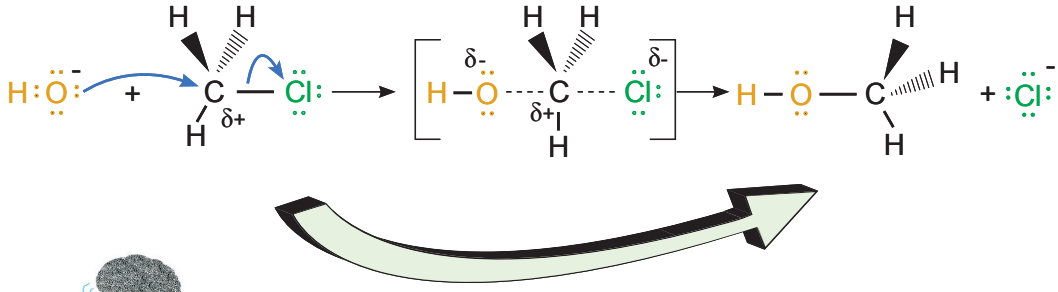
***מצב מעבר** = הצורן בעל האנרגיה הפוטנציאלית הגבוהה ביותר בתגובה*[1].

כיוון שבמצב הזה הקשרים במגיבים נשברו באופן חלקי וגם בתוצרים הם נוצרו באופן חלקי, אנחנו נוהגים לסמנם בקו מקווקו.

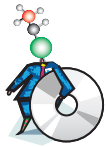
2. מצב המעבר אינו יציב בשל חמשת הקשרים של הפחמן, ולכן מבנהו כבר אינו טטרהדר אלא בי–פירמידה משולשת (כפי שראיתם בסדנה) מפני שמבנה מרחבי זה מקנה מינימום דחייה בין ענני האלקטרונים הרבים. תוחלת החיים שלו היא רק כ– 10^{-15} שניות.

3. הכלור עוזב מיד עם זוג אלקטרוני הקשר C–Cl ומשתחרר כיון שלילי. באותו זמן מתחזק הקשר בין הפחמן לחמצן של קבוצת ההידרוקסיל. יון ההידרוקסיד נקשר לאטום הפחמן. לטטרהדר שנוצר יש מבנה הפוך מהטטרהדר המקורי. לתהליך זה קוראים "היפוך וולדן" והוא מזכיר היפוך של מטרייה ברוח חזקה.

1 – יש המסמנים את מצב המעבר גם בסימן זה: ‡



היפוך וולדן



מולקולות במסע וירטואלי – היפוך וולדן בתגובת התמרה

צפו באנימציה של המנגנון:

- *זהו את הנוקלאופיל, מצב המעבר והתוצרים.*
- *שימו לב להיצרכות המרחבית של מצב המעבר בהשוואה למבנה החומר המוחקף במגיבים ובהשוואה לתוצר.*
- *השוו את התוצר שהתקבל למגיב וודאו שהוא טטרהדר בעל מבנה הפוך מזה של הטטרהדר המקורי.*

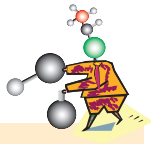
ג2. התמרה – היבט מרחבי

על פי המנגנון שהכרנו בתגובת ההתמרה, היון המתקיף מתקרב אל אטום הפחמן מהצד המנוגד לקבוצה העוזבת וגורם להיפוך המבנה המרחבי סביב אטום הפחמן, כך שהטטרהדר שנוצר הפוך לזה המקורי.

מה המשמעות של היפוך כזה? באילו מקרים יש לו חשיבות?

בפרק א' למדנו על ההיבט המרחבי של המולקולות. הכרנו את שני האננטיומרים (–) ו– (+) של מולקולת האספרטם שטעמם שונה בשל המבנה המרחבי השונה שלהם.

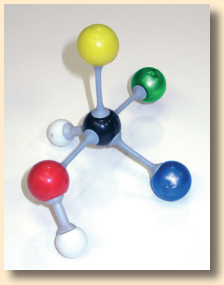
"היפוך המטרייה" המתרחש בתגובה שבה משתתף מגיב בעל פחמן א–סימטרי אחד, גורם למולקולה בעלת מבנה מרחבי טטרהדרי מסוים להפוך למולקולה בעלת מבנה טטרהדרי מרחבי הפוך. לפיכך אם אנו מכירים את מבנהו המרחבי של המגיב אנו יכולים לצפות מראש גם מה יהיה המבנה המרחבי של התוצר. נחזור ונדגים את ההיפוך על ידי עבודה בסדנת המודלים.



הכול בידיים שלנו – סדנת מודלים א'

נבנה את מולקולת המגיב, מצב המעבר ומולקולת התוצר בתגובת ההתמרה הבאה:

$$CH_3CHClC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3CHOHC_2H_5 + Cl^-$$



מצב מעבר

1. בנו דגם עבור מולקולת בוטיל כלורי בעזרת מודל כדור–מקל. השתמשו בכדורים בצבעים שונים עבור כל קבוצת אלקיל, עבור המימן ועבור הכלור. בנו דגם גם לקבוצת ההידרוקסיל OH. שמרו את הדגם שבניתם לשלב 4.
בחרו בכדור בעל 5 חורים עבור אטום הפחמן המרכזי של מצב המעבר והשלימו את הדגם המייצג את מצב המעבר.
2. בנו דגם עבור מולקולת התוצר (הכוהל). שימו לב למבנה המרחבי שהתקבל.
3. סובבו את מולקולת התוצר שקיבלתם והניחו אותה על מולקולת המגיב, כך שאטום הכלור במגיב יחפוף את קבוצת ההידרוקסיל בתוצר.

?

א. האם גם קבוצות פונקציונליות זהות הנמצאות במולקולות המגיב והתוצר יחפפו אלו לאלו?

ב. האם הטטרהדר של מולקולת התוצר זהה או הפוך לטטרהדר של מולקולת המגיב?

כיצד קשורים שלבי התגובה השונים המתוארים במנגנון למושג תגובת חומצה–בסיס על פי לואיס שהכרנו זה עתה?

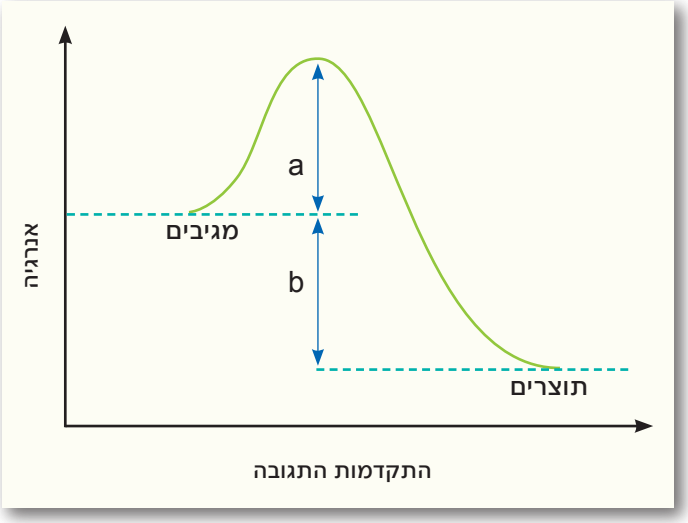
יון ההידרוקסיד פעל כאן כבסיס לואיס, כיוון שתרם זוג אלקטרונים לקשר עם אטום הפחמן בשלד הפחמני של האלקיל הליד. אטום הפחמן, שהיה בעל מטען חיובי יחסי, שימש כחומצת לואיס, כיוון שקיבל זוג אלקטרונים.

נראה שהשתתפו בתגובה על השלד הפחמני שני בסיסי לואיס: האחד (יון ההידרוקסיד) – נקשר אליו והשני (יון הכלור) – עזב אותו. זהו מעין משחק "כיסאות מוזיקליים" אך למעשה ה"משחק" מורכב יותר, כפי שנראה בהמשך.

עכשיו תורכם

נתונה התגובה הבאה:

1. *על סמך ניסוח התגובה קבעו: מיהו הבסיס המתקיף? מי הבסיס העוזב? מי החומר המותקף?*
2. בגרף שלפניכם מתוארים שינויי האנרגיה במהלך התגובה.



א. כמה קשרים יש לאטום הפחמן במגיב CH_3Cl? מה המבנה המרחבי שלו?

ב. כמה קשרים יש לאטום הפחמן במצב המעבר? אילו מביניהם בעלי חוזק דגיל ואילו חלשים יחסית? כיצד קבעתם זאת? תארו את המבנה המרחבי של מצב המעבר.

ג. מה המבנה המרחבי של התוצר CH_3OH? במה הוא שונה מזה של המגיב CH_3Cl?

ד. מה ניתן ללמוד מהגרף על יציבות מצב המעבר?

ה. איך נקראת האנרגיה המתוארת בצרך a?

ו. מהי האנרגיה המתוארת בצרך b?

ז. האם התגובה אקזותרמית או אנדותרמית?

ג3. נוקלאופילים – "שחקני מפתח" בהתמרה

אפשר לחקור את המתרחש בתגובות התמרה גם מזווית ראייה אחרת, ע"י שימוש במונחים חדשים. המילה נוקלאופיל נגזרת משתי מילים. מהמילה נוקלאוס: גרעין, שהוא החלק החיובי של האטום, ומהמילה פיליה: אהבה, משיכה.

***נוקלאופיל** = חלקיק "אוהב גרעין חיובי", מתקיף את הקוטב החיובי במולקולה ונקשר אליו.*

התמרה נוקלאופילית *(S_N2)[2] = תגובת התמרה הנעשית בעזרת נוקלאופיל.*

נוקלאופילים הם בסיסי לואיס מפני שיש להם זוג אלקטרונים זמין ליצירת קשר קוולנטי.
נוקלאופילים אינם חייבים להיות דווקא יונים שליליים, כדוגמת OH^- או Cl^-. הם יכולים להיות גם מולקולות ניטרליות כדוגמת H_2O או ROH שבהן זוגות האלקטרונים הלא-קושרים על החמצן הם הגורם המתקיף.

נוקלאופיל חזק *= נוקלאופיל המתקיף ונקשר אל הקוטב החיובי של המולקולה במהירות.*

1. האם היונים הם נוקלאופילים חזקים יותר בהשוואה למולקולות הלא-טעונות שמהם נוצרו? לדוגמה: יון ההדרוקסיל לעומת המים. הסבירו.

התמרה נוקלאופילית מורכבת משני חלקים המתרחשים בעת ובעונה אחת.
החלק הראשון הוא התקפה נוקלאופילית: הנוקלאופיל מתקיף את המולקולה באמצעות זוג האלקטרונים שלו, מתחיל ליצור אתה קשר קוולנטי ונוצר מצב מעבר.
החלק השני הוא היפרדות הקבוצה העוזבת: הקבוצה העוזבת ניתקת ממצב המעבר ועוזבת עם זוג אלקטרוני הקשר.
במצב המעבר הקבוצה המתקיפה והקבוצה העוזבת קשורות שתיהן באופן חלקי לאטום הפחמן המרכזי.
כדי שהתמרה נוקלאופילית תתרחש, צריכים להתקיים שני תנאים עיקריים: נוקלאופיל חזק וקבוצה עוזבת טובה. נוקלאופיל חזק נקשר אל הקוטב החיובי של המולקולה במהירות וקבוצה עוזבת טובה צריכה להיות מסוגלת לעזוב את המולקולה תוך משיכת זוג אלקטרוני הקשר אליה ויצירת יון שלילי נפרד.
הסיפור שלפנינו מתאר תגובת התמרה המתרחשת בים הבלטי מתום מלחמת העולם השנייה ועד היום ויש לה השלכות סביבתיות ובריאותיות מורכבות.

---

2 – Nucleophilic Substitution

התמרה במצולות הים הבלטי

זה היה יום רגיל, השנה הייתה 1969. הדייג הדני וולטר הולם תורסון, נער כבן 15, גילה חבית מוזרה ברשת הדייגים שפרש בים כהרגלו מדי יום. בתנועה מיומנת זרק תורסון את החבית האפורה והסדוקה לים ואז הרגיש בנוזל שמנוני שדלף מהחבית, לכלך את ידיו וכיסה את הדגים שברשת. שעות לאחר מכן, כשניסה לשטוף את הנוזל השמנוני מהדגים, הכה בו הכאב. "זה היה בלתי נסבל! ידי התכסו בשלפוחיות ענק!" אמר בבית החולים.

תורסון נזקק להשתלת עור בידיו ושהה שלושה חודשים בבית החולים, אך ידיו נותרו מצולקות.

החבית המסתורית הכילה גז חרדל מתוצרת גרמניה הנאצית. חביות כאלה, המכילות 300,000 טון גז עצבים וגז חרדל, נזרקו על ידי גרמניה ובנות הברית למצולות הים הבלטי בתום מלחמת העולם השנייה, באין דרך אחרת, טובה יותר, להיפטר מהן. 34 ספינות ובהן 152,000 טון כלי נשק, פצצות וגזי מלחמה אחרים הוטבעו גם הן על ידי בריטניה בים הצפוני. יחד אתם נזרקו גם אמצעי לחימה אחרים. כל אלה קבורים במעמקי הים הבלטי והים הצפוני.

תחילה סברו כי הטבעת החביות הסתיימה בסוף המלחמה ב– 1948, אך לאחרונה נתגלה כי גם גרמניה המזרחית וגם ברית המועצות לשעבר, המשיכו לזהם את מי הים עד שנת 1967. כיום כולם מודעים לאיום המתמשך שמהוות חביות אלו. חלק מהחביות נסדקו בשל השיתוך שהתרחש בהן ותכולתן דלפה למי הים. יחד עם זאת המדענים והאנשים הממונים על איכות הסביבה חלוקים בינם לבין עצמם בדעותיהם לגבי פתרון הבעיה. יש הטוענים כי הנזק שהחביות מהוות לצמחיית הים, לבעלי החיים שבו ולשרשרת המזון שלו – זניח. לכן הם מציעים לא לנסות להוציא אותן מהים, שכן הוצאתן מסוכנת, מה גם שבמשך הזמן ייקברו החומרים תחת החול וכך תיעלם הסכנה. המצדדים בגישה זו מסתמכים על העובדה שבמגע עם מי הים מתרחשת תגובת התמרה איטית, שבעקבותיה נעלמת רעילותו של גז החרדל. כיצד מתרחשת תגובה זו?

הנוסחה הכימית של גז החרדל היא: $ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$. בתגובת התמרה המתבצעת בארבעה שלבים, מוחלפים לבסוף שני כלורידים בשתי קבוצות הידרוקסיל (OH) ומתקבלת חומצה כלורית.

הניסוח המסכם את התהליך:

$$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl_{(l)} + 4H_2O_{(l)} \longrightarrow HOCH_2CH_2SCH_2CH_2OH + 2H_3O^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

לעומתם, השוללים גישה זו טוענים כי יש להוציא את החביות מהים תוך נקיטת אמצעי זהירות קפדניים ולנטרל את החומר. כל זאת כדי להסיר את האיום המתמשך על דייגי האזור. שכן הזמן הדרוש להשלמת התגובה עם מי הים ולנטרול הרעילות הוא כ–1000 שנה ועומקו הממוצע של הים הבלטי הוא 50 מטר בלבד. עקב זאת מתקבלים כל שנה דיווחים על דייגים דניים נוספים שנפגעו מהגז.

כרגע ידם של המצדדים בשיטת "שב ואל תעשה" על העליונה, מסיבה כלכלית. הארצות השוכנות לחוף הים הבלטי אינן מעוניינות להקצות משאבים להוצאת החומרים המסוכנים הללו ממעמקי הים. וכך בהיעדר פתרון מעשי נשארת "הפצצה המתקתקת" עמוק במעמקי הים.

עד מתי?? מי יודע!

1. הצלו נימוקים סביבתיים, בריאותיים, כלכליים ואחרים בצד ונגד שליית החביות מהים.

2. מהי עמדתכם בדילמה זו?

3. האם תהליך ההתמרה המתרחש במי הים הוא סוג של פתרון? חוו דעתכם.

ג4. הגורמים המשפיעים על תגובות התמרה

נפרט ארבעה גורמים המשפיעים על מהירות תגובת ההתמרה.

I. הקבוצה המתקיפה – הנוקלאופיל.

II. הקבוצה העוזבת.

III. הממס שבו מתבצעת התגובה.

IV. השלד הפחמני של החומר המותקף.

I. הקבוצה המתקיפה – הנוקלאופיל

נוקלאופיל הוא בסיס לואיס המתקיף את המולקולה ונקשר לאטום הפחמן שבה, הטעון במטען חיובי חלקי. היינו מצפים שבסיס לואיס חזק יהיה נוקלאופיל חזק, ובהתאמה, בסיס חלש יהיה נוקלאופיל חלש, שכן שניהם תורמים זוג אלקטרונים לחומר המותקף. אך למעשה, לא בכל מקרה קיימת התאמה בין חוזק הבסיס וחוזק הנוקלאופיל והמצב

מורכב הרבה יותר, שכן חוזק הנוקלאופילים נקבע על ידי **מהירות תגובת ההתמרה** (בקרה קינטית) ואילו חוזק הבסיס* נקבע על ידי קבוע שיווי המשקל של הבסיס (K_b)[3] (בקרה תרמודינמית). ניתן לומר כי קיימת התאמה בין חוזק הבסיס לבין ערכו של K_b : לבסיס לואיס חזק יותר יש **קבוע שיווי משקל** גבוה יותר.

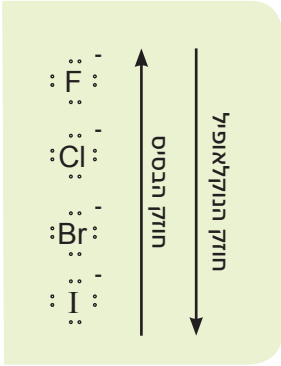
לדוגמה: יון הציאניד CN^- מגיב כנוקלאופיל במהירות גבוהה יותר מיון הידרוקסיד OH^-, כלומר יון הציאניד הוא נוקלאופיל חזק מיון ההידרוקסיד. לעומת זאת, CN^- מהווה בסיס חלש מ-OH^- (ה– K_b שלו קטן מזה של OH^-, שכן HCN חומצה חזקה יותר מ– H_2O).

לפיכך, חוזקו של הנוקלאופיל אינו נקבע רק על ידי חוזקו כבסיס לואיס אלא על ידי שני גורמים המשפיעים עליו במשולב: חוזקו כבסיס לואיס והיכולת שלו לקיטוב עצמי .

- **חוזק הנוקלאופיל כבסיס לואיס**

בנוקלאופילים יוניים, הנגזרים מיסודות בני אותו מחזור בטבלה המחזורית, קיימת התאמה בין חוזק הנוקלאופיל וחוזק הבסיס. כאשר מתקדמים במחזור משמאל לימין, גם הבסיסיות וגם כושר ההתקפה של הנוקלאופיל יורדים. ההסבר לכך: כשמתקדמים ביסודות בני אותו מחזור – המטען הגרעיני עולה ומשיכת האלקטרונים על ידי הגרעין עולה אף היא. התוצאה: נטיית היסוד לתקוף את אטום הפחמן באמצעות תרומת זוג האלקטרונים יורדת. לכן כושר ההתקפה של הנוקלאופיל יורד ככל שמתקדמים במחזור (משמאל לימין).

- **יכולת הנוקלאופיל לקיטוב עצמי**



כשבוחנים את יכולת ההתקפה הנוקלאופילית של יוני אטומים שונים הנמצאים באותו טור בטבלה המחזורית, מוצאים שחוזק הנוקלאופיל עולה ככל שהיון המתקיף גדול יותר.

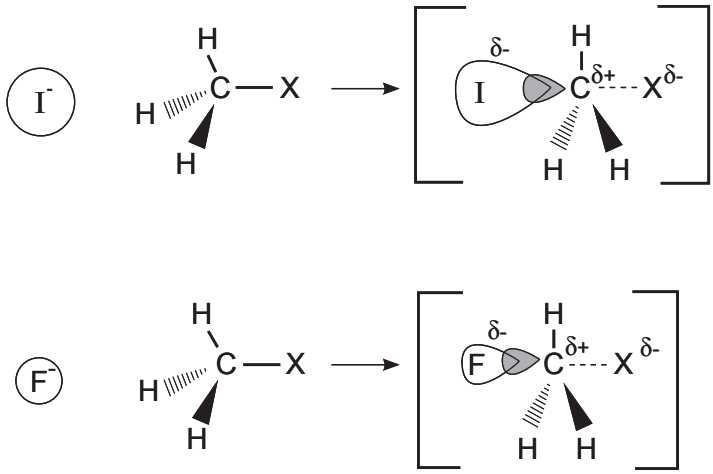
לדוגמה: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

ההסבר לכך: ליודיד I^- אלקטרונים רבים יותר ואלקטרוני ערכיות מרוחקים יותר מהגרעין. האלקטרונים הרחוקים יותר נמשכים פחות לגרעין, ולפיכך בענן האלקטרונים הזה נוצר עיוות בקלות גדולה יותר. העיוות הזה יוצר בחלקיק דו–קוטב רגעי ולכן הוא יכול לתרום

---

3 – קבוע הבסיס K_b הוא קבוע שיווי משקל של התגובה: $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ אמנם קבוע שיווי המשקל של הבסיס מוגדר לגבי תגובות הבסיס עם מים ובתגובות של תרכובות פחמן בסיס לואיס מגיב עם תרכובת פחמן בממס לאו דווקא מימי. אבל ניתן להשתמש בקבוע זה כמדד לחוזקו של הבסיס גם במקרה של בסיס לואיס.

לפחמן את זוג האלקטרונים בקלות רבה יותר. יתר על כן, בשל העיוות שבו, I^- יכול לתקוף וליצור מצב מעבר גם כאשר הוא מרוחק מהפחמן בעל המטען החיובי החלקי שבשלד הפחמני. אנו קוראים לתופעה זו קיטוב עצמי. מכאן שככל שהיון גדול יותר וצפיפות המטען עליו נמוכה יותר, הוא בסיס חלש יותר, אך יחד עם זאת הוא נוקלאופיל חזק יותר בגלל יכולת הקיטוב העצמי שלו.



תגובת התמרה של נוקלאופילים בני אותה משפחה כימית

לפניכם טבלה המראה את המהירויות היחסיות של תגובות התמרה המבוצעות על ידי נוקלאופילים שונים ממשפחת ההלוגנים בממס מתנול.

$$X^-_{(CH_3OH)} + CH_3Br_{(CH_3OH)} \longrightarrow CH_3X_{(CH_3OH)} + Br^-_{(CH_3OH)}$$

הנוקלאופיל המתקיף	זמן התגובה *
Cl	1 שעה
I^-	0.01 שעה

* הזמן הנדרש לנוקלאופיל בריכוז 1M לגרום למחצית הכמות של CH_3Br לעבור התמרה

1. פי כמה מהירה התגובה שבה מתקיף יון היוד את מולקולת האלקיל הליד, לעומת התגובה שבה מתקיף יון הכלור את מולקולת האלקיל הליד?

2. על סמך הטבלה לעיל, מי מבין היונים הוא הנוקלאופיל החזק ומי החלש?

לסיכום:

- ביונים השייכים ליסודות בני אותו מחזור בטבלה המחזורית קיים יחס ישר בין חוזק הנוקלאופיל לחוזק הבסיס.
- בנוקלאופילים יוניים, השייכים ליסודות בני אותו טור בטבלה המחזורית, קיים יחס הפוך בין חוזק הנוקלאופיל לבין חוזק הבסיסיות, בשל היכולת של הנוקלאופיל לקיטוב עצמי.

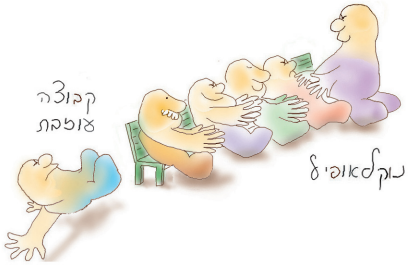
עכשיו תורכם

1. *יון תיאול RS^- הוא נוקלאופיל חזק יותר מיון אלקאוקסיד RO^-. מדוע?*
2. *יון פלואוריד F^- הוא נוקלאופיל חלש יותר מיון מתוקסי CH_3O^-. מדוע?*
3. *תיאולים RSH הם בסיסים חלשים יותר ואף נוקלאופילים חלשים יחסית ליונים שלהם RS^-. מדוע?*

בנוסף לחוזק הבסיס וליכולת הקיטוב העצמי, מידת הסיעוף בשלד הפחמני משפיעה גם היא על חוזק הנוקלאופיל בתגובות התמרה. הסיבה לכך היא שבנוקלאופיל נפחי, בעל שלד פחמני מסועף, קיימת הפרעה מרחבית המקטינה את מהירות תגובת ההתמרה.

II. הקבוצה העוזבת

קבוצה עוזבת טובה היא בעלת יכולת טובה ליצור יון שלילי. במצב המעבר, היפרדות היון השלילי מאטום הפחמן שעליו מטען חיובי חלקי $\delta+$ מתרחשת במהירות רבה יותר ככל שאורך הקשר עם אטום הפחמן גדול יותר והקשר חלש יותר.



אל תדחוף אותי- יש מקום לכולם

עכשיו תורכם

השאלות הבאות מתייחסות לטבלה שלפניכם, המתארת את תגובות ההתמרה של אלקיל הלידים שונים באותו ממס:

התגובה	מהירות יחסית של התגובה
$HO^- + RCH_2I \longrightarrow RCH_2OH + I^-$	30000
$HO^- + RCH_2Br \longrightarrow RCH_2OH + Br^-$	10000
$HO^- + RCH_2Cl \longrightarrow RCH_2OH + Cl^-$	200
$HO^- + RCH_2F \longrightarrow RCH_2OH + F^-$	1

1. *צל פי המהירויות היחסיות של התגובות, מהי הקבוצה העוזבת הטובה ביותר?*
2. *מהו הקשר בין גודל היון לבין טיב הקבוצה העוזבת? הסבירו.*
3. *מיהו הבסיס החלש ביותר מבין יוני ההלוגנים?*
4. *מהו הקשר בין חוזק הבסיסיות לבין חוזק הקבוצה העוזבת? הסבירו.*
5. *באילו אלקיל הלידים הייתם משתמשים כדי להפיק כוהל? הסבירו.*

- לסיכום– קבוצה עוזבת היא גם בסיס לואיס חלש.

III. הממס שבו מתרחשת ההתמרה

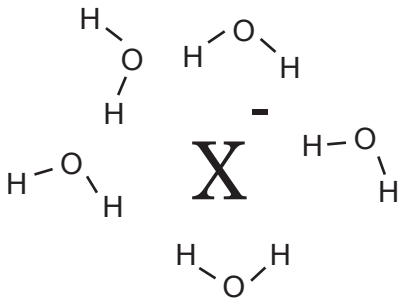
תגובת ההתמרה מושפעת גם מסוג הממס שבו היא מתרחשת. ניתן לחלק את הממסים לשני סוגים עיקריים :

1. ממסים פרוטיים.
2. ממסים א–פרוטיים.

ממס פרוטי *= ממס קוטבי המורכב ממולקולות שבהן קיים אטום מימן קשור לאטום של יסוד אלקטרושלילי חזק כגון O, ולפיכך יכול ליצור קשרי מימן עם הנוקלאופיל.*

מים וכוהל הם דוגמה לממסים פרוטיים נפוצים.

בממס כזה יתקיימו קשרי מימן בין הנוקלאופיל לבין מולקולות הממס המקיפות אותו: הקצה החיובי של מולקולות הממס יוצר קשרי מימן עם זוגות האלקטרונים הלא–קושרים של הנוקלאופיל וכך נוצרת סביב הנוקלאופיל מעטפת יציבה של מולקולות ממס.



יון הלוגן מוקף במולקולות ממס

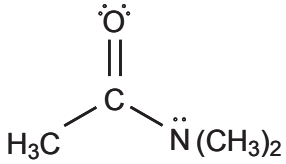
מבנה דמוי מעטפת זה נקרא יון ממוים כאשר הממס הוא מים, והוא מהווה גורם הממסך ומחליש את יכולת ההתקפה של הנוקלאופיל.

גם כוהל יוצר מעטפת מולקולות מעין זו אבל כוחות המשיכה הקיימים בה בין מולקולות הכוהל לבין זוגות האלקטרונים הלא–קושרים של הנוקלאופיל חלשים מאלה הקיימים במעטפת מולקולות המים, ולכן מעטפת מולקולות כוהל ממסכת פחות את פעולת הנוקלאופיל.

***ממס א–פרוטי–קוטבי** = ממס קוטבי המורכב ממולקולות שבהן אין אטום מימן הקשור לאטום של יסוד אלקטרושלילי O או F. לפיכך אינו יכול ליצור קשרי מימן עם הנוקלאופיל.*

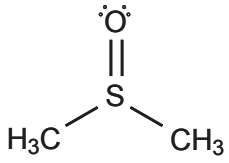
בממס כזה לא ייתכנו קשרי מימן בין הנוקלאופיל לבין מולקולות הממס המקיפות אותו, ולכן לא ייווצר סביבו מבנה דמוי מעטפת של מולקולות הממס. עובדה זו מאפשרת התקפה טובה של היונים השליליים כנוקלאופילים. נמצא כי מהירות תגובת ההתמרה בממס א–פרוטי גדולה פי כמה וכמה מזו שבממס פרוטי כגון מים. כיצד אפשר להסביר עובדה זאת?

ממס פרוטי מחליש את הנוקלאופיל המומס בו, שכן המבנה דמוי המעטפת סביב הנוקלאופיל "מנטרל" את מטענו באופן חלקי. עקב כך, בממס פרוטי הנוקלאופיל נחלש ומהירות ההתקפה שלו יורדת.



דימתיל אצטאמיד

Dimethylacetamide
(DMA)



די מתיל סולפואוקסיד

Dimethlyl sulfoxide
(DMSO)

ממסים א–פרוטיים

לעומתו, בממס א–פרוטי הממס אינו מחליש את הנוקלאופיל ולכן מהירות ההתקפה אינה נחלשת.

כידוע, בתמיסה מימית כל יון הלוגן קשור ל"מעטפה" של מולקולות מים המקיפה אותו ולגודל היון יש השפעה רבה על חוזק הקשרים בינו לבין מולקולות המים. ברור שיון הפלואור $F^-_{(aq)}$, הקטן מבין יוני ההלוגנים, יוצר קשרים חזקים יותר עם מולקולות המים המקיפות אותו, כיוון שצפיפות המטען שלו גבוהה ביותר. ליון הפלואור קשה להינתק ממולקולות מים אלו ולהתקרב אל אטום הפחמן כדי להתקשר עמו. כלומר: הממס מגביל את תנועתו.

בניגוד ליון הפלואור, היודיד $I^-_{(aq)}$ גדול הרבה יותר. הקשרים שיון זה יוצר עם מולקולות המים המקיפות אותו חלשים יותר והוא מתגבר עליהם בקלות, מתקרב לאטום הפחמן ונקשר אליו.

זאת סיבה נוספת לכך שבתמיסה מימית או בתמיסת ממס פרוטי אחר, חוזק הנוקלאופילים הוא לפי הסדר:

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

הבדל גדול זה במהירות ההתקפה של היונים נובע לא רק מיכולת הקיטוב העצמי השונה שלהם אלא גם מפעולת הממס עליהם.

IV. השלד הפחמני של החומר המותקף

לשלד הפחמני של החומר המותקף השפעה רבה על מהירות ההתמרה.
כאשר משווים את מהירות תגובת ההתמרה באלקיל הלידים שונים, מוצאים שאלקיל הלידים בעלי שלד פחמני שלישוני אינם עוברים בדרך כלל תגובת התמרה בדרך שהכרנו.
אלקיל הלידים שניונים וראשונים עוברים את תגובת ההתמרה במהירויות שונות.
לפניכם מהירויות תגובות התמרה יחסיות של אלקיל ברומידים בעלי שלד פחמני שונה, המתבצעות על ידי ליתיום יודי באצטון שהוא ממס א-פרוטי.

$$RBr + LiI \longrightarrow RI + LiBr$$

	CH_3Br	CH_3CH_2Br	$(CH_3)_2CHBr$	$(CH_3)_3CBr$
מהירות יחסית [4]	221000	1350	1	זניחה

מדוע קיים הבדל כה גדול במהירויות של תגובות ההתמרה לגבי אלקיל הלידים שונים?
ההסבר לכך הוא בהפרעה המרחבית הקיימת בשלד פחמני מסועף מאוד כדוגמת שלד פחמני שלישוני. ממה נובעת הפרעה מרחבית זו?
הנוקלאופיל המתקיף חייב להתקדם אל השלד הפחמני מהצד המנוגד לקבוצה העוזבת.
אם נמצא שם ענן אלקטרונים קטן יחסית, הוא יכול להמשיך ולתקוף. אך אם התקדמותו נבלמת על ידי עננים אלקטרונים גדולים של שלד פחמני מסועף, כגון שלד פחמני שלישוני,

4 – מהירות יחסית = פי כמה גדולה מהירות ההתמרה של אלקיל ברומיד נתון מזו של 2-ברומופרופאן

תחול ירידה גדולה במהירות ההתמרה. לכן אלקיל הליד בעל שלד פחמני שלישוני אינו מגיב בתגובת התמרה **בדרך זו**.

אלקיל הליד שניוני עשוי להגיב בתגובת ההתמרה שתיארנו אולם במהירות קטנה מאלקיל הליד ראשוני, בשל ההפרעות המרחביות שתוארו.

עכשיו תורכם

1. מי יגיב מהר יותר בתגובת ההתמרה בדרך שהכרנו, 1-כלורופנטאן, 2-כלורו-2-מתילפנטאן או 2-כלורופנטאן? נסחו את התגובה והסבירו.

2. לפניכם הטבלה הבאה המדרגת את המהירות היחסית של התקפת נוקלאופילים שונים.

דירוג יכולת ההתקפה של הנוקלאופיל	הנוקלאופיל	מהירות יחסית של ההתמרה של אותו חומר מותקף באותו ממס[4]
נוקלאופיל טוב מאוד	CN^-, HS^-, I^-	$>10^5$
נוקלאופיל טוב	Br^-, OH^-	10^4
נוקלאופיל בינוני	F^-, Cl^-, NH_3	10^3
נוקלאופיל חלש	ROH, H_2O	1

היעזרו בגודמים המשפיעים על מהירות ההתמרה הנוקלאופילית והסבירו:

1. מדוע התמרה המבוצעת על ידי הנוקלאופיל I^- מהירה מזו המבוצעת על ידי Br^-? הסבירו.

2. מדוע התמרה המבוצעת על ידי H_2O איטית מזו המבוצעת על ידי OH^-?

3. מדוע התמרה באמצעות הנוקלאופיל $HS^-_{(aq)}$ מהירה מזו המתבצעת על ידי $HO^-_{(aq)}$?

4. מדוע התמרה המבוצעת באמצעות התקפת $I^-_{(CHCl_3)}$ מהירה מהתמרה המבוצעת באמצעות $F^-_{(CHCl_3)}$?

5. מדוע ההתמרה המבוצעת על ידי $Cl^-_{(aq)}$ איטית מהתקפה נוקלאופילית המבוצעת על ידי $Cl^-_{(DMSO)}$?

---

5 – מהירות יחסית = פי כמה גדולה מהירות ההתמרה של הנוקלאופיל ביחס לנוקלאופילים החלשים בטבלה

ד. תגובת התמרה – שתי דרכים!

ד1. גם אלקיל הליד שלישוני יכול...

כידוע לנו שלד פחמני מסועף של החומר המותקף מהווה גורם מפריע להתקפה נוקלאופילית. האם ניתן להסיק מכך כי אלקיל הליד בעל שלד פחמני שלישוני לא יוכל כלל להגיב בתגובת התמרה?

הניסויים שנבצע יסייעו לנו לענות על השאלה.

ניסוי 3: "קשת של צבעים"
קבלת כוהל מאלקיל כלורי שלישוני

חומרים וציוד

- 5 מ"ל תמיסת 2-כלורו-2-מתילפרופאן באצטון בריכוז 0.1M
- תמיסת נתרן הידרוקסידי NaOH 1M
- תמיסת אינדיקטור אוניברסלי + מפתח צבעי ה-pH של האינדיקטור
- 20 מ"ל מים מזוקקים
- כוס כימית 100 מ"ל
- משורה 25 מ"ל
- פיפטה מכוילת

מהלך הניסוי

1. הכניסו 20 מ"ל מים מזוקקים ו- 5 טיפות אינדיקטור לכוס כימית.
2. הוסיפו לחומרים שבכוס מספר טיפות תמיסת NaOH 1M עד לקבלת צבע המתאים ל- pH=10.
3. הוסיפו 5 מ"ל תמיסת 2-כלורו-2-מתילפרופאן לתוך הכוס.
4. צפו במתרחש ותארו את השינויים שחלו בתמיסה.

?

1. *על מה מצידים שינויי הצבע של האינדיקטור בתמיסה במהלך הניסוי?*
2. *מה ניתן ללמוד מעובדה זו על השינוי בריכוז יוני $OH^-_{(aq)}$ בתגובה?*
3. *נסחו את התגובה (תוכלו להיעזר בניסוח התגובה לניסוי 2).*
4. *האם תאמו תוצאות הניסוי את ציפיותיכם?*

ניסוי 4 : "מבט של שיקוע"
התמרת כלורובוטאן מסוגים שונים

חומרים וציוד

- 1 מ"ל מכל אחת מהתרכובות: 1–כלורובוטאן, 2–כלורובוטאן, 2–מתיל–2–כלורופרופאן
- 80 מ"ל תמיסת 2% $AgNO_3$ מומס באתנול
- משורה 20 מ"ל
- 3 פיפטות 1 מ"ל
- כן + מבחנה

מהלך הניסוי

1. הניחו על המטול 4 צלחות פטרי.
2. שימו בכל צלחת 20 מ"ל תמיסת $AgNO_3$ באתנול.
3. הוסיפו במהירות לצלחת הראשונה 0.4 מ"ל בוטיל כלורי ראשוני, לשנייה – 0.4 מ"ל בוטיל כלורי שניוני, לשלישית – 0.4 מ"ל בוטיל כלורי שלישוני. הצלחת הרביעית משמשת לייחוס.
4. צפו במתרחש וכתבו מהם השינויים המתרחשים בכל צלחת.

דרגו את האלקיל הלידים השונים על פי מהירות תגובתם בניסוי.

תוצאות הניסוי מראות בצורה חד משמעית: ההתמרה בבוטיל כלורי שלישוני מהירה מההתמרה בבוטיל כלורי ראשוני. כיצד נוכל להסביר את המידע החדש שנוסף לנו זה עתה בניסוי?

כנראה שההתמרה באלקיל הליד השלישוני התבצעה בדרך שונה מזו שהכרנו עד כה, והמנגנון שלה שונה לחלוטין. כדי שנוכל להסביר את המנגנון השונה נחזור ונתאר כיצד מתרחשות תגובות.

ד2. מנגנון תגובה וסדר תגובה

כידוע לכם, תגובה מתרחשת עקב התנגשויות בין חלקיקי המגיבים לפיכך מהירות התגובה תלויה בריכוזי המגיבים. כשריכוזי המגיבים עולים, מספר ההתנגשויות ליחידת זמן עולה ומהירות התגובה עולה אף היא.

בתגובה בעלת ניסוח כללי מסוג: $A \rightarrow B + C$ אפשר לתאר את הקשר בין ריכוז המגיבים לבין קצב התגובה[6] באמצעות הנוסחה הבאה: $v=k[A]$, כש–v מסמל את קצב התגובה ו–k נקרא קבוע הקצב והוא גודל קבוע ואופייני לכל תגובה.

נוסחה זו נקראת גם **חוק הקצב**.

באופן דומה אפשר לתאר את הקשר בין ריכוזי המגיבים ומהירות תגובה שהניסוח הכללי שלה: $A+B \rightarrow C$, באמצעות הנוסחה (חוק הקצב) $v = k[A][B]$

משמעות הנוסחה היא שקצב התגובה תלוי בריכוזי שני המגיבים וכאשר אחד מריכוזים אלה משתנה, אף מהירות התגובה משתנה. תגובה כזו נקראת **תגובה מסדר שני.**

אלא שקיימות גם תגובות אחרות בעלות ניסוח כללי זהה $A+B \rightarrow C$ שעבורן נמצא באופן ניסויי כי מהירות התגובה תלויה רק בריכוז של מגיב אחד מהשניים. לפיכך, הנוסחה שתבטא את הקשר בין מהירות התגובה לריכוז המגיבים היא: $v = k[A]$, למרות העובדה שקיימים שני מגיבים.

ההסבר לכך הוא שהתגובה מתרחשת במספר שלבים. מהם רק אחד איטי והאחרים – מהירים. בשלב האיטי של התגובה, שהוא הקובע את מהירותה **ונקרא שלב קובע המהירות**, משתתף רק מגיב אחד (מגיב A) ולכן מהירות התגובה תלויה אך ורק בריכוזו.

תגובה כזו נקראת **תגובה מסדר ראשון**.

תגובת התמרה של מתיל כלורי, שעליה למדנו בתחילת הפרק, היא תגובה מסדר שני. כלומר הקצב תלוי הן בנוקלאופיל התוקף והן בחומר המותקף. לפיכך המנגנון שלה נקרא S_N2 – הספרה 2 מציינת סדר שני וחוק הקצב לגביו יהיה:

$$v = k[CH_3Cl][OH^-]$$

כלומר קצב התגובה תלוי הן בנוקלאופיל התוקף והן בחומר המותקף.

כימאים קובעים את סדר התגובה על ידי ביצוע ניסוי שבו הם משנים את ריכוזו של כל אחד מהמגיבים ובודקים את השפעת שינוי הריכוז על קצב יצירת התוצרים (או קצב היעלמות המגיבים).

---

6 – קצב התגובה (או מהירות התגובה) מוגדר כשינוי בריכוז המגיב (או התוצר) ביחידת זמן.

לדוגמה:

אתיל כלורי מגיב עם יון יוד בתגובת התמרה. נעשו שלושה ניסויים שבהם שינו את ריכוזי המגיבים בתגובה וקבעו את קצב התגובה ב–$60^{o}C$.

מספר הניסוי	[אתיל כלורי]	$[I^-]$	קצב התגובה
1	0.1M	0.1M	$5*10^{-7}$ M/s^{-1}
2	0.2M	0.1M	10^{-6} M/s^{-1}
3	0.1M	0.2M	10^{-6} M/s^{-1}

היחידות הן M/S^{-1} כלומר שינוי בריכוז מולרי בשנייה.

נבחן על פי הנתונים בטבלה כיצד הושפע קצב התרחשות התגובה ע"י שינוי ריכוזי המגיבים.

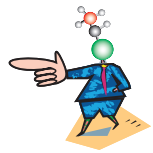
- בניסוי השני הכפילו את ריכוז האתיל הכלורי לעומת הניסוי הראשון וקצב התגובה הוכפל.
- בניסוי השלישי הכפילו את ריכוז יון היוד לעומת הניסוי הראשון וקצב התגובה הוכפל.

מכאן ניתן להסיק שקצב התגובה תלוי בכל אחד מריכוזי התמיסות. כלומר, התגובה היא מסדר שני ומתרחשת במנגנון S_N2.

בניסוי דומה שנערך לגבי תגובת התמרה של בוטיל כלורי שלישוני, נמצא כי כאשר מגדילים את ריכוז הבוטיל הכלורי, המהירות גדלה אף היא. אך כשמגדילים את ריכוז הנוקלאופיל, מהירות התגובה אינה משתנה וזאת למרות שעל פי ניסוח התגובה הנוקלאופיל הוא אחד משני המגיבים. במקרה זה אנו מניחים שהתמרה של בוטיל כלורי שלישוני מתרחשת במספר שלבים. בשלב האיטי – "השלב הקובע מהירות", משתתף רק מגיב אחד ולכן תגובת התמרה של בוטיל כלורי שלישוני היא תגובה מסדר ראשון. לפיכך המנגנון שלה נקרא S_N1. הספרה 1 מציינת סדר ראשון וחוק הקצב לגביה הוא:

$$v = k\,[(CH_3)_3CCl]\,.$$

מנגנון S_N1 שונה ממנגנון ההתמרה S_N2 שהכרנו ובעזרתו נוכל להסביר את התוצאות המפתיעות שקבלנו בניסוי 4: "מבט של שיקוע".



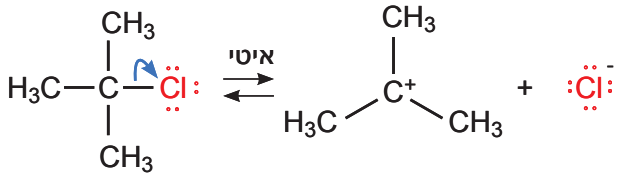
עכשיו תורכם

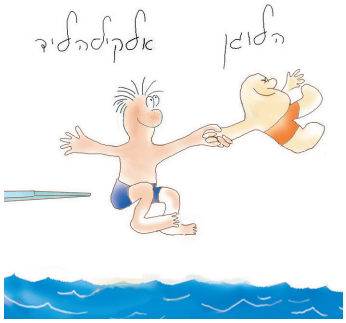
1. *בתגובה בין 2-מתיל-2-ברומובוטאן עם נתרן אתוקסי באתנול, מהירות התגובה עולה באותו יחס שבו מגדילים את ריכוז החומר המותקף (2-מתיל-2-ברומובוטאן), אך אינה עולה כשמעלים את ריכוז הנוקלאופיל - יון האתוקסי. מהו סדר התגובה? מהו מנגנון התגובה?*
2. *בתגובה בין 1-ברומובוטאן עם נתרן אתוקסי באתנול, מהירות התגובה עולה באותו יחס שבו מגדילים הן את ריכוז החומר המותקף והן את ריכוז הנוקלאופיל - יון האתוקסי. מהו סדר התגובה? מהו מנגנון התגובה?*

ד3. מנגנון תגובה S_N1

נכיר את מנגנון ההתמרה S_N1 שבעזרתו נסביר את תגובת ההתמרה של בוטיל כלורי שלישוני. התגובה מתבצעת ב 3 שלבים.

שלב א' – יצירת יון קרבוניום

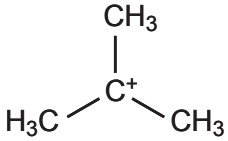




אם נקפוץ למים- נפרד לשניים

בשלב הראשון נשבר הקשר C–Cl במולקלת הבוטיל הכלורי. הכלור, האלקטרושלילי יותר מהפחמן, עוזב עם שני אלקטרוני הקשר כיון שלילי Cl^-. כתוצאה מכך נוצר יון קרבוניום חיובי. יון הקרבוניום שנוצר הוא תוצר ביניים.

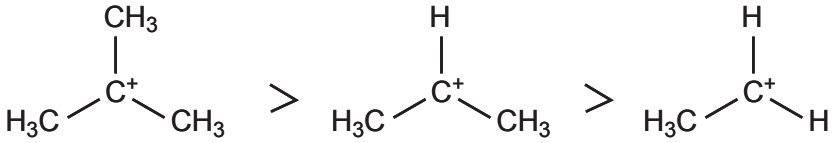
תוצר ביניים = תוצר של שלב בתגובה, המהווה מגיב של השלב הבא.



יון קרבוניום שלישוני

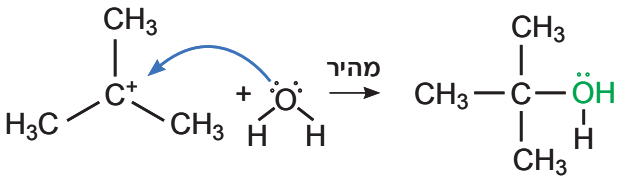
יון קרבוניום כזה יכול להתקיים רק זמן קצר ביותר, אך הוא נחשב יציב יחסית ליוני קרבוניום אחרים. מה מקנה ליון הקרבוניום הזה את יציבותו?
מהתבוננות בנוסחת המבנה של יון הקרבוניום השלישוני אפשר לראות כי לאטום הפחמן המרכזי קשורות שלוש קבוצות מתיל. בכל קבוצת מתיל קיימת צפיפות

אלקטרונים גבוהה. האלקטרונים האלה נדחים לכיוון אטום הפחמן המרכזי, מפחיתים במקצת את צפיפות המטען חיובי שעליו וכך מייצבים את היון כולו.
ביון קרבוניום של בוטיל שניוני יש רק שתי קבוצות מתיל הדוחות את האלקטרונים לכיוון אטום הפחמן המרכזי, לפיכך הירידה בצפיפות המטען החיובי ביון זה קטנה יותר ולכן הוא פחות יציב. ובדרך דומה יון קרבוניום ראשוני יציב פחות מהאחרים.

יותר יציב  פחות יציב

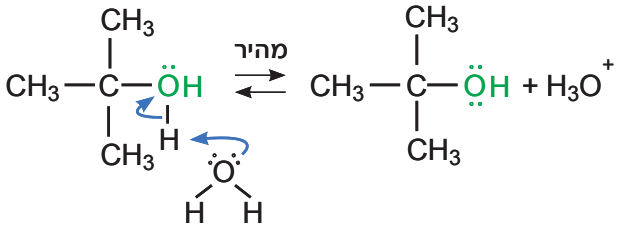
שלב יצירת יון הקרבוניום מתרחש באיטיות ולכן זהו השלב הקובע את מהירות התגובה.
בשלב זה המגיב היחיד הוא בוטיל כלורי ולפיכך התגובה היא מסדר ראשון S_N1. כלומר: מהירות התגובה תלויה רק בריכוז הבוטיל כלורי ולא בריכוז הנוקלאופיל המתקיף .

שלב ב' – התקפת הנוקלאופיל על יון הקרבוניום

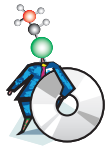


בשלב זה, זוג אלקטרונים לא–קושרים של החמצן במולקולת הנוקלאופיל H_2O מתקיף את יון הקרבוניום ויוצר עמו קשר. נוצר שוב יון חיובי. תגובה זו מהירה יחסית לשלב הראשון ולכן אין לה השפעה על מהירות התגובה כולה.

שלב ג' – עזיבת פרוטון ויצירת כוהל



בשלב זה מתרחשת תגובת חומצה–בסיס בין מולקולת מים נוספת לבין היון החיובי שנוצר בשלב הקודם. היון H^+ עובר למולקולת המים הנוספת ומתקבלת מולקולת כוהל. גם זאת תגובה מהירה שאינה משפיעה על מהירות התגובה הכללית.

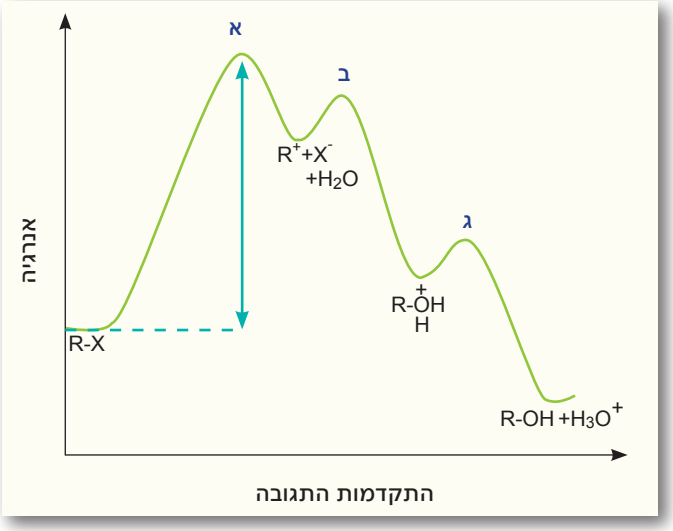


מולקולות במסע וירטואלי – מנגנון תגובת התמרה מסוג S_N1

צפו באנימציה של המנגנון:

- *זהו את הנוקלאופיל, מצב הביניים והתוצרים.*
- *השוו את המבנה של מצב הביניים לזה של החומר המוחקף וכן לתוצר המתקבל.*
- *השוו את התוצרים שהתקבלו זה לזה וודאו שהם אנטיומרים.*

לפניכם גרף המתאר את שינויי האנרגיה בכל אחד משלבי מנגנון S_N1 עבור התגובה שהצגנו זה עתה את המנגנון שלה.



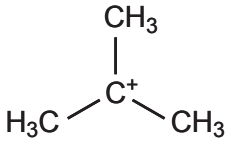
אנו רואים בגרף את פרופיל השתנות האנרגיה בשלושת שלבי התגובה (א, ב, ג). בשלב א׳ נוצר תוצר ביניים – יון הקרבוניום. שלב זה הוא השלב האיטי ביותר בתגובה ולכן אנרגיית השפעול לשלב זה גבוהה יותר מזו של שאר השלבים. בשלב ב׳ מולקולת המים מתחברת ליון הקרבוניום ומתקבל יון קרבוניום המכיל מולקולת מים. שלב זה הוא מהיר שכן אנרגיית השפעול נמוכה. בשלב האחרון יוצא פרוטון המימן ומתקבל הכוהל. גם שלב זה מהיר שכן אנרגיית השפעול נמוכה.

עכשיו תורכם

התבוננו בגרף וענו על השאלות:

1. *איזו תגובה מתרחשת בכל שלב? מהו התוצר המתקבל בכל תגובה?*
2. *אילו מהצורזנים בגרף מכונים בשם "תוצר ביניים" ומהו התוצר הסופי?*
3. *לאיזה מהשלבים אנרגיית שפעול גבוהה יותר? כיצד משפיעה עובדה זו על מהירות התגובה? כיצד מכנים שלב זה?*
4. *היצדרו בגרף והסבירו: מדוע שלב ב' ושלב ג' אינם משפיעים על מהירות (קצב) התגובה כולה?*
5. *נתון כי יון קרבוניום שלישוני נוצר בזמן קצר יותר מיון קרבוניום שניוני. אם נשרטט גרף (כדוגמת הגרף המצויר) עבור שלב א' במנגנון S_N1: יצירת יון קרבוניום בהתמרת בוטיל כלורי שניוני, מה יהיה ההבדל בין גרף חדש זה לבין הגרף שמתאר את יצירת יון הקרבוניום בבוטיל כלורי שלישוני?*

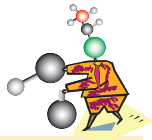
ד4. היבטים מרחביים של תגובת S_N1



מבנה מישורי של יון קרבוניום

בתגובת S_N1 תוצר הביניים שנוצר בשלב הראשון הוא יון קרבוניום. יון זה מורכב משלוש קבוצות אלקיל הקשורות לאטום פחמן מרכזי ולכן מבנהו משולש מישורי. הנוקלאופיל המתחבר אליו בשלב השני של התגובה עשוי לתקוף אותו משני צדדיו. ולכן אם החומר המותקף מכיל פחמן א–סימטרי, יכולים להתקבל שני האננטיומרים (±) בכמות שווה ותתקבל תערובת רצמית.

כדי להבין את ההיבטים המרחביים של תגובה זו נזמין אתכם שוב לסדנת המודלים.

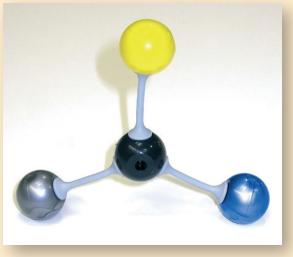


הכול בידיים שלנו – סדנת מודלים ב'

נבנה את מולקולת המגיב, תוצרי הביניים והתוצר הסופי בתגובת ההתמרה הבאה:

$$CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)C\text{–}Cl + OH^- \longrightarrow CH_3(C_2H_5)(C_3H_7)C\text{–}OH + Cl^-$$

1. בנו מודל של מולקולת המגיב בעזרת מודל כדור–מקל. השתמשו בכדורים בצבעים שונים עבור כל אחת מקבוצות האלקיל השונות ועבור אטום הכלור. הכינו מודל גם עבור קבוצת ההידרוקסיל OH.



2. בחרו בכדור בעל 5 חורים עבור אטום הפחמן המרכזי של יון הקרבוניום. בחרו ב–3 חורים הנמצאים על אותו מישור והשלימו את המודל, כך שיתקבל מבנה מישורי ליון הקרבוניום שהוא תוצר הביניים בתגובה.
3. התבוננו במודל המישורי שקיבלתם: *האם הסיכוי להתקפה הנוקלאופילית שווה או שונה משני צדי המודל? נמקו.*
4. החליפו את הכדור המייצג את אטום הפחמן ובנו מודל עבור מולקולת התוצר הסופי. השוו אותו למודלים שבנו חבריכם. *האם הם זהים מבחינה מרחבית?*
5. השוו את הפעילות האופטית של התוצר/התוצרים שקיבלנו בסדנת המודלים א׳ לזו של התוצרים שקיבלנו בסדנה זו. *ממה נובע ההבדל?*

ד5. הגורמים המשפיעים על תגובת S_N1

I. השלד הפחמני

למדנו כי כאשר השלד הפחמני הוא שלישוני, מנגנון ההתמרה המועדף הוא S_N1, כיוון שמתקבל יון קרבוניום שהוא תוצר ביניים יציב. לעומת זאת, כאשר השלד הפחמני הוא ראשוני, המנגנון המועדף הוא S_N2, כיוון שהתקפת הנוקלאופיל על הפחמן הקשור לקבוצה העוזבת נוחה יותר מבחינה מרחבית. בשלד פחמני שניוני המנגנון עשוי להיות S_N1 או S_N2 והוא נקבע על ידי גורמים נוספים.

II. הממס

תגובת S_N1 מתרחשת בממסים פרוטיים כגון מים או כוהל, אשר משמשים בדרך כלל גם כנוקלאופילים בתגובה. הממס הפרוטי מגביר את הפירוק ליונים של האלקיל הליד בשל יכולתן של המולקולות שלו להקיף את היונים החיוביים והשליליים שנוצרים בתהליך זה. בכך הן מייצבות את יון הקרבוניום שנוצר בשלב הראשון. למעשה, הממס המתאים ביותר לתגובה מסוג זה הוא מים. אלא שתרכובות פחמן אינן נמסות היטב במים ולכן משתמשים בדרך כלל בתערובות של ממסים כמו מים–כוהל או מים–אצטון.

III. הנוקלאופיל

בתגובה המתרחשת במנגנון S_N1, כמו בתגובה במנגנון S_N2, נוקלאופיל טוב יכול להיות גם בסיס לואיס חלש ובעל קיטוב עצמי גבוה. לעיתים קרובות בתגובה זו הממס משמש כנוקלאופיל.

IV. הקבוצה העוזבת

בתגובת S_N1, כמו בתגובת S_N2, קבוצה עוזבת תהיה טובה יותר אם הקשר שלה עם אטום הפחמן בשלד הפחמני ארוך יותר ובעל אנרגיית קשר נמוכה יותר.

ד6. "סוגרים מעגל" – השוואה בין S_N1 לבין S_N2

הטבלאות שלפניכם הן סיכום של כל המידע שלמדתם עד כה על מאפייני מנגנוני התגובות S_N1 ו–S_N2 והגורמים המשפיעים עליהן.

סיכום מאפייני תגובות S_N1, S_N2

המאפיינים	S_N1	S_N2
סדר התגובה	סדר ראשון. מהירות התגובה מושפעת רק מריכוז החומר המותקף.	סדר שני. מהירות התגובה מושפעת מריכוז החומר המותקף ומריכוז הנוקלאופיל.
מנגנון התגובה	מספר שלבים ברצף. שלב א' (יצירת יון קרבוניום) קובע את מהירות התגובה.	שלב אחד. התקפת הנוקלאופיל והינתקות הקבוצה העוזבת מתרחשים בו-זמנית.
"תחנות" בדרך	תוצר ביניים - יון קרבוניום. פעיל מאוד אך לפעמים ניתן לבודד אותו.	מצב מעבר- קשרים חלקיים. אי אפשר לבודד אותו.
תוצרים	ייתכנו שני תוצרים (+) ו- (-). תערובת רצמית.	תוצר אחד, טטרהדר הפוך למקורי. היפוך וולדן.

סיכום הגורמים המשפיעים על מנגנון התגובה

הגורמים המשפיעים	S_N1	S_N2
שלד פחמני	בעיקר שלישוני וגם שניוני. יון הקרבוניום יציב.	מתילי > ראשוני > שניוני מועדף שלד פחמני ללא הפרעה מרחבית.
קבוצה עוזבת	בסיס לואיס חלש טוב יותר מבסיס חזק. כשמתקבל יון בעל רדיוס יוני גדול יותר - הניתוק מהיר יותר.	כמו ב-S_N1
הנוקלאופיל המתקיף	נוקלאופיל חזק וגם חלש: יון שלילי או מולקולה (עשוי להיות הממס).	נוקלאופיל חזק: יון שלילי.
ממס	ממס פרוטי: ההמסה מייצבת את יון הקרבוניום.	מועדף ממס א-פרוטי קוטבי. ההמסה מעכבת את יצירת מצב המעבר.

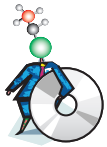
הסימן > משמעותו שמהירות התגובה גבוהה יותר.

לנוחיותכם – "כלל אצבע":

מנגנון S_N2 מועדף כשנתון שלד פחמני ראשוני ו**נוקלאופיל חזק**.

מנגנון S_N1 מועדף כשנתון שלד פחמני שלישוני ו**נוקלאופיל חזק/חלש בממס פרוטי**.

שלד פחמני שניוני יכול להגיב במנגנון S_N1 או S_N2 בהתאם לתנאים (חוזק הנוקלאופיל וסוג הממס).



מולקולות במסע וירטואלי– תרגיל מסכם

- *פתרו את התרגיל וודאו שאתם מבינים את כל נקודות הדמיון ואת כל ההבדלים בין שני מנגנוני ההתמרה.*

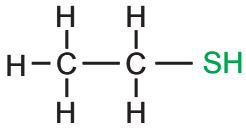
ה. תגובות התמרה על פס הייצור ובגופנו

לתגובות התמרה חשיבות רבה בתעשייה הכימית. חומרי מוצא מקובלים לביצוע תגובות התמרה הם אלקיל הלידים או כוהלים ואתרים. תיאולים הם תרכובות פחמן המכילות גפרית, המשמשות בתעשיית המזון כתוספי טעם וריח בשל הריח החריף האופייני להן. תוספים אלה מקנים למזון טעמים וריחות חריפים כגון: שום, בצל, גבינה, בשר. שני תיאולים ידועים הם אתאנתיאול ו– 3–מתיל–2–בוטאנתיאול.

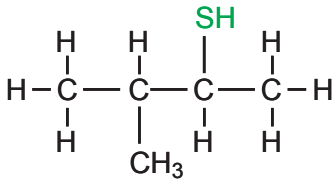
אתאנתיאול CH_3CH_2SH (A) הוא בעל ריח חריף המורגש גם בריכוזים נמוכים ביותר של 10^{-5} חלקים לביליון, ולכן מוסיפים אותו לגז בישול כדי שריחו יתריע בעת דליפת גז.

3–מתיל–2–בוטאנתיאול $(CH_3)_2CHCH(CH_3)SH$ (B) הוא בעל ריח חזק של בצל.

אחת השיטות הנפוצות להפקת שני התיאולים היא תגובת התמרה בין האלקיל ברומידים המתאימים לחומר NaSH בתמיסת אתנול.



A



B

ה1. אלקיל הלידים – חומרי מוצא בתעשייה

התמרה נוקלאופילית של אלקיל הלידים היא תגובת מפתח בהפקת תרכובות פחמן רבות כיוון שנוקלאופילים רבים יכולים לפעול עם אלקיל הלידים וליצור איתם תרכובות מגוונות.

כוהלים	$CH_3CH_2OH + Cl^-$	$\rightleftharpoons$ $CH_3CH_2Cl + OH^-$
תיאולים	$CH_3CH_2SH + Br^-$	$\rightleftharpoons$ $CH_3CH_2Br + HS^-$
ציאנידים	$CH_3CH_2CN + I^-$	$\rightleftharpoons$ $CH_3CH_2I + CN^-$
אלקיל הלידים	$CH_3CH_2Cl + Br^-$	$\rightleftharpoons$ $CH_3CH_2Br + Cl^-$
אתרים	$CH_3CH_2OCH_3 + I^-$	$\rightleftharpoons$ $CH_3CH_2I + CH_3O^-$
אסטרים	$CH_3CH_2OOCCH_3 + Cl^-$	$\rightleftharpoons$ $CH_3CH_2Cl + CH_3COO^-$

תגובות התמרה אלו מתרחשות במנגנון S_N2 המתאים רק למקרים שבהם השלד הפחמני הוא מתיל, אלקיל ראשוני או אלקיל הליד שניוני. בדרך כלל נמנעים בתעשייה מלהשתמש בתגובות המתרחשות על פי מנגנון S_N1, מפני שב- S_N1 עשויים לקבל, כידוע, שני תוצרים (אם הקבוצה העוזבת קשורה לפחמן א-סימטרי) בעוד שב- S_N2 מקבלים תוצר אחד בלבד שניתן לבודד אותו בקלות.

ה2. כוהלים ואתרים – חומרי מוצא בהתמרה

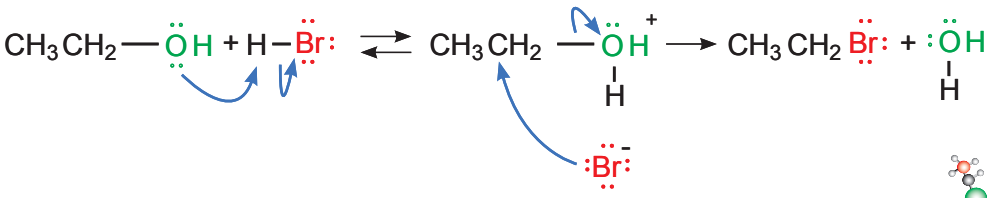
בכוהלים ROH ואתרים ROR, הקבוצות העוזבות – OH^- ו- OR^- הן בסיסים חזקים. לפיכך הם קבוצות עוזבות חלשות יותר מיוני הלוגנים X^- אשר מהווים קבוצה עוזבת באלקיל הלידים, ולא ניתן להחליפם בקלות.

התמרה של כוהל **אינה מתרחשת** בדרך ישירה כזו:

$$CH_3OH + Br^- \not\longrightarrow CH_3Br + OH^-$$

איך בכל זאת אפשר להתמיר את קבוצת ההידרוקסיל בכוהל?

"בתחבולות תעשה לך התמרה": מוסיפים חומצה וכך הופכים את ההידרוקסיד OH^-, שהוא בסיס חזק ולכן קבוצה עוזבת גרועה, ל- H_2O שהוא בסיס חלש ולכן קבוצה עוזבת טובה, וכך מתאפשרת ההתמרה.



"מבחן לוקאס"
קביעת סוג הכוהל

תגובת ההתמרה של כוהל עם תמיסת חומצה מלחית HCl ואבץ כלורי $ZnCl_2$ כזרז, משמשת גם להבחין בין כוהל ראשוני, שניוני ושלישוני. כוהלים בעלי שלד פחמני נמוך משישה פחמנים מתמוססים במים, אך האלקיל כלורי המתאים שנוצר אינו מתמוסס במים, והתמיסה הופכת עכורה. בטמפרטורת החדר, כוהל שלישוני מגיב ונוצרת עכירות מיד, כוהל שניוני יוצר עכירות אחרי כחמש דקות ואילו בכוהל ראשוני התמיסה נשארת צלולה במשך זמן רב. זהו "מבחן לוקאס".

"מכורים לאדרנלין" – סיפורה של קבוצת מתיל, או "הכול בגלל מתיל אחד"

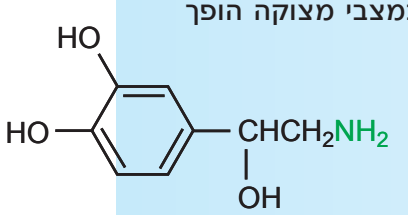
אם אחת הפעולות האהובות עליכם היא החלקה בסקייטבורד, טיפוס קירות, רכיבה באופני הרים, צניחה חופשית, קפיצת בנג'י, גלישה בגלשני רוח, גלישת גלים וכדומה, אתם "מכורים". מכורים לספורט אתגרי הכולל מהירות, גובה וסכנה, מכורים לרטט של הנאה מעורבת בלחץ ובפחד, "מכורים" לאדרנלין...

מהו אדרנלין?

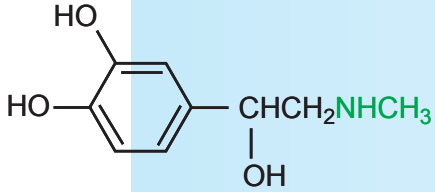
האדרנלין הוא הורמון והוא ידוע גם בשם אפינפרין. הורמונים הם מעין שליחים כימיים, שכל אחד מהם מיוצר על ידי בלוטה מיוחדת לו, המופרשים ישירות למחזור הדם. לכל הורמון תפקיד מיוחד והשפעה משלו על הגוף. האדרנלין מיוצר ומופרש על ידי בלוטת יותרת הכליה ותפקידו להכין את הגוף למצבי לחץ. במצבי לחץ או מתח גבוה הוא מופרש ומוזרם לדם. בהשפעתו קצב הלב מתגבר, הנשימה מתעצמת, כוח הכיווץ של השרירים עולה, האישונים מתרחבים, השערות על העור סומרות, לחץ הדם עולה ומתעוררת תחושה חריפה של התרגשות.

כשאנו עוסקים בספורט אתגרי, האדרנלין מגביר גם את קצב פירוק הגליקוגן (רב סוכר) בכבד ובשרירים, וכן את קצב פירוק השומן בתאי השריר. בתנאים רגילים האדרנלין מיוצר בגופנו יחד עם הורמון אחר – נוראדרנלין. במצבי מצוקה הופך הנוראדרנלין לאדרנלין, שלו השפעה חזקה יותר על גופנו.

בחינה של נוסחאות שני החומרים מראה שהם שונים רק באזור אחד. באזור זה מולקולת הנוראדרנלין מכילה קבוצת אמינו NH_2 ואילו מולקולת האדרנלין המתקבל ממנו, מכילה קבוצת אמינו שבה הוחלף אטום מימן אחד בקבוצת מתיל שנקשרה לחנקן $NHCH_3$. לכן זו היא תגובת התמרה הנקראת מתילציה*. תגובת התמרה זו אינה תגובת S_N2 טיפוסית המוכרת לנו והיא מתרחשת בשני שלבים בסיוע ATP בדומה לתהליכים רבים בגוף.

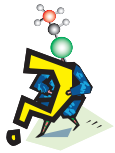


נוראדרנלין



אדרנלין

* למתעניינים – מנגנון התגובה על שלביו מצוי בידי המורה.



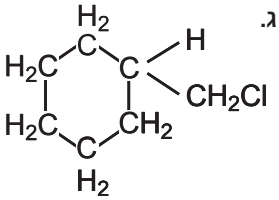
חושבים... ועונים – שאלות חזרה

1. קבעו איזו תרכובת מכל זוג תרכובות תעבור במהירות רבה יותר תגובת התמרה מסוג S_N2. הסבירו אילו גורמים ישפיעו על מהירות התגובה בכל מקרה.

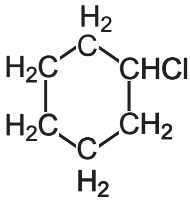
א. $(CH_3CH_2)_2CHI$ או $(CH_3)_3CCl$

ב. $(CH_3)_2CHCl$ או $(CH_3)_2CHI$

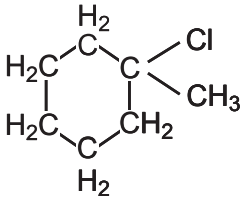
ג.



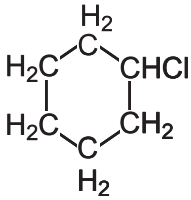
או



ד.



או



2. כיצד ישפיע כל אחד מהשינויים הבאים על מהירות תגובת ההתמרה בין CH_3I ו– $OH^-_{(aq)}$?

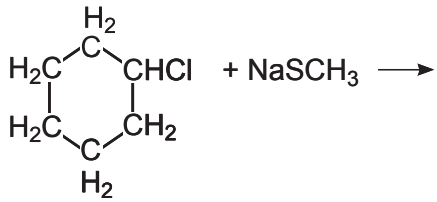
א. הגדלת ריכוז $OH^-_{(aq)}$ פי שניים.

ב. הגדלת ריכוז CH_3I פי שלושה.

ג. העלאת הטמפרטורה.

ד. החלפת המים בממס א–פרוטי (כמו DMSO).

3. התגובות הבאות מתרחשות במנגנון S_N2.
השלימו את ניסוח התגובות וציינו בכל תגובה מי הנוקלאופיל ומי הקבוצה העוזבת.

א.


ב. $CH_3CH_2CH_2Br + {}^-SCH_2CH_3 \longrightarrow$

4. יון מתוקסיד (CH_3O^-) מגיב בתגובת S_N2 עם 2-ברומובוטאן.
א. תארו את מצב המעבר ואת נוסחת התוצר בתגובה.
ב. השוו בין נוסחת המבנה של המגיב לנוסחת המבנה של התוצר בתגובה והסבירו את ההבדל ביניהם.

5. לפניכם שלוש תרכובות:

I $(CH_3)_2CHBr$ **II** $(CH_3)_3CBr$ **III** $(CH_3)_3Cl$

א. מהם תוצרי תגובת ההתמרה בתמיסת מים-אתנול של כל אחת מהתרכובות הנ"ל?
ב. איזו תגובה תתרחש במהירות הגדולה ביותר ומדוע?