كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : **الاولى/نظري/**

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

التأثير التحريضي والتأثير الطيني :

التأثير التحريضي Inductive effect هو انتقال الكثافة الالكترونية عبر روابط سيغما σ بسبب فرق الكهرسلبية.

بينما التأثير الطيني Resonance / Meso meric effet هو انتقال الالكترونات π أو الأزواج الالكترونية الحرة عبر النظام المترافق (روابط مضاعفة متبادلة) مما يؤمن استقراراً أعلى للجزيئات.

٢- التأثير التحريضي :

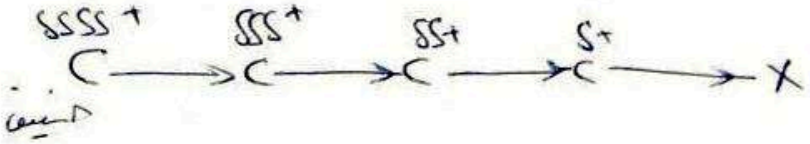
هو انتقال الالكترونات الرابطة σ نحو الذرة الأكثر كهرسلبية، أي هو استقطاب الرابطة σ باتجاه الذرة أو المجموعة الأكثر كهرسلبية X من خلال زوج الكترونات الرابطة، وفي هذه الحالة تحمل الذرة الكهرسلبية σ شحنة جزئية سالبة، والذرة الأقل كهرسلبية σ شحنة جزئية موجبة.

$$\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{F} \quad , \quad C \rightarrow F$$

$$\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{Li} \quad , \quad C \leftarrow Li$$

يمكن أن ينتقل التأثير التحريضي من ذرة لأخرى عن امتداد السلسلة الهيدروكربونية
إلا أنه يضعف بسرعة ، ويمكن أن نلاحظ هذا التأثير التحريضي في بعض
الأحياء عند الذرة الخامسة أو أبعد.

مثال: X = Cl, F, Br, I



أهم سمات هذا التأثير التحريضي:

١- ينشأ بسبب اختلاف الكهرسلبية بين الذرتين المشكلتين للرابطة σ.
٢- ينتقل من خلال روابط σ (لا تتعدى رابط π).
٣- يتضعف هذا التأثير مع الابتعاد عن المجموعات المسببة له (تأثير استقرائي).
٤- له تأثير دائم، قد تختلف تأثيراته قطبية دائمة في الجزيء.
٥- بشكل عام، يكون التأثير الاستقرائي لعنصر نسبياً إذا اختلفت عليه
تأثيرات الكترونية أخرى مثل تأثير الطنين.
٦- يؤثر على الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركبات.

أنواع التأثير التحريضي:

١- التأثير التحريضي السلبي (I-) (صاحب الإلكترونات):

تسبب هذا التأثير مجموعات ذات كهرسلبية عالية، وفيما يلي بعض الأمثلة
على الترتيب التنازلي لتأثيرها:

$$NH_3^+ > NO_2 > CN > SO_3H > CHO > CO > COOH > COCl$$
$$> CONH_2 > F > Cl > Br > I > OH > OR > NH_2 > CH_3 > H$$

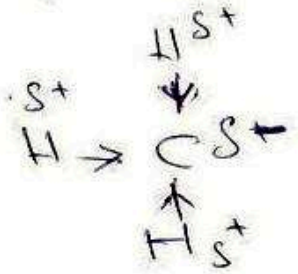
ب- التأثير التمريفي الإيجابي (+I) (الدافع للإلكترونات) :

يحدث هذا التأثير عندما ترتبط مجموعات أقل كهرسلبية (مجموعات ألكيل) بالسلسلة الكربونية. وفيما يلي بعض الأمثلة للترتيب التنازلي للمجموعات وفق تأثيرها :

$$C(CH_3)_3 > CH(CH_3)_2 > CH_2CH_3 > CH_3 > H$$

ملاحظة : لماذا تعتبر مجموعة الألكيل سلوك المجموعة الدافعة للإلكترونات ؟

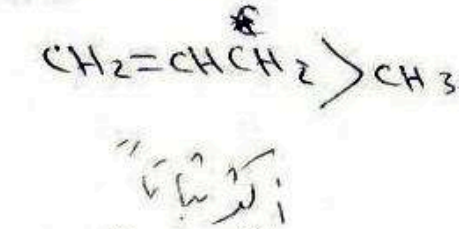
في الرابطة C-H تكون ذرة الكربون أكثر كهرسلبية من ذرة الهيدروجين، وبالتالي تقدر كثافة جزئية موجبة على الهيدروجين وكثافة جزئية سالبة على ذرة الكربون، فتعتبر ذرة الهيدروجين تعمل كمجموعة دافعة للإلكترونات وهذا الدفع التراكمي يجعل مجموعة الألكيل ككل مجموعة دافعة للإلكترونات.



دور التأثير التمريفي في ثبات بعض المركبات العضوية :

1- ثبات شاردة الكربونيوم (كاربوكاتيون) :

(شاردة أولية)



أقل ثباتا
أكثر فعالية

3° — 2° — 1° — أقل ثباتا — أكثر فعالية

(يزداد الثبات كلما وجد التأثير الطيني)

يعمل التأثير التحريضي الموجب لمجموعات الألكيل على زيادة ثبات شاردة الكربونيوم عن طريق دفع الكثافة الالكترونية نحو ذرة الكربون الموجبة، مما يقلل الشحنة الموجبة، ويزداد الثبات بزيادة عدد مجموعات الألكيل المرتبطة.

أما المجموعات الساحبة للالكترونات (مثل الهالوجينات) فإنها تقلل من ثبات شاردة الكربونيوم وذلك بزيادة الشحنة الموجبة.

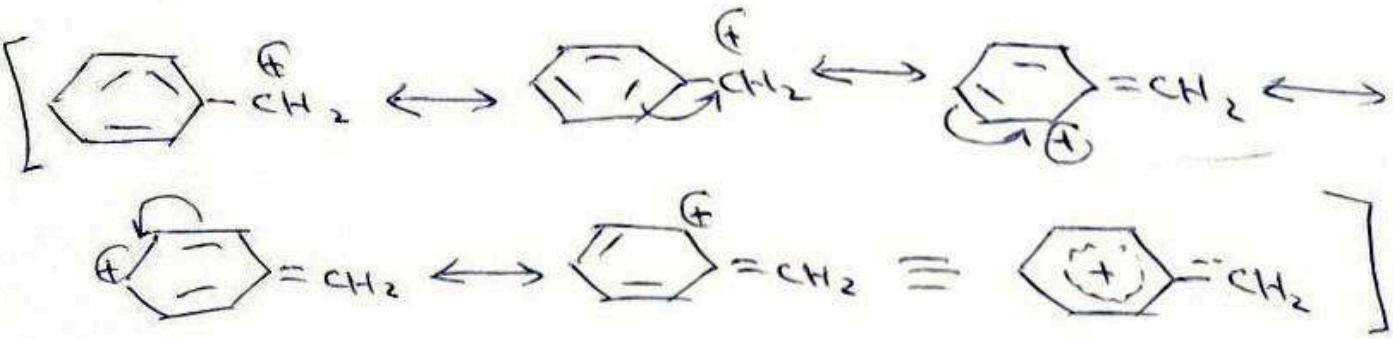
$$d \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow \overset{\oplus}{C}H_2 \quad > \quad d \leftarrow CH_2 - \overset{\oplus}{C}H_2 \quad > \quad d \leftarrow \overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\oplus}{C}H_2$$

أكثر ثباتاً
أقل مفاعلية
(تقل تأثيراتها الساحبة فلا تبعدها عن ذرة الكربون الموجبة)

أقل ثباتاً
أكثر مفاعلية

وهكذا فإن ثبات شاردة الكربونيوم يزداد بازدياد المجموعات الدافعة للالكترونات حول كربون الكربونيوم.

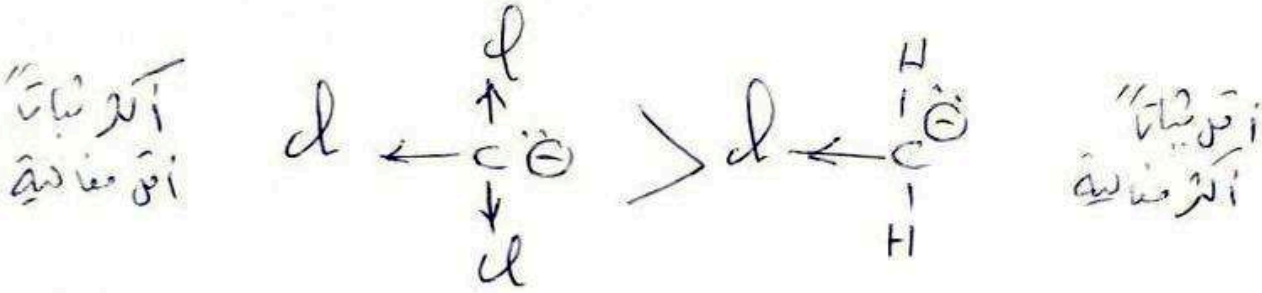
ملاحظة: عندما تجاور ذرة الكربون الموجبة في شاردة الكربونيوم جملة ترافق مثبتة ($C=C$) كما هو الحال في شاردة الأليل $CH_2=CH\overset{\oplus}{C}H_2$ أو إذا جاورتها حلقة عطرية سوف يزداد ثبات شاردة الكربونيوم لأن العامل الأخير يساهم في نشر الشحنة الموجبة مما يقلل من مفاعليتها.



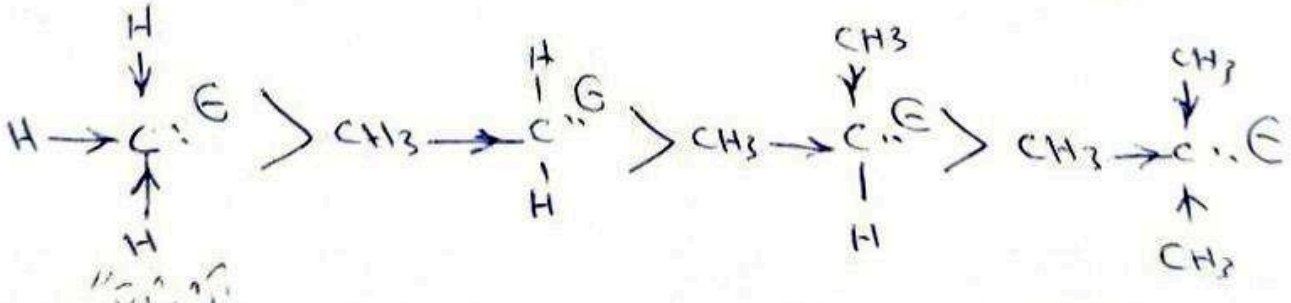
٤- ثبات شاردة الكربانيون (كاربو أنيون) :

تعتبر شاردة الكربانيون مفالية قاعدية نظراً لوجود زوج الكتروني حر، مهيأ للمشاركة للارتباط بالنوى أو المراكز الفقيرة الكترونياً، وتعد هدفاً لهجوم الكواشف الالكتروفيلية.

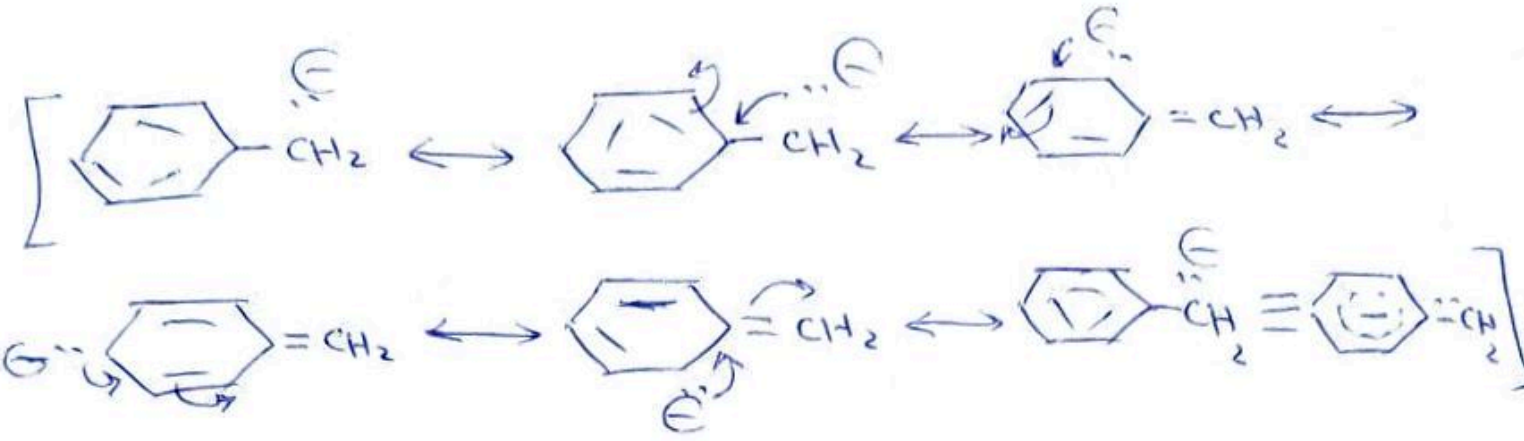
يعكس شاردة الكربوجين فإن ثبات شاردة الكربانيون يزداد بازدياد التأثير التمريفي الساحب للالكترونات ويتعلق بفعل التأثير التمريفي الدافع للالكترونات



المجموعات الساحبة للالكترونات تقلل من مقدار الشحنة السالبة المتمركزة على ذرة الكربون وبالتالي تزيد من استقرار وثبات هذه الشاردة وتقلل من مفاليتها، وعلى العكس من ذلك تنقص ثبات شاردة الكربانيون بفعل التأثير التمريفي الدافع للالكترونات لأنه يزيد من الكثافة الالكترونية على ذرة الكربون السالبة وبالتالي تقل ثباتها وتزداد مفاليتها.



* يساهم العامل الفيزيائي أيضاً في زيادة ثبات شاردة الكربانيون لأنه يساهم في نشر الشحنة السالبة على طول الشاردة وبالتالي يقلل من مفاليتها ويزيد ثباتها.

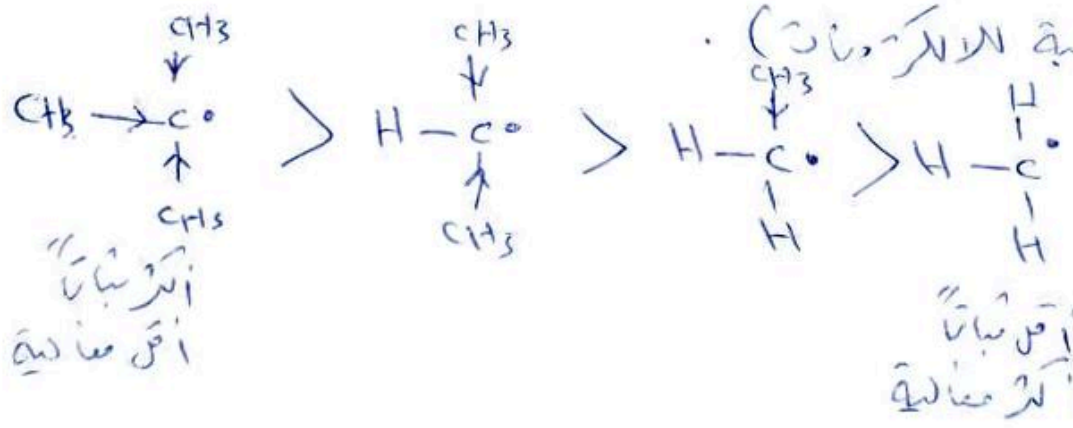


٢- السبات عند الجذور الحرة:

يعتبر الجذر الحر مركز مقترب للالكترونات وبالتالي تفاعل فالكترفيل أي باحث عن الالكترونات.

$$CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{H}$$

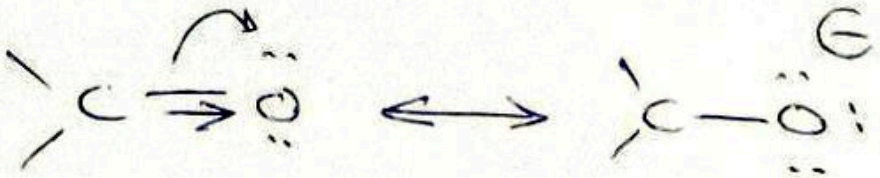
بما أن الجذور الحرة لديها نقص في الالكترونات فإن ثباتها يزداد بوجود زمرة دافعة للالكترونات وينقص ثباتها بوجود التأثير التحريضي الساحب للالكترونات (زمرة ساحبة الالكترونات).



كما يزداد ثبات الجذور الحرة بفعل العامل الفضائي.

ب- التأثير الفضائي:

هو انتقال الالكترونات π أو الأزواج اللاالكترونية الحرة n عبر النظام المترافق على طول السلسلة (روابط وحيدة متبادلة) مما يوفر استقراراً أعلى للكربنيات.



نلاحظ وجود تأثير مزيفي وتأثير هيبتي في زمرة الكربونيل

تنتقل التأثيرات الطنينية من امتداد السلسلة الفحمية دون نقصان في شدتها. وتزداد أهمية هذه الظاهرة في المركبات العطرية حيث يفقد تأثيرها في المواقع أورثو وبارا سواء بالنسبة للزمر الدافعة أو السالبة.