

الحوامض Acids

توجد عدة تعاريف للحوامض كما يأتي

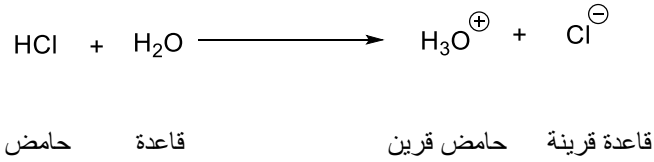
1- مفهوم ارينبوس: هي مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي ايونات الهيدروجين.

2- مفهوم برونشتد-لوري: هي مواد واهبة للبروتونات

ان تعريف برونشتد-لوري هو اشملى من تعريف ارينبوس لانه يطبق على اي من المذيبات

وتعريف ارينبوس مقتصر على المحاليل المائية فقط.

لكل حامض قاعدة قرينة



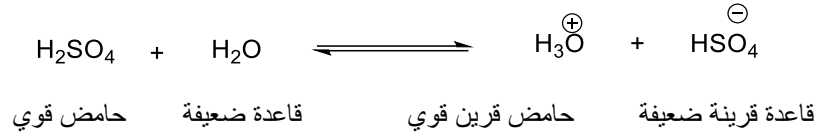
3- مفهوم لويس: هي جزيئات او ايونات لها ذرة ناقصة للالكترونات قابلة على تقبل زوج

غير مشترك من الالكترونات



قوة الحامض

هي درجة قابلية ذلك الحامض على فقدان بروتون

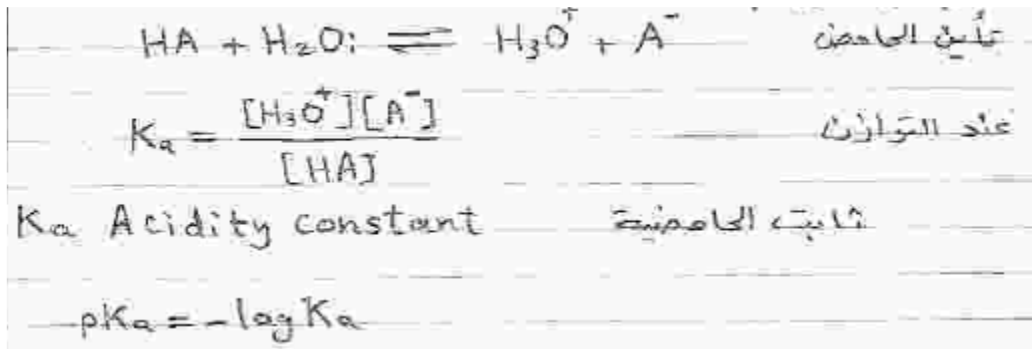


وللحوامض القوية قواعد قوينة ضعيفة (والعكس صحيح)

Pka

يمكن تعيين قوة الحامض HA في الماء

اي الحد الذي يتأين اليه بحساب قيمة ال Pka



كلما قلت القيمة العددية للثابت تأين الحامض كلما كان الحامض الذي تشير اليه اكثر قوة.

منشأ الحامضية في المركبات العضوية

العوامل التي تؤثر على حامضية المركب العضوي HA

1- قوة الاصرة H-A

2- السالبية الكهربائية ل A

3- العوامل المؤثرة على استقرار A مقارنة مع HA

4- طبيعة المذيب

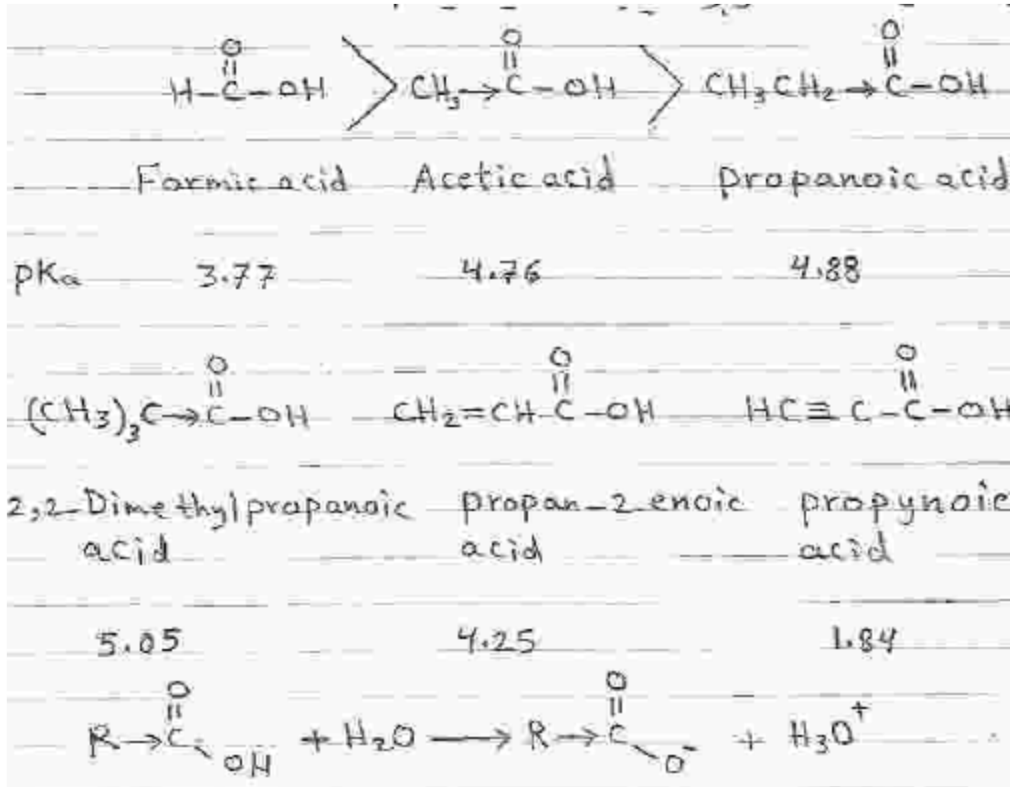
المصادر

1. كتاب دليل الى ميكانيكية التفاعلات العضوية
ترجمة:- د. فاضل سليمان كمونة , د. عضيد يوسف ميري
جامعة البصرة – العراق
2. A guidebook to mechanism in Organic Chemistry
Peter Sykes (Christ's College – Cambridge)
Sixth Edition
3. Organic Chemistry
Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd
4. Mechanism in Organic Chemistry
Alder, R. W., Baker, R. and Brown J. M.
5. Organic Chemistry
Jonathan Clayden, Nick Greeves and Stuart Warren.
Second edition, 2014.
6. Determination of Organic Reaction Mechanisms.
Carpenter, B. K., 1984.

المحاضرة الثانية

ايسط حامض عضوي هو HCOOH (Formic acid)

ومن الحوامض الكربوكسيلية الالفاتية



ان زيادة مجاميع الالكيل تضعف الحامضية وذلك بسبب زيادة وفرة الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الانيون المعوض بالالكيل سيعمل على سهولة التصاقه بالبروتون ثانية.

كلما تقل قيمة ال Pka تزداد الحامضية.

الحوامض الاليفاتية المعوضة

المجاميع المعوضة هي:

1- مجاميع ساحبة للاكترونات

2- مجاميع دافعة للاكترونات

ان تأثير ادخال معوضات ساحبة للاكترونات على حوامض اليفاتية بسيطة تزيد من قوة الحامض المعوض فمثلا "الهالوجينات حثها الكتروني ساحب لذا من المتوقع ان تزيد من قوة الحامض المعوض وهذا ما يلاحظ من قيم Pka

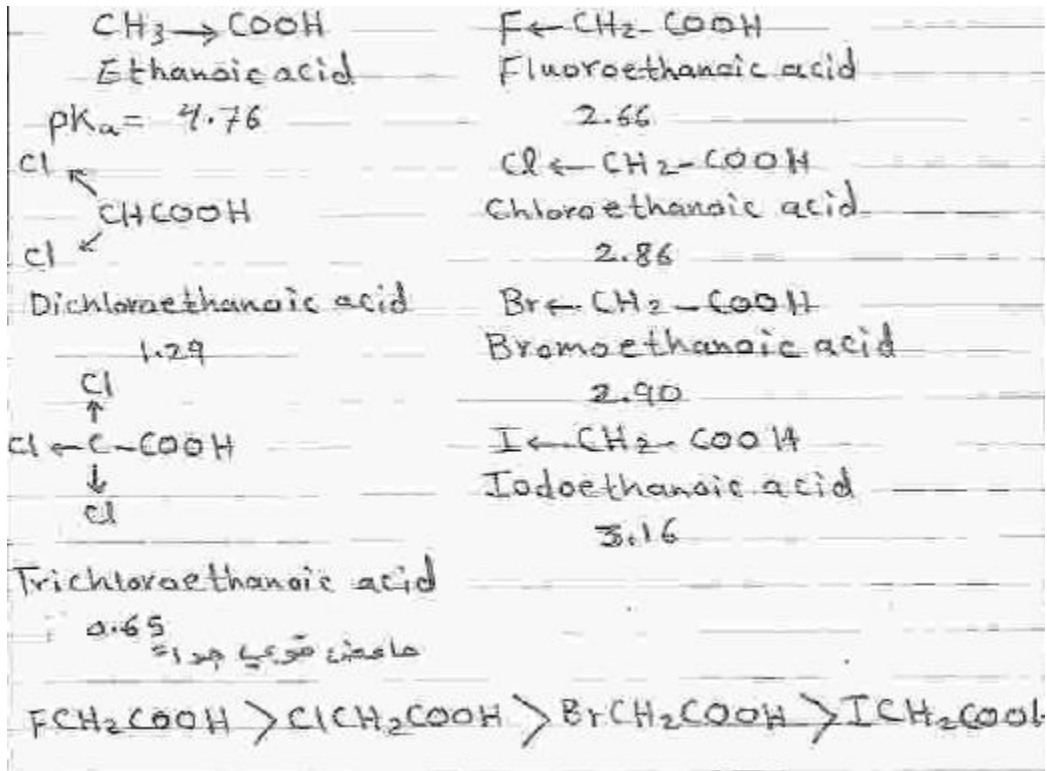


الاقوى سحب

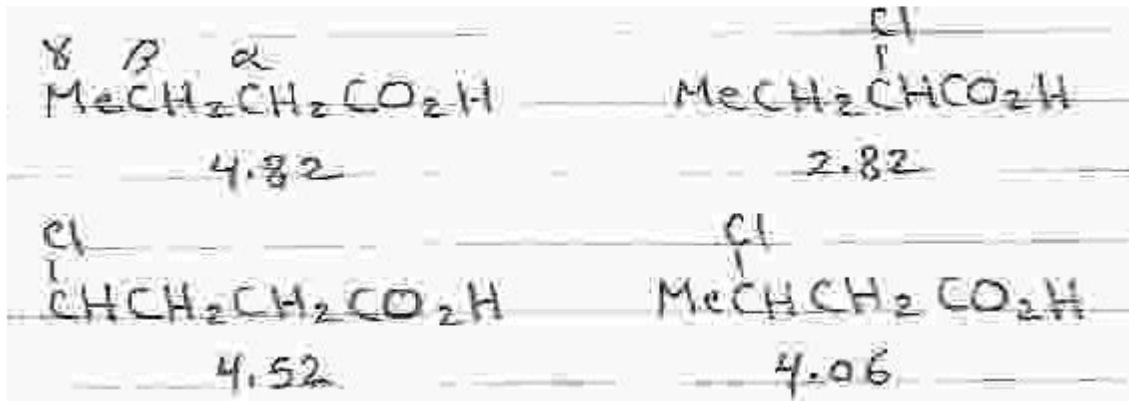
الاقل سحب

للالكترونات

للالكترونات

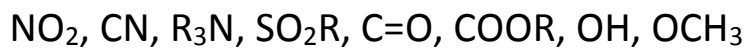


عند وضع ذرة هالوجين في موقع ابعد من الموقع الفا المجاور لمجموعة الكربوكسيل له تأثير اقل بكثير. اذ ان حثه الالكتروني يضمحل وبسرعة عبر السلسلة المشبعة ويقل بالتالي انتشار الشحنة السالبة لذا فإن الحامض يشبه الحوامض الاليفاتية البسيطة المقابلة.



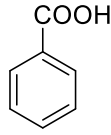
كلما تباعد المجاميع الساحبة عن مجموعة الكربوكسيل تقل الحامضية.

من المجاميع الساحبة للالكترونات:



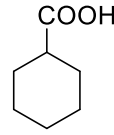
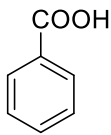
الحوامض الكربوكسيلية الاروماتية

ايسط حامض عضوي اروماتي هو حامض البنزويك



Benzoic Acid

ان حامض البنزويك هو اقوى حامضية من شبيهه المشبع الحامض الكربوكسيلي السايكلو هكسان لان مجموعة الفينيل تعمل مثلما تعمل الاصرة المزدوجة من خلال سحبها الالكتروني بسبب التهجين sp^2 لذرة الكربون التي تتصل بها مجموعة الكربوكسيل.

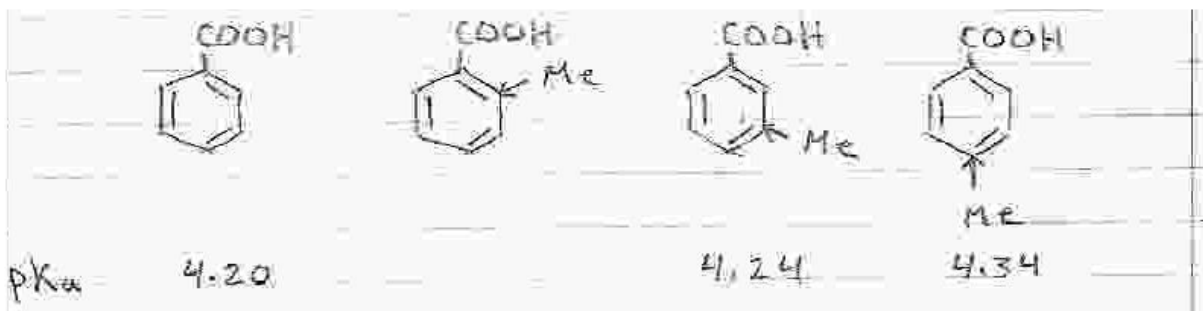


Pka

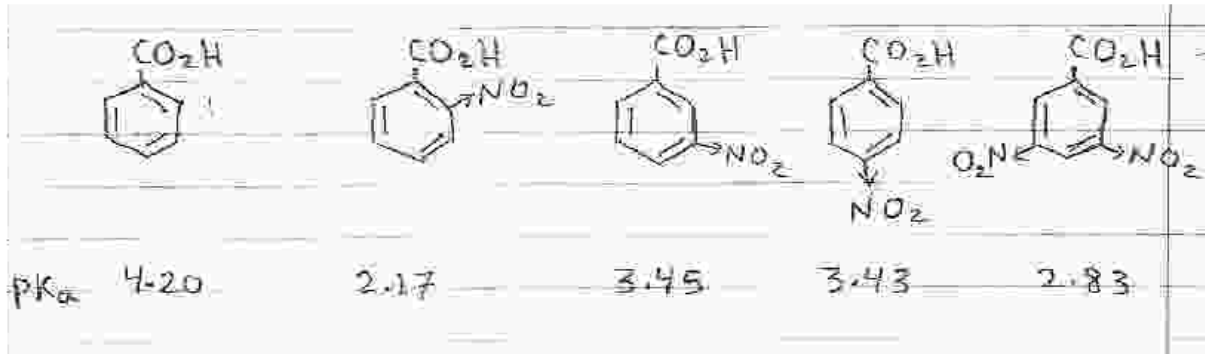
4.20

4.87

مجاميع الالكيل المعوضة على حامض البنزويك تقلل حامضيته.

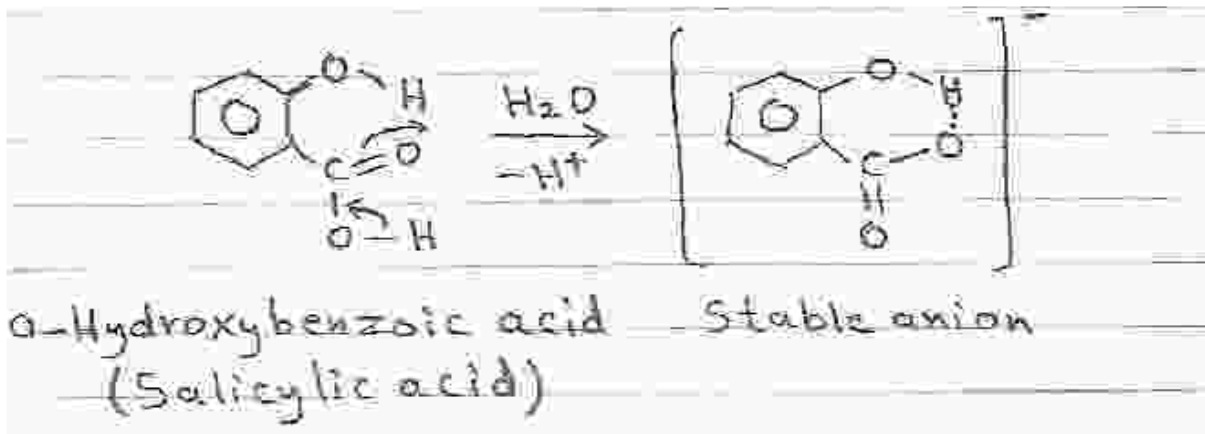


المجاميع المعوضة الساحبة للإلكترونات على حامض البنزويك في المواقع أورثو وبارا تزيد من حامضيته.



ان حامض أورثو نايتروبنزويك هو حامض قوي بسبب المسافة القصيرة التي من خلالها يعمل تأثير الحث الساحب القوي بالإضافة الى التأصر الهيدروجيني الضمني.

ان حامض أورثو هيدروكسي بنزويك اكثر حامضية واستقرارا من الايزومرين ميتا وبارا وذلك بسبب التداخل المباشر بين المجاميع المجاورة وعليه فإن التأصر الهيدروجيني الضمني يزيد من استقرار الانيون الناتج من حامض السالسليك من خلال لاموضعية شحنته.



المصادر

1. كتاب دليل الى ميكانيكية التفاعلات العضوية .

ترجمة:- د. فاضل سليمان كمونة , د. عضيد يوسف ميري

جامعة البصرة – العراق

2. A guidebook to mechanism in Organic Chemistry

Peter Sykes (Christ's College – Cambridge)

Sixth Edition

3. Organic Chemistry

Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd

4. Mechanism in Organic Chemistry

Alder, R. W., Baker, R. and Brown J. M.

5. Organic Chemistry

Jonathan Clayden, Nick Greeves and Stuart Warren.

Second edition, 2014.

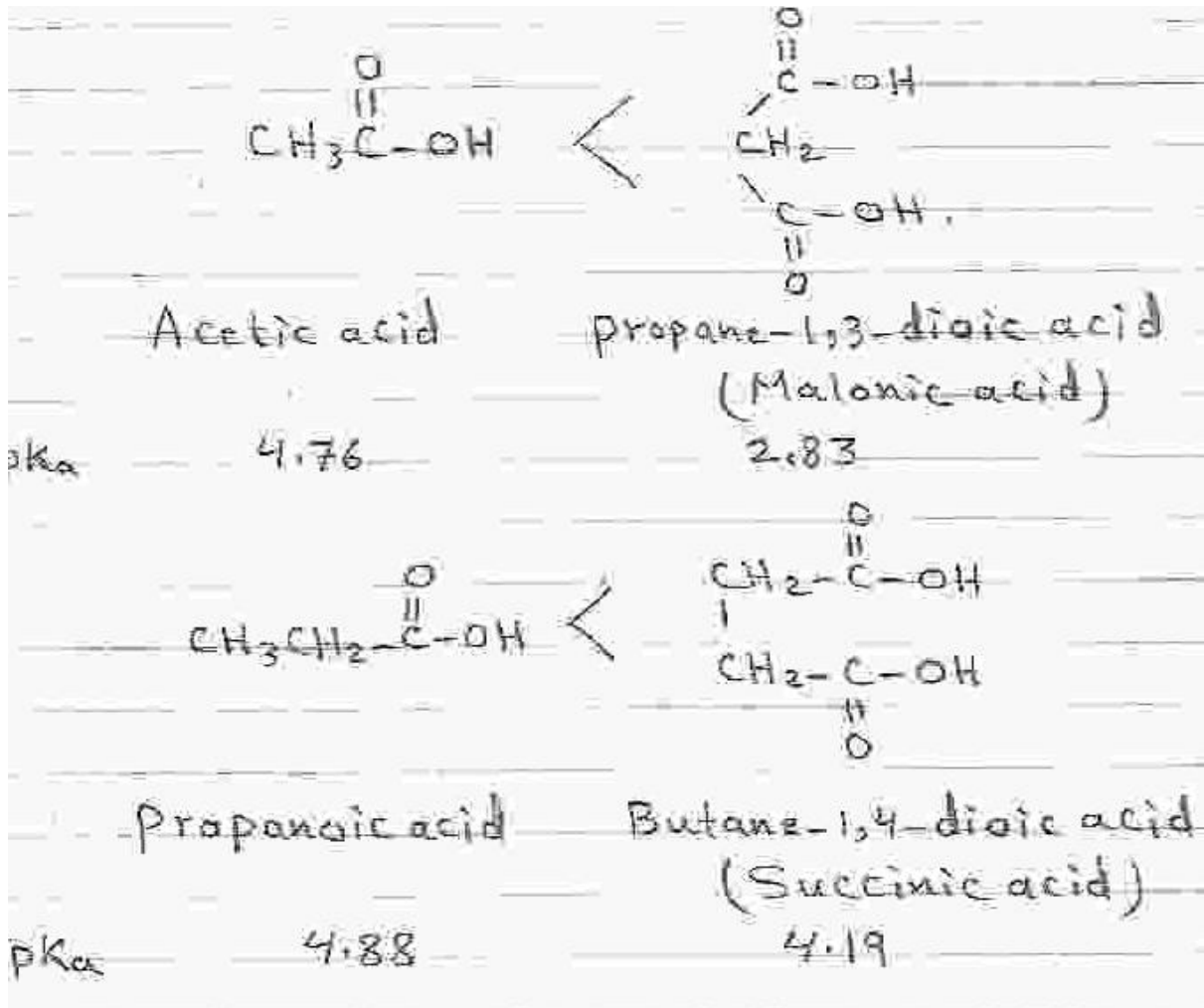
6. Determination of Organic Reaction Mechanisms.

Carpenter, B. K., 1984.

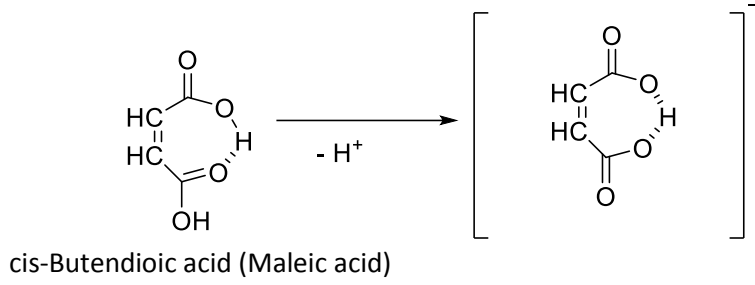
المحاضرة الثالثة

الحوامض ثنائية الكربوكسيل

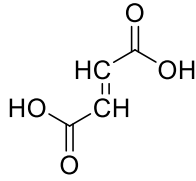
هي الحوامض التي تمتلك مجموعتين كربوكسيل وبما ان لمجموعة الكربوكسيل وحدها تأثير حث الكتروني ساحب فان وجود مجموعة ثانية مثلها في الحامض يتوقع ان يزيد من الحامضية.



ان حامض الماليك هو اقوى حامضية بكثير من حامض الفيوماريك بسبب التأصر الهيدروجيني الضمني الذي يمكن ان في حامض الماليك ولا يحصل في حامض الفيوماريك مؤدياً الى الاستقرار النسبي للأنيون احادي الشحنة.

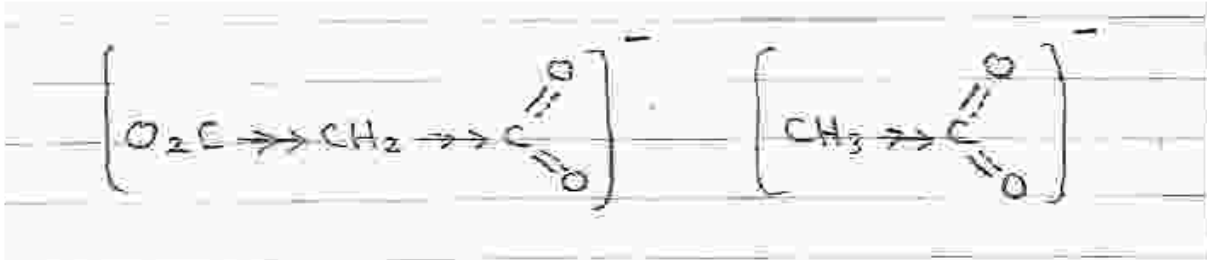


Pka 1.95



Pka 3.02

ايهما اكثر حامضية؟ ولماذا؟



الأقل حامضية

أكثر حامضية لأن الانيون

هنا البروتون الثاني يجب ان يزال من فصيل

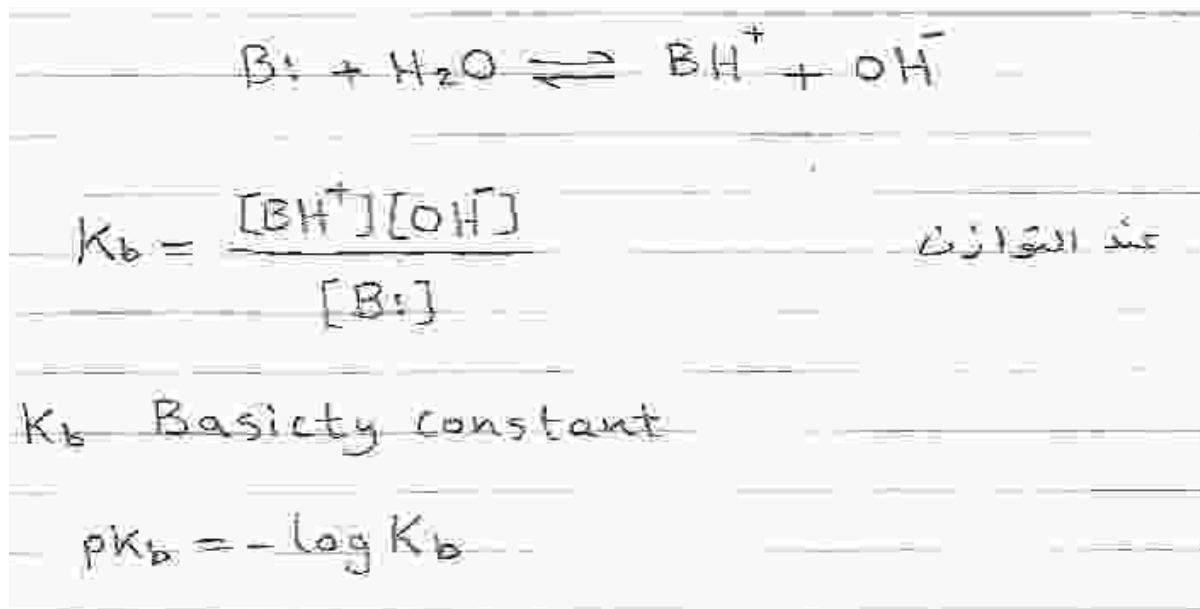
مستقر

سالبة الشحنة يحوي مجموعة واهبة للإلكترونات

اي مجموعة CO₂ لهذا فإن هذا الانيون غير مستقر

Pkb

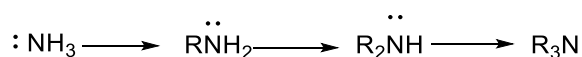
يمكن تعيين قوة القاعدة B: في الماء بحساب قيمة Pkb



كلما قلت القيمة العددية ل pkb كلما كانت القاعدة اقوى.

القواعد الاليفاتية

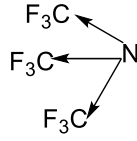
تزداد قوة القواعد النتروجينية كلما يزداد استعدادها لأخذ بروتون وبالتالي كلما يزداد وفرة المزدوج الالكتروني غير المشترك على النيتروجين.



الاقوى قاعدية

بسبب زيادة تأثير الحث الالكتروني لمجاميع الالكيل المتزايدة الذي يجعل ذرة النتروجين اكثر سالبية. وتقاس القاعدية بصورة عامة في الماء.

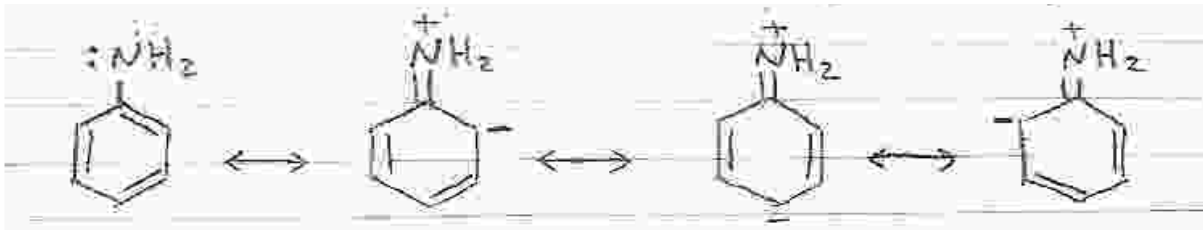
ان تأثير ادخال مجاميع ساحبة للالكترونات مثل Cl , NO_2 بالقرب من مركز قاعدي يعمل على تقليل القاعدية بسبب تأثير حثها الالكتروني الساحب.



وجد بأن هذا الامين غير قاعدي تماما" بسبب مجاميع F_3C الثلاث الساحبة للالكترونات.

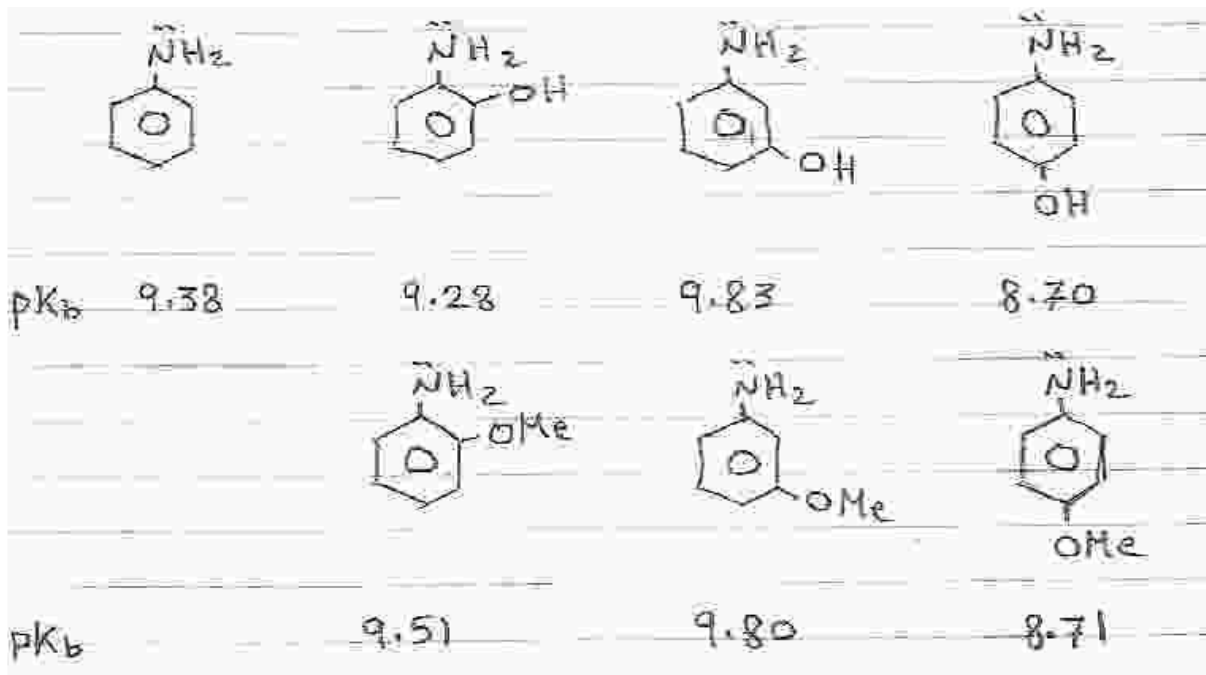
المحاضرة 5

لوحظ مع الانيلين التي هي قاعدة ضعيفة ($pK_b = 9.38$) مقارنة بالامونيا ($pK_b = 4.75$) او مثيل امين ($pK_b = 3.46$). بسبب كون ذرة النيتروجين في الانيلين تتصل بذرة كربون ذات تهجين sp^2 الساحبة للالكترونات ولكن ما هو اكثر اهمية هو قدرة المزدوج الالكتروني غير المشترك على ذرة النيتروجين على التداخل مع الاوربيتالات اللاموضعية باي للنواة:

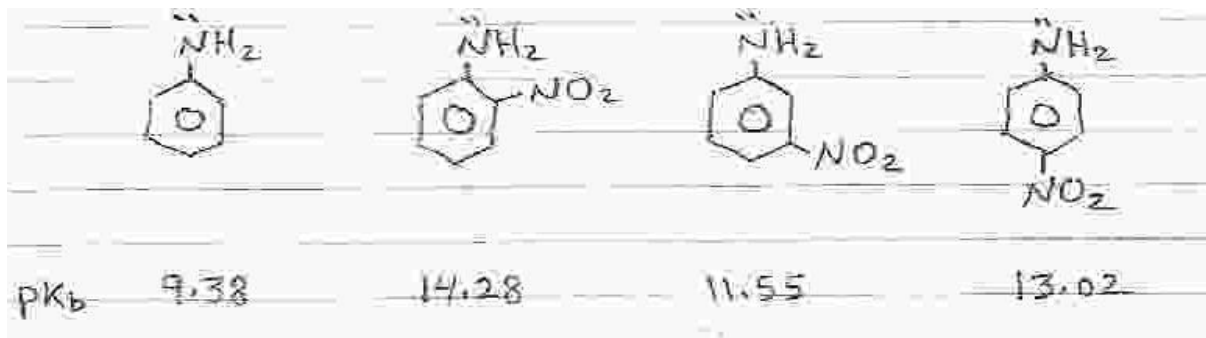


عند وجود معوضات مثل مجاميع الهيدروكسيل والميثوكسي التي لها مزدوجات الكترونية غير مشتركة بمعنى ان لها دفعا" الكترونيا" ميزوميريا" اي تقوية القاعدية يمكن ان تسلطه من المواقع اورثو وبارا وليس في الموقع ميتا تؤدي في جعل الانيلين المعوض في الموقع بارا اقوى قاعدية من المركب ميتا المقابل.

المركب ميتا هو قاعدة اضعف من الانيلين ذاته بسبب تأثير الحث الالكتروني الساحب الذي تفرضه ذرات الاوكسجين في كل حالة.



تقل قاعدية الانيلين عند تعويض حلقة البنزين بمجاميع ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النايترو. حيث وجد بأن للنايتروانيلينات قيم pkb التالية:



المحاضرة 6

ايونات الكربونيوم الموجبة

1. طرق تكوين ايونات الكربون الموجبة

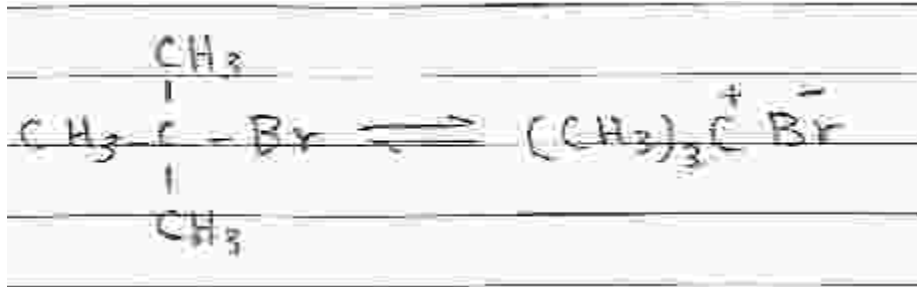
أ- الانشطار اللامتجانس للفصائل المتعادلة

ب- اضافة ايونات موجبة لفصائل متعادلة

ج- من ايونات موجبة اخرى

أ- أنشطار لامتجانس لفصائل متعادلة

اوضح مثال لهذا هو التآين البسيط عند تكوين مزدوجات ايونية



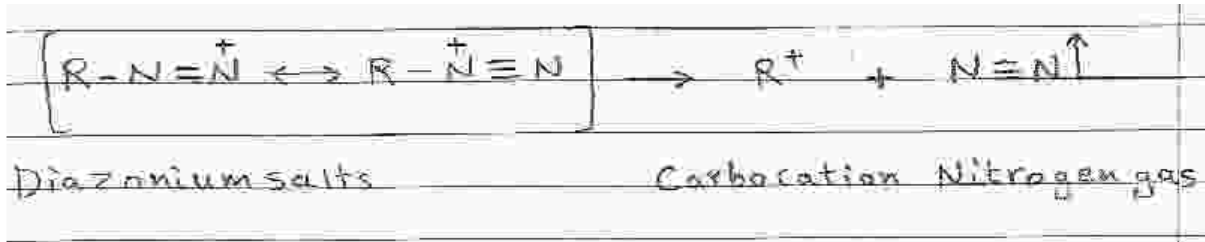
ب- اضافة الايونات الموجبة الى فصائل متعادلة:

مثل برتنة الاصرة غير المشبعة.



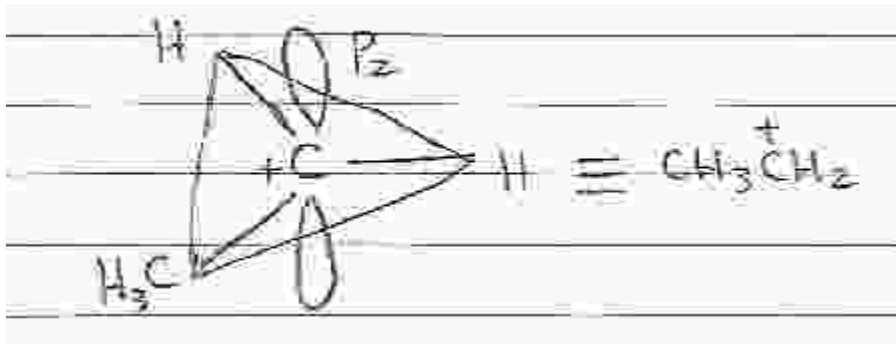
ج- من ايونات موجبة اخرى

مثل تفكك ايونات الدايازونيوم الموجبة الناتجة من تفاعل NaNO_2/HCl مع الامينات

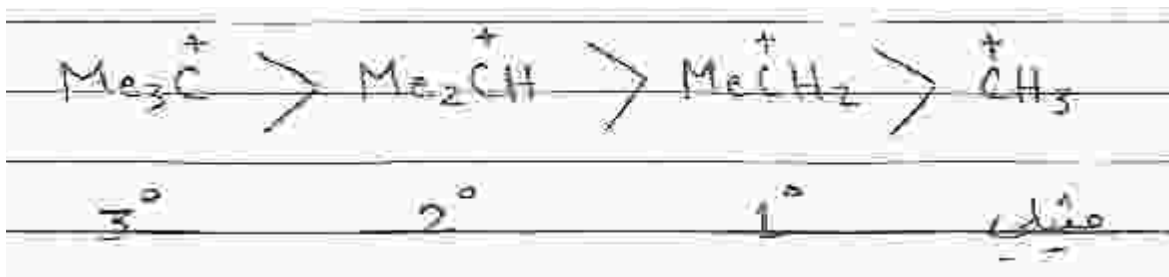


استقرارية وبنية ايونات الكربون الموجبة

ان ايون الكربون الموجب شكله الهندسي هو مثلث هندسي وتهجين اوربيتالات ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة هو sp^2 حيث ان ذرة الكربون المركزية ينقصها زوج من الالكترونات فهي تحتوي على ستة الكترونات في الغلاف الخارجي وهذه الالكترونات الستة تستعملها في تكوين اواصر تساهمية سكما مع ذرات الهيدروجين او مع مجاميع الالكيل اما الاوربيتال P_z فلا يحتوي على الكترونات.



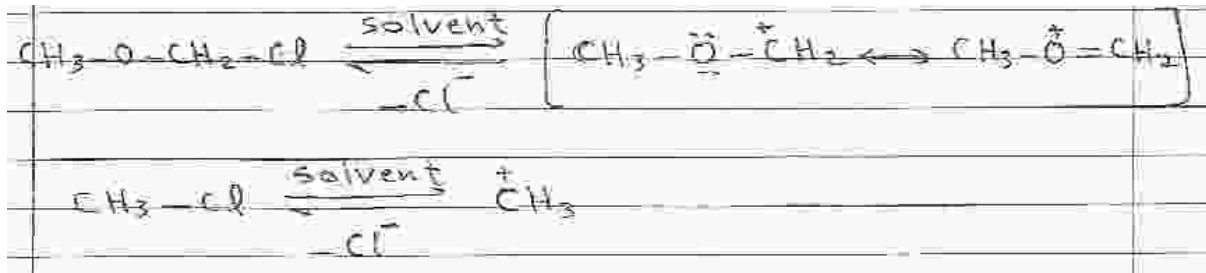
تتبع ايونات الكربون الموجبة الالكيلية ترتيب الاستقرارية الآتية:



كلما يزداد تعويض مجاميع الالكيل على ذرة كربون ايون الكربون يزداد الاستقرارية

ان شرط استقرار ايون الكربون الموجب هو ان يكون مستويا" sp^2 وذلك وفقا" للحسابات الكمية التي اثبتت ان التوزيع المستوي هو اكثر استقرارا" من الهرمي sp^3 .

يتحلل CH_3OCH_2Cl بالمذيب بمقدار 10^4 اسرع من CH_3Cl بسبب استقرار ايون الكربون الموجب بلاموضعية المزدوج الالكتروني الحر على ذرة الاوكسجين.



المحاضرة 8

تفاعلات ايون الكربون الموجب

تمر ايونات الكربونيوم بأربعة أنواع من التفاعلات هي :

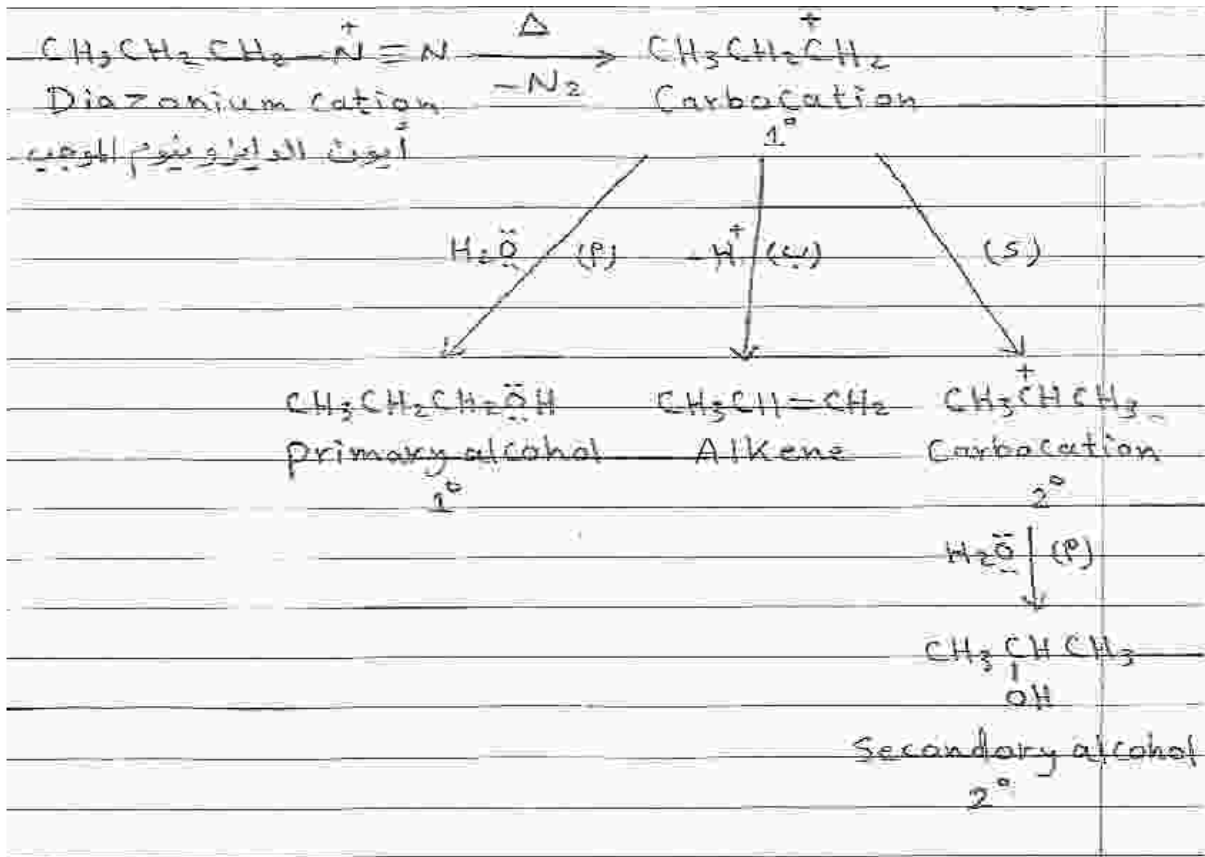
أ- الاتحاد مع نيوكليوفيل

ب- لفظ بروتون

ج- اضافة الى اصرة غير مشبعة

د- اعادة ترتيب اشكالها

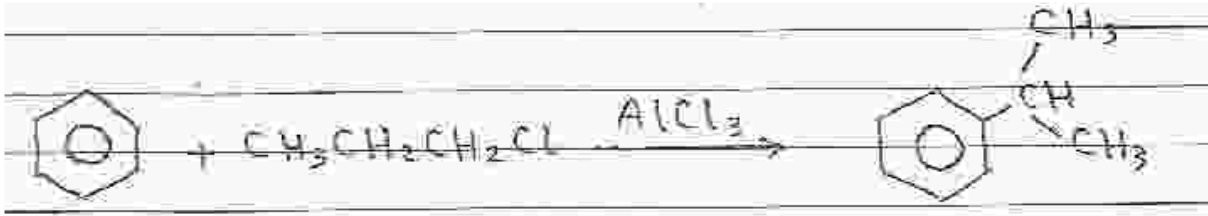
يؤدي التفاعل الاولان من هذه غالبا" الى تكوين نواتج مستقرة بينما تؤدي (ج) و (د) الى تكوين ايونات كربونيوم جديدة يكون المجال امامها مفتوحا" للقيام بأنواع مختلفة من التفاعلات.



اعادات ترتيب ايون الكربون الموجب

أ- اعادة ترتيب بدون تغيير هيكل الكربون

مثال: حيث في هذا المثال يعاد ترتيب ايون 1-بروبيل الموجب الى 2-بروبيل الموجب بأنتقال ذرة هيدروجين مع مزدوجها الالكتروني من C_2 الى C_1 الى الكربون الموجب C_1 .

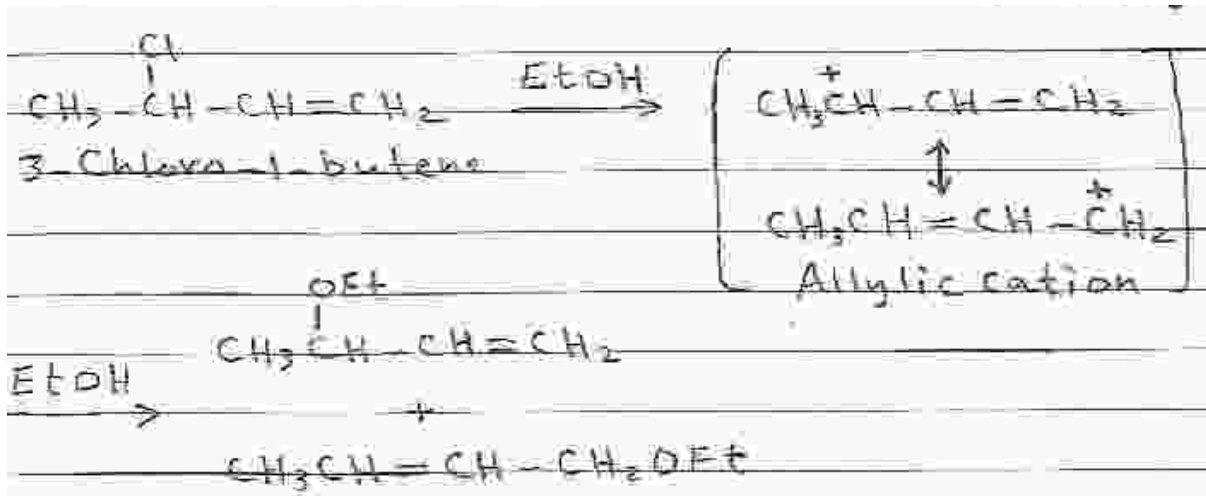


ان ترتيب استقرارية ايونات الكربونيوم هي كالاتي :

Allylic or benzylic $> 3^0 > 2^0 > 1^0 >$ methylic

اعادة الترتب الايليية

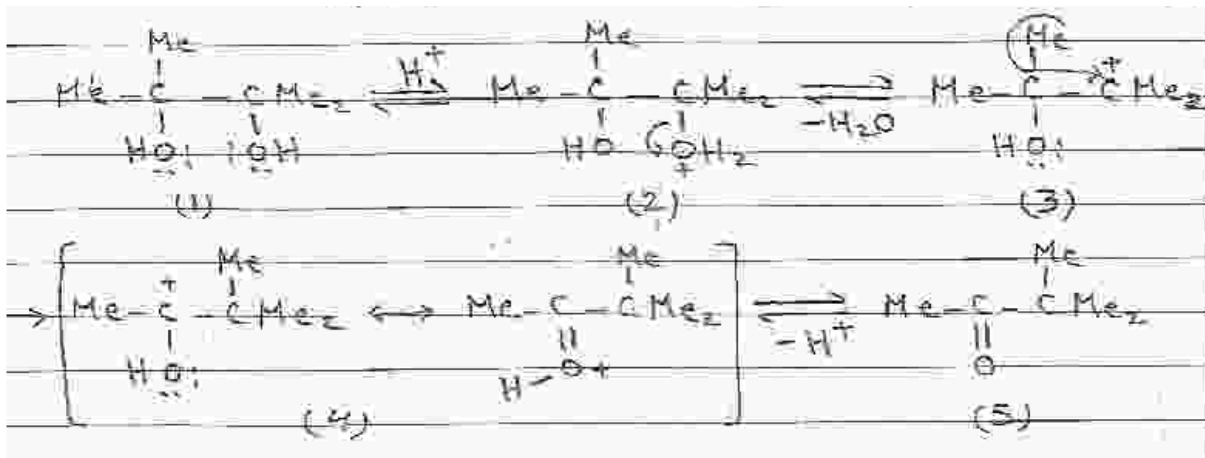
في التحلل المذيبي (SN1) ل-3كلورو-1-بيوتين في الايثانول لا يتكون ايثر واحد بل مزيج من ايثرين ايزومرين, وذلك بسبب لاموضعية الاصرة المزدوجة في الايون الايلي اللاموضعي الموجب المستقر لذا يعطي ايثرين بنسب متساوية وليس ايثر واحد.



المحاضرة 9

اعادة ترتيب بينا كول-بيناكول

ويتضمن هجرة (R⁻) الى ذرة كاربون الايون الموجب ونجده في اعادة الترتيب المسرعة بالحامض للدايولات 2,1 مثل بينا كول الى كيتونات:



ان حصول انتقال 2,1 للمثيل في (3) بالرغم من كونه ايون كاربونيوم ثالثي بسبب الاستقرار الاضافي المعطى الى ايون الكاربونيوم الثانوي (4) المعاد ترتيبه من خلال من خلال لاموضعية الشحنة عبر المزدوج الالكتروني على ذرة الاوكسجين بوسع (4) ان يفقد بروتونا" بسرعة لكي يعطي ناتج نهائي مستقر.

الكيمياء الفراغية لاعادة الترتيب

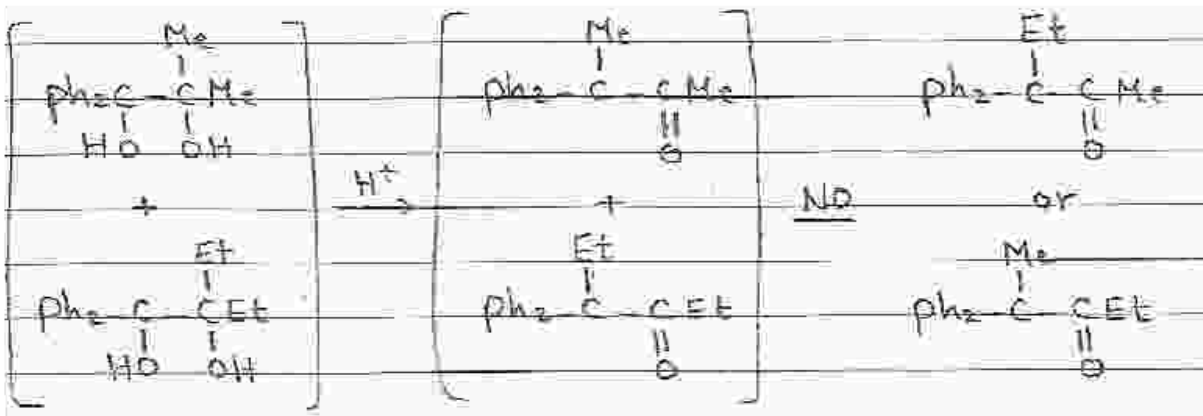
في اعادة ترتيب ايونات الكاربونيوم الموجبة توجد ثلاث نقاط كيموفراغية رئيسية:

1- ماذا سيحصل للتوزيع الفراغي على ذرة الكربون التي منها تحصل الهجرة

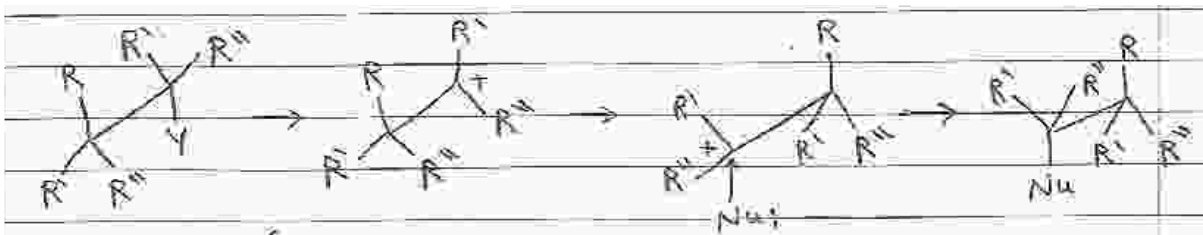
2- ما التوزيع الفراغي لذرة الكربون التي تحصل الهجرة اليها

3- التوزيع الفراغي للمجموعة المهاجرة

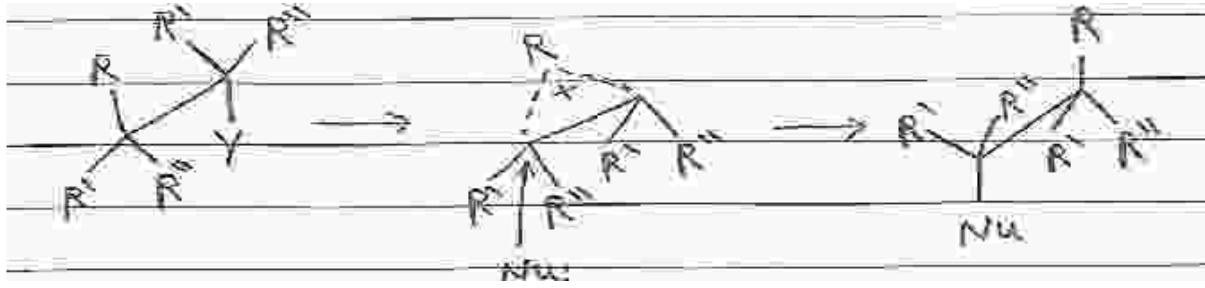
اجريت تجارب كثيرة والتي اثبتت ان المجموعة المهاجرة ليست ايون حر خلال اعادة الترتيب, ولأثبات ذلك تم اخذ اثنان من البيناكولات متماثلة في الشكل ولها نفس سرعة اعادة الترتيب ولها مجاميع مهاجرة مختلفة ثم اعادة ترتيبها سوية في المحلول نفسه. لم يلاحظ حصول هجرة متقاطعة.



اما بالنسبة للنقطتين الاخرين فان الاثباتات تؤيد افضلية الانقلاب في التوزيع الفراغي في كل من منشأ الهجرة ونهايته.



بالامكان تفسير ذلك على اساس حالة انتقالية



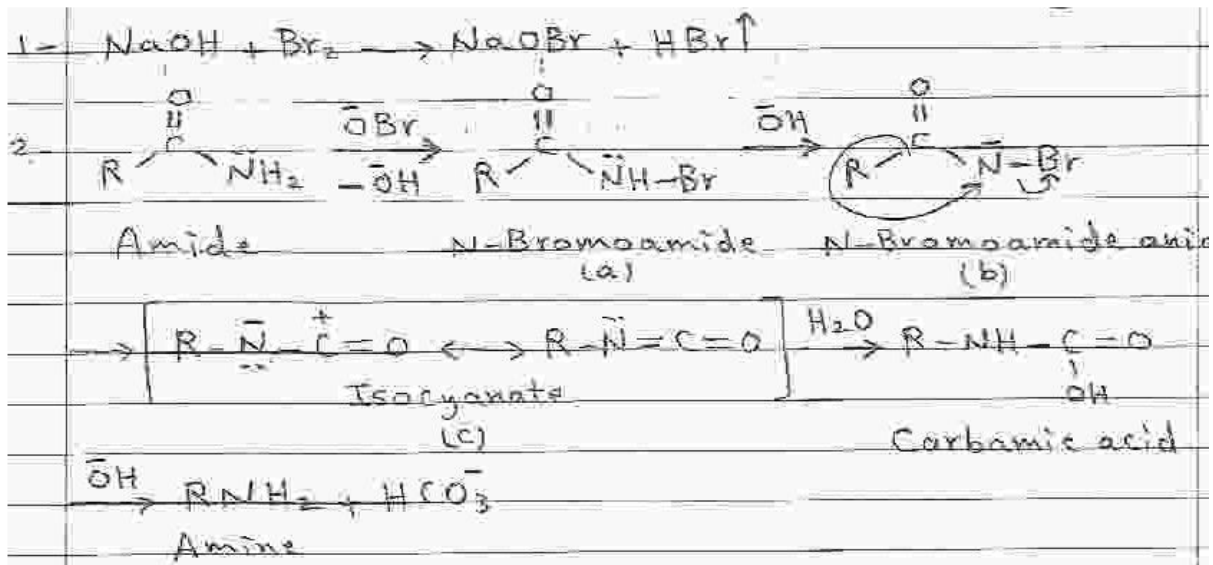
المحاضرة 10

ارتحال الى نتروجين ناقصة لالكترونات

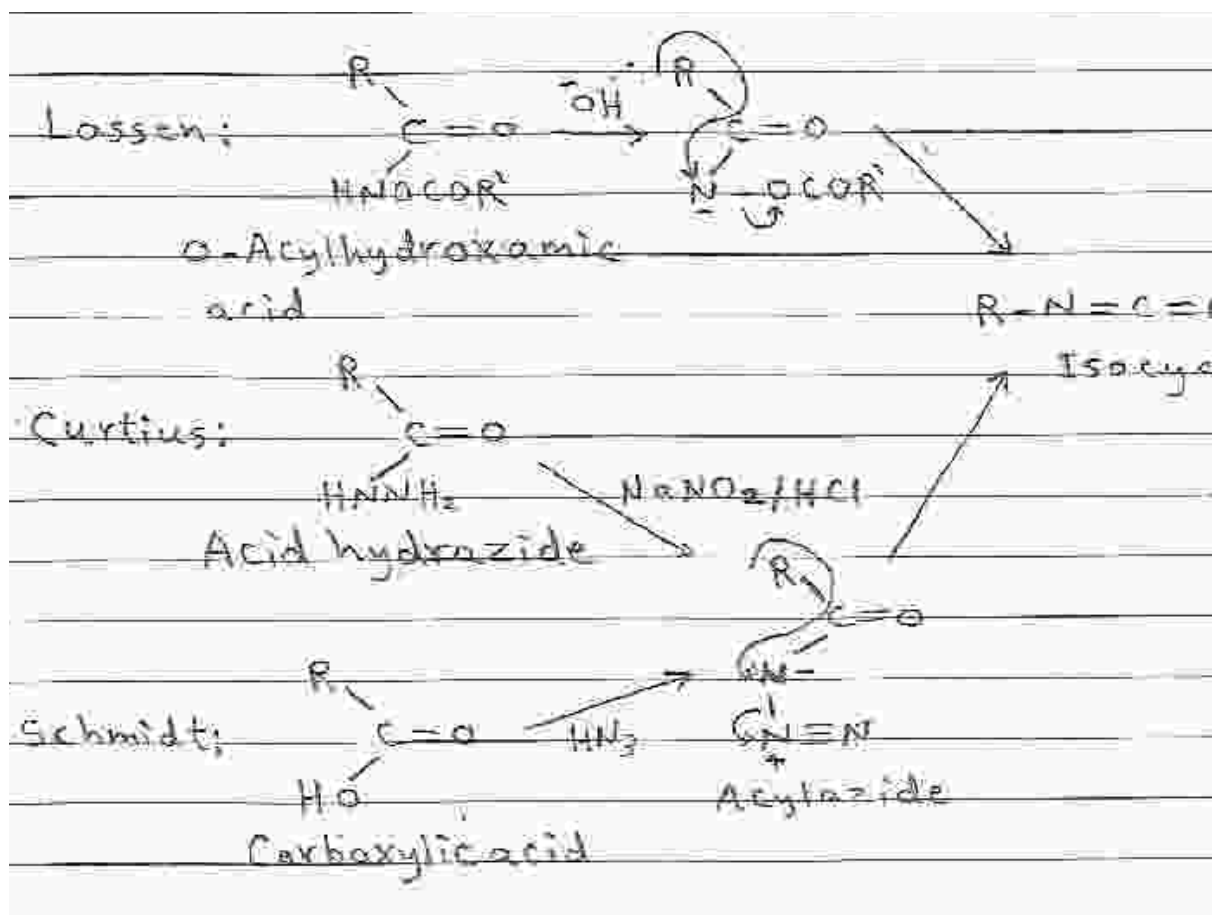
هي اعادة ترتيب تشمل هجرة مجموعة الالكيل R او الفيل مع مزدوجها الالكتروني الى ذرة نتروجين ناقصة لالكترونات.

1- تفاعلات هوفمان, كيرتس, لوسن وشميدت

تفاعل هوفمان: هو تفاعل تحضير الامينات من الاميدات يحوي كاربون واحد اقل بفعل الهايبوبروميت القاعدي.



ان هناك مجموعة من التفاعلات مقاربة جدا" الى تفاعل هوفمان, تشمل جميعها تكوين الوسطي ايزوسيانييت من خلال اعادة الترتيب:

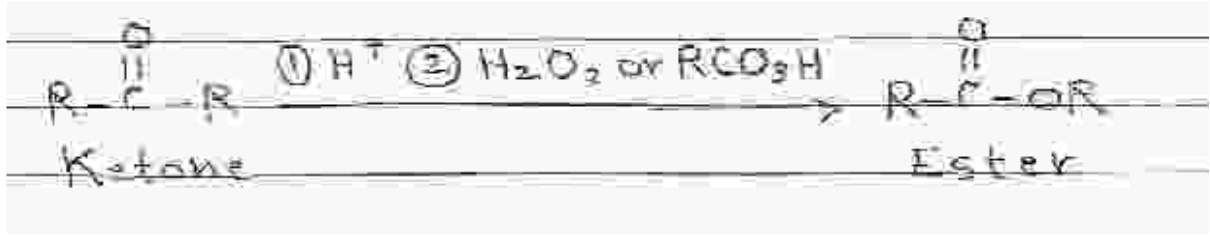


هجرة الى اوكسجين ناقصة للالكترونات

هو تفاعل اعادة ترتيب تهاجر فيها مجموعة الاكسيل مع الاصرة من ذرة كاربون الى ذرة اوكسجين ناقصة للالكترونات.

1- اكسدة باير فلكر للكيتونات

اكسدة الكيتونات مع بيروكسيد الهيدروجين او مع حامض بيروكسي RCO_2OH تؤدي الى تحولها الى استرات.



تتضمن الميكانيكية ما يأتي:

- 1- برتنة اوكسجين الكيتون.
- 2- اضافة البيروكسيد لتكوين مركب الاضافة.
- 3- فقدان المجموعة المغادرة الجيدة RCO_2^- .
- 4- هجرة ال R مع الاصرة من ذرة الكربون الى ذرة الاوكسجين الناقصة للإلكترونات للحصول على الصيغة المبرتنة للاستر.

