

التربية للعلوم الصرفة	الكلية
الكيمياء	القسم
Organic Chemistry	المادة باللغة الانجليزية
الكيمياء العضوية	المادة باللغة العربية
الثالثة	المرحلة الدراسية
د. محمد غنام مخلف	اسم التدريسي
Bases	عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية
القواعد	عنوان المحاضرة باللغة العربية
المحاضرة الثالثة	رقم المحاضرة
<i>Organic Chemistry</i> 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012	المصادر والمراجع
<i>Organic Chemistry</i> 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011	
<i>Organic Chemistry"</i> by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren	



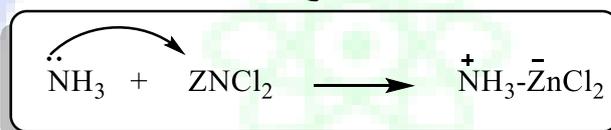
هنالك عدة تعريف لوصف القواعد ومنها الاتي:

- 1- تعريف ارينوس: هي مركبات تتأين في المحاليل المائية لتعطي ايونات الهيدروكسيد OH^- .
- 2- مفهوم برونشند-لوري: هي المركبات التي لها القابلية على استقبال البروتون (Proton Acceptors).

• تعرف عملية إضافة البروتون بالبرتنه (Protonation).

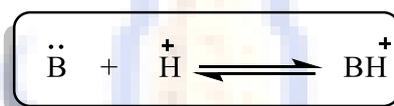
لكل قاعدة حامض قرين.

- 3- مفهوم لويس: هي جزيئات او ايونات لها زوج غير مشترك من الالكترونات له القابلية للمشاركة مع الحوامض.

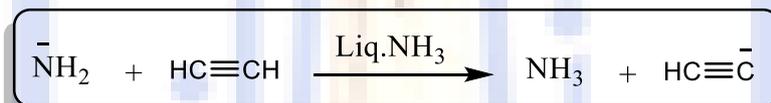


قوة القاعدة:

هي درجة قابلية القاعدة على اكتساب البروتون



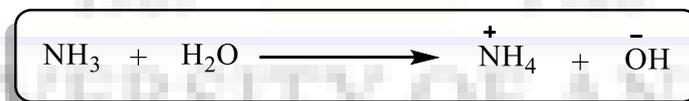
ان للقواعد القوية حوامض قرينة ضعيفة, وتقاس قوة الحوامض والقواعد ليس فقط بالماء وانما أيضا تقاس في السوائل الأخرى.



قاعده قوية حامض قوي

قاعدة قرينة حامض قرين

قوية ضعيف

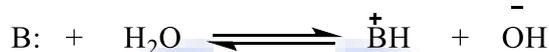


ح.ق ح.ق

ح.ق ح.ق

ثابت القاعدية pK_b :

يمكن تعيين قوة القاعدة B: في الماء بحساب قيمة pK_b



$$K_b = \frac{[\text{BH}][\text{OH}]}{[\text{B:}]}$$

عند التوازن

K_b Basity Constant

$$K_b = -\log K_b$$

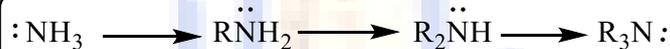
كلما قلت القيمة العددية لل pK_b كلما كانت القاعدة اقوى.

Aliphatic Bases

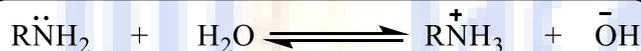
القواعد الاليفاتية

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

وعليه تزداد القاعدية حسب التسلسل ادناة:

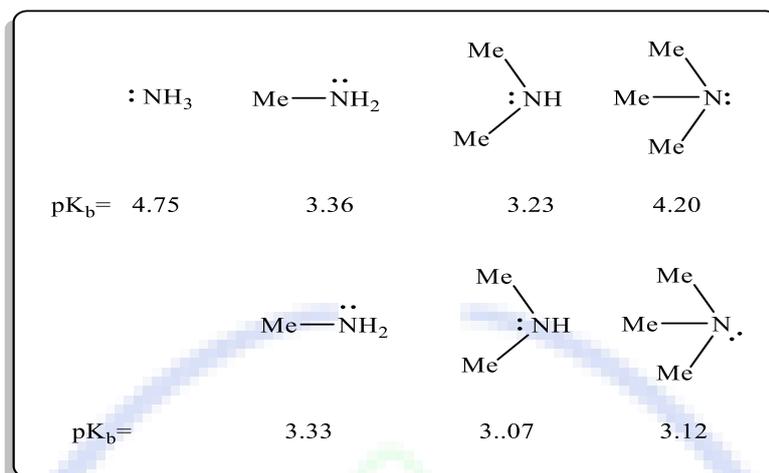


وهذا يعود الى زيادة تأثير الحث الالكتروني لمجاميع الالكيل المتزايدة والذي يجعل ذرة النتروجين اكثر سالبية.



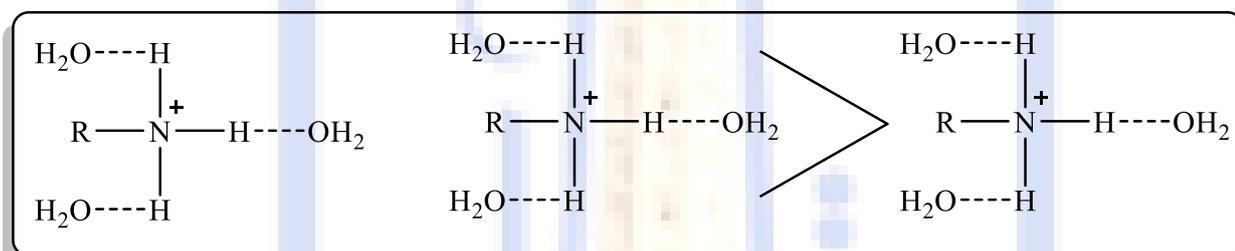
ق.ق.قويه ح.ق.ض ح.ض ق.ق

وبصوره عامه القاعدية تقاس في الماء, وجد لسلسلة من الامينات قيمة pK_b هي:



يلاحظ بأن ادخال مجموعة الالكيل في الامونيا تزيد من قوة القاعدية كثيرا. وعند ادخال مجموعة الكيل ثانية يزيد من القاعدية اكثر, ولكن ادخال مجموعة الكيل الثالثة عند تكوين امين ثالثي يقلل من قوة القاعدية في كلتا السلسلتين المعطاه.

ان سبب ذلك يعزى الى ان قوة قاعدية الامين في الماء لا يتوقف على الوفرة الالكترونية على ذرة النتروجين فقط وانما بدرجة تمذوب الايون الموجب الذي يتكون عن طريق اخذ البروتون وبالتالي استقراره, وهذا ما يزيد من احتمالات التمذوب القوي بزيادة ذرات الهيدروجين المتصلة بالنتروجين في الكاتيون من خلال التاصر الهيدروجيني البيني بين الهيدروجينات والماء وكما موضح ادناه:



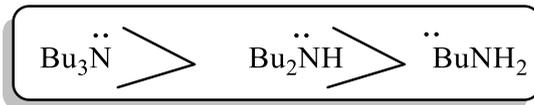
تقل الاستقرارية بزيادة التمذوب

ان تأثير الحث الالكتروني سيؤدي الى زيادة القاعدية عند الانتقال عبر السلسلة

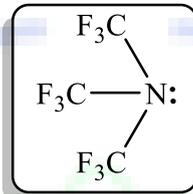


ولكن سيحصل نقص متزايد في استقرار الايون الموجب بسبب قلة الهيدرة مما يؤدي الى تقليل القاعدية, وبذلك فإن التأثير الكلي سيقبل عند ادخال عدد متزايد من مجاميع الالكيل بل ويحصل انعكاس حقيقي عند الانتقال من الامين الثانوي الى الثالثي.

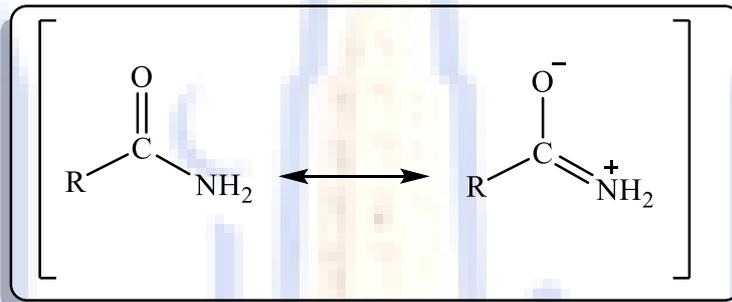
وهذه يحصل فقط في المذيبات التي يحدث فيها تأصر هيدروجيني, فقد وجد ان قوة القاعدية تزداد لامينات البيوتيل في المذيبات التي لا يحدث فيها تأصر هيدروجيني مثال ذلك في الكلوروبنزين وكما موضح ادناه:



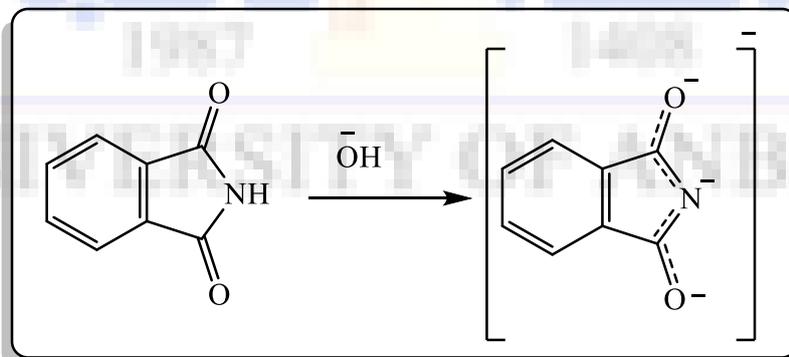
ان تأثير ادخال مجاميع ساحبة للالكترونات مثل Cl , NO_2 بالقرب من مركز قاعدي يعمل على تقليل القاعدية بسبب تأثير حثها الالكتروني الساحب.



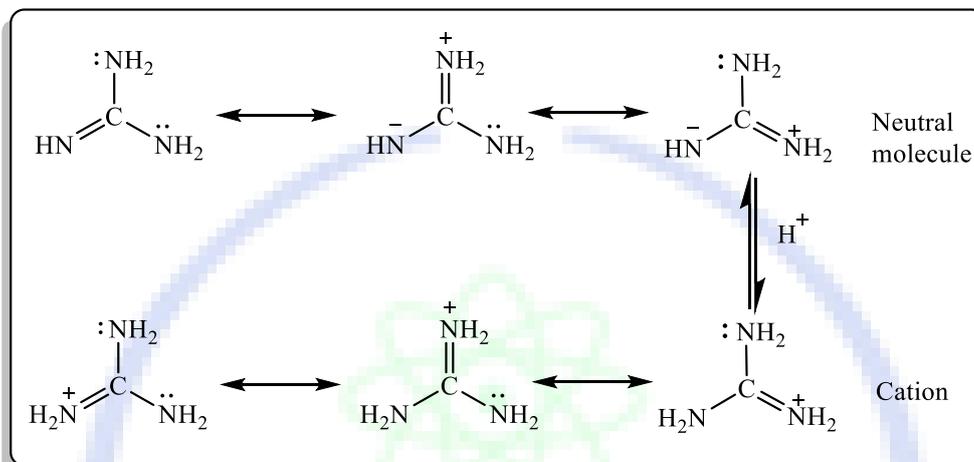
ان الامين وجد بأنه غير قاعدي تماما بسبب تأثير المجاميع CF_3 الثلاث الساحبة للالكترونات بقوة, كذلك نلاحظ التغير مع مجموعة الكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) اذ ان ذرة النتروجين مع مزدوجها الالكتروني مرتبط بمجموعة ساحبة للالكترونات من خلال ذرة الكربون ذات التهجين sp^2 وكذلك يعمل تأثير ميزوميري ساحب للالكترونات ايضا وعلية وجد بان الاميدات هي ضعيفة القاعدية جدا في الماء مثال ذلك الايتاناميد (اسيتاميد) فان قيمه pK_a تساوي 14.5.



اما في حاله وجود مجموعتي ($\text{C}=\text{O}$) فان الايميدات الناتجة لاتكون قاعدية ابدا بل هي حوامض بمقدار يسمح بتكوين املاح معادن قلوية, مثلا benzene-1,2dicarboximide , (phthalimide) وذلك بسبب وجود مجموعتي كربونيل مجاورة للنتروجين ذات التأثير الميزوميري الساحب للالكترونات من جهتين وكما في ادناه:

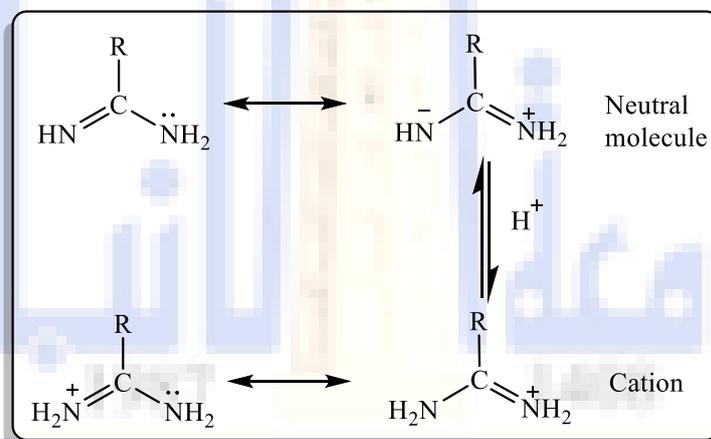


ان تأثير اللاموضعية في زيادة قاعدية الامين يلاحظ في الكواندين $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ guanidine , التي هي من اقوى القواعد العضوية المعروفة ولها pK_b قليلة جدا يصعب قياسها بدقة في الماء, وتستقر كل من الجزيئية المتعادلة والايون الموجب $\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ الناتج من برنتتها من خلال اللاموضعية:



ولكن في حالة الايون الموجب تكون الشحنة موزعة بصورة متناظرة من خلال اسهام هجين ثلاثة اشكال متكافئة تماما ذوات طاقة متساوية, ولاتحصل لاموضعية مقابلة مؤثرة في حالة الجزيئية المتعادلة (والتي يكون اثنان من الاشكال المساهمه فيها هناك فصل للشحنة) وبالتالي فإن الايون الموجب يكون مستقرا جدا مقارنة بها, وبذلك تكون البرنتة مربحة للطاقة وبالتالي تصبح الكواندين guanidine قاعدة قوية جداً.

حالة مشابهة تحصل الى حد ما مع الاميدين amidines $\text{RC}(\text{=NH})\text{NH}_2$, كما في ادناه:



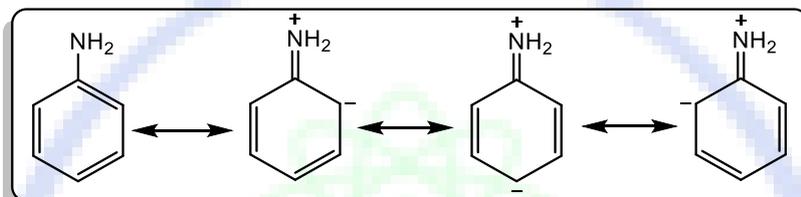
ان الاستقرار عبر اللاموضعية في الايون الموجب لايتوقع ان يكون مؤثرا كما هو في حالة الكواندين guanidine الموجب.

ان $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2$, ethanimidine, له $\text{pK}_b = 1.6$ هو قاعدة اقوى بكثير من اثيل امين $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, Ethylamine, الذي له قيمه $\text{pK}_b = 3.3$.

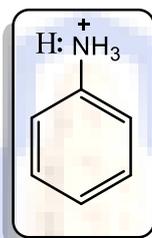
Aromatic Bases

القواعد الاروماتية

يعتبر الانلين $Aniline$ قاعدة ضعيفة $pK_b = 9.38$ مقارنة بالامونيا $pK_b = 4.75$ او مثيل امين $pK_b = 3.46$, وهذا يعود الى ان ذرة النتروجين في الاثلين بذرة كاربون ذات تهجين sp^2 وهذا يعني زيادة الصفة s اي تزداد قابلية السحب الالكتروني ولكن ماهو اكثر اهمية هو قدرة المزدوج الالكتروني غير المشترك على ذرة النتروجين على التداخل مع اوربيتالات π للحلقة الاروماتية من خلال اللاموضعية (الرنين) للنواة وحسب ما موضح ادناه:

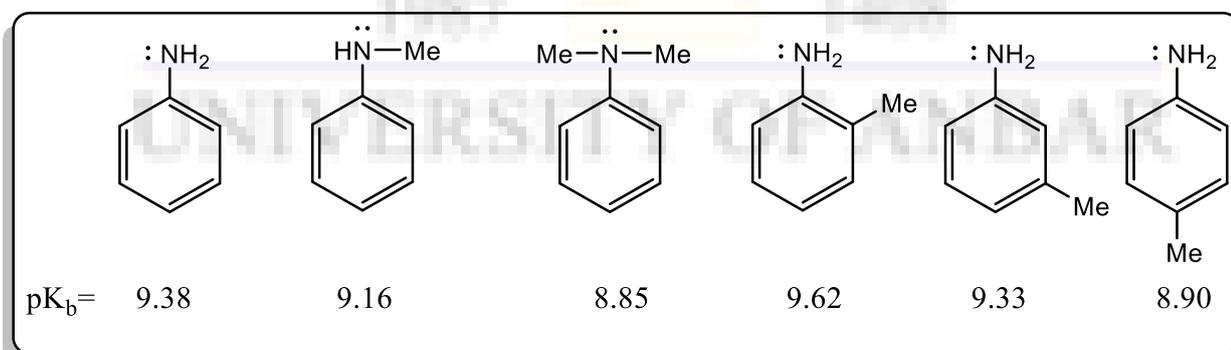


في حالة برنته الانلين يمنع مثل هذا التداخل المؤدي في استقرار ايون الانيلينيوم الموجب $Anilinium$ Cation حيث لايبقى المزدوج الالكتروني متوفرا على النتروجين:

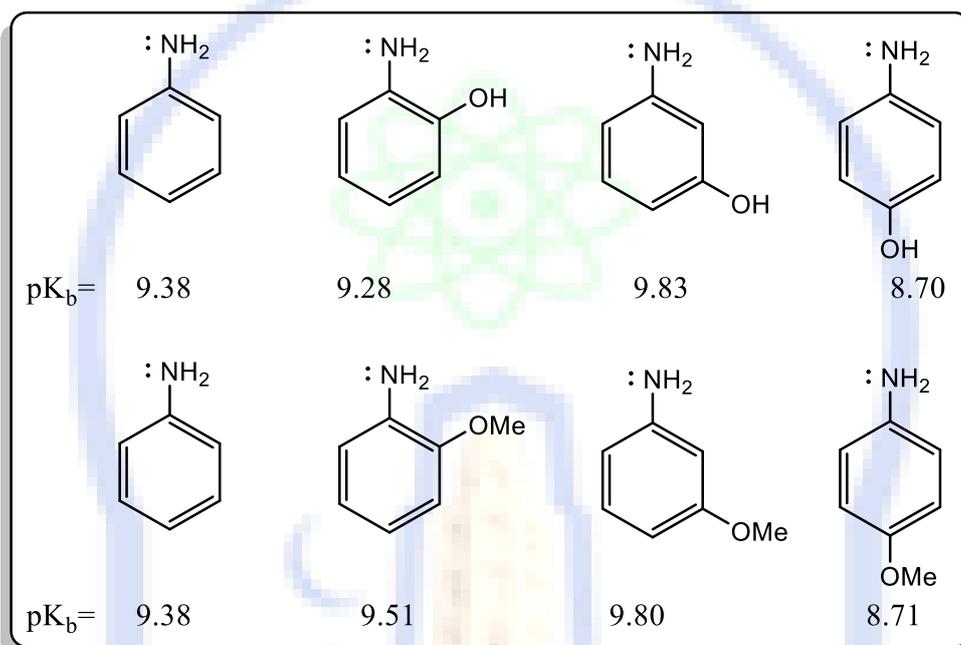


وعليه فأن جزيئية الانلين هي مستقرة بالمقارنة مع ايون الانيلينيوم الموجب وبالتالي تكون عملية اخذ البروتون من قبل الانلين غير مريحة للطاقة, وعليه فأنها تعمل كقاعدة $pK_b = 9.38$ مقارنة بسايكلوهكسيل امين $Cyclohexyl\ amine$ $pK_b = 3.32$, ان تأثير تقليل القاعدة القاعدية يكون اكثر وضوحا عند ادخال مجاميع فنيل اخرى على ذرة النتروجين, لذلك نجد بأن ثنائي فنيل امين قاعدة ضعيفة جدا $pK_b = 13.2$ بينما ثالث فنيل امين ph_3 ليس قاعديا على الاطلاق.

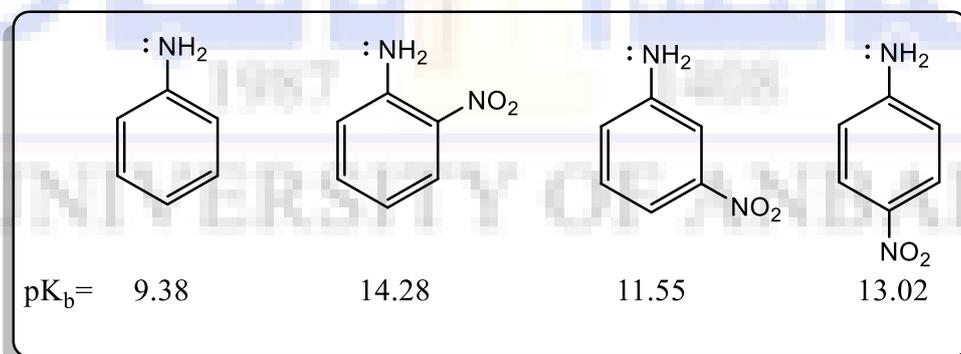
هنالك تأثير قليل على ثابت قاعدية الانلين pK_b وذلك بسبب وجود مجاميع الكيل على ذرة النتروجين او في حلقة البنزين, لذلك وجد بأن للانيلينات المعوضة قيم pK_b الاتية:



ان تأثير قوة القاعدية بالحث القليل الذي تسلطه مجاميع الالكيل لا يكون كبيرا بالدرجة الذي تمكنه من التأثير عاى استقرارية الانلين بمقدار واضح مع معوضات أخرى مثال ذلك مجاميع الهيدروكسيل -OH- والميثوكسيد -OCH₃- والتي تمتلك ازواج الكترونيه غير مشتركة وهذا ما يجعل لها تأثير ميزوميري دافع عند تعويضها في المواقع -o,-p- وليس في الموقع -m- وهذا السبب في كون الانلين المعوض في الموقع -p- هو اقوى قاعدية من الانلين المعوض في الموقع -m- وهو بنفس الوقت اضعف أيضا من الانلين ذاته وذلك بسبب تأثير الحث الالكتروني الساحب الذي تفرضه ذرات الاوكسجين في كل حالة حيث يمكن ملاحظة ذلك من خلال قيم pK_b الموضحة ادناه:

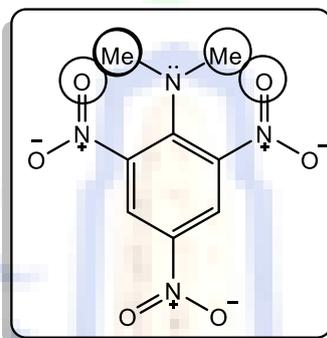


كذلك ان قاعدة الانلين سوف تقل عند وجود مجاميع ساحبة للالكترونات معوضة على حلقة البنزين مثل مجموعة النايترو -NO₂- , حيث ان السحب الالكتروني يكون اعظم ما يمكن عندما تكون المجاميع الساحبة المعوضة على حلقة البنزين في الموقع -o,-p- وذلك بسبب زيادة التداخل بين المزدوج الالكتروني غير المشترك لنتروجين الأمين مع اوربتالات π للحلقة الاروماتية عن طريق اللاموضعية (الرنين) على حلقة البنزين, حيث وجدو ان للنايتروانلينات قيم pK_b الاتية:

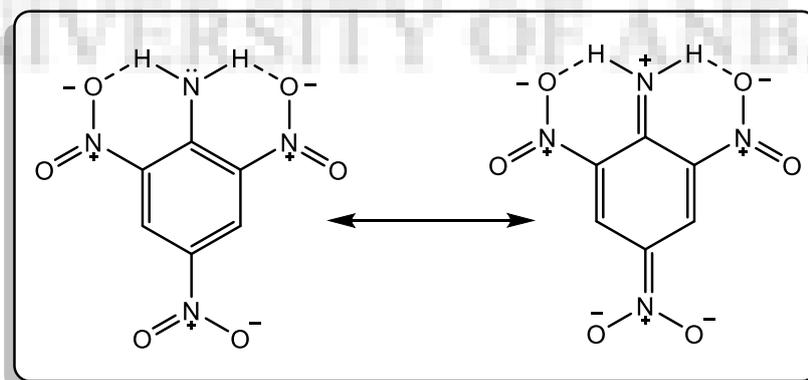


ان التأثير الإضافي في اضعاف القاعدية هو عندما يكون المعوض في الموقع أورثو وهذا بسبب قرب المسافة التي تجعل من خلالها تأثير الحث, وكذلك الإعاقة الفراغية او التآصر الهيدروجيني الضمني مع مجموعة الأمين, وهذا سبب كون ان أورثو-نايترو انلين هو قاعدة ضعيفة.

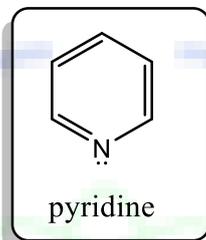
وجد بأن المركب 2,4,6- tri nitro-N,N-di methyl aniline هو اكثر قاعدية من المركب 2,4,6-tri nitro aniline بمقدار أربعين الف مره, وهذا يعود بسبب كون مجموعة NMe₂ كبيرة جدا بحيث تتداخل فراغيا مع مجاميع النايترو الكبيرة في الموقع أورثو, وان التدوير حول اصرة كاربون الحلقة والنتروجين سوف يسمح لذرات اوكسجين مجموعة النايترو مجاميع الالكيل في NMe₂ بأن تتباعد عن بعضها أي تتنافر , وهذا ما يجعل أوربتالات p لذرة النتروجين غير موازية لأوربتالات الحلقة الاروماتية مؤديا الى ان الانتقال الميزوميري للمزدوج الالكتروني غير المشترك على NMe₂ نحو ذرات اوكسجين مجاميع NO₂- عبر الاوربتالات p لذرات كاربون الحلقة سوف يمنع كليا ولن يحصل التقليل المتوقع في القاعدة من خلال السحب الالكتروني ميزوميريا, لذلك فان تأثير اضعاف القاعدية بوساطه مجاميع النايترو الثلاث في المركب 2,4,6-tri nitro-N,N-di methyl aniline هو بسبب الحث الصاحب لمجاميع NO₂ كما موضح ادناه:



في 2,4,6-trinitro aniline تكون مجموعة الأمين صغيرة بدرجة كافية لمنع فرض تحديد من هذا النوع, ان التآصر الهيدروجيني الضمني بين ذرات اوكسجين مجموعة NO₂ وذرات هيدروجين الأمين حيث يعمل على إبقاء هذه المجاميع في التوجيه بالمستوي, أي ان أوربتالات p سوف تأخذا اتجاها متوازي مع أوربتالات الحلقة الاروماتية وهذا ما يجعل أوربتالات p لذرة النتروجين موازية لأوربتالات الحلقة الاروماتية مؤديا الى ان الانتقال الميزوميري للمزدوج الالكتروني غير المشترك على NH₂ نحو ذرات اوكسجين مجاميع NO₂- عبر الاوربتالات p لذرات كاربون الحلقة سوف يحدث وسوف تقلل القاعدية للمركب بمقدار هائل من خلال التأثير الميزوميري الساحب للالكترونات لمجاميع النايترو الثلاث وكما موضح ادناه :

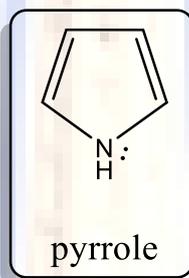


ان البريديين هو مركب اروماتي, يكون تهجين ذرة النتروجين فيه من نوع sp^2 , حيث تساهم بالكترون واحد الى نظام 6π ($4n+2, n=1$) أي يبقى زوج الكتروني حر على ذرة النتروجين يكون موجود في اوربتالات sp^2 , لذا فان قيمه pK_b للبريديين هي 8.79 أي قاعدي.



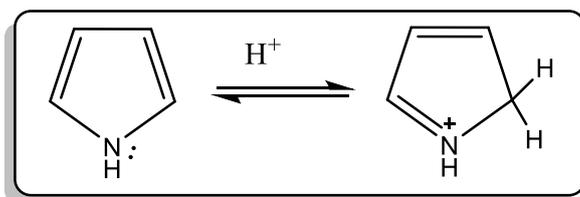
وبنفس الوقت فإن البريديين هو قاعدة اضعف بكثير من الامينات الاليفاتية الثالثة وهذا يعود بسبب زيادة الارتباط المتضاعف في ذرة النتروجين مما يجعل مزدوجها الالكتروني حرا ومحتويا في اوربتال تزداد فيه الصفة S وبالتالي يكون المزدوج الالكتروني مسحوبا بصورة اقرب الى نواة النتروجين ويكون ممسكا بقوة من قبلها بحيث يكون اقل تواجدا لتكوين اصرة مع البروتون وهذا ما يؤدي الى نقصان القاعدية, فمثلا في المركبات $C_6H_5N:$, $R_3N:$ تكون المزدوجات الالكترونية في اوربتالات من نوع sp^3, sp^2 على التوالي, حيث كلما تزداد الصفة S سوف تقل القاعدية وهذا ما يجعل سيانيدات الالكيل قواعد ضعيفة جدا يصعب قياسها.

اما البيرول هو مركب اروماتي وللوصول الى الاروماتية يجب على الالكترونات 6π ($4n+2, n=1$) لذرات الحلقة ان تملأ الاوربتالات الجزئية المتأصره الثلاثة, وهذا ما يحتم اسهام الكترونيين من قبل ذرة النتروجين.



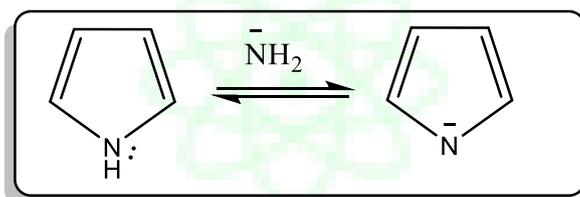
حيث ان السحابة الالكترونية سوف تبقى بأتجاه النتروجين وهذا بسبب السالبة الكهربائية للنتروجين بالمقارنة مع ذرات الكربون الأربع, ان المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين لن يكون متواجدا بسهولة لاخذ البروتون.

وجد بانه عندما يتم برتنه البيرول فان الإضافة لاتحصل على النتروجين بل تحدث على ذرة الكربون ألفا, وهذا يحصل بسبب انشغال المزدوج الالكتروني لذرة النتروجين برنين مع النظام الاروماتي 6π تاركا ذرة النتروجين موجبة الاستقطاب.



لذا يجب على البيروول ان يفقد الصفة الاروماتيه حتى يستقر ويكون قاعده بنفس الوقت, ان قيمه pK_b للبيروول هي 13.6 وهو قاعده اضعف من الانلين الذي له $pK_b = 9.38$.

بأمكان البيروول يعمل كحامض وان كان ضعيفا حيث بالإمكان حذف ذرة هيدروجين مجموعة NH باستخدام قاعده قوية جدا ويتكون ايون سالب وتبقى خواص البيروول الاروماتية عكس الايون الموجب.



عند اختزال جزيئية البيروول بوساطة الهيدروجين سوف يتم إزالة الاواصر فنحصل على البيروولدين والذي هو قاعده قويه جدا له ($pK_b = 2.73$) مشابه جدا الى ثنائي اثيل امين ($pK_b = 2.96$)

