

قوى الحوامض والقواعد

تعريف ارهينيس

الحوامض هي المركبات التي تعطي أيون الهيدروجين H^+ في المحلول
بينما تعطي القواعد أيون الهيدروكسيل HO^- .

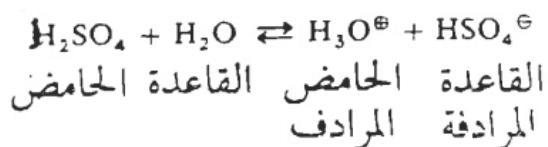
التعاريف تكون مناسبة إلى حد ما إذا استعملت للتعبير عن التفاعلات التي تجري في الماء

برونستد Bronsted

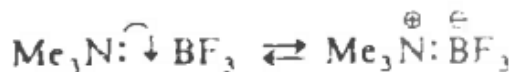
الحوامض كمواد

واهبة للبروتونات أي واهبات البروتون (Proton donors) بينما القواعد كمتقبلة

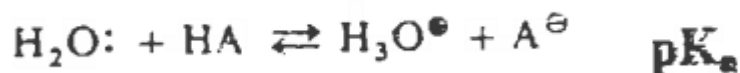
للبروتونات (Proton acceptors).



الصورة الأكثر وضوحاً قُدمت من قبل لويس Lewis الذي إعرف الحوامض
كجزيئات أو أيونات قابلة للتناسق مع زوج غير مشترك من الالكترونات والقواعد
كجزيئات أو أيونات تتواجد فيها مثل هذه الأزواج من الالكترونات.



الحوامض:



$$K_a \approx \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$(pK_a = -\log_{10} K_a)$$

منشأ الحامضية في المركبات العضوية:

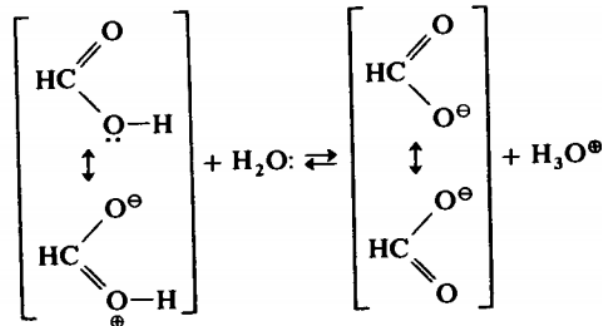
العوامل التي يمكن أن تؤثر على حامضية مركب عضوي HA هي:

(أ) قوة الأصرة H-A.

(ب) السالبية الكهربائية إلى A.

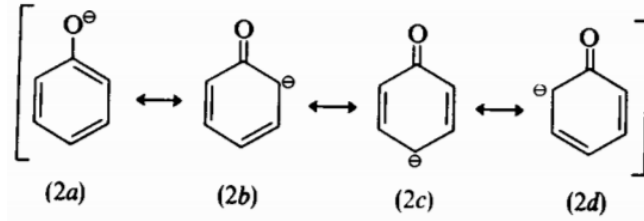
(ج) العوامل المؤثرة على استقرار A^- مقارنة مع HA.

(د) طبيعة المذيب.



مع الكحولات ليس هناك مثل هذا العامل لاستقرار انيون الالكوكسيد RO^- alkoxide anion تسببه إلى الكحول نفسه ولذلك تكون الكحولات أقل حامضية بكثير

من الحوامض الكاربوكسيلية. ولكن مع الفينولات هناك إمكانية ثانية لاستقرار الانيون (2) من خلال توزيع شحنته السالبة عبر التداخل مع الاوربتالات π للنواة الاروماتية:

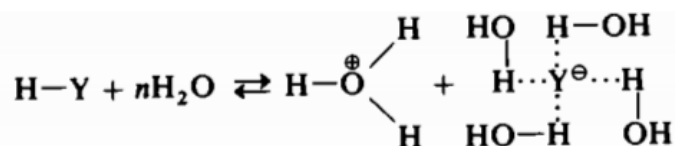


أوجد بأن الفينولات أقوى حامضية بالتأكيد من الكحولات (ثابت الحامضية للفينول ذاته $pK_a=9.95$) ولكنها أقل حامضية بكثير من الحوامض الكاربوكسيلية. إن هذا يعزى إلى حقيقة كون لاموضعية الشحنة في أيون الكاربوكسيلات السالب Carboxylate anion يشمل أشكالاً ذوات محتوى طاقة متماثل (انظر أعلاه) ومن بين المواقع المساهمة نجد ذرتي اوكسجين ذات السالبة الكهربائية العالية. بينما في ايون الفينوكسيد (2) يتوقع أن يكون للأشكال التي لها شحنة سالبة على ذرات الكربون في الحلقة محتوى طاقة أعلى من تلك التي تكون فيها الشحنة هذه على الأوكسجين، كما وأن بين التراكيب المساهمة هنا واحداً فقط يحتوي على ذرة اوكسجين ذات السالبة الكهربائية العالية. وبذلك يكون استقرار الأنيون مقارنة بالجزئية غير المتأينة أقل تأثيراً في الفينول مما هو عليه في الحوامض الكاربوكسيلية مما يؤدي إلى قلة الحامضية النسبية للأول.

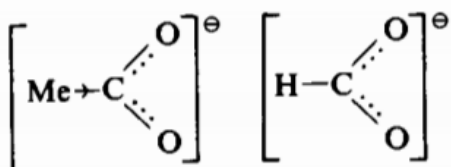
للماء خصوصية أولية بكونه مذيباً أيونياً غير ملائم للمركبات العضوية لأن العديد منها قليلة الذوبان فيه في حالاتها غير المتأينة، ولكن فيها عدا هذا التحديد يعتبر الماء مذيباً أيونياً مؤثراً استناداً إلى:

(أ) لأن له ثابت ثنائي العزل dielectric constant عالٍ $\epsilon=80$.

(ب) قابليته على مذوية الأيونات ion-solvating ability. الخاصية الأولى تستمد التأثير لأن زيادة ثابت ثنائي العزل (قطبية) للمذيب تؤدي إلى قلة الطاقة الألكتروستاتيكية لأي زوج من الأيونات الموجودة فيه وبالتالي يسهل تكوين مثل هذه الأيونات كلما ازداد استقرارها في المحلول وتقل قابليتها للاندماج مع بعضها.

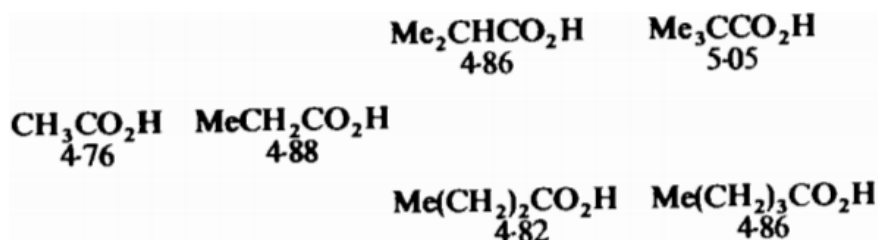


الحوامض الاليفاتية البسيطة:



تأثير زيادة تعويض مجاميع الالكيل في حامض الخليك له تأثير اقل بكثير من ذلك المتسبب عن مجموعة الالكيل المعوضة الأولى، بمعنى أنه تأثير من النظام الثاني . Second order effect

إن التأثير على قوة الحامض ليس منتظمًا دائمًا حيث تلعب التأثيرات الفراغية وعوامل اخر دوراً كذلك - قيم pK_a الملاحظة هي كالتالي:



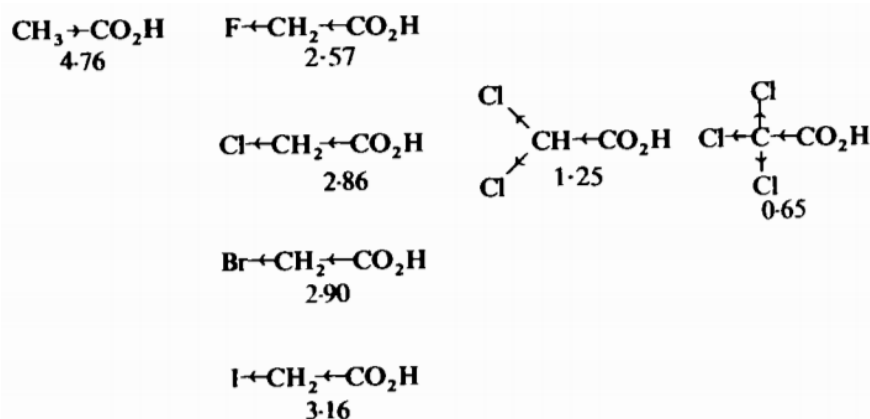
تزداد قوة الحمضية إذا كان هناك أصرة كربون مزدوجة مجاورة إلى مجموعة الكربوكسيل. ولهذا فإن لحمض البروينويك Propenoic acid (الأكريليك acrylic) $pK_a = 4.35$. مقارنة بالقيمة 4.88 للشبيه المشبع حامض البروبانويك Propanoic acid. إن سبب ذلك يعود إلى حقيقة كون تهجين ذرة الكربون α غير المشبعة هو sp^2 وهذا يعني بأن الإلكترونات تكون منجذبة بصورة أكثر نحو نواة ذرة الكربون مقارنة بالتهجين sp^3 لذرة الكربون المشبعة بسبب الإسهام الأكبر إلى s في الهجين sp^2 النتيجة هي أن ذرات الكربون sp^2 التهجين تكون أقل عطاء من تلك التي هي sp^3 التهجين. وعليه نجد بأن حامض البروينويك برغم كونه أضعف من حامض الميثانويك إلا أنه أقوى من حامض البروبانويك.

إن التأثير يكون أكثر بيانا مع ذرة كربون الأصرة الثلاثية والتي تكون sp^1 التهجين، وعليه فإن حامض بروبانويك Propynoic acid (برويوليك) $pK_a = 1.84$. حالة مماثلة تحصل مع ذرات هيدروجين الاثين ethene والايثاين ethyne. حيث أن هيدروجينات الأول أكثر حمضية بقليل من هيدروجينات الايثان ethane بينما هيدروجينات الايثاين حمضية بدرجة تسمح بأن يحل محلها عدد من المعادن (انظر ص 380).

الحوامض الالفاتية المعوضة:

تأثير ادخال معوضات ساحبة للإلكترونات إلى حوامض ألفاتية ضعيفة هي الأكثر وضوحاً.

وعليه، فإن الهالوجينات، والتي يعمل حثها الإلكتروني باتجاه معاكس لحالة مجموعة الألكيل، من المتوقع أن تزيد من قوة الحمض المعوض، وهذا هو ملاحظ بالتأكيد كما تبين قيم pK_a :

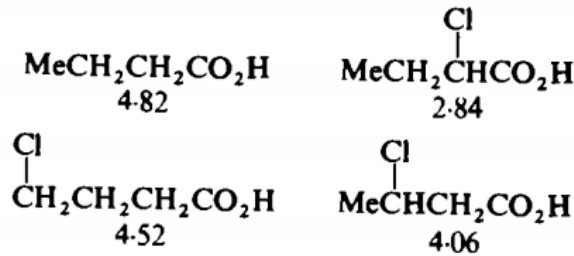


إن التأثير النسبي لذرات الهالوجين المختلفة هو كما متوقع إذ أن الفلور، وهو أكثرها سالبية كهربائية (سحباً للإلكترونات) يسبب زيادة قوة حامض فلوروإيثانويك fluoroethanoic acid بمائة ضعف مقارنة بحامض الإيثانويك نفسه. إن التأثير هو أكثر بكثير من ذلك الذي يعمل باتجاه معاكس والناجم عن ادخال مجموعة الكيل. إدخال الهالوجينات آخر يسبب زيادة كبيرة في قوة الحامضية، وعليه نجد حامض ثلاثي كلوروايثانويك Trichloroethanoic acid هو حامض قوى جداً.



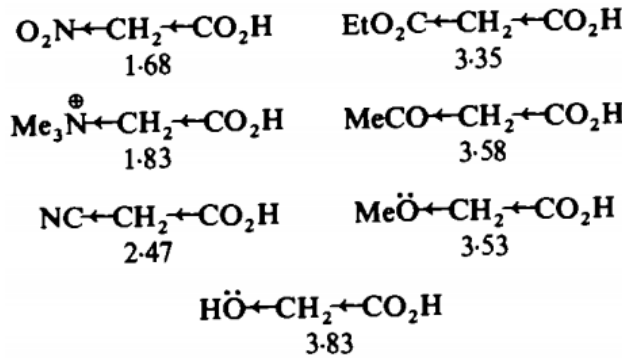
وبالمقابل يفرض الآخر تقيداً أقل قوة على جزيئات الماء المحيطة به مقارنة بأيون الايثانوات ethanoate anion غير المعوض والذي تكون معظم الشحنة فيه مقتصرة على CO_2^\ominus . وعليه هناك نقصان أقل في الانتروبي عند تأين حامض الايثانويك المعوض بالهالوجين مقارنة بحامض الايثانويك نفسه. ويتضح هذا خصوصاً مع CF_3COOH الذي تكون قيمة $\Delta G = 1.35\text{kJ}(0.3\text{kcal})$ مقارنة بالقيمة $27.2\text{kJ}(6.5\text{cal})$ لحامض الخليك $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ، بينما تختلف ΔH^\ominus قليلاً من حامض لآخر.

وضع ذرة هالوجين في موقع أبعد من الموقع α - المجاور لمجموعة الكربوكسيل له تأثير اقل بكثير. إذ أن حثه الالكتروني يضمحل وبسرعة عبر السلسلة المشبعة ويقل بالتالي انتشار الشحنة السالبة. أي مرتزة أكثر في أنيون الكربوكسيلات، ولذلك فإن الحامض يشبه بصورة متزايدة الحوامض الاليفاتية البسيطة المقابلة كما توضح قيم pK_a التالية:



بجميع آخر ساحبة للالكترونات مثل $\text{R}_3\text{N}^{\oplus}$ ، CN ، NO_2 ، SO_2R ، CO ، CO_2R تزيد حامضية الحوامض الاليفاتية أيضاً، وكذلك تفعل بجميع الهيدركسيل hydroxyl والميثوكسيل Methoxyl.

ليس بوسع المزدوجات الالكترونية اللامشتركة على ذرات الاوكسجين في المجموعتين الأخرتين، أن تفرض تأثيراً ميزوميرياً Mesomeric effect في اتجاه معاكس لاتجاه الحث الالكتروني بسبب تدخل ذرات الكربون المشبعة. هذه التأثيرات تلاحظ في قيم pK_a :



الفينولات:

من الممكن ملاحظة تأثيرات مماثلة مع الفينولات المعوضة، إذ أن وجود المجاميع السالبة للالكترونات في الجزيئة يزيد من حامضيتها. في حالة المعوضات نايترو Nitro- من المتوقع أن يتضاءل تأثير الحث الألكتروني مع المسافة عند الانتقال من $O \rightarrow m \rightarrow p$ نيتروفينول (Nitrophenol) ولكن هناك تأثير سحب الألكتروني ميزوميري عندما تكون مجموعة النايترو في المواقع p - أو o - وليس في الموقع m -؛ وهذا أيضاً سيسهل التآين من خلال استقرار الأنيون الناتج (عبر اللاموضعية). وعليه فمن المحتمل أن نتوقع أن يكون كل من p -nitrophenol و o - أكثر حامضية من المركب m - وهي الحالة التي وجدت حقيقة.

إن وضع مجاميع نايترو آخر يزيد من الحامضية بوضوح وعليه وجد بأن حامض البكريك 2,4,6- ثلاثي نيتروفينول (Picric acid) هو حامض قوي جداً:

C_6H_5OH	pK_a	9.95	
$o-O_2NC_6H_4OH$		7.23	
$m-O_2NC_6H_4OH$		8.35	
$p-O_2NC_6H_4OH$		7.14	
$2,4-(O_2N)_2C_6H_3OH$		4.01	
$2,4,6-(O_2N)_3C_6H_2OH$		1.02	

لقد وجد بأن ادخال مجاميع الكيل واهبة للالكترونات في جزيئة البنزين له تأثير قليل جداً:

C_6H_5OH	pK_a	9.95
$o-MeC_6H_4OH$		10.28
$m-MeC_6H_4OH$		10.08
$p-MeC_6H_4OH$		10.19

الحوامض الكربوكسيلية الأروماتية:

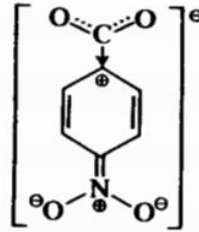
حامض البنزويك والذي له ثابت حامضية $pK_a=4.20$ هو أقوى حامضية من شبيهه المشبع حامض السايكلوهكسان كربوكسيليك Cyclohexane Carboxylic acid ($pK_a=4.87$)؛ مما يشير إلى أن مجموعة الفينيل هنا تؤثر مثلما تفعل الأصرة المزدوجة من خلال سحبها الالكتروني - المقارنة مع ذرة الكربون المشبعة - على مجموعة الكربوكسيل بسبب التهجين sp^2 لذرة الكربون التي تتصل بها مجموعة الكربوكسيل

إن لادخال مجموعة الكيل الى حلقة البنزين تأثير قليل على قوة حامض البنزويك (انظر التشابه المماثل عند إدخالها في الحوامض الأليفاتية)،

	pK_a
$C_6H_5CO_2H$	4.20
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ CO ₂ H	4.24
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CO ₂ H	4.34

ولكن المجاميع الساحبة للالكترونات تزيد من حامضيته، وكما في حالة الفينولات، يتضح التأثير عندما تكون المجاميع هذه معوضة في مواقع *o*، *p*- خاصة:

	pK_a
$C_6H_5CO_2H$	4.20
<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H	2.17
<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H	3.45
<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂ H	3.43
3,5-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ CO ₂ H	2.83

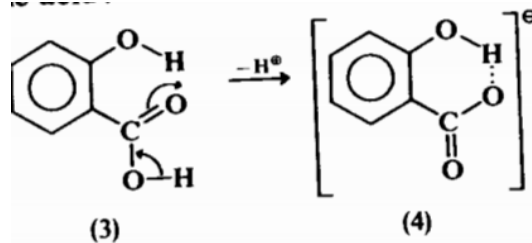


التأثير الواضح خاصة في حالة o-NO₂ يمكن أن يعزى إلى المسافة القصيرة التي من خلالها يعمل تأثير الحث القوي، بالرغم من أنه لا يمكن استبعاد حصول تداخل مباشر بين المجاميع المتجاورة نفسها.

عند وجود مجاميع مثل OMe، OH أو هالوجين، والتي لها تأثير حث إلكتروني ساحب وميزوميري دافع – للالكترونات في المواقع o- و p- يمكن أن يسبب في جعل الحامض المعوض في الموقع p- أضعف من ذلك المعوض في m-، وفي بعض الحالات أقل حامضية حتى من الحامض غير المعوض نفسه مثلاً، p-hydroxybenzoic acid.

		pK _a of XC ₆ H ₄ CO ₂ H				
		H	Cl	Br	OMe	OH
	o-	4.20	2.94	2.85	4.09	2.98
	m-	4.20	3.83	3.81	4.09	4.08
	p-	4.20	3.99	4.00	4.47	4.58

إن سلوك الحوامض المعوضة في الموقع o- هو، – وكما لوحظ في اعلاه – شاذ غالباً. نجد أحياناً بأن حامضيتها هي أكبر بكثير مما هو متوقع بسبب التداخل المباشر بين المجاميع المتجاورة. عليه فإن التأصر الهيدروجيني الضمني (Intramolecular hydrogen bonding) (انظر ص 60) يزيد من استقرار الأنيون (4) الناتج من حامض o-hydroxybenzoic (salicylic) acid (3) من خلال لاموضعية شحنته، وهذه ميزة مفيدة لا يشترك معه فيها الأيزومرين p- و m- أو حامض o-methoxybenzoic acid نفسه:



التآصر الهيدروجيني الضمني يمكن أن يحصل بالطبع في الحامض غير المتأين بالإضافة الى ما في الانيون، ولكنه متوقع أن يكون أكثر تأثيراً في الآخر مما هو عليه في الأول.

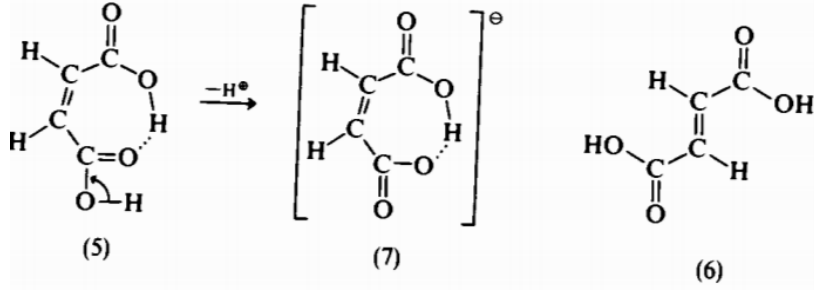
وبالتالي الاستقرار النسبي بسبب كون الشحنة السالبة على الاوكسجين في الانيون تؤدي إلى آصرة هيدروجينية أقوى – التأثير يتضح بصورة أكثر عندما يكون حصول التآصر الهيدروجيني ممكناً مع مجاميع هيدروكسيل في كلا الموقعين -o، وجد بأن للحامض 2,6-dihydroxybenzoic acid $pK_a=1.30$.

الحوامض ثنائية الكربوكسيليك:

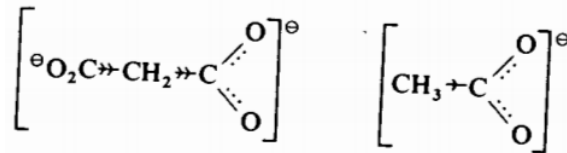
بما أن لمجموعة الكربوكسيل نفسها تأثير حث الكتروني ساحب فإن وجود مجموعة ثانية مثلها في الحامض يتوقع أن يزيد من الحامضية كما مبين من قيم pK_a التالية:

HCO_2H 3.77	HO_2CCO_2H 1.23
CH_3CO_2H 4.76	$HO_2CCH_2CO_2H$ 2.83
$CH_3CH_2CO_2H$ 4.88	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$ 4.19
$C_6H_5CO_2H$ 4.17	$HO_2CC_6H_4CO_2H$ o-2.98 m-3.46 p-3.51

إن التأثير واضح جداً، ولكنه يضمحل بسرعة حالما تفصل مجاميع الكربوكسيل بأكثر من ذرة كربون مشبعة حامض (cis-butenedioic acid (maleic) $pK_a^1=1.95$) هو أقوى حامضية بكثير من (trans-butenedioic (fumaric) acid $pK_a^1=3.02$) بسبب التآصر الهيدروجيني الضمني الذي يمكن أن يحصل في الأول ولا يحصل في الثاني، مؤدياً الى استقرار نسبي للانيون احادي الشحنة (cis-7, maleate) (انظر o-hydroxybenzoic acid أعلاه):



إلا أن التآين الثاني للحامض trans-butendioic acid ($pK_a^2=4.38$) يحصل بسهولة أكثر من الحامض cis- ($pK_a^2=6.23$). وذلك بسبب الصعوبة الكبرى في إزالة بروتون من النظام الحلقي ذي الشحنة السالبة في الأنيون السالب (1) المشتق من الآخر. كل من الحوامض (Ethanedioic (oxalic)، propane-1,3-dioic (malonic)، butane-1,4-dioic (succinic) هو أضعف في تآينه الثاني من حوامض الميثانويك، والايثانويك والبروبانويك على التوالي. سبب هذا هو أن البروتون الثاني يجب أن يزال من فصيل سالب الشحنة بجوي مجموعة واهبة للإلكترونات أي CO_2^- ، إن هذه يتوقع أن تجعل الأنيون غير مستقر نسبة إلى الحامض غير المتآين، ومقارنة مع النظام غير المعوض:



القواعد:

pK_b

يمكن تعيين قوة القاعدة $B:$ في الماء من خلال اعتبار التوازن:

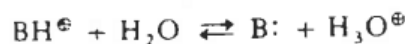


ثابت التوازن في الماء، K_b ، يعطى بالعلاقة:

$$K_b \approx \frac{[\text{BH}^\oplus][^\ominus\text{OH}]}{[\text{B}:]}$$

التعبير $[\text{H}_2\text{O}]$ يدمج ضمن K_b بسبب وجود الماء بمقدار فائض بحيث لا يتغير تركيزه بوضوح. هنا ثانية يمكن استعمال التراكيز اعتيادياً بدلاً من الفعاليات التي هي أكثر دقة وعلى شرط أن يكون المحلول مخففاً الى حد معقول: كما في حالة K_a وللسهولة يعبر عن K_b بالتعبير pK_b ($pK_b = -\log_{10}K_b$)، وعليه كلما قلت القيمة العددية إلى pK_b كلما ازدادت قوة القاعدة التي اليها تشير.

قوى القواعد يمكن أن تعطى بالتعبير pK_a وبذلك توفر مقياساً مستمراً للحوامض والقواعد. K_a (وبالتالي pK_a) للقاعدة $\text{B}:$ هو مقياس لمدى استعداد BH^\oplus للتخلي عن البروتون:

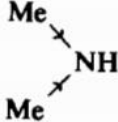
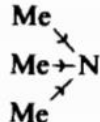
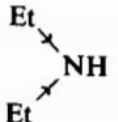
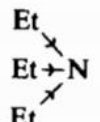


$$K_a \approx \frac{[\text{B}:][\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{BH}^\oplus]}$$

القواعد الاليفاتية :

بما أن الزيادة في قوة القواعد النيتروجينية تقترن بالسهولة التي تكون من خلالها مستعدة لأخذ بروتون وبالتالي إلى تواجد المزدوج الالكتروني غير المشترك على النيتروجين،

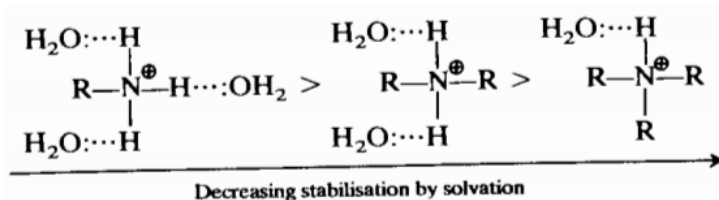
فعليه نتوقع أن نلاحظ زيادة في قوة القاعدية عند الانتقال عبر:
 $R_3N \leftarrow R_2NH \leftarrow RNH_2 \leftarrow NH_3$ بسبب زيادة تأثير الحث الالكتروني لمجاميع الالكيل المتزايدة الذي يجعل ذرة النيتروجين أكثر سالبية. وجد لسلسلة حقيقية من الأمينات قيم pK_b التالية:

	$Me \rightarrow NH_2$		
	10.64	10.77	9.80
NH_3			
9.25			
	$Et \rightarrow NH_2$		
	10.67	10.93	10.88

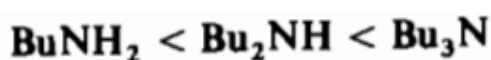
يلاحظ بأن ادخال مجموعة الكيل في الأمونيا يزيد من قوة القاعدية كثيراً، وكما هو متوقع.

وإن إدخال مجموعة الكيل ثانية يزيد من القاعدية كذلك بصورة أكثر. ولكن التأثير الكلي جراء إدخال مجموعة الالكيل الثانية هو أقل بياناً من تأثير إدخال

المجموعة الأولى. ادخال مجموعة الكيل ثالثة عند تكوين امين ثالثي بالحقيقة يقلل من قوة القاعدية في كلتا السلسلتين المعطاة. إن سبب ذلك يعزى إلى أن قوة قاعدية الامين في الماء يتقرر ليس فقط بالتواجد الالكتروني على ذرة النيتروجين بل أيضاً درجة تمذيب الأيون الموجب، المتكون بأخذ بروتون، وبالتالي استقراره. تزداد احتمالات التمدوب القوي بزيادة ذرات الهيدروجين المتصلة بالنيتروجين في الكايتون من خلال التأصر الهيدروجيني بين الهيدروجينات والماء:



تأثير الحث الالكتروني سيؤدي إلى زيادة القاعدية بالانتقال عبر السلسلة $\text{R}_3\text{N} \leftarrow \text{R}_2\text{NH} \leftarrow \text{RNH}_2 \leftarrow \text{NH}_3$ ولكن سيحصل نقص متزايد في استقرار الكاتايون جراء تقليل الهيدرة Hydration مما يؤدي إلى تقليل القاعدية. وبذلك فإن التأثير الكلي سيقبل عند إدخال عدد متزايد من مجاميع الالكيل، بل ويحصل انعكاس حقيقي عندما تنتقل من امين ثانوي إلى امين ثالثي. إن كان هذا هو التفسير الحقيقي فيجب أن يكون بوسعنا ملاحظة عدم حصول انعكاس في القاعدية كهذا إذا ما أجرينا قياساتنا في مذيب لا يحصل فيه تأصر هيدروجيني، ووجد بالتأكيد بأن ترتيب قاعدية امينات البيوتيل Butylamines في كلوروبنزين هو:

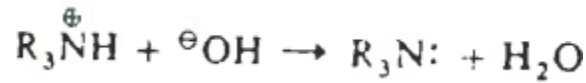


بالرغم من أن قيم pK_b لها في الماء على التوالي:

4.13 ، 272 ، 3.39

المعروف عن أملاح رباعي الكيل الامونيوم Tetraalkylammonium مثل $\text{R}_4\text{N}^{\oplus} \text{I}^{\ominus}$ بأنها عند معاملتها مع اوكسيد الفضة المرطب AgOH تعطي محاليل قاعدية مماثلة في قاعديتها للقلويات المعدنية. ويمكن فهم السبب بسرعة إذ أن القاعدة الناتجة

$R_4N^{\oplus}OH^{-}$ تتأين كلياً ولا يحتمل رجوعها إلى الحالة غير المتأينة كما يحصل مع الأمينات الثالثية . الخ:

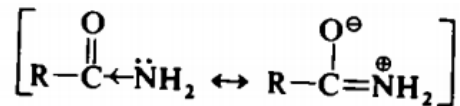


تأثير ادخال مجاميع ساحبة للالكترونات مثل NO_2 ، Cl بالقرب من مركز قاعدي يعمل على تقليل القاعدية بسبب تأثير حثها الالكتروني الساحب (انظر الانيلينات anilines المعوضة ادناه ص 108) .



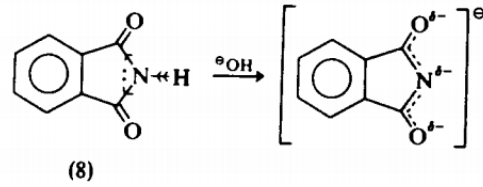
لذلك فإن الأمين وجد بأنه غير قاعدي تماماً بسبب المجاميع CF_3 الثلاث ذوات قوة السحب الالكتروني الكبيرة.

التغير يتضح أيضاً مع مجموعة الكربونيل $C=O$ ، إذ أن ذرة النيتروجين مع مزدوجها الالكتروني، ليست مرتبطة بمجموعة ساحبة للالكترونات من خلال ذرة كربون sp^2 التهجين فحسب (انظر ص 91) بل ويعمل هناك تأثير ميزوميري ساحب للالكترونات أيضاً.



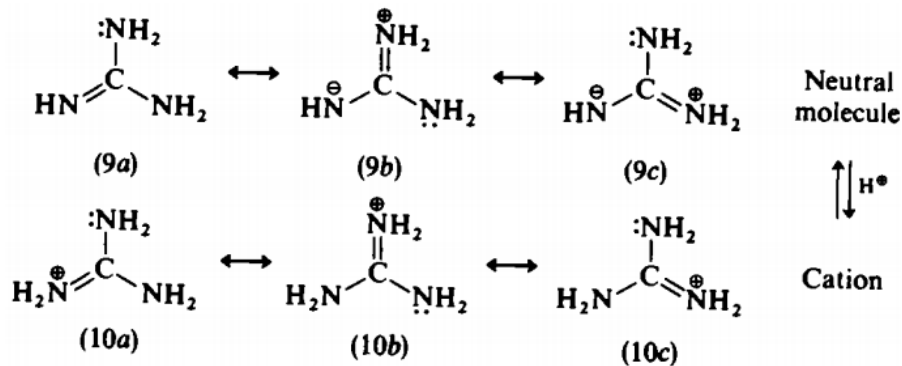
وعليه فقد وجد بأن الاميدات هي ضعيفة القاعدية جداً في الماء [pK_b إلى ايثاناميد (اسيتاميد) ethanamide (acetamide) هي 14.5]، وفي حالة وجود مجموعتي C=O، فإن الاميدات imides الناتجة لا تكون قاعدية أبداً وفي أغلب الأحيان حامضية بمقدار يسمح بتكوين املاح معادن قلوية، مثلاً

8, Benzene-1,2-dicarboximide (phthalimide)



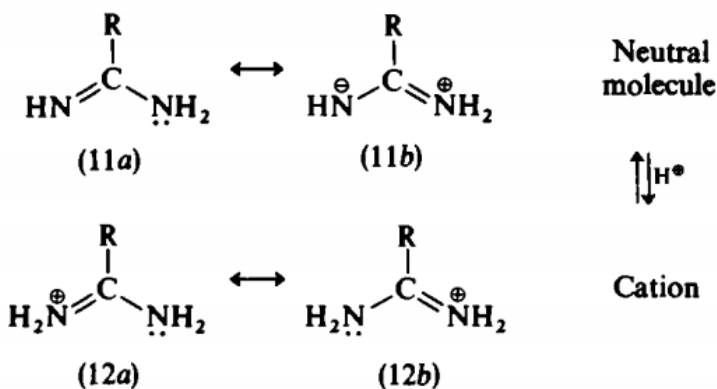
إن تأثير اللاموضعية في زيادة قاعدية الامين يلاحظ في Guanidine (9)،
 $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ، التي باستثناء هيدروكسيد رابع الكيل الامونيوم المذكور أعلاه، هي من ضمن أقوى القواعد العضوية المعروفة ولها pK_a قليلة جداً يصعب قياسها بدقة في الماء.

وتستقر كل من الجزئية المتعادلة والأيون الموجب (10) $\text{H}_2\text{N}^{\oplus}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ الناتج من برتنتها من خلال اللاموضعية:



ولكن في حالة الأيون الموجب تكون الشحنة موزعة بصورة متناظرة من خلال اسهام هجين ثلاثة أشكال متكافئة تماماً ذوات طاقة متساوية. ولا تحصل لاموضعية مقابلة مؤثرة في حالة الجزيئة المتعادلة (والتي يكون اثنان من الأشكال المساهمة فيها

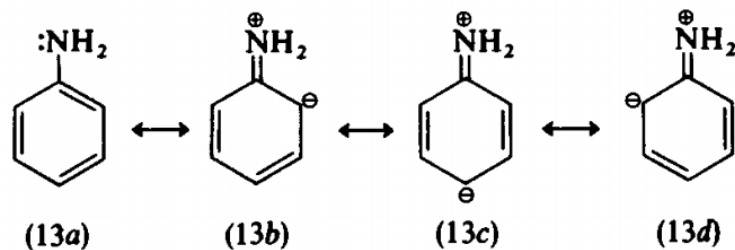
هناك فصل للشحنة) وبالتالي فإن الأيون الموجب يكون مستقراً جداً مقارنة بها، وبذلك تكون البرتنة مربحة للطاقة وبالتالي تصبح Guanidine قاعدة قوية جداً. حالة مشابهة تحصل إلى حد ما مع الاميدين RC(=N)NH₂ Amidines (11):



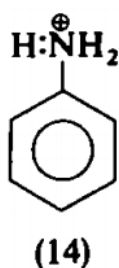
بالرغم من أن الاستقرار عبر اللاموضعية في الأيون الموجب (12) لا يتوقع أن يكون مؤثراً كما هو في حالة أيون Guanidine الموجب (10) أعلاه، إلا أن ethanamidine $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ ($pK_b=1.6$) هو قاعدة أقوى بكثير من ائيل أمين $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ethylamine ($Pk_b=3.3$).

القواعد الأروماتية:

مثل ما تقدم بالضبط لوحظ مع الانلين (13) Aniline التي هي قاعدة ضعيفة ($pK_b=9.38$) مقارنة بالأمونيا ($pK_b=4.75$) أو مثيل امين ($pK_b=3.46$). في هذه الحالة أيضاً، تتصل ذرة النيتروجين في الانلين بذرة كاربون sp^2 التهجين، ولكن ما هو أكثر أهمية هو قدرة المزدوج الإلكتروني غير المشترك على ذرة النيتروجين على التداخل مع الاوربتالات اللاموضعية π للنواة:



في حالة برتنة الانلين يمنع مثل هذا التداخل المؤدي في استقرار أيون الانلينيوم الموجب (14) Anilinium cation، إذ لا يبقى المزدوج الإلكتروني متواجداً على النيتروجين



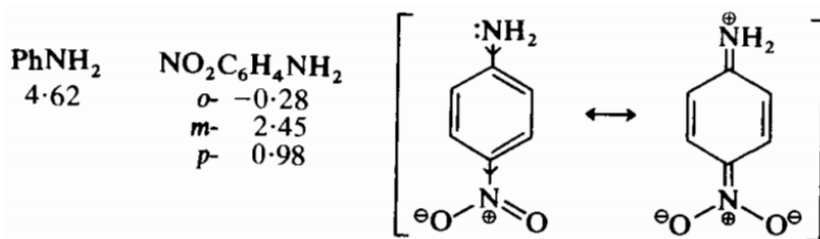
وعليه فإن جزيئة الانلين هي مستقرة بالمقارنة مع أيون الانلينيوم الموجب وبالتالي تكون عملية أخذ البروتون من قبل الأنلين غير مربحة للطاقة. وعليه فإنها تعمل كقاعدة بتردد شديد ($pK_b=9.38$ ، مقارنة بسايكلوهكسيل امين ($pK_b=3.32$ cyclohexylamine). تأثير تقليل القاعدية يكون أكثر وضوحاً بالطبع عند إدخال مجاميع فيل آخر على ذرة النيتروجين. لذلك نجد بأن ثنائي فيل امين diaphenylamine قاعدة ضعيفة جداً $pK_b=13.2$ بينما ثالث فيل امين Triphenylamine Ph_3N بالمقاييس الاعتيادية ليس قاعدياً على الاطلاق.

إن التأثير الرئيس للاستقرار الميزوميري – لجزيئة الانلين (13) مقارنة بأيون الانلينيوم الموجب anilinium cation (14) – في تعيين قوة الانلين كقاعدة يظهر من التأثير القليل وغير المنتظم على ثابت قاعديتها pK_b جراء وضع مجاميع الكيل على ذرة النيتروجين. أو في حلقة البنزين. لا يتوقع أن تؤثر هذه المجاميع بوضوح على تداخل المزدوج الإلكتروني المنفرد على ذرة النيتروجين مع نظام الاوربتال π اللاموضعي لحلقة البنزين (انظر الى التأثير القليل الناتج من وضع مجاميع الكيل في حلقة البنزين في الفينول Phenol (ص 94).

وعليه وجد بأن للانلينات المعوضة قيم pK_b التالية :

$C_6H_5NH_2$ 4.62	C_6H_5NHMe 4.84	$C_6H_5NMe_2$ 5.15	$MeC_6H_4NH_2$ o- 4.38 m- 4.67 p- 5.10
----------------------	----------------------	-----------------------	---

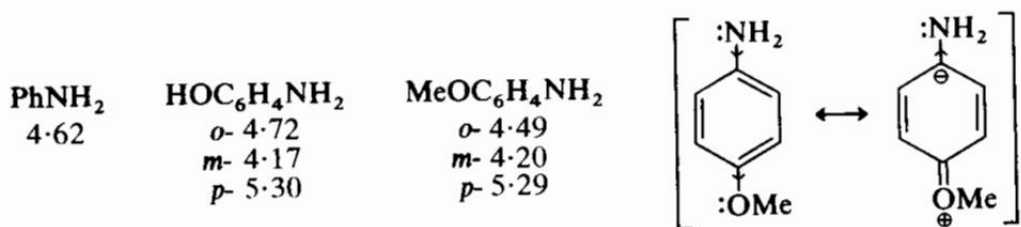
إن تأثير تقوية القاعدية بالحث القليل الذي تسلمه مجاميع الالكيل ليس كبيراً بدرجة تمكنه من التأثير على استقرار جزيئة الانلين بمقدار واضح. ويحتمل جداً أن يتغير بالتأثيرات الفراغية والتمذوبية. وجد بأن التأثير هو أكبر للمجموعة التي لها تأثير حث قوي ساحب للالكترونات مثل مجموعة NO_2 . إن السحب الالكتروني يتعاضم عندما تكون مجموعة النيترو في الموقع p- أو o-، حيث يتزايد تداخل المزدوج غير المشترك لنيروجين الامين مع نظام الاوربتال π اللاموضعي على حلقة البنزين. الجزيئة المتعادلة هي لذلك مستقرة بمقدار أكثر مقارنة بالأيون الموجب، مؤدية إلى تقليل متزايد في القاعدية. وعليه وجد بأن للنايتروانلينات nitroanilines قيم pK_b اتالية :



إن التأثير الإضافي في أضعاف القاعدة عندما يكون المعوض في الموقع o- يعزى سببه جزئياً إلى قرب المسافة التي يعمل من خلالها تأثير الحث، وكذلك إلى التداخل المباشر فراغياً Sterically أو عن طريق التآصر الهيدروجيني مع مجموعة الأمين (انظر حالة حامض البنزويك المعوض في الموقع o- ص 97). أورثو- نيتروأنلين o-nitroaniline هو قاعدة ضعيفة إلى درجة بحيث تتحلل املاحه مائياً إلى حد كبير في المحاليل المائية. بينما لا يذوب 2,4-ثنائي نيتروأنلين 2,4-dinitroaniline في الحوامض المائية، بينما يشبه 2,4,6-ثلاثي نيتروأنلين 2,4,6-Trinitroaniline الاميد amide: وهو يسمى بالتأكيد بكراميد Picramide ويتحلل مائياً بسرعة مكوناً حامض البكريك (2,4,6-Trinitrophenol) picric acid.

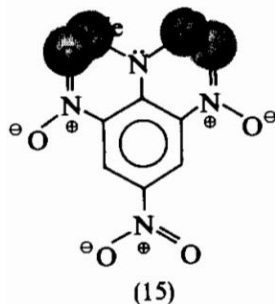
مع معوضات مثل مجاميع الهيدروكسيل OH، والميثوكسيل OMe التي لها مزدوجات الكترونية غير مشتركة، بمعنى أن لها دفعاً إلكترونياً ميزوميرياً، أي تقوية القاعدة، يمكن أن تسلطه من المواقع o- و p- وليس من الموقع m-، تؤدي في جعل

الأنلين المعوض في الموقع p- أقوى قاعدة من المركب m- المقابل. المركب m- هو قاعدة أضعف من الأنلين ذاته بسبب تأثير الحث الإلكتروني الساحب الذي تفرضه ذرات الأوكسجين في كل حالة. وكما في العديد من الحالات تأثير مجموعة المعوضة أورثو يبقى شاداً إلى حد ما بسبب التداخل المباشر مع مجموعة الأمين عبر التأثيرات الفراغية والقطبية، وجد بأن للأنلينات المعوضة قيم pK_b التالية:

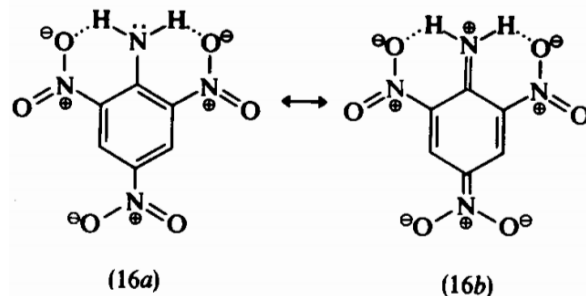


حالة مثيرة تلاحظ في 2,4,6-ثلاثي نيترو-N,N-ثنائي مثيل أنلين حالة مثيرة تلاحظ في 2,4,6-ثلاثي نيترو-N,N-ثنائي مثيل أنلين (16)، و 2,4,6-ثلاثي نيترو-N,N-ثنائي مثيل أنلين (15)، و 2,4,6-ثلاثي نيترو-N,N-ثنائي مثيل أنلين (16)، إذ وجد بأن الأول هو أكثر قاعدية من الثاني بمقدار أربعين ألف مرة (هذا يتناقض مع


N,N-ثنائي مثيل انلين N,N-dimethylaniline والانلين ذاته اللذان لهما نفس قوة القاعدية تقريباً. والسبب يعود إلى حقيقة كون مجموعة NMe₂ كبيرة لدرجة كافية لكي تتداخل فراغياً مع مجاميع النيترو الكبيرة جداً في المواقع أورثو. التدوير حول أواصر كربون الحلقة والنيتروجين سيسمح لذرات اوكسجين مجموعة النيترو ومجاميع الألكيل في NMe₂ بأن تتباعد بعضها من بعض، إلا أن الاوربتالات p على ذرات النيتروجين لا تصبح الان موازية إلى الاوربتالات p لذرات كربون الحلقة، وبالتالي فإن الانتقال الميزوميري للمزدوج الالكتروني غير المشترك على NMe₂ نحو ذرات اوكسجين مجاميع NO₂ عبر الاوربتالات p لذرات كربون الحلقة (انظر ص 108) سيمنع كلياً، ولن يحصل التقليل المتوقع في القاعدية - من خلال سحب الالكترونات ميزوميرياً - (انظر ص 49). وبذلك فإن تأثير أضعاف القاعدية بواسطة مجاميع النيترو الثلاث في (15) هو محدد أساساً بتأثيرات الحث العائدة لها:



في 2،4،6 - ثالث نيتروانلين 2,4,5-Trinitroaniline (16) مجموعة الأمين هي صغيرة بدرجة كاية لمنع فرض تحديد من هذا النوع، بالتأكيد إن التآصر الهيدروجيني بين ذرات اوكسجين المجاميع O-NO₂ وذرات هيدروجين مجموعة الأمين يساعد في إبقاء هذه المجاميع في التوجيه المستوي لمراد. ولذلك من الممكن أن نأخذ الاوربتالات p- اتجاهاً متوازياً وبالتالي تقل قوة (16) كقاعدة بمقدار هائل من خلال التأثير الميزوميري القوي الساحب للاركتونات لمجاميع النيترو الثلاث.



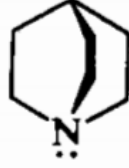
القواعد الحلقية غير المتجانسة:

إن البيريدين Pyridine  هو مركب اروماتي (انظر ص 38)، ذرة النيتروجين

هي sp^2 التهجين وتسهم بالكترون واحد إلى النظام $6\pi e$ ($4n+2, n=1$)؛ إن هذا يترك مزدوجاً منفرداً من الالكترونات متواجداً على ذرة النيتروجين (محتوى في اوربتال sp^2 التهجين)، ولذلك نجد بأن البيريدين هي قاعدية ($pK_b=8.96$). إلا أنها مع ذلك قاعدة أضعف بكثير من الأمينات الاليفاتية الثالثية (مثل Et_3N , $pK_b = 3.12$) هذا الضعف هو سمة مميزة للقواعد التي تكون فيها ذرة النيتروجين مضاعفة الارتباط

وسببه يعود إلى حقيقة أن تزايد الارتباط المضاعف في ذرة النيتروجين يجعل مزدوجها الالكتروني المنفرد محتوياً في أوربتال تزداد فيه الصفة S (S character). وبالتالي يكون المزدوج الالكتروني مسحوباً بصورة أقرب إلى نواة النيتروجين وممسكاً بقوة من قبلها بحيث يكون أقل تواجداً لتكوين آصرة مع البروتون مما يؤدي إلى نقص قاعدية المركب (انظر ص 91). عند الانتقال عبر $\text{>N:} \leftarrow \text{>>N:} \leftarrow \text{>>>N:}$ مثلاً في: $R_3N: \leftarrow C_5H_5N: \leftarrow RC\equiv N:$ تكون المزدوجات الالكترونية في اوربتالات sp^3 ، sp^2 ، sp^1 على التوالي. النقصان في القاعدية ينعكس من قيمتي pK_b المدرجة اعلاه ومن خلال حقيقة كون قاعدية سيانيدات الالكيل alkyl cyanides قليلة جداً بحيث يصعب قياسها

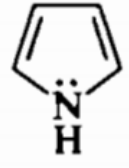
ولكن مع quinuclidine ، (17)



(17)

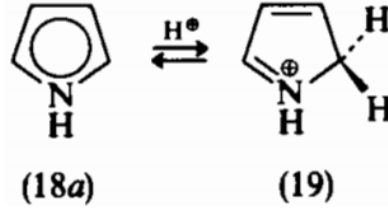
مرة أخرى يكون المزدوج الالكتروني غير المشترك في اوربتال sp^3 وله قيمة $pK_b=3.42$ تختلف قليلاً عن القيمة العائدة إلى ثلاثي اثيل امين Triethylamine ($pK_b=3.12$).

وجد بأن البيرول (18) Pyrrole يظهر بعضاً من الصفة الأروماتية (بالرغم من أنها غير واضحة تماماً كما في البنزين والبيريدين) ولا يتصرف كدايين متعاقب Conjugated diene كما كان متوقعاً،

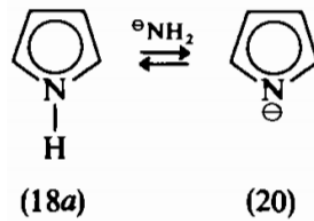


(18)

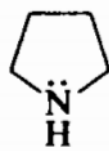
للوصول إلى مثل هذه الأروماتية، يجب على الالكترونات الستة π (4n+2, n=1) لذرات الحلقة أن تملأ الاوربتالات الجزيئية المتأصرة الثلاثة (انظر ص 35). وهذا يحتم اسهام الكترنين من قبل ذرة النيتروجين علماً بأن السحابة الالكترونية الناتجة ستبقى منحرفة باتجاه النيتروجين بسبب طبيعة سالبيتها الكهربائية مقارنة بذرات الكاربون الأربع، أن المزدوج الالكتروني على ذرة السيتروجين لن يكون متواجداً بسهولة لأخذ بروتون (18a):



وُجد بأنه إن تمت برتنة البيرول بصورة قسرية فإنها لا تحصل على النيتروجين، بل على ذرة الكاربون- α (19). ويحصل هذا بسبب اندماج المزدوج الألكتروني المنفرد للنيتروجين ضمن النظام الأروماتي $6\pi e$ تاركاً ذرة النيتروجين موجبة الاستقطاب؛ والآخرة تميل إلى إبعاد البروتونات التي تؤخذ بالتالي من قبل ذرة الكاربون- α المجاورة. إن وضع القاعدية يشبه ما سبق وأن لوحظ في الانلين (ص 107) في كون الأيون الموجب غير مستقر مقارنة بالجزئية المتعادلة (18a). التأثير يتضح بصورة أكثر مع البيرول الذي عليه أن يفقد صفته الأروماتية وبالتالي استقراره إذا أراد أن يعمل كقاعدة. إن هذا ينعكس في قيمة $pK_b=13.6$ له مقارنة بالانلين $pK_b=9.38$ ، أي أن البيرول هو قاعدة ضعيفة بالطبع. بل وبمقدوره في الحقيقة أن يعمل كحامض، وإن كان ضعيفاً، إذ بالامكان إزالة هيدروجين المجموعة NH بقاعدة قوية جداً مثل $\ominus NH_2$ ، ويكون الأيون السالب الناتج (20) مستقراً من خلال اللاموضعية (انظر انيون سايكلوبنتاداينيل Cyclopentadienyl anion ص 395).



لا يمكن تطبيق مثل هذه الاعتبارات على جزيئة البيروول المختزلة كلياً أي
البيروولدين (21) Pyrrolidine



(21)

التي وجد بأن لها $pK_b=2.73$ ، مشابهة جداً إلى ثنائي اثيل امين ($pK_b=3.07$).