



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : الثالثة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم

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

2026

4

التعبير الرياضي من التأثيرات الالكترونية المتبادلة في الحلقات العطرية:

معادلة هاممت: (تأثير المتبدلات من ثابت سرعة التفاعل أو ثابت التردد)

* تحبب هذه المعادلة من المركبات العطرية (البنزين).

* تعبر هذه المعادلة عن التأثير المتبادل في حلقة بنزينية بين متبدل ما ح

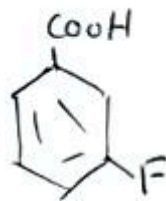
متوفر في ميا وبين سلسلة جانبية X هي مقر التفاعل، أو متوفر في باراب

بسط وعم وجود طين بين المتبدل ومقر التفاعل.

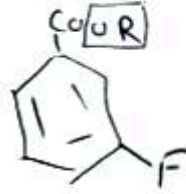
* استطاع هاممت الوصل إلى هذه العلاقة التجريبية بمقارنة ثوابت

تردد الكموفن البنزينية المتبدلة في ميا أو بار (Ki) مع ثوابت سرعة

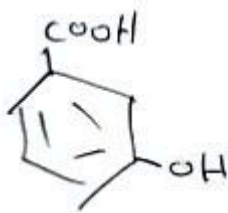
مقر التفاعل



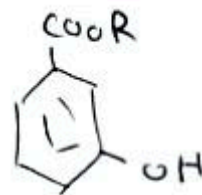
K₁



R₁



K₂



R₂



K₃



R₃

* تختلف سرعة تلميع هذه الاسترات بسبب اختلاف المسبيل .
 * لم يدرس هامة المتفاعلات أو ثوابت التآثر الفيزيائي بين المسبيل
 ومقر التفاعل .

* في هذه الاسترات يمكن دراسة المتفاعلات بأرابع بسبب عدم وجود ترافعة
 بين المسبيل ومقر التفاعل $(-OR)$ (OR) من مقيدة مباشرة بالكلفة الفرائية .
 * تتناسب سرعة تلميع الاسترات k_i مع ثوابت تآثر الكهوفن الموافقة k_i

بسبب العلاقة :

$$k_i \approx k_i^p \Rightarrow k_i = c \cdot k_i^p$$

علاقة أسية

ليس من الضروري أن يكون النسب من الدرجة الأولى لذلك ونفترض

نأخذ المعيار يتم العشري للفرمان لتحويل العلاقة الأسية إلى خطية

$$\log k_i = \log c + p \log k_i$$

علاقة خطية

يمكن كتابة علاقة مشابهة من أجل المركب غير المسبيل :

$$\log k_0 = \log c + p \log k_0$$

حيث أن k_0 ثابت تآثر عمق التزيت غير المسبيل

k_0 : ثابت تلميع الاسترات غير المسبيل

بجمع العلاقتين السابقتين نجد :

$$\log k_i - \log k_0 = p (\log k_i - \log k_0)$$

$$\log \frac{k_i}{k_0} = p \log \frac{k_i}{k_0}$$

بمضروب $\log \frac{k_i}{k_0}$ بـ σ ←

$$\log \frac{k_i}{k_0} = p \cdot \sigma$$

لتبسيط معادلة هاميت في تردد حمض البنزويك تصبح العلاقة التالية:

$$\log \frac{K_i}{K_o} = \rho \cdot \log \frac{K_i}{K_o} \quad *$$

أي إن $\rho = 1$ بالنسبة لتردد حمض البنزويك وبالنسبة لجميع العلاقات:

$$\log \frac{K_i}{K_o} = \sigma$$

$$\sigma = pK_o - pK_i \quad \text{أو}$$

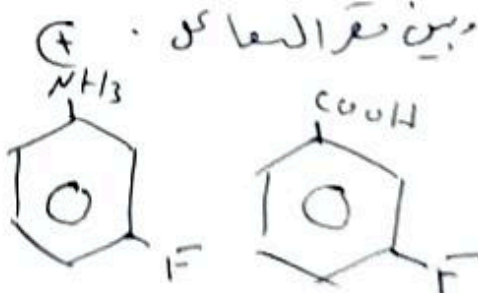
أي أنه يمكن حساب σ بسهولة من ثوابت تردد حمض البنزويك المستبدل وحمض البنزويك غير المستبدل وذلك وفق العلاقة:

$$\sigma = pK_o - pK_i$$

المعنى الفيزيائي لـ σ :

* تعبر σ عن تأثير المستبدل في سرعة التفاعل (تأثير تعريف فقط).

* يختلف التأثير التعريفي من مستبدل لآخر كلما أنه يختلف باختلاف المسافة

بينه وبين مركز التفاعل .
 مثال: 
 المستبدل في نفس الموقع (ميتا) وبالنسبة
 فإن التأثير التعريفي للفلور هو أقل من ذلك للمركبين
 (نفس المسافة).

تعطى معادلة خاصة بالعلامة:

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

أو

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

حيث:

ك: التأثير الترميزي للمبتدئ.

م: ثابت التناسب وهو يتغير من نظام إلى آخر، وذلك حسب شروط التفاعل.

إن القياس التجريبي لـ $\frac{k}{k_0}$ أو $\frac{k}{k_0}$ يعطيه الكبار م. م

كما أن قيمة م تتعاكس شدة هذا التزويك تادي الواحد، فتطبق العلامة السابقة:

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

بالنسبة للتفاعلات الأخرى على ما م برسم العلاقة بين $\log \frac{k}{k_0}$ أو

$\log \frac{k}{k_0}$ ببدالة σ ، وهي علاقة خطية ميلها م.

تغير إشارة σ :

- يمكن لإشارة σ أن تكون موجبة أو سالبة (وهي تأتي الصفر بالنسبة للميدان حيث $k = k_0$)
- 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 مانعة للإلكترونات مما يعني ازدياد الكثافة الإلكترونية في مركز التفاعل.

المعنى الفيزيائي لـ m :

- * تتغير قيمة m بتغير نوع التفاعل أو طبيعة الوسط أو درجة الحرارة.
- * تتغير قيمة m من حساسية التفاعل للأوضاع الإلكترونية المتبادلة بين مركز التفاعل والمستبد، وكلما ازدادت القيمة المطلقة كلما كان التفاعل أكثر حساسية للتأثيرات الإلكترونية.

معادلة رياضية لمعادلة هاميت:

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

(m) الجداء $m \cdot \sigma$ معلوم: أي أن k و m من نفس الإشارة وبالتالي $k > k_0$ أي أن وجود المستبد يؤدي إلى ازدياد سرعة التفاعل المقدرين

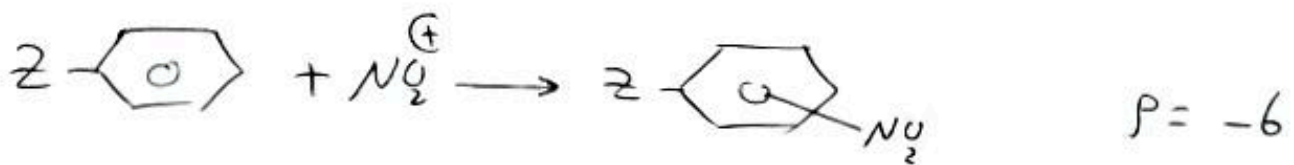
(ب) الجداء k م. سالب: أي أن k و m هذا شاريتن مختلفين وبالتالي $k < k_0$ أي أن وجود المسبب يؤدي إلى تناقص سرعة التفاعل المدروس.

لترجع أي تفاعل يجب أن تكون إشارة m من إشارة k (الجداء موجب وبالتالي $k > k_0$)

أمثلة:

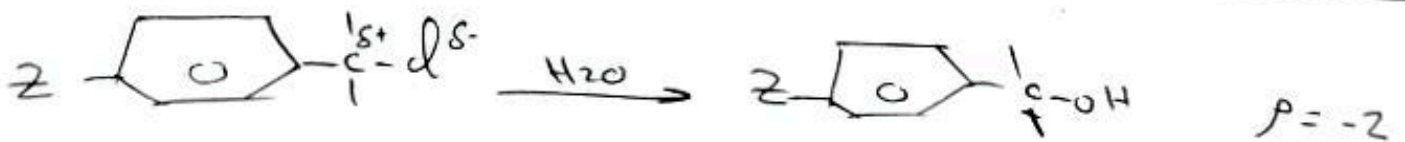
1- تدرج الكلفة العنصرية:

يعتبر هذا التفاعل حاسماً جداً للتأثيرات الإلكترونية، بترداد سرعة الاستبدال الإلكتروني في الكلفة العنصرية بازياد الكثافة الإلكترونية في تلك الكلفة.



لزيادة سرعة هذا التفاعل يجب أن تكون إشارة ρ سالبة (من نفس إشارة m). أي يجب استخدام الزمر المانحة.

2- التفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$:



يمر هذا التفاعل بمرهلتين: المرحلة الأولى هي مغادرة تيلوفينية لزمرة الفلوروكبريتل عند سرعة الكربونيوم، يأتي ذلك هجوم الكرونيوم لإعداد الكحول الموافق.

