كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : الخامسة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

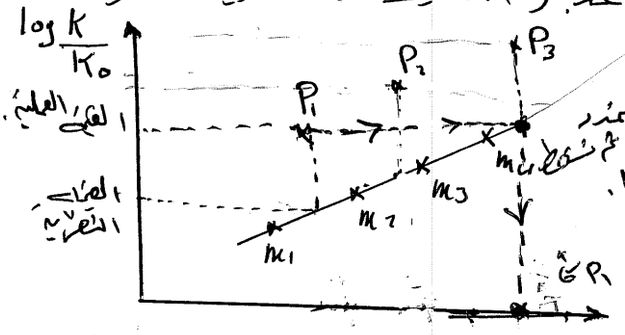
Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

ب) حساب ثوابت السرعة الحادث في الموقع بارا في حالة وجود تأثير متبادل بين المستبدل ومركز التفاعل.

في تطبيق معادلة هامت على الجزيئات المستبدلة نأخذ الحادث في الموقع بارا على اعتبار أنه يقع على الخط البياني حيث أنه تم حساب الخصوبة سابقا، ثم نقوم بتوقيع خمس نقاط أخرى على الخط البياني حيث أنه تم حساب التأثير المتبادل بين مركز التفاعل والمستبدل.

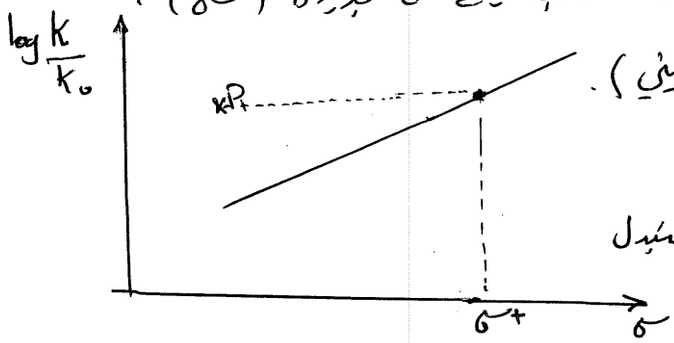


P_3 ، P_2 ، P_1 خليوات مستبدلة في الموقع بارا.

m_4 ، m_3 ، m_2 ، m_1 خليوات مستبدلة في الموقع ميتا.

في المخطط البياني يتضح أن مجموعات الخليوات المستبدلة في الموقع بارا أكبر في القيم العليا المتوقعة نظريا لدى تطبيق معادلة هامت.

لحساب ثوابت التأثير المتبادل بين مركز المستبدل ومركز التفاعل نرسم من النقاط P_1 مستقيما يوازي محور السينات، وباستقاط نقطة التقاطع مع الخط البياني على محور السينات نحسب ثابت التأثير الجديد (σ^+).



كما أيضا حساب قيم (σ^+) (تأثير كهربي + طنيني).

حاليا بتطبيق معادلة هامت على الخليوات المستبدلة في الموقع ميتا فقط (تأثير كهربي) وليس هناك أي تأثير متبادل بين المستبدل ومركز التفاعل).

ج) حساب ثابت صلاح التفاعل بتطبيق معادلة هامت على الخليوات المستبدلة في الموقع بارا من جديد حساب (σ^+).

القيم الجديدة لـ σ أكبر من القيم السابقة لأنها تشمل على التأثير الكهربي والطنيني

$\sigma_p^+(NO_2) = 1,27$ (كهربي + طنيني)

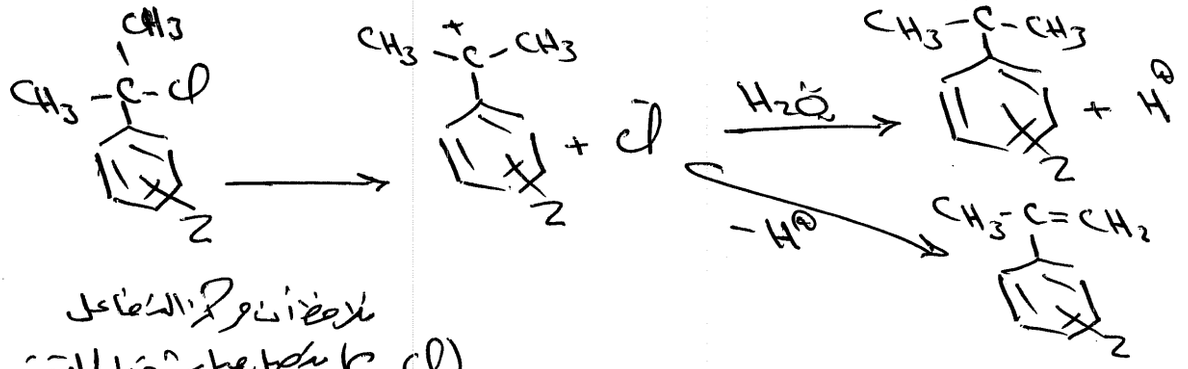
$\sigma_p(NO_2) = 0,78$ (كهربي فقط).

ثابت هامت الأكثر حساسية - (تأثير كهربي + طنيني)

ثابت هامت الأقل حساسية (تأثير كهربي + طنيني)

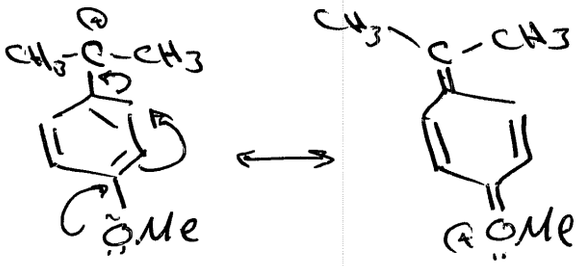
ساب قيم سي للزمر الماحة في الموضع بارا في حالة وجود تأثير متبادل بين المستبدل ومركز التفاعل

في حساب تلك القيم اعتمد أغلب تفاعل حلمرة هاليدات الثالثية (تفاعل من المرتبة SN1).



ملاحظة: أن مركز التفاعل (C-Cl) يتصل مباشرة بالحلقة العطرية.

احظات: تتغير سرعات تفاعل الاستبدال والحذف بتغير الحل ودرجة الحرارة.



وجود الزمر الماحة (الداعمة) $\rho = -4.54$
NO2 زيادة السالبية
لبة في الطور مما يسهل تكوين المركب

أن الزمر الماحة للإلكترونات تؤدي إلى زيادة استقرار الشحنة الموجبة على الجزيئات المتكونة.

ب حساب قيم سي (تأثير كهربي + تأثير طنيني) بنفس الطريقة السابقة تماماً.

طابق معادلة هامت في المتفاعلات حيث لحساب قيمة σ، بعد حساب قيمة σ طابق معادلة هامت من جديد مع المتفاعلات بإدخال قيم سي.

لاحظ أن ازدياد قيمة الطاقة لـ سي أو سي بالمقارنة مع قيم سي.

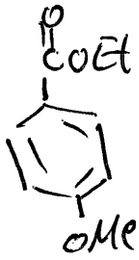
σ_{CH_3} (تأثير كهربي+طنيني) $= -0.31$

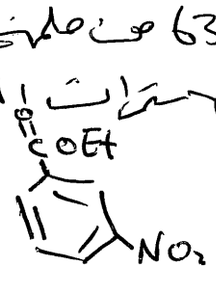
σ_{CH_3} (تأثير كهربي فقط) $= -0.17$

بين المتابع التجريبية أن القيم السابقة σ، σ_p^+ لا تؤدي دائماً إلى توضيح النقاط في استقامات واحدة لأن التأثير الطنيني بين المستبدل ومركز التفاعل يختلف من تفاعل إلى آخر.

مثلاً: في الغيث المطلوبة لـ NO_2 تقع بين (+0.78) I كهربي، (+1.27) E+J كهربي + طنيني.

سؤال : اذا علمت أن الكاشف وسط حلوي للاستر المستبدل بمجموعة النترو في الموقع
ميتا اعطى ٤ 63.5 من حلمهة المركب غير المستبدل ،
بسرعة حلمهة المركبات التالية :





$\sigma_p(NO_2) = +0.78$ $\quad \sigma_p(OMe) = -0.27$

$\sigma_m(NO_2) = +0.71$ $\quad \sigma_m(OMe) = +0.12$

لدينا $\dfrac{k}{k_0} = 63.5$

ب) من أجل المستفيد ميتا (NO_2) :

$\log \dfrac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$

$\log 63.5 = \rho \times 0.71 \Rightarrow \rho = \dfrac{\log 63.5}{0.71} = 12.539 \approx 2.54$

ج) من أجل المستفيد بارا (NO_2) :

$\log \dfrac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$

$\log \dfrac{k}{k_0} = 2.54 \times 0.781 \Rightarrow \log \dfrac{k}{k_0} = 1.9837$

$\dfrac{k}{k_0} = 10^{1.9837} \Rightarrow \dfrac{k}{k_0} = 96.316$

د) من أجل المستفيد (MeO) ميتا :

$\log \dfrac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$

$\log \dfrac{k}{k_0} = 2.54 \times 0.12$

$\log \dfrac{k}{k_0} = 0.3048 \Rightarrow \dfrac{k}{k_0} = 10^{0.3048} \Rightarrow \dfrac{k}{k_0} = 2.017$

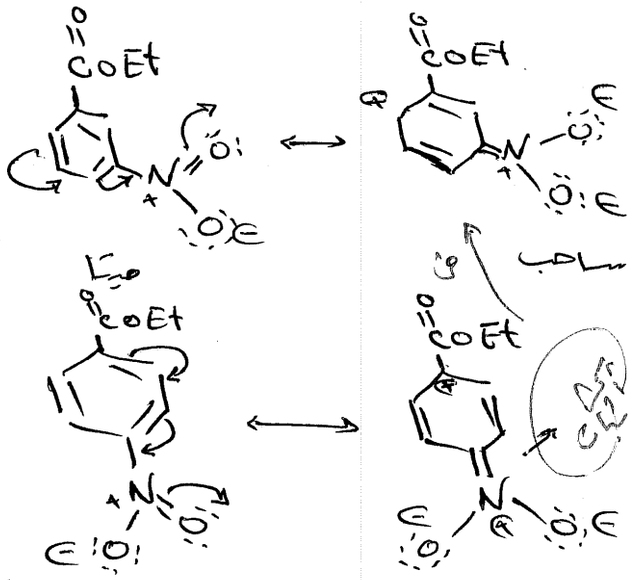
$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$

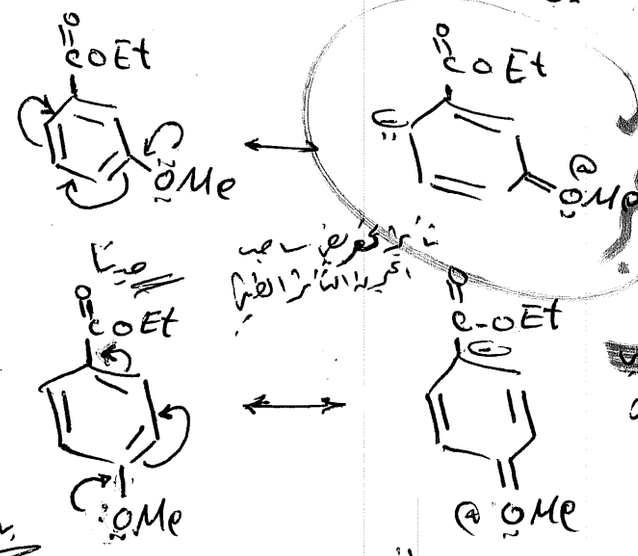
$\log \frac{k}{k_0} = 2.54 \times -0.27 = -0.6858$

$\frac{k}{k_0} = 10^{-0.6858} \Rightarrow \frac{k}{k_0} = 0,206$

$M(MeO) = 2,017$ $\quad M(NO_2) = 63.5$

$P(MeO) = 0,206$ $\quad P(NO_2) = 96.316$





ثانياً: يجب أن تكون سرعة حلمهة المركب (ميتا وبارا) أعلى من سرعة حلمهة المركب غير المستبدل بسبب ظهور الشحنة السالبة على حلقة البنزين في الحالة الانتقالية وبالتالي نلاحظ أن سرعة حلمهة المشتق ميتا أكبر من سرعة حلمهة المركب غير المستبدل بمرتين، أما بالنسبة للمركب المستبدل في P بارا فنلاحظ تناقص السرعة بمقدار $\frac{1}{0.236}$ مرات.

- التأثير الطنيني الدافع (الهاغ) لتلك المجموعة بارا أكبر من التأثير المزيحي الساحب (سالبة) وبالتالي فإن تلك المجموعة تتصرف كمجموعة هاغة للإلكترونات مما يؤدي إلى تناقص سرعة حلمهة هذا المركب نتيجة ظهور الشحنات السالبة على ذرة الأكسجين المتصلة مباشرة بحلقة البنزين، أما في الموقع ميتا فإن التأثير المزيحي الساحب (سالبة) لتلك المجموعة أكبر من التأثير الطنيني الهاغ (موجبة) وبالتالي تزداد سرعة حلمهة هذا المركب بالمقارنة مع المشتق بارا أو المركب غير المستبدل.

تعميم معادلات هامت عند وجود أكثر من مستبدل أو أكثر من حلقة عطرية.

- الحلقة العطرية تحوي أكثر من مستبدل:

في حال وجود أكثر من مستبدل في حلقة عطرية فإن ثابت الكمية المتبقية تأثير هذه المجموعة أجمع تساوي إلى مجموع تأثير كل مستبدل على حدة أي أن:

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

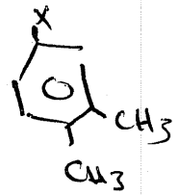
حيث أن

$$\Sigma \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots$$

مثال: أعطيت القياسات التجريبية في حال وجود رابطي الميثيل في موضعين ميتا وبارا أعطى ثابت هامت ρ يساوي -0.23 و $\sigma_m + \sigma_p$.

$$\text{العتبة الكلية} = -0.17 + (-0.07) = -0.24$$

نستنتج أيضاً من هذه المعادلة أن التأثير الفراغي الزبرشيلي للميثيل معدوم تقريباً



علماً أن تتوقع بعض الانحراف عن العتبة السابقة في حال وجود بعض الموانع الفراغية بين المركز المجاورة كما في المثال السابق، لكن النتائج التجريبية لم تبين أن هذه تؤثر في تفاعلات حلمهة

يمكنه حساب ثوابت التفاعلات تجريبياً لعدة مستبدلات بتطبيق معادلة هامت على البدء على المركبات الإحتوائية مستبدل واحد.

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

حيث يمكنه حساب ρ برسم تغيرات $\log \frac{k}{k_0}$ بدلالة σ.

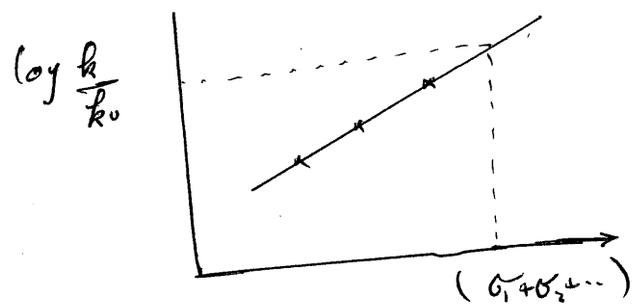
بعد حساب قيمة (ρ) تطبيق معادلة هامت على المركبات الإحتوائية عدة مستبدلات

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots)$$

يمكنه قياساً تجريبياً $\frac{k}{k_0}$ معلومات وبالتالي يمكنه حساب $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots$ تجريبياً باستخدام مبيان

$\log \frac{k}{k_0}$ على محور السينات

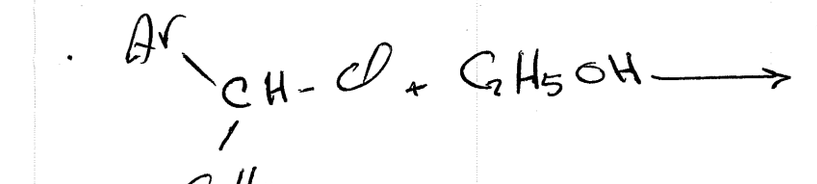
يمكنه حساب $\log \frac{k}{k_0}$



حيث أن تطابق (عندما نقيم $(\sigma_1+\sigma_2+\dots)$ التجريبي مع القيمة الحسابية $(\sigma_1+\sigma_2+\dots)$ والتي يمكن حسابها بجمع σ_1 مع σ_2 مع σ_3 من الجداول وهكذا.....

* السلسلة الجانبية تحوي حلقة عطرية مستبدلة أو غير مستبدلة.

الحلقة العطرية في السلسلة الجانبية غير مستبدلة.



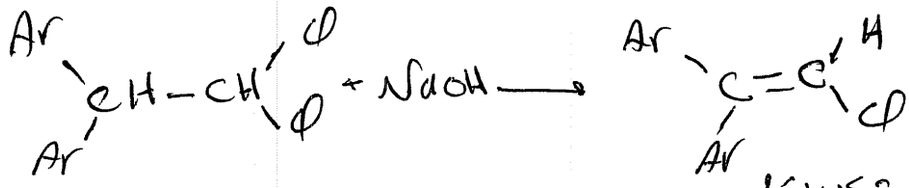
$\rho = -5,090$

Ar حلقة عطرية مستبدلة

يمكنه في هذه الحالة تطبيق معادلة هامت بشكلها الأولي.

التفاعلات العطرية مناطرات بالنسبة لمركز التفاعل مع وجود مستبدلات في كلا الطرفين:

التفاعلات مماثلة لاستبدال (نفس المستبدلات في نفس الموضع).



$\rho = 2.359$

نقارن معادلة هامت بالشكل التالي

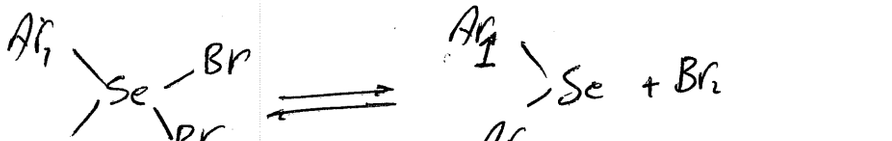
$\sigma_1 = \sigma_1$

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma_1 + \sigma_2) \Rightarrow \log \frac{k}{k_0} = 2\rho.\sigma$$

ماذا كانت المستبدلات مختلفة فتقارن معادلة هامت بالشكل:

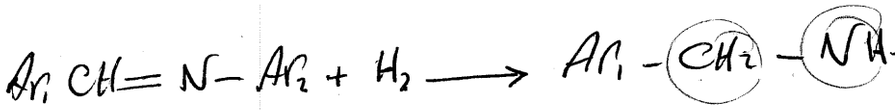
$$\log \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma_1 + \sigma_2)$$

أي Ar_1 تختلف عن Ar_2



$\rho = 2,121$

التفاعلات غير متناظرة بالنسبة لمركز التفاعل وتحتوي على مستبدلات مختلفة



$\rho_2 = 0.525$ $\rho_1 = -0.406$

نقارن معادلة هامت بالشكل:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_2 \sigma_2$$

معادلة هامت

عادة استنتاج جميع الحالات السابقة من المعادلة العامة

$$\log \frac{k}{k_0} = (\rho_1 \sigma_1 + \rho_2 \sigma_2)$$

الكلفتان هذا حرثان ومحتوى) مستبدلات مختلفة ($\sigma_1 \neq \sigma_2$ ، $\rho_1 = \rho_2$) فنضع المعادلة العامة بالشكل:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma_1 + \sigma_2)$$

* المستبدلات متشابهة ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$) فنضع المعادلة بالشكل

$$\log \frac{k}{k_0} = 2\rho\sigma$$

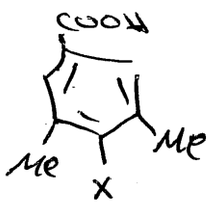
* احد الكلفتين هيدروجين ($\sigma_2 = 0$ أو $\sigma_1 = 0$) فنضع المعادلة

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

مسألة

تأين حمض البنزويك في وسط من الإيثانول والماء (1:1)، $\rho = 1.6$ بينما تأين حمض الفينيل أسيتيك $pK_{a_0} = 5.71$

بين الجدول التالي قيم pK_a لبعض مشتقات حمض البنزويك بالإضافة لاستبدال.



المستبدل	pK_a	σ_p
CN	4.90	0.66
NO_2	4.91	0.78
$N(CH_3)_2$	6.23	-0.15
NH_2	6.88	-0.66
Cl	5.59	0.23
Br	5.55	0.23

بين مدى تطابق قيم σ الحاسبة والجدولية علماً أن

$\sigma_M(CH_3) = -0.07$

الحل: يمكنه حساب قيمة ρ الكلية نظرياً بتطبيق العلاقة

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_p(x)$ حيث أن x الستبدل

بينما يمكن حساب قيمة ρ الكلية تجريبياً بتطبيق معادلة هامت على المتفاعلات المعدودة الاستبدال.

$pK_{a_0} - pK_a = \rho\sigma$

$x = CN$

حسابياً

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{CN} = 2\times(-0.07) + 0.66 = \boxed{0.52}$

تجريبياً

$pK_{a_0} - pK_a = \rho\sigma$

$5.71 - 4.90 = 1.6\,\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5.71-4.90}{1.6} = \frac{0.81}{1.6} = \boxed{0.506}$

وهكذا من أجل بقية الستبدلات. مثلاً:

$x = NO_2$

حسابياً

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{NO_2} = 2\times(-0.07) + 0.78 = -0.14 + 0.78 = \boxed{0.64}$

تجريبياً

$pK_{a_0} - pK_a = \rho\sigma$

$5.71 - 4.91 = 1.6\,\sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5.71-4.91}{1.6} = \boxed{0.5}$

$x = N(CH_3)_2$

حسابياً:

$\sigma = 2\sigma_{Me} + \sigma_{N(CH_3)_2} = -0.14 + (-0.15) = \boxed{-0.29}$

تجريبياً:

$pK_{a_0} - pK_a = \rho\sigma \Rightarrow$

$5.71 - 6.23 = 1.6 \times \sigma \Rightarrow \sigma = \frac{5.71-6.23}{1.6} = \boxed{-0.325}$

وهكذا نأخذ بقية القيم بنفس الطريقة حيث نجد:

الستبدل	σ حسابياً	σ تجريبياً
NO_2	0.64	0.50
$N(CH_3)_2$	-0.29	-0.33
Cl	0.09	0.08
Br	0.09	0.10
NH_2	-0.8	-0.73

لاحظ من الجدول السابق التقارب بين قيم σ_m الكاشفية والمجريبية بالنسبة لهذه المستبدلات عدا مجموعة النيترو.

هذا يمكن تعليل ذلك بأن وجود مجموعة النيترو يؤدي إلى اختلاف بين الكاشفية والمجريبية، حيث أن قيم σ_p كما يؤدي إلى اختلاف بين الكاشفية والمجريبية، حيث أن قيم σ_p في الجدول تم حسابها من أجل متفاعلات حمض البنزويك أصالة الاستبدال.

مثال: يبين الجدول التالي pK_i لبعض المركبات المستبدلة في الموضع m أو p

المطلوب: (1) احسب قيمة ρ الموصلات لتردد الجدول علماً أن $pK_0 = 9.95$

σ_p	σ_m	pK_i في موضع بارا	pK_i في موضع ميتا	المستبدل
-0.27	0.12	10.20	9.60	OCH_3
0.06	0.34	9.95	9.28	F
0.23	0.37	9.40	9.10	Cl
0.23	0.39	9.36	9.13	Br
0.18	0.35	9.40	9.10	I
-0.37	0.12	9.96	9.44	OH
0.87	0.71	7.20	8.36	NO_2
0.47	0.35	7.66	8.00	CHO
0.66	0.56	7.95	8.61	CN

(2) احسب قيمة σ في الموضع بارا للمستبدلات التالية CHO، CN، NO_2 علماً أن قيمة pK_i للمتفاعلات في الجدول هي على التوالي: 7.66، 7.95، 7.20 وقارن هذه القيم مع قيم σ بارا في الجدول، ماذا تستنتج؟

الحل:

$$\log \frac{K_i}{K_0} = \rho\sigma \Rightarrow -pK_i + pK_0 = \rho\sigma$$

$$pK_0 - pK_i = \rho\sigma$$

$\rho = \frac{pk_0 - pk_i}{\sigma}$	$pk_0 - pk_i$	الاستبدال
2.91	9.95 - 9.60	OCH_3
1.97	9.95 - 9.28	F
2.29	9.95 - 9.10	Cl
2.10	9.95 - 9.13	Br
2.17	9.95 - 9.10	I
4.25	9.95 - 9.44	OH
1.59	9.95 - 8.36	NO_2
5.57	9.95 - 8.00	CHO
2.39	9.95 - 8.61	CN

$$\bar{\rho} = \frac{2.91 + 1.97 + 2.29 + 2.10 + 2.17 + 2.39 + 1.59}{7} = 2,20$$

ج) حساب σ^+ في الموضع para:

1) $\sigma^+_{NO_2} = \frac{pk_0 - pk_i}{\bar{\rho}} = \frac{9.95 - 7.20}{2,20} = \boxed{1,25}$

2) $\sigma^+_{CN} = \frac{pk_0 - pk_i}{\bar{\rho}} = \frac{9.95 - 7.95}{2.20} = \boxed{0.90}$

3) $\sigma^+_{CHO} = \frac{pk_0 - pk_i}{\bar{\rho}} = \frac{9.95 - 7.66}{2.20} = \boxed{1,040}$

المستبدل	$\sigma^+_{(E+I)}$	$\sigma_{P(I)}$
NO_2	1,25	0.87
CN	0.90	0.66
CHO	1.04	0.42

نلاحظ أن قيم σ^+ بارا أكبر من القيم الموجودة في الجدول لأن هذه القيم تشمل التأثير المزدوج الطنيني بينما σ تشمل قيم الموجودة في الجدول هو التأثير المزدوج.

مكتبة A to Z