قوى الحوامض والقواعد

The strengths of acids and bases

القواعد الاليفاتية Aliphatic bases

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

وعليه تزداد القاعدية عند الانتقال عبر:

$$\ddot{N}H_3 \longrightarrow R\ddot{N}H_2 \longrightarrow R_2\ddot{N}H \longrightarrow R_3\ddot{N}$$

الأقوى قاعدية

بسبب زيادة تأثير الحث الالكتروني لمجاميع الالكيل المتزايدة الذي يجعل ذرة النتروجين أكثر سالبية.

$$R-\ddot{N}H_2 + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{+}{\ddot{N}}H_3 + \bar{O}H$$

قاعدة قرينة حامض قرين حامض ضعيف قاعدة قوية

قوية ضعيف

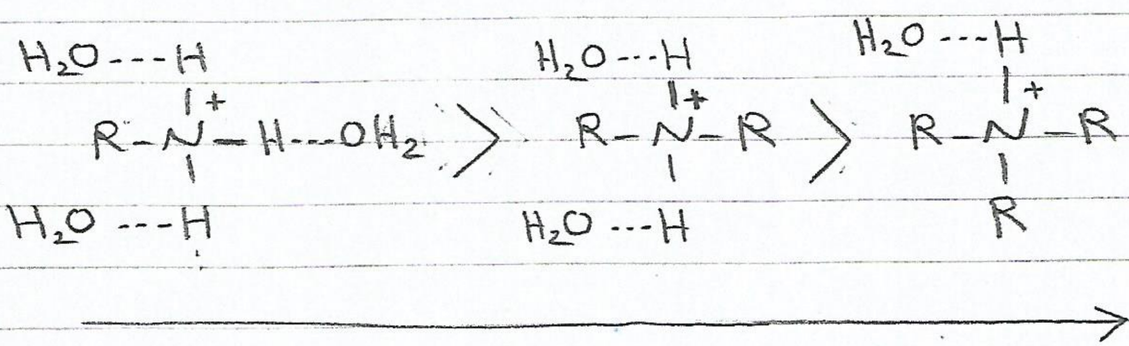
* وتقاس القاعدية بصورة عامة في الماء.

وجد لسلسلة حقيقية من الأمينات قيم pK_b الآتية :-

	$\ddot{N}H_3$	$Me \rightarrow \ddot{N}H_2$	$Me_2\ddot{N}H$	$Me_3\ddot{N}$
pK_b	4.75	3.36	3.23	4.20
		$Et \rightarrow \ddot{N}H_2$	$Et_2\ddot{N}H$	$Et_3\ddot{N}$
pK_b		3.33	3.07	3.12

يلاحظ بأن ادخال مجموعة الالكيل في الامونيا يزيد من قوة القاعدية كثيراً، وعند ادخال مجموعة الكيل ثانية يزيد من القاعدية اكثر. ولكن ادخال مجموعة الكيل ثالثة عند تكوين أمين ثالثي يقلل من قوة القاعدية في كلتا السلسلتين المعطاة.

إن سبب ذلك يعزى الى ان قوة قاعدية الأمين في الماء يتقرر ليس فقط بالوفرة الالكترونية على ذرة النتروجين بل أيضاً بدرجة تمذوب الأيون الموجب، المتكون بأخذ بروتون، وبالتالي استقراره. وتزداد احتمالات التمذوب القوي بزيادة ذرات الهيدروجين المتصلة بالنتروجين في الكاتيون من خلال التآصر الهيدروجيني البيني بين الهيدروجينات والماء:



تقل الاستقرارية بواسطة التمذوب

* أن تأثير الحث الالكتروني يؤدي الى زيادة القاعدية بالانتقال عبر السلسلة $NH_3 \rightarrow RNH_2 \rightarrow R_2NH \rightarrow R_3N$ ولكن يحصل نقص متزايد في استقرار الأيونات الموجب بسبب قلة الهيدرة Hydration مما يؤدي الى تقليل القاعدية. وبذلك فأن التأثير الكلي يقل عند إدخال عدد متزايد من مجاميع الألكيل بل ويحصل انعكاس حقيقي عند الانتقال من الامين الثانوي الى الثالثي.

* يجب أن يكون بوسعنا ملاحظة عدم حصول انعكاس في القاعدية كهذا إذا ما أجرينا قياساتنا في مذيب لا يحصل فيه تأثير هيدروجيني بيني، ووجد بأن ترتيب قاعدية أمينات البيوتيل Butylamines في كلوروبنزين هو:

$$Bu_3N > Bu_2NH > BuNH_2$$

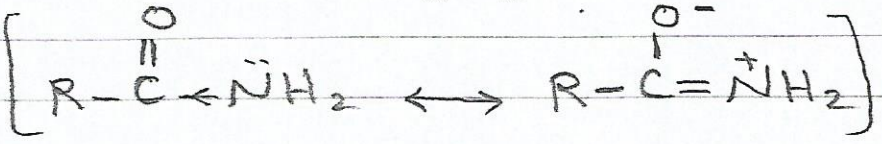
* أن تأثير ادخال مجاميع ساحبة للالكترونات مثل NO_2، Cl بالقرب من مركز قاعدي يعمل على تقليل القاعدية بسبب تأثير حثها الالكتروني الساحب،

$$F_3C \leftarrow N$$

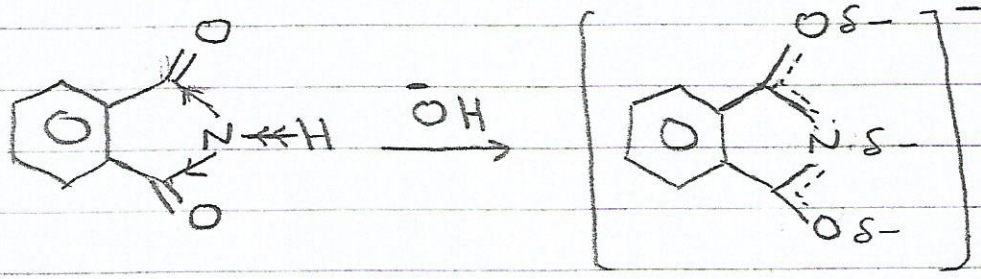
* فأن الأمين وجد بأنه غير قاعدي تماماً بسبب المجاميع CF_3 الثلاث الساحبة للالكترونات بقوة.

* $CH_2 \leftarrow NH_2$ قاعدة ضعيفة بسبب المجموعة NO_2- الساحبة للالكترونات بقوة، NO_2

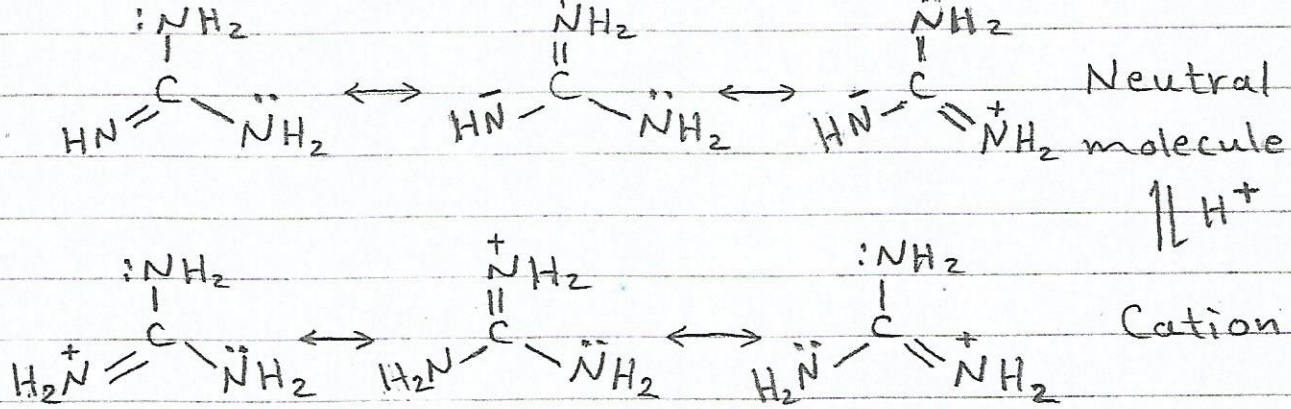
التأثير يتضح ايضاً مع مجموعة الكاربونيل (C=O) إذ ان ذرة النتروجين مع مزدوجها الالكتروني، مرتبطة بمجموعة ساحبة للالكترونات من خلال ذرة كاربون sp^2 بل ويعمل تأثير ميزومري ساحب للالكترونات أيضاً وعليه وجد بان الاميدات هي ضعيفة القاعدية جداً في الماء [pK_b للإيثاناميد (اسيتاميد) ethanamide(acetamide) هي 14.5].



وفي حالة وجود مجموعتي (C=O)، فإن الايميدات imides الناتجة لاتكون قاعدية أبداً بل هي حوامض بمقدار يسمح بتكوين أملاح معادن قلوية، مثلاً phthalimide), benzene-1,2-dicarboximide وذلك بسبب وجود مجموعتي كاربونيل مجاورة للنتروجين ذات التأثير الميزومري الساحب للالكترونات من جهتين.

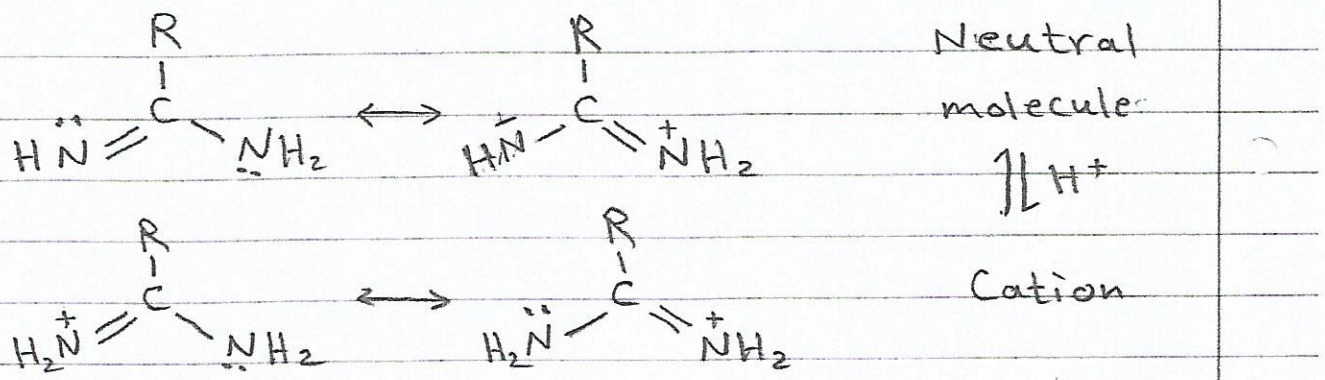


إن تأثير اللاموضعية في زيادة قاعدية الأمين يلاحظ في الكواندين guanidine $HN=C(NH_2)_2$، التي هي من أقوى القواعد العضوية المعروفة ولها pK_b قليلة جداً يصعب قياسها بدقة في الماء، وتستقر كل من الجزيئة المتعادلة والأيون الموجب $H_2\overset{+}{N}=C(NH_2)_2$ الناتج من برتنتها من خلال اللاموضعية:



ولكن في حالة الأيون الموجب تكون الشحنة موزعة بصورة متناظرة من خلال اسهام هجين ثلاثة أشكال متكافئة تماماً ذوات طاقة متساوية. ولا تحصل لا موضعية مقابلة مؤثرة في حالة الجزيئة المتعادلة (والتي يكون اثنان من الاشكال المساهمة فيها هناك فصل للشحنة) وبالتالي فإن الأيون الموجب يكون مستقراً جداً مقارنة بها، وبذلك تكون البرتنة مربحة للطاقة وبالتالي تصبح الكوانيدين guanidine قاعدة قوية جداً،

حالة مشابهة تحصل إلى حد ما مع الاميدين amidines، $RC(=NH)NH_2$ ؛

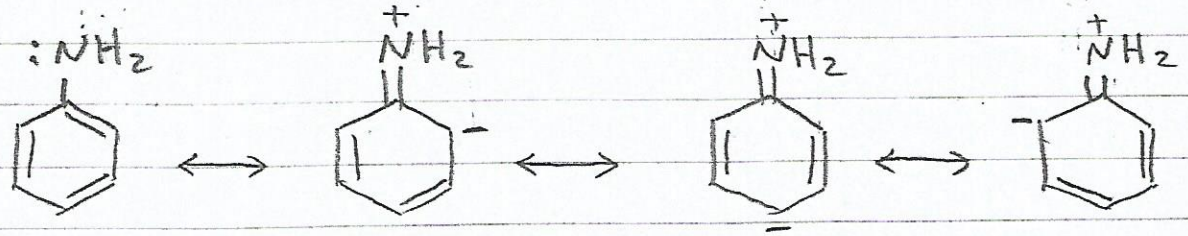


أن الاستقرار عبر اللاموضعية في الأيون الموجب لا يتوقع أن يكون مؤثراً كما هو في حالة أيون الكوانيدين guanidine الموجب،

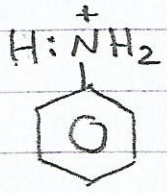
ان ethanamidine $CH_3C(=NH)NH_2$ ($pK_b=1.6$) هو قاعدة أقوى بكثير من أثيل أمين ethylamine $CH_3CH_2-NH_2$ ($pK_b=3.3$).

القواعد الأروماتية Aromatic bases

لوحظ مع الانيلين aniline التي هي قاعدة ضعيفة ($pK_b=9.38$) مقارنة بالأمونيا ($pK_b=4.75$) أو مثيل أمين ($pK_b=3.46$). لأن تتصل ذرة النتروجين في الانيلين بذرة كاربون sp^2 التهجين الساحبة للالكترونات ولكن ماهو أكثر أهمية هو قدرة المزدوج الالكتروني غير المشترك على ذرة النتروجين على التداخل مع الاوربيتالات اللاموضعية π للنواة:



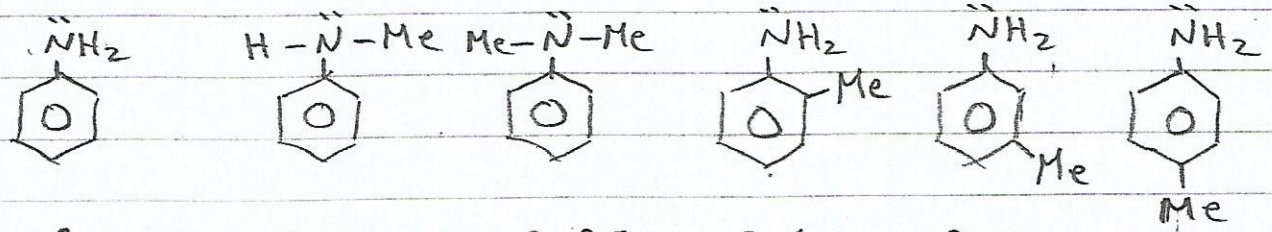
في حالة برتنة الانيلين يمنع مثل هذا التداخل المؤدي في استقرار أيون الانيليينيوم الموجب anilinium cation إذ لايبقى المزدوج الالكتروني متوفراً على النتروجين:



وعليه فأن جزيئة الانيلين هي مستقرة بالمقارنة مع أيون الانيليينيوم الموجب وبالتالي تكون عملية أخذ البروتون من قبل الانيلين غير مربحة للطاقة، وعليه فانها تعمل كقاعدة ($pK_b=9.38$) مقارنة بسايكلوهكيل أمين cyclohexyl amine ($pK_b=3.32$).

تأثير تقليل القاعدية يكون اكثر وضوحاً عند أدخال مجاميع فنيل أخرى على ذرة النتروجين. لذلك نجد بأن ثنائي فنيل أمين diphenyl amine قاعدة ضعيفة جداً $pK_b=13.2$ بينما ثالث فنيل امين triphenylamine Ph_3N ليس قاعدياً على الاطلاق.

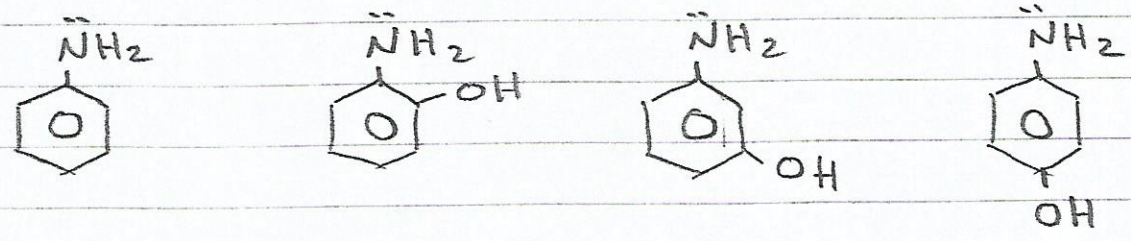
هناك تأثير قليل على ثابت قاعدية الانيلين pK_b جراء وضع مجاميع الكيل على ذرة النتروجين أو في حلقة البنزين.
وعليه وجد بأن للانيلينات المعوضة قيم pK_b الآتية :-



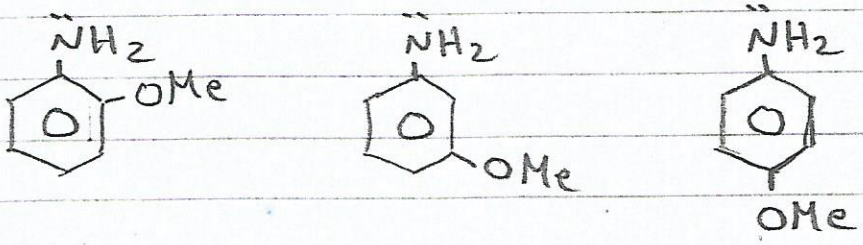
pK_b	9.38	9.16	8.85	9.62	9.33	8.90

إن تأثير تقوية القاعدية بالحث القليل الذي تسلطه مجاميع الالكيل ليس كبيراً بدرجة تمكنه من التأثير على استقرار جزيئة الانيلين بمقدار واضح.

مع معوضات مثل مجاميع الهيدروكسيل OH والميثوكسيل OCH_3 التي لها مزدوجات الكترونية غير مشتركة بمعنى أن لها دفعاً الكترونياً فيزوميرياً، أي تقوية القاعدية، يمكن أن تسلطه من المواقع -o و -p وليس من الموقع -m تؤدي في جعل الانيلين المعوض في الموقع -p أقوى قاعدية من المركب -m المقابل.
المركب -m هو قاعدة أضعف من الانيلين ذاته بسبب تأثير الحث الالكتروني الساحب الذي تفرضه ذرات الاوكسجين في كل حالة.

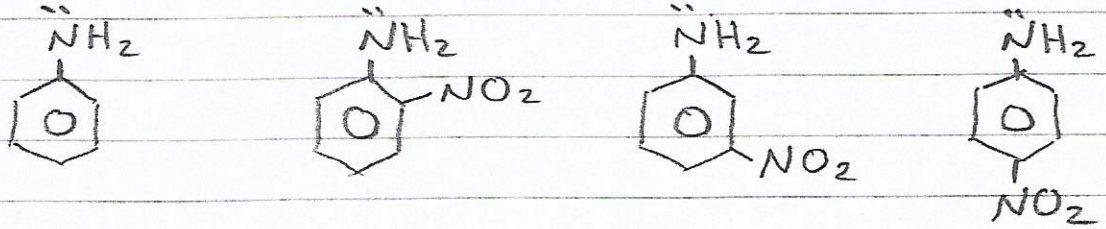


pK_b	9.38	9.28	9.83	8.70



pK_b	9.51	9.80	8.71

تقل قاعدية الانيلين عند تعويض حلقة البنزين بمجاميع ساحبة للالكترونات مثل مجموعة NO_2، إن السحب الالكتروني يتعاظم عندما تكون مجموعة النايترو في الموقع -O أو -p حيث يتزايد تداخل المزدوج غير المشترك لنتروجين الأمين مع نظام الاوربيتال π اللاموضعي على حلقة البنزين، وجد بأن للنايترو انيلينات قيم pK_b الآتية:



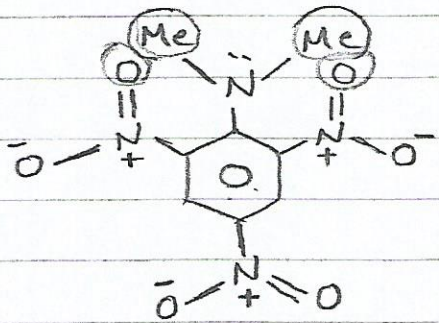
pK_b	9.38	14.28	11.55	13.02

أن التأثير الاضافي في اضعاف القاعدية عندما يكون المعوض في الموقع -O يعزى سببه الى قرب المسافة التي يعمل من خلالها تأثير الحث، وكذلك الى التداخل المباشر فراغياً sterically أو عن طريق التآصر الهيدروجيني الضمني intramolecular hydrogen bonding مع مجموعة الأمين لهذا السبب اورثو- نايترو انيلين o-nitroaniline قاعدة ضعيفة، ان المركب ٢،٤-ثنائي نايترو انيلين 2,4-dinitroaniline قاعدة ضعيفة و ٢،٤،٦-ثلاثي نايترو انيلين 2,4,6-trinitroaniline قاعدة ضعيفة جداً.

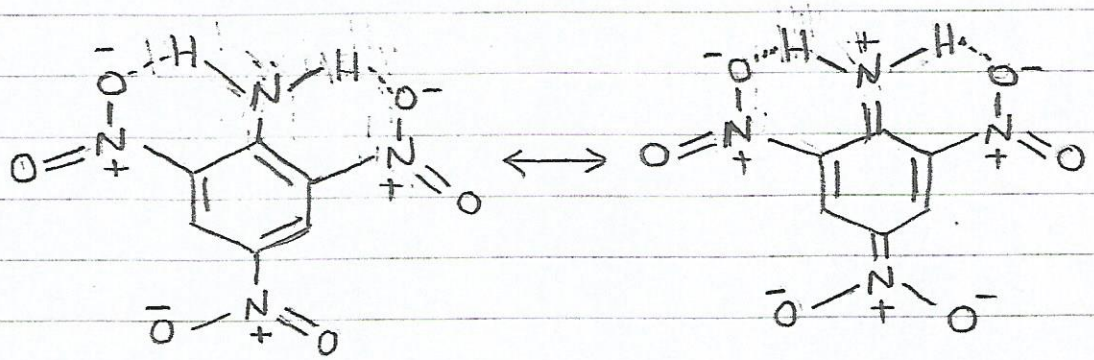
وجد بأن ٢،٤،٦-ثلاثي نايترو-N،N-ثنائي مثيل انيلين 2,4,6-trinitro-N,N-dimethylaniline هو أكثر قاعدية من ٢،٤،٦-ثلاثي نايترو انيلين 2,4,6-trinitroaniline بمقدار أربعين ألف مرة.

والسبب يعود الى حقيقة كون مجموعة NMe_2 كبيرة لدرجة كافية لكي تتداخل فراغياً مع مجاميع النايترو الكبيرة جداً في المواقع اورثو، التدوير حول أواصر كاربون الحلقة والنتروجين سيسمح لذرات اوكسجين مجموعة النايترو ومجاميع الالكيل في NMe_2 بأن تتباعد بعضها عن بعض، إلا أن الاوربيتالات p على ذرات النتروجين لتصبح الان موازية الى الاوربيتالات p لذرات كاربون الحلقة، وبالتالي فإن الانتقال الميزومري للمزدوج الالكتروني غير المشترك

على NMe_2 نحو ذرات اوكسجين مجاميع NO_2 عبر الاوربيتالات p لذرات كاربون الحلقة سيمنع كلياً ولن يحصل التقليل المتوقع في القاعدية من خلال سحب الالكترونات ميزوميرياً وبذلك فان تأثير اضعاف القاعدية بواسطة مجاميع النايترو الثلاث في ٢،٤،٦- ثلاثي نايترو- N،N- ثنائي مثيل انيلين هو بسبب الحث الساحب لمجاميع NO_2 :



في ٢،٤،٦- ثلاثي نايترو انيلين 2,4,6-trinitroaniline مجموعة الامين هي صغيرة بدرجة كافية لمنع فرض تحديد من هذا النوع. إن التآصر الهيدروجيني الضمني بين ذرات اوكسجين مجاميع NO_2 وذرات هيدروجين الامين يساعد في ابقاء هذه المجاميع في التوجيه المستوي. اي تأخذ الاوربيتالات p اتجاهاً متوازياً فتقل قوة قاعدية المركب ٢،٤،٦- ثلاثي نايترو انيلين بمقدار هائل من خلال التأثير الميزوميري القوي الساحب للالكترونات لمجاميع النايترو الثلاث.



القواعد الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic bases

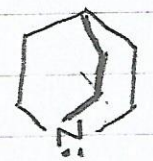
إن البيريدين هو مركب اروماتي، ذرة النتروجين تهجينها sp^2 وتسهم بالكترون واحد الى النظام $6\pi e$ $(4n+2, n=1)$. أي يبقى زوج الكتروني حر على ذرة النتروجين (موجود في اوربيتال sp^2)، ولذلك نجد بأن البيريدين هي قاعدية $(pK_b=8.79)$.

إن البيريدين هي قاعدة اضعف بكثير من الامينات الاليفاتية الثالثية (مثل Et_3N، $pK_b=3.25$) وسبب يعود إلى حقيقة أن تزايد الارتباط المضاعف في ذرة النتروجين يجعل مزدوجها الالكتروني الحر محتوياً في اوربيتال تزداد فيه الصفة S (S character). وبالتالي يكون المزدوج الالكتروني محوياً بصورة أقرب الى نواة النتروجين ومسكاً بقوة من قبلها بحيث يكون أقل تواجداً لتكوين آصرة مع البروتون مما يؤدي الى نقص قاعدية المركب.

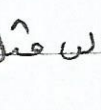
عند الانتقال عبر: $R_3N: \rightarrow C_5H_5N: \rightarrow RC\equiv N:$ مثلاً في:

تكون المزدوجات الالكترونية في اوربيتالات sp^3، sp^2، sp على التوالي. فكلما تزداد الصفة S تضعف القاعدية ولهذا السبب فان سيانيدات الالكيل alkyl cyanides قواعد ضعيفة جداً يصعب قياسها.

يكون المزدوج الالكتروني غير المشترك في اوربيتال sp^3 وله قيمة $pK_b=3.05$ في quinuclidine تختلف قليلاً عن القيمة العائدة الى ثلاثي ايثل امين triethylamine $(pK_b=3.25)$.

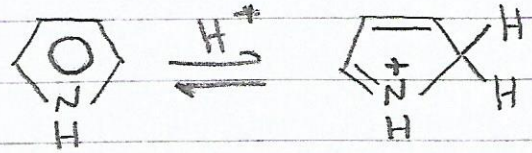


Quinuclidine

البيرول  هو مركب اروماتي وللوصول الى مثل هذه الاروماتية

يجب على الالكترونات الستة π ($4n+2, n=1$) لذرات الحلقة أن تملأ الاوربيتالات الجزيئية المتآصرة الثلاثة، وهذا يحتم اسهام الكترونين من قبل ذرة النتروجين، علماً بأن السحابة الالكترونية الناتجة ستبقى منحرفة باتجاه النتروجين بسبب طبيعة سالبيتها الكهربائية مقارنة بذرات الكاربون الاربع، أن المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين لن يكون متواجداً بسهولة لأخذ بروتون.

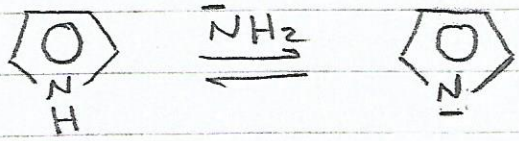
وجد بأنه ان تمت برتنة البيرول بصورة قسرية فانها لاتحصل على النتروجين بل على ذرة الكاربون-α، ويحصل هذا بسبب اندماج المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين ضمن النظام الاروماتي 6πe تاركاً ذرة النتروجين موجبة الاستقطاب،



أذا اراد البيرول أن يعمل كقاعدة فعليه أن يفقد صفته الأروماتية وبالتالي استقراريته،

* ان البيرول ($pK_b=13.6$) هو قاعدة اضعف من الانيلين ($pK_b=9.38$)،

بمقدور البيرول ان يعمل كحامض، وان كان ضعيفاً، إذ بالامكان إزالة هيدروجين المجموعة NH بقاعدة قوية جداً مثل $\bar{N}H_2$، ويتكون ايون سالب وتبقى خواص البيرول الاروماتية، عكس الايون الموجب،



عند اختزال جزيئة البيرول بواسطة الهيدروجين سيتم اختزال الاواصر فنحصل على البيرولدين pyrrolidine القاعدة القوية جداً ($pK_b=2.73$) مشابهة جداً الى ثنائي أثيل امين ($pK_b=2.96$)،

Pyrrolidine