كلية العلوم

القسم :**الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : الرابعة /نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

8

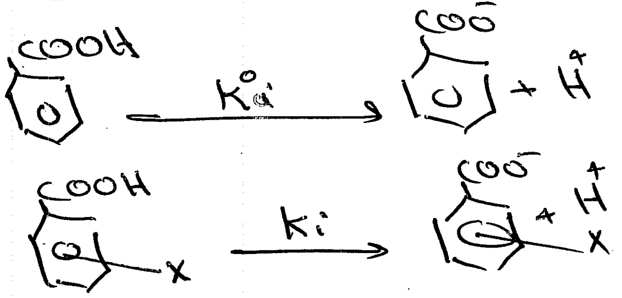
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

تختلف سرعة حلمهة الإسترات بسبب اختلاف المستبدل

لم يدرس هامت المشتقات من النوع الأورثو بسبب التأثير الفراغي بين المستبدل ومركز التفاعل.

في هذه الاسترات يمكن دراسة المشتقات بارا بسبب عدم وجود ترافق بين المستبدل ومركز التفاعل (-OR) (OR غير متصلة مباشرة بالحلقة العطرية).

من معادلة هامت يمكن أن نحدد ثابت التوازن أو السرعة للتفاعل أي من المشتقات مثلاً: إذا افترضنا أن K_i^0 ثابت تأين الحمض غير المستبدل و K ثابت تأين (المركب) الحمض المستبدل في الموقع ميتا أو بارا (المركب) لنفس التفاعل.



فإن معادلة هامت يمكن أن تكتب بالشكل التالي

$$\boxed{\log \frac{K_i}{K_i^0} = \rho \cdot \sigma}$$

σ: ثابت المجموعات المستبدلة ؛ وهو يعبر عن مدى قدرة هذه المجموعة على سحب أو دفع الإلكترونات عبر العوامل الإلكترونية المعروفة التأثير الحثي

ρ يعرف بأنه ثابت التفاعل ، وهذا الثابت يعتمد على نوع التفاعل والظروف التجريبية وقد تم الاتفاق على أن ($\rho = 1$) بالنسبة لثابت تأين حمض البنزويك ومشتقاته في الماء عند الدرجة 25°C ، ومن أجل حساب (σ) لأي مستبدل ، عن طريق قياس تأثير هذا المستبدل على ثابت تفكك حمض البنزويك بدلالة K_i ومن ثم التعويض في المعادلة

$$\sigma = \log \frac{K_i (X\text{-}C_6H_4COOH)}{K_i^0 (C_6H_5COOH)} = \log \frac{K_i}{K_i^0}$$

K_i^0: ثابت تأين حمض البنزويك

K_i: ثابت تأين حمض البنزويك المستبدل.

لاستنتاج معادلة هامت ،

ود معادلة هامت :

وجدنا أن هناك تناسب بين سرعة تفاعل الاسترات k_i مع ثوابت تفكك الحموض الموافق K_i بحسب العلاقة

$$k_i \propto K_i^{\rho} \Rightarrow k_i = C \cdot K_i^{\rho}$$

العلاقة أسية

ملاحظة

ـ من الضروري ألا يكون التناسب من الدرجة الأولى لذلك وضعنا الرمز (ρ)

أخذنا لوغاريتم الطرفين (اللوغاريتم العشري) لتحويل العلاقة من أسية ال خطية

$$\log k_i = \log C + \rho \log K_i$$

نضيف ونطرح للطرف الثاني

$$\rho \log K_i^{\circ}$$

$$\log k_i = \log C + \underline{\rho \log K_i} + \rho \log K_i^{\circ} \underline{- \rho \log K_i^{\circ}}$$

$$\log k_i = \rho (\log K_i - \log K_i^{\circ}) + \log C + \rho \log K_i^{\circ}$$

K_i° : ثابت تفكك حمض البنزويك غير المستبدل

K_i : ثابت تفكك حمض البنزويك المستبدل

k_i : ثابت سرعة تفاعل الاسترات المستبدلة.

k_i° : ثابت سرعة تفاعل الاسترات غير المستبدلة

نفرض الثابت $A = \log C$

$$\log k_i = \rho \underbrace{(\log K_i - \log K_i^{\circ})}_{0 =} \underline{+ A + \rho \log K_i^{\circ}}$$

نفرض أن : $K_i = K_i^{\circ}$ فإن $k_i = k_i^{\circ}$

ـ نقارن ثابت تفكك حمض البنزويك الغير مستبدل مع الاسترات غير المستبدلة مع العلاقة

$$\log k_i^{\circ} = A + \rho \log K_i^{\circ}$$

نعوض في المعادلة السابقة

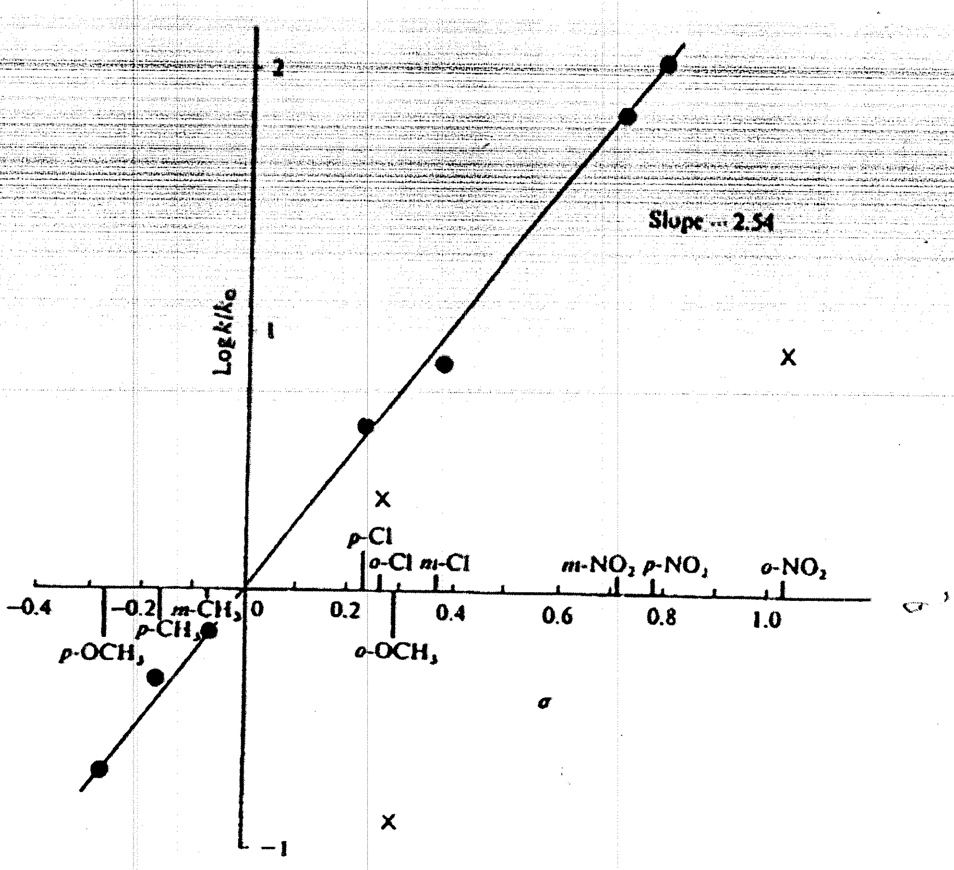
ن العامل الموجب لـ (س) تشير إلى أن المجموعة المستبدلة ذات قدرة
للسحب الإلكترونية أعلى من تلك الخاصة بالهيدروجين ، وكذلك فإن
المجموعات المستبدلة والإلكترونية سالبة لـ (س) تكون ذات
قدرة لطرد الإلكترونات أعلى من تلك للهيدروجين ، وبصورة عامة فإن قيم
σ لأغلب المستبدلات تتراوح بين (+1) و (-1) كما هو مبين في الجدول (1)

أما بالنسبة لثابت التفاعل ص فإنه قيمة تعبر مقياس أو مؤشر لحساسية التفاعل
تجاه التغير في كثافة الإلكترونات الناتجة من تغير المجموعات المستبدلة على الحلقة
العطرية ، والذي هو في حد ذاته يعتبر تغير في تركيب الجزيئات فلوحظت زيادة
في سرعة التفاعلات إذا كانت قيم ص موجبة عند إدخال مستبدلات
ساحبة للإلكترونات ، في حين تنخفض سرعة التفاعلات إذا كانت قيم
ص سالبة عند استخدام نفس النوع من المستبدلات، ومما تجدر الإشارة إلى
هو أولاً بحساب قيمة ص اعتماداً على معرفة قيمة س ، والذي سبق ذكر
طريقة لحساب قيمها ، ويعرض الجدول (2) بعض قيم ص لبعض التفاعلات .

وقد عمد مستخدمو معادلة هامت عند تطبيقها إلى رسم منحنى بين قيم $\log K_i/K_o$ مقابل
قيم (س) للمجموعات المستبدلة ، حيث تم الحصول على خط مستقيم ، ويمثل ميل
هذا الخط قيمة (ص) ، والشكل العام يوضح ذلك من خلال تفكك بروابط الإستر
كما في الشكل (1) .

Substituent Group		σ_m	σ_p	σ^+	σ^-
Acetamido	CH_3CONH	0.14	0.0	-0.6	0.47
Acetoxy	CH_3CO_2	0.39	0.31	0.18	
Acetyl	CH_3CO	0.36	0.47		0.82
Amino	NH_2	-0.09	-0.3	-1.3	
Bromo	Br	0.37	0.26	0.15	
t-Butyl	$(CH_3)_3C$	-0.09-	0.15	-0.26	
Carbomethoxy	CH_3O_2C	0.35	0.44		0.74
Carboxy	HO_2C	0.35	0.44		0.73
Chloro	Cl	0.37	0.24	0.11	
Cyano	CN	0.62	0.70		0.99
Ethoxy	C_2H_5O	0.1	-0.14	-0.82	
Ethyl	C_2H_5	-0.08	-0.13	-0.30	
Fluoro	F	0.34	0.15	-0.07	
Hydrogen	H	0	0	0	0
Hydroxy	OH	0.13	-0.38	-0.92	
Methanesulfonyl	CH_3SO_2	0.64	0.73		1.05
Methoxy	CH_3O	0.115	-0.268	-0.78	
Methyl	CH_3	-0.06	-0.14	-0.31	
Nitro	NO_2	0.71	0.778		1.23 → [illegible]
Phenyl	C_6H_5	0.05	0.05	-0.18	0.08
Trifluoromethyl	CF_3	0.46	0.53		0.74
Trimethylammonio	$(CH_3)_3N^+$	0.99	0.96		
Trimethylsilyl	$(CH_3)_3Si$	-0.04	-0.07		

Reaction	ρ
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, water	1.00
$ArCO_2H \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, EtOH	1.57
$ArCH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CO_2^- + H^+$, water	0.56
$ArCH_2CH_2CO_2H \rightleftharpoons ArCH_2CH_2CO_2^- + H^+$,water	0.224
$ArOH \rightleftharpoons ArO^- + H^+$, water	2.008
$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+$, water	3.19
$ArCH_2NH_3^+ \rightleftharpoons ArCH_2NH_2 + H^+$, water	1.05
$ArCO_2Et + OH^- \rightleftharpoons ArCO_2^- + H^+$, EtOH	2.61
$ArCH_2CO_2Et + OH^- \rightleftharpoons ArCH_2CO_2^- + H^+$, EtOH	1.00
$ArCH_2Cl + H2O \rightleftharpoons ArCH2OH + HCl$	-1.31
$ArC(Me)_2 Cl + H_2O \rightleftharpoons ArC(Me)_2OH + HCl$	-4.48
$ArNH_2 + PhCOCl \rightleftharpoons ArNHCOPh + HCl$	-3.21



Log k/k₀
2
1
−1
Slope = 2.54
p-Cl
o-Cl
m-Cl
m-NO₂
p-NO₂
o-NO₂
m-CH₃
p-CH₃
p-OCH₃
o-OCH₃
−0.4
−0.2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
σ

$$\log K_i = \rho\,(\log K_i - \log K_i^0) + \log K_i^0$$

$$\log K_i - \log K_i^0 = \rho\,(\log K_i - \log K_i^0)$$

$$\log \frac{K_i}{K_i^0} = \rho \log \frac{K_i}{K_i^0}$$

$\log \frac{K_i}{K_i^0}$ → ثابت حمض مستبدل

نرمز لهذا الحد

ثابت حمض غير مستبدل

ب (σ) سيغما وبالتالي تصبح العلاقة بالشكل

$$\boxed{\log \frac{K_i}{K_i^0} = \rho\,\sigma}$$

بتطبيق معادلة هامت على ثابت حمض البنزويك تصبح العلاقة السابقة بالشكل

$$\log \frac{K_i}{K_i^0} = \rho \log \frac{K_i}{K_i^0}$$

أي أن (ρ = 1) بالنسبة لثابت حمض البنزويك

$$\boxed{\log \frac{K_i}{K_i^0} = \sigma}$$

$$\log K_i - \log K_i^0 = \sigma$$

$$-pK_i + pK_i^0 = \sigma \Rightarrow \boxed{\sigma = pK_i^0 - pK_i}$$

أو

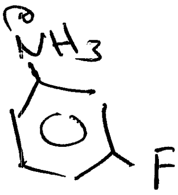
أي أنه يمكن حساب σ بسهولة من ثوابت حمض البنزويك المستبدلة وحمض البنزويك غير المستبدل وذلك وفقاً للعلاقة

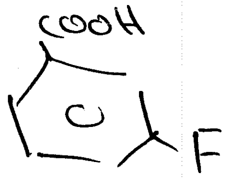
عن الفرق بين لـ σ

تعبر σ كما ذكرنا عن تأثير المستبدل على مركز التفاعل (هو التأثير الحثي فقط)

يختلف التأثير الحثي من مستبدل لآخر كما أنه يختلف باختلاف المسافة بين وبين مركز التفاعل.

مثال





المستبدل F في نفس الموقع (ميتا) وبالتالي فإن التأثير الحثي للفلور مماثل في كلا المركبين (نفس المسافة).

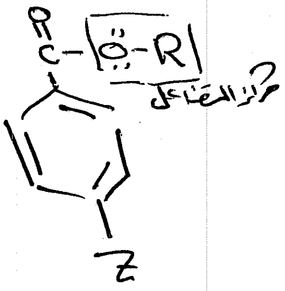
• يمكن حساب مجموعة لقيم σ :

σ_M : تعبر عن التأثير الحثي للمستبدل في الموقع ميتا.

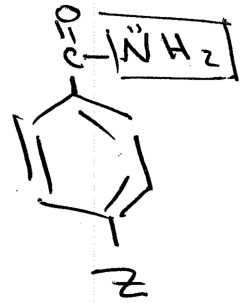
σ_P : تعبر عن التأثير الحثي للمستبدل في الموقع بارا.

• عادة نطبق معادلة هامت على المشتقات بارا كما ذكرنا في حال عدم وجود تراصف بين المستبدل وبين مركز التفاعل.

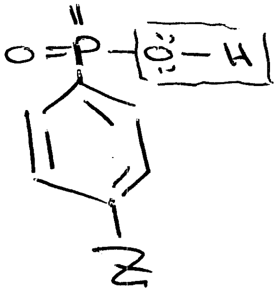
أي أن مركز التفاعل لا يتصل مباشرة بالحلقة العطرية مثال:



استر عطري مستبدل



بنزاميد مستبدل



فنيل فوسفونيل أسيد

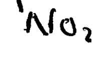
Z : زمرة ساحبة أو مانحة للإلكترونات

يلاحظ أنه تفصل رابطتان احاديتان بين الحلقة العطرية وبين مركز التفاعل.

ملاحظات

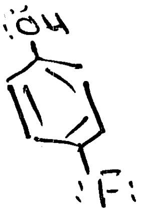
• لا يمكن تطبيق معادلة هامت على مشتقات الفينولات في الموقع بارا المستبدلة بزمر ساحبة حيث أن مركز التفاعل ($-\ddot{O}H$) يتصل مباشرة بالحلقة العطرية وبالتالي هنالك تأثير طنيني بين المستبدل ومركز التفاعل ($-\ddot{O}H$).

(يوجد تراصف لا نطبق)



ن تطبيق معادلات هامت على مشتقات البنزول في الموضع بارا المستبدلة بذرة مانحة

لكترونات بسبب عدم وجود ترافق بين مركز التفاعل و المستبدل (زوجين بنفس الموقع، زوج حر)



(لأنه لا يوجد ترافق بينه مركز التفاعل والمستبدل)

تمثل معادلات هامت بالعلاقة

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho . \sigma$$

أو

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho . \sigma$$

σ : التأثير الإلكتروني المستبدل.

ρ : ثابت التناسب وهو يتغير من تفاعل إلى آخر، ويحسب شروط التفاعل القياسي التجريبي لـ $\frac{k}{k_0}$ أو $\frac{K}{K}$ يعطي حاصل الجداء $\rho . \sigma$.

- بما أن قيمة ρ لتفاعل تشرد حمض البنزوئيك تساوي الواحد فتصبح العلاقة السابقة بالشكل.

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma$$

بالنسبة للتفاعلات الأخرى يمكن حساب ρ برسم العلاقة بين $\log \frac{K}{K_0}$ أو $\log \frac{k}{k_0}$ بدلالة σ وهي علاقة خطية ميلها يساوي ρ .

إشارة σ :

مكن لإشارة σ أن تكون موجبة أو سالبة (وهي تساوي الصفر بالنسبة للهيدروجين لأن $K=K_0$).

إذا كانت قيمة σ موجبة فإن هذا يشير إلى تناقص الكثافة الإلكترونية في مركز التفاعل (أي أن الزمرة ساحبة للإلكترونات).

أما إذا كانت قيمة σ سالبة فهذا يعني أن الزمرة مانحة للإلكترونات مما يعني ازدياد الكثافة الإلكترونية في مركز التفاعل.

ملاحظة :

إن لإشارة σ من أجل زمرة الميتوكسي وبعض الزمر الأخرى مثل $OH-$ ، NH_2- أن تتغير من الموجب إلى السالب بحسب موقعها في الحلقة العطرية (ميتا أو بارا). نتيجة الاختلاف في انتقال التأثيرات التحريضية أو الطنينية، حيث أن قيمة σ زمرة الميتوكسي في الموقع بارا تساوي -0,27 (تتصرف كزمرة مانحة). بينما قيمتها في الموقع ميتا تساوي +0.12 (تتصرف كزمرة ساحبة) هذا الاختلاف مرده إلى أن التأثير الطنيني قد يكون أكبر من التأثير التحريضي أو العكس.

المعنى الفيزيائي لـ ρ :

- تتغير قيمة ρ بتغير نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجات الحرارة.
- تعبر قيمة ρ عن حساسية التفاعل للأفعال الإلكترونية المتبادلة بين مركز التفاعل والمستبدل وكلما ازدادت القيمة المطلقة كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثيرات الإلكترونية.

إثباتات رياضية لحالات هامة :

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho . \sigma$$

الجداء σ.ρ موجب > 0

أي σ و ρ من نفس الإشارة

وبالتالي $k > k_0$ أي وجود المستبدل يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المدروس.

الجداء σ.ρ سالب < 0

أي σ و ρ من إشارتين مختلفتين.

وبالتالي $k < k_0$ أي أن وجود المستبدل يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس

سريع أي تفاعل يجب أن تكون إشارة ص مثل إشارة س (الجداء موجب وبالتالي

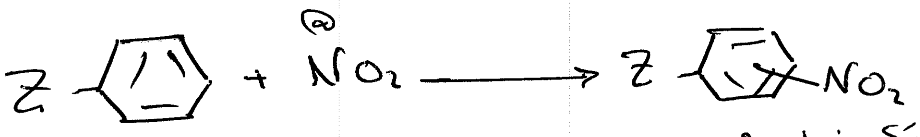
($k > k_0$).

ج :

نترجة الحلقة العطرية :

هو تفاعل أساس عند التأثيرات الإلكترونية تزداد سرعة الاستبدال الإلكتروفيلي في الحلقة العطرية بازدياد الكثافة الإلكترونية في تلك الحلقة.

ص = -6

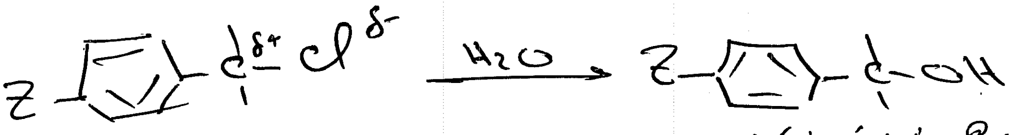


لزيادة سرعة هذا التفاعل يجب أن تكون إشارة س سالبة (من نفس إشارة ص).

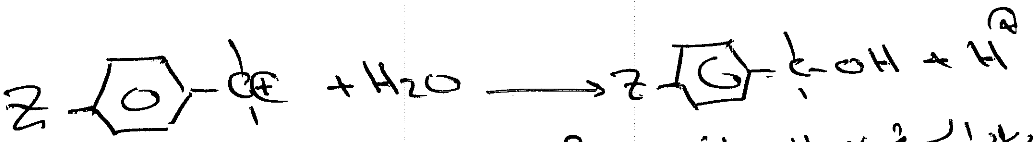
أي يجب استخدام الزمر المانحة.

② تفاعل الاستبدال النيكلوفيلي SN1

ص = -2



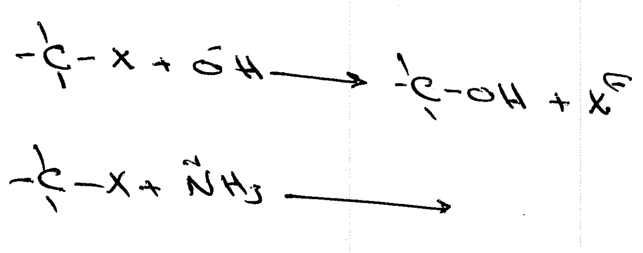
المرحلة الأولى من هذا التفاعل هي مغادرة نيكلوفيلية للكلور للحصول على شاردة الكربونيوم يلي ذلك هجوم نيكلوفيلي لإعطاء الكحول الموافق.



* تؤدي الزمر المانحة إلى ازدياد الشحنة السالبة على الكلور مما يسهل تحرر المركب

* علينا مناقشة المرحلة الثانية من هذا التفاعل أيضاً، يجب استخدام زمرة مانحة لزيادة ثبات شاردة الكربونيوم الناتجة (س سالبة) وهي نفس النتيجة التي حصلنا عليها من مناقشة المرحلة الأولى.

ملاحظات



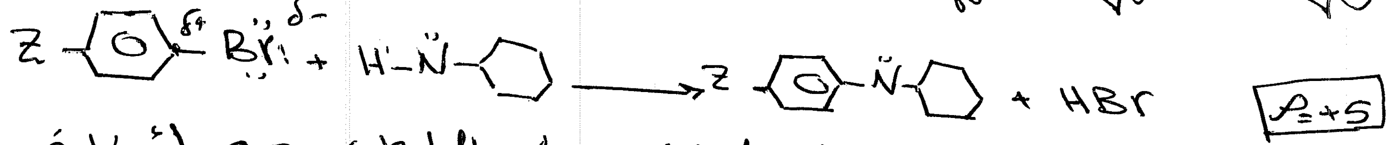
$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + \bar{O}H \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH + X^{\ominus}$

$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + \ddot{N}H_3 \longrightarrow$

$C_6H_6 + E^{\oplus} \longrightarrow$

- الهجوم النيكلوفيلي سببه الـ $\bar{O}H$
- هجوم نيكلوفيلي سببه الزوج الإلكتروني في $\ddot{N}H_3$
- هجوم الكتروفيلي

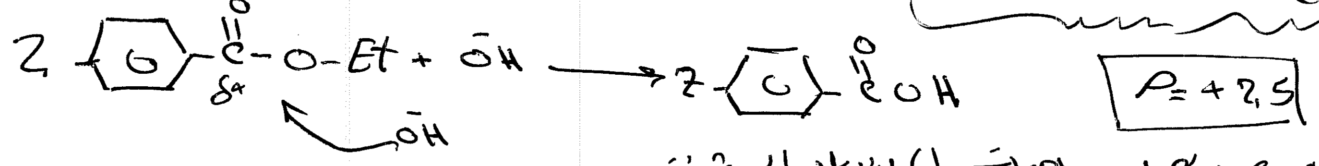
التفاعل وفق الاستبدال النكلوفيلي SN₂ ..



$\rho = +5$

يجب استخدام الزمر الساحبة لتسريع التفاعل لزيادة استقطاب الرابطة C-Br، (أي زيادة الشحنة الموجبة على الكربون).

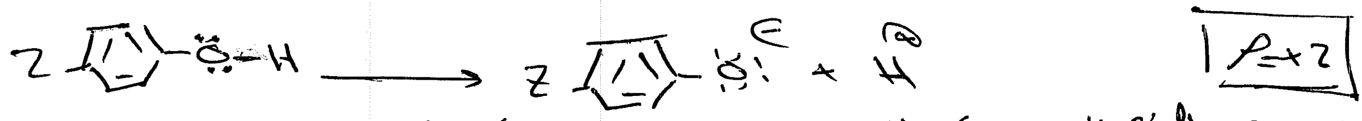
حلمهة الاسترات في وسط قلوي:



$\rho = +2,5$

يؤدي وجود زمر ساحبة إلى ازدياد الشحنة الموجبة على ذرة الكربون مما يسهل هجوم OH على تلك الذرة.

تشرد الفينولات:

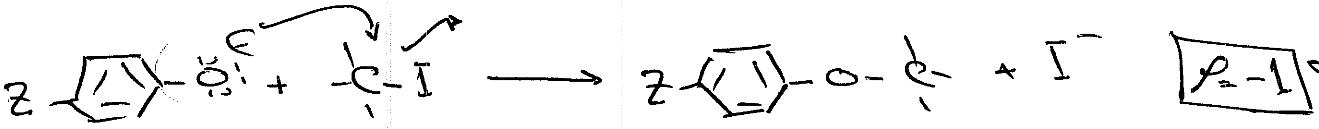


$\rho = +2$

يؤدي وجود الزمر الساحبة إلى زيادة استقطاب $\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$ مما يسهل خروج البروتون أي أن لزيادة ثبات شاردة الفينولات السالبة يجب استخدام زمر ساحبة للالكترونات وهي نفس النتيجة.

ملاحظات) كل التفاعلات حتى الآن تكون فيها ρ موجبة.

مثال

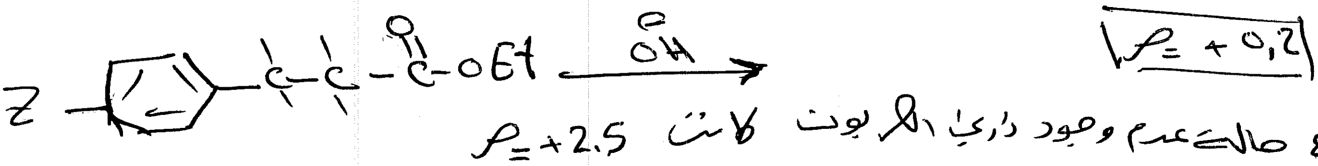


$\rho = -1$

الزمر المانحة تسرع هذا التفاعل (ρ سالبة) لأن الزمر المانحة تؤدي إلى ازدياد الكثافة الإلكترونية على الأوكسجين.

قيم ρ قريبات من الصفر:

يتناقص تأثير المستبدلات عندما تزداد المسافة بينها وبين مركز التفاعل.



$\rho = +0,2$

في حالة عدم وجود ذرتي الكربون لأن $\rho = +2.5$

* وبالتالي فإن سرعة حلمهة هذا الاستر أقل بـ 12.5 مرة من سرعة حلمهة الاستر في حال عدم وجود ذرتي الكربون

اكانت قيمة ρ قريبة من الصفر هذا يعني أن ليس للمستبدلات أي تأثير على
لتفاعل

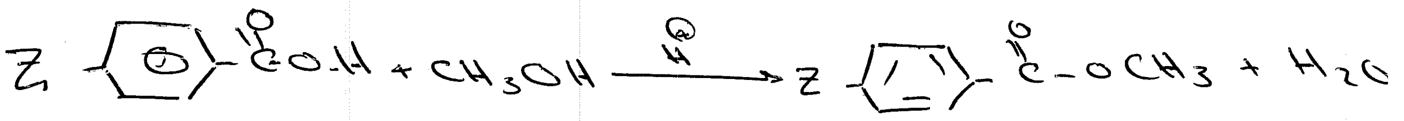
$$\log \frac{k}{k_0} = \rho . \sigma$$

عندما

$\rho . \sigma = 0$

$\Leftarrow$ $k = k_0$

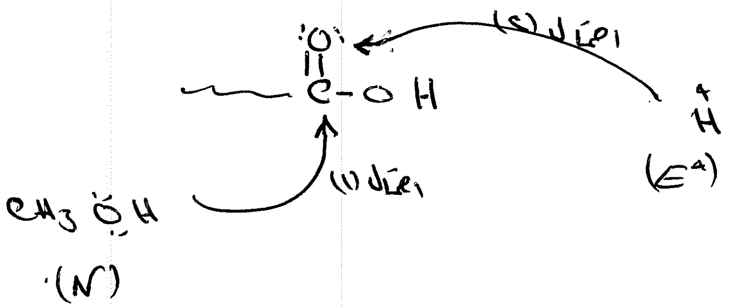
ثال٢: استرة الحوامض البنزويك بوجود الحوامض القوية :


Z
COOH
+ CH₃OH
H⁺
Z
C-OCH₃
+ H₂O

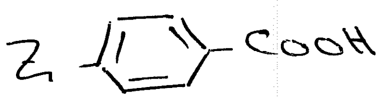
$\boxed{\rho = +0}$

نستنتج أن من انخفاض قيمة ρ ان ليس لـ Z (سواء كانت مانحة أو ساحبة) أي تأثير على التفاعل.

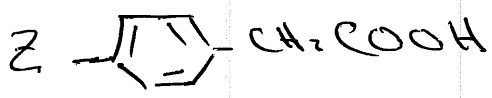
في هذا التفاعل يكون احتمال الهجوم النيكلوفيلي مماثل لاحتمال الهجوم الالكتروفيلي .


احتمال (2)
C-OH
H⁺
(E⁺)
CH₃ÖH
احتمال (1)
(N)

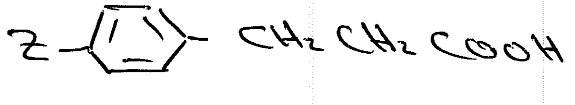
مثال أخرى:



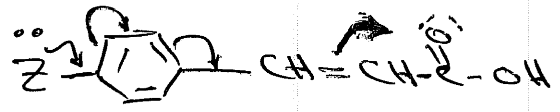
$\rho = +1$



$\rho = +0.49$


Z
CH₂CH₂COOH

$\rho = +0.21$

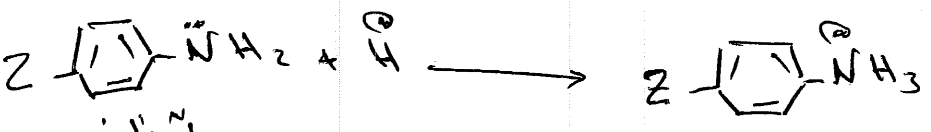


$\rho = +0.47$

نلاحظ ارتفاع قيمة ρ في المركب الأخير بسبب الترافق .

التنبؤ باشارة ρ لأي تفاعل بمعرفة طبيعة الزمرة التي تسرع (أو تبطئ) التفاعل

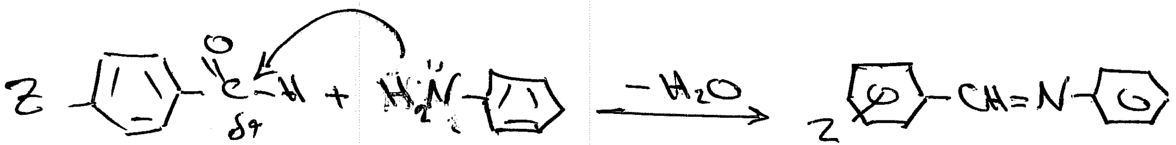
مثال: ① حدد اشارة ρ للتفاعل التالي



انيلين مستبدل

تزداد سهولة البرتنة (تفاعل أسرع) بازدياد أساسية الانيلين ،
تؤدي الزمر المانحة للالكترونات الى ازدياد أساسية الانيلين (أي σ سالبة) وبالتالي فإن
إشارة ρ سالبة (σ ، ρ دوماً من إشارة واحدة لتسريع أي تفاعل) .

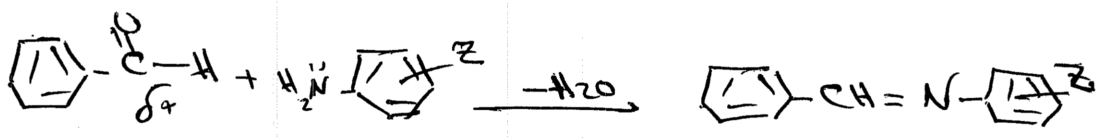
مثال



بنزالدهيد مستبدل

(يهاجم الزوج الالكتروني على ذرة الآزوت ذرة الكربون المشحونة إيجابياً
وبالتالي فإن ازدياد الشحنة الموجبة على هذه الذرة يسرع هذا التفاعل
تؤدي الزمرة الساحبة للالكترونات إلى ازدياد الشحنة الموجبة (σ موجبة) وبالتالي
يجب أن تكون اشارة ρ موجبة (نفس اشارة σ) .
المستبدل في هذه المعادلة هو البنزالدهيد .

مثال



بنزالدهيد

انيلين مستبدل

الانيلين في هذه الحالة هو المستبدل
. تزداد سهولة هذا التفاعل بازدياد أساسية الانيلين أي يجب أن تكون Z
زمرة مانحة للالكترونات (σ سالبة) وبالتالي فإن إشارة ρ سالبة .

تبرز أهمية معادلة هامت بأنه يمكن حساب سرعة تفاعل ما (k) أو
نسبة هذه السرعة $\frac{k}{k_0}$ بدون إجراء قياسات تجريبية وإنما اعتماداً على نتائج سابقة
علمت بها قيم ρ .

ومن ناحية أخرى تم ربط طاقة التنشيط الحرة (ΔG) للتفاعل، مع ثابت معدل التفاعل لنحصل أيضاً على معادلات خطية مكافئة لمعادلات هامت، وهي كالتالي:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} \Leftarrow \Delta G = -RT \ln K$$

وفي حالة المادة غير المحتوية على مستبدلات يكون:

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \qquad \Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

ومنه يمكن كتابة معادلة هامت كالآتي

$$\log K = \frac{-\Delta G}{2{,}303\,RT}$$

$$\log K^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{2{,}303\,RT}$$

$$\log \frac{K}{K^\circ} = \rho.\sigma$$

$$\log K - \log K^\circ = \rho.\sigma$$

$$\frac{-\Delta G}{2{,}303\,RT} + \frac{\Delta G^\circ}{2{,}303\,RT} = \rho.\sigma$$

$$\Delta G^\circ - \Delta G = 2{,}303\,RT\,\rho.\sigma$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ - 2{,}303\,RT\,\rho.\sigma$$