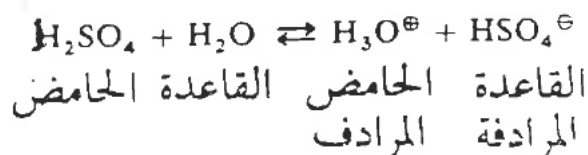


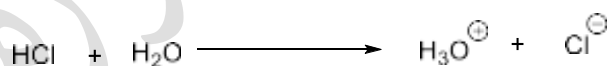
## حامضية المركبات العضوية:

نجحت النظريات الالكترونية الحديثة في الكيمياء العضوية نجاحاً كبيراً في شتى المواضيع لبيان العلاقة ما بين السلوك والتركيب ومنها تفسير القوة النسبية للحوامض والقواعد العضوية - استناداً إلى تعريف ارينوس للحوامض هي المركبات التي تعطي أيون الهيدروجين في المحلول بينما تعطي القواعد أيون الهيدروكسيل . هذه التعاريف تكون مناسبة إلى حد ما اذا استعملت للتعبير عن التفاعلات التي تجري في الماء فقط إلا أن علاقة الحامض / القاعدة أثبتت فائدتها العلمية بحيث غدت فكرة الحوامض والقواعد أكثر شمولاً ، لذلك عرف برونشتد Bronsted الحوامض كمواد واهبة للبروتونات أي واهبات البروتون Proton donors بينما القواعد كمتقبلة للبروتونات Proton acceptors. ينظر إلى التآين الأولي الحامض الكبريتيك في المحاليل المائية كالتالي .



توجد عدة تعاريف للحوامض كما يأتي

- 1- مفهوم ارينيوس: هي مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي ايونات الهيدروجين.
  - 2- مفهوم برونشتد- لوري: هي مواد واهبة للبروتونات
- ان تعريف برونشتد-لوري هو اشم من تعريف ارينيوس لانه يطبق على اي من المذيبات وتعريف ارينيوس مقتصر على المحاليل المائية فقط. لكل حامض قاعدة قرينة



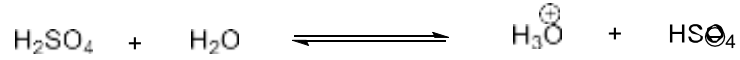
قاعدة قرينة حامض قرين قاعدة حامض

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



## قوة الحامض

هي درجة اوقابلية ذلك الحامض على فقدان بروتون



قاعدة ضعيفة حامض قوي

قاعدة قرينة ضعيفة حامض قرين قوي

وللحوامض القوية قواعد قرينة ضعيفة (والعكس صحيح)

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

## الحوامض العضوية:

- الحوامض الكربوكسيلية الأليفاتية  
 الحوامض الكربوكسيلية الأليفاتية (Aliphatic Carboxylic Acids) هي مركبات عضوية تحتوي على  
 المجموعة الوظيفية  $\text{COOH}$  - الكربوكسيل (مرتبطة بسلسلة أليفاتية (خطية أو متفرعة) من ذرات  
 الكربون، وليست مرتبطة بحلقات عطرية.

## الصيغة العامة:



حيث R سلسلة أليفاتية (ألكيل مشبع أو غير مشبع).

## الخصائص العامة

## الطبيعة الحامضية:

- تمتاز بأنها حوامض ضعيفة نسبياً ( $\text{pKa} \approx 4-5$ ) ، أقوى من الكحولات والفينولات، بسبب استقرار الأيون الكربوكسيلي ( $\text{R-COO}^-$ ) بالرنين.

## الحالة الفيزيائية:

- الأحماض الكربوكسيلية ذات السلاسل القصيرة ( $\text{C1-C4}$ ) سوائل عديمة اللون ذات رائحة نفاذة (مثل حمض الفورميك وحمض الأسيتيك).
- الأحماض ذات السلاسل الطويلة ( $\text{C12}$ ) فما فوق (مواد شمعية أو صلبة دهنية).

## الذوبانية:

- الأحماض ذات السلاسل القصيرة ذائبة في الماء بسبب قدرة مجموعة  $\text{COOH}$  على تكوين روابط هيدروجينية.
- تقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الكربونية.

## درجة الغليان:

- عالية مقارنةً بالمركبات الأخرى ذات الكتلة المولية المشابهة، نتيجة تكوين الروابط الهيدروجينية الثنائية (ثنائيات. Dimer).

## أهم الأمثلة:

- حمض الفورميك  $\rightarrow$  ( $\text{HCOOH}$ ) أبسط الأحماض الكربوكسيلية.
- حمض الأسيتيك  $\rightarrow$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) المكون الرئيس للخل.
- حمض البروبيونيك. ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ )
- حمض البوتيريك  $\rightarrow$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) يعطي رائحة الزبدة الفاسدة.

• الأحماض الدهنية (C12–C20) مثل حمض البالميتيك وحمض الستياريك.

#### الاستخدامات:

- حمض الفورميك: في دباغة الجلود وصناعة النسيج.
- حمض الأسيتيك: مذيب، صناعة الأسيتات، والخل.
- الأحماض الدهنية: في صناعة الصابون، المنظفات، الشموع، ومستحضرات التجميل.
- الأحماض الطويلة غير المشبعة (مثل الأوليك): تدخل في التغذية وصناعة الزيوت النباتية.

ان زيادة مجاميع الألكيل تضعف الحامضية وذلك بسبب زيادة وفرة الإلكترونات على ذرة الأوكسجين في الأنيون المعوض بالألكيل سيعمل على سهولة التصاقه بالبروتون ثانية.

عند مقارنة الحوامض الكربوكسيلية أو الكحولات أو الفينولات، فإن وجود مجاميع الألكيل (R-) يعمل كـ مجموعات دافعة للإلكترونات (electron donating groups) عبر تأثير الحث (inductive effect).

- زيادة عدد مجاميع الألكيل → تدفع الكثافة الإلكترونية باتجاه ذرة الأوكسجين.
- هذا يؤدي إلى زيادة شحنة سالبة على الأنيون الناتج بعد نزع البروتون. (R-O<sup>-</sup>)
- النتيجة: الأنيون يصبح أقل استقراراً وأكثر ميلاً للاتحاد بالبروتون مرة أخرى → ضعف الحامضية.

وبالتالي:

- كلما زادت مجاميع الألكيل → تقل الحامضية.
- كلما قلت قيمة ثابت تفكك الحمض (Ka) أو زادت قيمة  $pK_a$  الحمض أضعف.

✦ العلاقة:

- حامض قوي Ka → كبير  $pK_a$  → صغير.
- حامض ضعيف Ka → صغير  $pK_a$  → كبير.

◆ مثال:

- حمض الفورميك (HCOOH لا يحتوي ألكيل) أكثر حامضية من حمض الأسيتيك. CH<sub>3</sub>COOH
- حمض الأسيتيك أقوى من حمض البروبيونيك. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH

مقارنة بين عدة أحماض كربوكسيلية مع قيم  $pK_a$  لها:

1. Formic acid ( $HCOOH$ )  $\rightarrow pK_a = 3.77$
2. Acetic acid ( $CH_3COOH$ )  $\rightarrow pK_a = 4.76$
3. Propanoic acid ( $CH_3CH_2COOH$ )  $\rightarrow pK_a = 4.88$
4. 2,2-Dimethylpropanoic acid ( $(CH_3)_3CCOOH$ )  $\rightarrow pK_a = 5.05$
5. Propenoic acid ( $CH_2=CH-COOH$ )  $\rightarrow pK_a = 4.25$
6. Propiynoic acid ( $HC\equiv C-COOH$ )  $\rightarrow pK_a = 1.84$

◆ نلاحظ أن:

- زيادة مجاميع الألكيل) مثل 2,2-Dimethylpropanoic acid ( $(CH_3)_3CCOOH$ ) -ترفع قيمة  $pK_a$  تقل الحامضية (تأثير دافع للإلكترونات).
- وجود رابطة مزدوجة (propenoic acid) يخفض قيمة  $pK_a$  قليلاً مقارنة بالبروبانويك  $\rightarrow$  لأنه يسحب الإلكترونات جزئياً.
- وجود رابطة ثلاثية (propiynoic acid) يجعل الحمض شديد الحامضية  $\rightarrow$  ( $pK_a = 1.84$ ) بسبب تأثير السحب الإلكتروني القوي ( $sp$  hybridization) يزيد الكهروسالبية.

-الحوامض الكربوكسيلية الأليفاتية المعوضة

لحوامض الأليفاتية المعوضة نقصد الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية ( $R-COOH$ ) التي دخل على سلسلتها الأليفاتية مجاميع معوضة غير الهيدروجين.

هذه المجاميع المعوضة تنقسم إلى نوعين رئيسيين:

◆ أنواع المجاميع المعوضة في الحوامض الأليفاتية:

1) مجاميع ساحبة للإلكترونات (EWGs)

- تسحب الكثافة الإلكترونية من مجموعة الكربوكسيل.
- تزيد الحامضية تجعل الحمض أقوى.
- أمثلة:

(نترو)  $-NO_2$  و (سايانو)  $CN$  و (هالوجينات)  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-F$

## 2) مجاميع دافعة للإلكترونات (EDGs)

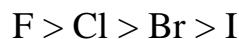
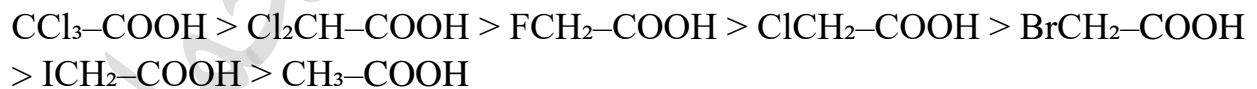
- تدفع الكثافة الإلكترونية باتجاه الكربوكسيل.
- تقلل الحمضية تجعل الحمض أضعف.
- أمثلة:

- $\text{CH}_3$ -ميثيل
- $\text{C}_2\text{H}_5$ -إيثيل
- $\text{OH}$ -هيدروكسيل
- $\text{OR}$ -ألكوكسي
- $\text{NH}_2$ -أمين

➤ إذن: المجاميع المعوضة في الأحماض الأليفاتية هي:

- إما ساحبة للإلكترونات (تزيد الحمضية).
- أو دافعة للإلكترونات (تقلل الحمضية).

الحمض	الصيغة البنائية	pKa قيمة
حمض الأسيتيك (Ethanolic acid)	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	4.76
حمض الفلورو أسيتيك (Fluoroacetic acid)	$\text{F-CH}_2\text{-COOH}$	2.56
حمض الكلورو أسيتيك (Chloroacetic acid)	$\text{Cl-CH}_2\text{-COOH}$	2.86
حمض البرومو أسيتيك (Bromoacetic acid)	$\text{Br-CH}_2\text{-COOH}$	2.90
حمض اليودو أسيتيك (Iodoacetic acid)	$\text{I-CH}_2\text{-COOH}$	3.16
حمض ثنائي كلورو أسيتيك (Dichloroacetic acid)	$\text{Cl}_2\text{CH-COOH}$	1.29
حمض ثلاثي كلورو أسيتيك (Trichloroacetic acid)	$\text{CCl}_3\text{-COOH}$	0.65



الاقوى سحب للإلكترونات

الاقوى سحب للإلكترونات

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 فان الحامض يشبه الحوامض الاليفاتية البسيطة المقابلة.

مثلا:

- **$\alpha$ -Chloroacetic acid (Cl-CH<sub>2</sub>-COOH):**  $pK_a = 2.82$  أكثرها حامضية، لأن الكلور في الموقع  $\alpha$  يسحب الكثافة الإلكترونية مباشرة ويثبت الأنيون. COO<sup>-</sup>
- **$\beta$ -Chloropropionic acid (Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH):**  $pK_a = 4.52$  أقل حامضية من  $\alpha$  ، لأن الكلور أبعد بمقدار ذرة كربون واحدة، فيضعف الحث الإلكتروني.
- **$\gamma$ -Chlorobutyric acid (Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH):**  $pK_a = 4.82$  التأثير الحاث أضعف بكثير مع زيادة البعد.
- **2-Chloro-2-methylpropionic acid (Me<sub>2</sub>CCl-CH<sub>2</sub>-COOH):**  $pK_a = 4.06$  التأثير الحاث أقل مقارنةً بال- $\alpha$  كلورو أسيتيك، بسبب وجود مجاميع ميثيل تعيق وتخفف من تأثير الكلور.

من هذا نستنتج ان :

عندما توضع ذرة الهالوجين في الموقع  $\alpha$  مباشرة بجانب (COOH) تكون الحامضية عالية جداً بسبب الـ **I effect** (التأثير الساجب للإلكترونات). لكن كلما ابتعدت ذرة الهالوجين  $\beta$  أو  $\gamma$  ، يقل تأثيرها سريعاً لأن الحث الإلكتروني يضمحل عبر السلسلة المشبعة، وبالتالي تتقارب قيمة pKa مع الحوامض الأليفاتية البسيطة غير المعوضة.

**- الحوامض الكربوكسيلية الأروماتية**

الحوامض الكربوكسيلية الأروماتية هي نوع من الحوامض الكربوكسيلية التي تحتوي على مجموعة الكربوكسيل  $\text{COOH}$  مرتبطة بحلقة عطرية (أروماتية) مثل البنزين. تختلف هذه الحوامض عن الحوامض الأليفاتية بسبب تأثير الحلقة العطرية على الحموضة والخصائص الكيميائية.

**خواصها الكيميائية**

1. **الحموضة:** أقل من الحوامض الأليفاتية المشابهة أحياناً بسبب تأثير الحلقة العطرية في سحب أو دفع الإلكترونات.
  - الحوامض الأروماتية مع مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل  $\text{NO}_2$  - تزيد الحموضة.
  - المجاميع الدافعة للإلكترونات مثل  $\text{CH}_3$  - تقلل الحموضة.
2. **الذوبان في الماء:** ذوبانها أقل من الحوامض الأليفاتية القصيرة بسبب الطابع الهيدروفوبي للحلقة العطرية.
3. **التفاعلات:**
  - تكوين استرات: مع الكحولات تحت تأثير حمض أو قاعدة.
  - تفاعل الاستبدال الكهربائي للحلقة العطرية: مثل النترنة أو الهلجنة.

**استخداماتها**

- صناعة الأدوية (مثل الأسبرين مشتق من حمض الصفصاف).
- صناعة العطور والمنكهات.
- كمرکبات وسيطة في الصناعات الكيميائية العضوية.



الخاصية	الحوامض الكربوكسيلية الأليفاتية	الحوامض الكربوكسيلية الأروماتية
التركيب العام	R-COOH حيث R سلسلة كربونية غير حلقة	Ar-COOH حيث Ar حلقة عطرية
pKa	4-5 مثل حمض الخليك 4.76	5.5-4 تتغير حسب المجموعات على الحلقة
تأثير المجاميع المعوضة	مجاميع ساحبة تزيد الحموضة، مجاميع دافعة تقللها	مماثل، ولكن تأثيرها يكون أقوى أو أضعف حسب موقعها على الحلقة (أورثو/بارا)
الذوبان في الماء	عادة عالية للحوامض قصيرة السلسلة	أقل بسبب الطابع الهيدروفوبي للحلقة
تفاعلات مميزة	-تكوين استرات- تفاعلات الاستبدال النووي	-تكوين استرات- تفاعلات الاستبدال الكهربائي على الحلقة العطرية (نترنة، هلجنة)
أمثلة	حمض الخليك, (CH <sub>3</sub> -COOH) حمض البروبونيك	حمض البنزويك, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH) حمض الفثاليك
الاستخدامات	صناعات كيميائية عامة، مواد حفظ الطعام	أدوية، عطور، صناعات كيميائية عضوية

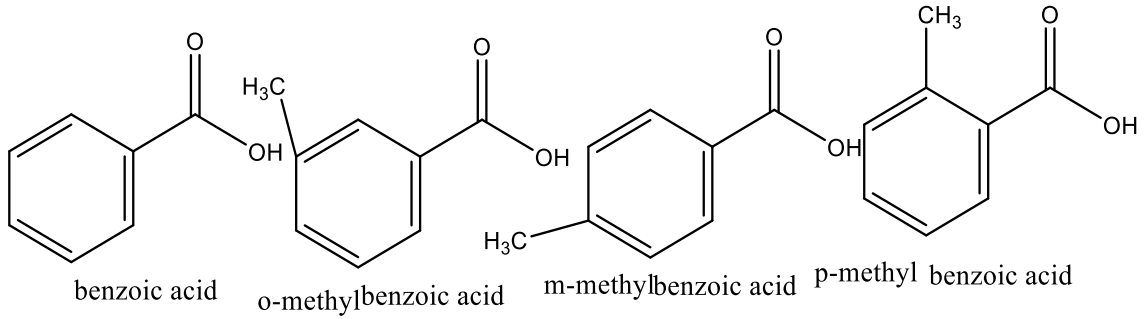
مجاميع الالكيل المعوضة على حامض البنزويك تقلل حامضيته

١. حمض البنزويك (غير معوض) = pKa = ٤,٢٠

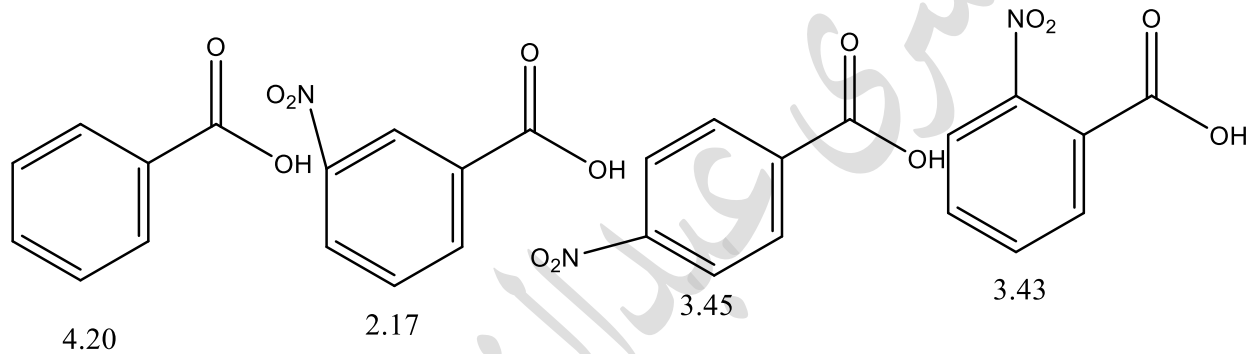
٢. حمض أو-ميثيل بنزويك (أورثو-ميثيل) = pKa = ٤,٢٠

٣. حمض ميثا-ميثيل بنزويك (ميثا-ميثيل) = pKa = ٤,٢٤

٤. حمض بارا-ميثيل بنزويك (بارا-ميثيل) = pKa = ٤,٣٤



المجاميع المعوضة السالبة 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 إلى التأصر الهيدروجيني الضمني.

#### -الحوامض ثنائية الكربوكسيل

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

#### أمثلة:

- **حمض الأوكساليك** (HOOC-COOH): يعتبر حمض ثنائي الكربوكسيل قوي نسبياً، وقيمة  $pK_{a1}$  له حوالي 1.23، و  $pK_{a2}$  حوالي 4.19.
- **حمض المالونيك** (HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH): له قيمة  $pK_{a1}$  حوالي 2.85 و  $pK_{a2}$  حوالي 5.69.

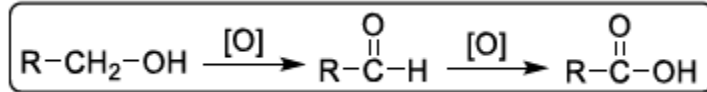
د. يسرى عبدالغفور محمد

• حمض السكسينيك (HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH) له قيمة pKa<sub>1</sub> حوالي 4.21 و pKa<sub>2</sub> حوالي 5.64 .

• حمض الجلوتاريك (HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH) له قيمة pKa<sub>1</sub> حوالي 4.34 و pKa<sub>2</sub> حوالي 5.41

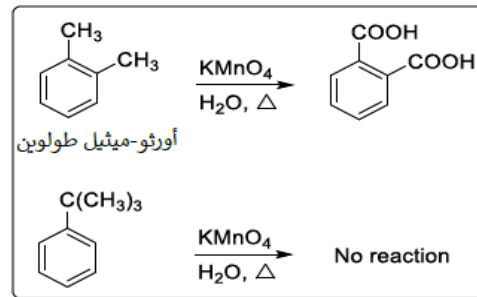
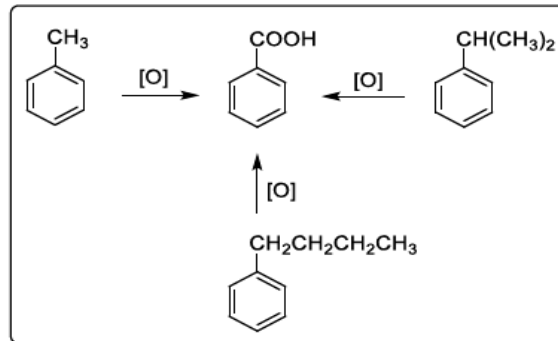
### طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية

1- أكسدة الكحولات الأولية والألدهيدات



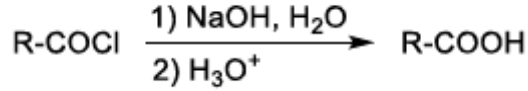
2- أكسدة الألكيل بنزين

يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنغنات البوتاسيوم في وسط قاعدي.



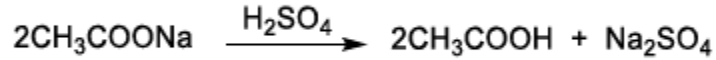
في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة في Benzylic carbon شرط وجود هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة البيوتيل الثالثي

## 3-أكسدة كلوريدات الأحماض



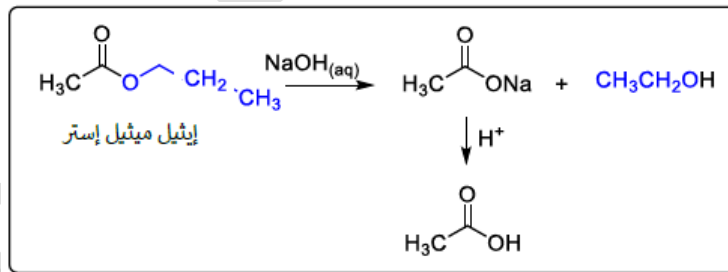
## 4-من أملاح الأحماض

يمكن تحضير الأحماض الكربوكسيلية البسيطة بإضافة حمض الكبريتيك إلى ملح الحامض، ثم يقطر المخلوط، وتحضر الأحماض الكبيرة بإضافة حمض الكبريتيك إلى محلول مائي للملح ثم يستخلص الحمض بمذيب عضوي مثل ايثيل ايثر أو مذيب آخر.

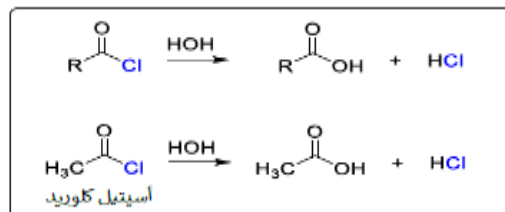


## 5-تميو الإسترات

عند غليان استر معين في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم يتكون ملح صوديومي للحامض ونجد أنه عند معالجته بحامض HCl المخفف يعطي الحامض الكابوكسيلي.



## 6-التحلل المائي لكلوريدات الأحماض



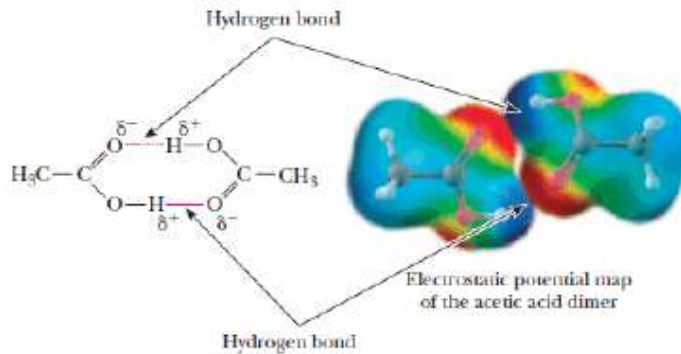
## الخواص الفيزيائية للحوامض الكربوكسيلية

## 1- الحالة الفيزيائية:

الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة، أما التي تحتوي على خمس إلى تسع ذرات كربون تكون سوائل ثقيلة، بينما الأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة.

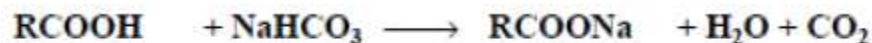
## 2- درجة الغليان:

بسبب القطبية العالية لجزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً وهو عبارة عن ترابط dimer حيث تكون جزيء يعرف بالجزيء المضاعف جزيئين من جزيئات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزيء واحد.



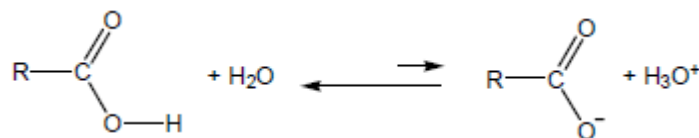
## 3- الذوبانية:

الأحماض الكربوكسيلية الأربعة الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء تقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء. تذوب جميع الأحماض الكربوكسيلية الأليفاتية والأروماتية في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات الصوديوم لتعطي أملاح الصوديوم.



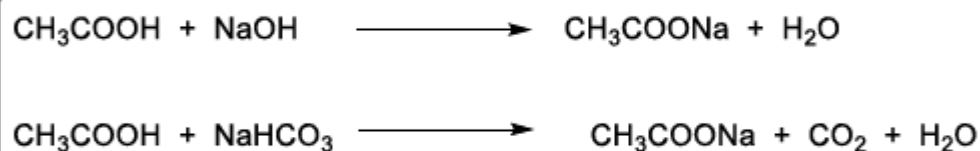
## الخواص الكيميائية للأحماض الكربوكسيلية

1- الحامضية: تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء.



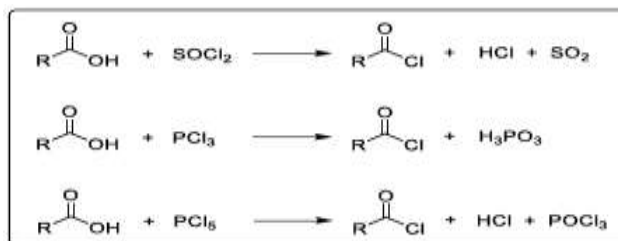
تزداد قوة الحامضية بوجود المجموعات الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الاوكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون . تقل الحامضية بوجود المجموعات المعطية للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين.

2- تفاعل تكوين الأملاح: تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة في الماء.



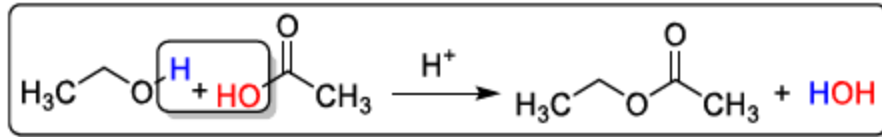
3- تفاعلات الإستبدال:

• تكوين كلوريدات الحمض: وذلك بتفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع عدة كواشف مثل  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$

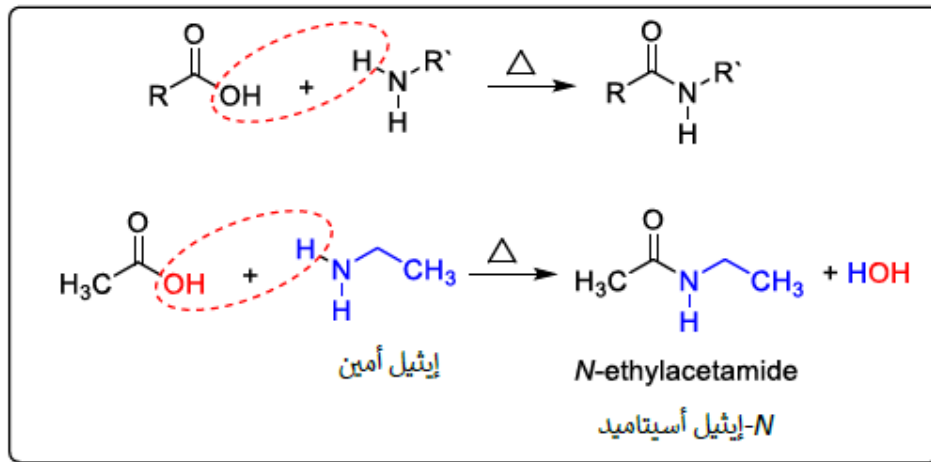


د. يسرى عبدالغفور محمد

• تكوين الإسترات: عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها مع الكحولات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز أو HCl الغازي لتعطي أسترات،، والأسترات هي مركبات أغلبها روائح محببة وعادة ما تستخدم كنعكهات في كثير من أنواع العصائر المختلفة.

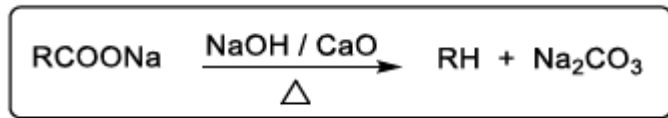


• تكوين الأميدات: عن طريق تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع الأمونيا او الامينات



4-تفاعلات نزع مجموعة الكربوكسيل:

-نزع مجموعة الكربوكسيل من أملاح الأحماض: بتسخينها مع الجير الصودي (تحضير الألكانات).





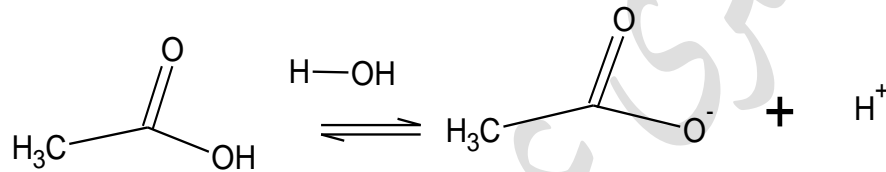
## العوامل المؤثرة على حامضية الاحماض الكربوكسيلية

هنالك عاملان وهما

اولا: - تأثير الحث

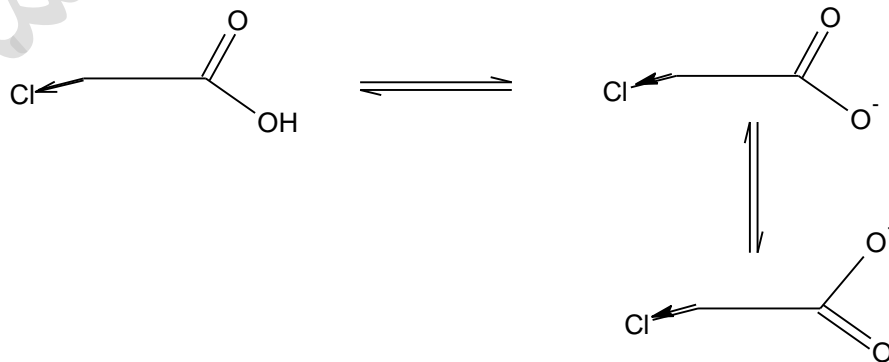
تأثير الحث وهذا التأثير يخص روابط سكما فقط ويقل تأثيره كلما ابتعد عن المجموعة الفعالة (الحامضية) ويقسم الى نوعين

- تأثير الحث الساحب : والذي يعمل على زيادة الحامضية مع وجود المجاميع الساحبة مثل الهالوجينات والاكسجين والنايتروجين والكبريت , اي ذرة لها سالبية كهربائية عالية اكثر من الكربون فهي تعمل على زيادة الصفة الحامضية ويمكن كتابة عملية التاين للحامض في المحيط المائي

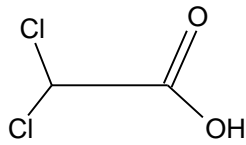


س / ايهما اكثر حامضية حامض الخليك ام كلورو حامض الخليك ؟

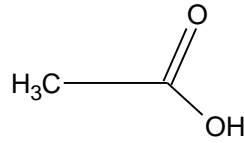
المركب الثاني اكثر حامضية من الاول بسبب استبدال ذرة الهيدروجين بذرة اعلى سالبية من ذرة الهيدروجين وذرة الكربون مرتبطة بذرة ذات سالبية كهربائية اعلى من الهيدروجين وهي ذرة الكلور وهي ذرة الكلور لذلك تقوم بعملية سحب الالكترونات من ذرة الكربون وتجعلها فقيرة بالالكترونات وهذا يؤدي الى سحب الالكترونات من المجموعة المتأينة وبالتالي تعمل على استقرارية الايون المتكون اي تزيد من الصفة الحامضية



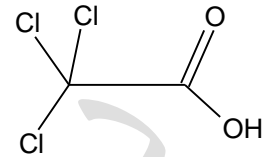
رتب المركبات التالية حسب الاستقرارية مبين السبب



1



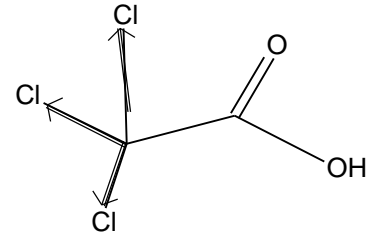
2



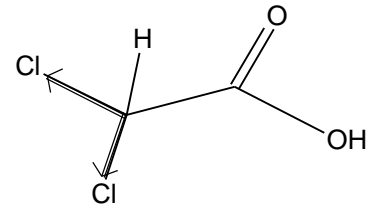
3

نلاحظ ان جميع المركبات تتكون من ذرتي كاربون وانها مشتقة من حامض واحد ولكن الاختلاف في عدد الذرات المستبدلة وبما ان المركب 3 فية استبدال تام لجميع ذرات الهيدروجين بذرة ذات سالبية كهربائية عالية وهي الكلور وبما ان ذرة الكلور اعلى سالبيه وبالتالي تزيد من الصفة الحامضية ونلاحظ ان المركب ذو استبدال ثلاثي وهذا يزيد من الحامضية لان يجعل الايون اكثر المتكون اكثر استقرارا .

فيكون الترتيب :

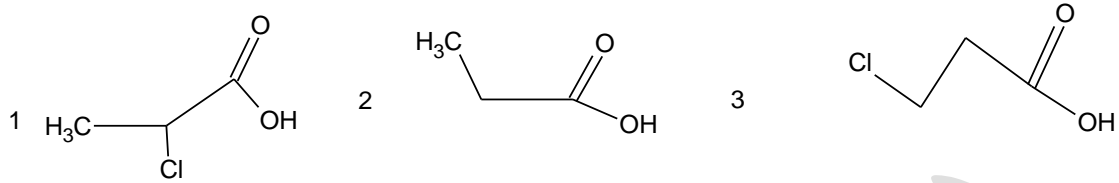


ثم المركب 1 لأنه يحتوي على ذرتي كلور وهذا اقل تأثيرا من المركب 3



اما المركب 2 فهو اقلها حامضية لأنه يحتوي على مجموعة دافعة للإلكترونات وذات تهجين  $SP^3$  وهذا يؤدي الى عدم استقرار الايون المتكون لأنه يزيد من تركيز الشحنة السالبة ويزيد من سرعة التفاعل العكسي وبالتالي يقلل من الصفة الحامضية

رتب المركبات حسب الزيادة في الحمضية مبينا السبب



ملاحظة / كلما ابتعدت المجموعة الساحبة عن المجموعة الحمضية قل تأثيرها ويكاد يكون غير موجود اذا كان عبر اكثر من اربعة روابط

لذلك نلاحظ ان المركب 1 هو اكثر المركبات حامضية بسبب قرب المجموعة الساحبة من المجموعة المتأينة حيث يكون عبر أصرتين , اما المركب 3 فهو اقل من المركب 1 لأنه تأثير المجموعة الساحبة يكون قليل جدا بسبب بعدها عن المجموعة الحمضية , المركب 2 فهو اقل المركبات حامضية بسبب عدم ارتباطه باي مجموعة ساحبة ونما يحتوي على مجموعة دافعة بالحث تقلل من الصفة الحمضية.

**تأثير الحث الدافع:** المجاميع الدافعة تعمل على تقليل قوة الحامض بسبب زيادة الكثافة الالكترونية على مجموعة الكربوكسيل مما يجعل تمسكها بالبروتون قويا. ومن امثلة المجاميع الدافعة (-), -OH, -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>

(OR

تأثير الرنين

في الأحماض الكربوكسيلية، يمكن أن يُظهر الرنين تأثيرًا على الحمضية. يتمثل تأثير الرنين في توزيع الشحنة السالبة المتبقية على ذرة الأكسجين بعد إزالة البروتون (+H) على الكربون والأكسجين في مجموعة الكربوكسيل (-COOH). هذا التوزيع يساعد على استقرار الأنيون الناتج (الأنيون الكربوكسيلات) مما يزيد من حامضية المركب.

ملخص العوامل المؤثرة:

تأثير الحث: يعتمد على وجود مجموعات ساحبة أو دافعة للإلكترونات عبر روابط سيكما.

الحث الساحب: يزيد الحمضية.

الحث الدافع: يقلل الحمضية.

تأثير الرنين: استقرار الأنيون الناتج عن طريق توزيع الشحنة عبر الرنين، مما يزيد من الحمضية.

### قاعدية المركبات العضوية

قاعدية المركبات العضوية تشير إلى قدرة المركب العضوي على العمل كقاعدة، وهي المركبات التي تستطيع استقبال البروتونات ( $H^+$ ) أو التبرع بزواج من الإلكترونات .

تحدد قاعدية المركبات العضوية بعدة عوامل:

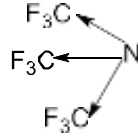
- 1- التركيب الكيميائي: وجود مجموعات وظيفية معينة مثل الأمينات ( $R-NH_2$ ) يمكن أن يزيد من قاعدية المركب العضوي حيث تحتوي الأمينات على ذرة نيتروجين تمتلك زوجًا من الإلكترونات الحرة، مما يجعلها قادرة على استقبال بروتون.
  - 2- التهجين: تهجين الذرات يؤثر أيضًا على القاعدية. فعلى سبيل المثال، الذرات ذات التهجين  $sp^3$  تميل لأن تكون أكثر قاعدية من الذرات ذات التهجين  $sp$ .
  - 3- الاستقرار الرنيني: الرنين الذي يثبت شحنة الذرة المستقبلة للبروتون يمكن أن يقلل من قاعدية المركب، لأن الاستقرار الرنيني يميل إلى توزيع الشحنة وجعلها أقل قدرة على جذب البروتونات.
  - 4- تأثي المجاميع المعوضة: يمكن لمجموعات جانبية معينة أن تزيد أو تقلل من القاعدية عن طريق سحب أو دفع الإلكترونات. فالمجموعات الساحبة للإلكترونات تقلل من قاعدية المركب، بينما المجموعات الدافعة للإلكترونات تزيد منها.
- يمكن قياس القاعدية عادةً من خلال ثابت الاتزان ( $pK$ ) للمركب، فكلما كان ثابت  $pK$  مرتفعًا، كانت قاعدية المركب أكبر
- تزداد قوة القواعد النتروجينية كلما يزداد استعدادها لأخذ بروتون وبالتالي كلما يزداد وفرة المزدوج الإلكتروني غير المشترك على النيتروجين.



### الاقوى قاعدية

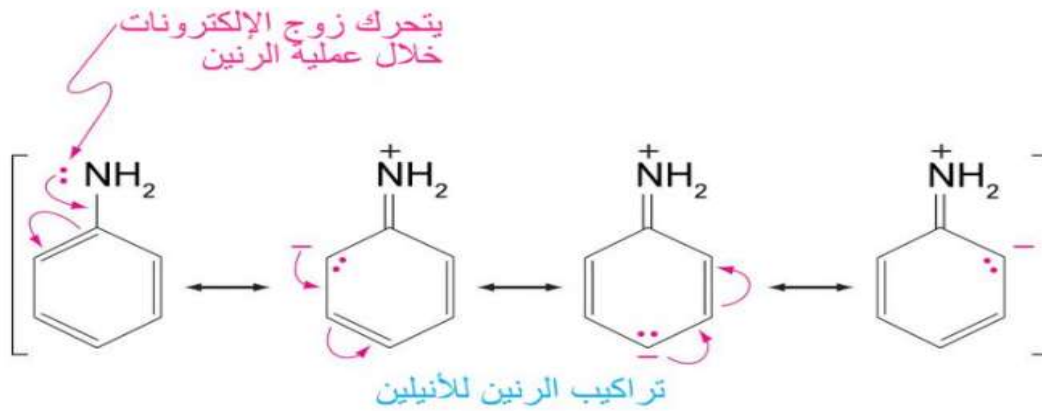
بسبب زيادة تأثير الحث الإلكتروني لمجاميع الألكيل المتزايدة الذي يجعل ذرة النتروجين أكثر سالبية. وتقاس القاعدية بصورة عامة في الماء

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.

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 كاربون 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  $\pi$  للنواة

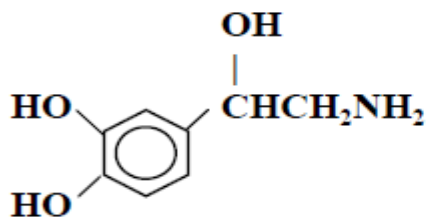


## الأمينات

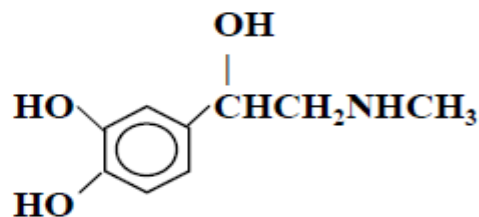
إن أكثر ثلاثة عناصر شائعة في الأنظمة الحية هي الكربون ، الهيدروجين والأكسجين ، أما العنصر الرابع الذي يلي هذه العناصر في أهميته فهو النيتروجين . حيث يدخل النيتروجين في تركيب البروتينات والأحماض النووية وكذلك في العديد من المركبات التي توجد طبيعياً وفي كلا المصدرين الحيواني أو النباتي .

وسوف نتطرق هنا وبشيء من التفصيل إلى مركبات الأمينات والتي هي مركبات عضوية تحتوي على ذرة نيتروجين ثلاثية التكافؤ مرتبطة بذرة أو أكثر من ذرات الكربون :  $RNH_2$  ،  $R_2NH$  أو  $R_3N$  .

وتنتشر الأمينات وبصورة شائعة في النباتات والحيوانات وأن العديد من هذه الأمينات له فعالية فسيولوجية . كمثال فأن اثنين من المحفزات الطبيعية الجسمية ، والتي يكونها الجسم ، للنظام العصبي السمبائي هما نوربينفرين وايبينفرين ( نور ادرينالين ، ادرينالين ) ، كليهما من مركبات بيتا - فينيل ايثيل أمين ، ايثيل أمين .



نوربينفرين ( نور ادرينالين )



ايبينفرين ( ادرينالين )

الخواص الفيزيائية للأمينات :

تعد الأمينات من المركبات القطبية ( Polar ) وعلى هذا الأساس فإن الأمينات عدا الثنائية يمكنها أن تكون روابط هيدروجينية بينية ( Intermolecular hydrogen bonda ) وبهذا فإنها تشبه الأمونيا .

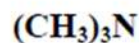
ولقد وجد أن الرابطة الهيدروجينية N.....HN هي أضعف من الرابطة الهيدروجينية مع الأوكسجين O....HO وذلك بسبب كون ذرة النتروجين أقل سالبية من الأوكسجين ولهذا فإن رابطة NH هي أقل قطبية .

وينعكس عن هذه الرابطة الهيدروجينية الضعيفة بين جزيئات الأمين ارتفاع نسبي في درجات غليان الأمينات .

ولقد وجد أن هذه الدرجات هي أعلى من درجات غليان المركبات التي لا يمكنها تكوين مثل هذه الروابط ( مثل الألكينات والأثيرات ) وأقل من درجات غليان المركبات القادرة على تكوين روابط هيدروجينية قوية ( كالكحولات ) والتي لها نفس الأوزان الجزيئية التقريبية .

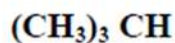
ولما كانت الأمينات الثالثية لا تحتوي على رابطة NH فإنها سوف لا تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية بينية في حالتها السائلة النقية ، وعلى هذا الأساس فإن الأمينات الثالثية تمتلك درجات غليان أقل من مثيلاتها الأولية والثانوية .

وأنها مقاربة لدرجات غليان الألكينات ذات الأوزان الجزيئية المقاربة لها مثلاً :

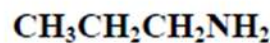


°3 م

لا يمكنها تكوين روابط هيدروجينية



°10 م -

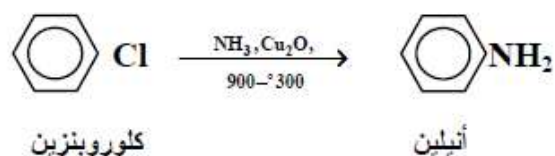


درجات الغليان °48 م

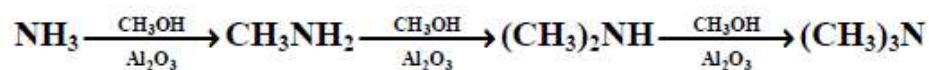
يمكنه تكوين روابط هيدروجينية



ب- من خلال معاملة كلوروبنزين مع الأمونيا عند درجات حرارة وضغط عالين وبوجود عوامل محفزة ، كما يلي :

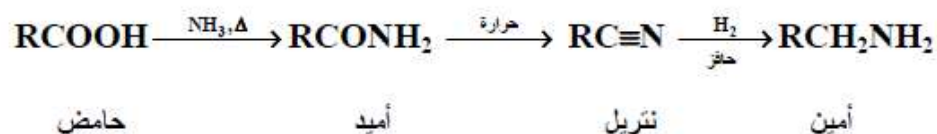


كذلك تحضر الأمينات الأليفاتية صناعياً باستخدام الميثانول والأمونيا بوجود عامل مساعد ، فمثلاً يمكن تحضير ميثيل أمين ، ثنائي ميثيل أمين ، ثلاثي ميثيل أمين من خلال ذلك ، كما يلي :



وأخيراً فإنه يمكن تحضير الأمينات باستخدام الأحماض الكربوكسيلية

كما يلي :



## أسباب قاعدية الأمينات

- 1- وجود الزوج الإلكتروني الحر على النيتروجين: تحتوي ذرة النيتروجين في مجموعة الأمين على زوج إلكتروني (غير مشترك)، وهذا الزوج يجعلها قادرة على قبول البروتونات ( $H^+$ ) ، مما يعطيها صفة القاعدية.
- 2- تأثير الإلكترونات المانحة من المجموعات المتصلة: تزداد قاعدية الأمينات عندما تكون هناك مجموعات متصلة بالنيتروجين تعمل كمانحة للإلكترونات (مثل مجموعات الألكيل)، حيث تدفع هذه المجموعات الإلكترونات نحو النيتروجين وتزيد من كثافة الإلكترونات عليه، مما يعزز قدرته على قبول البروتونات.

## العوامل المؤثرة على قاعدية الأمينات

- 1- نوع الأمين:
  - أمينات أولية وثانوية وثالثية: تعتمد القاعدية على نوع الأمين، حيث تتفاوت قوة قاعدية الأمينات الأولية والثانوية والثالثية تبعًا لطبيعة المجموعات المتصلة بالنيتروجين وتأثيرها على الكثافة الإلكترونية.
- 2- التأثير الإلكتروني للمجموعات المرتبطة:
  - إذا كانت هناك مجموعات مانحة للإلكترونات (مثل الألكيل)، فإنها تزيد قاعدية الأمين.
  - أما إذا كانت هناك مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة النيترو  $NO_2$  ، فإنها تقلل من قاعدية الأمين.
3. التأثير الفراغي (الإعاقة الفراغية):
  - إذا كانت هناك مجموعات كبيرة الحجم مرتبطة بالنيتروجين، فقد تعيق اقتراب البروتونات، مما يقلل من القاعدية، وهذا يؤثر على قاعدية الأمينات الثلاثية خاصةً.
4. المذيب:
  - يلعب نوع المذيب دورًا مهمًا، فالأمينات تكون أكثر قاعدية في المذيبات غير القطبية لأن الزوج الإلكتروني الحر يكون متاحًا للتفاعل مع البروتونات.

في الكيمياء العضوية، يؤثر الحث (Inductive Effect) والرنين (Resonance Effect) بشكل كبير على قاعدية المركبات العضوية. يمكن تلخيص تأثير كل منهما على القاعدية كالآتي:

### 1. تأثير الحث

الحث هو انتقال الشحنة الكهربائية عبر سلسلة من الذرات نتيجة لاختلاف الكهروسالبية بينها. ينتج عنه سحب أو دفع الشحنة السالبة (الإلكترونات) باتجاه أو بعيداً عن الذرة القاعدية.

- الحث السالب (-I Effect): عندما تسحب مجموعة ما الإلكترونات باتجاهها مثل مجموعة النيترو- $\text{NO}_2$  أو الهالوجينات، يؤدي ذلك إلى تقليل كثافة الإلكترونات على الذرة القاعدية (كذرة النيتروجين في الأمينات)، مما يقلل من قاعدية المركب.
- الحث الموجب (+I Effect): عندما تدفع مجموعة ما الإلكترونات باتجاه الذرة القاعدية مثل مجموعة الألكيل  $\text{-CH}_3$ ، يزيد ذلك من كثافة الإلكترونات على الذرة القاعدية، مما يزيد من قاعدية المركب.

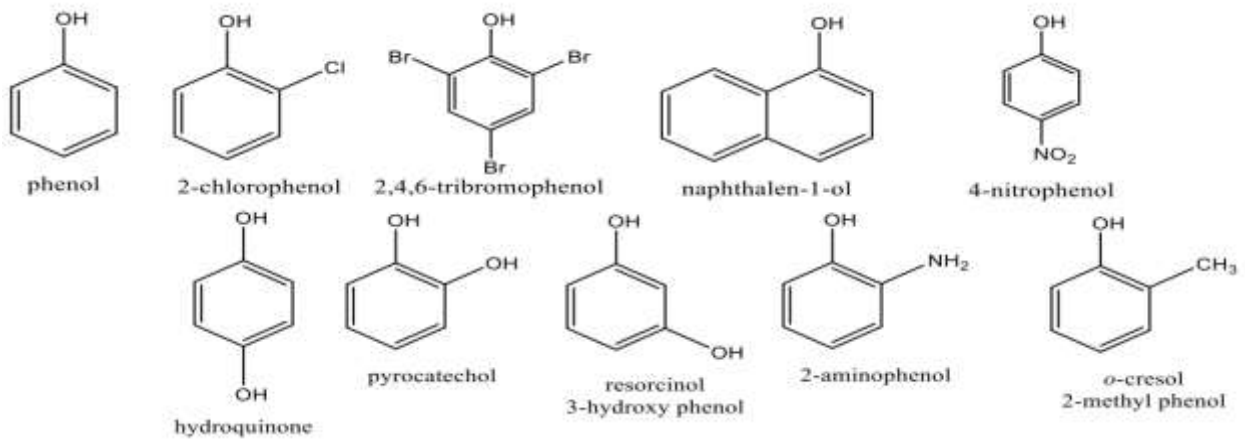
### 2. تأثير الرنين

الرنين هو توزيع الشحنة السالبة على عدة ذرات عن طريق إنشاء تراكيب رنينية محتملة للمركب. يحدث الرنين غالباً في الأنظمة المحتوية على روابط باي ( $\pi$ ) مثل المركبات الأروماتية.

- الرنين الموجب: عندما تنتقل الشحنة عبر الرنين وتستقر جزئياً على الذرة القاعدية، يزداد الاستقرار وبالتالي تزداد القاعدية، مثل في الفينولات.
- الرنين السالب: عندما يقلل الرنين من كثافة الشحنة السالبة على الذرة القاعدية، يقلل ذلك من القاعدية، مثل المركبات التي تحتوي على مجموعة الكربونيل القريبة من الذرة القاعدية.

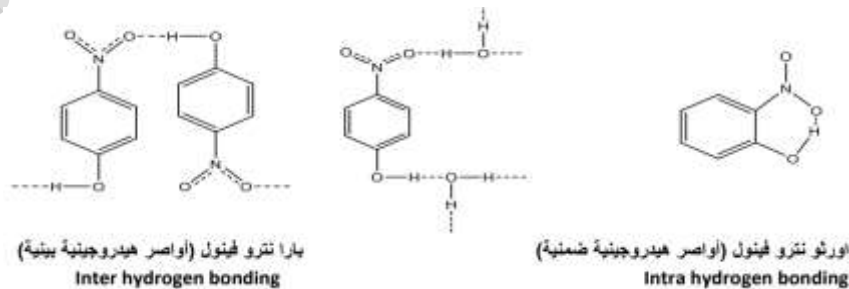
## الفينولات Phenols

مركب عضوي اروماتي يحتوي على مجموعة OH معوضة على حلقة البنزين مباشرة صيغتها العامة ArOH حيث ان Ar فينيل او فينيل معوض , نفثيل او نفثيل معوض



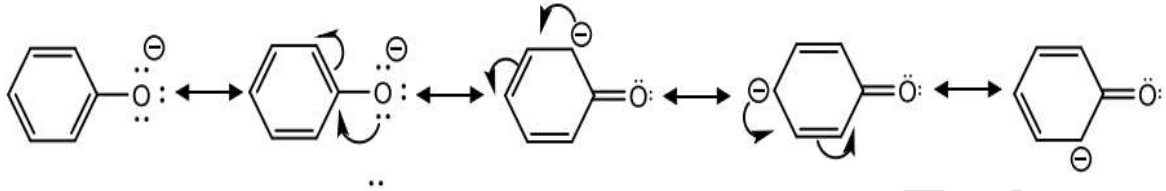
### الخواص الفيزيائية

الفينول النقي مادة متبلورة عديمة اللون وقد يتواجد بلون بني او وردي بسبب تأكسده , مركبات قطبية وهي أكثر قطبية من الكحولات المشبعة ولها قدرة على تكوين أواصر هيدروجينية قوية تذوب نسبيا في الماء , الفينول درجة انصهاره وجليانه وذوبانيته وحمضيته أكبر من الهكسانول الحلقي , تختلف معوضات الفينول في خواصها الفيزيائية مثال بارا نثرو فينول تمتاز بارتفاع درجة غليانها وذوبانيتها في الماء أكبر من اورثو نثرو فينول والسبب يعود الى ان بارا نثرو فينول يكون أواصر هيدروجينية بينية تسبب ارتفاع درجة غليانها والى تكوين أواصر هيدروجينية بينها وبين الماء ولهذا تذوب في الماء , أما اورثو نثرو فينول فإنها تكون أواصر هيدروجينية ضمنية تقلل من غليانها وأيضاً تقلل من ذوبانيتها في الماء



## حامضية الفينولات

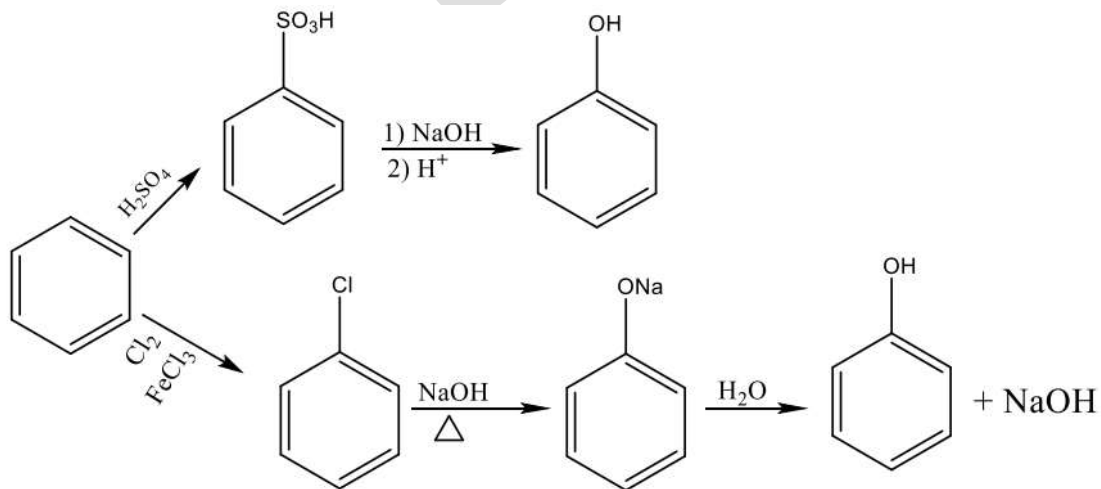
هي مركبات ضعيفة الحامضية ولكنها أعلى حامضية من الكحولات والسبب يعود عند فقدان البروتون يتكون ايون الفينوكسيد الذي يكون أكثر استقرار من الفينول من خلال انتشار الشحنة السالبة على الحلقة الاروماتية



فإن المجاميع المعوضة الساحبة للاكترونات مثل (الهالوجين, CN, والنايترو) ستزيد الحامضية أما بالنسبة للمجاميع الدافعة للاكترونات مثل المثل فإنها ستقلل الحامضية.

## طرق التحضير

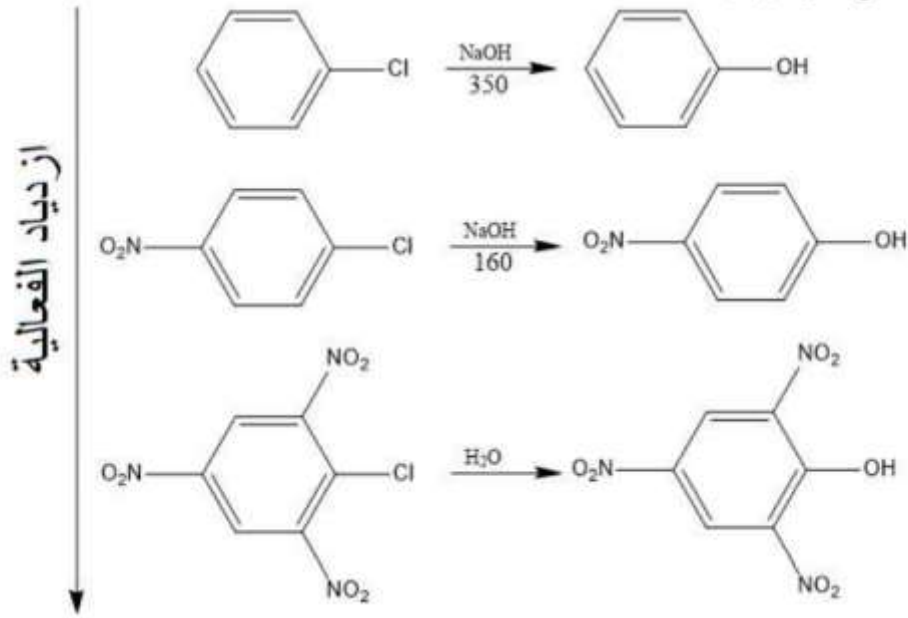
1-سلفنة أو كلورة البنزين ثم ادخال مجموعة الهيدروكسيل بتفاعل تعويضي نيوكليو فيلي باستخدام قاعدة قوية



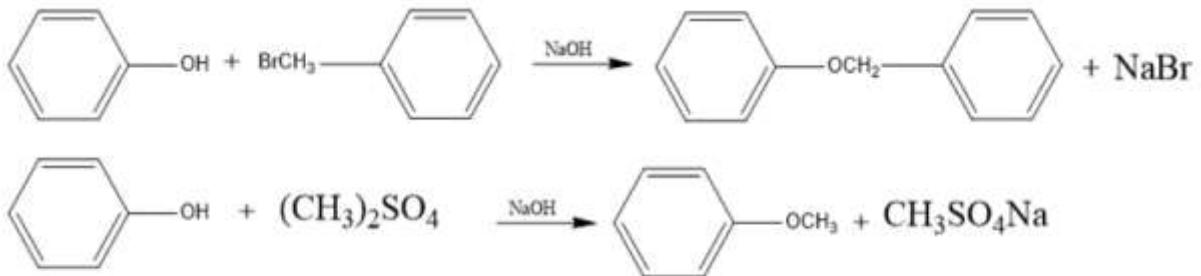
ويدعى هذا التفاعل الذي يستعمل كلورة بنزين لتحضير الفينول طريقة دوو (Dow process)

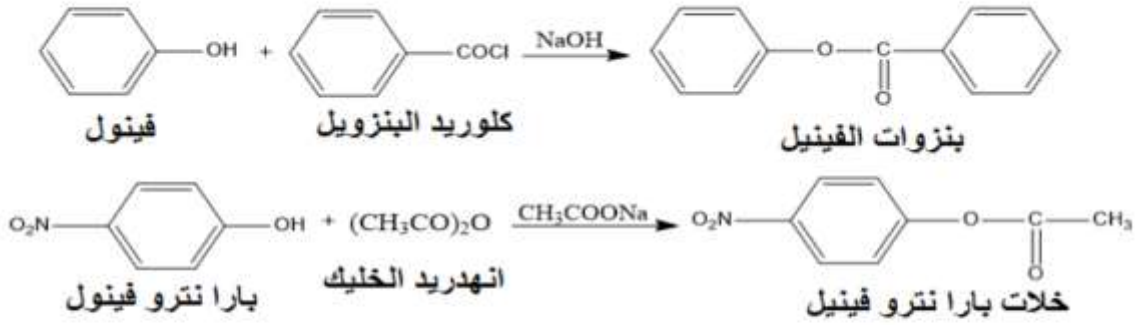
2-تحلل هاليدات الارييل بقاعدة

تزداد فعالية هاليدات الارييل تجاه النيوكليوفيلات مثل (OH) كلما عوضه بمجاميع ساحبة للإلكترونات في الموقع أورثو وبارا بالنسبة لذرة الهالوجين وذلك لأنها ستقلل الكثافة الإلكترونية على الحلقة البنزينية وتجعلها أكثر استعدادا للتفاعل مع النيوكليوفيلات

تفاعلات الفينولات Reactions of Phenols

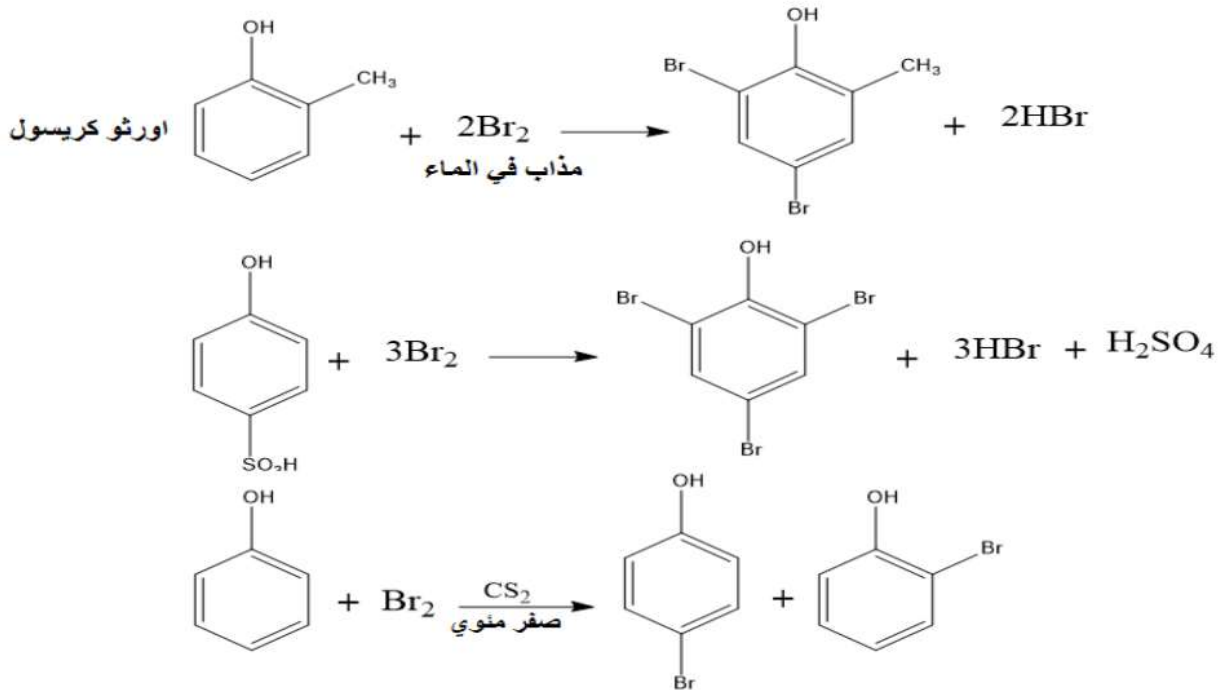
1- تكوين الايثرات (تفاعل ويليامسون) : هو تفاعل هاليد الالكيل مع فينوكسيد الصوديوم لتنتج الايثرات



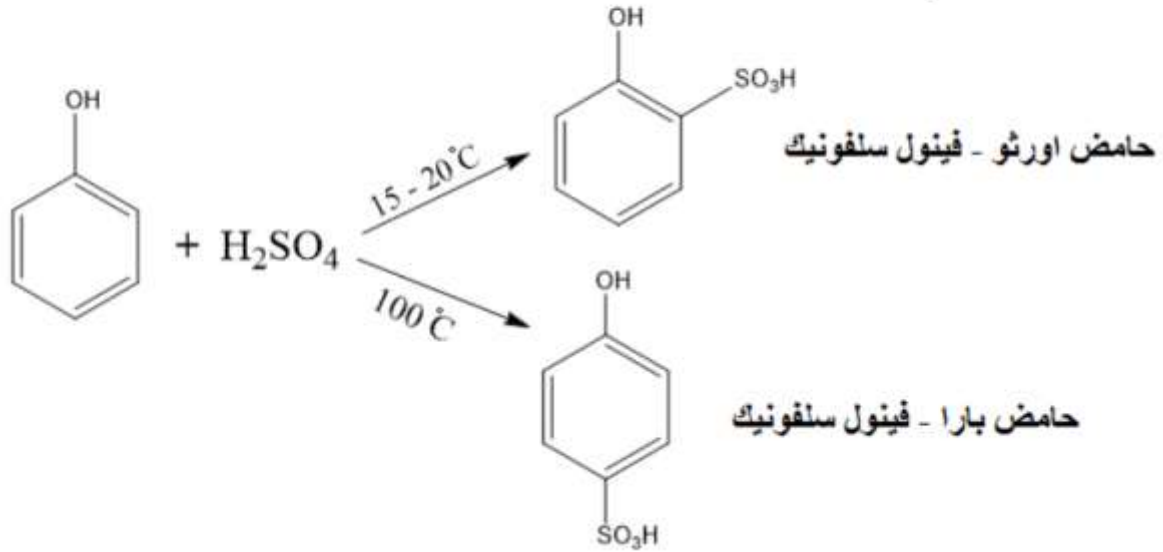
2-تكوين الاسترات:

2- تفاعلات التعويض في الحلقة الاروماتية : مجموعة (OH) تعتبر من المجاميع المنشطة للحلقة تجاه تفاعلات التعويض الالكتروفيلية الاروماتية وانها ذات توجيه لمواقع اورثو - بارا , ومن اهم التفاعلات ما يلي :

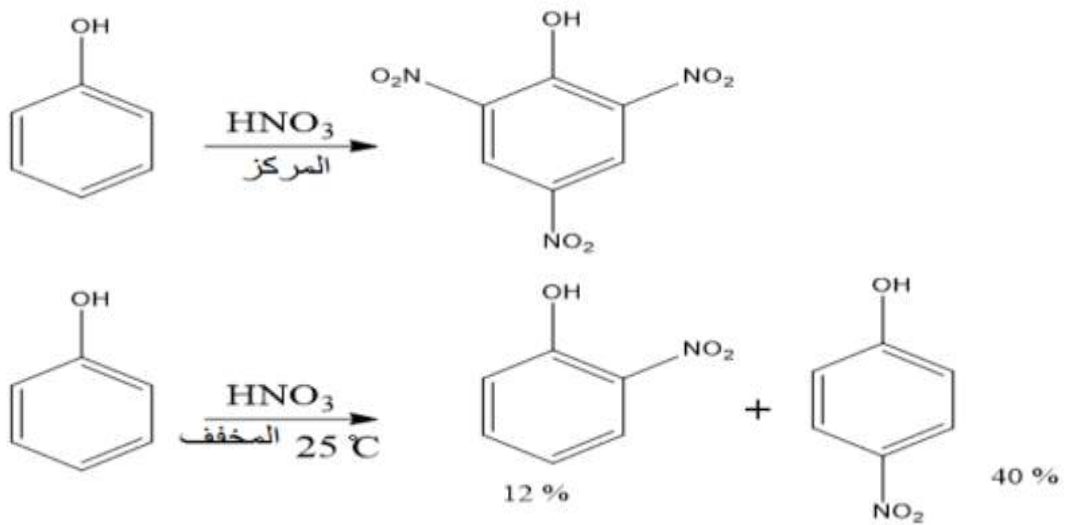
## 1- هلجنة الفينولات أو الفينولات المعوضة بالبروم



**2-السلفنة :** تعتمد على درجات الحرارة لتعطي نواتج أورثو أو بارا



**3-النيترة :** تعتمد على تركيز حامض النتريك



## الكيمياء الفراغية

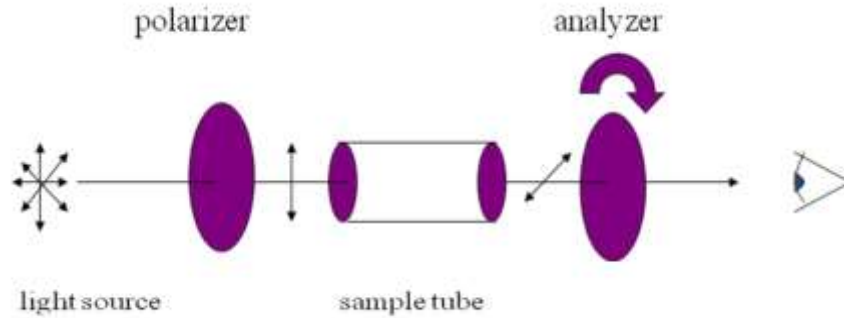
تتناول الكيمياء الفراغية التمثيل ثلاثي الأبعاد للجزيء في الفضاء. ولهذا آثار واسعة النطاق في الأنظمة البيولوجية. على سبيل المثال، غالبًا ما تتكون معظم الأدوية من متماكبات فراغية واحد لمركب ما. من بين المتراكبات الفراغية، قد يكون لأحدها تأثيرات إيجابية على الجسم، بينما قد لا يكون متراكب فراغية آخر سامًا، أو قد يكون كذلك. ومن الأمثلة على ذلك دواء الثاليدوميد الذي استُخدم خلال خمسينيات القرن الماضي لقمع غثيان الصباح. وللأسف، وُصف هذا الدواء كمزيج من المتراكبات الفراغية، وبينما كان أحد المتراكبات الفراغية فعالاً في السيطرة على غثيان الصباح، تسبب المتراكب الفراغية الآخر في تشوهات خلقية خطيرة.

تركز دراسة الكيمياء الفراغية على المتراكبات الفراغية، وتغطي كامل نطاق الكيمياء العضوية وغير العضوية لكي يتم توضيح البنية ثلاثية الأبعاد للجزيء وتأثيرها على الخواص الفيزيائية والكيميائية بالكيمياء الفراغية و لتمثيل الجزيء كجسم ثلاثي الأبعاد، نحتاج إلى ذرة كربون واحدة على الأقل مهجنة  $sp^3$



## الفعالية البصرية

نعلم أن الضوء العادي يتكون من أشعة ذات أطوال موجية مختلفة تهتز في جميع الاتجاهات عمودياً على مسار انتشاره. يمكن جعل هذه الاهتزازات تحدث في مستوى واحد عن طريق تمرير الضوء العادي عبر منشور نيكول المستقطب. يُطلق على هذا الضوء الذي تحدث اهتزازاته في مستوى واحد فقط اسم الضوء المستقطب المستوي.

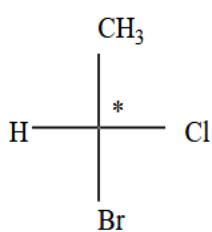
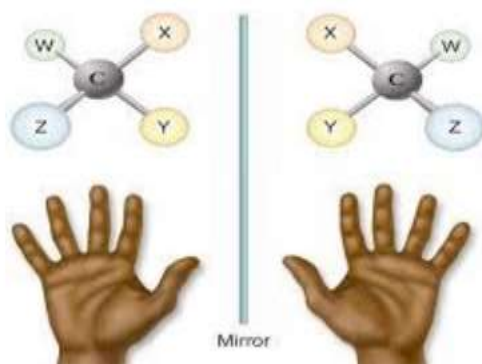


المركبات التي تدور حول مستوى الضوء المستقطب تُسمى مركبات نشطة بصريًا، وتُعرف هذه الخاصية بالنشاط الضوئي. يوجد نوعان من دوران مستوى الضوء المستقطب:

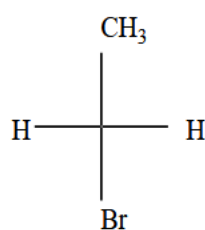
- يمينية الدوران: إذا دارت المركبة حول مستوى الاستقطاب إلى اليمين (مع عقارب الساعة)، يُقال إنها يمينية الدوران باللاتينية (dexter-right): ويُرمز لها بالرمز (+) أو 'd'.
- يسارية الدوران: إذا دارت المركبة حول مستوى الاستقطاب إلى اليسار (عكس عقارب الساعة)، يُقال إنها يسارية الدوران باللاتينية: laevus-left ويُرمز لها بالرمز (-) أو 'l'.

#### الكيرالية

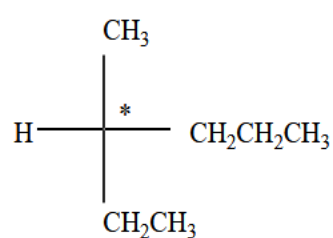
- مصطلح الكيرالية - تُستخدم كلمة الكيرالية (الكلمة اليونانية Chier، وتعني اليد) للإشارة إلى الأجسام ذات الأشكال اليمنى واليسرى، أي الجزيئات التي تتمتع بـ"خاصية اليد"، وتُسمى الخاصية العامة لهذه "الخاصية" بالكيرالية. الجسم الذي لا يمكن وضعه فوق صورته المرآتية يُعتبر كيراليًا.



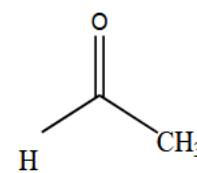
Chiral (asymmetric)  
has four different  
atoms bonded to  
carbon



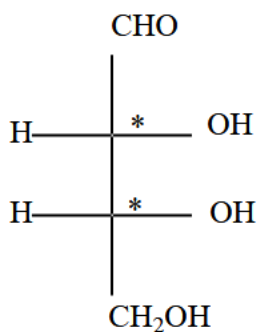
Achiral  
does not have  
four different  
atoms bonded to  
the carbon



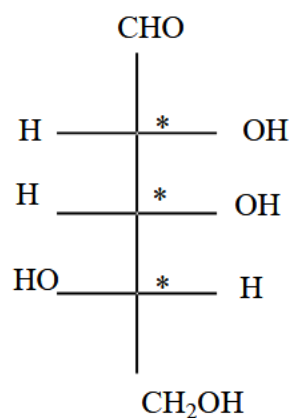
Chiral  
has four different  
groups bond to  
the carbon



Achiral  
only has three atoms  
bonded to the  
carbon



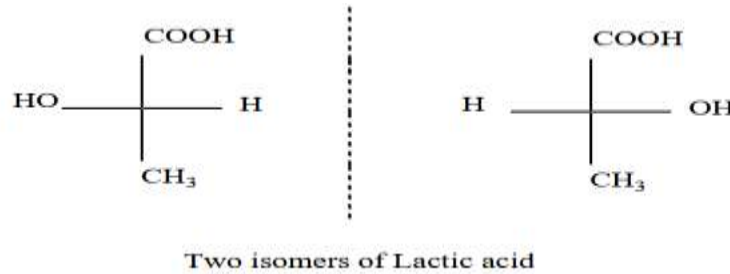
Chiral  
with two chiral centre



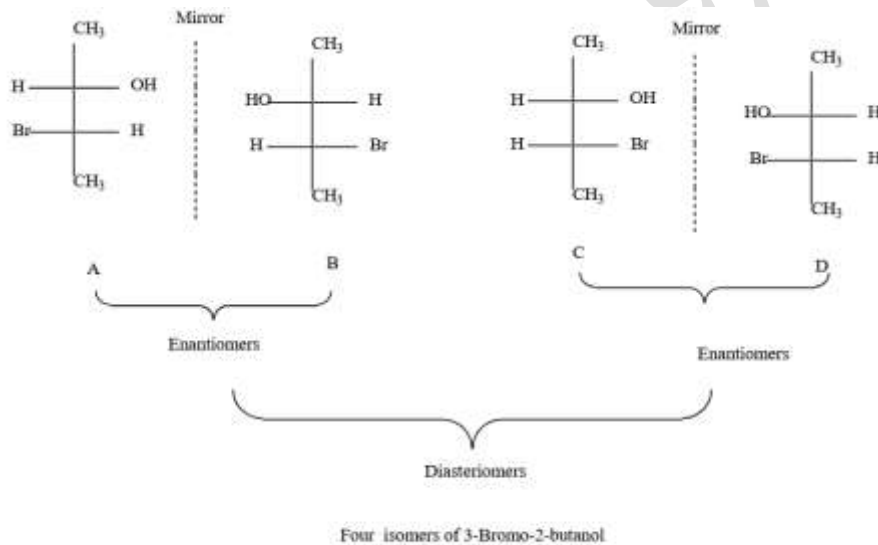
Chiral  
with three chiral centre

**المتراكبات الفراغية:** المتراكبات التي لها نفس الصيغة الجزيئية ولكن ترتيب ذراتها المكاني مختلف، تُعرف باسم المتراكبات الفراغية. وهي من الأنواع التالية

1- المتراكبات الفراغية Enantiomers: المتراكبات الفراغية التي تكون صورًا معكوسة غير متراكبة لبعضها البعض تُسمى المتراكبات الفراغية. الكيرالية شرط ضروري وكاف لوجود المتراكبات الفراغية. توجد هذه المتراكبات دائمًا كأزواج منفصلة.

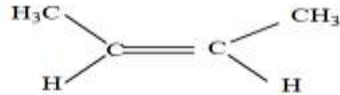


2- الدايستيريومرات: الدايستيريومرات التي لا تكون صورًا معكوسة لبعضها البعض تسمى الدايستيريومرات



3- المتراكبات الهندسية: تنشأ المتماكبات الهندسية نتيجة دوران محدود حول رابطة كربون-كربون. تُسمى هذه المتراكبات أيضًا سيس-ترانس. تظهر هذه في مجموعة متنوعة من المركبات، مثل المركبات التي تحتوي على رابطة مزدوجة  $C=C$ ،  $C=N$ ،  $N=N$ ، أو المركبات التي تحتوي على بنية حلقيّة، أو المركبات التي تحتوي على دوران محدود بسبب عائق فراغي

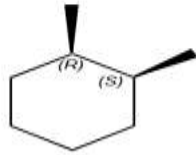
د. يسرى عبدالغفور محمد



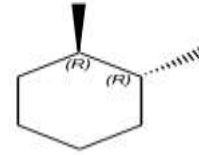
Cis isomer



Trans isomer



Cis isomer



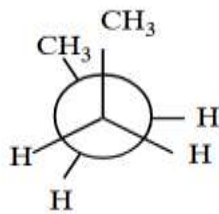
Trans isomer

4-الإيزومرات التشكلية (Conformational isomers):

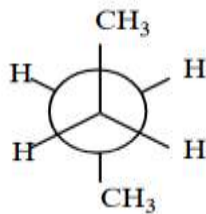
هي الإيزومرات التي يمكن تحويل بعضها إلى بعض عن طريق الدوران حول رابطة أحادية.

مثال: الأشكال المتطابقة (Eclipsed)، والمتوازية جزئياً (Gauche)، والمتعاكسة (Anti) لمركب البيوتان جميعها تُعدّ إيزومرات تشكل أو توافق لبعضها البعض.

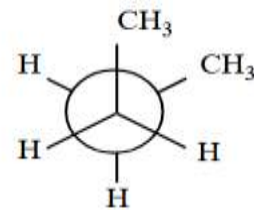
- المتطابقة (Eclipsed): تعني أن المجموعات المتماثلة تقع على خط واحد مباشرة مع بعضها.
- المتوازية جزئياً (Gauche): تعني أن المجموعات المتماثلة تقع بزواوية  $60^\circ$  فيما بينها.
- المتعاكسة (Anti): تعني أن المجموعات المتماثلة تقع بزواوية  $180^\circ$  فيما بينها.



Eclipsed



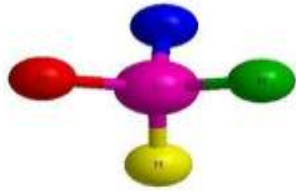
Anti



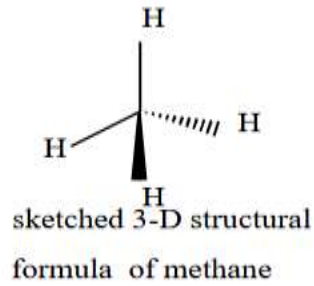
Gauche

تمثيل الجزيئات ثلاثية الأبعاد

## 1- إسقاط Flying-Wedge

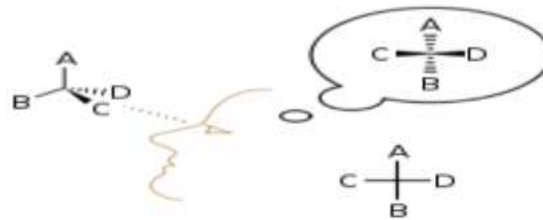
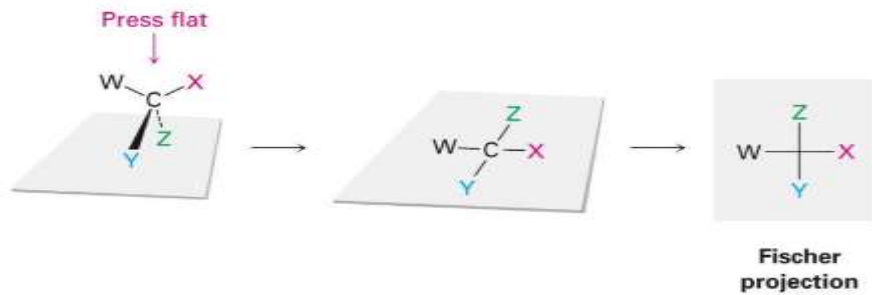


“Ball and stick” model  
of 3-D structure of methane



## 2- إسقاط فشر

يوفر إسقاط فيشر طريقة سهلة لرسم جزيء ثلاثي الأبعاد على ورق ثنائي الأبعاد، حيث تُرسم جميع الروابط كخطوط متصلة حول ذرة الكربون غير المتماثلة (المركز الكيرالي).

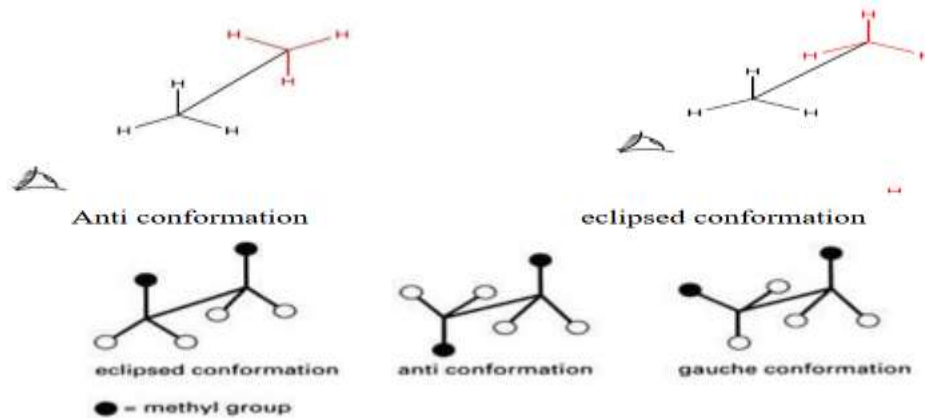


Example: glyceraldehyde



## 3- اسقاط Sawhorse

تُستخدم هذه الصيغة لتمثيل الترتيب الفراغي لجميع الذرات أو المجموعات المرتبطة بذرتي كربون متجاورتين. في هذا التمثيل تُرسم الرابطة بين ذرتي الكربون بشكل مائل وبطول أكبر نسبيًا من أجل توضيح الصورة. وتُعد ذرة الكربون السفلية اليسرى بمثابة الكربون الأمامي (المتجه نحو المراقب)، بينما تُعد ذرة الكربون العلوية اليمنى الكربون الخلفي (المتجه بعيدًا عن المراقب). مثال على ذلك: الإيثان

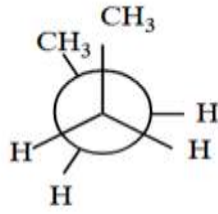


## 3- اسقاط نيومان

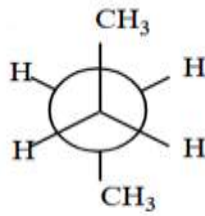
ابتكر نيومان (Newman) طريقة بسيطة جدًا لإسقاط الصيغ ثلاثية الأبعاد على ورق ثنائي الأبعاد، وتُعرف هذه الطريقة باسم إسقاط نيومان (Newman Projection).

- في هذه الصيغة يُنظر إلى الجزيء من الأمام أو على طول محور رابطة كربون-كربون.
- يُمثل ذرة الكربون الأقرب إلى العين بنقطة، بينما تُمثل ذرة الكربون الأبعد بدائرة.
- تُظهر الذرات أو المجموعات الثلاث المرتبطة بكل ذرة كربون وكأنها متصلة بالنقطة أو الدائرة بزوايا مقدارها  $120^\circ$  فيما بينها.
- في صيغة نيومان تكون جميع الروابط المتوازية في وضع مُطابق (Eclipsed) أو جميع الروابط المتقابلة أو المتعاكسة في وضع متناوب (Staggered).

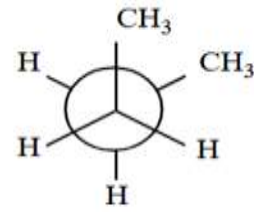
د. يسرى عبدالغفور محمد



Eclipsed



Anti

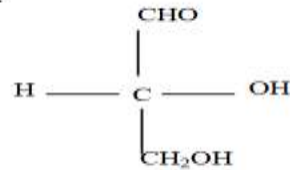


Gauche

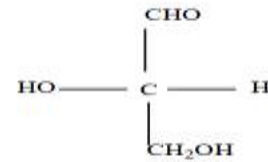
## نظام التسمية D ، L

يُستخدم هذا النظام بشكل رئيسي في كيمياء السكريات أو مركبات الكربونيل متعددة الهيدروكسيل النشطة بصريًا. جميع السكريات التي تُظهر صيغة إسقاط فيشر لها مجموعة OH على الجانب الأيمن من الذرة الكيرالية تنتمي إلى السلسلة D

Examples:



D(+)-glyceraldehyde



L(-)-glyceraldehydes

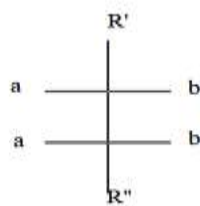
## نظام تسمية الإريثرو والثريو

تُستخدم هذه التسمية بشكل رئيسي في المركبات التي تحتوي فقط على مركزين فراغيين (كربونين غير متناظرين) وبالبُنى التالية:

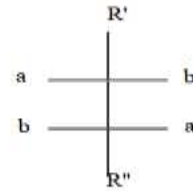


أي أنه من بين المجموعات الست المرتبطة بالكربونين غير المتناظرين، يجب أن تكون هناك مجموعة واحدة على الأقل متطابقة في كلا الكربونين.

عند تمثيل المركب بصيغة إسقاطية (Fischer projection formula)، إذا وُضعت المجموعتان المتماثلتان على نفس جانب الخط العمودي يُسمى المتماكب (erythro) إريثرو، أما إذا وُضعتا على جانبيين متقابلين فيُسمى المتماكب ثريو. (threo)

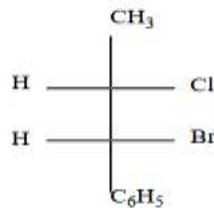


erythro form

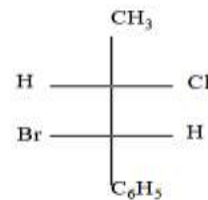


threo form

Following are some examples of *threo* and *erythro* form.



erythro form



threo form

### تسمية R.S.

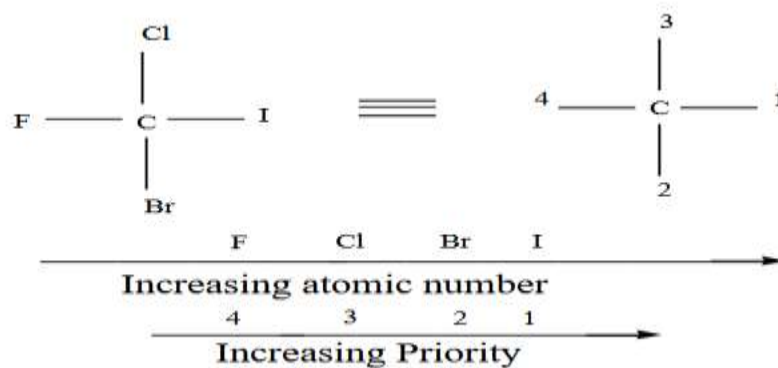
إن ترتيب المجموعات الأربع حول ذرة الكربون الكيرالية يُسمى **التكوين المطلق** (Absolute Configuration) لتلك الذرة. وقد وضع هذا النظام ثلاثة من الكيميائيين هم R.S. Cahn, C.K. Ingold and V. Prelog، ويُعرف هذا النظام باسم **نظام (R) و (S)** أو **نظام كان-إنغولد-بريلوغ-Cahn-Ingold-Prelog System**. يُشتق الرمز **(R)** من الكلمة اللاتينية *Rectus* التي تعني "يمين"، بينما يُشتق الرمز **(S)** من الكلمة اللاتينية *Sinister* التي تعني يسار. أي ذرة كربون كيرالية تمتلك إما تكوين **(R)** أو تكوين **(S)** وبالتالي فإن أحد المتراكبين المرآتيين (Enantiomers) يكون تكوينه **(R)** والآخر **(S)**. أما الخليط الراسيمي (Racemic Mixture) فيُشار إليه بالرمز **(RS)**، أي مزيج من الاثنين معاً.

تتضمن هذه التسمية خطوتين:

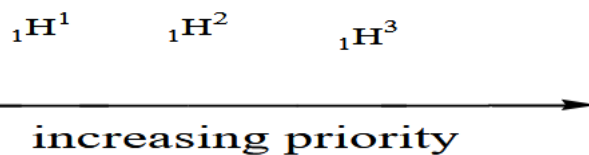
**الخطوة الأولى:** يتم إعطاء المجموعات أو الذرات الأربع المرتبطة بالمركز الفراغي (الكربون الكيرالي) ترتيباً من حيث الأولوية وفقاً لقواعد التسلسل.

**القاعدة الأولى:** إذا كانت جميع الذرات الأربع المرتبطة مباشرة بذرة الكربون الفراغية مختلفة، فإن الأولوية تعتمد على العدد الذري. الذرة ذات العدد الذري الأعلى تُعطى الأولوية القصوى أي (1). أما الذرة ذات العدد الذري الأقل فتُعطى أدنى أولوية أي (4). والمجموعة التي تحتوي على العدد الذري الأعلى بعد ذلك تُعطى أولوية (2)، والتي تليها تُعطى أولوية (3)، وهكذا.

على سبيل المثال:



القاعدة الثانية: إذا وجد نظيران أو أكثر للعنصر نفسه، فإن النظير ذو الكتلة الأعلى يُعطى الأولوية الأعلى



## ايون الكاربينيوم Carbonium Ions

هو ايون يحتوى ذرة كربون مركزية حاملة شحنة موجبة كمواد وسطية في التفاعل تكون نشطة جدا وذلك لان ذرة الكربون المركزية المشحونة بشحنة موجبة تحتوى ستة الكترونات في غلافها الخارجي ولذا لها ميل كبير لاكمال الثماني الالكتروني بالاتحاد مع اى مادة لها القدرة على اعطاء زوج من الالكترونات

أيون الكاربينيوم عبارة عن كربوكاتيون (Carbocation)، أي أن الكربون فيه يفقد إلكترونًا أو رابطة إلكترونية ويصبح ناقصًا للإلكترونات، فيحمل شحنة موجبة.

❖ خصائصه:

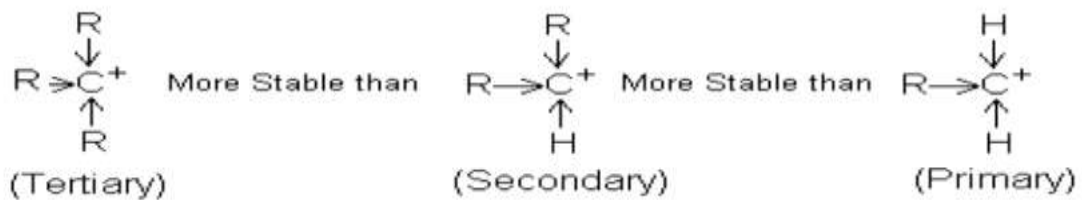
- الكربون في الكاربينيوم يكون مهجن  $sp^2$  غالبًا.
- الشكل الهندسي حول الكربون الموجب يكون مستوي ثلاثي (Trigonal planar) وزاوية الروابط تقارب  $120^\circ$ .

- الكربون الموجب يكون محبًا للنيوكليوفيلات (Electrophile) لأنه ناقص للإلكترونات.

❖ الاستقرار:

استقرار أيون الكاربينيوم يعتمد على موقع الشحنة:

- ثالثي: (Tertiary carbocation) الأكثر استقرارًا.
- ثانوي: (Secondary carbocation) متوسط الاستقرار.
- أولي: (Primary carbocation) قليل الاستقرار جدًا.
- ميثيل كاتيون: ( $CH_3^+$ ) غير مستقر تقريبًا.



**ايون الكاربنيون Carbanion**

هو نوع من الأيونات في الكيمياء العضوية، يتميز بأن ذرة الكربون فيه تحمل شحنة سالبة نتيجة امتلاكها لزوج إلكتروني زائد.

الكاربنيون هو أيون عضوي يحتوي على كربون مشبع  $sp^3$  أو  $sp^2$  أو  $sp$  يحمل شحنة سالبة، أي أن الكربون يحتوي على ثمانية إلكترونات في غلافه التكافئي (أربعة روابط + زوج إلكتروني حر).

◆ البنية:

- الكربون السالب يكون مرتبطاً عادةً بذرات أخرى مثل H ، أو مجموعة ألكيل، أو مجموعات أخرى.
- الزاوية بين الروابط تعتمد على نوع التهجين:

$sp^3$ : • شكل هرمي ثلاثي. (trigonal pyramidal)

$sp^2$ : • مثلث مستوي.

$sp$ : • خطي.

◆ الاستقرار:

- الكاربنيونات غير مستقرة عموماً، لكن استقرارها يزداد بوجود عوامل مثل:
- المجموعات الساحبة للإلكترونات مثل  $-NO_2$  ، (CN) التي تثبت الشحنة السالبة.
- الرنين (delocalization) مثل في الكاربانيونات المرافقة للأروماتيات.
- التهجين: الكاربنيون  $sp$  أكثر استقراراً من  $sp^2$  ثم  $sp^3$  لأن الكربون الأكثر s-character يمسك الإلكترونات بقوة أكبر.

◆ أمثلة:

- أيون الميثيل السالب  $-CH_3$  غير مستقر جداً
- الكاربنيون في حلقة البنزين (كجزء من آلية تفاعل).
- الكاربنيون الوسطي في تفاعلات مثل تفاعل ألدول



**الكواشف الإلكتروفيلية والنكليوفيلية**

## 1- الكواشف النكليوفيلية: (Nucleophilic Reagents)

هي الكواشف التي تحتوي على أزواج إلكترونات حرة (Lone pairs) أو روابط  $\pi$  قابلة للتبرع بالإلكترونات، أي أنها محبة للنوى. (Nucleus-loving).

النكليوفيل يكون غني بالإلكترونات (سالبة الشحنة أو محايد مع أزواج حرة)، لذلك يبحث عن مركز موجب أو ناقص الإلكترونات ليساهم بالإلكترونات.

☞ أمثلة على النكليوفيلات:

- الأنيونات:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .
- الجزيئات المحايدة الغنية بالإلكترونات:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{R-OH}$ .
- الروابط  $\pi$  مثل الألكينات:  $\text{C}=\text{C}$ .

☞ تفاعلاتها:

تهاجم المراكز الكهربية (الإلكترون الناقصة) مثل الكربون الكربوكاتيوني  $\text{C}^+$  أو الكربون المرتبط بذرة مسحوبة للإلكترونات مثل  $\text{C}$  في  $\text{C}=\text{O}$ .

## 2- الكواشف الإلكتروفيلية (Electrophilic Reagents)

هي الكواشف الفقيرة بالإلكترونات وتبحث عن أزواج إلكترونات، أي أنها محبة للإلكترونات.

الإلكتروفيل يكون موجب الشحنة أو محايد مع نقص إلكترونات (مدار فارغ).

☞ أمثلة على الإلكتروفيلات:

- الكاتيونات:  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

☞ تفاعلاتها:

تهاجم المراكز الغنية بالإلكترونات مثل النكليوفيلات (الأنيونات، الروابط  $\pi$ )

## تفاعلات الاستبدال

في المركبات التي لها ذرة سالبة الشحنة أو مجموعة ساحبة للإلكترونات electron-withdrawing مرتبطة بذرة كربون ذات تهجين  $sp^3$  يمكن أن تخضع لتفاعلات الاستبدال بذرة أو مجموعة أخرى وتعرف المجموعة التي تستبدل بالمجموعة بالمغادرة leaving group ويكون الاسم الأكثر دقة لهذه التفاعلات هو الاستبدال النيوكلوفيلي وذلك لأن الذرة أو المجموعة التي تحل محل المجموعة المغادرة تكون نيكلوفيل nucleophile

تتأثر الكيمياء الفراغية لنتائج تفاعلات الاستبدال النيوكلوفيلي بميكانيكيتين وهما  $S_N1$ ,  $S_N2$  بالإضافة إلى الكيمياء الفراغية للمتفاعل من حيث كونه كيرالي أو غير كيرالي فإذا كان المتفاعل كيرالي فإن التفاعل يحدث بطريقتين مختلفتين هما:- **الطريق الأولى هي حدوث التفاعل مع احتفاظ بالهيئة الفراغية للمتفاعل retention of configuration والطريقة الثانية هي حدوث التفاعل مع انقلاب في هيئة المتفاعل inversion of configuration** أولاً/ ميكانيكية  $S_N2$

اقترح البريطانيان Edward Hughes & Christopher Ingold سنة 1937م ميكانيكية لهذا التفاعل وقيل البدء في دراستها والعوامل المؤثرة عليه يجب أن نتعرف على معنى رمز الميكانيكية حيث يشير الحرف S إلى كلمة الاستبدال والحرف N إلى كلمة نيوكلوفيل والرقم 2 يشير إلى أن التفاعل ثنائي الجزيئة أي أن المرحلة الانتقالية تتضمن جزيئين في الخطوة المحددة لمعدل التفاعل.

$S_N2$  reaction : bimolecular Nuclophilic Substitution reaction وتعتمد هذه الميكانيكية على عدة عوامل أهمها:-  
**1- المجموعة المغادرة Leaving group** : لمعرفة تأثير المجموعة المغادرة على معدل التفاعل نأخذ هاليد ألكيل كمثل مع تثبيت مجموعة الألكيل وتغيير نوع الهالوجين [المجموعة المغادرة] وتفاعل مع نفس النيوكلوفيل تحت نفس الظروف.

## المعدلات النسبية للتفاعل

$RCH_2-I + HO^- \longrightarrow RCH_2-OH + I^-$	30,000
$RCH_2-Br + HO^- \longrightarrow RCH_2-OH + Br^-$	10,000
$RCH_2-Cl + HO^- \longrightarrow RCH_2-OH + Cl^-$	200
$RCH_2-F + HO^- \longrightarrow RCH_2-OH + F^-$	1

من خلال القيم السابقة نجد أن أيون الأيود هو أفضل مجموعة مغادرة وأيون الفلوريد هو المجموعة المغادرة الأكثر صعوبة وهذا يذكركم بقاعدة في الكيمياء العضوية وهي **المجموعة الأضعف قاعدية تكون الأكثر قدرة على المغادرة** وذلك لأن القاعدة الضعيفة تكون قاعدة مستقرة.

**2- النيوكلوفيل Nucleophile** : تسمى أحياناً الذرات أو الجزيئات التي لها زوج إلكترون غير مشارك في الربط lone-pair electrons بالقواعد وأحياناً أخرى تسمى نيوكلوفيلات ويكون الفرق بينهما هو أن **القاعدية** تعبر عن مدى مشاركة القاعدة بالزوج الإلكتروني غير المشارك في الربط حيث تكون القاعدة الأقوى الأفضل مشاركة بالإلكترونات والذي يحدد مقدار القاعدية هو ثابت الاتزان  $K_a$  equilibrium constant حيث يدل على ميل الحمض المرافق للقاعدة على فقد البروتون. أما **النيوكلوفيلية** فهي مدى سرعة النيوكلوفيل على مقدرته مهاجمة الذرة الناقصة إلكترون أو بها نقص إلكترون والذي يحدد مقدار النيوكلوفيلية هو ثابت المعدل rate constant k ويعطى بالعلاقة التالية:-

Rate law for an  $S_N2$  reaction =  $k_2$  [alkyl halide] [nucleophile]

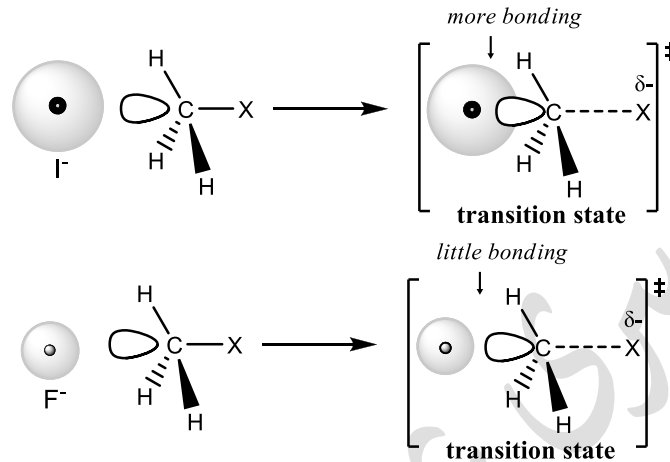
$k_2 \rightarrow$  a second-order reaction

في تفاعلات  $S_N2$  تكون النيوكلوفيلية هي مقدره النيوكلوفيل على الهجوم على ذرة كربون ذات تهجين  $sp^3$  مرتبطة بالمجموعة المغادرة.

عندما يكون للذرات نفس الحجم تقريبا فإن القواعد القوية تكون نيوكلوفيلات جيدة.

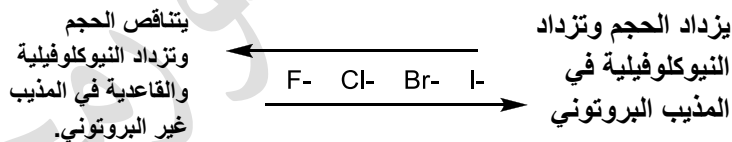


ولكن عندما يكون الهجوم على ذرات تختلف كثيرا في الحجم فإن هناك عامل آخر سوف يتدخل وهو قطبية الذرة *polarizability of atom* لأن الإلكترونات تكون بشكل أكثر على الذرة الأكبر وبالتالي تتحرك بحرية أكبر تجاه الشحنة الموجبة مما يؤدي إلى تداخل الإلكترونات مع مدارات ذرة الكربون.



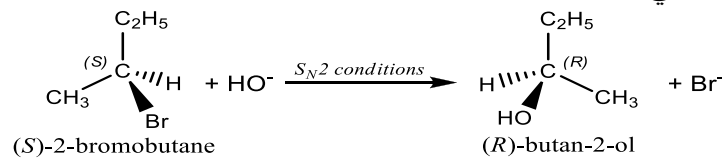
فإذا كان التفاعل يجري في مذيب قطبي غير بروتوني *aprotic polar* فهذا يعني أن الجزيئات لا تمتلك ترابط هيدروجيني بالأوكسجين أو النيتروجين وتكون العلاقة بين النيوكلوفيل والقاعدية كما هي القواعد القوية نيوكلوفيلات جيدة وبالتالي فإن أيون اليود هو النيوكلوفيل الأضعف بين أيونات الهاليدات في هذا المذيب.

وعندما يجري التفاعل في مذيب بروتوني *protic solvent* فهذا يعني أن الجزيئات تمتلك ترابط هيدروجيني بالأوكسجين أو النيتروجين وتصبح العلاقة بين القاعدية والنيوكلوفيل معكوسة *الذرة الأكبر تكون نيوكلوفيل جيد* وبالتالي يكون أيون اليود النيوكلوفيل الأفضل من بين أيونات الهاليدات في المذيب البروتوني.



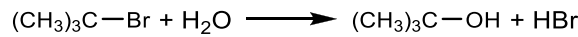
### الكيمياء الفراغية لتفاعل S<sub>N</sub>2

عندما يحتوي المتفاعل على مركز كيرالي فإن الكيمياء الفراغية لنتائج الاستبدال تكون كما في تفاعل (S)-2-bromobutane مع أيون الهيدروكسيد فإن التفاعل يخضع لميكانيكية S<sub>N</sub>2 ويكون الناتج الرئيس هو متشكل (R) لأن النيوكلوفيل سيهاجم من خلف الهالوجين ويحدث التفاعل مع انقلاب في الهيئة.



ميكانيكية S<sub>N</sub>1

من خلال فهمنا لتفاعلات S<sub>N</sub>2 فأنا نتوقع أن معدل تفاعل 2-bromo-2-methylpropane مع الماء بطيء جداً وذلك بسبب ضعف الماء كانيوكلو فيل وكذلك فإن هذا المتفاعل يعاني من إعاقة فراغية بالنسبة للهجوم النيوكلو فيلي ولكن في الواقع أن معدل هذا التفاعل أسرع بمليون مرة من تفاعل المركب bromomethane مع الماء (وهو لا يعاني من أي إعاقة فراغية) وبالتالي فإن التفاعل لا بد أن يكون تم بميكانيكية مخالفة لـ S<sub>N</sub>2



ويعطى معدل سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:-

$$\text{Rate } S_{N1} \text{ reaction} = k_1 [\text{alkylhalide}], k_1 \rightarrow \text{first order}$$

وتعتمد هذا الميكانيكية على عدة عوامل أهمها:-

**1- المجموعة المغادرة:** في تفاعلات S<sub>N</sub>1 بما أن الخطوة المحددة لتفاعل يكون هي تفكك هاليد الألكيل إلى كاربوكاتيون فيكون هناك عاملين يؤثران على معدل التفاعل هما:-  
أ. سهولة انفصال المجموعة المغادرة من على ذرة الكربون.

ب. ثبات الكاربوكاتيون المتكون. (وبالتالي لا يخضع هاليد اللكيل الأولي لتفاعل S<sub>N</sub>1)

الجدول التالي يوضح المعدل النسبي لتفاعلات S<sub>N</sub>1 لبروميد الألكيل والمذيب والنيوكلو فيل فيه هو الماء

alkylbromide		relative rate
tertiary	R <sub>3</sub> C-Br	1,200,000
secondary	R <sub>2</sub> CH-Br	11.6
primary	R <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Br	1.00
methyl	CH <sub>3</sub> -Br	1.05

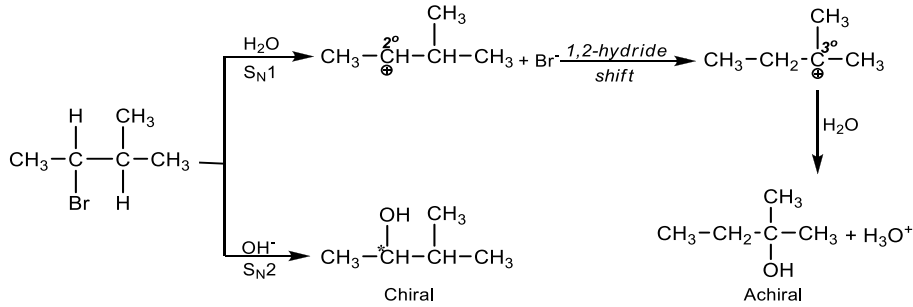
ولكن لماذا يختلف معدل التفاعل لنفس مجموعة الألكيل وتحت نفس الظروف ولكن يختلف فقط الهاليد؟

السبب في ذلك هو أن في تفاعلات S<sub>N</sub>1 توجد علاقة مباشرة بين القاعدية والمجموعة المغادرة حيث تكون القاعدة الضعيفة أقل ارتباطاً بالكربون وتصبح الرابطة C-X أكثر سهولة للكسر ونتيجة لذلك فإن يوديد الألكيل يكون الأكثر فعالية وتكون الفاعلية النسبية لهاليدات الألكيل في تفاعلات S<sub>N</sub>1 هي:- RI > RBr > RCl > RF

**2- النيوكلو فيل:** لا يشارك النيوكلو فيل في التفاعل إلا بعد تكوين الكاربوكاتيون ولهذا فإن فعاليته لا تؤثر على معدل التفاعل. في تفاعلات S<sub>N</sub>1 يجب أن يكون المذيب هو النيوكلو فيل ويسمى التفاعل مع المذيب solvolysis

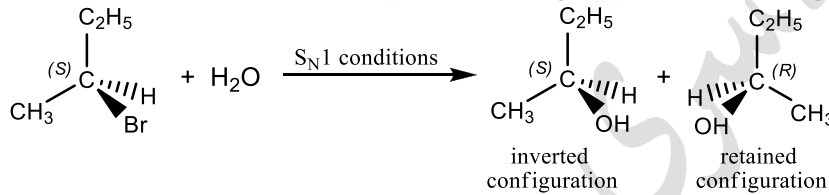
**3- الكاربوكاتيون:** إذا كان الكاربوكاتيون المتكون في تفاعل S<sub>N</sub>1 يمكن أن يحدث له إعادة ترتيب rearranges فإنه يمكن أن ينتج لنفس هاليد الألكيل مشكلات بنائية مختلفة بتفاعلات S<sub>N</sub>1 , S<sub>N</sub>2 وبما أن الكاربوكاتيون لا يتكون في تفاعلات S<sub>N</sub>2 فإن الهيكل الكربوني لا يخضع لإعادة الترتيب ولهذا يكون الناتج السائد من تفاعل S<sub>N</sub>1 يختلف عن الناتج السائد من تفاعلات S<sub>N</sub>2 .

في التفاعل التالي عندما يجري تحت الظروف المفضلة لتفاعل S<sub>N</sub>1 فإن الكاربوكاتيون المتكون أو لأص يخضع إزاحة -1,2 hydride من أجل تكوين كاربوكاتيون ثالثي أكثر استقراراً.



### الكيمياء الفراغية لتفاعلات $\text{S}_{\text{N}}1$

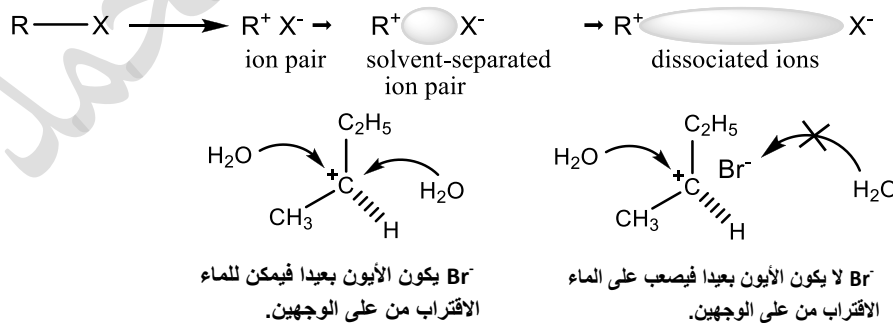
ينتج عن تفاعل (S)-2-bromobutane بالاستبدال بميكانيكية  $\text{S}_{\text{N}}1$  هينتين فراغيتين حيث يكون لإحداها نفس الهيئة الفراغية لهاليد الألكيل المتفاعل والثانية تكون عكس هيئة المتفاعل وذلك بسبب مقدرة النيوكوفيل على مهاجمة الكاربوكاتيون من على الجانبين بسبب الشكل المسطح للكاتيون وبالتالي ينتج خليط راسيمي.



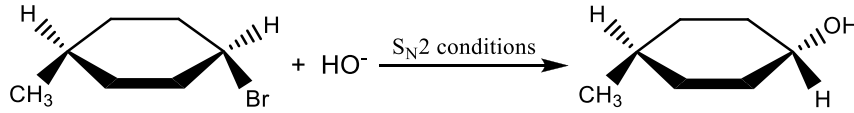
### ملاحظة

■ إذا كان ناتج تفاعل  $\text{S}_{\text{N}}1$  يؤدي إلى تكوين خليط متساوي في الكميات من المتشكلات الفراغية فإن ذلك يكون نتيجة لعملية الرسمزة الكاملة *complete racemization* وعندما تكون كمية أحد النواتج أكبر فإن التفاعل يكون حدث برسمزة جزئية *partial racemization*

■ إن أول من قام بتفسير سبب تكون ناتج انقلاب الهيئة في تفاعلات  $\text{S}_{\text{N}}1$  بشكل عام هو الكيميائي الكندي Saul Winstein حيث افترض أن الكاربوكاتيون المفضل من هاليد الألكيل ينتج بتكوين الأيون المزدوج *ion-pair* حيث يكون الارتباط بين الكربون والمجموعة المغادرة يكون منشطر ولكنهما قريبين من بعضهما مما يعني أن هناك جزء أو أكثر من المذيب يكون بينهما فإذا كان هجوم النيوكوفيل على الكاربوكاتيون المفصول بالكامل يكون الناتج رسمزة كاملة وإذا كان الهجوم على الكاربوكاتيون في الأيون المزدوج أو على زوج الأيونات المعزولة بالمذيب فيكون الناتج رسمزة جزئية والناتج السائد يكون مع انقلاب الهيئة.



■ في المركبات الحلقية عندما يتفاعل متشكل *cis* بميكانيكية  $S_N1$  فإن كل من المتشكلين *cis* , *trans* سوف يتكونان بسبب قدرة النيوكلوفيل من الاقتراب من الكاربوكاتيون الوسيط من على الجانبين أما عندما يخضع لميكانيكية  $S_N2$  فإن متشكل *trans* فقط هو الذي يتكون.



### مقارنة بين تفاعلات $S_N1$ , $S_N2$

لقد رأينا فيما سبق أن هاليدات الميثيل وهاليدات الألكيل تخضع فقط لتفاعلات  $S_N2$  وذلك لأن كاتيونات الميثيل والكاتيونات الكربونية الأولية سوف تتكون في تفاعل  $S_N1$  وهي غير ثابتة. بينما تخضع هاليدات اللكيل الثالثة لتفاعلات  $S_N1$  فقط وذلك بسبب الإعاقة الفراغية التي تحدثها وبالتالي لا تكون فعالة في تفاعلات  $S_N2$  أما بالنسبة لهاليدات الألكيل الثانوية بالإضافة إلى هاليدات *benzyli* وهاليدات *allylic* يمكن أن تخضع لتفاعلات  $S_N1$  ,  $S_N2$  وذلك لأنها تكون كاتيونات كربونية ثابتة نسبياً وكذلك الإعاقة الفراغية التي ترافقها لا تكون كبيرة أما هاليدات *aryl* وهاليدات *vinyllic* لا تخضع لتفاعلات  $S_N1$  ,  $S_N2$  الظروف المفضلة للتفاعل: إن هذا الأمر مهم جده في التحضير الكيميائي لأن تفاعل  $S_N2$  يعطي ناتج استبدال واحد فقط بينما تفاعل  $S_N1$  يمكن أن يعطي ناتجين استبدال إذا كانت المجموعة المغادرة مرتبطة بالمركز الكيرالي أو في حالة توفر إمكانية إعادة الترتيب للكاتيون الكربوني المتكون وعلى هذا الأساس يمكننا القول بأن تفاعلات  $S_N2$  تكون صديقة التصنيع الكيميائي بينما تفاعلات  $S_N1$  تكون بمثابة كابوس بالنسبة للتصنيع الكيميائي.

عندما يسمح تركيب هاليد الألكيل بأن يخضع لكل من تفاعلين  $S_N1$  ,  $S_N2$  فإن هناك ثلاث عوامل هي التي تحدد نوع الميكانيكية السائدة وهما:-

1. تركيز النيوكلوفيل.
2. فعالية النيوكلوفيل.
3. فعالية المذيب الذي يجري فيه التفاعل.

يمكن فهم هذه العوامل من خلال قانون المعدل للتفاعلين

$$\text{rate law for } S_N2 \text{ reaction} = k_2 [\text{alkyl halide}] [\text{Nu}] \rightarrow (1)$$

$$\text{rate law for } S_N1 \text{ reaction} = k_1 [\text{alkyl halide}] \rightarrow (2)$$

وبجمع المعادلتين

$$\text{rate} = k_2 [\text{alkyl halide}] [\text{Nu}] + k_1 [\text{alkyl halide}] \rightarrow (3)$$

من خلال المعادلة رقم (3) الخاصة بمعدل التفاعل نجد أن زيادة تركيز النيوكلوفيل يؤدي إلى زيادة معدل تفاعل  $S_N2$  والعكس صحيح ولكن لا تؤثر على معدل تفاعل  $S_N1$

وفي تفاعل  $S_N2$  تكون الخطوة البطيئة هي فقط الخطوة التي يهاجم فيها النيوكلوفيل هاليد الألكيل ويؤدي زيادة نشاط إلى زيادة معدل التفاعل أكثر وذلك عن طريق زيادة قيمة ثابت المعدل  $k_2$  لأن النيوكلوفيل الأكثر نشاطاً يكون له القدرة على طرد المجموعة المغادرة بشكل أسرع.

وفي تفاعل  $S_N1$  تكون الخطوة البطيئة هي التي يتفكك فيها هاليد الألكيل لتكوين الكاتيون الكربوني الذي يتفاعل في الخطوة الثانية مع النيوكلوفيل الموجود في خليط التفاعل وعليه فإن النيوكلوفيل الجيد يفضل تفاعل  $S_N2$  أكثر من تفاعل  $S_N1$  والنيوكلوفيل الفقير (الضعيف) يفضل تفاعل  $S_N1$  ولا يكون ذلك عن طريق زيادة معدل تفاعل  $S_N1$  نفسه ولكن من خلال التقليل من تفاعل  $S_N2$  المنافس. والخلاصة يمكن القول بأن:-

- ✓ تفاعل  $S_N2$  يكون مفضل بالتركيز العالي للنيوكلو فيل الجيد.  
 ✓ تفاعل  $S_N1$  يكون مفضل بالنيوكلو فيل الفقير.

**تأثير المذيب على معدل تفاعل  $S_N1$  :** في الخطوة المحددة لمعدل تفاعل  $S_N1$  الذي يتفاعل هو هاليد الألكيل ويكون الجزئ متعادل وله عزم قطبي صغير وتكون المرحلة الانتقالية المحددة لمعدل التفاعل لها شحنة كبيرة لأن الرابطة  $C-X$  تكون قد انشطرت وتصبح ذرة الكربون أكثر شحنة موجبة والهالوجين أكثر سالبية وعندها تصبح الشحنة في المرحلة الانتقالية أكبر من الشحنة على المتفاعلات وبالتالي فإن زيادة قطبية المذيب سوف تثبت المرحلة الانتقالية أكثر من المتفاعلات ويزداد معدل تفاعل  $S_N1$  والجدول التالي يبين تأثير قطبية المذيب على معدل تفاعل 2-bromo-2-methylpropane بميكانيكية  $S_N1$

المعدل النسبي للتفاعل	المذيب
	ماء , إيثانول %
1200	0 , 100
400	20 , 80
60	50 , 50
10	80 , 20
1	100 , 0

#### ملاحظة

■ طالما أن المركبات التي تخضع لتفاعل  $S_N1$  تكون متعادلة كهربائياً فإن زيادة قطبية المذيب تزيد من معدل التفاعل ولكن إذا كانت مشحونة فإن زيادة قطبية المذيب ستقلل من معدل التفاعل وذلك لأن المذيب سيعمل على زيادة تثبيت الشحنة الكلية على المتفاعلات بشكل أكبر من تثبيتها على الشحنة المنفصلة في المرحلة الانتقالية.

**تأثير المذيب على معدل تفاعل  $S_N2$  :** إن تغير قطبية المذيب تأثر على معدل تفاعل  $S_N2$  ويعتمد على كون المتفاعلات متعادلة أو مشحونة كما في تفاعلات  $S_N1$

إن معظم تفاعلات  $S_N2$  لهاليدات الألكيل تحدث بين نيوكلو فيل مشحون وهاليد الكيل متعادل وبالتالي فإن زيادة قطبية المذيب سوف تثبت بقوى الشحنة السالبة على النيوكلو فيل. وتكون للمرحلة الانتقالية كذلك شحنة سالبة ولكنها موزعة على ذرتين وبناءً عليه فإن التفاعل بين المذيب القطبي يثبت النيوكلو فيل أكثر من تثبيت المرحلة الانتقالية وبالتالي فإن قطبية المذيب تقلل من معدل التفاعل.

إذا حدث تفاعل  $S_N2$  بين هاليد ألكيل ونيوكلو فيل متعادل فإن الشحنة على المرحلة الانتقالية تكون أكبر من الشحنة على المتفاعلات المتعادلة وبالتالي فإن زيادة قطبية المذيب ستزيد من معدل التفاعل.

والخلاصة أن أسلوب تغيير مدى تأثير المذيب على معدل تفاعلات الاستبدال لا يعتمد على ميكانيكية التفاعل وإنما يعتمد على ما إذا المتفاعلات في الخطوة المحددة للتفاعل مشحونة أم لا.

عموماً أن الشحنة السالبة للنيوكلو فيل لن تذوب في المذيبات غير القطبية ولهذا تستخدم مذيبات قطبية غير بروتونية aprotic polar لأنها لا تكون رابطة هيدروجينية وهذه المذيبات تكون أقل تأثيراً من المذيبات البروتونية القطبية على إذابة الشحنة السالبة. فمثلاً معدل تفاعل  $S_N2$  مع الشحنة السالبة للنيوكلو فيل في مذيب قطبي غير بروتوني يكون أشد من التفاعل في مذيب قطبي بروتوني protic polar وهكذا فإن المذيب القطبي غير البروتوني يكون مخصص لتفاعل  $S_N2$  مع النيوكلو فيل المشحون بينما يستخدم المذيب القطبي البروتوني إذا كان النيوكلو فيل غير مشحون.

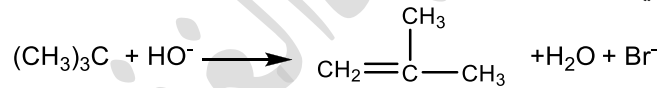
وبناء على ما سبق نقول بأن هاليد الألكيل الذي يمكن أن يخضع لتفاعلين  $S_N1$  و  $S_N2$  سوف يفضل تفاعل  $S_N2$  بالتركيز العالية للنيوكوفيل الجيد (مشحون) في مذيب قطبي غير بروتوني في حين يفضل تفاعل  $S_N1$  بالنيوكوفيل الفقير (متعادل) في المذيب القطبي البروتوني.

إذا كان معدل استبدال 2-bromobutane بـ  $OH^-$  في 75% إيثانول و 25% ماء عند درجة 30°م يعطى بالعلاقة:  $rate = k_1[2-bromobutane][OH^-] + k_2[2-bromobutane]$  (إذا كان تركيز النيوكوفيل 1M ؟  $k_1 = 3.2 \times 10^{-5}$ ,  $k_2 = 1.5 \times 10^{-6}$ )  
الجواب

$$\begin{aligned} \text{Percentage by } S_N2 &= \frac{S_{N2}}{S_{N2} + S_{N1}} \times 100 \\ &= \frac{3.2 \times 10^{-5} [2-bromobutane] [1.00] \times 100}{3.2 \times 10^{-5} [2-bromobutane] [1.00] \times 100 + 1.5 \times 10^{-6} [2-bromobutane]} \\ &= \frac{3.2 \times 10^{-5} [1.00] \times 100}{3.2 \times 10^{-5} [1.00] \times 100 + 1.5 \times 10^{-6}} = 96\% \end{aligned}$$

### تفاعلات الحذف Elimination reactions

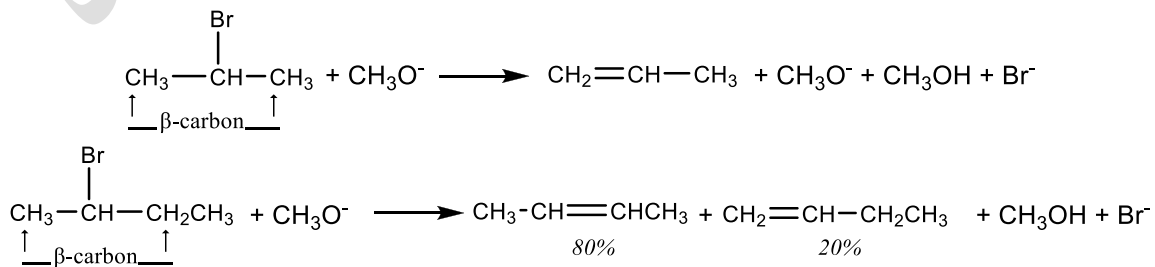
كما في تفاعلات الاستبدال فإنه يوجد نوعين لتفاعل الحذف هما  $E1$ ,  $E2$   
تفاعل حذف  $E2$ : أن تفاعل 2-bromo-2-methylpropane مع أيون الهيدروكسيد هو مثال على تفاعل  $E2$  حيث يشير الحرف  $E$  إلى كلمة حذف والرقم 2 إلى ثنائي الجزيئة bimolecular



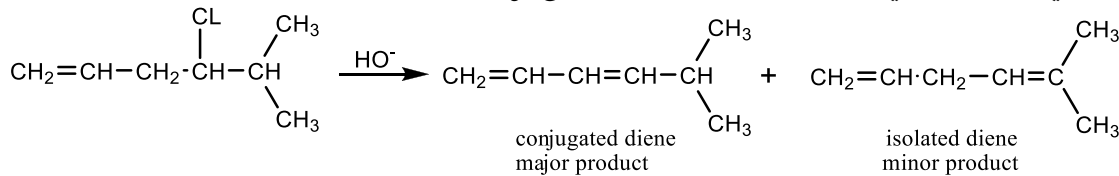
إن معدل تفاعل  $E2$  يعتمد على تركيز كل من هاليد الألكيل وأيون الهيدروكسيد وهو تفاعل من الرتبة الثانية ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{Rate} = k [\text{alkylhalide}] [\text{base}]$$

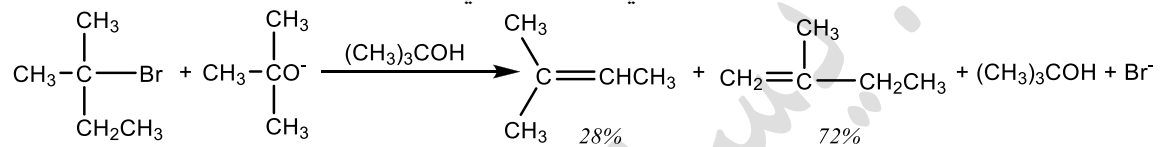
من علاقة المعدل نستنتج أن كل من أيون الهيدروكسيد وهاليد الألكيل من ضمن المرحلة الانتقالية للخطوة المحددة لمعدل التفاعل فعند خضوع المركب 2-bromopropane لتفاعل حذف نجد أن هناك ذرتين  $\beta$ -carbon يمكن أن يحدث لها حذف البروتون نظراً لأنهما متماثلتان فيكون الناتج propene ولكن عندما تختلف ذرتي  $\beta$ -carbon فإن الألكين الناتج سوف يتكون حسب قاعدة Zaitsev حيث تكون السيادة للألكين الأعلى ثباتاً وبالتالي يكون تفاعل  $E2$  ذو توجيه انتقائي regioselective لأن أحد المتشكلات البنائية يتكون أكثر من الآخر مثل تفاعل حذف بروميد الهيدروجين من 2-bromobutane



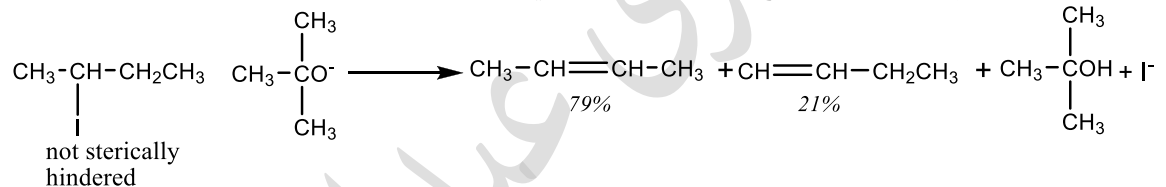
تحدد قاعدة سيتزيف ناتج حذف E2 على أساس الألكين الأكثر ثباتاً وهو الألكين الأعلى استبدالاً ولكن ليست جميع التفاعلات تتبع هذه القاعدة فإ في التفاعل التالي يكون الألكين المقترن conjugated أكثر ثباتاً وأقل استبدالاً من الألكين المستقل isolated



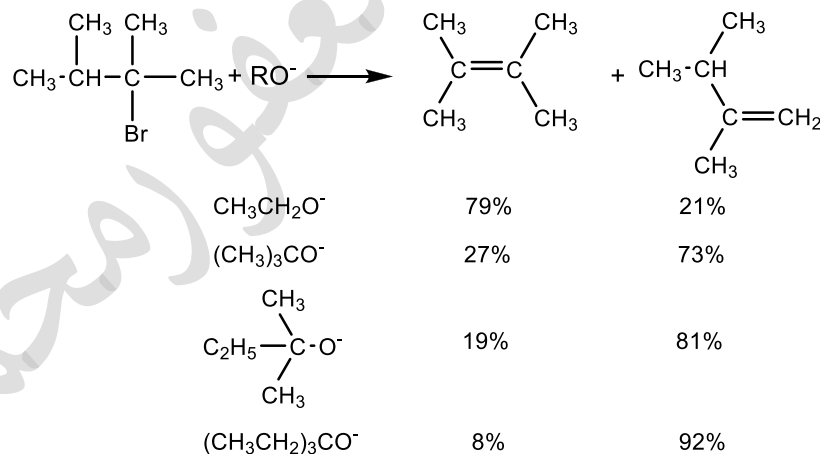
وبشكل عام إذا كان هاليد الألكيل يحتوي على رابطة زوجية أو حلقة بنزين فإن ناتج الحذف يكون عكس قاعدة سيتزيف وكذلك في بعض تفاعلات حذف E2 عند استخدام قاعدة ضخمة تعاني من إعاقة فراغية عند اقترابها من هاليد الألكيل وبالتالي تفضل حذف الهيدروجين الممكن الوصول إليه كما في التفاعل التالي:-



ولكن عند استخدام قاعدة ضخمة مع هاليد ألكيل لا يعاني من إعاقة مجسامية فإن الألكين الأعلى استبدالاً يكون هو الناتج الرئيسي.

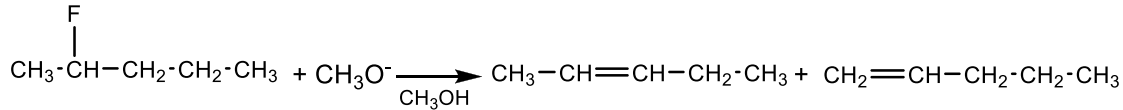


والجدول التالي يوضح نتائج تفاعل حذف E2 بين عدة أيونات الكوكسيد مختلفة الحجم ونفس هاليد الألكيل يعاني من إعاقة مجسامية.



في تفاعلات E2 يكون الناتج الرئيسي للحذف هو الألكين الأكثر استبدالاً عند حذف HCl , HBr , HI ولكن عند حذف HF فإن الناتج الرئيسي يكون للكين القل استبدالاً.

د. يسرى عبدالغفور محمد



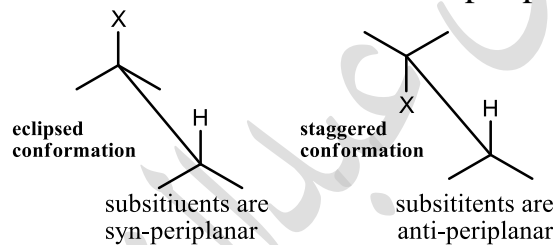
X :	F	30%	70%
	Cl	mixture of cis and trans	
	Br	67%	33%
	I	72%	28%
		81%	19%

يمكن القول بأن في تفاعلات حذف E2 يكون الناتج الرئيسي هو الألكين الأعلى استبدالاً (أعلى ثباتاً) إلا إذا كانت التفاعلات تعاني من إعاقة مجسامية أو أن المجموعة المغادرة غير جيدة مثل الفلور.

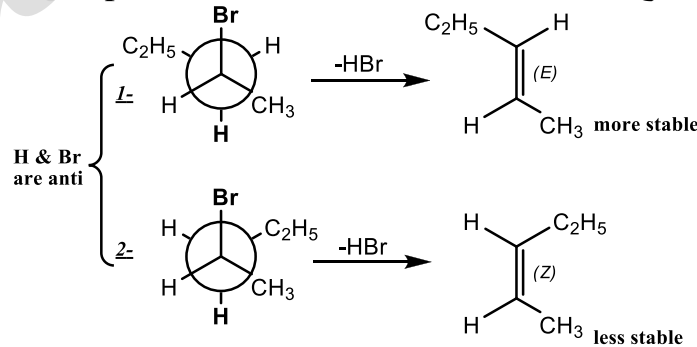
### الكيمياء الفراغية الناتجة من تفاعل E2

في تفاعل حذف E2 يتم حذف مجموعتين من ذرتي كربون كتجاورتين في نفس الخطوة وهناك طريقتين للرابطين C-X , C-H يمكن أن تكون عليهما في نفس المستوى وهما:-

إما أن تكون الرابطين متقابلتين وفي نفس الجانب لتوزيع الجزئ وتسمى syn-periplanar أو أنهما يكونان على جانبيين متعاكسين لتوزيع الجزئ وتسمى anti-periplanar



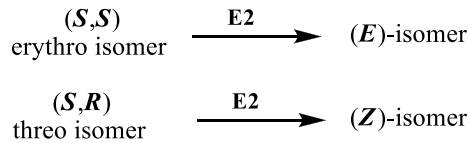
فإذا تم تفاعل الحذف من على نفس الجانب للرابطة C-C فإنه يسمى syn elimination وإذا تم الحذف من على جانبيين متعاكسين يسمى anti elimination ولكن حذف syn يكون بطيء جداً وبالتالي فإن حذف anti يكون مفضل كثيراً لتفاعل E2 لأن الجزئ في هيئة staggered يكون أعلى ثباتاً. وعلى هذا فإن الناتج الرئيسي للألكين المتكون من حذف على هذا فإن الناتج الرئيسي للألكين المتكون من حذف E2 هو متشكل E وهو تفاعل ذو انتقائية فراغية stereoselective بسبب تكون أحد المتشكلين أكثر من الآخر فعندما يكون للمتفاعل ذرتين هيدروجين يمكن حذفهما فإن كل من متشكل Z,E سوف يتكونان لأن المتفاعل سيكون له هينتين وذلك يتضح من تفاعل حذف HBr من المركب 2-bromopentane التالي:-



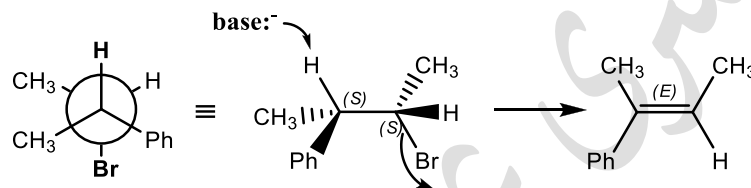
يكون متشكل E أكثر ثباتاً لأن السحابة الإلكترونية للمجموعة الكبيرة عندما تكون على نفس الجانب للرابطة الزوجية فإنها تتداخل مع بعضها فيحدث إجهاد مجسامي steric strain وكذلك الهيئة 1 هي أكثر ثباتاً من الهيئة 2

## ملاحظة

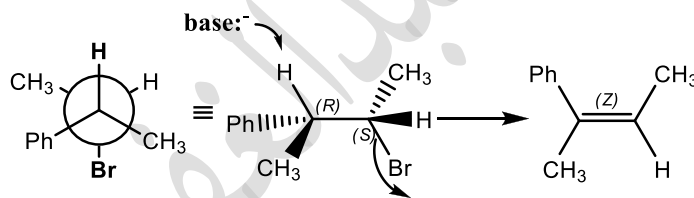
■ إذا كانت  $\beta$ -carbon التي يحذف منها الهيدروجين مرتبطة فقط بذرات هيدروجين فإنه سيتكون الكين واحد فقط من حذف *anti* عند الحذف من المركب (2S,3S)-2-bromo-3-phenylbutane يكون الناتج متشكل E وعند الحذف من هيئة (2S,3R) لنفس المركب فإن الناتج يكون متشكل Z وذلك لأن  $\beta$ -carbon ترتبط بذرة هيدروجين واحدة وأن حذف *anti* فقط هو الذي يحدث فإن الناتج سوف يكون متشكل واحد فقط.



وتفسير ذلك هو أنه في متشكل erythro عندما تكون  $\beta$ -carbon مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة ويحدث حذف *anti* فإنه يجب أن تكونان في وضعية متعاكسة على الجزئ وفي هذا المثال وبالنظر على على وضعية الجزئ بصيغة نيومان نجد أن الهيئة المناسبة لحدوث تفاعل E2 كما تبدو في الشكل التالي:-



وفي متشكل threo فإن الهيئة المناسبة لحدوث تفاعل E2 هي:-

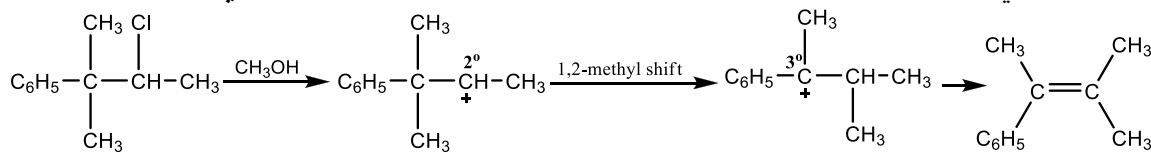


## تفاعل حذف E1

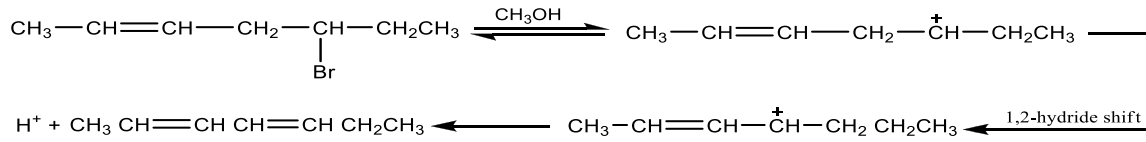
كما فهمنا من معنى رمز تفاعل حذف E2 فإن الرقم 1 يشير إلى أن التفاعل أحادي الجزيئية unimolecular وهو تفاعل من الرتبة الأولى لأن معدل التفاعل يعتمد على تركيز هاليد الألكيل فقط فهو تفاعل يتم على خطوتين حيث تترك المجموعة المغادرة الجزئ في الخطوة الأولى ثم يفقد البروتون في الخطوة الثانية من على ذرة الكربون المجاورة ويعطى بالعلاقة التالية:-

$$\text{Rate of E1 reaction} = k_1 [\text{alkyl halide}]$$

يكون الناتج الرئيسي لهذا التفاعل هو الألكين الأكثر استبدالاً ويكون متوافق مع قاعدة Zaitsev لأن الخطوة الأولى هي التي تحدد معدل التفاعل حيث يعتمد معدل التفاعل على طبيعة الكاربوكاتيون المتكون وعلى سهولة مغادرة المجموعة المغادرة. فالكاربوكاتيون الأكثر استقراراً يتكون بسهولة أكثر لأن له مرحلة انتقالية أكثر ثباتاً ولأن في تفاعل E1 يتكون كاربوكاتيون وسيط فإن الهيكل الكربوني يمكن أن يحدث له إعادة ترتيب قبل فقد البروتون إذا كان ذلك يؤدي إلى كاربوكاتيون أعلى ثباتاً.

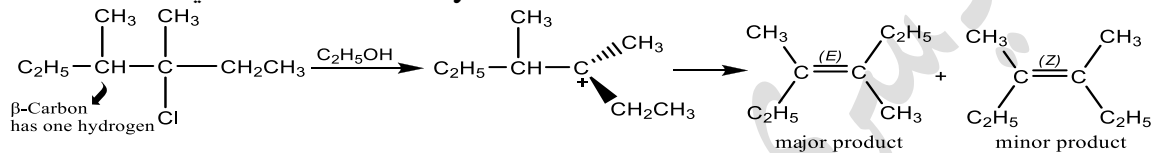


وفي التفاعل التالي يتكون كلربوكاتيون ثانوي في البداية ثم يخضع إلى إزاحة 1,2-hydride لتكوين كاتيون الليلي ثانوي أكثر ثباتاً.



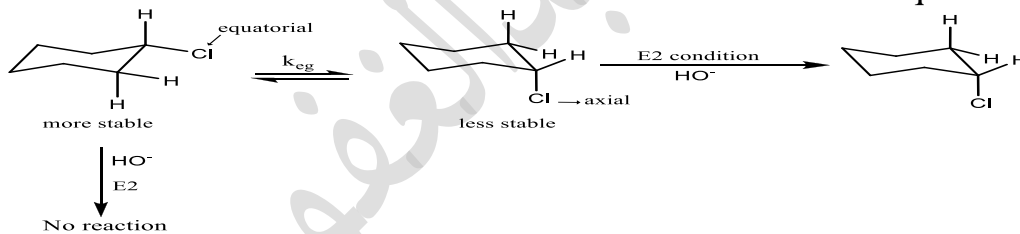
### الكيمياء الفراغية لتفاعل E1

إن تفاعل E1 مثل تفاعل E2 يكون ذو انتقائية فراغية stereoselective وكل من متشكلين Z,E سوف يتكون ويكون الناتج الرئيسي هو الألكين الذي تكون فيه المجموعات الكبرى على جانبي متعاكسين على الرابطة الزوجية. فعند حدوث تفاعل E1 فإن الكربوكاتيون يتكون في الخطوة الأولى ويمكن للإلكترونات المتكونة أن نتيجة للبروتون المغادر أن تتحرك نحو الشحنة الموجبة لذرة الكربون من على الجانبين ويمكن أن يحدث كل من حذف syn وحذف anti وبالتالي يتكون متشكل Z ومتشكل E

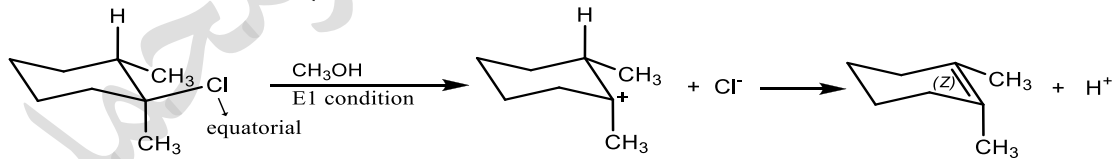


### الحذف من الهكسان الحلقي المستبدل

أولاً/ تفاعلات E2 :- إن الهيئة التي تخضع لتفاعل حذف E2 هي الهيئة التي تكون فيها المجموعتين الذي سيتم حذفهما في وضعية محورية axial وبالتالي فإن الهيئة الأكثر ثباتاً للهكسان الحلقي لا تخضع لهذا التفاعل لأن المجموعة المستبدلة تكون في وضعية استوائية equatorial



ثانياً/ تفاعل E1 :- لا يشترط في هذا التفاعل أن تكون المجموعتين في وضعية محورية وذلك بسبب تكون كربوكاتيون أولاً ويتكون الناتج حسب قاعدة Zaitsev ويمكن أن يحدث إعادة ترتيب إذا كان ذلك يؤدي إلى ألكين أكثر استبدالاً.



وفي التفاعل التالي يخضع الكاتيون الكربوني إلى 1,2-hydride shift لتكوين كاتيون ثانوي ثالثي أكثر ثباتاً

