كلية العلوم

القسم :**الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : السادسة /نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

12

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

الحموض والأسس العضوية :

ليكن لدينا التفاعل التالي :

$$B:^{\ominus} + HA \rightleftharpoons BH + A:^{\ominus}$$

عرف BH بالحمض المرافق لـ $B:^{\ominus}$

يما يعرف $A:^{\ominus}$ بالأساس المرافق لـ HA

مكن أن يكون الأساس الحاصل معتدلاً (NH_3) كما يمكن أن يحمل HA شحنة كهربائية

لوظيفة الثانية في الحموض المتعددة دوماً أضعف من الوظيفة الأولى ؛ لأن الشحنة السالبة

لناتجة عن ترد البروتون الأول تمانع خروج البروتون الثاني .

زداد حموضات المركب بتناقص أساسيات الأساس المرافق .

$CH_3CO\bar{O}$ أساس قوي CH_3COOH حمض ضعيف   و $\bar{Cl}$ أساس ضعيف HCl حمض قوي .

التفاعل العام لحمض أساس في المحلول

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3COOH & + & H_2\ddot{O} & \rightleftharpoons & CH_3CO\bar{O} & + & H_3\overset{\oplus}{O} \\ HA & & B: & & A:^{\ominus} & + & HB^{\oplus} \end{array}$$

$$K = \frac{[CH_3CO\bar{O}][H_3\overset{+}{O}]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

علماً أن كميات الماء أكبر بكثير من كميات الحمض وبالتالي فإن تركيز الماء يبقى ثابتاً وبالتالي :

$$K\cdot[H_2O] = K_a = \frac{[CH_3CO\bar{O}][H_3\overset{+}{O}]}{[CH_3COOH]}$$

لا تصح هذه العلاقة بالنسبة للحموض القوية لأن المقام يساوي الصفر .

- * تزداد قوة الحمض بتناقص قيمة pK_a بينما تزداد قوة الأساس بازدياد قيمة pK_a
- * ترتبط قيمة pK_a بنوعيات المحل المستخدم

pK_a لحمض الخل في الماء تساوي 4.76

pK_a لحمض الخل في الإيتانول تساوي 14.20

لا يمكن قياس pK_a لحمض الخل في البنزن لأنه لا يوجد حمض متشرد.

لا يمكن قياس القيم $14 < pK_a < 0$ في المحاليل المائية.

يث أن الحمض القوي $pK_a < 0$ يتفاعل مع الماء كلياً H_3O^+ ولا يبقى أي حمض غير متشرد

ا الأساس القوي $pK_a > 14$ هو يحول الماء ك أساسه المرافق OH^-

كن التمييز بين ثلاثة أنواع من الحموض العضوية:

		pK_a
- الحموض الأوكسجينية	$-OH$	12
- الحموض الآزوتية	$>NH$	35
- الحموض الكربونية	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-H$	43

تتعلق حموضة مركب ما أو أساسيته بعدد من العوامل.

- طبيعة الذرة المجاورة للمركز الحمضي أو الحامل الزوج الإلكتروني.
- طبيعة الزمرة المجاورة للمركز الحمضي (تأثير تحريضي أو طنيني).
- تهجين الذرة الحامل الزوج الإلكتروني
- العوائق الفراغية.

طبيعة الذرة المجاورة للمركز الحمضي أو الحامل الزوج الإلكتروني:

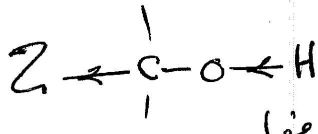
تزداد أساسية مركب أو زمرة عندما تتوضع الشحنات السالبة على ذرة ضعيفة الكهرسلبية

$$R_3\dot{C}^{\ominus} > R_2\ddot{N}^{\ominus} > R-\ddot{O}^{\ominus} > :\ddot{F}^{\ominus} > R_3\ddot{N}$$

$$> R_2\ddot{O} > R-\ddot{F}:$$

حموض الأوكسجينية $(-OH)$ أقوى من الحموض الآزوتية $>NH$ أو الكربونية $>CH$ بسبب ازدياد الكهرسلبية.

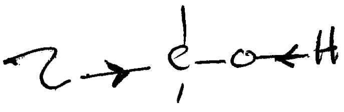
التأثير التحريضي: تزداد حموضة أي مركب نتيجة التأثير التحريضي الساحب حيث أنه يزيد من استقطاب الرابطة (OH)



$$Z \leftarrow \overset{|}{\underset{|}{C}} - O \leftarrow H$$

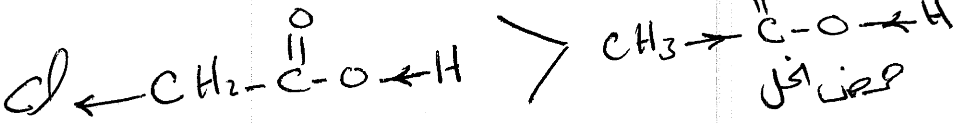
بينما تتناقص الحموضة نتيجة التأثير التحريضي المانح (الدافع) حيث أن الزمرة الدافعة تعاكس استقطاب الرابطة (OH)

أمثلة



$$Z \rightarrow \overset{|}{\underset{|}{C}} - O \leftarrow H$$

- كلورو حمض الخل أكثر حموضة من حمض الخل نتيجة التأثير التحريضي الساحب للكلور .



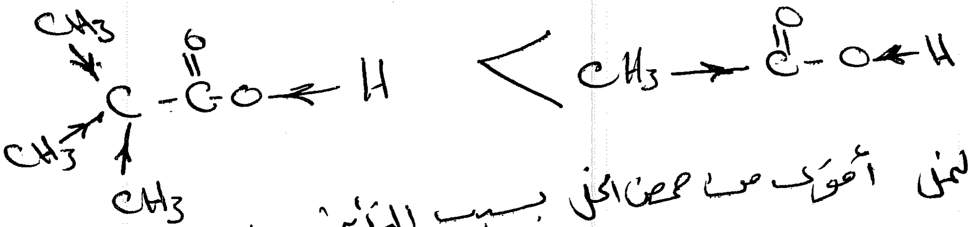
$$Cl \leftarrow CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O \leftarrow H > CH_3 \rightarrow \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O \leftarrow H$$

كلورو حمض الخل

حمض الخل

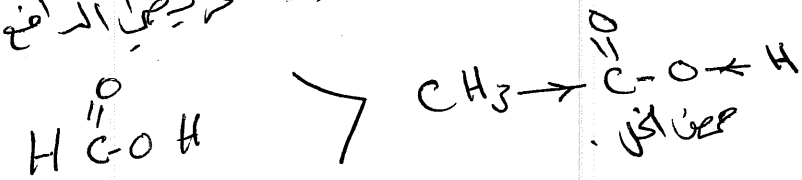
لا يوجد ترافق بين الكلورو و زمرة OH

- ثلاثي ميثيل حمض الخل أضعف حمض من حمض الخل نتيجة التأثير التحريضي الدافع لزمر الميثيل.



$$(CH_3)_3C - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O \leftarrow H < CH_3 \rightarrow \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O \leftarrow H$$

- حمض النمل أقوى من حمض الخل بسبب التأثير التحريضي الدافع لزمرة الميثيل



$$H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH > CH_3 \rightarrow \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O \leftarrow H$$

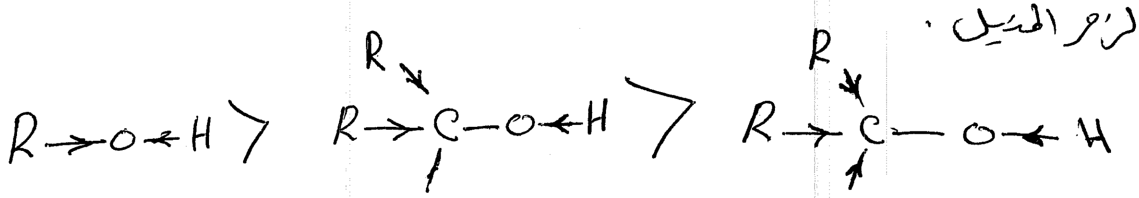
حمض النمل

حمض الخل .

- الماء أكثر حموضة من الأغوال نتيجة التأثير التحريضي الدافع لزمرة الميثيل .

$$R \rightarrow O \leftarrow H < H_2O$$

- الأغوال الثالثية أقل حموضة من الأغوال الأولية أو الثانوية بسبب التأثير التحريضي الدافع لزمر الميثيل .

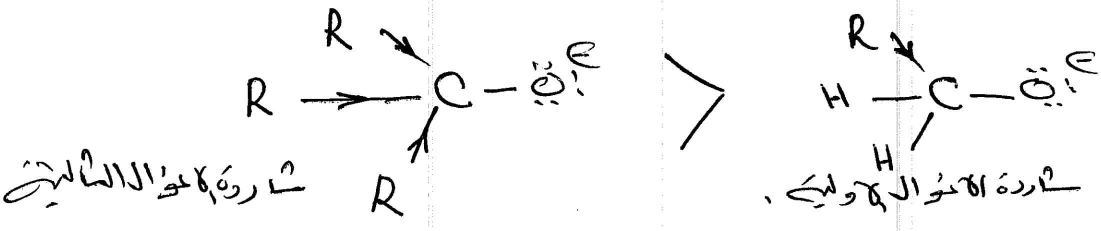


$$R \rightarrow O \leftarrow H > R_2CH - O \leftarrow H > R_3C - O \leftarrow H$$

أولي ، ثانوي غول ثالثي

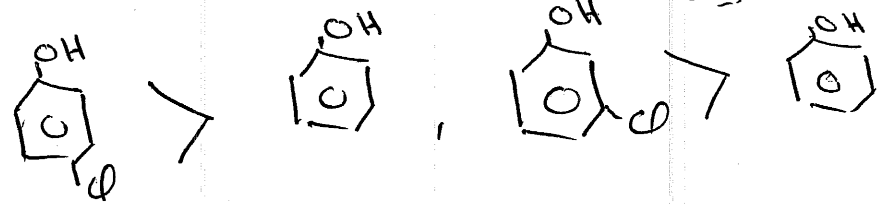
تزداد التأثير التحريضي الدافع أو الساحب بازدياد عدد المتبادلات ،

* تزداد قوة الأساس بازدياد عدد الزمر الدافعة للالكترونات وبالتالي فإن شاردة الاغوال الثالثية أكثر أساسية من شاردة الاغوال الاولية .



$R\ddot{O}\!:^{-} > \,:\!\ddot{O}^{-}H$

* المشتقات الهالوجينية للفينولات أقوى حموضة من الفينول نتيجة التأثير المحصل الساحب لزمرة الهالوجين

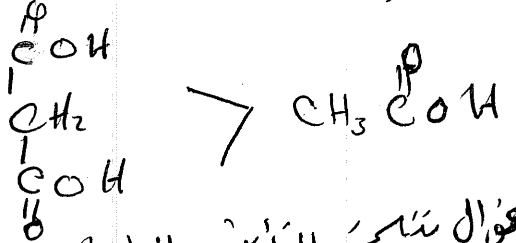


التأثير الطنيني تزداد الحموضة عند وجود الزمر الساحبة للالكترونات بينما تتناقص الحموضة عند وجود الزمر الدافعة للالكترونات .

أمثلة - الحموض الكربوكسيلية أقوى حموضة من الاغوال نتيجة وجود زمرة الكربونيل الساحبة للالكترونات في الحموض الكربوكسيلية .

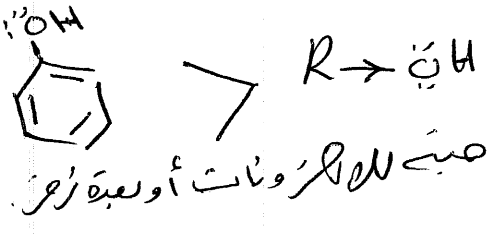
$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\ddot{O}H > R\ddot{O}H$

- الحموض العضوية ثنائية الوظيفة أقوى من الحموض العضوية أحادية الوظيفة نتيجة وجود زمرتي كربونيل في الحموض الثنائية بدلاً من زمرة واحدة



$HOOC-CH_2-COOH > CH_3COOH$

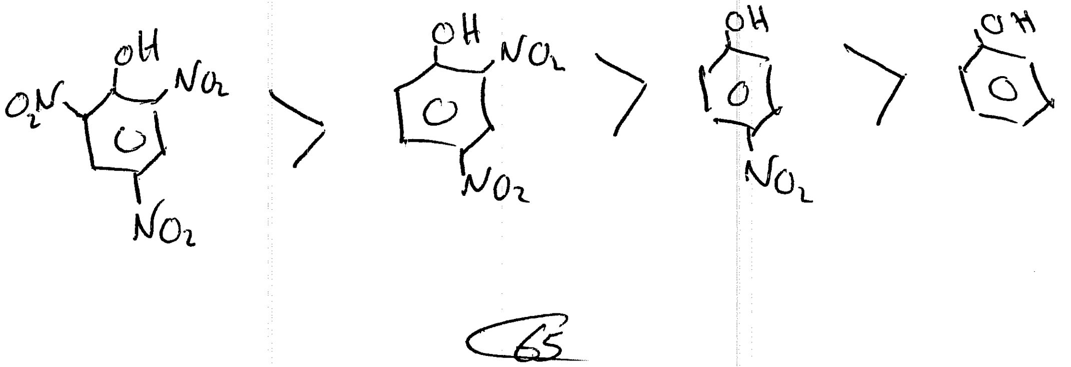
- الفينولات أكثر حموضة من الاغوال نتيجة التأثير الطنيني الساحب للحلقة البنزينية



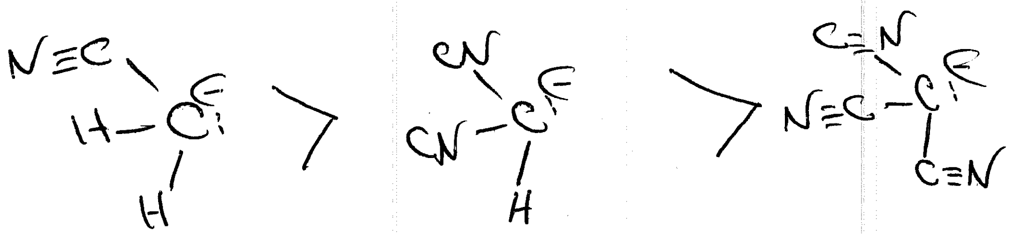
$R\rightarrow\ddot{O}H$

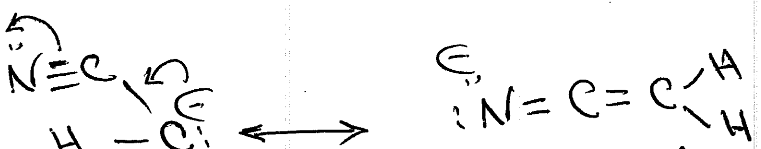
وجود تأثير طنيني يعطي ثبات للحلقة

- الفينولات المستبدلة بزمر ساحبة للالكترونات أو بعدة زمر أقوى من الفينولات غير المستبدلة .



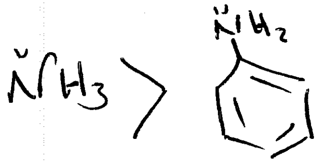
- مثلاً تقل قوة الاساس بازدياد عدد الزمر الساحبة للالكترونات ،



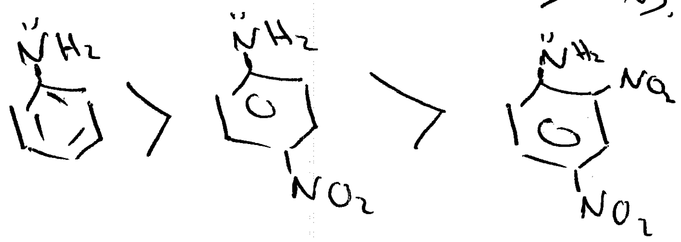


الصيغة الطنينية ،

* مثلاً تقل قوة الاساس العضوية عند وجود الزمر الساحبة للالكترونات



تأثير طنيني
سحب الحلقة البنزنية



* تأثير تهجين الذرة المتصلة بالهيدروجين أو الحاملة للزوج الالكتروني

مثال

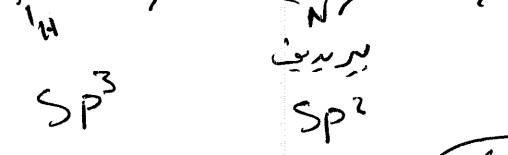
$:\overset{\ominus}{C}H_3 > CH_2=CH:^{\ominus} > HC\equiv C:^{\ominus}$

	sp^3	sp^2	sp
نسبة مشاركة s	25%	33.3%	50%

نسبة مشاركة مدار s

- تزداد نسبة مشاركة مدار s عند الانتقالة sp^3 ل sp^2 ل sp .
- بما أن المدارات s أقرب الى النواة من المدارات p فإن الزوج الالكتروني في هذه المدارات يخضع لتأثير أكبر من النواة وبالتالي فإن أساسية $HC\equiv C:^{\ominus}$ أضعف من أساسية $H_2C=CH:^{\ominus}$ بسبب ازدياد نسبة الخواص s
- الشاردة $HC\equiv C:^{\ominus}$ أضعف من $:\overset{\ominus}{C}H_3$ وبالتالي فإن حموضة $HC\equiv CH$ أقوى من حموضة $H_2C=CH_2$ أو حموضة CH_4

مثال على N



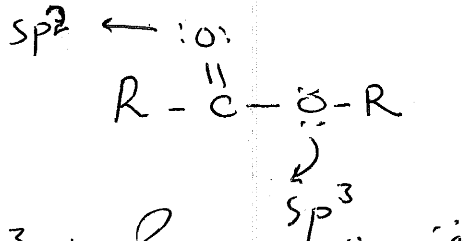
$> CH_3C\equiv N:$

بيبريدين	بيريدين	اسيتونتريل
sp^3	sp^2	sp

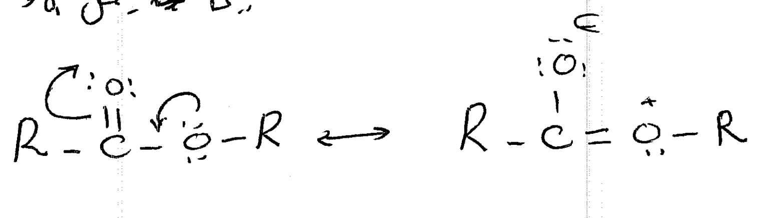
بيبريدين أقوى كأساس من بيريدين أو اسيتونتريل .

حالة خاصة ببرتنة الإسترات :

يجب أن تتم البرتنة على ذرة الأكسجين sp^3 لأن الزوج الإلكتروني في الأكسجين sp^3 أبعد عن النواة

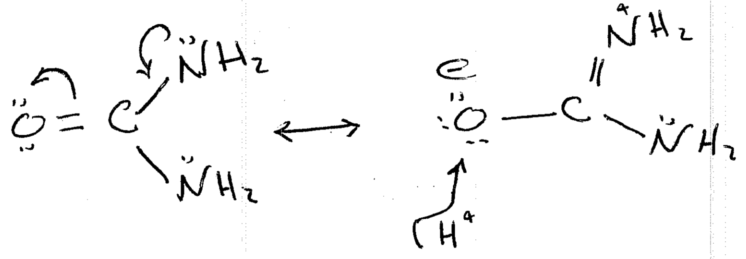

sp^2
$R-C(=O)-O-R$
sp^3

لكن عملياً تتم البرتنة بالأكسجين sp^2 حيث أن الأكسجين sp^2 يحمل شحنة سالبة بسبب التراصف بينما يحمل الأكسجين sp^3 شحنات موجبة.


R
C
O
O
R
R
C
O
O
R

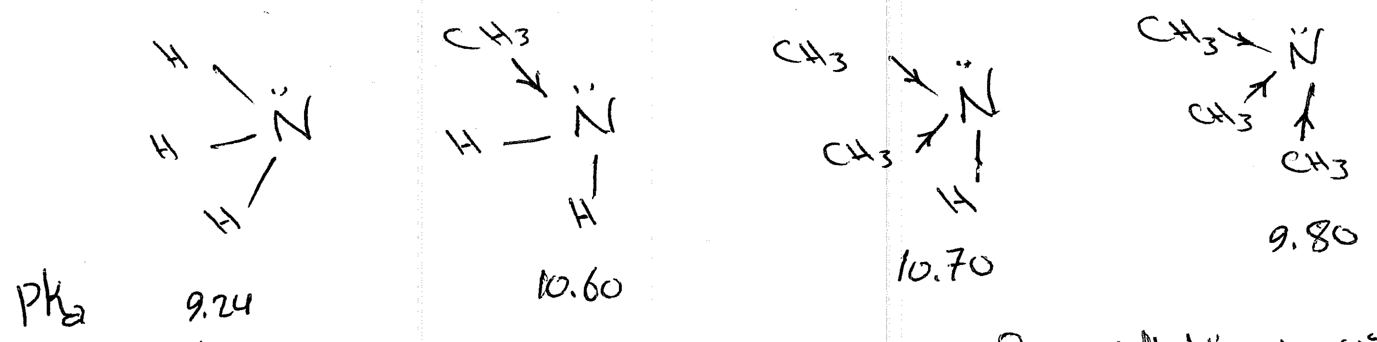
مثال آخر

يبرتن الأكسجين بدلاً من الآزوت بسبب توضع الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين مع العلم أن الآزوت أكثر أساسية.


O
C
NH_2
NH_2
O
C
NH_2
NH_2
H^+

التأثيرات الفراغية :

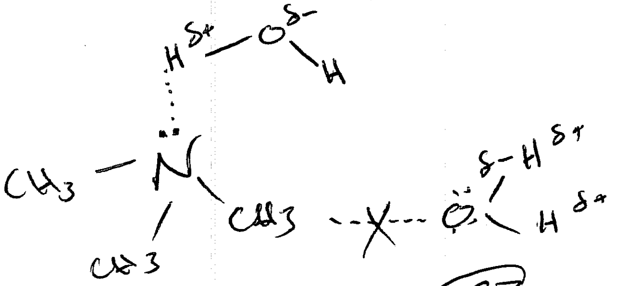
أساسيات المشتقات الألكيلية للنشادر


H
H
N
H
CH_3
H
N
H
CH_3
CH_3
N
H
CH_3
N
CH_3
CH_3
pK_a
9.24
10.60
10.70
9.80

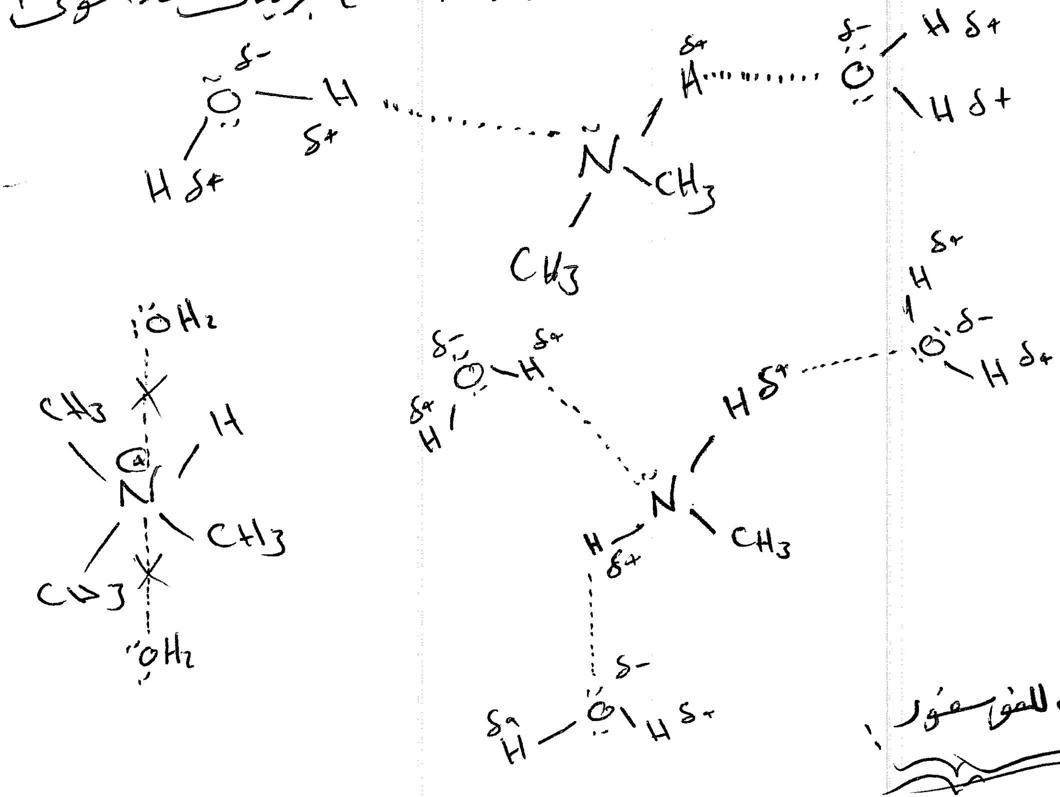
- يؤدي إدخال الزمر الألكيلية إلى ازدياد الأساسية عدا المركب الأخير حيث يؤدي إدخال ثلاث زمر الميثيل إلى تناقص الأساسية (حالة شاذة).

هذه الظاهرة خاصة فقط في الطور السائل حيث يختفي هذا الشذوذ في الطور الغازي (ثلاثي ميثيل أمين أقوى هذه الأسس في الطور الغازي).

- لا تستطيع جزيئات الماء الإحاطة بثلاثي ميثيل أمين تماماً حيث أنه لا يستطيع أن يتبادل التأثير مع الآزوت [illegible] للماء بسبب عدم وجود هيدروجين حمضي.


$H^{\delta+}$
$O^{\delta-}$
H
CH_3
N
CH_3
CH_3
X
O
$\delta-$
$H^{\delta+}$
$H^{\delta+}$

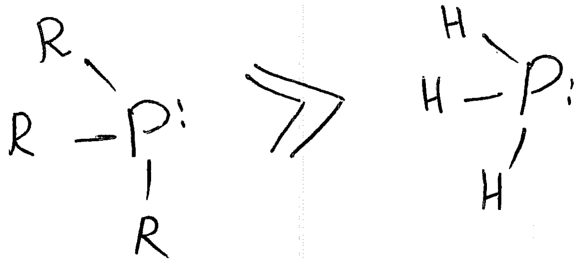
أما بالنسبة لثنائي ميثيل أمين أو ميثيل أمين فالتأثير المتبادل مع جزيئات الماء أقوى

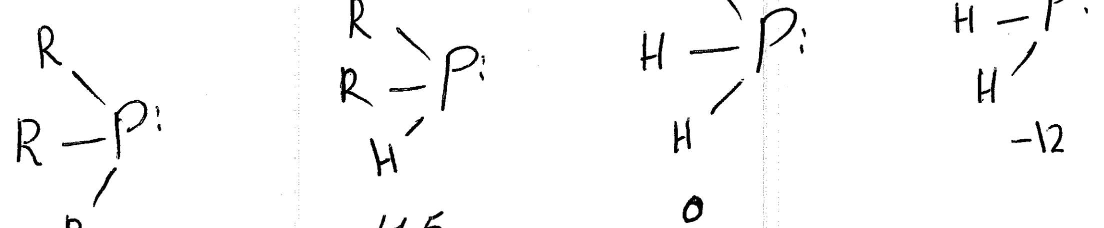

δ-
O
H
δ+
H δ+
δ+
H
N
CH3
CH3
δ-
O
H δ+
H δ+
:OH2
CH3
H
N
CH3
CH3
:OH2
δ-
O
H
δ+
H
δ+
HS+
H
δ-
O
H δ+
N
CH3
H
δ+
δ-
δ+
H
O
H δ+

* المشتقات الألكيلية للفوسفور :

يؤدي استبدال ذرات الهيدروجين في هذه الأسس بزمر الكيلية إلى ازدياد الأساسية بدرجات كبيرة مقارنة مع الأسس الآزوتية حيث تتغير القيم من 8.4 إلى -12 أما في الأسس الآزوتية فهي تساوي (9) تقريباً .

- تختفي حالة الشذوذ التي تم ملاحظتها في المشتقات الالكيلية للنشادر سواء في الطور السائل أو الطور الغازي .




R
R
P:
R
R
R
P:
H
4.5
R
H
P:
H
0
H
H
P:
H
-12

pK_a 8.4

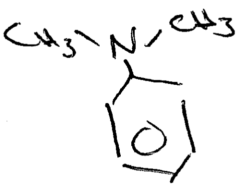
القيم المذكورة هي قيم pK_a لـ (BH^+) الحمض المرافق لهذه الأسس .

- برتنة H_3P صعبة جداً لأنه أساس ضعيف وبالتالي فإن الحمض المرافق $H_4P^{\oplus}$ قوي للغاية .

ملاحظة : تزداد أساسية المركبات العضوية في حالة تناقص سعة الطرفين بينما تتناقص الحموضة .

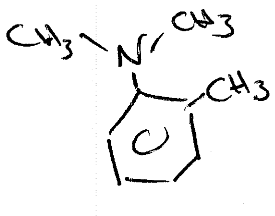
أساسيات المركبات N,N دي ميثيل أنيلين

تزداد أساسيات المركبات N,N دي ميثيل أنيلين، عند إدخال مستبدلات في الموضع أورثو بالنسبة للزمرة الأمينية.



pKa (5.1)

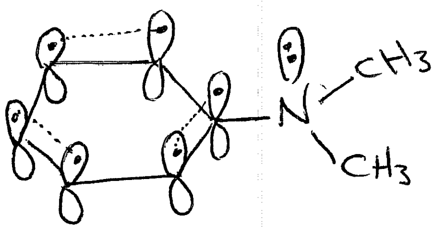
(I)

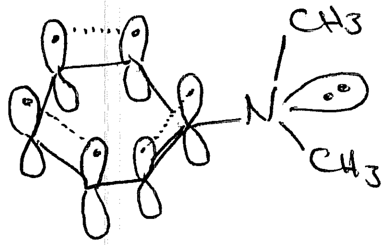


(5.9)

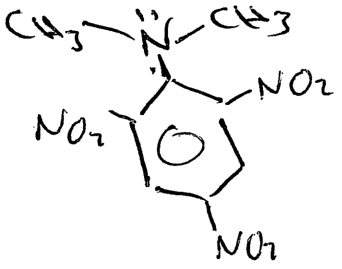
(II)

في المركب الأول الزوج الإلكتروني على ذرة الآزوت موازٍ للأزواج الإلكترونية (π) في الحلقة العطرية. وبالتالي فإن سعة الطنين أعظمية. يؤدي إدخال زمرة الميثيل في أورثو مثلاً بالنسبة للزمرة الأمينية إلى نشوء عائق فراغي بين هاتين الزمرتين للتخفيف من هذا التدافع تلجأ الزمرة $-N(CH_3)_2$ للدوران حول المحور C-N، يؤدي هذا الدوران إلى اختلال في توازي المدارات وبالتالي تناقص سعة الطنين يؤدي هذا التناقص إلى ازدياد الأساسية.



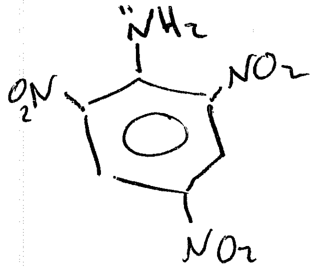


مثال آخر:



$pK_a(BH^+) = -4.7$

(II)



-9.3

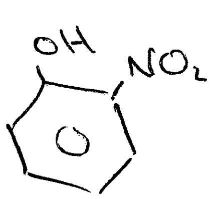
(I)

المركب (II) أقوى كأساس من المركب (I) لأن وجود زمرتي ميثيل على ذرة الآزوت يمنع توازي المدارات وبالتالي تناقص سعة الطنين.

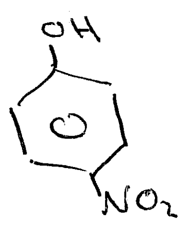
حموضات المشتقات الفينولية:

مقارنة بين أورثو نتروفينول وبارا نتروفينول.

يؤدي وجود زمرة النترو في الموضع أورثو بالنسبة للزمرة (OH) إلى تدافع فراغي بين هاتين الزمرتين للتخفيف من هذا التدافع تلجأ زمرة النترو للدوران وبالتالي تتناقص سعة الطنين بين زمرة النترو والحلقة البنزينية مما يؤدي إلى تناقص الحموضة في المشتق أورثو.



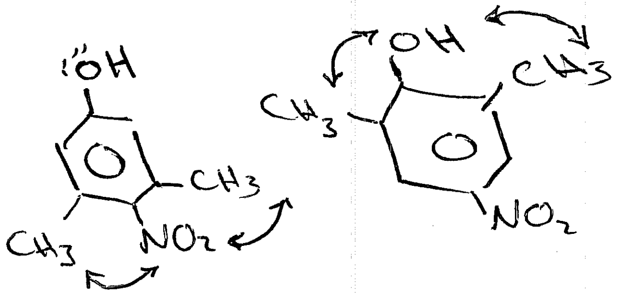
pKa 7.23



7.14

مثال

لا تساعد زمر الميتيل على ازدياد الحمضية لأنها زمر دافعة ، أما زمرة النترو فهي المسؤولة عن ازدياد الحمضية لأنها زمرة ساحبة للالكترونات .



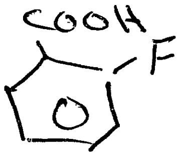
Pka 8,1 (II) (I) 7.1

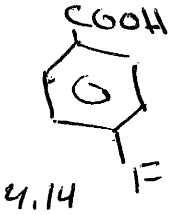
هناك تأثير طنيني متبادل بين OH و NO2 (زمرتان متطابقتان وفي الموقع بارا) .

الإعاقة الفراغية في المركب (I) بين زمرة الميتيل والهيدروكسيل أقل بالمقارنة مع الإعاقة الفراغية في المركب الثاني (II) بين زمرة النترو وزمرتي الميتيل لأن زمرة الـ OH أصغر من زمرة NO2 وبالتالي فإن شدة الطنين في المركب الثاني أقل بسبب دوران الزمرة NO2 للتقليل من التنافر بين تلك الزمر وزمرتي الميتيل ، وبالتالي فإن هذا المركب أضعف حمضاً بالمقارنة مع المركب الأول .

حالة خاصة " المشتقات الهالوجينية لحمض البنزويك " :

المشتقات الهالوجينية لحمض البنزويك في الموقع أورتو أكثر حمضية بالمقارنة مع المشتقات الهالوجينية في الموقع بارا .





Pka 3.27 4.14

إن التأثير المحصل للزمر الهالوجينية هو تأثير تحريضي ساحب حيث أن تأثيرها الطنيني المانح أقل من تأثيرها التحريضي الساحب .

- يؤدي التنافر الفراغي بين زمرة الفلور والزمرة الحمضية في الموقع أورتو ا) دوران زمرة الفلور للتخفيف من هذا التنافر وبالتالي تناقص شدة الطنين بين زمرة الفلور والحلقة البنزينية ، يؤدي هذا التناقص إ) ازدياد التأثير المحصل الساحب لزمرة الفلور مما يؤدي ا) ازدياد الحمضية . التأثير المحصل = تأثير تحريضي - تأثير طنيني .

نظرية بيرسن "الحموض والأسس القاسية والليّنة HSAB" :

هذه النظرية هي امتداد للنظريات السابقة في تعاريف الحموض.

الأسس القاسية : وفيها تكون المدارات الخارجية المليئة بالالكترونات ذات طاقة منخفضة (مدارات قريبة من النواة) وهي تحتوي على ذرة ذات كهرسلبية عالية لا يمكن استقطابها بسهولة.

- المقصود بالمدارات الخارجية المدار الأخير المملوء أو المدار الأول الفارغ.

أمثلة

- الهالوجينات شديدة الكهرسلبية F^- , Cl^-
- المشتقات الأوكسجينية المائية أو العضوية.
H_2O, ROH, OH^-, RO^-, ACO^-, $RCOO^-$
- الشوارد المعدنية التي تحتوي على الأوكسجين :
SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, NO_3^-, ClO_4^-
- مشتقات الآزوت المعتدلة أو المشحونة.
NH_3, RNH_2, R_2NH, NH_2^-, R_2N^-

الأسس الليّنة : وفيها تكون المدارات الخارجية المليئة بالالكترونات (آخر مدار ممتلئ) ذات طاقة عالية (مدارات بعيدة عن النواة) وهي تحتوي على ذرات ضعيفة الكهرسلبية (As, P, S, I) عملية استقطابها بسهولة

أمثلة

$R\text{-}S\text{-}R$, $S_2O_3^{2-}$, ACS^-, RS^-, SH^-, $P(OR)_3$, PR_3

الأسس الليّنة سهلة الأكسدة (مشتقات الكبريت مثلاً) أما الأسس القاسية فهي صعبة الأكسدة (المشتقات الهالوجينية والأوكسجينية).

الحموض القاسية

وفيها تكون المدارات الخارجية الفارغة ذات طاقة عالية مثل البروتون، شوارد المعادن القلوية، أي عناصر ضعيفة الكهرسلبية لا يمكن استقطابها بسهولة.

أمثلة

H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}

BF_3 $B(OH)_3$, $AlCl_3$, AlH_3, AlR_3

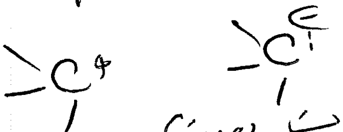
الحوامض اللينة : وفيها تكون المدارات الخارجية الفارغة (أو لمدار فارغ) ذات طاقة منخفضة من المعادن الانتقالية التي يمكن استقطابها بسهولة .

$Pd^{++}, Pt^{++}, Cu^{+}, Hg^{+}, Hg^{++}$

- يمكن إرجاع الأكاسيد الموافقة للحوامض القاسية بصعوبة مثل : Na_2O , MgO Al_2O_3 أما أكاسيد الحوامض اللينة فمن السهل الارجاع مثل : PtO_2 , HgO Ag_2O

- بالنسبة للعناصر الواقعة في الطرف الأول من التصنيف الدوري فإن الحمض القاسي يقابله أساس لين .

لين H^{-} H^{+} قاسي



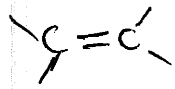
- أما بالنسبة للذرات الثقيلة (مدارات بعيدة) فالأساس اللين يقابله حمض لين

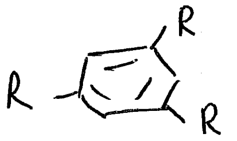
I^{+} I^{-}

RS^{+} RS^{-}

يمكن تعميم هذه الفكرة على جزيئات عضوية تستطيع منح أو قبول زوج الإلكتروني .

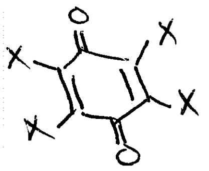
أسس لينة :

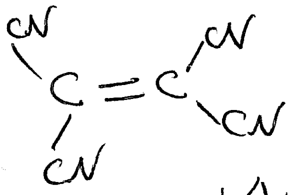


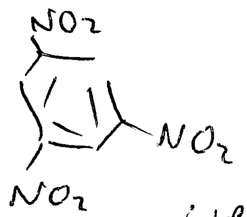


$^{-}:C\equiv \overset{+}{O}:$

حموض لينة :







ملاحظة : ليس هناك علاقة بين قوة الحمض والأساس بحدود التعريفين

	أساس قاسي	أساس لين
أساس قوي	RO^{-}	H^{-}
أساس ضعيف	$RCOO^{-}$	HS^{-}

	حمض قاسي	حمض لين
حمض قوي	$AlCl_3$	HO^{+}
حمض ضعيف	Li^{+}	$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OHg^{+}$

القساوة والليونة النسبية :

- يؤدي تناقص الكثافة الإلكترونية حول ذرة الكربون المشبعة إلى زيادة قساوتها

CH_3Cl أكثر قساوة من CH_3I

الكربون sp^2 أكثر قساوة من الكربون sp^3

$<C=O$ كربون قاسي .

- عندما يتم إدخال عدد من المرتبطات حول الذرة المركزية فإن هذا المركب يزداد ثباتاً إذا كانت المرتبطات من نفس النوع

$\underset{\text{ق}}{CF_4}$ $\quad$ $\underset{\text{ق}}{CF_3}\underset{\text{ل}}{I}$

- كلما ازدادت قساوة شاردة الكربونيوم كلما ازدادت ألفتها نحو OH^- (أساس قاسي) وتناقصت ألفتها نحو H^- (أساس لين) .

تطبيقات نظرية بيرسن :

* ثبات المركبات : المركبات الناتجة عن ارتباط (طرفي أو عاملي) حمض قاسي مع أساس قاسي أو حمض لين أكثر ثباتاً من المركبات الناتجة فيما لو كان القسمان من طرفين مختلفين (أساس لين مع حمض قاسي أو العكس) .

$RSSR$ مركبات ثابتة (ل/ل) .

$RSOR$ مركبات غير ثابتة (ق/ل) .

$\underbrace{R\overset{O}{\overset{\|}{C}}}_{\text{ق}}-\underbrace{OR}_{\text{ق}}$ أكثر ثباتاً من $\underbrace{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}}_{\text{ق}}-\underbrace{SR}_{\text{ل}}$

$\underbrace{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}}_{\text{ق}}-\underbrace{F}_{\text{ق}}$ أكثر ثباتاً من $\underbrace{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}}_{\text{ق}}-\underbrace{I}_{\text{ل}}$

الروابط بين مركبات من نفس النوع قاسي-قاسي أو لين-لين يكون ذات طاقة أعلى بالمقارنة مع مركبات ذات نوعين مختلفين (قاسي-لين) حيث أن التأثير المتبادل بين مدارات من مستويات طاقية متماثلة أكبر بالمقارنة مع المدارات ذات مستويات طاقية مختلفة .

أمثلة :

$\underset{\text{ق}}{H}\underset{\text{ق}}{F}$ أقل تردداً من $\underset{\text{ق}}{H}\underset{\text{ل}}{I}$

طاقة الارتباط 567 KJ/mol $\quad$ 299 KJ/mol

- الرابطات الهيدروجينية H----O - أكثر ثباتاً من الرابطات الهيدروجينية H----S

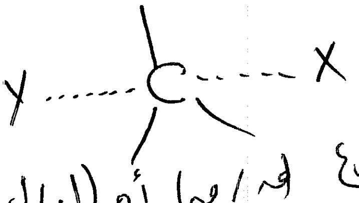
*** الحالة الانتقالية :**

الحالة الانتقالية التي توافق ارتباط من نفس النوع (قاسي - قاسي) أو (لين - لين) تكون ذات طاقة أخفض بالمقارنة مع الحالة الانتقالية التي توافق ارتباط من نوعين مختلفين (لين - قاسي).

ه ل

تزداد الحالة الانتقالية ثباتاً في التفاعلات S_N2 (معقد يحتوي على 5 روابط) إذا كانت X و Y من نفس النوع.

*** سرعة التفاعل :**



تزداد سرعة التفاعل عندما يتم بين أجزاء من نفس النوع (ه/ه) أو (ل/ل).

- يتفاعل الكاربين $\ddot{C}R_2$ (حمض لين) بسرعة أكبر مع (I^-, Br^-) بالمقارنة مع $(F^-, Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-)$.

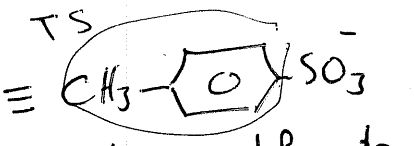
مثال آخر :

$$CH_3X + B^- \longrightarrow CH_3B + X^- \quad (S_N2)$$

تم التفاعل بسرعة أكبر إذا كانت B و X من طبيعة واحدة ه أو ل

تزداد النسبة $\frac{k\ CH_3OTS}{k\ CH_3I}$ حسب الأساس القاسي

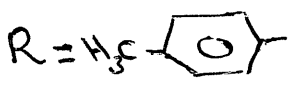
OTS ≡



(Tosylate) P toluensulfonate

B	$C_6H_5S^-$	I^-	SCN^-	Br^-	Cl^-	CH_3O^-	CH_3OH
$\frac{OTS}{I}$	0.13	0.13	0.28	0.72	2.8	4.6	2.10

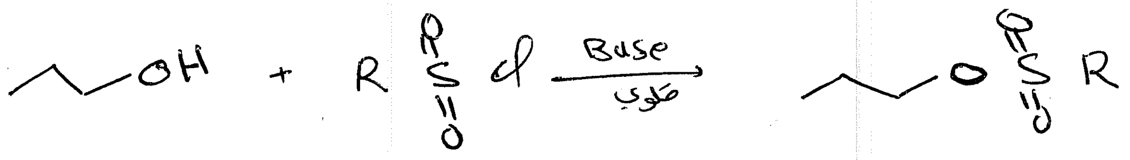
R =



، $-CH_3$ ، F_3C-

Tosylate (Ts) Mesylate (MS) Triflute (Tf)

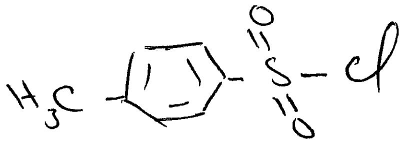
تحضير استرات السلفونات ، توسيلات ، ميسلات ، تري فلات



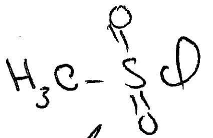
Poor LG

Good LG

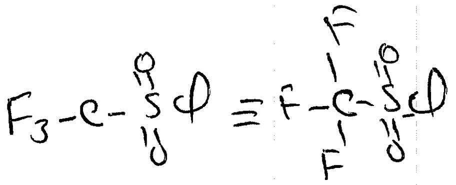
يتم تحويل مجموعة الـ OH إلى مجموعة سهلة المغادرة بالتفاعل مع كلوريدات السلفونيل مثل توسيل سلفونيل كلوريد (TsCl) ، ميثان سلفونيل كلوريد (MsCl) و ترايفلوروميثان سلفونيل (TfCl) ، كما في التفاعلات السابقة .



توسيل سلفونيل كلوريد

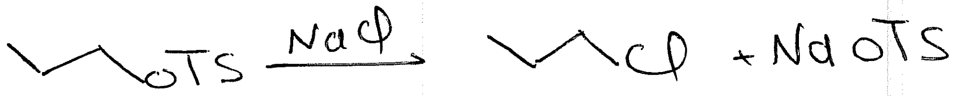


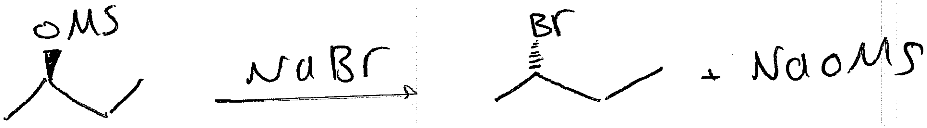
ميثا سلفونيل كلوريد



تري (ثلاثي) فلورو ميثان سلفونيل

والناتج يكون توسيلات (OTS) ، ميسلات (OMs) و تري فلات OTf وتعتبر مجموعات مغادرة ممتازة وسهلة ويمكن استخدامها في تفاعلات الاستبدال والحذف





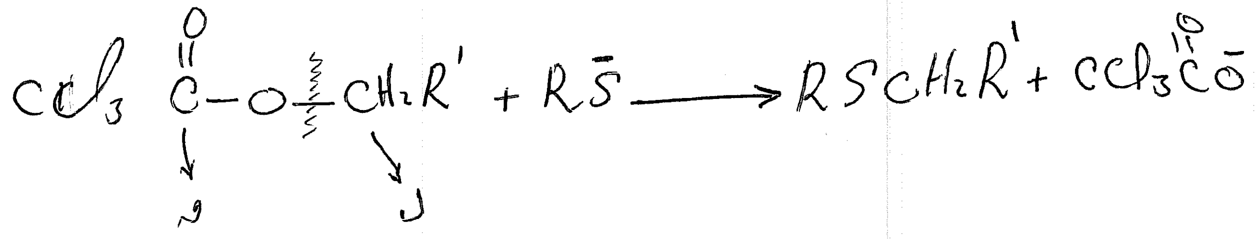
تفاعلات التنافس :

* التنافس الألكلة - أسيلة : تتفاعل الإسترات الكربوكسيلية بشكل أفضل مع الأسس

مثل : $R\bar{O}$ ، RNH_2 ،

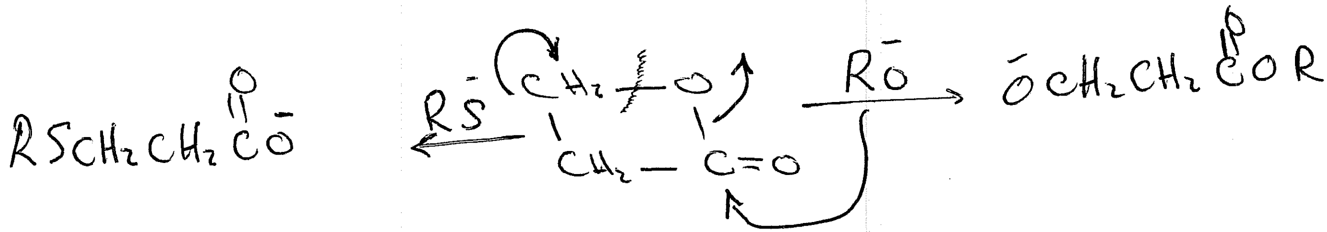
تتناقص الكثافة الالكترونية حول الكربونيل بإدخال ذرات ذات كهرسلبية عالية وبالتالي تضعف الرابطة $R \nmid O-$.

مثال



$$CCl_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2R' + R\bar{S} \longrightarrow RSCH_2R' + CCl_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\bar{O}$$

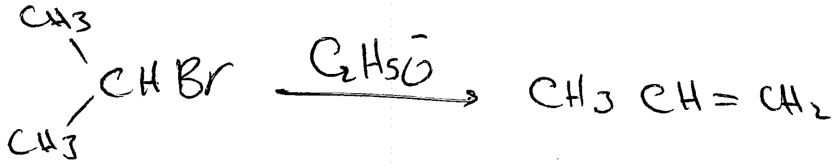
مثال



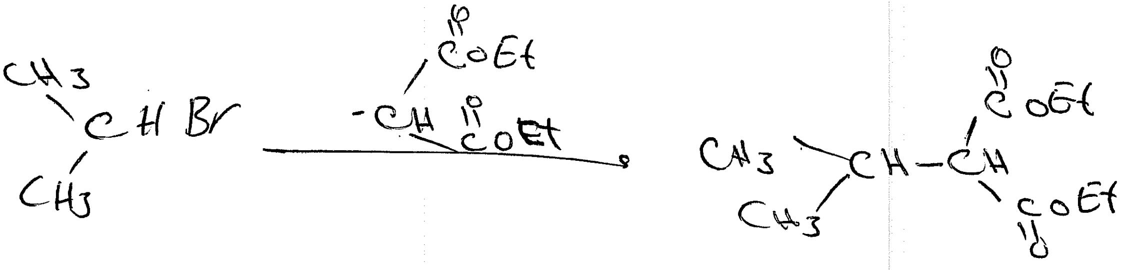
$RSCH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\bar{O}$
$R\bar{S}$
$R\bar{O}$
$\bar{O}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OR$

التنافس استبدال حذف : يمكن للنيكلوفيل أن يهاجم ذرة الهيدروجين (كأساس) أو ذرة الكربون (كنوي)

مثال حذف

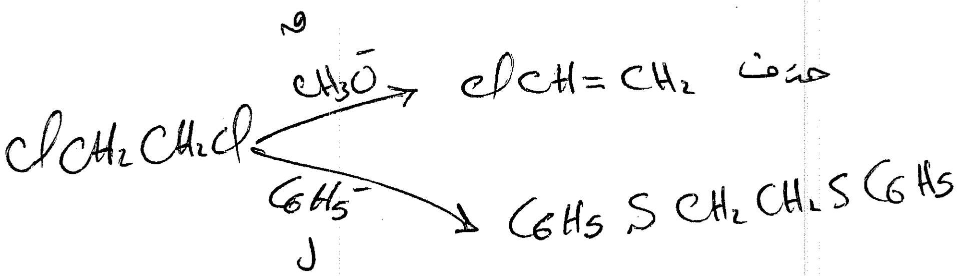


$C_2H_5\bar{O}$
$CH_3CH=CH_2$



استبدال

مثال



و
$CH_3\bar{O}$
$ClCH=CH_2$
$ClCH_2CH_2Cl$
$C_6H_5\bar{S}$
ل
$C_6H_5SCH_2CH_2SC_6H_5$

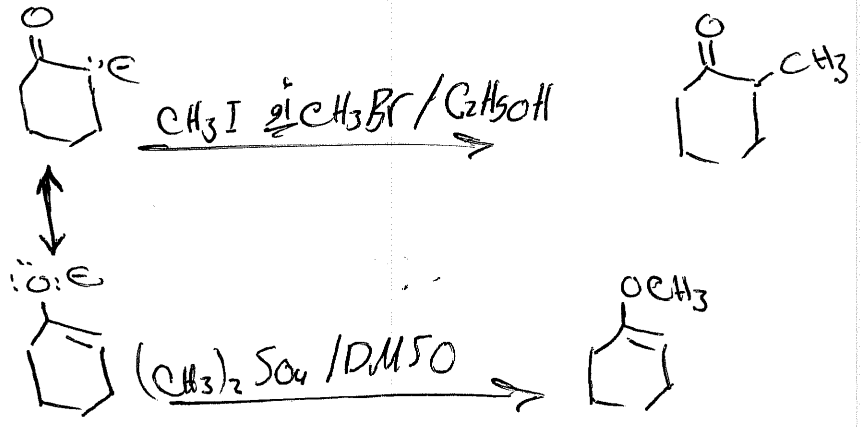
حذف

استبدال

التنافس الألكلة O / الألكلة C !

عملية الألكلة سائدة للاينولات على ذرة الكاربون (أساس لين) أو على ذرة الاوكسجين (أساس قاسي)

مثال

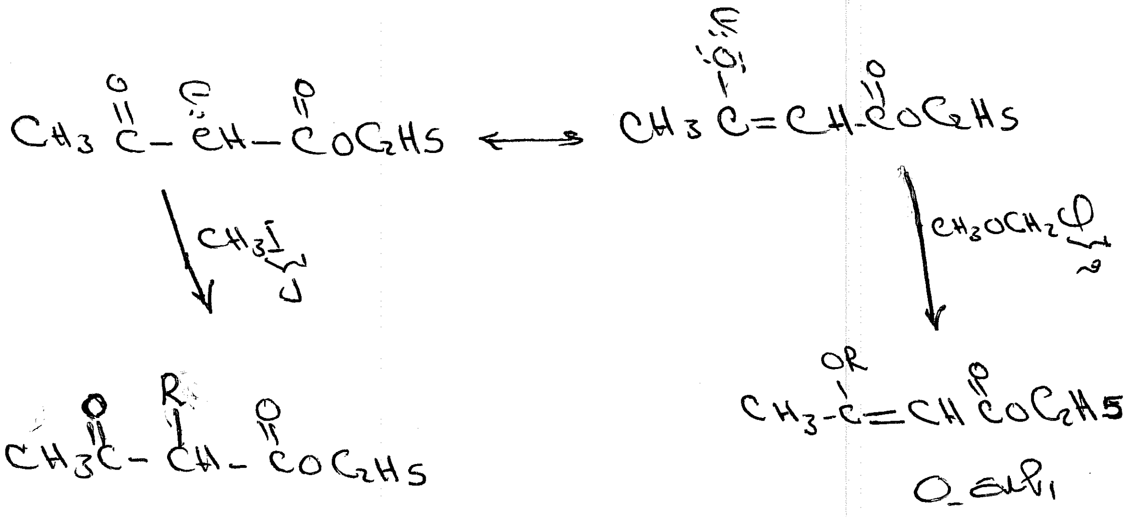


CH3I أو CH3Br / C2H5OH
CH3
(CH3)2SO4 / DMSO
OCH3

الألكلة C

الألكلة O

مثال

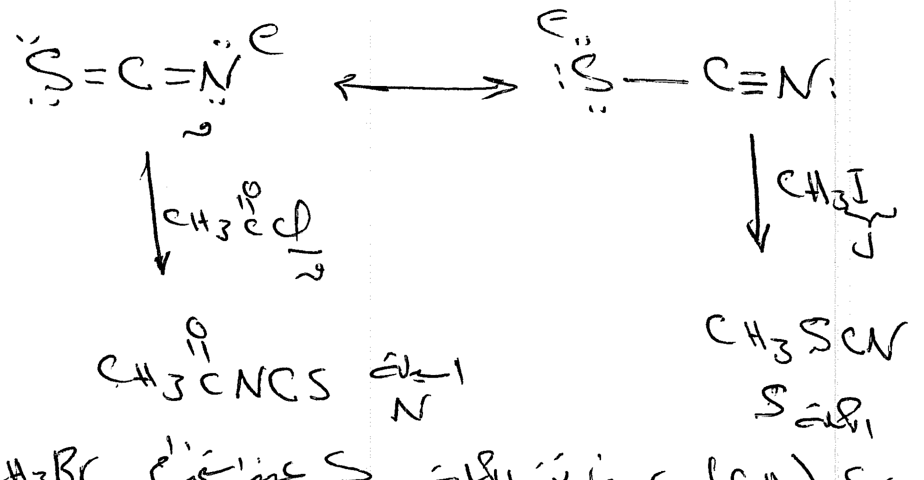


CH3 C – CH – COC2H5
CH3 C=CH-COC2H5
CH3I
CH3OCH2Cl
CH3C – CH – COC2H5
R
OR
CH3-C=CH COC2H5

الألكلة C

الألكلة O

تفاعلات التنافس لأيون [illegible] (SCN):



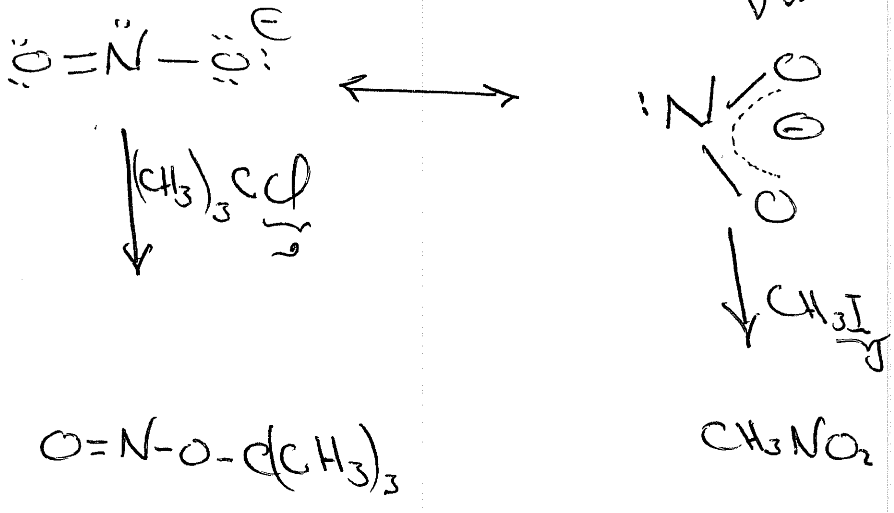
S=C=N
S—C≡N:
CH3CCl
CH3I
CH3CNCS
CH3SCN

الأسيلة N

الألكلة S

تم الأسيلة N عند استخدام $(CH_3)_2SO_4$ بينما تم الألكلة S عند استخدام CH_3Br

تفاعلات التنافس آزوت - أوكسجين :



$O=\ddot{N}-O^{\ominus}$
$(CH_3)_3CCl$
$O=N-O-C(CH_3)_3$
CH_3I
CH_3NO_2

المحاليل
Solutions

الثوابت الفيزيائية للمحاليل :

١- درجة الغليان : هي ثابت فيزيائي هام يجب التخلص من أي محل في ٧/ أي تفاعل تصنف المحلات وفقاً لدرجة الغليان الى ثلاث مجموعات

أ) محلات تتميز بدرجات غليان منخفضة : أقل من ١٠٠ درجة مئوية.

ب) محلات تتميز بدرجات غليان متوسطة : تتراوح بين ١٠٠ - ١٥٠ درجة مئوية.

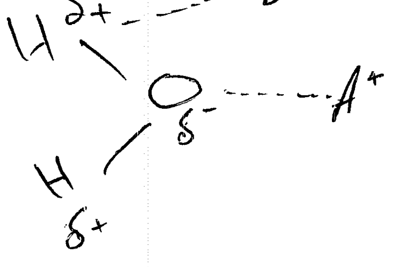
ج) محلات تتميز بدرجات غليان مرتفعة : أكبر من ١٥٠ درجة مئوية

٢) **ثابت العزل الكهربائي (ε) :** يعبر ثابت العزل الكهربائي عن القدرة التشريدية للمحل وهو يساوي نسبة الحقل الكهربائي الناتج عن شحنات كهربائية (q) عند وجودها في وسط ما إلى الحقل الكهربائي الناتج عن هذه الشحنات في الخلاء هذا المقدار لا يساوي الصفر أبداً لأنه نسبة وأقل قيمة له تساوي /1/ الواحد.

تزداد قطبية المحل بازدياد قيمة ثابت العزل الكهربائي.

* يتناقص التدافع أو التجاذب بين الشحنات الكهربائية بازدياد ثابت العزل الكهربائي للوسط وبالتالي يزداد تشرد المادة عند ازدياد ثابت العزل الكهربائي للمحل المستخدم ويقاس ثابت العزل الكهربائي بالديباي D وهو يعبر عن قطبية المحل.

* تتشرد المواد القطبية AB في المحلات القطبية (الماء مثلاً) ، ففي المرحلة الأولى تتحطم الرابطة بين (A) و (B) ، أي تنفصل الشاردتين B ، A عن بعضهما البعض وفي المرحلة الثانية يقوم المحل بالإحاطة بالشوارد الناتجة ،
الماء محل قطبي يستطيع الإحاطة بالشوارد الموجبة والشوارد السالبة الناتجة عن تشرد المادة على حد سواء.



الإذابة :

انحلال المواد القطبية : تنحل المواد القطبية في المحل القطبي اذا كانت قوى التجاذب بين (A) والمحل و (B) والمحل أكبر من قوى التجاذب بين (A) و (B) .

لا تنحل المواد القطبية في المحلات غير القطبية ، لأن قوى التجاذب بين (A) و (B) أكبر من قوى التجاذب بين (A) والمحل، و(B) والمحل ، أي أن المواد القطبية لا تتشرد في المحلات غير القطبية .

انحلال المواد غير القطبية :

تنحل المواد غير القطبية في المحل غير القطبي ، اذا كانت قوى التجاذب وهي من نوع فاندرفالس بين الجزيئات غير القطبية و المحل غير القطبي أكبر من قوى التجاذب بين الجزيئات غير القطبية ، وبالتالي يستطيع المحل تحطيم الروابط بين الجزيئات غير القطبية .

قطبية المحلات :

تصنف المحلات اعتمادا على ثابت العزل الكهربائي في مجموعتين أساسيتين

① المحلات غير القطبية : تتميز بثابت العزل الكهربائي منخفض (ع<15) .

② المحلات القطبية : تتميز بثابت عزل كهربائي مرتفع (ع>15) .

هذا المجال غير متناسق حيث أن قيمة ثابت العزل الكهربائي تساوي 111 للفورماميد و 80 للماء ، لهذا وضع العلماء تصنيف المحلات وفقا لثابت العزل الكهربائي الى ثلاث مجموعات (مجال أكثر تناسقا) .

1- محلات غير قطبية : تتميز بثابت عزل كهربائي يتراوح بين (1 إلى 20) (الأثير، البنزن، تولوين)

2- محلات نصف قطبية : تتميز بثابت عزل كهربائي يتراوح بين (20 - إلى 50) (إيثانول ، اسيتون)

3- محلات قطبية : تتميز بثابت عزل كهربائي أكبر من (50 الماء) .

- تزداد قطبية المحل بازدياد ثابت العزل الكهربائي .
- تقسم المحلات القطبية أو غير القطبية بدورها الى مجموعتين .
- محلات بروتونية : وهي محلات قابلة للتبرع و إعطاء بروتون يرتبط البروتون في هذه المحلات بذرة شديدة الكهرسلبية مثل الأوكسجين ، الآزوت الكبريت

مثال : الحمض الكربوكسيلي ، الأغوال

محلات غير بروتونية : يتصل البروتون في هذه المحلات بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون غالباً) وهي غير قابلة للتردد وإعطاء بروتون مثل الفحوم الهيدروجينية المشبعة (الألكانات ، الإيثرات ، الألدهيدات ، الكيتونات) .

أمثلة : * رابع كلورا الكربون CCl_4 : محل غير قطبي غير بروتوني لأن (عو = 2,24) أقل من (15) غير بروتوني لعدم وجود بروتونات في هذا المركب

* البنزن C_6H_6 : محل غير قطبي غير بروتوني لأن (ع = 2,27) أقل من (15) غير بروتونياً لأن الهيدروجين (البروتون) مرتبط بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون) .

* الفحوم الهيدروجينية المشبعة C_nH_{2n+2} : محلات غير قطبية غير بروتونية غير قطبية (لأن عو أقل من 15) ، غير بروتونية لأن البروتون مرتبط بذرة ضعيفة الكهرسلبية الكربون ، الارتباطات C−H غير مستقطبة .

* التولوين : ($C_6H_5CH_3$) محل غير قطبي غير بروتوني (غير قطبي لأن (عو = 2,34) (ع أقل من 15) وغير بروتوني لأن البروتون (الهيدروجين) مرتبط بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون) .

* أسيتونتريل (CH_3CN) : محل قطبي غير بروتوني .
قطبي لأن (عو = 37,5) أكبر من (15)
غير بروتوني لأن البروتون مرتبط بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون) .

* الأسيتون ($CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$) : محل قطبي غير بروتوني .
قطبي (ع = 21) أكبر من (15) .
غير بروتوني لأن البروتون مرتبط بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون)

* دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) (CH_3SOCH_3) : محل قطبي غير بروتوني
قطبي لأن (ع = 46,7) أكبر من (15) .
وغير بروتوني لأن البروتون مرتبط بذرة ضعيفة الكهرسلبية . (الكربون)

* N - N - دي ميتيل فورم أميد $(CH_3)_2NCHO$ (DMF) :
محل قطبي غير بروتوني قطبي (ع = 111) أكبر من (15) .
غير بروتوني لأن البروتون مرتبط بذرة ضعيفة الكهرسلبية (الكربون) .

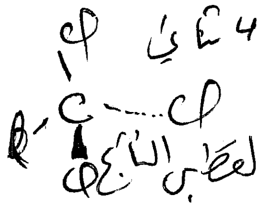
* يؤدي وجود الروابط المضاعفة غير المتجانسة (ثنائية أو ثلاثية) في المحلات (أسيتونتريل الأسيتون دي ميتيل سلفوكسيد ، N - N دي ميتيل فورم الدهيد) إلى استقطاب الجزيئة بشدة والصفة غير البروتونية ناتجة عن وجود تلك الروابط .

ملاحظات : الأحوال الأولى والثانوية قطبية حسب تأثير المجال الكهربائي (ع > 15)
أما الأحوال الثالثة فهي غير قطبية (ع < 15) .

تعريف **العزم القطبي الدائم** (μ) : يعبر العزم القطبي الدائم عن انفصال الشحنات الكهربائية في جزيئة ما ، وهو يساوي المحصلة الكلية لثنائيات الأقطاب في الجزيئة .
كلما كان العزم القطبي الدائم أكبر كلما كان المحل أكثر قطبية .
تزداد قيمة العزم القطبي الدائم بوجود روابط غير متماثلة في الجزيئات .

أمثلة : جميع المحلول الهيدروجينيات المشبعة هي محلات غير قطبية ($\mu \simeq 0$) تقريباً لأن الروابط كربون - هيدروجين غير مستقطبة (الفرق بين الكهرسلبية الكربون والهيدروجين ضئيل للغاية).

* لا تبدي الجزيئات شديدة التناظر مثل CCl_4 ، والبنزين C_6H_6 و 1,4 ثنائي كلوروبنزين أي عزم قطبي ($\mu=0$) .



* في جزيئة CCl_4 : يساوي العزم القطبي للمرتبطات الثلاث C-Cl العزم القطبي الناتج عن المرتبطات الرابعة C-Cl ويعاكسه في الإشارة .

* العزم القطبي الدائم للجزيئات الخطية ثنائية الذرة (A-A) مثل الهيدروجين أو الجزيئات الخطية من النوع (A-B-A) يساوي الصفر أيضاً بسبب التناظر .

* الجزيئات CO_2 أو CS_2 هي جزيئات خطية وبالتالي فإن العزم القطبي لتلك الجزيئات يساوي الصفر .

ملاحظات : العزم القطبي الدائم للجزيئات غير الخطية من النوع (A-B-A) لا يساوي الصفر مثل جزيئات الماء

قابلية الاستقطاب

العزم القطبي المحرض : يؤدي تعريض الجزيئات غير القطبية مثل البنزين إلى حقل كهربائي مرتفع إلى استقطاب تلك الجزيئات نتيجة نشوء عزم قطبي ثانوي أو عزم قطبي محرض .
تتناسب شدة العزم القطبي المحرض الناتج مع شدة الحقل المطبق .
يزول العزم القطبي المحرض بزوال السبب أي بزوال الحقل الكهربائي .
قيمة زيادة استقطاب أي جزيئة بوضعها في حقل كهربائي مرتفع
يؤدي تعريض البنزين لحقل كهربائي شدته 15 الأزون فولط ا نشوء عزم قطبي محرض يساوي 0.35 ديباي .

٤- معيار آخر للقطبية (المزج مع الماء): يذهب البعض إلى تصنيف المحلات إلى قطبية وغير قطبية حسب قابليتها للامتزاج مع الماء.

هذا المعيار يمكن تطبيقه على أغلب المحلات العضوية ولا ينطبق صحيحاً دوماً (لكل قاعدة لها استثناءات).

أمثلة:

* لا يمتزج الماء والبنزين أو رابع كلوريد الكربون، إذاً هذه المحلات غير قطبية لأن الماء قطبي.
* لا يمتزج الماء مع الإيثر، إذاً هما قطبيتين مختلفتين وبالتالي الأخير غير قطبي.
* يمتزج الماء مع الأسيتون والأسيتونتريل، وثنائي ميثيل سلفوكسيد والميثانول والإيثانول إذاً هذه المحلات جميعها قطبية.
* يستطيع حمض الخل الامتزاج مع المحلات القطبية مثل الماء كما أنه يستطيع الامتزاج مع المحلات غير القطبية مثل البنزين والتولوين، وبالتالي لا يمكن تحديد قطبية حمض الخل اعتماداً على تلك القاعدة.
* (مثال يبين شذوذ تلك القاعدة): يستطيع الإيثانول الامتزاج مع العديد من المحلات القطبية (الماء، الأسيتون) وغير القطبية (البنزين، التولوين، رابع كلوريد الكربون) إذاً يشذ الإيثانول عن تلك القاعدة أيضاً.

مكتبة
A to Z
للخدمات الجامعية

مكتبة A to Z