



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

المرحلة الثالثة

الكيمياء العضوية

الفصل الثاني

الحوامض والقواعد

ACIDS AND BASES

الاستاذ الدكتور

فوزي حميد جمعة

Email:fawzi.99883@tu.edu.iq

Acids and Bases الحوامض والقواعد

نجحت النظرية الالكترونية الحديثة في الكيمياء العضوية نجاحا كبيرا في بيان العلاقة بين سلوك المادة والتركيب ومنها تفسير القوة النسبية للحوامض والقواعد العضوية.

لقد مرت الحوامض والقواعد بمرحلة طويلة من الدراسة والبحث للتوصل الى تعريف دقيق لوصفهما ويمكن توضيح بعض التعاريف الواردة في هذا المجال:

1- تعريف ارهينس Arrhenius**الحامض Acid**

عرف ارهينس الحامض بانه تلك المادة التي تعطي ايون الهيدروجين عند تحللها في المحلول المائي.

**القاعدة Base**

هي تلك المادة التي تعطي ايون الهيدروكسيد عند تحللها في المحلول المائي، ولكن هذه الفكرة واجهت بعض المشاكل منها انها تطبق على المحاليل المائية فقط.



ان هذه التعاريف تكون مناسبة الى حد ما اذا استعملت للتعبير عن التفاعلات التي تجري في المحاليل المائية فقط. ولكن لا يمكن اجراء جميع تفاعلات الحوامض والقواعد في المحاليل المائية مما يقلل من اهمية هذا التعريف في الاستعمالات العملية.

2- تعريف فرانكلن Franklin**الحامض:**

عرف فرانكلن الحامض بانه المذاب الذي يعطي صفات ايونية موجبة للمذيب .

القاعدة:

هي المذاب الذي يعطي صفات ايونية سالبة للمذيب وعلى الاساس تتأين الامونيا :



وبذلك يكون NH_4Cl , NH_2Na املاحاً حامضية وقاعدية في سائل الامونيا.

3- تعريف برونشتد - لوري Bronsted & Lowry**الحامض:**

عرف كل من برونشتد - لوري الحامض بانه المادة القادرة اعطاء بروتون الى مادة اخرى.

القاعدة:

هي تلك المادة القادرة اكتساب بروتون من الحامض حسب تعريف برونشتد - لوري .



Acid Base



Base Acid

وبموجب هذا التعريف يكون كلوريد الهيدروجين **حامض** بسبب منحه البروتون الى الماء الذي اعتبر **كقاعدة** مستقبلية للبروتون ويسمى **الانيون** الناتج من فقد الحامض للبروتون **بالقاعدة** **القرينة Conjugate base** والايون الموجب الناتج من استقبال الماء للبروتون بالحامض **القرين Conjugated acid** . ولكن هذا التعريف يبقى قاصراً عن تفسير السلوك الحامضي والقاعدي لبعض المواد مثل السلوك الحامضي لثلاثي كلوريد الالمنيوم والسلوك القاعدي للأمونيا .

ان تعريف برونشتد - لوري للحامض يشابه الى حد كبير التعريف التقليدي ولكنه يختلف في شموليته على كافة المذيبات بينما تعريف ارهينيس اقتصر على المحاليل المائية فقط . ومن ناحية اخرى ان تعريف برونشتد - لوري يشمل جزيئات او ايونات لم تعد حسب التعريف التقليدي انها **حوامض ومنها:**



ويتضح من تعريف برونشتد - لوري ان الحوامض القوية جداً تمتلك قواعد قرينة ضعيفة جداً (والعكس بالعكس) . وتقاس قوة الحوامض والقواعد بمدى قدرتها على فقد واكتساب البروتونات

4- تعريف لويس Lewis

وضع العالم لويس Lewis عام 1938 تعريفا لوصف الحامض والقاعدة اعتماداً على قابلية الذرات على منح واستقبال المزدوجات الالكترونية ويمكن توضيح تعريف لويس كما يلي:

• الحامض :

عرف لويس الحامض بأنه المادة التي تكتسب زوجاً إلكترونياً من القاعدة.

• القاعدة:

هي المادة التي تمنح زوجاً إلكترونياً الى الحامض حسب تعريف لويس .



ومن الجدير بالذكر ان جميع حوامض لويس هي كواشف الكتروفيلية بينما قواعد لويس هي كواشف نيوكليوفيلية . اصبح تعريف لويس تعريفاً شاملاً فكل المركبات التي تعاني من نقص الكتروني مثل ايون الهيدروجين (H^+) ومركبات ثلاثي كلوريد الالمنيوم وثلاثي فلوريد البورون وكلوريد الزنك اصبحت حوامض لويس وكذلك المركبات التي تحمل شحنة سالبة مثل ايون الهيدروكسيد (OH^-) والمركبات الحاوية على ازواج الكترونية حرة غير مشاركة مثل الامونيا (NH_3) بقواعد لويس.

العوامل المؤثرة على الحامضية

لنفرض إن الحامض العضوي هو (HA)

1- قوة الأصرة H - A

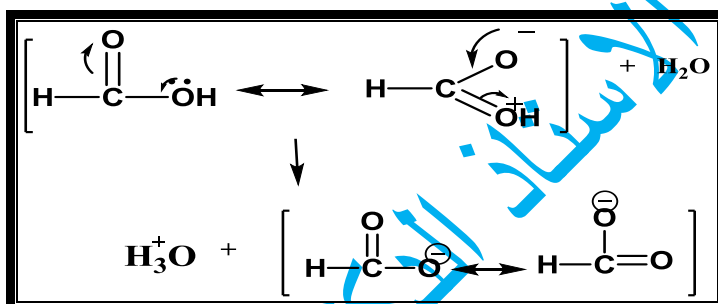
2- السالبية الكهربائية لـ A

3- استقراره A⁻

4 - طبيعة المذيب

لقد وجد بان العامل الاول لا يلعب دورا اساسياً في القوة الحامضية للمركب مقارنة بالعاملين الثاني والثالث. اما العامل الثاني فيمكن توضيحه من خلال مقارنة قوة حامضية الميثان Pka=43 مع حامضية الميثانول Pka=16 ويعود هذا الفارق الكبير الى فرق السالبية الكهربائية بين الكربون والاكسجين.

اما العامل المهم فهو العامل الثالث ويمثل درجة ثبات الايون الناتج A⁻ مقارنة بالمركب الام H - A ويتضح ذلك من خلال مقارنة حامضية الميثانول Pka=16 مع حامضية الفورمك Pka=3.77 ويعود هذا الفارق الكبير بين حامضية الميثانول والفورمك الى الثبات النسبي لانيون الكربوكسيلات الناتج من تأين حامض الفورمك مقارنة بالحامض نفسه :



اما في حالة الميثانول فلا يوجد مثل هذا الثبات لأيون الميثوكسيد الناتج من تأين الكحول نفسه لذلك نجد بان الاحماض الكربوكسيلية اقوى حامضية من الكحولات:

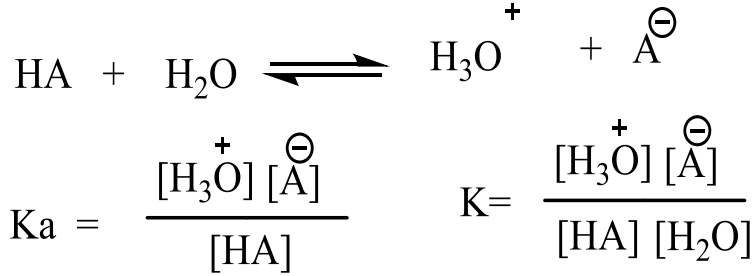


اما بالنسبة للعامل الرابع تأثير المذيب فان قوة الحامضية تتأثر بقطبية المذيب فلما كان المذيب اكثر قطبية ساعد ذلك على ثبات الانيون الناتج من فقدان المركب لأيون الهيدروجين مما يؤدي الى احاطة جزيئات المذيب لانيونات المركب العضوي Solvolysis مما يؤدي الى ثباته، ففي حالة استخدام الماء كمذيب نجد انه يحيط بالانيون الناتج بسبب تكون اواصر هيدروجينية معه مما يؤدي الى ثباته وعدم رجوعه الى المركب الاصلي:



قوة الحامض Acid stronger

هي درجة قابلية ذلك الحامض على فقدان بروتون وللحوامض القوية قواعد قرينة ضعيفة (والعكس صحيح) وتقارن قوى الأحماض والقواعد في المحلول المائي بدراسة توازنات التآين وتعيين ثوابت التوازن وبصورة عامة إذا مثلنا الحامض بـ H-A فإن التآين في المحلول هو:



ان K_a هو ثابت تأين الحامض ، وقد اهمل فيه تركيز الماء $[\text{H}_2\text{O}]$ اذ لا يتغير اي ان $K_a = K [\text{H}_2\text{O}]$ وعادة تحسب قيم pK_a (- لو ka) لنحصل على قيم موجبة تخلو من التعبيرات الأسية فإذا كان K_a لحامض ما يساوي $10^{-5} \times 5.0$ فإن pK_a يساوي 4.3 وإذا كانت قيمة pK_a لحامض ما منخفضة فهو حامض قوي أما الحامض الضعيف فإن قيمة pK_a له كبيرة وتزداد قوة الحامضية بوجود:

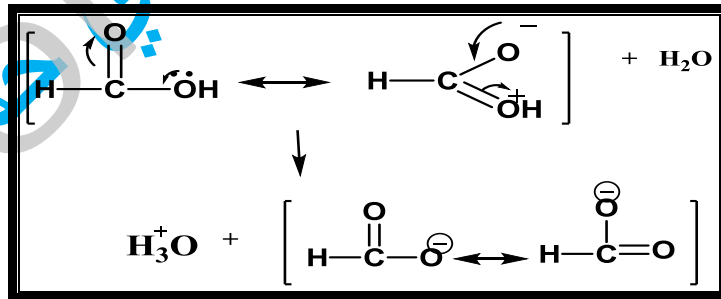
1- المجاميع الساحبة للإلكترونات مثل NO_2

2- أصرة مزدوجة مجاورة لمجموعة الكربوكسيل

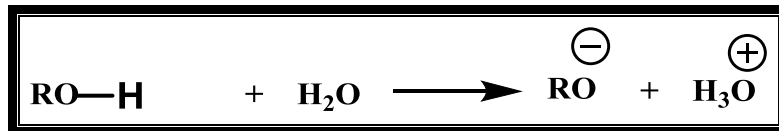
بسبب تهجين ذرة الكربون α غير المشبعة sp^2 وهذا يعني أن الإلكترونات منجذبة بصورة أكثر نحو نواة الكربون مقارنة بالتهجين sp^3 وهذا يعني أن المركب $\text{HC}:::\text{CCOOH}$ أكثر حامضية حيث كلما تزداد الصفة S كلما يزداد السحب الإلكتروني وتزداد الحامضية.

Formic acid	Methanol	Methane	Phenol
3.77	10	43	9.95

لذلك سيكون حامض الفورمك **Formic acid** أقوى حامضية بسبب مجموعة الكربوكسيل التي لها قابلية سحب إلكتروني تزيد من الألفة الإلكترونية لذرة الأوكسجين الحاملة للبروتون أصلاً.



أما الفينولات فإن الأنيون مستقر من خلال توزيع الشحنة السالبة عبر التداخل مع أوربينالات باي (π) للنواة الأروماتية. في حين ان الكحولات لا تعاني من اللاموضعية لاستقرار الزوج الإلكتروني في ذرة الأوكسجين على مجموعة RO^- لذا فهي أقل حامضية.

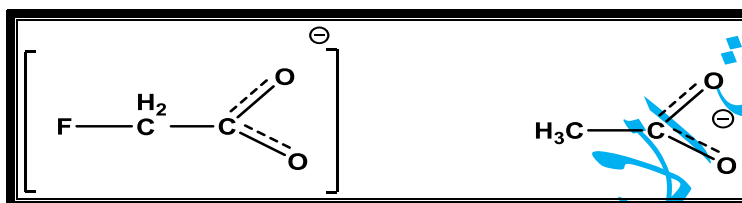


الحوامض الكربوكسيلية الأليفاتية المعوضة

Carboxylic acids Substituted Aliphatic

إن المجاميع المعوضة هي إما أن تكون مجاميع ساحبة للإلكترونات أو مجاميع دافعة للإلكترونات ويكون تأثير إدخال معوضات ساحبة للإلكترونات في الحوامض الأليفاتية الى زيادة قوة الحامض المعوض . فمثلا الهالوجينات من المتوقع أن تزيد من قوة الحامض المعوض بسبب حثها الإلكتروني الساحب وهذا ما يلاحظ من قيم pK_a . $X = F > Cl > Br > I$

والآن لو قارنا الأنيون لحمض فلورو حامض الخليك **Fluoro acetic acid** مع أنيون حامض الخليك **Acetic acid** فإننا سنلاحظ في المركب الأول الشحنة السالبة ستتوزع على أكبر مساحة من الجزيئة لذا فالطاقة أقل أما في أنيون الحامض الثاني فان الشحنة السالبة تكون مختصرة على ثاني اوكسيد الكربون CO_2 لذا فالطاقة تكون أكبر .



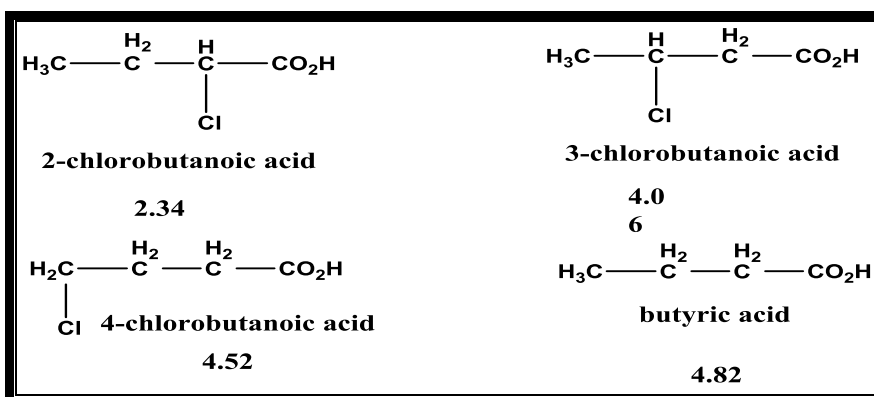
ومن المجاميع الأخرى الساحبة للإلكترونات هي:



كما يمكن ملاحظة تأثير المجاميع الساحبة والدافعة للإلكترونات على حامضية الاحماض الأليفاتية البسيطة من خلال التأثير الحاث الساحب للمجاميع الساحبة والتأثير الميزوميري (الرنيني) للمجاميع الدافعة على قوة الحامض وكما موضح في الاحماض الكربوكسيلية الآتية:

O_2NCH_2COOH	$(EtO)_2CH_2COOH$	$Me_3N^+CH_2COOH$
$pK_a = 1.68$	3.35	1.83
$MeCOCH_2COOH$	$NCCH_2COOH$	$MeOCH_2COOH$
3.58	2.47	3.53

وكما تبعد المجاميع الساحبة للإلكترونات عن مجموعة الحامض تقل الحامضية بسبب انخفاض التأثير الحاث للمجاميع الساحبة للإلكترونات وكما موضح في الاحماض الكربوكسيلية الآتية:



كما ان زيادة مجاميع الاكليل الدافعة للإلكترونات يؤدي الى تقليل الحمضية بسبب التأثير الرنيني للدافع للإلكترونات وبالتالي يضعف من قابلية الحامض على فقد ذرة الهيدروجين فيه فتقل الحمضية وكما موضح في التراكيب الحمضية الآتية:

CH ₃ COOH	MeCH ₂ COOH	Me ₂ CHCOOH	Me ₃ CCOOH
Pka=4.76	4.86	4.88	5.05

اضافة الى ذلك تزداد قوة الحمضية كلما اتجهنا من تهجين الذرة المجاورة لذرة كربون الكربوكسيل من SP³ الى SP² الى SP وان السبب في ذلك يعزى الى قوة انجذاب الكترونات الاصرة بينها وبين الكترونات ذرة كربون الكربوكسيل اي اكثر انجذاباً نحو نواة الكربون وبالتالي فهي اقل قدرة على منح الالكترونات من ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الكربوكسيل مما يؤدي الى الترتيب الآتي في بعض الحوامض الكربوكسيلية:

HC≡CCOOH	CH ₂ =CHCOOH	CH ₃ COOH
Pka=1.84	4.25	4.86

اما الاحماض الكربوكسيلية المعوضة بمجاميع هالوجين ذات التأثير الحاث الساحب فان الحمضية يمكن ان تتدرج حسب قابلية ذرة الهالوجين على سحب الالكترونات نحوه اي حسب قوة السالبة الكهربائية لذرة الهالوجين المرتبطة بالذرة المجاورة للذرة الحاملة لمجموعة الكربوكسيل وبالتالي تزداد الحمضية تبعاً لذلك وكما هو موضح ادناه:

CH ₃ COOH	I-CH ₂ COOH	Br-CH ₂ COOH	ClCH ₂ COOH
Pka= 4.76	3.16	2.90	2.86

الحوامض القوية والحوامض الضعيفة Strong acids and weak acids

يمكن تقسيم الحوامض الى نوعين:

1- الحوامض القوية

2- الحوامض الضعيفة

ان الحوامض القوية تتأين او تتفكك الى ايونات H⁺ وايون سالب بشكل تام او شبه تام في المحاليل المائية المخففة . ان الجزيئات الموجودة في محلول حامض قوي (مائي) هي جزيئات الماء وعدد قليل من الجزيئات غير المتأينة او غير المتفككة من الحامض القوي ، اما المكونات السائدة في مثل هذه المحاليل فهي عادة الايونات السالبة والموجبة فعند تأين حامض الهيدروكلوريك الذي يتكون من غاز كلوريد الهيدروجين في الماء الذي هو عبارة عن غاز في درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي الاعتيادي وعند ذوبانه في الماء فانه يتفاعل كلياً 100% ليعطي ايونات الهيدروجين وايونات الكلور وكما يلي:



وفيما جدول يتضمن بعض الحوامض القوية وايوناتها:

الحوامض		الايونات السالبة	
الصيغة	الاسم	الصيغة	الاسم
HCl	الهيدروكلوريك	Cl ⁻	ايون الكلوريد
HBr	الهيدروبروميك	Br ⁻	ايون البروميك
HI	الهيدرواويديك	I ⁻	ايون اليوديك
HNO ₃	النتريك	NO ₃ ⁻	ايون النترات
HClO ₄	البركلوريك	ClO ₄ ⁻	ايون البركلورات
HClO ₃	الكلوريك	ClO ₃ ⁻	ايون الكلورات
H ₂ SO ₄	الكبريتيك	HSO ₄ ⁻²	كبريتات الهيدروجين الحامضية

اما الحوامض الضعيفة فهي تلك الحوامض التي تتأين جزئياً او تتفكك بشكل ضعيف وقد وضع المعيار الرقمي 5% لمدى التأين او التفكك بمعنى ان الحوامض التي مداها اقل من هذا المعيار توصف بالحوامض الضعيفة . يعتبر حامض الخليك هو الحامض الاكثر شهرة ما بين الحوامض العضوية الضعيفة ويمكن اعتبار معادلة تأينه في الماء نموذجاً لكل الحوامض الضعيفة:



وفيما يلي بعض الحوامض الضعيفة وايوناتها السالبة:

الحوامض		الايونات السالبة	
الصيغة	الاسم	الصيغة	الاسم
HF	حامض الهيدروفلوريك	F ⁻	ايون الفلوريد
CH ₃ COOH	حامض الخليك	CH ₃ COO ⁻	ايون الخلات
HCN	حامض الهيدروسيانيك	CN ⁻	ايون السيانيد
HNO ₂	حامض النيتروز	NO ₂ ⁻	ايون النتريت
H ₂ CO ₃	حامض الكربونيك	CO ₃ ⁻²	ايون الكربونات
(COOH) ₂	حامض الاوكساليك	(COO) ₂ ⁻²	ايون الاوكسالات
H ₂ SO ₃	حامض الكبريتوز	SO ₃ ⁻²	ايون الكبريتيت

تأثير التركيب على الحامضية والقاعدية

Effect structure on acids and bases

مما لا شك فيه ان تركيب الجزيئة يؤثر على حامضيتها او قاعديتها . ولكن من الصعب او ربما من المحال معرفة مدى اسهام كل تأثير في قوة الحامض او القاعدة كما يصعب تفسير الفروقات البسيطة في الحامضية والقاعدية بين الجزيئات المتشابهة ومن اهم التأثيرات التي تتعلق بالتركيب هي:

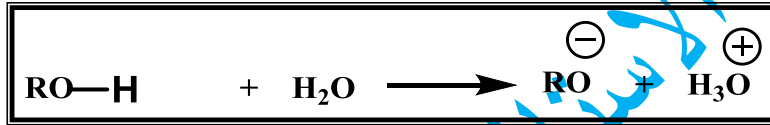
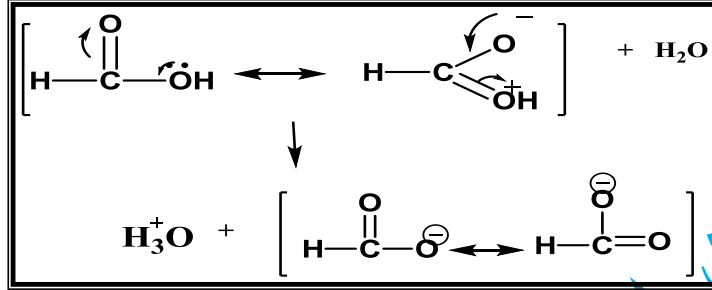
1- التأثير الحاث Inductive effect

ان المجاميع المعوضة ذات التأثير الحاث السالب I⁻ تزيد من الحامضية مثل نايترو حامض الخليك اكثر حامضية من حامض الخليك بحدود 1000 مرة بسبب مساهمة مجموعة النايترو على

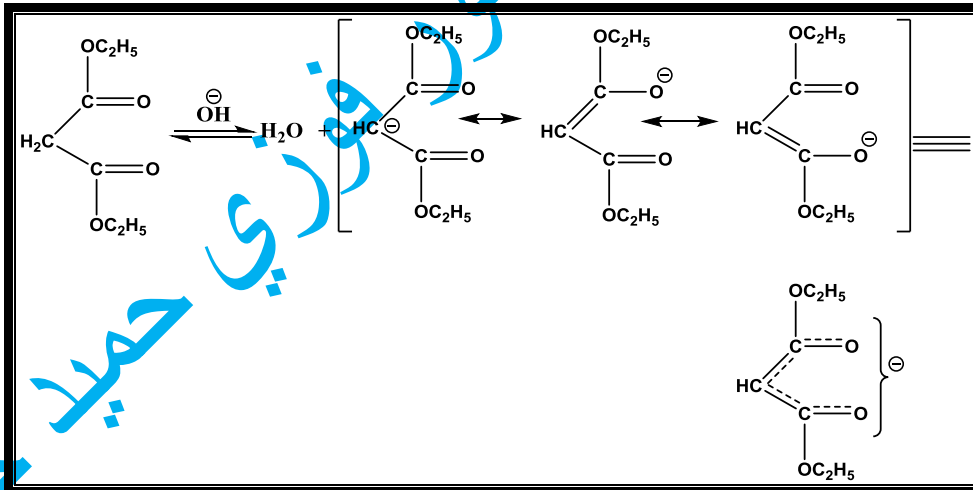
نشر الشحنة في انيون نايترو حامض الخليك بسحبها الالكترونات من مجموعة الكربوكسيل بينما المجاميع الدافعة للالكترونات ذات التأثير الحاث الموجب I^+ تعمل بالاتجاه المعاكس .

2- تأثير الرنين Resonance effect

ان التأثير الرنيني يؤدي الى زيادة الحامضية اكثر مما هو متوقع بسبب الثبات النسبي للحامض بفعل الرنين وليس قاعدته الاقترانية وبذلك تكون الحوامض الكربوكسيلية اكثر حامضية من الكحولات الاولية وكما موضح ادناه.



ولنفس السبب تكون الاميدات $RCO-NH_2$ اكثر حامضية من الامينات RNH_2 والاسترات $RCOOR^-$ اكثر حامضية من الاثيرات ROR^- والكيتونات $RCOR^-$ اكثر حامضية من الالكانات RCH_2R^- .



Aromatic carboxylic acids

الحوامض الكربوكسيلية الأروماتية

ان ايسط حامض عضوي أروماتي هو حامض البنزويك وهو أقوى حامضية من الشبيه المشبع حامض السايكلوهكسانويك والسبب يعود الى :

- 1- مجموعة الفينيل Phenyl مجموعة ساحبة للالكترونات وذلك لامتلاك ذرة الكربون التي تتصل بها مجموعة الكربوكسيل تهجين Sp^2 .
- 2- يعتبر حامض البنزويك حامض اروماتي.
- 3- يمتلك ظاهرة الرنين .

4- تمتلك ذرات الكربون في الحلقة تهجين SP^2

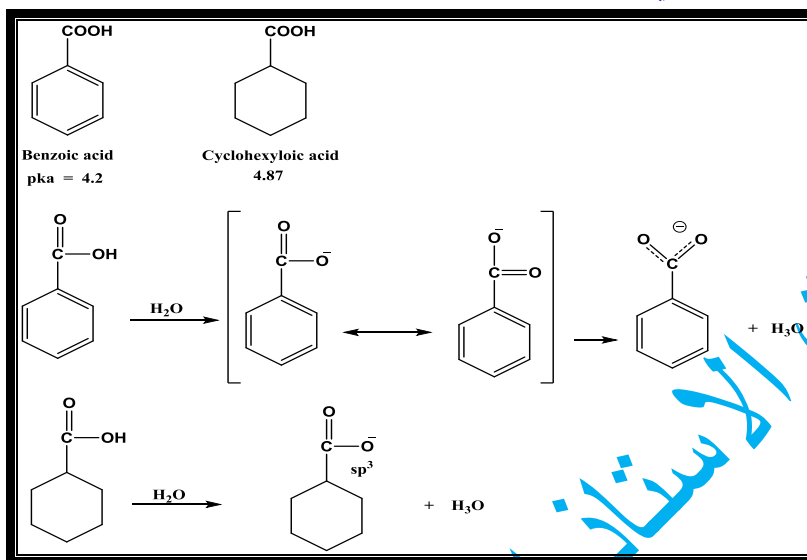
بينما حامض السايكلوهكسانويك :

1- ذرة الكربون التي تتصل بها مجموعة الكربوكسيل تمتلك تهجين Sp^3

2- يعتبر حامض السايكلوهكسانويك غير اروماتي.

3- لا يمتلك ظاهرة الرنين .

4- تمتلك ذرات الكربون في الحلقة تهجين SP^3

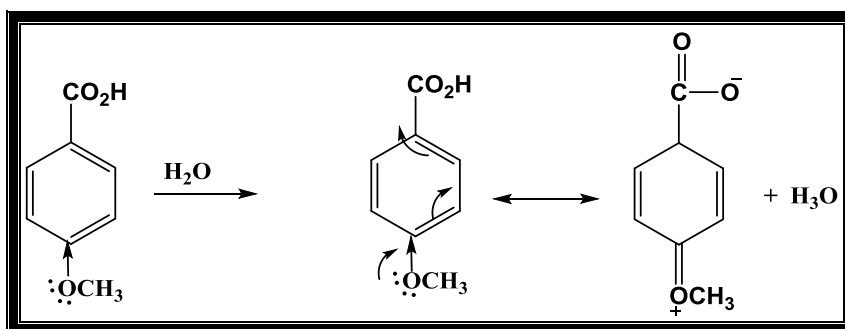
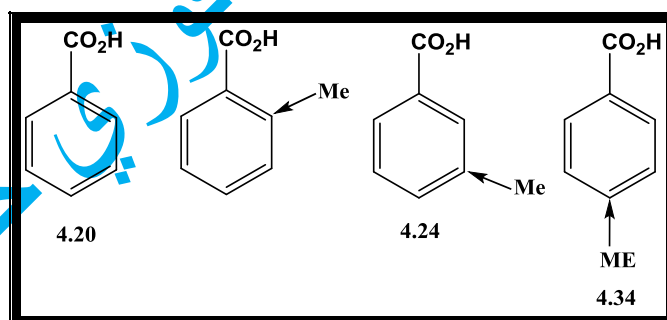


تأثير المعوضات على الحوامض الاروماتية

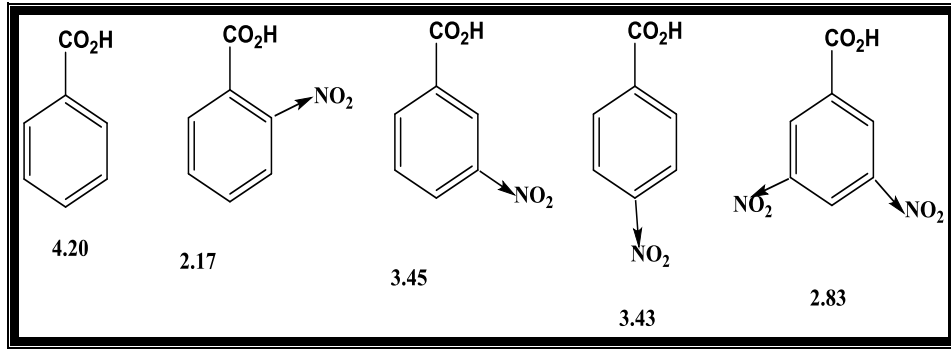
The effect of substituted on aromatic acids

ان مجاميع الألكيل المعوضة على حلقة البنزين تقلل من حامضية حامض البنزويك بسبب

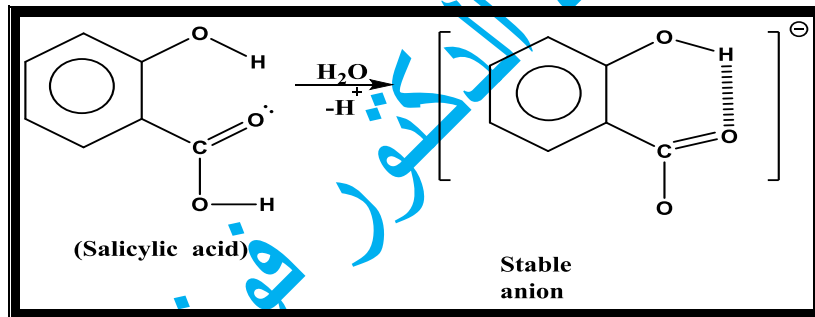
التاثير الرنيني الدافع لها تجاه حلقة البنزين وكما موضح ادناه:



الفصل الثاني الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة
 الحوامض والقواعد
 بينما المجاميع الساحبة للإلكترونات تزيد من حامضيتها بسبب التأثير الحثي الساحب لها عندما تكون معوضة في المواقع *o-* , *m-* , *p-* وكما موضح ادناه:



لذلك سيكون أورثو- هيدروكسي حامض البنزويك ***o*-Hydroxybenzoic acid** أكثر حامضية وأكثر استقراراً من الأيزومرين *p-* , *m-* ويعود السبب في ذلك الى التداخل المباشر بين المجاميع المجاورة لتكوين الاواصر الهيدروجينية الضمنية (**Intramolecular hydrogen bonding**) الذي يحصل في الحامض غير المتأين ويزيد من استقرار الأنيون السالب من خلال اللاموضعية.

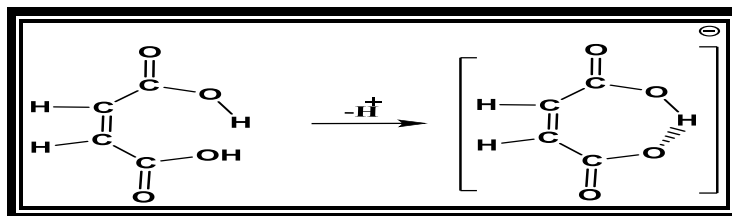


الحوامض ثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acids

هي حوامض التي تمتلك مجموعتي كربوكسيل بعضها يوجد في الطبيعة ولبعضها اهمية صناعية ،وان لها قيمتي لثابت التأين هما pK_{a1} و pK_{a2} حيث ان pK_{a1} اقل من pK_{a2} وهذا يعني ان حامضية مجموعة الكربوكسيل الاولى اعلى من حامضية مجموعة الكربوكسيل الثانية وهذا يعزى الى سببين هما:

1-ان مجموعة الكربوكسيل الثانية مجموعة ساحبة للإلكترونات مما تسهل من قدرة مجموعة الكربوكسيل الاولى على التأين وزيادة الحامضية.

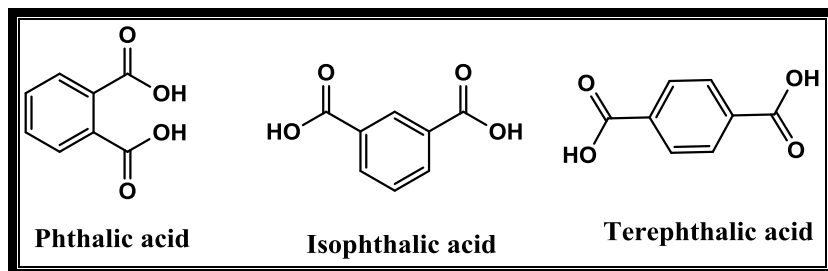
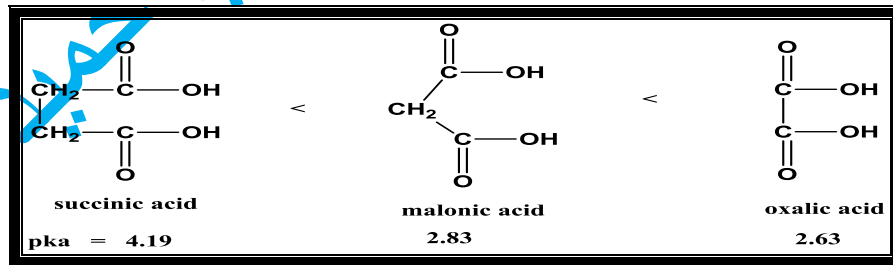
2-ان ايون الكربوكسيلات الناتج من التأين الاول يكون ثابتاً من خلال التاصر الهيدروجيني مع ذرة هيدروجين مجموعة الكربوكسيل الثانية وكما موضح ادناه:



بما أن مجموعة الكربوكسيل تمتلك تأثير حث الكتروني ساحب فإن وجود مجموعة ثنائية مثلها يتوقع ان يزيد من الحمضية والجدول التالي يبين أسماء الحوامض ثنائية الكربوكسيل وبعض الصفات الفيزيائية لها:

Solubility	Melting	Structure	Acid	No
9	189	HO ₂ C-CO ₂ H	Oxalic	1
74	136	CH ₂ (CO ₂ H) ₂	Malonic	2
6	185	HO ₂ C-(CH ₂) ₂ CO ₂ H	Succinic	3
64	98	(CH ₂) ₃ (CO ₂ H) ₂	Glutaric	4
2	151	(CH ₂) ₄ .(CO ₂ H) ₂	Adipic	5
79	131	HO ₂ C-CH=CH-CO ₂ H	Maleic (cis)	6
0.7	302	HO ₂ C-CH=CH-CO ₂ H	Fumaric (trans)	7
0.7	231	1,2-C ₆ H ₄ -(CO ₂ H) ₂	Phthalic	8
0.01	348	1,3-C ₆ H ₄ -(CO ₂ H) ₂	Isophthalic	9
0.002	300	1,4-C ₆ H ₄ -(CO ₂ H) ₂	Terephthalic	10

وفيما يلي الصيغ التركيبية واسمائها لبعض الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والاروماتية الثنائية:



ان سبب قاعدية القواعد العضوية يعزى الى قدرتها على منح المزدوج الالكتروني او قدرة محاليلها المائية على استقبال البروتون القادم من الحامض وكما في المعادلة الاتية:



يمكن تمثيل المعادلة اعلاه بالعلاقة الاتية:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

حيث ان يمثل ثابت التوازن للقاعدة حيث ان:

$$pK_b = -\log K_b$$

ان K_b تكون مقياس للقوة القاعدية للقواعد العضوية وكلما كانت K_b صغيرة كانت القوة القاعدية كبيرة .

توجد عدة تعاريف للقاعدة يمكن توضيحها كما يأتي:

1- تعريف أرهينس Arrhenius

عرف ارهينس القاعدة بانها مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي أيونات الهيدروكسيد HO^- .



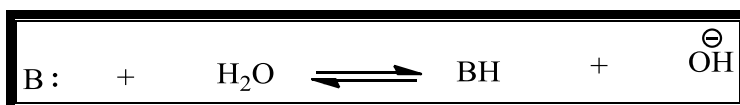
2- تعريف فرانكلن Franklin

عرف فرانكلن القاعدة بانها المذاب الذي يعطي صفات ايونية سالبة للمذيب وعلى الاساس تتأين الامونيا :

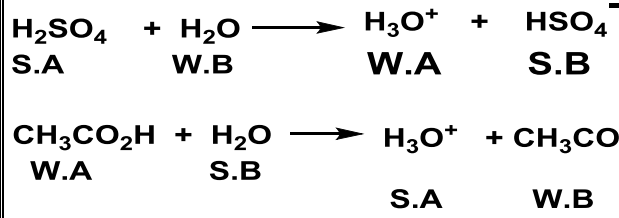


3- تعريف بر ونشند - لوري Bronsted & Lowry

عرف كل من برونشند - لوري القاعدة المركبات التي تستقبل البروتون القادم من الحامض.

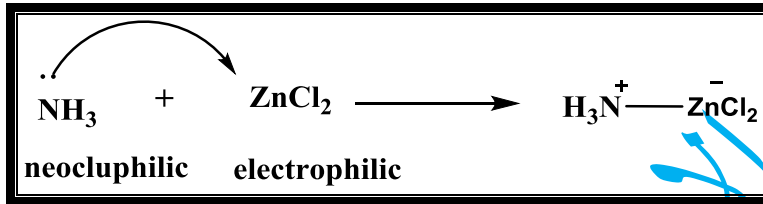


وتعرف عملية إضافة البروتون بالبرتنة (Protonation) ويوجد لكل قاعدة حامض قرين



4- تعريف لويس Lewis

عرف لويس القاعدة بانها جزيئات او ايونات لها زوج غير مشترك من الإلكترونات مستعدة لمنحه الى الحوامض.

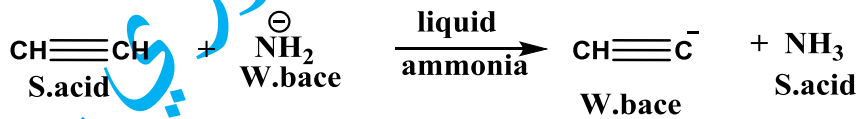


قوة القواعد Base strong

هي درجة قابلية القاعدة على اكتساب بروتون.

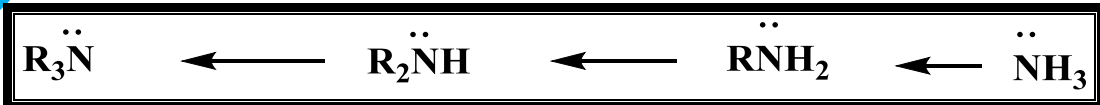


وتمتلك القواعد القوية حوامض قرينة ضعيفة (والعكس صحيح) وتقاس قوة الحوامض والقواعد ليس في الماء بل في سوائل أخرى.

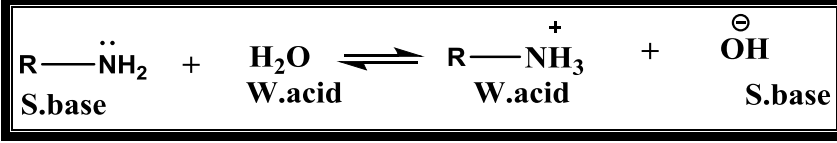


القواعد الأليفاتية Aliphatic bases

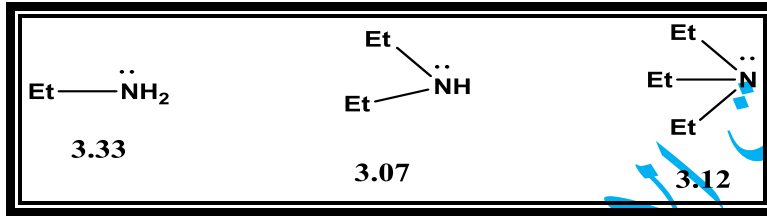
تزداد قوة القواعد النايتروجينية كلما يزداد إستقرارها لسحب بروتون منها، وكلما تزداد وفرة المزدوج الإلكتروني غير المشترك على النايتروجين تزداد القاعدية. وعليه تزداد القاعدية عند الانتقال من الامونيا الى الامين الثالثي:



وعليه يعتبر R_3N الأقوى قاعدية بسبب زيادة تأثير الحث الإلكتروني لمجاميع الألكيل المتزايدة الذي يجعل ذرة النتروجين أكثر سالبية وتقاس القاعدية بصورة عامة في الماء وكما في المعادلة الاتية:



تعد الأمونيا (NH₃) قاعدة لوجود **المزدوج الإلكتروني الحر** على ذرة النيتروجين ، وعند إدخال مجموعة **الكيل** في **الأمونيا** تزداد قوة القاعدية بسبب **الحث الإلكتروني الدافع** لمجموعة الألكيل (R) التي تزيد من الوفرة الإلكترونية الحرة على ذرة النيتروجين وعند إدخال مجموعة **الكيل ثنائية** يزيد من القاعدة أكثر ولكن عند إدخال مجموعة الكيل **ثالثة** لتكوين أمين ثالثي يقلل من قوة القاعدية.

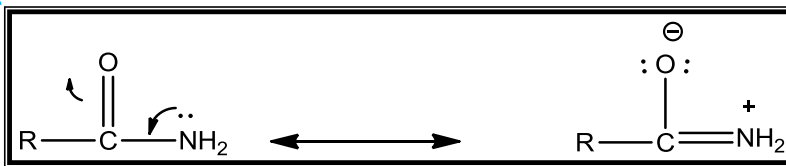


عند دراسة ذلك يتبين بأن **قوة قاعدية الأمين في الماء** يعتمد على **الوفرة الإلكترونية** على ذرة النيتروجين أولاً وكذلك **بدرجة تمذوب الأيون الموجب** المتكون بعد إكتساب البروتون ثانياً وبما أن **أحتمالات التمذوب القوي** تزداد بزيادة ذرات الهيدروجين المتصلة بالنيتروجين في الأيون الموجب من خلال التآصر الهيدروجيني البيني (ذرات هيدروجين الامين والماء) مما يؤدي الى نقص متزايد في استقرار الأيون الموجب بسبب قلة ذرات الهيدروجين فتقل القاعدية لذا فالتأثير الكلي سيقبل عند إدخال عدد متزايد من **مجاميع الألكيل** عند الانتقال من **الأمين الثانوي الى الثالثي** وكما يلي: .



الأميدات Amides

وهي مركبات قاعدية **أضعف** من **الأمينات** والسبب هو وجود **مجموعة الكاربونيل ذات الحث الإلكتروني الساحب** من خلال ذرة الكاربون التي تهجينها **Sp²** مع وجود **التأثير الميزوميري** (الرنين اللاموضعي) الساحب للإلكترونات ولهذا السبب وجد ان **الأميدات** هي **قواعد ضعيفة جداً** في الماء.

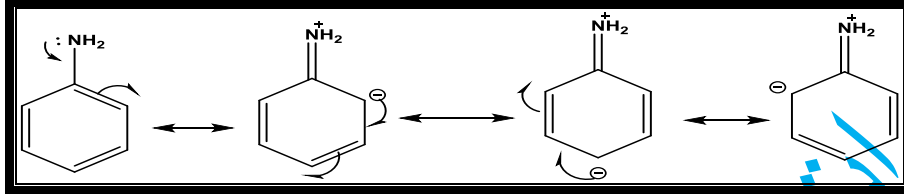


القواعد الأروماتية Aromatic Bases

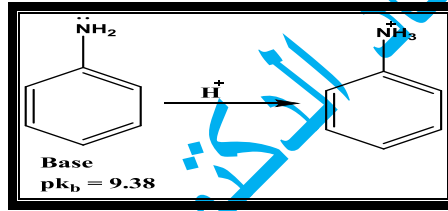
يعتبر **الأنيلين** قاعدة ضعيفة إذا ما قورن بالأمونيا او **مثيل أمين** وكما موضح ادناه:



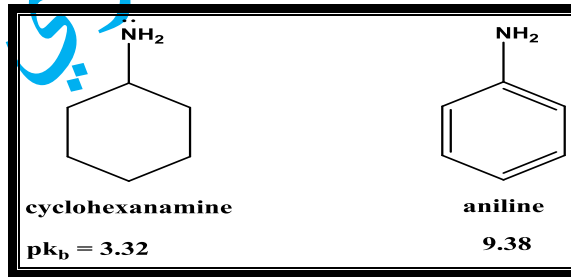
ويعود السبب في ذلك لاتصال ذرة النايتروجين في **الأنيلين** بذرة كربون تهجينها sp^2 ساحبة للإلكترونات وكذلك قدرة المزدوج الإلكتروني غير المشترك على ذرة **النايتروجين** على التداخل مع الأوربيتالات اللاموضعية باي (π) للنواة وكما موضح في التراكيب الرنينية الآتية:



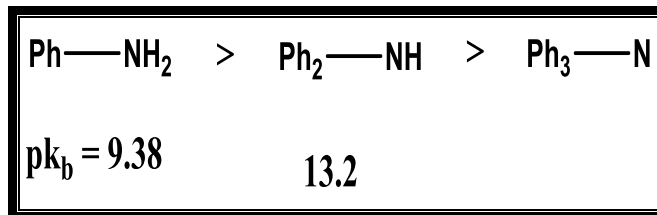
وعند **برتنة الأنيلين** نحصل على أيون الأنيلينيوم **Anilinium ion** الموجب إذ لا يبقى المزدوج الإلكتروني متواجداً على ذرة **النايتروجين** وبذلك لا يحصل تداخل مع أوربيتالات باي (π) اللاموضعية للنواة لذلك فإن الأنيلين أكثر استقراراً من أيون الأنيلينيوم.



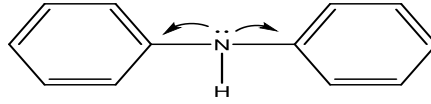
ان مركب امين الهكسيل الحلقي **Cyclohexylamine** قاعدة اقوى من الأنيلين **Aniline** بسبب استقرار المزدوج الإلكتروني على ذرة **النايتروجين** وعدم اشتراكه وتداخله مع الأوربيتالات اللاموضعية باي (π) للنواة.



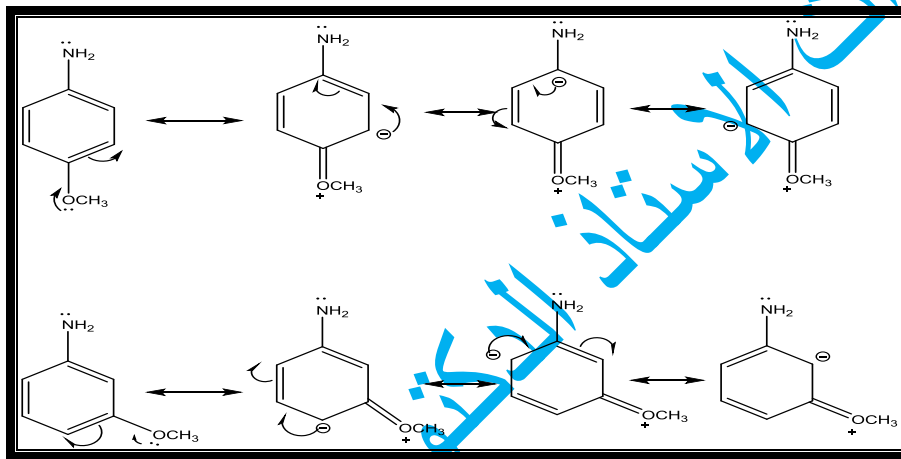
ويمكن اعتبار مركب ثنائي فنييل امين **Diphenylamine** قاعدة ضعيفة جداً والسبب واضح لأنه عند إدخال مجاميع فنييل أخرى على ذرة **النايتروجين** ستقل القاعدية بسبب ظاهرة الرنين:



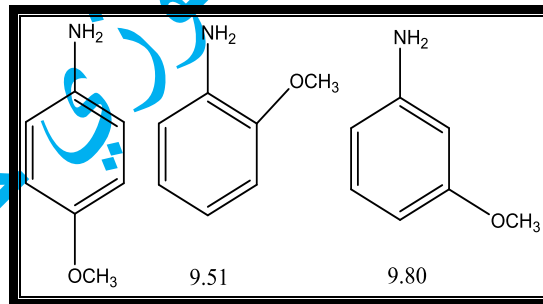
الفصل الثاني
 الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة
 الحوامض والقواعد
 من خلال إنشغال المزدوج الإلكتروني لذرة النايتروجين مع الأوربيتالات اللاموضعية (π) لكلا
 النواتين الأروماتيتين .



يمكن اعتبار المركب بارا-ميثوكسي أنيلين ***p*-Methoxyaniline** اقوى قاعدية من المركب
 ميتا-ميثوكسي أنيلين ***m*-Methoxyaniline** لامتلاك مجموعة الميثوكسي دفع الكتروني
ميزوميري عبر المزدوج الإلكتروني غير المشترك فيؤدي الى زيادة القاعدية في الموقع ***p*** اما في
 الموقع ***m*** فان مجموعة الميثوكسي لها تأثير ساحب فقط .

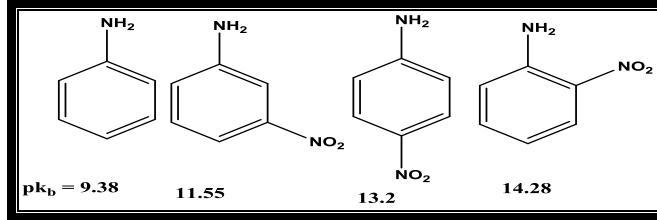


لذلك سيكون ترتيب قاعدية المركبات الاتية كما يلي :

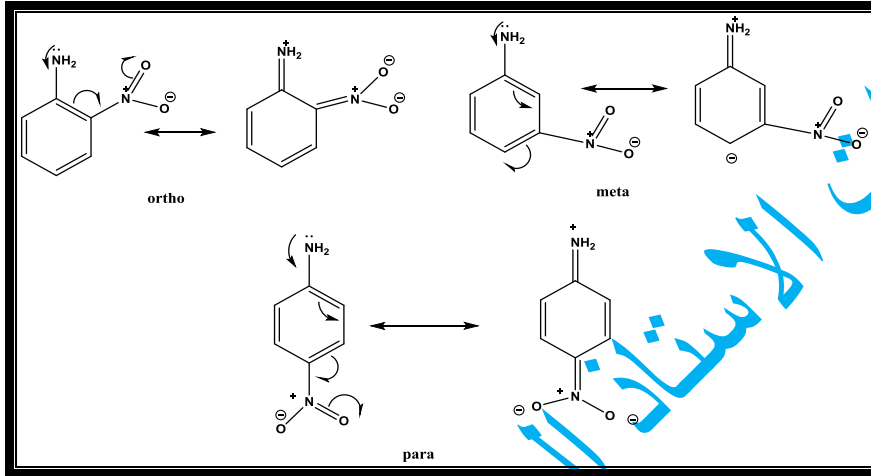


والسبب في ذلك يعود لمجموعة الميثوكسي **OCH_3** - ففي الموقع ***p*** لها **حث دافع قوي** مع تأثير
ميزوميري دافع اما في الموقع ***o*** - لها **حث دافع** مع تأثير **ميزوميري دافع** وفي الموقع ***m*** - لها **حث**
 دافع فقط.

اما **المجاميع الساحبة للإلكترونات** تقلل من قاعدية **الأنيلين** وخصوصا في الموقعين ***o*** , ***p*** -
 لناخذ على سبيل المثال مجموعة النايترؤ (**NO_2**) فلها تأثير **حث قوي** ساحب للإلكترونات
 ويتعاطم هذا السحب عندما تكون مجموعة النايترؤ في الموقع ***o*** , ***p*** - حيث يتزايد تداخل
 المزدوج الإلكتروني الحر لذرة **النايتروجين** مع نظام الأوربيتال باي (π) اللاموضعي على حلقة
 البنزين.

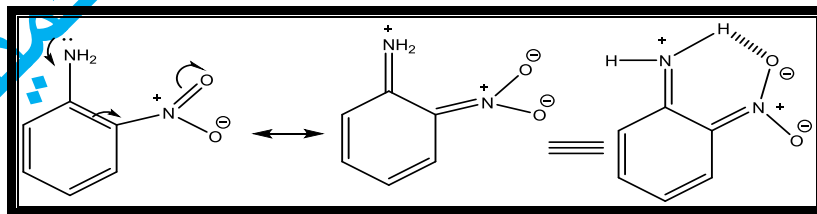


ان مجموعة النايتر و NO_2 لها تأثير حثي ساحب (Induction) وتأثير ميزومري ساحب (Mesmerism) ففي حالة الاورثو o - لها حثي ساحب وتأثير ميزومري ساحب ونفس الحالة في البار p - اما في الميتا m - فهناك حث ساحب فقط .

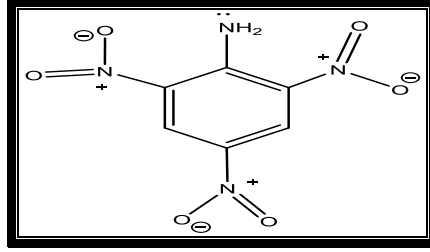


سوف يكون المركب اورثو- نايتروانلين o -Nitroaniline اضعف قاعدية من المركب بارا- نايتروانلين p -Nitroaniline بسبب:

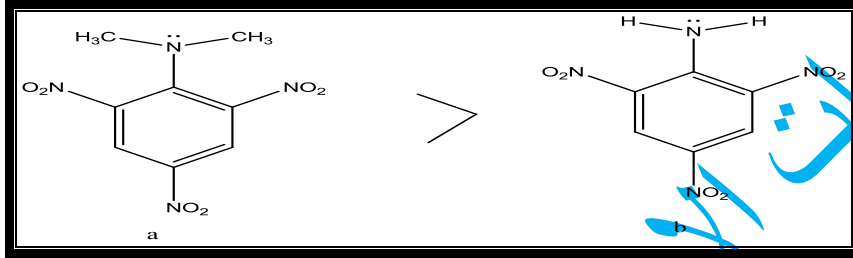
- 1- قرب المسافة التي يعمل من خلالها التأثير الساحب .
- 2 - التداخل الفراغي المباشر Sterically .
- 3- التآصر الهيدروجيني الضمني مع مجموعة الأمين Intramolecular hydrogen bonding .



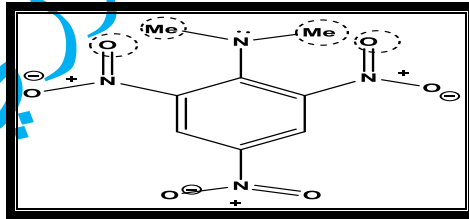
وبذلك يكون المركب 2,4,6- ثلاثي نايتروانلين 2,4,6-Trinitroaniline قاعدة ضعيفة جدا والسبب هو وجود ثلاث مجاميع نايتر و NO_2 - في موقعي اورثو وموقع بارا تمنع المزدوج الإلكتروني الحر على ذرة نايتروجين الأمين من المشاركة مع الكترولونات باي (π) الحلقة الأروماتية .



ان المركب 6,4,2- ثلاثي نايترو انلين **2,4,6-Trinitroaniline** أقل قاعدية اربعين مرة من المركب 6,4,2- ثلاثي نايترو-N,N- ثنائي امين انلين **2,4,6-Trinitro-N,N-dimethylaniline**



في المركب (a) وجود مجاميع مثيل في **N-Me₂** تسبب اعاقه بحيث تتداخل فراغياً مع مجاميع النايترو الكبيرة جداً في موقعي أورثو. ان التدوير حول اواصر كربون الحلقة والنايتروجين يسمح لذرات اوكسجين مجموعة النايترو ومجاميع الأكيل في **N-Me₂** بأن تتباعد بعضها من بعض الا ان تصبح اوربيتالات p على ذرة النايتروجين غير موازية الى اوربيتالات p لذرات كربون الحلقة وبالتالي فإن الانتقال الميزوميري للمزدوج الإلكتروني غير المشترك على ذرة النايتروجين نحو ذرات اوكسجين مجاميع النايترو -NO₂ عبر اوربيتالات P لذرات كربون الحلقة **سيمنع كلياً ولن يحصل**. ان التقليل المتوقع في القاعدية يأتي من خلال تأثير الحث الساحب للإلكترونات بواسطة مجاميع النايترو الثلاث (NO₂)₃.



في المركب (b) مجموعة الأمين **NH₂** صغيرة ويوجد تأصر هيدروجيني ضمني بين ذرات اوكسجين مجاميع النايترو **NO₂** وذرات هيدروجين مجموعة الأمين **NH₂** يساعد في ابقاء هذه المجاميع في التوجيه المستوي اي تأخذ الأوربيتالات P اتجاهها متوازياً فتقل قوة قاعدية المركب (b) بمقدار هائل من خلال التأثير الميزوميري القوي الساحب للإلكترونات لمجاميع النيترو الثلاث.

