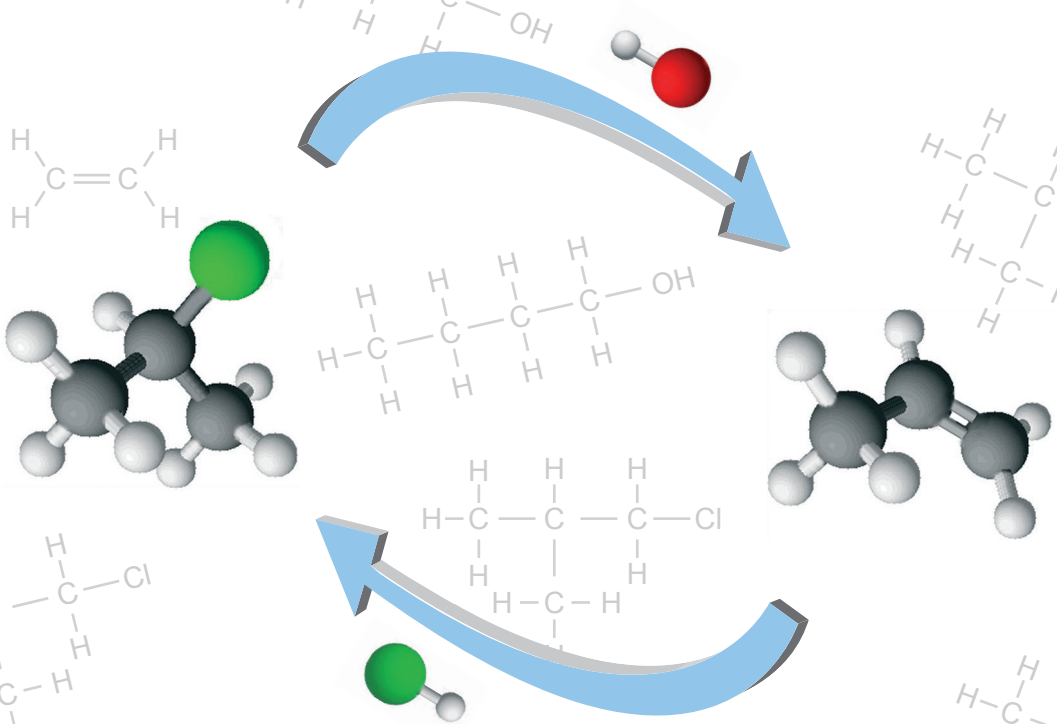
פרק שלישי

אלימינציה וסיפוח –
"מולקולות על פרשת דרכים"



פרק שלישי
אלימינציה וסיפוח
"מולקולות על פרשת דרכים"

חלק ראשון – תגובות אלימינציה

א. "אפשר גם אחרת"

בפרק ב׳ הכרנו תגובות התמרה, שהן, כידוע, תגובות שבהן השלד הפחמני נשאר בלי שינוי אולם קבוצה פונקציונלית אחת מחליפה קבוצה פונקציונלית אחרת.

- *אידה תוצר יתקבל לדעתכם אם נכניס לכלי התגובה 2-ברומובוטאן $CH_3CHBrCH_2CH_3$ ונתרן הידרוקסידי ($NaOH$) מומס באתנול (C_2H_5OH) בטמפרטורה גבוהה מטמפרטורת החדר (60^0C)?*
- *האם תוכלו להציע דרך לזהות את התוצר בדרך ניסויית?*

אם ננסה לזהות את התוצר על ידי ניסוי, נראה שלא התרחשה כאן תגובת התמרה כפי שניתן היה לצפות, ולכן לא התקבל הכוהל 2–בוטאנול $CH_3CHOHCH_2CH_3$. לעומת זאת, בדיקת זיהוי עם מי ברום $Br_{2(aq)}$ תראה שלמעשה נוצרה תרכובת אחרת, הנקראת 2–בוטן[1] $CH_3CH=CHCH_3$.

הבוטן, כידוע, שייך למשפחה של תרכובות פחמן המכילות קשר כפול ונקראות אלקנים. למדנו בפרק א׳ שאפשר לזהות את האלקנים על ידי הוספת מי ברום.

1 – 2–בוטן הוא התוצר העיקרי, למעשה מתקבלת גם כמות קטנה של 1–בוטן.

מי ברום היא תמיסה כתומה המבהירה באופן מידי בתגובה עם הקשר הכפול המצוי באלקן.

$$CH_3CH = CHCH_3 + Br_{2(aq)} \longrightarrow CH_3CHBrCHBrCH_3$$

לפניכם ניסוח התגובה שתיארנו בתחילת הפרק:

$$OH^-_{(C_2H_5OH)} + CH_3CHBrCH_2CH_3\ _{(C_2H_5OH)} \longrightarrow$$

$$CH_3CH = CHCH_{3(C_2H_5OH)} + Br^-_{(C_2H_5OH)} + H_2O_{(C_2H_5OH)}$$

בתגובה זו חלה התרחשות לא צפויה: השלד הפחמני (ולא הקבוצה הפונקציונלית) הוא זה שהשתנה. כיצד?

בתגובה זו יצאו מכל מולקולת 2–ברומובוטאן אטום מימן ואטום ברום שהיו קשורים לשני אטומי פחמן סמוכים ובין אטומי הפחמן נוצר קשר כפול. תגובה זו נקראת **אלימינציה**.[2]

תגובת אלימינציה *= תגובה שבמהלכה יוצאים ממולקולה מספר אטומים (או קבוצות פונקציונליות). בתגובות אלימינציה המתרחשות בתרכובות פחמן, נוצר קשר כפול בין שני אטומי פחמן סמוכים.*

עכשיו תורכם

1. *תגובת אלימינציה כגון זו שהכרנו מתרחשת גם בכלורואלקאן ובברומואלקאן. נסחו תגובת אלימינציה המתרחשת בברומואתן וביודופרופן כאשר מוסיפים NaOH מומס בכוהל בטמפרטורה גבוהה מטמפרטורת החדר. היעזרו במודלים שברשותכם.*
2. *התרכובת $(CH_3)_3CCH_2Cl$ אינה מגיבה בתגובת אלימינציה. שרטטו את נוסחת המבנה של התרכובת והסבירו מדוע. היעזרו במודלים שברשותכם, בנו מודל של המולקולה והסבירו בעזרתו.*

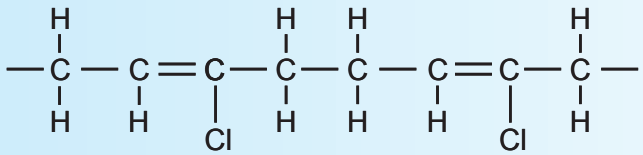
---

2 – אלימינציה = השמטה. בלטינית: eliminare = להוציא מעבר לפתח. מילון אבן שושן

על חליפות צלילה, סוליות מגפיים וכפפות מגן – האלימינציה שמאפשרת הפקת ניאופרן (Neoprene)

מה משותף לגולשים, צוללנים ו...עקרות בית המדיחות כלים?
כולם נהנים מבגדים, חליפות צלילה, כפפות מגן ונעלים או אביזרים אחרים עשויים מניאופרן, גומי מלאכותי "ותיק" בעל שימושים מגוונים.

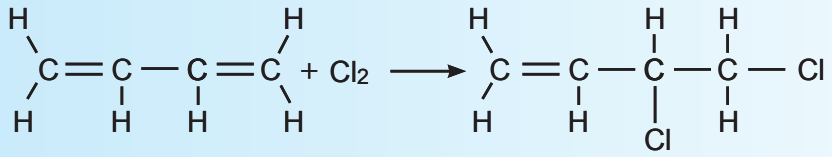
מדוע דווקא ניאופרן ?
חליפות צלילה מיוצרות מניאופרן. הגומי המרכיב את החליפה עבר תהליך ייצור מיוחד כך שהוא מכיל בתוכו בועיות גז המסייעות לבידוד. גם עמידותו למים ויכולתו לבודד את הגוף מטמפרטורת הסביבה מסייעות ליכולת הבידוד שלו: בחליפה ישנם פתחים המאפשרים חדירת מים. עמידות הגומי למים גורמת ללכידת מים בין חליפת הצלילה לבין גוף הצוללן. חום הגוף מחמם מים אלה ולכן מופחת איבוד חום הגוף לסביבה והצוללן יכול לשהות בנינוחות במים קרים לאורך זמן. כפפות מגן מיוצרות גם הן מניאופרן בשל גמישותו, עמידותו לכימיקלים ואי חדירותו למים וחומרים נוספים.
כיצד מפיקים ניאופרן?
ניאופרן, כמו גם טפלון, ניילון ו"פלסטיקים" אחרים, נמנה עם קבוצת חומרים הנקראת "פולימרים". פולימרים בנויים ממולקולות ענק, שרשרות ארוכות, המקנות לחומר תכונות שונות הנובעות מגודלן, מהיערכותן במרחב, ממידת הפיתול ומגורמים נוספים הקשורים להרכב ולמבנה שלהן. כל שרשרת כזו בנויה ממספר גדול מאוד של יחידות הנקראות מונומרים. הניאופרן גם הוא בנוי מרצף של מונומרים – מולקולות כלורופרן הקשורות אלו לאלו.
נוסחת הנאופרן



כדי להפיק ניאופרן, עלינו להפיק תחילה את הכלורופרן וכאן "נכנסת האלימינציה לתמונה".

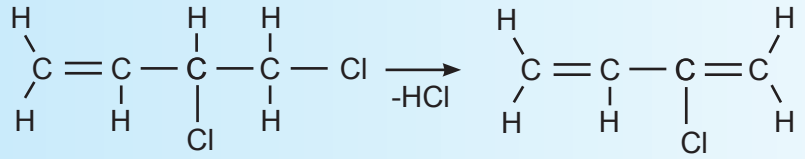
שלב א'

חומר המוצא 1,3-בוטדיאן מגיב עם כלור ונוצר 3,4-דיכלורו-1-בוטן.

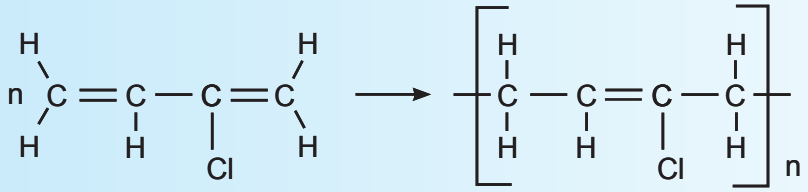


שלב ב'

מתרחשת תגובת אלימינציה: אטום מימן ואטום כלור יוצאים משני אטומי פחמן סמוכים, נוצר קשר כפול ומתקבל 2-כלורו-1,3-בוטדיאן, שהוא הכלורופרן.



רק בשלב זה, ניתן לפלמר את הכלורופרן ולייצר ממנו את הניאופרן המבוקש.



נכיר עתה לעומק את תגובת האלימינציה, נחקור את המנגנונים שלה, נלמד כיצד ניתן לחזות מראש את תוצרי האלימינציה, וכיצד ניתן "לנווט" את התגובה לקבלת התוצרים הרצויים.

ב. אלימינציה במבט לעומק

ב1. מנגנון התגובה

נעיין בניסוחים המאוזנים של תגובת התמרה ותגובת אלימינציה:

בטמפרטורת החדר:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + OH^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH + Br^-$$

בטמפרטורה גבוהה:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + OH^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3CH\ {}_2CH{=}CH_2 + Br^- + H_2O$$

אלימינציה דומה להתמרה במספר נקודות:

א. בתגובת האלימינציה, כמו בהתמרה, קיים צורון תוקף וקיימת קבוצה עוזבת.

ב. בתגובת האלימינציה, כמו בהתמרה, הצורון התוקף הוא נוקלאופיל.

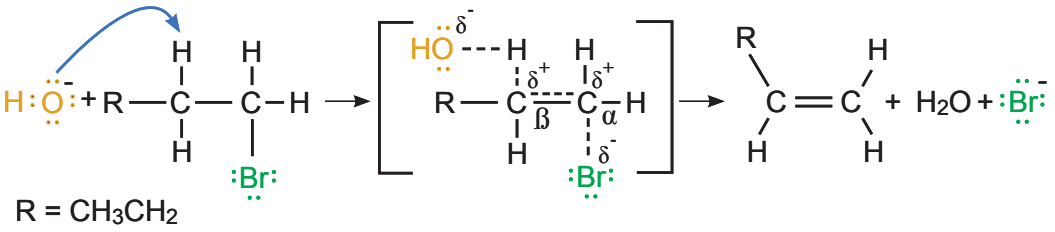
ג. בתגובת האלימינציה, כמו בהתמרה, הקבוצה העוזבת היא בסיס לואיס.

1. *מצאו מיהו הנוקלאופיל התוקף ומיהי הקבוצה העוזבת בשתי התגובות.*
2. *ציינו מה ההבדל בין שתי התגובות.*

נשאלת השאלה: מה גורם לאותם מגיבים להגיב פעם בתגובת אלימינציה ופעם בתגובת התמרה? כדי לענות על שאלה זו עלינו להכיר תחילה את מנגנון האלימינציה.

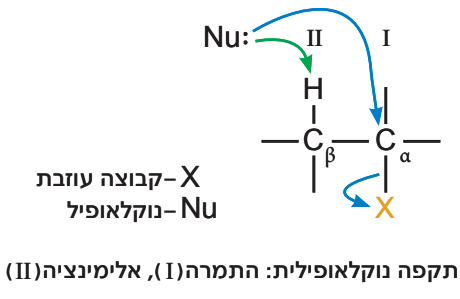
מנגנון תגובת האלימינציה

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + OH^-_{(C_2H_5OH)} \longrightarrow CH_3CH\ {}_2CH{=}CH_2 + Br^- + H_2O$$



Cα – הפחמן הקשור לקבוצה העוזבת; Cβ – הפחמן הקשור לפחמן α

1. יון ההידרוקסיד OH^-, שהוא בסיס חזק, מתקרב למולקולת 1-ברומובוטאן. זוג האלקטרונים הלא-קושרים, שנמצאים על אטום החמצן, תוקף את אטום המימן הקשור לפחמן β במולקולה ברומובוטאן. בו בזמן, נדחים אלקטרוני הקשר C-H לכיוון פחמן α ולפיכך נוצר עודף אלקטרונים עליו. בשל כך, אטום ה-Br מתחיל לעזוב את המולקולה ונוצר מצב מעבר (2).
2. במצב המעבר קיים קשר כפול חלקי בין שני אטומי הפחמן α ו- β, ואטום המימן שהותקף קשור חלקית גם לקבוצת ההידרוקסיד שהתקיפה אותו וגם לאטום הפחמן β. במצב זה, לאטום המימן יש שני קשרים חלקיים ולאטום הפחמן α – חמישה קשרים (שניים מהם חלקיים). לכן מצב המעבר הוא בעל אנרגיה גבוהה ובלתי יציב.
3. מולקולת המים עוזבת ונשלמת יצירת הקשר הכפול בין אטומי הפחמן. בו בזמן יוצא גם יון ברומיד Br^- (עם זוג אלקטרוני הקשר C-Br) בשל הדחייה שיוצר ענן האלקטרונים של הקשר הכפול.



התקפה נוקלאופילית: התמרה(I), אלימינציה(II)

מנגנון האלימינציה: נקודות דמיון ושוני ביחס למנגנון ההתמרה

אלימינציה והתמרה עשויות להתרחש במקביל: יציאת הקבוצה העוזבת אפשרית בשתי התגובות גם יחד, שכן אטום הפחמן הקשור להלוגן במולקולה המותקפת נושא מטען חיובי חלקי, ואילו ההלוגן הקשור לפחמן זה, נושא מטען שלילי חלקי, ועוזב כיון שלילי. אבל כאשר הנוקלאופיל מתקיף את אטום הפחמן α הקשור לקבוצה העוזבת, מתרחשת התמרה ואילו כאשר הנוקלאופיל מתקיף את אטום המימן הקשור לפחמן β, מתרחשת אלימינציה. בשתי התגובות מדובר בהתקפה נוקלאופילית, אך בעוד שבהתמרה מתקיף נוקלאופיל חזק את אטום הפחמן, הרי באלימינציה המתקיף הוא בסיס חזק המושך אליו את המימן החומצי.

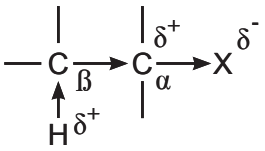
מדוע באלימינציה מותקף דווקא אטום המימן הקשור לפחמן β?

במבנה המולקולה המותקפת, לדוגמה – ברומובוטאן, קיימים שני מוקדים הזמינים לתקיפה אפשרית של הנוקלאופיל.

המוקד הראשון הוא אטום הפחמן הקשור לברום – אטום הפחמן α. אטום פחמן זה הוא בעל מטען חיובי חלקי ולכן הוא המותקף על ידי הנוקלאופיל בתגובת התמרה.

המוקד השני הוא אטום המימן הקשור לאטום הפחמן β. אטום מימן זה הוא בעל מטען חיובי חלקי גדול יותר ממטען שאר אטומי המימן במולקולה. המטען החיובי נוצר על ידי אטום הברום הקשור לפחמן α, המושך אליו את אלקטרוני הקשר C-Br. משיכה זו

מקטינה את צפיפות האלקטרונים באטום הפחמן α, שהופך חיובי יחסית, ולכן מושך את אלקטרוני הקשר עם אטום הפחמן β. מאותה סיבה מושך אליו אטום הפחמן β את אלקטרוני הקשר C–H ומותיר את המימן הקשור אליו "חשוף" ובעל מטען חיובי חלקי ("מימן חומצי"). אנו קוראים לאפקט משיכת אלקטרונים "דרך הקשרים במולקולה" **אפקט אינדוקטיבי.**



מולקולות במסע וירטואלי – מנגנון אלימינציה מסוג E2

צפו בסימולציה של המנגנון.

- *זהו את הנוקלאופיל, מצב המעבר והתוצרים.*
- *שימו לב לקונפורמציה של הנוקלאופיל ביחס לקבוצה העוזבת במצב המעבר.*
- *קבעו האם האיזומר שהתקבל הוא ציס או טרנס.*

עכשיו תורכם

1. *תגובת האלימינציה שהכרנו מתבצעת בשלב אחד. יש בה מצב מעבר ואין בה תוצר ביניים. על סמך עובדות אלו, לאיזו תגובה דומה התגובה הזו מבחינת שלבי המנגנון - לתגובת S_N1 או לתגובת S_N2?*
2. *א. נסחו את התגובה בין יון אתוקסי $C_2H_5O^-$ (המשמש כבסיס) לבין 2-מתיל-2-ברומופרופאן $(CH_3)_3C-Br$).*

   ב. שרטטו נוסחת מבנה למצב המעבר של התגובה וציינו בה את הקשרים החלקיים - המתרופפים והמתחילים להיווצר - בעזרת קו מרוסק, ואת הקשרים המלאים - בקו רגיל.
3. *א. כתבו מנגנון תגובה עבור התגובה הנ"ל (שאלה 2).*

   ב. על סמך ניסוח מנגנון התגובה, שרטטו גרף המתאר את שינויי האנרגיה כתלות בהתקדמות התגובה. כתבו על הגרף במקומות המתאימים את נוסחאות המבנה של המגיבים, מצב המעבר והתוצרים. הניחו שהתגובה אקזותרמית.

האלימינציה התרחשה **בשלב אחד** שבו השתתפו **שני המגיבים**: האלקיל הליד והבסיס התוקף. לכן מהירות האלימינציה תלויה בריכוזים של שניהם והיא תגובה מסדר שני. אלימינציה זו, בדומה להתמרה מסדר שני S_N2, נקראת E2 .

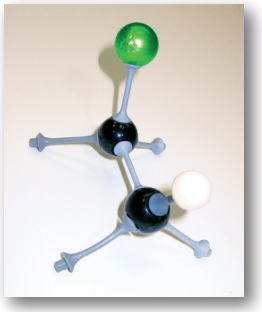
E2 = תגובת אלימינציה מסדר שני שמהירותה תלויה בריכוז של שני המגיבים.

קיימת גם תגובת אלימינציה מסדר ראשון הנקראת E1 שעליה נלמד בהמשך.

ב2. אלימינציה – היבט מרחבי

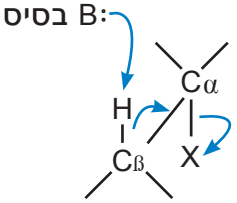
על פי מנגנון האלימינציה שהכרנו, יציאת שתי הקבוצות H^+ ו– X^- נעשית בו זמנית. בתגובה זו חשוב ששני הקשרים H–C ו X–C יימצאו באותו מישור, שכן במבנה מרחבי כזה, בין ענני האלקטרונים של קשרים אלה, תיווצר חפיפה שתאפשר יצירת קשר כפול. קיימים שני מצבים (קונפורמציות) שבהם שני הקשרים יימצאו באותו מישור:

קונפירמציה חורגת– אנטי



קונפירמציה חופפת

איזה משני המצבים יועדף לדעתכם בתגובת אלימינציה?



נראה שהמצב המועדף הוא זה שבו שתי הקבוצות העוזבות H^+ ו– X^- תהיינה משני עברי הקשר פחמן–פחמן (קונפורמציית אנטי). במצב זה, כאשר הבסיס התוקף מתקשר לאטום המימן מצד אחד של המולקולה, יכול אטום ההלוגן, הנמצא בצדה השני, להינתק ממנה בו בזמן. באופן כזה, הבסיס התוקף, העשיר באלקטרונים, לא נדחה מאטום ההלוגן, שאף הוא עשיר באלקטרונים. כאשר שתי הקבוצות נמצאות באותו צד של הקשר C–C, אנרגיית השפעול, הנדרשת לקבלת מצב המעבר של התגובה, תהיה גבוהה יותר והתגובה תהיה איטית יותר.

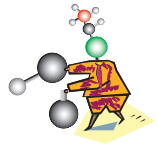
עכשיו תורכם

נתונה התגובה בין 3-ברומופנטאן ($CH_3CH_2CH(Br)CH_2CH_3$) לבין יון מתוקסיד CH_3O^- המומס במתנול בטמפרטורה של 60^oC.

א. כתבו את ניסוח התגובה.

ב. כתבו נוסחת מבנה למגיבים, למצב המעבר ולתוצרים.

כדי להבין טוב יותר כיצד מתרחשת תגובת אלימינציה נדגים אותה באמצעות סדנת המודלים.

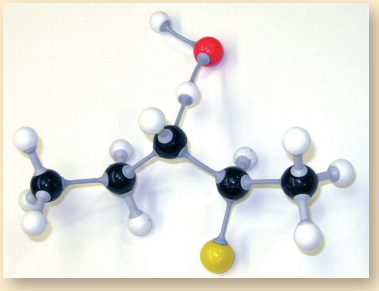


הכול בידיים שלנו – סדנת מודלים א'

נבנה את מולקולת המגיב, מצב המעבר ומולקולת התוצר בתגובת אלימינציה שבה הופך 3–ברומופנטאן ל– 2–פנטן.

1. בנו שני מודלים למולקולת המגיב 3–ברומופנטאן בעזרת מודל כדור – מקל (הכדורים השחורים מייצגים אטומי פחמן, הלבנים – אטומי מימן וכדור צבעוני אחר – אטום ברום). מצאו מהו הכדור המייצג את פחמן α ומהו הכדור המייצג את פחמן β. אפשר להחליף את 2 קבוצות המתיל הקיצוניות בשני כדורים שצבעם זהה.
2. במודל הראשון סובבו את הכדור המייצג אטום פחמן α סביב המקל (הקשר) המקשר אותו לכדור המייצג אטום פחמן β, כך שהכדור המייצג אטום מימן הקשור לאטום פחמן β והכדור המייצג אטום ברום הקשור לאטום פחמן α, יהיו באותו מישור, אך משני עברי הקשר C–C, בצדדים מנוגדים (היעזרו בצילום של הקונפורמציה החורגת "אנטי" בעמוד הקודם).
3. במודל השני סובבו את הכדור המייצג אטום פחמן α סביב המקל כך שהכדור המייצג אטום מימן הקשור לאטום פחמן β והכדור המייצג אטום ברום יהיו באותו מישור וגם באותו צד של הקשר C–C (היעזרו בצילום של הקונפורמציה ה"חופפת" בעמוד הקודם).
4. בנו מודל של הנוקלאופיל שהוא קבוצת הידרוקסיד OH^-. קרבו קבוצה זו לכל אחת ממולקולות המגיב שבניתם. איזו מהן יעדיף הנוקלאופיל לתקוף? נמקו את בחירתכם.

5. בנו מודל של מצב המעבר עבור המולקולה המועדפת שבחרתם: כדי לבנות אותו, החליפו את הכדור המייצג את אטום המימן הקשור לפחמן β בכדור בעל שני חורים והשלימו את המודל של מצב המעבר (היעזרו בציור המתאר את המבנה של מצב המעבר במנגנון התגובה).



6. נתקו את המודל של מולקולת המים ואת המודל של יון הברום (זכרו לצרף אליו את המקל שקשר אותו לכדור השחור– מקל זה מייצג את זוג האלקטרונים שאטום הברום מושך כאשר הוא עוזב). חברו את המקל הקשור לכדור המייצג אטום פחמן β (אשר נשאר חופשי אחרי ניתוק מודל מולקולת המים), אל הכדור המייצג אטום פחמן α, כך שייווצר ביניהם קשר כפול (במקרה הצורך, החליפו את המקל הקשור לכדור המייצג אטום פחמן β במקל ארוך יותר).

? *כתבו נוסחת מבנה לאלקן שהתקבל. האם הוא איזומר ציס או טרנס?*

כפי שראינו בסדנת המודלים, האלקן המתקבל בתגובות אלימינציה יכול להיות איזומר ציס או טרנס.

איזה מוזיקה מעדיפים האלקנים?
מוסיקת טרנס...

עכשיו תורכם

1. *ציירו את שני האיזומרים של האלקן המתקבל באלימינציה של 3-ברומוהקסאן שמתרחשת בעזרת יון הידרוקסיד.*
2. *איזה איזומר, ציס או טרנס, יהיה יציב יותר? הסבירו בעזרת המושגים: דחייה בין ענני אלקטרונים וקבוצות נפחיות.*

ב3. הגורמים המשפיעים על אלימינציה E2

קיימים מספר גורמים המשפיעים במשולב באיזו מידה יתרחש תהליך אלימינציה:

I. השלד הפחמני של החומר המותקף.
II. הקבוצה העוזבת.
III. הקבוצה המתקיפה – הנוקלאופיל.
IV. הממס שבו מתרחשת התגובה.
V. הטמפרטורה שבה מתרחשת התגובה.

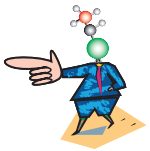
I. השלד הפחמני של החומר המותקף

באלימינציה, כמו בהתמרה, מבנה החומר המותקף על ידי הנוקלאופיל הוא אחד הגורמים הקובעים את סוג התוצר.

כאשר השלד הפחמני של החומר המותקף הוא מסועף, לדוגמה: שלד פחמני שלישוני, הגישה של הנוקלאופיל אליו קשה בשל ההפרעה המרחבית של השלד. לכן תגובת התמרה מסוג S_N2 לא תתרחש. לעומת זאת תהליך האלימינציה אפשרי כיוון שהנוקלאופיל נקשר לאטום מימן של פחמן β שהוא נגיש יותר מאטומי הפחמן שבשלד. לכן תרכובת בעלת שלד פחמני ראשוני או שניוני, שבה אטומי הפחמן נגישים למתקיף הנוקלאופילי, תעבור בדרך כלל התמרה ואילו אלקיל הליד שלישוני יעבור אלימינציה (אלא אם כן התגובה מכוונת לאלימינציה על ידי בסיס חזק).

בנוסף לכך, תגובת אלימנציה המתרחשת באלקיל הליד שלישוני מהירה יותר מאשר באלקיל הליד שניוני או ראשוני.

הסיבה לכך היא שנמצא באופן ניסויי כי ככל שמספר קבוצות האלקיל הקשורות לאטומי פחמן הקשורים בקשר הכפול גדול יותר – כך האלקן יציב יותר. גם מצב המעבר המתקבל באלימינציה של אלקיל הליד שלישוני הוא בעל מבנה דומה לאלקן שבו שלוש קבוצות אלקיל קשורות לפחמני הקשר הכפול. לפיכך מצב זה יציב יותר (בעל אנרגיה נמוכה יותר). לעומת זאת, מצב המעבר המתקבל באלימינציה של אלקיל הליד ראשוני יציב פחות, שכן מצב מעבר זה דומה לאלקן, שבו רק קבוצת אלקיל אחת קשורה לפחמני הקשר הכפול .



עכשיו תורכם

1. הסבירו כיצד משפיעה יציבותו של מצב המעבר על אנרגיית השפעול של התגובה וצקב כך - על מהירותה.

2. בתגובה בין $(CH_3CH_2)_3CBr$ ל- OH^- בתמיסת מתנול (CH_3OH) בטמפרטורה של 50^oC מתרחשת אלימינציה.

א. מהי נוסחת האלקן המתקבל? האם יתקבלו איזומרים ציס וטרנס? ציירו נוסחאות מבנה שלהם.

ב. כתבו את מנגנון התגובה (E2).

II. הקבוצה העוזבת

באלימינציה, כמו בהתמרה, קבוצה עוזבת טובה היא זו שתיפרד מהמולקולה תוך משיכת זוג האלקטרונים הקשור אליה ויצירת יון שלילי נפרד ויציב. ככל שקל יותר לנתק את הקשר בין הקבוצה העוזבת לבין אטום הפחמן בשלד הפחמני, היא נחשבת לקבוצה עוזבת טובה יותר. לכן בסיס לואיס חלש, היוצר קשר חלש עם אטום הפחמן בשלד הפחמני, גם יינתק ממנו בקלות והתגובה תהיה מהירה יותר.

מהירות התגובה היא מדד ניסויי לטיב הקבוצה העוזבת. תגובה שבה מעורבת קבוצה עוזבת טובה היא תגובה מהירה יותר. בשיטה זו נקבע טיב הקבוצה העוזבת גם לגבי הלוגנים שונים:

קבוצה עוזבת גרועה $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ קבוצה עוזבת טובה

עכשיו תורכם

1. איזה תוצר יתקבל בתגובת אלימינציה E2 של $(CH_3CH_2)_3CCl$ עם תמיסת NaOH בכוהל בטמפרטורה 50^oC ?

2 איזה תוצר יתקבל בתגובת אלימינציה E2 של $(CH_3CH_2)_3CF$ עם תמיסת NaOH באותם תנאים (של ממס וטמפרטורה) ?

3. איזו מבין התגובות 1 או 2 מהירה יותר? נמקו.

III. הקבוצה התוקפת – הנוקלאופיל

קיימים שלושה גורמים עיקריים הקובעים במשולב את יכולת ההתקפה של הנוקלאופיל: חוזקו כבסיס, מידת ההפרעה המרחבית הקיימת בשלד הפחמני שלו והיכולת שלו לקיטוב עצמי.

- חוזקו של הנוקלאופיל כבסיס

כאשר הקבוצה התוקפת היא בסיס חזק, מתרחשת בדרך כלל אלימינציה (ולא התמרה), כי בסיס חזק ייצור בקלות קשר עם אטום המימן החומצי שעל פחמן β. מהו בסיס חזק? למדנו כי חוזקו של הבסיס נקבע לפי קבוע הבסיס K_B[3].

לפניכם מספר בסיסים, מדורגים על פי מידת הבסיסיות העולה שלהם.

נוסחת הבסיס	בסיסיות נמוכה	Kb נמוך
I^-		
HSO_4^-		
Br^-		
Cl^-		
CH_3OH		
H_2O		
F^-		
HS^-		
CN^-		
CH_3NH_2		
OH^-		
$CH_3CH_2O^-$		
CH_3O^-		
NH_2^-		
	בסיסיות גבוהה	Kb גבוה

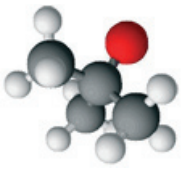
לדוגמה, כאשר הנוקלאופיל המתקיף יהיה NH_2^- יש להניח שתתרחש אלימינציה ולא התמרה, כי יון זה הוא בסיס חזק. הנחה זו מתחזקת גם בשל העובדה שיכולת הקיטוב העצמי של יון זה איננה גבוהה ולכן איננו נוקלאופיל חזק, כך שפוחת הסיכוי שיגיב בתגובת התמרה.

3 – קבוע הבסיס K_b הוא קבוע שיווי משקל של התגובה: $BH^+ + OH^- \rightleftharpoons B + H_2O$. 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.

- מידת הסיעוף בשלד הפחמני של הנוקלאופיל

כאשר הנוקלאופיל המתקיף גדול ובעל שלד פחמני מסועף, הוא אינו יכול להתקרב די לפחמן α הקשור לקבוצה העוזבת, ולכן הוא מתקיף את המימן החיצוני של פחמן β ומתרחשת אלימינציה.

לדוגמה: היון $(CH_3)_3CO^-$



- היכולת של הנוקלאופיל לקיטוב עצמי

נוקלאופיל בעל יכולת נמוכה לקיטוב עצמי לא ייצור עיוות גדול דיו בענן האלקטרונים שלו ולכן לא יוכל להתקיף את פחמן השלד הפחמני (α), להתקשר אליו ובכך לגרום לתגובת התמרה. יחד עם זאת, אם הוא בסיס חזק – קל יהיה לו להתקיף את אטום המימן של פחמן β, לקשור אותו אליו ולגרום לתגובת אלימינציה.

לעומת זאת, נוקלאופיל בעל יכולת גבוהה לקיטוב עצמי יוכל ליצור עיוות גדול של ענן האלקטרונים שלו וכך להתקשר לאטום פחמן α הטעון מטען חיובי חלקי ולגרום דווקא לתגובת התמרה ולא לתגובת אלימינציה.

לדוגמה: יון יודיד I^- ויון אצטט CH_3COO^- שהם בסיסים חלשים אבל ניתנים לקיטוב, לא יגרמו לתגובת אלימינציה אלא לתגובת התמרה.

עכשיו תורכם

1. *$CH_3CHBrCH_3$ מגיב עם כל אחד מהנוקלאופילים CH_3COO^- ו- OH^- בנפרד.*
   א. *נסחו את תגובת האלימינציה של 2-ברומופרופאן עם כל אחד מהנוקלאופילים.*
   ב. *באיזה מקרה תצפו לאחוז גבוה יותר של תוצר תגובת אלימינציה? הסבירו.*
   ג. *באיזה מקרה תצפו לאחוז גבוה יותר של תוצר תגובת התמרה? הסבירו.*
2. *האלקיל הליד $CH_3(CH_2)_{15}CH_2Br$ מגיב עם כל אחד מהנוקלאופילים הבאים $(CH_3)_3CO^-$, CH_3O^- בנפרד. ידוע כי באחת התגובות מתקבל רק 1% של תוצר אלימינציה (והשאר התמרה) ואילו בתגובה השנייה מתקבלים כ-85% של תוצר אלימינציה (והשאר התמרה).*
   א. *מי מבין הנוקלאופילים "אחראי" לאחוז הגבוה של תוצר האלימינציה? הסבירו.*
   ב. *כתבו את נוסחת תוצר האלימינציה.*

IV. הממס

הממס, בנוסף לפעולת ההמסה שלו, קובע גם איזו תגובה תועדף, התמרה או אלימינציה.
תגובות אלימינציה, כתגובות התמרה, עשויות גם הן להתרחש בממסים א–פרוטיים קוטביים כדוגמת DMSO ובממסים פרוטיים כדוגמת כוהל או מים.
ממיסים א–פרוטיים אינם מהווים גורם המכוון את התגובה לאלימינציה או להתמרה. לעומתם ממסים פרוטיים תורמים להכוונת התגובות.
לפניכם ניסוח מאוזן של שתי תגובות המתרחשות בממס פרוטי:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br_{(l)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3CH2CH_2CH_2OH_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br_{(l)} + OH^-_{(C_2H_5OH)} \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_{2\,(C_2H_5OH)} + Br^-_{(C_2H_5OH)} + H_2O_{(C_2H_5OH)}$$

מהו הממס בכל תגובה?

יון ההידרוקסיד, שהוא הנוקלאופיל בשתי התגובות גם יחד, נחשב לבסיס חזק. הוא יכול לתקוף את אטום המימן החומצי הקשור לפחמן β ואז תתרחש אלימינציה, או את אטום פחמן α ואז תתבצע התמרה.
אך כעת נכנס הממס לתמונה ומשנה אותה במקצת:
בתמיסה מימית, יון ההידרוקסיד מתקיים כיון ממוים. הקטבים החיוביים של מולקולות המים מקיפים את יון ההידרוקסיד השלילי וגורמים להקטנת יכולת ההתקפה שלו. בשל כך נחלשת בסיסיותו וכך גם יכולתו לתקוף את אטום המימן החומצי הקשור לפחמן β ולגרום לאלימינציה. יחד עם זאת הוא עדיין נוקלאופיל חזק דיו כדי לתקוף את פחמן α הטעון מטען חיובי חלקי ולגרום להתמרה.
לעומת זאת, כאשר יון ההידרוקסיד מוקף במולקולות כוהל, הן אינן מחלישות אותו כבסיס במידה רבה, כיוון שה"מעטפת" הנוצרת סביבו חלשה מ"מעטפת מים", ולפיכך הוא עדיין מסוגל לתרום את זוג האלקטרונים שלו בקלות רבה, לקשור אליו את אטום המימן החומצי הקשור לפחמן β ולגרום לאלימינציה.
לסיכום, בתמיסה מימית מועדפת תגובת התמרה של אלקיל הליד ומתקבל כוהל, ואילו בתמיסה כוהלית מועדפת אלימינציה של אלקיל הליד ומתקבל אלקן.

V. הטמפרטורה שבה מתרחשת התגובה

תגובות אלימינציה מתרחשות בטמפרטורות גבוהות מטמפרטורת החדר. יתרה מזו, השפעת העלאת הטמפרטורה על תגובות אלו משמעותית ביותר. לעובדות אלה הסברים מההיבט הקינטי ומההיבט התרמודינמי.

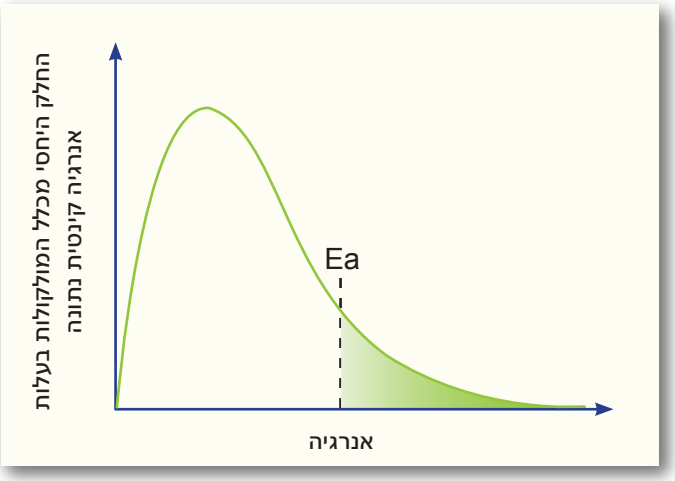
ב4. אלימינציה – היבט קינטי

בתהליך האלימינציה נשברים יותר קשרים קוולנטיים מאשר בתהליך ההתמרה, לכן אנרגיית השפעול של תגובת האלימינציה גבוהה יותר.

1. *אילו קשרים נשברים בהתמרה של 1-ברומובוטאן עם OH^-?*
2. *אילו קשרים נשברים באלימינציה של 1-ברומובוטאן עם OH^-?*

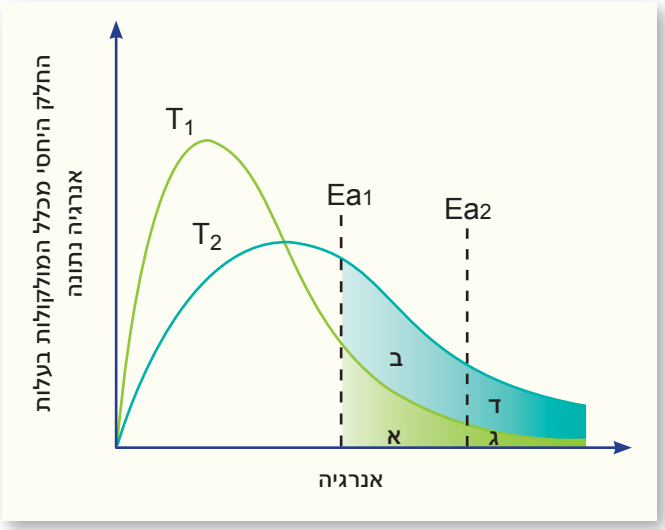
כידוע, לפי תיאוריית ההתנגשויות המולקולריות, מהירות תגובה כימית בכל טמפרטורה (T) תלויה במספר ההתנגשויות "הפוריות" בין המולקולות ביחידת זמן. רק התנגשויות בעלות אנרגיה גבוהה יותר מאנרגיית הסף, מאפשרות למולקולות להתגבר על מחסום אנרגיית השפעול וליצור את מצב המעבר, ובעקבותיו את התוצר. אפשר לתאר עובדה זו בצורה גרפית באמצעות עקומת התפלגות האנרגיה במולקולות המגיבים.

הגרף שלפניכם מתאר את התפלגות האנרגיה הקינטית במולקולות המשתתפות בתגובה.



הערך Ea מציין את אנרגיית השפעול. השטח המוצלל, מתחת לעקומה, מבטא את מספר המולקולות בעלות אנרגיה קינטית מספיקה להתנגשויות "פוריות", המאפשרת למולקולות לעבור את מחסום אנרגיית השפעול ולהגיב.

לפניכם בתמונה הבאה שתי עקומות (1) ו– (2) המתארות את ההתפלגות האנרגיה במולקולות עבור תגובה מסוימת המתרחשת בשתי טמפרטורות שונות T_1 ו - T_2 בהתאמה, כאשר $T_2 > T_1$. Ea_1 היא אנרגיית השפעול בתגובת התמרה ו– Ea_2 היא אנרגיית השפעול בתגובות האלימינציה. ברוב המקרים, לתגובות אלימינציה אנרגיית שפעול גבוהה יותר מאשר לתגובות התמרה, וזאת מכיוון שבאלימינציה נשברים יותר קשרים קוולנטיים מאשר בתהליך התמרה ומצב המעבר הוא בעל אנרגיה גבוהה יותר .



1. *באיזו טמפרטורה השטח הצבוע מתחת לעקומה המתאימה גדול יותר?*
2. *מה אפשר ללמוד מתשובתכם לשאלה 1 על מספר ההתנגשויות ה"פוריות" בטמפרטורה T_2, בהשוואה למספר ההתנגשויות ה"פוריות" בטמפרטורה T_1, ומה השינוי שיתרחש במהירות התגובה בעקבות השינוי בטמפרטורה?*

נתבונן שנית בעקומות המתארות את מספר המולקולות בעלות אנרגיה קינטית מסוימת בשתי טמפרטורת שונות. על כל אחת מהעקומות מסומנים ערכי אנרגיית השפעול המתאימות לתגובת התמרה Ea_1 ותגובת אלימינציה Ea_2. מתחת לשתי העקומות מתקבלים ארבעה שטחים.

השטחים א'+ג' מבטאים את מספר המולקולות בעלות אנרגיה גבוהה מאנרגיית השפעול (Ea_1) הנדרשת להתרחשות תגובת התמרה בטמפרטורה הנמוכה (T_1).
שטחים א'+ ב'+ ג'+ ד' מבטאים את מספר המולקולות בעלות אנרגיה גבוהה מאנרגיית השפעול הנדרשת להתרחשות התמרה בטמפרטורה גבוהה יותר (T_2).

3. *אילו שטחים מבטאים את מספר המולקולות בעלות אנרגיה גבוהה מ-Ea_2 בתגובת אלימינציה בטמפרטורה נמוכה (T_1)?*
4. *אילו שטחים מבטאים את מספר המולקולות בעלות אנרגיה גבוהה מ-Ea_2 בתגובת אלימינציה בטמפרטורה גבוהה (T_2)?*

השוואה בין שטחים אלה מראה בבירור כי כאשר מעלים את הטמפרטורה (מ-T_1 ל-T_2), הגידול היחסי במספר ההתנגשויות העשויות להיות "פוריות" בתהליך האלימינציה רב יותר מאשר הגידול היחסי במספר ההתנגשויות העשויות להיות "פוריות" בתהליך ההתמרה. כלומר, השפעת העלאת הטמפרטורה על תגובת האלימינציה משמעותית יותר.

5. *כיצד מסבירים נתוני התרשים את הצובדה שתגובות אלימינציה מתרחשות בציקר בטמפרטורות גבוהות בצוד שתגובות התמרה מתרחשות גם בטמפרטורות נמוכות יותר? פרטו.*

ב5. אלימינציה – היבט תרמודינמי

תגובת אלימינציה מועדפת על פני תגובת התמרה עם עליית הטמפרטורה משיקולים קינטיים ותרמודינמיים – בשל העלייה הגדולה יותר באנטרופיה (ΔS) הקיימת בה.
התבוננו פעם נוספת בניסוח שתי התגובות:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br_{(l)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br_{(l)} + OH^-_{(C_2H_5OH)} \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_{2\,(C_2H_5OH)} + Br^-_{(C_2H_5OH)} + H_2O_{(C_2H_5OH)}$$

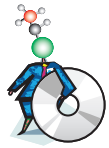
1. *מדוע לדעתכם קיימת עלייה גדולה יותר באנטרופיה בתגובת אלימינציה בהשוואה להתמרה?*
2. *שתי התגובות שלפניכם אקזותרמיות. הסבירו את השפעת עליית הטמפרטורה על ΔG של שתי התגובות. היעזרו בנוסחה המוכרת $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$*

ראינו כי בתגובות אלימינציה כמו בתגובות התמרה יש התקפה של נוקלאופיל ועזיבה של קבוצה עוזבת. יכולנו לחשוב כי לשתי התגובות קיים סיכוי דומה להתרחש. אך למעשה, בכל פעם שהתגובה יוצאת לפועל, מועדפת בעיקר תגובה אחת ולצידה מתרחשת התגובה השנייה, שבה מתקבלים אחוזי תוצר קטנים יותר.

עכשיו תורכם

בתגובה בין 2-ברומופרופאן $CH_3CHBrCH_3$ ונתרן אתוקסיד CH_3CH_2ONa בתמיסת אתנול בטמפרטורה 55^oC מתקבלים שני תוצרים: 79% אלקן 1-ו-21% אתר.

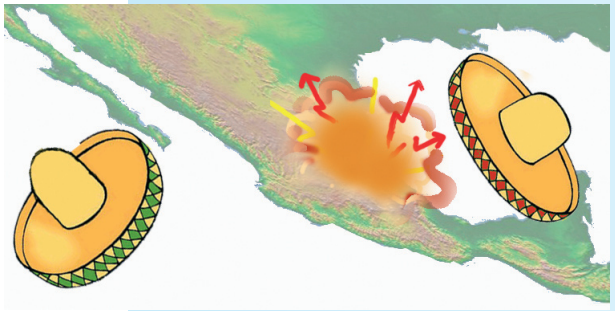
1. *כתבו נוסחה עבור כל תוצר וציינו אם התקבל בתגובת התמרה או בתגובת אלימינציה.*
2. *תארו (באמצעות חצים) את המנגנון של כל אחת משתי התגובות שהתרחשו והסבירו.*
3. *בניסוי אחר הגיבו אותם חומרים בטמפרטורת החדר. האם אחוז האלקן בתערובת יעלה או ירד?*



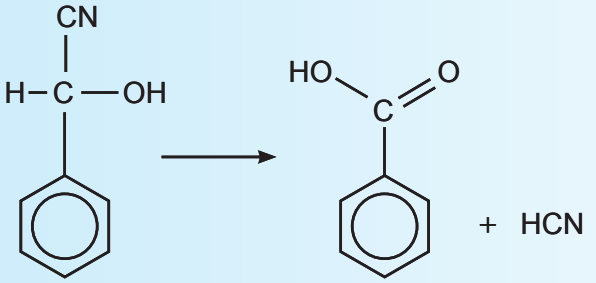
מולקולות במסע וירטואלי – תרגיל באלימינציה מסוג E2

פתרו את התרגיל ורשמו את כל המושגים המופיעים בו.

האלימינציה שלא צלחה – שערורייה במקסיקו



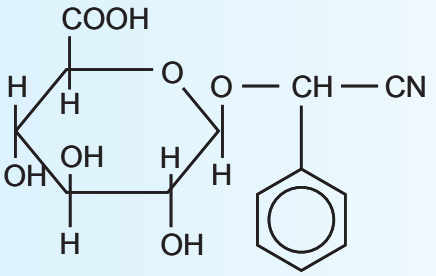
בשנת 1961 רשמו שני מדענים, אב ובנו בשם Krebs, פטנט על תרופה לסרטן בשם לטריל (Laetrile). מולקולות התרופה מתפרקות בגוף ומשחררות חומר הנקרא מנדלוניטריל. בחומר זה מתרחשת תגובת אלימינציה ומשתחררות מולקולות של מימן ציאנידי HCN. התרכובת הזו ידועה כרעל חזק ולכן סברו המדענים כי אם קיים גידול סרטני בגוף, אפשר יהיה להרוג את התאים הסרטניים באמצעותו.



בנזאלדהיד ציאנו הידרין (מנדלוניטריל)

בנזאלדהיד

מדוע לטריל היא תרופה מכוונת הפועלת רק על תאים סרטניים? לפניכם נוסחת הלטריל.



מנדלוניטריל

חומצה גלוקורונית

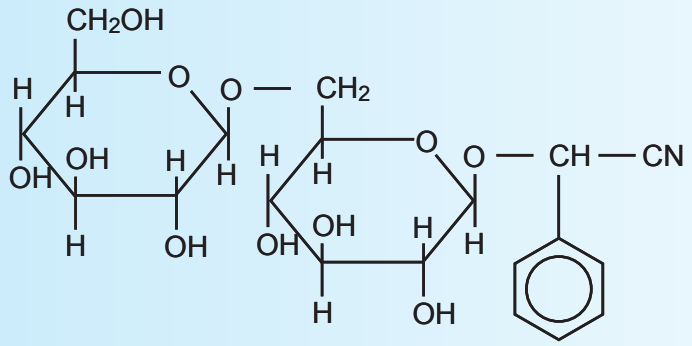
המולקולה מורכבת ממנדלוניטריל, הקשור דרך אטום החמצן שבו למולקולה הנקראת חומצה גלוקורונית. יש לציין שכאשר אטום החמצן במנדלוניטריל קשור לקבוצה פחמנית במקום לאטום ה–H החומר יציב ואינו מתפרק. בלטריל אטום החמצן קשור לחומצה הגלוקורונית דרך פחמן, במקום אטום מימן, ולכן הוא יציב.

ובפירוט: בגופנו יש אנזים, β–גלוקורונידאז, ש"יודע" לפרק את הקשר בין מנדלוניטריל וחומצה גלוקורונית. כאשר קשר זה מתפרק, משתחרר המנדלוניטריל שאינו יציב, ומתרחשת תגובת האלימיציה שתוארה בתחילת הסעיף, תוך שחרור HCN.

תא סרטני מכיל עד פי 100 יותר β–גלוקורונידאז מאשר תא בריא. לפיכך צפוי שפירוק הקשר, תוך שחרור המנדלוניטריל והאלימינציה של HCN בתא חולה, תהיה גדולה פי כמה מאשר בתא בריא. לעומת זאת, בתא בריא, עוד קודם שתתפרק התרופה וישתחרר ה– HCN, היא תופרש מהגוף במהירות, שכן קיים בגופנו מנגנון לסילוק רעלים. במצב הזה לא יתקבל מנדלוניטריל ולא תתרחש אלימינציה. באופן כזה נקבל תרופה מכוונת, שתפעל בעיקר על תאי המטרה הסרטניים ותשמיד אותם. ממציאי התרופה האנטי סרטנית לטריל רשמו עליה פטנט – אך למרבה הצער לא ניתן היה להפיקה במעבדה בתהליך שרשמו בעלי הפטנט.

לכאורה, בזאת אמור היה להיסתם הגולל על "ההמצאה". אך לא כך היה.

מפה לאוזן נמסר כי במכסיקו ניתן להשיג את התרופה ממקור טבעי – ממיצוי גלעיני אפרסקים! אלפים נהרו למכסיקו עד אשר זוהתה התרמית. מהו המקור לתרמית זו? בגלעיני אפרסקים קיים חומר הקרוי אמיגדלין.



אמיגדלין

מבט על מבנהו של אמיגדלין מראה את הדמיון בינו לבין לטריל (בשניהם יש יחידה של מנדלוניטריל) ואת השוני (הקבוצה הקשורה למנדלוניטריל אינה חומצה גלוקורונית).

כיוון שכך, האנזים β–גלוקורונידאז אינו "מכיר" את מולקולת האמיגדלין ואינו מזרז את התפרקותה. לפיכך המולקולה אינה מתפרקת ולא משתחרר מנדלוניטריל. לכן לא מתרחש התהליך החיוני של האלימינציה ולא משתחרר מימן ציאניד HCN הגורם להמתת התאים הממאירים.

ב6. אלימינציה במנגנון אחר – E1

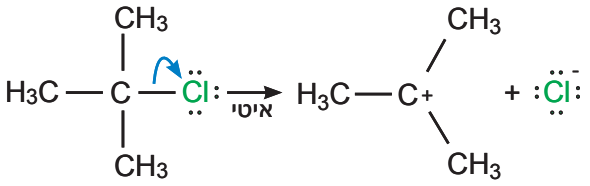
תגובת אלימינציה עשויה להתרחש גם במנגנון אחר, מנגנון מסדר ראשון הנקרא E1. בתגובה זו, כמו בתגובת S_N1 שהכרנו, קיימים מספר שלבים, והיא מתרחשת בדרך כלל בתגובות שבהן החומר המותקף הוא אלקיל הליד שלישוני, הנוקלאופיל הוא בסיס חלש והממס – פרוטי.

מנגנון תגובה E1

מנגנון E1 הוא רב שלבי. נכיר את שלבי המנגנון בתגובה בין אלקיל הליד וממס המורכב מתערובת של מים ואתנול :

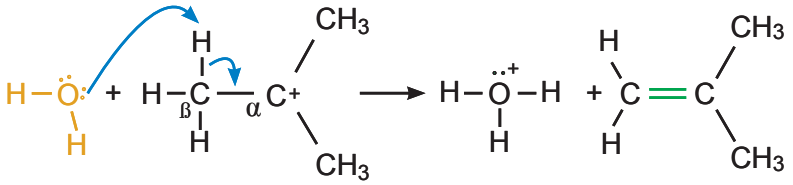
$$(CH_3)_3CCl + H_2O \longrightarrow CH_2=C(CH_3)_2 + H_3O^+ + Cl^-$$

שלב א'– יצירת קרבוניום



בשלב הראשון נשבר הקשר בין אטום הכלור לאטום פחמן α, בשל קוטביות מולקולות המים המושכות אליהן את אטום הכלור. יון הכלור עוזב את המולקולה כשהוא מוקף במולקולות המים ונוצר יון קרבוניום המיוצב על ידי מולקולות הממס. זהו השלב האיטי של התגובה – השלב קובע המהירות.

שלב ב'– התקפת הנוקלאופיל ויצירת אלקן



בשלב השני, מולקולת המים מתקיפה את יון הקרבוניום ומושכת אליה את יון המימן מאטום הפחמן β שכן הוא בעל מטען חיובי חלקי. זוג האלקטרונים של הקשר C–H נמשך על ידי המטען החיובי שעל אטום הפחמן α ויוצר את הקשר הכפול C=C בין פחמן α לפחמן β.

1. *מיהו הנוקלאופיל בתגובה זו?*
2. *מהו תוצר הביניים בתגובה זו?*

E1= תגובת אלימינציה מסדר ראשון, מהירותה תלויה בריכוז החומר המותקף בלבד.

עכשיו תורכם

בתגובת אלימינציה של 2-מתיל-2-ברומופנטאן $CH_3C(CH_3)BrCH_2CH_2CH_3$ בעזרת בסיס מתאים מתקבלים מספר תוצרים.

1. *נסחו את השלבים במנגנון התגובה.*
2. *כתבו נוסחת מבנה עבור כל התוצרים המתקבלים.*

ג. אלימינציה כנגד התמרה – מי ינצח בתחרות?

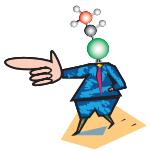
להלכה, שתי התגובות, התמרה ואלימינציה, עשויות להתרחש. אך למעשה מתרחשת בעיקר אחת מהן, שהיא התגובה המועדפת. מה קובע אם כן מהי התגובה המועדפת? מי מהן מנצחת בתחרות?

קיימת תחרות בין התמרה המתבצעת במנגנון S_N1 לבין אלימינציה המתבצעת במנגנון E1. מנגנוני שתי תגובות אלה הם מנגנונים רב שלביים ובשניהם מתקבל בשלב א׳ יון קרבוניום, ובשלב הסופי – מספר תוצרים. בתגובות של אלקיל הלידים אנו מנסים להימנע ממעבר דרך מנגנון רב שלבי, כיוון שאיננו מעוניינים בקבלת מספר רב של תוצרים. לכן נתמקד בתגובת התמרה המתבצעת במנגנון S_N2 ובתגובת אלימינציה המתבצעת במנגנון E2 .

בטבלה שלפניכם מובאים הגורמים המשפיעים על הסיכוי להתרחשות כל אחת מהתגובות.

הגורם	S_N2	E2
השלד הפחמני של החומר המותקף	* ראשוני > שניוני * מועדף שלד פחמני לא מסועף	* שלישוני > שניוני * מועדף שלד פחמני מסועף
הנוקלאופיל המתקיף	* גם בסיס לואיס חלש * נוקלאופיל ללא הפרעה מרחבית בשלד הפחמני * קיטוב עצמי גבוה	* רק בסיס לואיס חזק * נפחי - בעל הפרעה מרחבית בשלד הפחמני שלו * קיטוב עצמי נמוך
טמפרטורה	* טמפרטורה נמוכה	* טמפרטורה גבוהה

ניתן לכוון את התגובה לאלימינציה על ידי העלאת הטמפרטורה, ולהתמרה – על ידי הוספת נוקלאופיל חזק. בסיס חזק יוביל לאלימינציה E2 ואילו נוקלאופיל חזק בטמפרטורה נמוכה וממס א–פרוטי יוביל להתמרה S_N2.



עכשיו תורכם

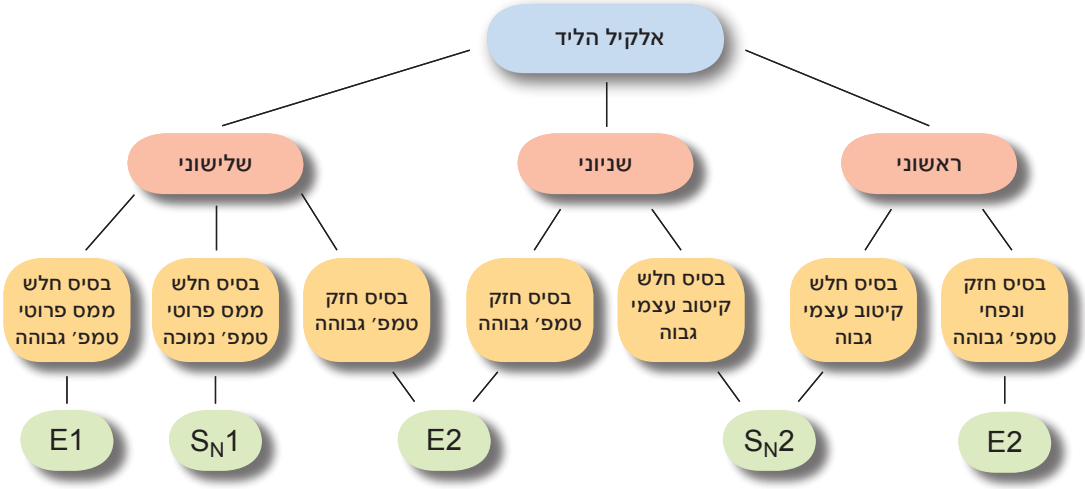
היעזרו בטבלה למעלה וענו על השאלות הבאות:

1. *ידוע כי NH_2^- הוא בסיס חזק בעל יכולת קיטוב עצמי נמוכה. אילו תגובה תועדף ומהו התוצר העיקרי בתגובה עם 2-ברומובוטאן $CH_3CHBrCH_2CH_3$? הסבירו.*
2. *בתגובה בין 2-כלורופנטאן $CH_3CHClCH_2CH_2CH_3$ לבין יון אצטט CH_3COO^- מועדפת תגובת התמרה, ואילו בתגובה בינו לבין יון אתוקסיד $CH_3CH_2O^-$ מועדפת תגובת אלימינציה. כתבו ניסוח התגובות והסבירו.*
3. *מה תהיה התגובה המועדפת ומה יהיה התוצר העיקרי בתגובה בין כל זוג חומרים? כתבו את נוסחת התוצר והסבירו.*

$$(CH_3)_3CO^- + C_{10}H_{21}Br \longrightarrow$$

$$CH_3O^- + C_{10}H_{21}Br \longrightarrow$$

לסיכום: לפניכם "מפת דרכים" המתארת את התנאים העשויים להוביל לתגובות בכל המנגנונים המוכרים: S_N1, S_N2, E1, E2.



ד. אל-מיום – אלימיעציה מדן אחר

"בראש אוסטרלי" – הפקת אתילן ממטעי סוכר

אוסטרליה, יבשת המוכרת לנו כארץ מדברית ברובה ו"מנומרת" במטעי סוכר נרחבים, ארצם של הקנגורו ושל הכובע האוסטרלי המפורסם, הייתה בשנות ה-50 מוגבלת בנושא מקורות האנרגיה בהשוואה לאחיותיה המפותחות יותר, ארה"ב ואירופה. בעוד שבארה"ב ייצרו מנפט מוצרי

פלסטיק כגון ניילון, ניאופרן וטפלון מזה כ–20 שנה, בעקבות המהפכה הדרמטית שחלה שם בתעשייה הפטרוכימית בשנות ה–30, הרי שבאוסטרליה ייצרו אמנם PVC ופוליסטירן, אך אספקת חומרי הגלם להכנתם נשענה עדיין על ייבוא מעבר לים. שכן באוסטרליה לא היו בתי זיקוק ואף לא מקורות נפט רבים.

אחד מחומרי הגלם העיקריים להכנת PVC (פולימר שעליו נרחיב בהמשך הפרק) היה הגז אתילן $CH_2 = CH_2$ שהוזרם לאוסטרליה בצינורות בעלות גבוהה ביותר. לכן חיפשו המדענים האוסטרלים דרך חלופית לייצור האתילן.

ואז צץ הרעיון: להכנת האתילן, כדאי להשתמש באתנול, הנוצר מתסיסת סוכר, שהרי בקווינסלנד ובאזורים נוספים קיימים מטעי סוכר נרחבים, והם "מצרך" שנמצא באוסטרליה בשפע.

אתנול עובר תגובת אלימינציה שבה יוצאת מולקולת מים מכל מולקולת כוהל ולכן היא נקראת תגובת אל–מיום (dehydration). התוצר הנוסף המתקבל בתגובה הזו הוא אתן:

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

ב– 1948 הוקם מתקן ניסויי להפקת אתילן על ידי תגובת אל–מיום של אתנול, אולם המתקן לא שודרג למתקן חרושתי, מפני שמחיר הכוהל שהתקבל בתסיסת הסוכר היה גבוה. אוסטרליה ניצבה שוב בפני הבעיה כיצד לייצר אתילן.

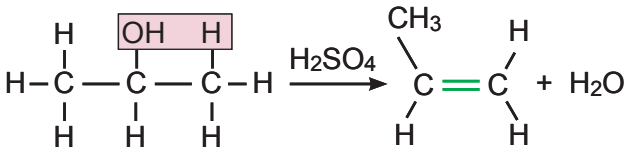
פתרון אידיאלי לא נמצא ואוסטרליה חזרה לשיטה ה"קלסית"– הפקת אתילן על ידי פיצוח תרכובות נפט: הוקמה תשלובת פטרוכימית ופלסטית סמוך לבתי הזיקוק של חברת SHELL, שם הפיקו אתילן ששימש כחומר גלם להפקת PVC ופוליאתילן גם יחד, וכך הפכה הכנתו לכדאית מבחינה כלכלית.

בין כה ובין כה, הפקת אתילן בתעשייה על ידי אל–מיום של אתנול, אין לה ערך מעשי. נותר רק לראותה כדוגמה לפער בין רעיון מוצלח ליישומו בשטח.

אלימינציה כגון זו שהופעלה בעבר בתעשייה האוסטרלית מתרחשת כיום בתהליכי ייצור שונים ואפילו... בגופנו. תגובה זו יכולה להתרחש לא רק באתנול אלא גם בכוהלים אחרים ונקראת אל–מיום.

***אל–מיום** = אלימינציה של מולקולת מים ממולקולת כוהל*

נתבונן בניסוח תגובת אל–מיום של 2–פרופאנול:



נראה שגם כאן, כמו בתגובות אלימינציה של אלקיל הלידים, ניתקות שתי קבוצות אטומים משני אטומי פחמן סמוכים ונוצרת מולקולת אלקן.

במה שונה תגובת אל–מיום של כוהלים מתגובות אלימינציה של אלקיל הלידים? מה מייחד אותה?

- OH ו– H הן הקבוצות המתנתקות מאטומי פחמן סמוכים ליצירת מולקולת מים.
- התגובה מתרחשת בנוכחות חומצה המשמשת כזרז.

ניסוי 1: "חוקי היובש"
אל–מיום של 2–פרופאנול

ניסוי הדגמה

חומרים וציוד

- כן למבחנות
- 6 מבחנות
- מרית
- 2 טפי ארוכים
- אבקת נחושת גפרתית מימה (הידרט) $CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)}$
- חומצה גפרתית מרוכזת $H_2SO_{4(l)}$
- 1 מ"ל 2–פרופאנול $CH_3CH(OH)CH_{3(l)}$
- תמיסת ברום בציקלוהקסאן $Br_{2(C_6H_{12})}$

מהלך הניסוי

1. הכניסו למבחנה מעט אבקת נחושת גפרתית מימה, הוסיפו 1 מ"ל 2–פרופאנול. הניעו בעדינות את המבחנה כדי לערבב את החומרים.

2. הוסיפו למבחנה בזהירות 6 טיפות חומצה גפרתית מרוכזת וצפו במתרחש במשך מספר דקות.

מה השינוי הנראה לעין?

3. א. הוסיפו למבחנה גם 2–3 טיפות של תמיסת $0.1M\ Br_{2(C_6H_{12})}$ טיפה אחר טיפה. תארו את המתרחש.

ב. הכניסו למבחנה שנייה 1 מ"ל 2–פרופאנול והוסיפו גם לה 2–3 טיפות $0.1M\ Br_{2(C_6H_{12})}$ תארו את המתרחש.

1. *כיצד, על פי כל התוצאות, ניתן להסיק שאכן התרחש אל-מיום של הפרופאנול? אידה חומר גרם לתגובה זו ?*

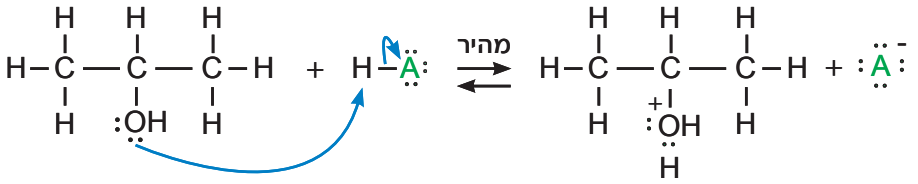
זכרו: בפרק א' ראינו שתמיסת $Br_{2(C_6H_{12})}$ מזהה אלקנים על ידי היעלמות הצבע הכתום.

2. *תארו את התהליך שהתרחש בצורת נוסחאות מבנה.*

מנגנון תגובת אל–מיום

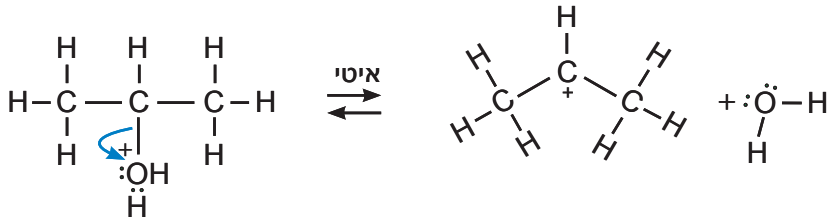
אל–מיום של כוהלים מתבצע בנוכחות חומצה. החומצות הנפוצות בשימוש הן חומצה גפרתית (H_2SO_4) וחומצה זרחתית (H_3PO_4). כדי להבין את דרך פעולתה של החומצה בתגובת אל–מיום של כוהל ואת יצירת האלקן ממנו, נעקוב צעד אחר צעד שלבי מנגנון תגובת האל–מיום.

שלב א' – הכוהל מקבל פרוטון מהחומצה HA (פרוטונציה).



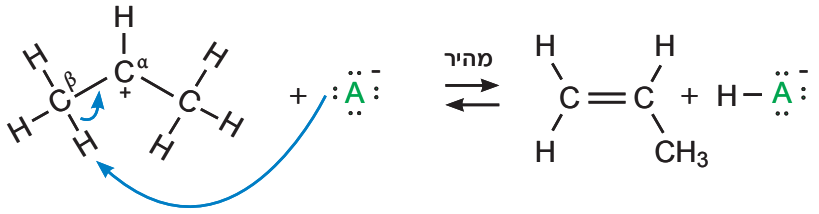
פרוטון (H^+) מהחומצה נקשר לזוגות האלקטרונים הלא–קושרים של אטום החמצן מקבוצת ההידרוקסיל (OH) שבכוהל. הכוהל שעבר פרוטונציה, מכיל כעת מטען חיובי חלקי על אטום החמצן. לפיכך נחלש הקשר בין החמצן לפחמן. כעת הפחמן קשור ל– H_2O שהיא קבוצה עוזבת טובה (במקום ל– OH , שהיא קבוצה עוזבת גרועה). זהו שלב מהיר.

שלב ב' – מולקולת מים עוזבת ונוצר יון קרבוניום.



אלקטרוני הקשר שנחלש בין הפחמן לחמצן עוברים אל החמצן הטעון מטען חיובי וכך נוצרת מולקולת מים שעוזבת ומותירה יון קרבוניום, שהוא תוצר ביניים. זהו השלב האיטי בתגובה.

שלב ג' – יון הקרבוניום מאבד פרוטון ונוצר קשר כפול.



הבסיס A^- (האניון של החומצה) מתקרב אל יון הקרבוניום, וזוג האלקטרונים הלא-קושרים שלו יוצרים קשר עם אטום המימן שעל פחמן β. בו בזמן, נדחה זוג אלקטרוני הקשר H–C אל אטום הפחמן α הטעון חיובי ונוצר קשר כפול. זהו השלב המהיר בתגובה.

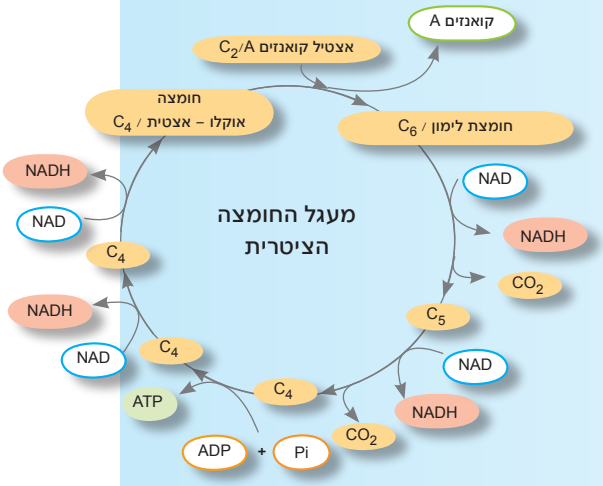
עכשיו תורכם

היעזרו בשלבי המנגנון שהכרנו וענו על השאלות הבאות:

1. *מי הקבוצה העוזבת בתגובת אל-מיום?*
2. *מיהו הנוקלאופיל במנגנון התגובה שתיארנו?*
3. *כיצד ניתן לדעת, על פי מנגנון התגובה, שהחומצה (HA) היא זרז בתגובה?*
4. *א. האם התגובה היא חד שלבית או רב שלבית?*

   ב. האם מנגנון תגובת האל-מיום הוא E1 או E2? הסבירו.

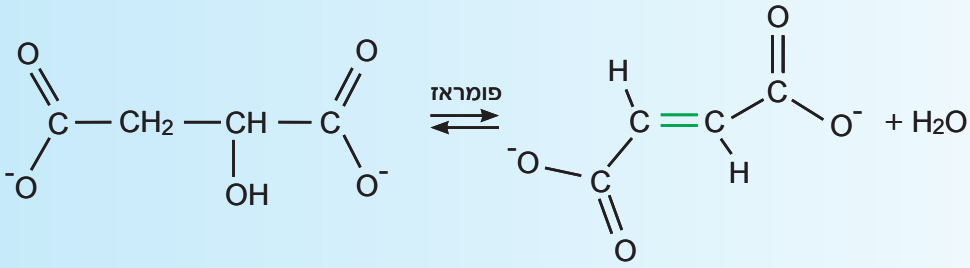
אל–מיום בגוף



תגובת אל–מיום מהווה חלק מסדרת תהליכים המתרחשים במעגלים ביוכימיים בגופנו. תהליכים אלה אינם מזורזים על ידי חומצה חזקה אלא על ידי אנזימים, ומתרחשים במהירות רבה אפילו בטמפרטורת הגוף הנמוכה יחסית ($37^{o}C$). אחד מתהליכים אלה הוא מעגל החומצה הציטרית. זהו אחד משלבי הנשימה התאית האווירנית שהיא דרך הפקת האנרגיה בתאים.

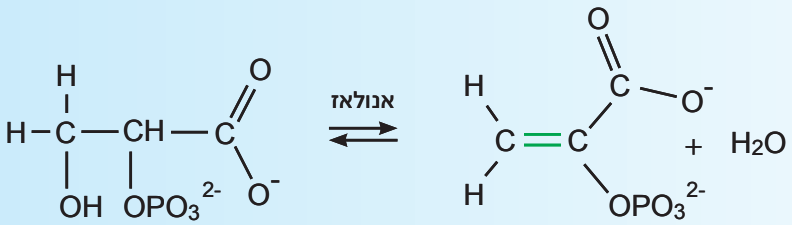
דוגמה לתגובת אל–מיום המתרחשת במעגל החומצה הציטרית:

אל–מיום של יון של חומצה מאלית ליון של חומצה פומארית בעזרת האנזים פומראז.



דוגמה נוספת לתגובת אל–מיום המתרחשת בגופנו היא חלק מתהליך הגליקוליזה שגם הוא דרך להפקת אנרגיה בתאים.

אל מיום של יון 2–פוספוגליצראט ליון פוספואנולפירובט בעזרת האנזים אנולאז.



עכשיו תורכם

1. רשמו את נוסחאות המבנה של כל תוצרי תגובת האל-מיום של 4-מתיל-2-פנטאנול $CH_3CH(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$.
2. מי מבין ס הבאים איננו עובר אל-מיום בנוכחות חומצה חזקה: 2,2-דימתיל-1-פרופאנול $CH_3C(CH_3)_2CH_2OH$ או 2-פרופאנול $CH_3CH(OH)CH_3$?
   בדקו את נוסחת המבנה של כל אחד מהכוהלים והסבירו.
3. א. מהו מנגנון תגובת האל-מיום של 3,3-דימתיל-1-בוטאנול $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_2OH$:
   E1 או E2? הסבירו.
   ב. כתבו את נוסחאות המבנה של התוצרים האפשריים.
4. הציעו דוגמה לכוהל שיעבור אלימינציה מסדר ראשון E1.
   כתבו את נוסחת הכוהל ואת נוסחאות התוצרים שיתקבלו.

חלק שני – תגובות סיפוח

א. סיפוח לאלקנים – "המסע ההפוך"

באלקנים שהתקבלו כתוצרים בתגובות אלימינציה של אלקיל הלידים ובתגובות אל–מיום של כוהלים, קיים קשר כפול בשלד הפחמני של המולקולה. קשר זה הוא מקור לפעילותם הרבה ולתוצרים הרבים שאפשר להפיק מהם.
למדנו שאפשר לזהות אלקנים על ידי הוספת מי ברום. נחזור ונבחן תגובה זו.

ניסוי 1: הוספת מי ברום לציקלוהקסן

חומרים וציוד

– 5 מ"ל של ציקלוהקסן
– תמיסת Br_2 בציקלוהקסאן בבקבוק עם טפי

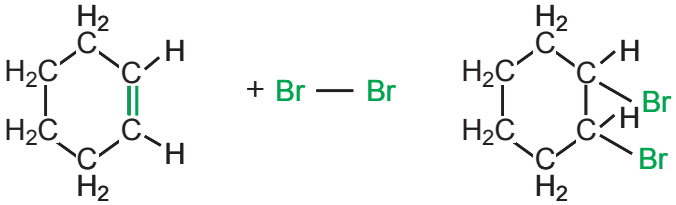
מהלך הניסוי

א. טפטפו לתוך מבחנה המכילה ציקלוהקסן טיפה אחר טיפה תמיסת ברום וצפו במתרחש.

-מה השינוי הנראה לעין?

-כיצד אפשר להסביר את תוצאות הניסוי?

היעלמות הצבע הכתום מעידה על כך שהברום הגיב עם הציקלוהקסן.

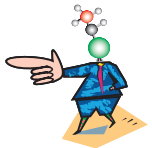


מניסוח התגובה אפשר לראות כי אחד משני הקשרים בקשר הכפול במולקולות הציקלוהקסן נפתח וכל אחד מאטומי הברום נקשר לאחד מאטומי הפחמן שהיו קשורים בקשר הכפול. באופן כזה, מולקולת הברום מסתפחת למולקולת הציקלוהקסן. תגובות כאלו מתרחשות בכל האלקנים ונקראות **תגובות סיפוח**.

***תגובת סיפוח** = תגובה שבה אטומים (או קבוצות של אטומים) מתקשרים למולקולת המגיב.*

תגובות סיפוח הפוכות לתגובות האלימינציה שהכרנו. יחד עם זאת גם בהן, כמו באלימינציה, השלד הפחמני הוא זה שמשתנה.

נראה שהקשר הכפול באלקנים הוא המקור לפעילותם הרבה. קיימות תגובות סיפוח שונות אך בכולן נשמר אותו עיקרון: אטום אחד (או קבוצת אטומים) נקשר לאחד מאטומי הפחמן של הקשר C = C ואטום שני (או "שארית המולקולה") נקשר לאטום הפחמן השני של הקשר הכפול.



עכשיו תורכם

1. *נסחו קבלת אלקיל כלורי על ידי תגובת סיפוח מימן כלורי HCl ל- $CH_3CH{=}CHCH_3$.*
2. *נסחו קבלת כוהל על ידי תגובת סיפוח מים ל- $(CH_3)_2CHCH = CHCH_3$).*

כיצד אפשר להסביר את פעילותו הרבה של הקשר הכפול באלקנים?

כדי לענות על שאלה זו נתבונן בטבלת הערכים של אנתלפיות הקשרים שלפניכם.

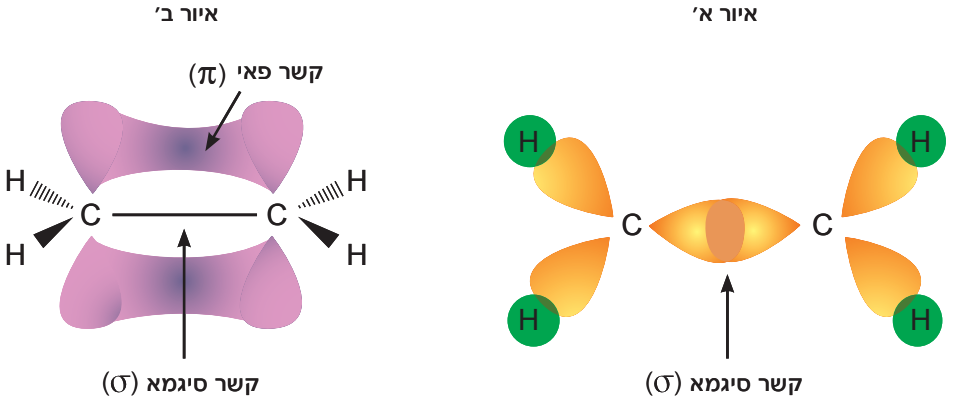
הקשר	אנתלפיית הקשר (קילוג'ול למול)
C–C	346
C=C	610

היעזרו בחישוב וענו על השאלות:

1. *האם אנתלפיית קשר כפול כפולה מאנתלפיית קשר יחיד?*
2. *מהי אנתלפיית הקשר ה"נוסף"?*

מהחישוב עולה עובדה מפתיעה: בשבירת קשר כפול יש להשקיע פחות אנרגיה מאשר בשבירת שני קשרים יחידים C–C. נובע מכך שהקשרים אינם זהים בחוזקם. אחד הקשרים חלש מהשני (כלומר, אנתלפיית הקשר שלו נמוכה יותר). מדוע ?
הסיבה לאנתלפיית הקשר הנמוכה יחסית של הקשר החלש נעוצה במיקום ובצורה השונה של ענני האלקטרונים שלו.

לפנינו איורים המציגים את ענני האלקטרונים הקיימים בקשר כפול.



באיור א' אפשר להבחין כי ענני האלקטרונים של שני אטומי הפחמן בקשר C–C נמצאים שניהם על **ציר הקשר**. עננים אלה חופפים זה את זה באופן חלקי ויוצרים ענן אלקטרונים משותף בעל צורה גלילית. הצורה המרחבית של ענן אלקטרונים זה מתארת את המרחב שבו יש סיכוי למצוא את זוג אלקטרוני הקשר "החזק" במולקולה.
קשר שבו הצפיפות המכסימלית נמצאת על הציר שמחבר בין שני אטומי הקשר נקרא **קשר** σ.
לעומת זאת באיור ב' אפשר לראות כי ענני האלקטרונים של כל אחד מאטומי הפחמן היוצרים את הקשר ה"חלש", נמצאים **מעל ומתחת לציר הקשר** ויכולים לחפוף זה את זה רק במידה מצומצמת כדי ליצור ענן אלקטרונים משותף. הצורה המרחבית של ענן האלקטרונים הזה מתארת את הסיכוי למצוא את זוג אלקטרוני הקשר ה"חלש" במולקולה.

קשר שבו מקסימום צפיפות האלקטרונים נמצאת מעל ומתחת לציר שמחבר בין שני אטומי הקשר נקרא **קשר π**.

לקשר π שלושה מאפיינים :

1. החפיפה המצומצמת הקיימת בענן האלקטרונים המשותף של קשר π גורמת לכך שנדרשת פחות אנרגיה כדי לנתק אותו.
2. אלקטרוני קשר π "חשופים" יותר ולפיכך זמינים יותר להתקפה.
3. אלקטרוני קשר π מונעים סיבוב חופשי של האטומים סביב הקשר.

התכונות המיוחדות של ענני האלקטרונים בקשר π וצפיפות האלקטרונים הגבוהה הקיימת בין אטומי פחמן בקשר כפול, הם הסיבה לכך שאלקנים נוחים להתקפה של צורונים הנוטים להתחבר לאטומים בעלי מטען חלקי שלילי. צורונים אלו נקראים אלקטרופילים.

***אלקטרופיל** = חלקיק "אוהב אלקטרונים", המתקיף אזור בעל צפיפות אלקטרונים גבוהה במולקולה ונקשר לזוג אלקטרונים.*

1. מי מבין החלקיקים הבאים עשוי לדעתכם להתנהג כאלקטרופיל?
Br^-, H^+, Br^+, OH^-, H_2O.

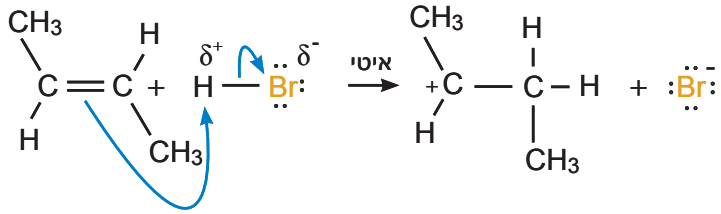
ב. סיפוח במבט לעומק

ב1. מנגנון התגובה

נעקוב צעד אחרי צעד, אחר המנגנון הדו שלבי של תגובת סיפוח מימן ברומי HBr ל-2-בוטן.

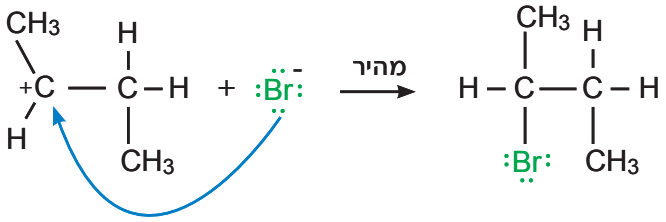
$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CHBrCH_3$$

שלב א' – התקפה אלקטרופילית[1]



פרוטון המימן במולקולה HBr, שהוא הקוטב החיובי של המולקולה המתקיפה, נמשך אל אלקטרוני קשר π של הבוטן ונקשר אליהם. בו בזמן, נדחים מהם אלקטרוני הקשר H–Br ועוברים אל הברום. כך נוצרים שני יונים: יון קרבוניום ויון Br^-. זהו השלב האיטי של התגובה.

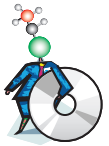
שלב ב' – יצירת אלקיל הליד



היון Br^- נמשך אל יון הקרבוניום הטעון במטען חיובי ונקשר אליו. כך נוצר ברומובוטאן. זהו השלב המהיר של התגובה.

---

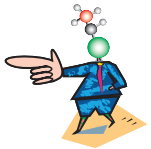
1 – ניתן להתייחס לשלב זה גם כהתקפה נוקלאופילית שבה הקשר הכפול הוא הנוקלאופיל



מולקולות במסע וירטואלי – מנגנון סיפוח HX לאלקן

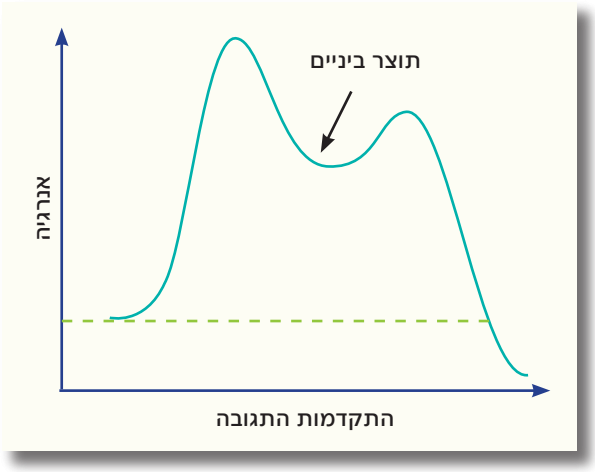
צפו בסימולציה של המנגנון.

- *זהו את האלקטרופיל המתקיף בשלב א'.*
- *זהו את החלקיק המתקיף בשלב ב'.*
- *במה שונה ההתקפה בשלב ב' מההתקפה בשלב א'?*



עכשיו תורכם

לפניכם גרף המתאר את שינויי האנרגיה בכל אחד משלבי מנגנון תגובת הסיפוח של HBr ל– 2–בוטן.

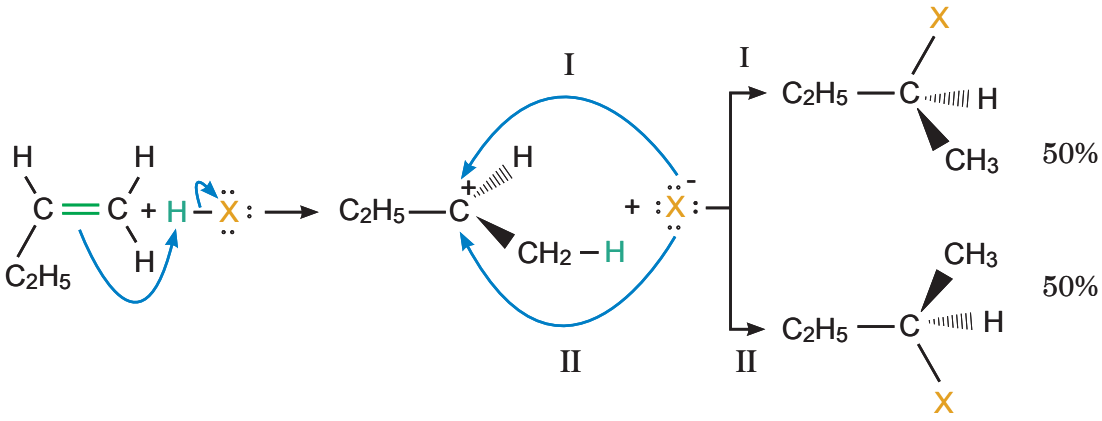


התבוננו בגרף האנרגיה של התגובה וענו על השאלות הבאות:

1. *בכמה שלבים אפשר להבחין בגרף?*
2. *הוסיפו במקום המתאים את נוסחאות המבנה של המגיבים, תוצר הביניים והתוצר הסופי.*
3. *באיזה שלב אנרגיית השפעול גבוהה יותר? כיצד משפיעה עובדה זו על מהירות התגובה? כיצד מכנים שלב זה?*
4. *כיצד אפשר להסביר את ההבדל הגדול בערכי אנרגיית השפעול של שני השלבים?*

2ב. סיפוח – היבט מרחבי

בתגובת סיפוח, תוצר הביניים שנוצר בשלב הראשון הוא יון קרבוניום. ליון זה מבנה של משולש מישורי שאליו קשורים שלושה מתמירים (אטומים או קבוצות אטומים).
הנוקלאופיל הנקשר אל יון הקרבוניום המישורי בשלב השני של תגובת הסיפוח, עשוי לתקוף אותו מלמעלה או מלמטה, משני צדי המישור. לכן אם החומר המותקף מכיל פחמן א–סימטרי, יכולים להתקבל שני אננטיומרים בכמות שווה כך שהתוצר שיתקבל יהיה תערובת רצמית.



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

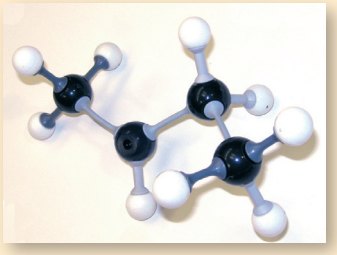
הכול בידיים שלנו – סדנת מודלים ב'

נבנה את מולקולות המגיבים, תוצר הביניים והתוצר הסופי בתגובת הסיפוח הבאה:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CHBrCH_3$$

1. בנו מודל של מולקולת המגיב בעזרת מודל כדור–מקל. השתמשו בכדורים בצבעים שונים כדי לייצג את האטומים השונים ואת קבוצת המתיל. בחרו עבור הקשר הכפול מוטות ארוכים. ודאו שאטומי הפחמן הקשורים בקשר כפול, אטומי המימן הקשורים לכל אחד מהם ואטומי הפחמן של קבוצת המתיל הקשורים אליהם – נמצאים כולם על מישור אחד.

2. נתקו את אחד הקשרים בקשר הכפול (נתקו גם את הקשר בין הכדורים המייצגים את אטום הברום ואטום המימן) וחברו אותו אל אטום המימן במודל של HBr.
3. האם ליון הקרבוניום שקיבלתם מבנה מישורי? כדי להציג במודל את המבנה המישורי של יון הקרבוניום, החליפו את הכדור המייצג את אטום הפחמן המרכזי בכדור בעל חמישה חורים והשתמשו רק בשלושה מהם, הנמצאים על מישור אחד. בנו את מודל יון הקרבוניום מחדש בצורתו המתוקנת.



4. התבוננו במודל המישורי שקיבלתם. האם קיים סיכוי זהה להתקפה של יון הברום על יון הקרבונים משני צדי המישור?
5. החליפו שוב את הכדור המייצג את אטום הפחמן המרכזי ביון הקרבוניום, בכדור שבו השתמשתם בשלב א׳ (בעל 4 חורים) ובנו מודל של מולקולת התוצר הסופי.
6. השוו את המודל שבניתם לזה שבנו חבריכם.

? *האם כל המודלים זהים מבחינה מרחבית? כמה איזומרים מרחביים התקבלו?*

ב3. "התוצר המנצח" – כלל מרקובניקוב

שני אטומי הפחמן של הקשר הכפול באלקנים משתתפים בתגובת סיפוח. מה מספר התוצרים המתקבלים כאשר מוסיפים להם מגיבים שונים?

? *1. כתבו בטבלה את נוסחאות התוצרים הצשויים להתקבל בסיפוח HBr לכל אחת מהתרכובות שנוסחותיהן רשומות למטה (שימו לב: לא כל המשבצות חייבות להיות מלאות).*

מגיב	תוצר א׳	תוצר ב׳
$CH_3CH=CHCH_3$		
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$		
$CH_3CH=CHC_2H_5$		
$(CH_3)_2C=CH_2$		
$C_2H_5CH=CH_2$		
$(CH_3)_2C=CHCH_3$		

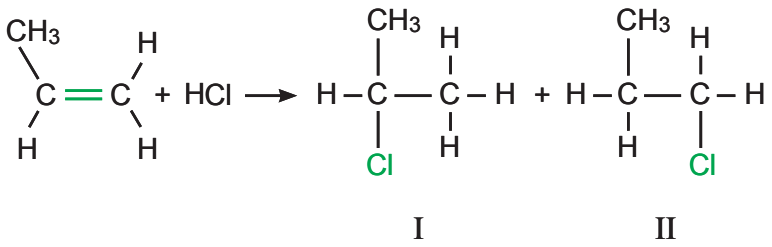
2. ממה לדעתכם נובע ההבדל במספר תוצרי הסיפוח בכל מקרה?

כפי שראינו, ההבדל במספר התוצרים נובע ממבנה השלד הפחמני. באלקנים שבהם קיים אותו שלד פחמני משני עברי הקשר הכפול, אפשר לקבל רק תוצר אחד. הסיבה לכך היא שבמולקולת אלקן סימטרית נקבל **אותו תוצר** בין אם אטום המימן של ה–HBr נקשר לאטום אחד או למשנהו מבין אטומי הפחמן הקשורים בקשר הכפול (כמובן שלפעמים יכולים להתקבל שני האיזומרים האופטיים שלו).

לעומת זאת, במולקולת אלקן שאין בה סימטריה סביב הקשר הכפול, קיימת אפשרות תיאורטית לקבל שני **תוצרים,** כיוון שכאשר אטום המימן של מולקולת HBr נקשר לכל אחד מאטומי הפחמן של הקשר הכפול הוא יוצר תוצרים שונים.

אך המציאות בשטח שונה לחלוטין מהתוצאות שהצגנו בטבלה!

נבחן את התוצרים העשויים להתקבל בתגובת סיפוח HCl לפרופן $CH_3CH{=}CH_2$

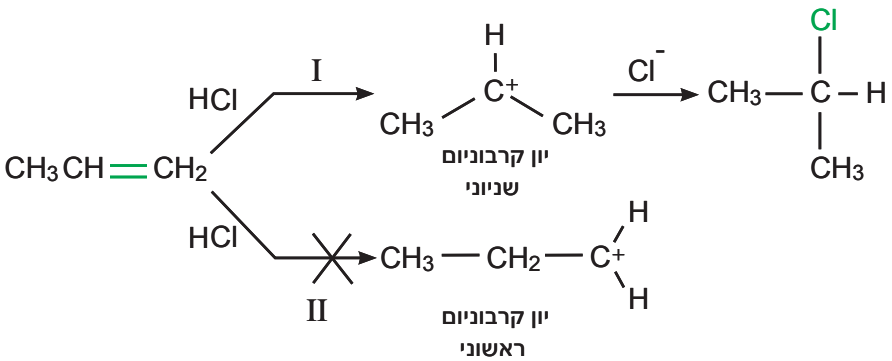


למעשה, מניסויים התברר כי רק תוצר I הוא המתקבל והוא **"התוצר המנצח"**.

מה אופייני לתוצר הזה? מדוע רק הוא מתקבל?

גם כאן התשובה טמונה במנגנון התגובה, או ליתר דיוק, בשלב ההתקפה האלקטרופילית ובתוצר הביניים: יון הקרבוניום.

נתבונן בשתי האפשרויות לתגובה שמוצגות לפניכם.



יון הקרבוניום בתוצר הביניים בתגובה (I) הוא שניוני ואילו יון קרבוניום בתוצר הביניים בתגובה (II) – הוא ראשוני. מה משמעות עובדה זו?

כזכור, יון קרבוניום שלישוני יציב יותר מיון קרבוניום שניוני, ושניוני יציב יותר מראשוני. ההסבר לכך הוא שבכל קבוצת מתיל קיימת צפיפות אלקטרונים גבוהה יחסית על אטום הפחמן. אלקטרונים אלה שעל אטום הפחמן של קבוצת המתיל, נדחים לכיוון אטום הפחמן המרכזי, מפחיתים במקצת את צפיפות המטען החיובי שעליו, וכך מייצבים את היון כולו. בשל יציבותו של יון קרבוניום שניוני, שהוא תוצר הביניים בשלב קובע המהירות, הוא מתקבל במהירות גבוהה יותר מיון קרבוניום ראשוני.

המסקנה הנובעת מכך:

בסיפוח לאלקן א–סימטרי, הקצה החיובי של כל מולקולת HX נקשר למולקולת האלקן, כך שיתקבל בעיקר יון הקרבוניום היציב יותר, שבו אטום הפחמן המרכזי קשור לקבוצות אלקיל רבות יותר. יון קרבוניום יציב כזה מתקבל כאשר פרוטון של מולקולת HX מתקשר בשלב א׳ דווקא לאטום הפחמן של הקשר C=C הקשור למספר רב יותר של מימנים. הכללה זו מסוכמת ב״כלל מרקובניקוב״.

***כלל מרקובניקוב** = בסיפוח HX לאלקן, הפרוטון נקשר לפחמן הקשר הכפול C=C הקשור למספר רב יותר של אטומי מימן.*

כלל מרקובניקוב מתייחס רק לסיפוח HX לאלקנים. אך לפי מנגנון התגובה אנו רואים כי גם אם אלקטרופיל אינו מכיל אטום מימן אלא אטום אחר שעליו מטען חיובי חלקי, הרי אטום זה מתקיף (כמו פרוטון המימן) את הפחמן של הקשר הכפול הקשור למספר רב יותר של מימנים.

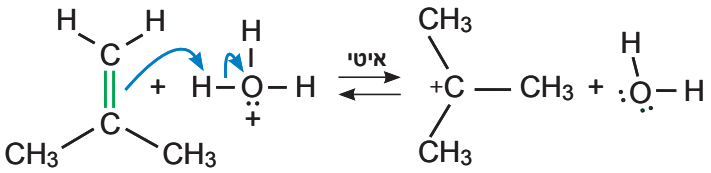
עכשיו תורכם

1. א. *כתבו ניסוח מאוזן לתגובת סיפוח HI ל-2-מתיל-1-בוטן.*
   ב. *נסחו את מנגנון התגובה וסמנו את התוצר העיקרי.*
2. א. *כתבו ניסוח מאוזן לתגובת סיפוח ICl ל-2-מתילפרופן.*
   ב. *כתבו את נוסחת התוצר העיקרי וכמקו את בחירתכם.*

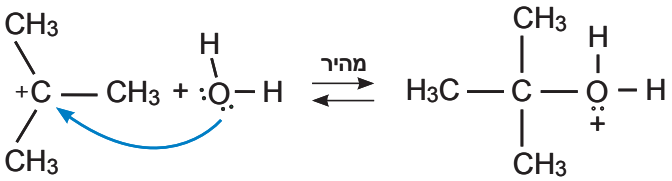
3. *גם תגובת סיפוח מים לאלקן "מצייתת" לכלל מרקובניקוב (אם כי מנגנון התגובה שונה במקצת). כתבו ניסוח מאוזן לתגובת סיפוח H_2O ל-2-מתילפרופן (ציירו נוסחה) בסביבה חומצית $H_3O^+_{(aq)}$.*

4. *לפניכם מנגנון תגובת סיפוח מים לאלקן בסביבה חומצית.*

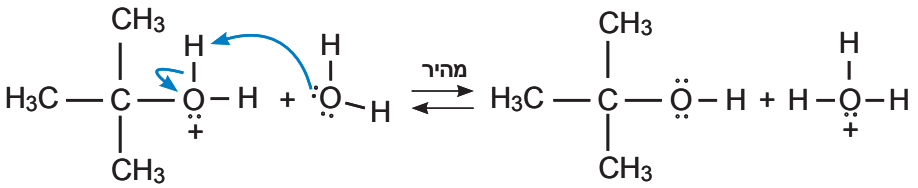
שלב א'



שלב ב'



שלב ג'



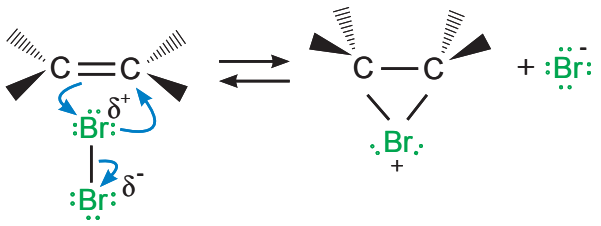
הסבירו מה מתרחש בכל שלב:

1. *מהו השלב שיקבע את מהירות התגובה? נמקו.*
2. *מהו האלקטרופיל ומהו הנוקלאופיל בכל שלב?*

ב4. "סיפוח ללא מנצחים" – סיפוח הלוגן לאלקן

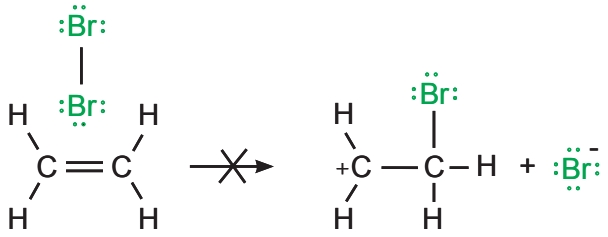
בניסוי 2 צפינו בסיפוח Br_2 לציקלוהקסן. בתגובה הזאת אין "תוצר מנצח" וכלל מרקובניקוב לא משמעותי לגביה. מנגנון תגובת סיפוח Br_2 לאלקן יהיה שונה ממנגנון סיפוח HX שהכרנו, כי המולקולה Br_2 אינה בעלת דו קוטב קבוע. נבחן את מנגנון התגובה לעומק.

שלב א'– התקפה אלקטרופילית

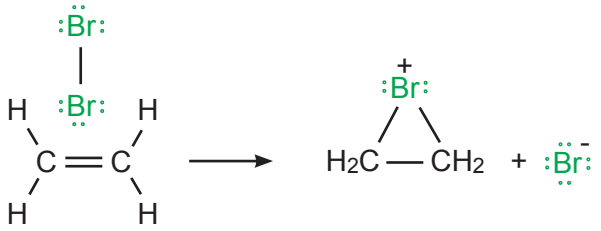


מולקולת Br_2 מתקרבת לאלקן ואלקטרוני הקשר π ה"חשופים" מקטבים את מולקולת ה–Br_2 המתקיפה. האלקן תורם זוג אלקטרונים לאטום הברום הטעון במטען חיובי חלקי וקושר אותו אליו. בו בזמן, עוברים אלקטרוני הקשר Br–Br לאטום הברום השני שהופך ליון Br^-. אטום הברום שנקשר זה עתה לאטום פחמן אחד, תורם זוג אלקטרונים שלו לאטום הפחמן הסמוך.

התוצאה: מתקבל תוצר ביניים במבנה של טבעת משולשת הנקראת יון ברומוניום. טבעת זו יציבה יותר מיון הקרבוניום שהיה עשוי להתקבל במנגנון המוכר לנו מסיפוח HX, מכיוון שסביב כל אחד מאטומי הטבעת ישנם ארבעה זוגות אלקטרונים (כלל האוקטט). בניגוד לכך, ביון הקרבוניום יש לאטום הפחמן הטעון במטען חיובי רק שישה אלקטרונים.

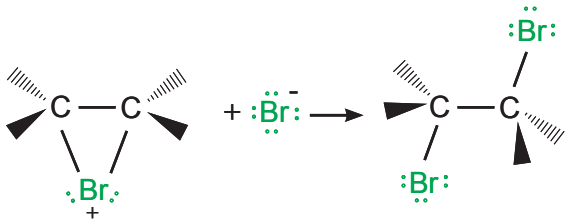


יון קרבוניום – פחות יציב



יון ברומוניום – יותר יציב

שלב ב' – התקפה נוקלאופילית וקבלת תוצר הסיפוח



היון Br^- שנותר ממולקולת ה–Br_2 מתקיף את יון הברומוניום החיובי מהכיוון הנגדי במנגנון S_N2 ועל ידי כך משתחרר המתח המרחבי שנוצר בטבעת המשולשת. כך מקבלים את התוצר.

עכשיו תורכם

ידוע שמנגנון סיפוח ICl לאלקן זהה למנגנון סיפוח ברום לאלקן.

שרטטו את שלבי מנגנון סיפוח ICl ל-1-פרופן.

בתעשייה קיימות דוגמאות רבות לתגובות אלימינציה וסיפוח אך אנו נביא כאן רק אחת מהן, סיפורו של PVC.[2]

תרכובות פחמן "כחול לבן" – ייצור PVC במפעל פרוטארום

המפעל "פרוטארום" נמצא צפונית לנמל עכו והוא היחיד בארץ המייצר את החומר פוליויניל כלוריד, הידוע יותר בשמו PVC. המפעל הוא חברת בת של החברה האמריקאית ICC ובו 500 עובדים. במפעל קיימים שני אגפים: אגף התרכובות האנאורגניות ואגף התרכובות האורגניות המייצר את ה– PVC.

מהו PVC ?

זהו קיצור שמה המדעי של התרכובת פוליויניל כלוריד Polyvinyl Chloride. הפולימר בנוי ממולקולות ענק, וכל מולקולה בו מהווה רצף של מספר גדול מאוד של יחידות ויניל כלוריד $CH_2 = CHCl$ הנקראות מונומר, שהתרכבו ונקשרו אלו לאלו.

מבנה המולקולה: – $CH_2CHClCH_2CHClCH_2CHClCH_2CHCl$ – או בקיצור: $(CH_2CHCl)_n$.

PVC מקורי הוא קשיח ושביר. בצורתו זו הוא משמש בעיקר לתשתיות בנייה, צינורות חשמל, מוטות, כרטיסי אשראי ותקליטורים. כאשר מוסיפים לו חומרים הנקראים "מרככים", מקבלים את צורתו הרכה המשמשת לייצור מעילי גשם מפלסטיק, וילונות, ציפויים לרצפה וצעצועי תינוקות. בתעשייה מפיקים תחילה את המונומר ויניל כלורי $CH_2=CHCl$ (VCM[3]) וממנו מייצרים בתגובת פילמור את הפולימר PVC. התגובות המתרחשות במתקני התגובה של המפעל בעכו בכל שלב הן סיפוח ואלימינציה שהכרנו.

שלב א'– תגובת סיפוח כלור לאתן

$$H_2C=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2\text{-}CH_2Cl$$

---

2 – בנוסף לניאופרן שאותו הזכרנו בתחילת פרק ג'

3 – Vinyl Chloride Monomer

התוצר המתקבל הוא 2,1–די–כלוראתאן הידוע יותר בשם EDC (אתאן דיכלורי).

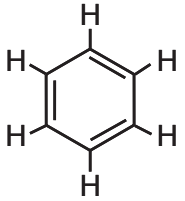
שלב ב׳– תגובת אלימינציה של EDB

$$ClCH_2–CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCl + HCl$$

התגובה מתבצעת בטמפרטורה של $480^{o}C$ והתוצר הוא ויניל כלורי VCM. מתקן התגובה עשוי תנור נירוסטה ובו סלילים שבהם מוזרם הגז 1,2–די–כלוראתאן EDC. הניצולת בתגובה היא כ– 50% בלבד. התערובת המכילה HCl, $CH_2=CHCl$ ו– $ClCH_2–CH_2Cl$ מועברת למתקני זיקוק שבהם מפרידים את התוצר הרצוי – המונומר ויניל כלורי VCM – מתוצרי הלוואי ומחומר המוצא שלא הגיב. רק לאחר תהליכי הפרדה אלה מועבר המונומר למתקני הפלמור ושם מכינים ממנו PVC.
מפעל פרוטארום סיפק בהצלחה את כל תצרוכת ה– PVC בישראל עד שנת 2004 ואז הופסק ייצורו והמפעל נסגר. כאן נכנס הגורם האנושי לסיפור.
הפולימר PVC, על אף היותו הפולימר השני הנפוץ בעולם, וכן גם המונומר שלו, נמצאו רעילים ומזיקים מאוד לעובדי המפעל ולסביבה. הפקתו מתבצעת כיום רק בארצות העולם השלישי.

ג. התמרה בבנזן – מתחיל כסיפוח וסופו התמרה

בפרק א׳ הכרנו את טבעת הבנזן המיוחדת. טבעת זו מורכבת משישה אטומי פחמן הקשורים ביניהם בשלושה קשרים קוולנטים בודדים ושלושה קשרים קוולנטים כפולים לסירוגין.

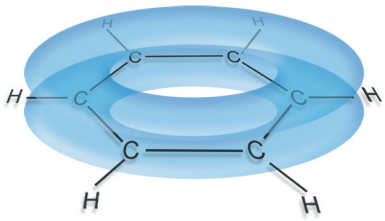


כל קשר כפול מורכב משני סוגי קשרים: קשר σ (״החזק״) וקשר π (״החלש״). כזכור מתיאור הקשר הכפול, הקשר ה״חלש״ בנוי מענני אלקטרונים החופפים רק באופן חלקי

. גם בבנזן, ענני האלקטרונים של כל אחד מאטומי הפחמן היוצרים את קשרי π, נמצאים מעל ומתחת מישור המולקולה ויכולים לחפוף זה את זה רק במידה חלקית, תוך יצירת ענן אלקטרונים משותף. ממדידות התברר כי כל ששת הקשרים לעיל הם בעלי אורך שווה, למרות שקשר קוולנטי כפול קצר מקשר קוולנטי יחיד.

גם אנרגיות הקשר של כל אחד מהקשרים בטבעת הן שוות. עובדות אלו הנחו את המדענים להציע את ההסבר הבא:

האלקטרונים של שלושת הקשרים הכפולים בטבעת אינם מאותרים, כלומר, אינם שייכים לאטומי פחמן מסוימים בטבעת הבנזן, אלא נמצאים מעל ומתחת כל מישור הטבעת ולפיכך כל הקשרים שווים באורכם. מעל ומתחת טבעת הבנזן המישורית נמצאות טבעות של ענני האלקטרונים (ראו הציור).



על פי הסבר זה נהוג לסמן טבעת בנזן כך:

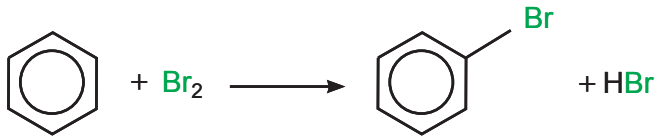
תופעת האל–איתור האלקטרוני הקיימת במבנה זה מקנה לטבעת הבנזן יציבות רבה. כיום משתמשים בבנזן ובתרכובותיו להכנת פולימרים, צבעים, דטרגנטים וחומרי הדברה. ענף הכימיה העוסק בתרכובות פחמן הכוללות טבעת בנזן נקרא כימיה ארומטית (הריח...).

למרות שטבעת הבנזן יציבה, נמצאו דרכים להוסיף לה אטומים ולקבל ממנה תרכובות נוספות. אחת התגובות השכיחות היא הוספת הלוגן לבנזן.

ג1. הלוגנציה של בנזן

מה יהיה לדעתכם, תוצר התגובה בין מול Br_2 לבין מול בנזן? איזו תגובה תתרחש לדעתכם?

בניסויים שנערכו התגלתה תופעה מפתיעה: בהוספת ברום לבנזן בנוכחות הזרז ברזל תלת ברומי $FeBr_3$ תוצר התגובה הוא בנזן ברומי:

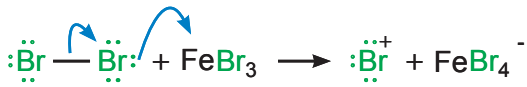


כפי שאפשר לראות מניסוח התגובה, מולקולת ברום לא נקשרה לקשר הכפול בתגובת סיפוח אלא אטום ברום החליף אטום מימן בתגובת התמרה ומתקבל ברומובנזן. האם קיים כאן מנגנון חדש ולא מוכר?

נראה כי למרות שהתוצר בתגובה זו שונה לחלוטין מתוצר סיפוח לאלקן הרי שהמנגנון דומה מאד: התקפה אלקטרופילית.

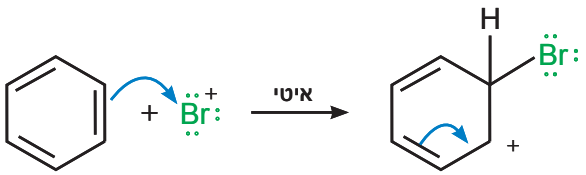
מנגנון התמרה אלקטרופילית

שלב א'



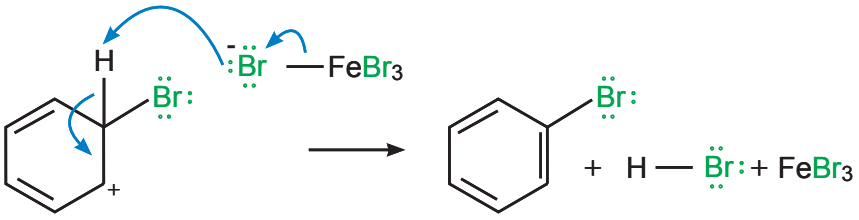
הברזל התלת ברומי $FeBr_3$ מתקשר לקוטב השלילי של מולקולת הברום Br–Br המקוטבת באופן רגעי, ומושך אותו אליו כך שנוצר יון ברום חיובי (למעשה התרחש כאן תהליך חומצה–בסיס על פי לואיס: התקיים מעבר אלקטרונים מהברום אל הברזל התלת ברומי) .

שלב ב'

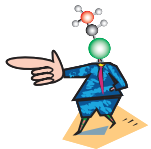


יון Br^+ מחולל התקפה אלקטרופילית על אלקטרוני ה–π של טבעת הבנזן (כפי שמתרחש בסיפוח ברום לקשר הכפול באלקן) ונקשר לאחד מאטומי הפחמן שבטבעת הבנזן.
נוצר תוצר ביניים חיובי יון ארניום, בדומה ליון הברומוניום שנוצר בסיפוח ברום לאלקן.

שלב ג'



זוג אלקטרוני הקשר בין הפחמן לבין המימן שהותקף על ידי הברום ביון $FeBr_4^-$, נמשך לתוך הטבעת הטעונה חיובית. המימן נפלט כיון חיובי (פרוטון) ומגיב עם יון ברומיד. כך מתקבלת טבעת בנזנית שבה מותמר אחד מאטומי המימן באטום ברום ומתקבל ברומובנזן.



עכשיו תורכם

1. *בהסתמך על יציבותה של טבעת הבנזן, הציעו סיבה ל"תפנית" שהתרחשה בשלב ג' בתגובה.*
2. *מהו התוצר שיתקבל מהוספת Cl_2 לבנזן עם זרז מתאים? מי עשוי לדעתכם לשמש כזרז?*
3. *מהו התוצר שיתקבל מהוספת Cl – Br לבנזן עם זרז מתאים (בהסתמך על הדו-קוטב הקבוע הקיים במולקולה)?*

קיימים מספר קווי דמיון בין סיפוח לקשר כפול לבין התמרה ארומטית:

1. מרבית החומרים שמגיבים עם אלקן בתגובת סיפוח, מגיבים גם עם בנזן בתגובת התמרה. לדוגמה: Cl_2, Br_2, HOBr, HOCl.
2. שתי התגובות מתרחשות במנגנון של התקפה אלקטרופילית ובשתיהן מתקבל תוצר ביניים: יון קרבוניום (באלקנים) או יון ארניום (בבנזן).

ג2. אלקילציה של בנזן

כדי להגדיל את השרשרת הפחמימנית אפשר להוסיף לבנזן שרשרות אלקיליות בעזרת הזרז אלומיניום תלת כלורי $AlCl_3$.

ניסוח התגובה:

התוצר הוא מתילבנזן הנקרא גם טולואן. גם תגובה זו מתרחשת דרך התקפה אלקטרופילית. לפניכם פירוט מנגנון התגובה על שלושת שלביו:

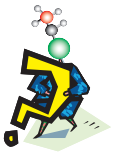
שלב א': הזרז מתקשר לכלורומתאן דרך הכלור ונוצר צורון מקוטב.

שלב ב': הצורון המקוטב מתקיף מהצד החיובי שלו את הבנזן, תוך יציאת– $AlCl_4$ ויצירת מטען חיובי על הבנזן.

שלב ג': המימן יוצא ומתחבר ליון הכלור השלילי ומתקבל שוב זרז, טולואן ומימן כלורי.

עכשיו תורכם

1. *הסבירו את שלושת שלבי המנגנון (היעזרו בהסבר המנגנון של התגובה הקודמת: הוספת הברום).*
2. *ציינו בתגובת המתילציה בגוף בפרק ב', מה דומה ומה שונה בתוצרים של שתי התגובות?*
3. *בתגובה בין חומצה גפרתית וחומצה חנקתית נוצר יון NO_2^+. מה יתקבל אם נוסיף את תערובת החומצות הזו לבנזן?*



חושבים... ועונים – שאלות חזרה

1. בתגובה של C_4H_9Cl עם בסיס חזק התקבלו שלושה איזומרים, כולם אלקנים.
   א. כתבו נוסחת מבנה מתאימה עבור C_4H_9Cl ושרטטו נוסחת מבנה עבור כל אחד משלושת האלקנים שהתקבלו.
   ב. הציעו נוסחת מבנה שונה ל– C_4H_9Cl אם ידוע כי באותה תגובה מתקבל רק אלקן אחד.
   ג. תארו את מנגנון התגובה המתרחשת באלקיל הליד מסעיף א'.

2. בתגובה בין האלקיל הליד $CH_3CH_2CHBrCH_3$ לבין CH_3ONa בתמיסת מתנול (CH_3OH) בטמפרטורה 55^oC מתקבל אלקן.
   א. איזו תגובה התרחשה? כתבו ניסוח עבור התגובה. רשמו את נוסחאות כל התוצרים שעשויים להתקבל.
   ב. תארו את מנגנון התגובה.
   ג. הציעו ניסוי שבעזרתו אפשר לקבוע את סדר התגובה.

3. בתגובה של אותו אלקיל הליד (משאלה 2) עם נוקלאופיל אחר מתקבל תוצר שאינו אלקן.
   א. מהי התגובה המתחרה שהתרחשה?
   ב. בחרו בנוקלאופילים העשויים להגיב בתגובה מתחרה זו.
   ג. רשמו ניסוח לתגובה שתתרחש וקבעו את נוסחת התוצר.

4. בחרו את אחד האלקנים שהתקבלו בשאלה 1–א.
   א. כתבו ניסוח לתגובתו עם מים בסביבה חומצית. תנו שם לתגובה.
   ב. מהו התוצר העיקרי שיתקבל? מדוע מתקבל תוצר זה ולא אחר?
   ג. האם עשוי להתקבל 1–בוטאנול $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ בתגובה בין אחד האלקנים (משאלה 1–א) לבין מים בסביבה חומצית? הסבירו.

5. השלימו את הניסוחים הבאים, שרטטו את נוסחת התוצר העיקרי והסבירו מהו לדעתכם המנגנון המועדף בכל אחת מהתגובות.

תנאי התגובה:	המגיבים:
מומס באצטון	$(CH_3)_2CHBr + KI \rightarrow$
מומס באתנול בחימום	$(CH_3)_2CHBr + KOH \rightarrow$
ב– 25^oC	$(CH_3)_3Cl + H_2O \rightarrow$
מומס בתערובת של מים ומתנול	$(CH_3)_2CClCH_2CH_3 + CH_3OH \rightarrow$
מומס ב– $(CH_3)_3COH$	$(CH_3)_2CBrCH_2CH_3 + K^+ + (CH_3)_3C\,O^- \rightarrow$
מומס באצטון	$CH_3CHBrCH_2CH_3 + CN^- \rightarrow$

מולקולות במסע – על קו הסיום

הכרנו תגובות כימיות של תרכובות פחמן שונות. חקרנו את מנגנוני התגובות האלו ועמדנו על הגורמים המגבירים את מהירותן ועל הדרך לנווט אותן לתגובה הרצויה. כיצד אפשר לנצל את כל הידע הזה שרכשנו בתבונה? כיצד נוכל לפתח ולייצר בעזרת ידע זה חומרים חדשים, שילוו אותנו וישפרו את איכות חיינו?
בבואנו לעשות זאת, חשוב שלא נשכח את הקשר ההדוק שיש לכימיה עם כל הסובב אותנו ואת ההשפעה המכרעת שיש לגורם האנושי על מערכת השיקולים וההחלטות גם בעולם בעל אופי מדעי וטכנולוגי כשלנו.

ובלשונו של המדען הדגול אלברט איינשטיין: