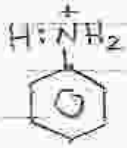
القواعد الأروماتية Aromatic bases

لوحظ مع الأنيلين 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 الأنيلين بذرة كاربون sp^2 التهجين الساحبة للإلكترونات ولكن ما هو أكثر أهمية هو قدرة المزدوج الإلكتروني غير المشترك على ذرة النتروجين على التداخل مع الأوربيتالات اللاموضعية π للنواة:

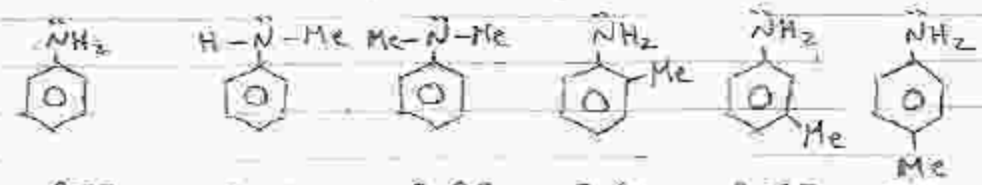
في حالة برتنة الأنيلين يمنع مثل هذا التداخل المؤدي في استقرار أيون الأنيليوم الموجب anilinium cation إذ يبقى المزدوج الإلكتروني متوزعاً على النتروجين:



وعليه فأن جزيئة الأنيلين هي مستقرة بالمقارنة مع أيون الأنيليوم الموجب وبالتالي تكون عملية أخذ البروتون من قبل الأنيلين غير مرجحة للطاقة. وعليه فانها تعمل كقاعدة ($pK_b = 9.38$) مقارنة بسايكلوهكسيل أمين cyclohexyl amine ($pK_b = 3.32$).

تأثير تقليل القاعدية يكون أكثر 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 triphenyl amine Ph_3N ليس قاعدياً على الإطلاق.

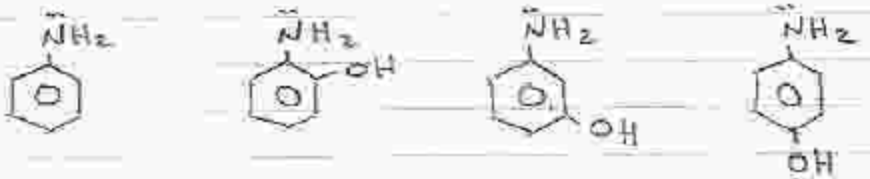
هناك تأثير قليل على ثابت قاعدية الانيلين pK_b جراء وضع مجاميع الكيل على ذرة النتروجين أو في حلقة البنزين.
وعليه وجد بأن للانيلينات المعوضة قيم pK_b الآتية :-



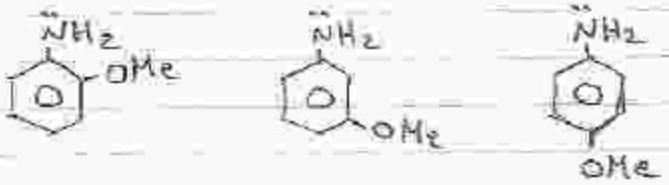
pK_b	9.38	9.16	8.85	9.62	9.33	8.90

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

مع معوضات مثل مجاميع الهيدروكسيل OH و الميثوكسيل OCH3 التي لها مزدوجات الكترونية غير مشتركة بمعنى أن لها دفعاً الكترونياً حيزوهيرياً، أي تقوية القاعدية، يمكن أن تسلطه من الباقع -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 السالب الذي تفرضه ذرات الاوكسجين في كل حالة.

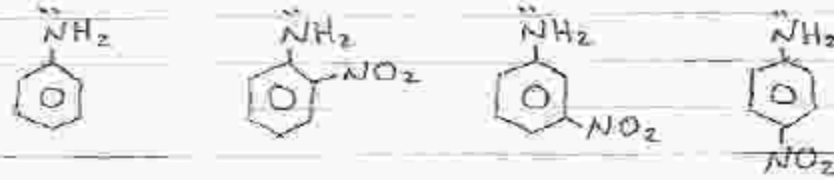


pK_b	9.38	9.28	9.83	8.70



pK_b	9.51	9.80	8.71

تقل قاعدية الانيلين عند تعويض حلقة البنزين بمجاميع ساحبة للالكترونات مثل مجموعة NO_2، إن السبب الالكتروني يتعاظم عندما تكون مجموعة النايترو في الموقع -o أو -p حيث يتزايد تداخل المزدوج غير المشترك للنيتروجين الأمين مع نظام الدوربيتال π اللامتموضع على حلقة البنزين، وهذا بالنايترو انيلينات قيم pK_b الآتية:



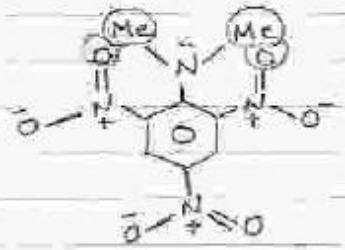
pK_b	9.38	14.28	11.55	13.02

أن التأثير الاضافي في اضعاف القاعدية عندما يكون المعوض في الموقع -o يعزى بسبب القرب الى الماصة التي يحمل 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 عقبة كون مجموعة NMe_2 كبيرة لدرجة كافية لكي تتداخل فراغياً مع مجاميع النايترو الكبيرة جداً في الواقع اورثو، التدوير حول أواصر كاربون الحلقة والنتروجين سيجلب ذرات اوكسجين مجموعة النايترو ومجاميع الالكيل في NMe_2 بأن تتباعد بعضها من بعض، إلا أن الدوربيتالات p على ذرات النتروجين لتتجمع الذي موازية الى الدوربيتالات p لذرات كاربون الحلقة، وبالتالي فإن الانتقال الميزومري للمزدوج الالكتروني غير المشترك

على NMe_2 في ذرات اوكسجين مجاميع NO_2 عبر الدور بيتالات 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 لتمر فرض تعديد من هذا النوع . إن التآصر الهيدروجيني الضعيف بين ذرات اوكسجين مجاميع NO_2 وذرات هيدروجين الامين يساعد في ابقاء هذه المجاميع في التوجيه الطرفي . اعيد تأهل الدور بيتالات p اتجاهاً متوازياً فتقل قوة قاعدية المركب ٢،٤،٦ ثلاثي نايترو انيلين بمقدار هائل من خلال التأثير الميزوميري السحبي الساحب للالكترونات لمجاميع النايترو الثلاث .