

## **الفصل الثاني**

---

### **تأثيرات التركيب على الفعالية**

---

ويتضمن هذا الفصل:

1.2 المعالجة النوعية.

2.2 المعالجة الكمية (معادلة هامت).

## 1-2 المعالجة النوعية:

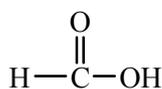
إن التفاعل على مجموعة وظيفية معينة في مركب ما يتأثر بباقي الجزئية وهذا التأثير يختلف من حالة إلى أخرى لدرجة أنه من الممكن أن يتسبب في وقف التفاعل بشكل كلي، كذلك من الممكن أن يسبب في إعطاء نواتج غير متوقعة للتفاعل، ومن هنا فإن مركبين محتويين على نفس المجموعة الوظيفية، ويختلفان في تركيب باقي الجزئية قد يتفاعلان بشكل مختلف وبميكانيكية مختلفة، لإعطاء نواتج مختلفة.

ويمكن تقسيم التأثيرات التركيبية إلى ثلاثة أنواع رئيسية هي:

- التأثير الحثي Inductive effect
- التأثير الرنيني (الميزوميري) Resonance (or mesomeric) effect
- التأثير الفراغي Steric effect

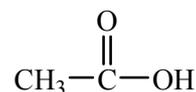
### 1-1-2 التأثير الحثي: Inductive effect

ينتج التأثير الحثي بوجود رابطة مستقطبة داخل جزيئة ما، حيث أن توزيع الشحنة غير المتكافئ داخل هذه الرابطة قد يحفز حدوث استقطاب لرابطة أخرى مجاورة أو أكثر، وهذا ما يعرف بالتأثير الحثي، ومن أهم خواص هذا النوع من التأثيرات هو كونه يعمل عبر الروابط  $\sigma$  بشكل أساسي، ومن أبسط المركبات التي يمكن أن تؤخذ كمثال لتوضيح هذا النوع من التأثيرات هي الأحماض الكربوكسيلية.



Formic

$$\text{p}K_a = 3.77$$

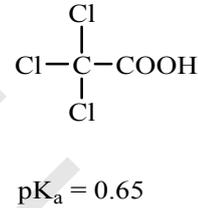
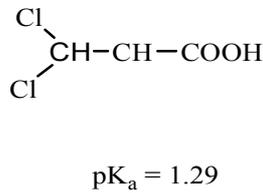
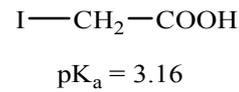
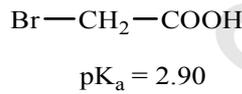


Acetic

$$\text{p}K_a = 4.76$$

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

من المعروف أن حمض الفورميك أقوى من حمض الأسيتيك (لاحظ pKa) وبالرجوع إلى تركيب كلا الحامضين نجد أن الفرق الوحيد هو استبدال مجموعة ميثيل بذرة هيدروجين، وهنا يظهر الفرق في التأثير الحثي لكلاً من -CH<sub>3</sub> و -H حيث أن مجموعة الميثيل تأثير حثي طارد للإلكترونات (+I) أقوى من التأثير الحثي الطارد لذرة الهيدروجين، وهذا يزيد من صعوبة فقد البروتون من مجموعة الكربوكسيل في جزيئة حمض الأسيتيك، أي يقلل من الحمضية. ولزيادة توضيح التأثير الحثي على حمضية الأحماض الكربوكسيلية نأخذ الأمثلة الآتية:



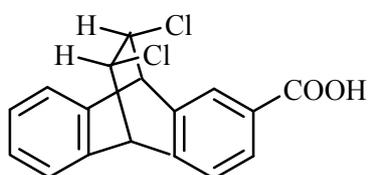
وفيما يلي جدول يوضح ترتيب المجموعات المختلفة بشكل تنازلي حسب

التأثير الحثي الطارد والساحب:

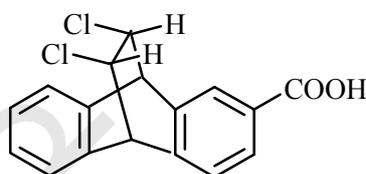
+ I	- I	- I	- I
- O <sup>-</sup>	- NHR <sub>3</sub> <sup>+</sup>	- COOH	- OR
- COO <sup>-</sup>	- SR <sub>2</sub>	- F	- COR
- CR <sub>3</sub>	- NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	- Cl	- SH
- CHR <sub>2</sub>	- NO <sub>2</sub>	- Br	- SR
- CH <sub>2</sub> R	- SO <sub>2</sub> R	- I	- OH
- CH <sub>3</sub>	- CN	- OAr	- C ≡ CR
- D	- SO <sub>2</sub> Ar	- COOR	- Ar

ومن الملاحظات الهامة أنَّ للتهجين تأثيراً على العامل الحثي للذرات في الجزيئات، فمثلاً نجد أن ذرة الكربون ذات التهجين Sp يكون لها تأثير حثي ساحب (-I) أكبر من ذرة الكربون ذات التهجين Sp<sup>2</sup> وهذه الأخيرة لها تأثير أكبر من تلك ذات التهجين Sp<sup>3</sup>.

كذلك يمكن أن يعمل التأثير الحثي لذرة ما عبر الفراغ بين الذرات في الجزيئة، أو عبر جزيئات المذيب، وهنا يعرف هذا النوع من التأثيرات باسم تأثير المجال (Field effect)، وهذا النوع من التأثيرات يعتمد في المقام الأول على الشكل الفراغي للجزيئة (Geometry of molecule) وكمثال على ذلك الأيزوميرين الموضحين أدناه:



pKa = 5.67

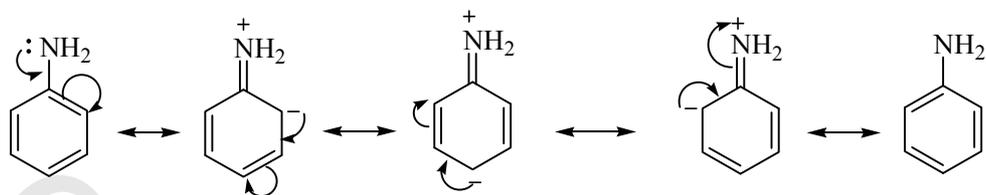


pKa = 6.67

### 2-1-2 التأثير الرنيني: Resonance effect

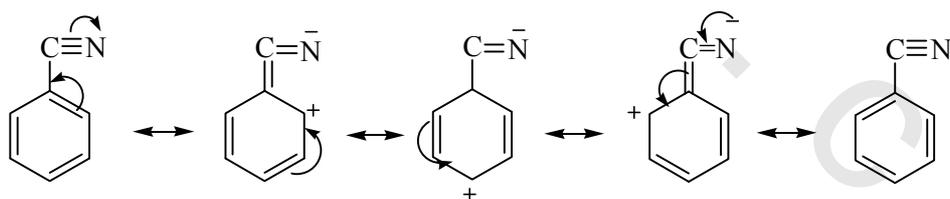
تظهر عملية الرنين عندما تكون هناك توزيعات غير متكافئة للكثافات الإلكترونية في الجزيئة، مع توفر إمكانية لتحرك هذه الكثافات الإلكترونية، ويشترط كذلك لحدوث عملية الرنين أن تكون هذه الكثافات الإلكترونية من النوع  $\pi$  و  $n$  وكمثال على ذلك ما يحدث في أغلب أو كل مشتقات المركبات الأرومانية، فمثلاً: في الأنيلين يحدث تداخل بين الإلكترونات  $n$  على ذرة النيتروجين والنظام الإلكتروني المتبادل  $\pi$  داخل الحلقة.

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■



إن عملية الرنين هذه لها تأثير كبير على استقرارية الكيانات العضوية حيث أنها عادةً ما تزيد من استقرارية هذه الكيانات، سواء أكانت أيونات أو جذور حرة أو مركبات، كذلك تلعب هذه العملية دوراً كبيراً في ميكانيكيات التفاعلات ونواتجها، ومن هنا فإنَّ عملية الرنين تعتبر عاملاً مؤثراً هاماً في فاعلية المركبات العضوية.

وكما في حالة التأثير الحثي، فقد قُسمت المجموعات المختلفة إلى مجموعات طاردة رنينياً ويعطى لها الرمز +M، وساحبة رنينياً ويعطى لها الرمز -M، وفي الغالب ما تكون المجاميع المحتوية على ذرات ذات تأثير حثي ساحب، مرتبطة بروابط مُضاعفة مع الذرة المرتبطة مباشرةً بالنظام المتبادل، غالباً ما تكون مجاميع ساحبة مجاميع للإلكترونات، مثل مجموعة  $-NO_2$  و  $-CN$  وغيرها.



وفيما يلي جدول يوضح تقسيم المجاميع المختلفة من حيث التأثير الرنيني الدافع والساحب.

■ ■ الفصل الثاني ■ ■

مجموعات طاردة للإلكترونات (+M) Electron donating groups	مجموعات ساحبة للإلكترونات (-M) Electron withdrawing groups
-O <sup>-</sup> -NHR -OR -SR -d	-NO <sub>2</sub> COOR -CHO
-S <sup>-</sup> -NH <sub>2</sub> -OH -Br -F	-CN -CONH <sub>2</sub> -COR
-NR <sub>2</sub> -NHCOR -SH -I	-COOH -CONHR -SO <sub>2</sub> R
-R -NO -Ar	-SO <sub>2</sub> OR -NO -Ar

ومن أهم الحقائق حول التأثير الرنيني لمجموعة ما سواء كان دافع أو ساحباً أنه يظهر فقط عندما تكون هذه المجموعة مرتبطة بشكل مباشر مع نظام غير مشبع، وكمثال فإن تأثير مجموعة الميثوكسي (-OCH<sub>3</sub>) على حمضية مجموعة الكربوكسيل في المركب CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH يظهر كتأثير حثي ساحب فقط، أما التأثير الرنيني لهذه المجموعة فلا يظهر هنا.

في المقابل وفي المركب P-methoxy benzoic acid فإن لكلا التأثيرين الحثي والرنيني دوراً هاماً، وخير مثال يوضح تداخل التأثير الحثي مع التأثير الرنيني هي مركبات البنزين الهالوجينية، مثل الكلوروبنزين والبروموبنزين حيث تعتبر الهالوجينات هنا ذات تأثير حثي ساحب قوي، وهي أيضاً ذات تأثير رنيني دافع للإلكترونات، ومحصلة تداخل هذين التأثيرين هي كون هذه المجموعة (الهالوجينات) تسبب تثبيطاً لحلقة البنزين تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي الأروماتي أسوة بالمجموعات الساحبة، ومن جهة أخرى فهي توجه للوضعين أورثو وبارا مثل المجموعات الطاردة للإلكترونات.

### 2-1-3 التأثيرات الفراغية: Steric effects

إن للتأثيرات الفراغية دوراً كبيراً في التفاعلات الكيميائية، فمثلاً يمكن لهذه التأثيرات أن تسبب في وقف تفاعل ما، أو أن تسبب في تكون نواتج غير مرجوة، كذلك تلعب هذه التأثيرات دوراً هاماً في سرعة التفاعلات، أيضاً للتأثيرات الفراغية

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

دور كبير في تحديد نوع الميكانيكية التي يسير بها التفاعل، فبأخذ هذه التأثيرات في الاعتبار يمكن تفسير كون بعض التفاعلات تسير بميكانيكية معينة دون أخرى، كذلك يمكن تفسير اختلاف فعالية المركبات تجاه تفاعل أو ميكانيكية معينة، وكمثال على ذلك ما يلي:

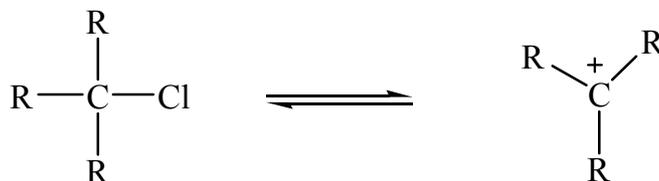
في إحدى التجارب التي تضمنت دراسة تفاعل بروميدات الألكايل الموضحة في الجدول مع الميثانول وتحت ظروف  $S_N^2$  تم الحصول على النتائج الآتية:

R -	Relative rate
CH <sub>3</sub> -	17.6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	1.0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0.28
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -	0.03
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> -	4.2 O 10 <sup>-6</sup>

من الجدول السابق نلاحظ أنّ كل المركبات المدروسة هي عبارة عن بروميدات أولية، وأن التفرع يقع على ذرة الكربون  $\beta$ ، وعليه فإن الفرق في التأثير الحثي بين مركب وآخر قليل، ومن الملاحظ أيضاً أن سرعة التفاعل تقل مع زيادة التفرع على ذرة الكربون  $\beta$ ، وهذا ربما يعزى إلى ما يعرف بالمزاحمة الفراغية (Steric hindrance) والتي تعمل على إعاقة هجوم النيوكليوفيل والذي وحسب ميكانيكية  $S_N^2$  يهاجم من الجهة المضادة (Backsid attack) للجهة التي يغادر منها أيون  $Br^-$ .

ولكن ليست كل التأثيرات الفراغية تعمل على تقليل سرعة التفاعل، فمثلاً في تفاعل التحلل المائي للمركب R-Cl تحت ظروف  $S_N^1$ ، فإن الخطوة الأولى والمحددة لسرعة التفاعل (Rate Determining step) (R.D.S) هي خطوة تكون أيون الكربونيوم.

■ ■ الفصل الثاني ■ ■

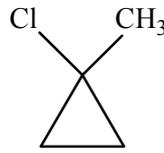


وهنا وكون R-Cl ثلثي، وبافتراض أن مجموعات R كبيرة كفاية لتحدث مزاحمة فراغية تؤدي إلى حدوث عملية شد (Strain) للزوايا حول ذرة الكربون المركزية (والتي تتواجد أصلاً على هيئة  $SP^3$ )، هذا الشد يؤدي إلى أن الزوايا قد تقل أو تزيد من ناحية أو أخرى عن  $109.28^\circ$ ، ويعرف هذا النوع من الشد بالشد بيتا ( $\beta$ -strain)، وهنا يمكن للجزيئة التخلص منه أو تقليله بالتحول إلى أيون كربونيوم (تهجينه  $SP^2$ ، الزاوية  $120^\circ$ )، ومن هنا فإن سرعة تحول جزيئة تحتوي على الشد بيتا إلى أيون كربونيوم تكون أكبر من سرعة تحول جزيئة لا تحتوي على نفس النوع من الشد، وهذا بدوره يؤثر على سرعة التفاعل.

هناك نوع آخر من الشد وهو ما يعرف بالشد الداخلي (Internal strain) أو (I-strain)، وهذا النوع من الشد يوجد في الجزيئات ذات الحلقات الصغيرة مثل مشتقات السيكلوبروبان، ففي تفاعلات  $S_N^1$  التي تحدث للمركبات ذات السلاسل المفتوحة، تتحول ذرة الكربون المركزية من التهجين  $SP^3$  ( $109.5^\circ$ ) إلى التهجين  $SP^2$  ( $120^\circ$ ) وذلك عند تكون أيون الكربون الموجب، أما في المركبات ذات الحلقات الصغيرة وكمثال مشتقات السيكلوبروبان، فإن الزاوية الموجودة فعلياً تقترب من  $60^\circ$  مع أن التهجين هنا من نوع  $SP^3$ ، أي أن الزاوية يفترض أن تكون  $109.5^\circ$ ، وهذا يعني أن هناك توتر أو شد في الحلقة، وفي حالة افتراض تكون أيون كربون موجب (حسب ميكانيكية  $S_N^1$ ) فإن التهجين سيتحول من  $SP^3$  إلى  $SP^2$  أي أن الزاوية ستتحول من  $60^\circ$  (الزاوية الموجودة فعلاً في المركب) إلى  $120^\circ$  الزاوية المفترضة لتهجين أيون الكربون الموجب ( $SP^2$ )، وهذا يزيد من طاقة الحالة

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

الانتقالية ويجعلها أكبر مما لو كان هذا الشد غير موجود، وعليه تزداد طاقة تنشيط التفاعل، ولهذا فإن هاليدات السيكلوبروبيل وغيرها من المركبات المشابهة ذات الحلقات الصغيرة، تتفاعل بشكل أبطأ من المركبات ذات الحلقات الأكبر تحت ظروف  $S_N^1$ .

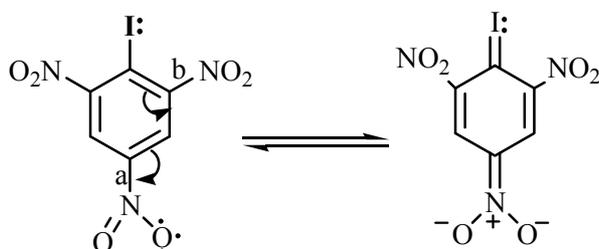


**Steric inhibition of resonance**

**4-1-2 الإعاقة الفراغية للرنين:**

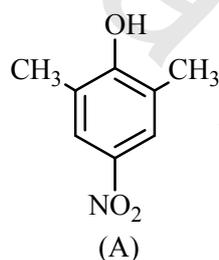
من المعروف أن الرنين (Resonance) يلعب دوراً هاماً في استقرار المركبات والأيونات العضوية المختلفة، وعليه واعتماداً على هذه الحقيقة يمكن تفسير تكون العديد من المركبات وعدم تكون مركبات أخرى في العديد من التفاعلات، ومن أهم العوامل المؤثرة على الرنين هو الإعاقة الفراغية (Steric hindrance)، فمثلاً في المركب 2,3,4-trinitrobenzeniodide أو (o,p-picryliodide)، وجد أن طول الرابطة بين مجموعة النيترو بارا وحلقة البنزين هو  $1.35\text{Å}$ ، في حين أن طول الرابطة بين مجموعة النيترو أورثو وحلقة البنزين هو  $1.45\text{Å}$ . وقد أمكن تفسير ذلك اعتماداً على ظاهرة الرنين والإعاقة الفراغية، حيث نلاحظ أن مجموعتي النيترو أورثو يقعان في منطقة مزاحمة فراغية مع اليود مما يجعل مشاركتها في الرنين قليلة جداً، أما مجموعة النيترو بارا فإنها تساهم في عملية الرنين بشكل فعال، وهذا يعطي للرابطة بين ذرة النيتروجين في مجموعة النيترو بارا وحلقة البنزين بعض خواص الرابطة المزدوجة، كما هو موضح فيما يلي.

■ ■ الفصل الثاني ■ ■

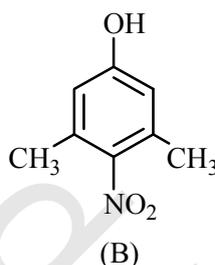


(الشكل يوضح المشاركة الفعالة لمجموعة النيترو بارا)

وكمثال آخر على عملية الإعاقة الفراغية للرنين هو ما يحدث في مشتقي النيتروفينول الموضحان فيما يلي:



$pK_a = 7.16$   
(I and M effects)

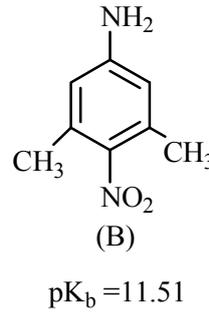
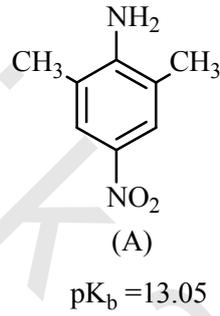


$pK_a = 8.24$   
(I effect only)

حيث نلاحظ أن المركب A أكثر حامضية من المركب B ، ويمكن تفسير ذلك اعتماداً على كون مجموعة النيترو في المركب B مُزاحمة فراغياً بواسطة مجموعتي الميثيل، مما يجعلها تخرج عن المستوى وبالتالي فإن مشاركتها في السحب الإلكتروني تكون قليلة، خلافاً للمركب A والذي تكون فيه مجموعة النيترو في مستوى الحلقة مما يجعلها تشارك في عملية السحب الإلكتروني بشكل فعال، وهذا بالتالي يزيد الحامضية، كذلك واعتماداً على نفس المبدأ (تأثير المزاحة

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

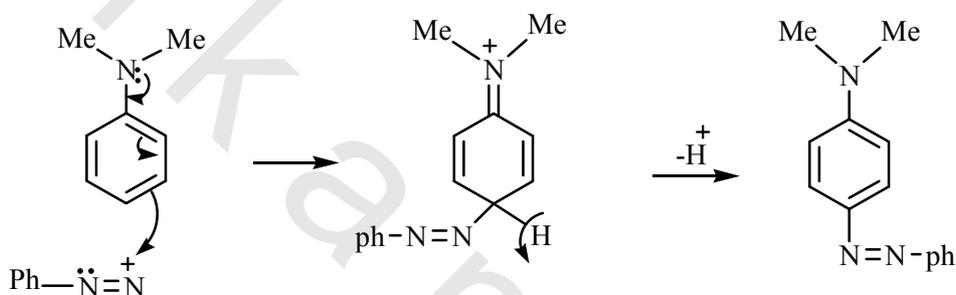
الفراغية على الإستوائية) يمكن مناقشة وتفسير الاختلاف في قاعدية المركبين الموضحين الآتيين:



حيث يمكن تفسير حقيقة كون المركب A أقل قاعدية من المركب B، اعتماداً على أن مجموعة النيترو في المركب B لا تشارك بفاعلية في السحب الإلكتروني، نتيجة لعدم وجودها في مستوى الحلقة، بفعل المزاحمة الفراغية الناتجة من مجموعتي الميثيل.

كذلك ومن جهة أخرى يمكن توضيح تأثير الإعاقة الفراغية على عملية الرنين، والتي بدورها تؤثر على فعالية الجزيئات العضوية وذلك من خلال مقارنة سلوك المركب N,N-dimethyl aniline والمركب dimethyl aniline (diazonium cation)، حيث وجد عملياً أن المركب الأول يتفاعل مع الأيون المذكور ليعطي ناتج استبدال في الوضع بارا، في حين أن المركب الثاني والذي يحتوي على مجموعتي ميثيل إضافيتين، لا يتفاعل مع أيون الديازونيوم، بالرغم من أن مجموعتي الميثيل تم إدخالهما في الوضع أورثو بالنسبة لمجموعة N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - أي أنهما لا يشكلان مزاحمة فراغية للوضع بارا، والسبب هنا في قلة فعالية المركب الثاني، هو أن مجموعتي الميثيل في الوضع 2,6 تشكلان مزاحمة فراغية مع المجموعة

والتالي لا يصبح لها دور في تنشيط حلقة البنزين تجاه تفاعلات الاستبدال مع أيون الدايازورنيوم والذي يُعتبر من الإلكتروليفيلات الضعيفة التي لا تتفاعل إلا مع المركبات الأروماتية النشطة، والمُحتوية على مجموعات طاردة قوية.



## 2-2 المعالجة الكمية:

### Hammett equation

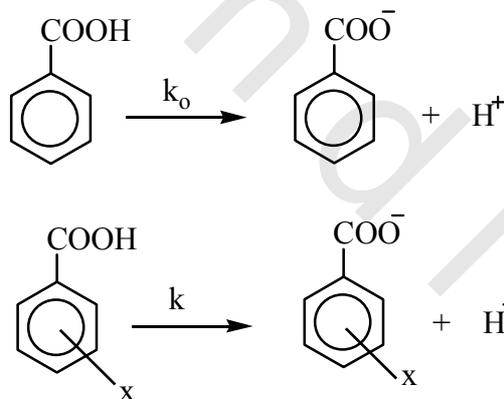
### معادلة هامت:

في الوقت الحاضر توجد العديد من العلاقات الكمية التي تربط بين نشاط المادة أو فعاليتها في تفاعل معين، مع تركيب هذه المادة، وإحدى أهم وأقدم هذه العلاقات وأكثرها تطبيقاً هي تلك المعروفة بمعادلة هامت (Hammett equation)، وهي معادلة تربط تركيب المادة المتفاعلة مع ثابت السرعة (Rate constant)، وثابت الاتزان (Equilibrium constant)، في تفاعلات مشتقات البنزين المعوضة في الوضعين ميتا وبارا.

ولتوضيح هذه المعادلة نأخذ في الاعتبار بعض مشتقات البنزين والتي تحتوي على نفس موقع التفاعل (مجموعة معينة)، والموجود على هيئة سلسلة جانبية

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

مرتبطة بالحلقة الأروماتية، وكذلك نفترض أن لكل مركب من هذه المركبات سلسلة جانبية (Side chain) أخرى موجودة في الموقع ميتا أو بارا بالنسبة للمجموعة الأولى، ينطبق هذا الوصف على بعض مشتقات كلوريد البنزيل (كمثال)، فمن معادلة هامت يمكن أن نحدد ثابت الاتزان أو السرعة لتفاعل أي من هذه المشتقات مثلاً (P-Nitrobenzylchloride)، وذلك بمعلومية ثابت التفاعل الخاص بنفس التفاعل والمركب المقابل غير المحتوي على مستبدلات في الأوضاع ميتا وبارا، (هنا في مثالنا هو المركب benzyl chloride)، وفي المثال السابق إذا افترضنا أن  $K_0$  هو ثابت التفاعل للمركب غير المستبدل، و  $K$  ثابت التفاعل للمركب المحتوي على مستبدل في الوضع ميتا أو بارا ولنفس التفاعل.



فإن معادلة هامت يمكن أن تكتب كما يلي:

$$\text{Log } K/K_0 = \sigma P$$

حيث أن  $\sigma$  هو ثابت المجموعة المستبدلة، وهو يعبر عن مدى قدرة هذه المجموعة على سحب أو دفع الإلكترونات عبر العوامل الإلكترونية المعروف الحثي أو الرنيني، ويعرف  $P$  بأنه ثابت التفاعل، وهذا الثابت يعتمد على نوع

التفاعل، والظروف التي أجري فيها، ولقد تم الاتفاق على أن تكون قيمة P تساوي 1 بالنسبة لثابت الإتران لتأين حمض البنزويك ومشتقاته في الماء عند 25 درجة مئوية، وعليه يمكن حساب قيمة العامل  $\sigma$  لأي مُعوض، عن طريق قياس تأثير هذا المُعوض على تحلل حمض البنزويك بدلالة K، ومن ثم التعويض في المعادلة.

$$\sigma = \text{Log} \frac{K_{X-C_6H_4COOH}}{K_{C_6H_5COOH}} = \text{Log} \left( \frac{K}{K_0} \right)$$

حيث  $K_0$  ثابت تحلل حمض البنزويك.

و K ثابت تحلل حمض البنزويك المستبدل.

إن القيمة الموجبة لسيجما، تشير إلى أن المجموعة المُعوضة لها قدرة سحب إلكتروني (Electron withdrawing)، أعلى من تلك الخاصة بالهيدروجين، وكذلك فإن المجاميع المُعوضة والتي تعطي قيمة  $\sigma$  سالبة تكون ذات قدرة لدفع الإلكترونات (Electron donating) أعلى من تلك للهيدروجين، وبصفة عامة فإن قيم  $\sigma$  لأغلب المجاميع تتراوح بين  $1+$  و  $1-$ ، كما هو موضح في الجدول الآتي:

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

Substituent Group		$\sigma_m$	$\sigma_p$	$\sigma^+$	$\sigma^-$
Acetamido	CH <sub>3</sub> CONH	0.14	0.0	-0.6	0.47
Acetoxy	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0.39	0.31	0.18	
Acetyl	CH <sub>3</sub> CO	0.36	0.47		0.82
Amino	NH <sub>2</sub>	-0.09	-0.3	-1.3	
Bromo	Br	0.37	0.26	0.15	
t-Butyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	-0.09	0.15	-0.26	
Carbomethoxy	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C	0.35	0.44		0.74
Carboxy	HO <sub>2</sub> C	0.35	0.44		0.73
Chloro	Cl	0.37	0.24	0.11	
Cyano	CN	0.62	0.70		0.99
Ethoxy	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	0.1	-0.14	-0.82	
Ethyl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.08	-0.13	-0.30	
Fluoro	F	0.34	0.15	-0.07	
Hydrogen	H	0	0	0	0
Hydroxy	OH	0.13	-0.38	-0.92	
Methanesulfonyl	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	0.64	0.73		1.05
Methoxy	CH <sub>3</sub> O	0.115	-0.268	-0.78	
Methyl	CH <sub>3</sub>	-0.06	-0.14	-0.31	
Nitro	NO <sub>2</sub>	0.71	0.778		1.23
Phenyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.05	0.05	-0.18	0.08
Trifluoromethyl	CF <sub>3</sub>	0.46	0.53		0.74
Trimethylammonio	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	0.99	0.96		
Trimethylsilyl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	-0.04	-0.07		

أما بالنسبة لثابت التفاعل P فإن قيمته تُعتبر مقياس، أو مؤشر لحساسية التفاعل تجاه التغير في كثافة الإلكترونات الناتجة من تغيير المجموعات المُستبدلة على الحلقة الأروماتية، والذي هو في حد ذاتها يعتبر تغيراً في تركيب الجزيئة، فلوحظت زيادة في سرعة التفاعلات التي كانت فيها قيم P موجبة عند إدخال مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات، في حين تنخفض سرعة التفاعلات التي تكون

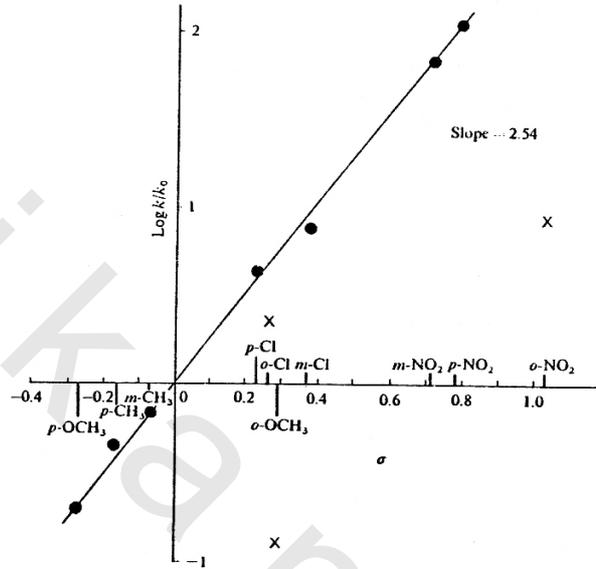
■ ■ الفصل الثاني ■ ■

فيها P سالبة عند استخدام نفس النوع من المجاميع، ومما تجدر الإشارة إليه، هو إمكانية حساب قيمة P اعتماداً على معرفة قيمة  $\sigma$ ، والتي سبق ذكر طريقة لحساب قيمها، وإليك بعض قيم P لبعض التفاعلات.

Reaction	$\rho$
$\text{ArCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ArCO}_2^- + \text{H}^+, \text{ water}$	1.00
$\text{ArCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ArCO}_2^- + \text{H}^+, \text{ EtOH}$	1.57
$\text{ArCH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+, \text{ water}$	0.56
$\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+, \text{ water}$	0.224
$\text{ArOH} \rightleftharpoons \text{ArO}^- + \text{H}^+, \text{ water}$	2.008
$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+, \text{ water}$	3.19
$\text{ArCH}_2\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{NH}_2 + \text{H}^+, \text{ water}$	1.05
$\text{ArCO}_2\text{Et} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ArCO}_2^- + \text{H}^+, \text{ EtOH}$	2.61
$\text{ArCH}_2\text{CO}_2\text{Et} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+, \text{ EtOH}$	1.00
$\text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{OH} + \text{HCl}$	-1.31
$\text{ArC}(\text{Me})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArC}(\text{Me})_2\text{OH} + \text{HCl}$	-4.48
$\text{ArNH}_2 + \text{PhCOCl} \rightleftharpoons \text{ArNHCOPh} + \text{HCl}$	-3.21

ومن المعتاد أن تُستخدم معادلة هامت عن طريق رسم منحنى بين قيم Log  $K/K_0$  أو LogK تحت الدراسة، مقابل قيم  $\sigma$  للمجموعة المعوضة، حيث يتم الحصول على خط مستقيم ذو ميل معين، هذا الميل يمثل قيمة P، والشكل القادم يوضح تطبيق النتائج المتحصل عليها من التحلل القاعدي لبنزوات الإيثيل.

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■



ومن ناحية أخرى تم ربط طاقة التنشيط الحرة ( $\Delta G$ ) للتفاعل، مع ثابت معدل السرعة، لنحصل أيضاً على معادلة خطية مكافئة لمعادلة هامت، وهي كالتالي:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

وفي حالة المادة غير المحتوية على مستبدلات (Unsubstituted) فإن:

$$\Delta G = -RT \ln K_0$$

ومن هنا يمكن كتابة معادلة هامت كالتالي:

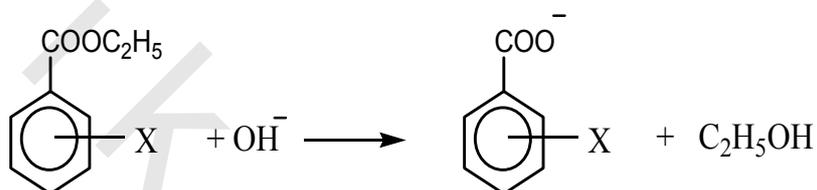
$$\Delta G / 2.3 RT + \Delta G^\circ / 2.3 RT = \sigma P$$

ومن الواضح أن هذه المعادلة هي من النوع ( $y = ax + b$ )، وبالتالي فإن تغيير الطاقة الحرة يرتبط بعلاقة خطية مع قيمة  $\sigma$  لهذه التفاعلات وذلك في حالة إجراءها عند قيم ثابتة لـ  $\Delta G^\circ$ ،  $P$ ،  $T$ .

■ ■ الفصل الثاني ■ ■

وإليك بعض الأمثلة لتوضيح استخدام معادلة هامت:

1: في تفاعل التحلل القاعدي لمشتقات الميثا والبارا بنزوات الإيثيل، وجد أن مشتقات الميثا نيترو ( $x = m - \text{NO}_2$ ) تتحلل بسرعة تعادل سرعة تحلل مركب بنزوات الإيثيل بـ 63.5 ضعفاً.



وبمعلومية أن ( $\sigma_{m-\text{NO}_2} = +0.710$ ) يمكن التعويض في معادلة هامت كالاتي:

$$\text{Log } K/K_0 = \sigma P$$

$$\text{Log } 63.5/1 = 0.71 P$$

$$\therefore P = 2.54$$

وعليه يمكن حساب سرعة تحلل أي مشتق أورثو أو بارا لبنزوات الإيثيل بمعرفة أو بمعلومية قيمة  $\sigma$  لهذا المستبدل.

فمثلاً: إذا عُلمت قيمة  $\sigma_{m-\text{OCH}_3}$  وهي تساوي +0.115 فإنه يمكن التعويض في

معادلة هامت كالاتي:

$$\text{Log } K_{(m-\text{OCH}_3)} / \text{Log } K_H = \sigma P$$

$$\therefore \text{Log } K_{(m-\text{OCH}_3)} / K_H = 0.115 \times 2.54 = 0.291$$

$$K_{(m-\text{OCH}_3)} / K_H = 1.96$$

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

وهذا يعني أن المركب Ethyl-m-methoxybenzoate يتحلل بسرعة تعادل سرعة تحلل بنزوات الإيثيل بما يعادل 1.96 ضعفاً.

وبالمثل إذا علمت قيمة  $\sigma_{P-OCH_3}$ ، أي قيمة  $\sigma$  لمجموعة الميثوكسي الموجودة في الوضع بارا وهي كالاتي:

$$(\sigma_{P-OCH_3}) = -0.268$$

وهكذا يمكن التعويض في معادلة هامت كما يلي:

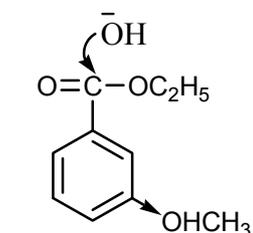
$$\text{Log } K_{(P-OCH_3)} / \text{Log } K_H = \sigma P$$

$$\text{Log } K_{(P-OCH_3)} / \text{Log } K_H = 0.268 \times 2.54 = 0.6807$$

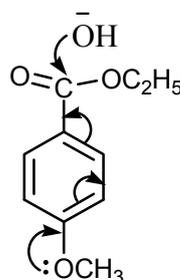
$$\therefore \text{Log } K_{(P-OCH_3)} / \text{Log } K_H = 0.208$$

وهذا يعني أن المركب Ethyl-P-methoxybenzoate يتحلل بسرعة أكبر من سرعة تحلل بنزوات الإيثيل وبما يعادل 0.208 ضعفاً.

ومن النتائج السابقة، يمكن ملاحظة أن المستبدلات في الوضع بارا يمكنها بالإضافة إلى تأثيراتها الحثية، أن تؤثر بواسطة التأثير الرنيني على المجموعة المتفاعلة، والتي هي مرتبطة بذرة الكربون بارا بالنسبة لذرة الكربون المرتبط بها المجموعة المستبدلة، في المقابل يمكن القول أن مجموعة الميثوكسي الموجودة في الوضع ميتا تعتبر مجموعة ساحبة حثياً (Inductively)، وهنا وكونها في الوضع ميتا فإن دور الطرد الإلكتروني الرنيني يكون شبه مُنعدم، في حين يغطي التأثير الطارد للإلكترونات لمجموعة الميثوكسي الموجودة في الوضع بارا على تأثيرها الساحب حثياً، مما يجعل محصلة التأثيرات لمجموعة الميثوكسي في الوضع بارا، تأثيراً طارداً.



$$K_{(m-OCH_3)}/K_H=1.96$$

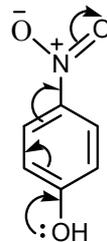
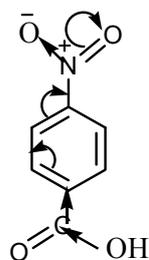


$$K_{(p-OCH_3)}/K_H=0.0208$$

### Deviation from the Hammett equation

الحيود عن معادلة هاممت:

عندما تكون التأثيرات المتبادلة بين المجموعة المستبدلة وموقع التفاعل هي تأثيرات حثية فقط، فإن هذه المعادلة تنطبق وبشكل جيد، كذلك فإن عملية الرنين يمكن أن تحدث بين هاتين المجموعتين (المجموعة المستبدلة وموقع التفاعل)، ولكن يجب هنا أن نميز بين الطريقتين اللتين يؤثر بهما الرنين على موقع التفاعل، ولتوضح ذلك نأخذ على سبيل المثال المركب P-Nitrobenzoic acid ، والذي فيه ينتقل التأثير الرنيني الساحب لمجموعة النيترو إلى ذرة الكربون الموجودة في الوضع بارا (والحاملة لموقع التفاعل) عن طريق الرنين عبر الروابط  $\pi$  المتبادلة، أما التأثير النهائي لهذا السحب الإلكتروني فإنه يصل إلى المجموعة الفعالة من ذرة الكربون بارا عن طريق التأثير الحثي (Inductive). وفي المقابل إذا تفحصنا المركب P-Nitro phenol ، فإننا نجد أن مجموعة الهيدروكسي (والتي هي هنا موقع التفاعل) تدخل في عملية الرنين بشكل مباشر وذلك لأنها في تبادل تام (Full conjugation) مع مجموعة النيترو الساحبة.



■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

وفي كلتا الحالتين السابقتين، فإنَّ مجموعة النيترو تعمل على زيادة الحمضية، ولكنها تكون أكثر فعالية في حالة الفينول، وبتطبيق معادلة هامت على المركبين السابقين نجد الآتي:

\* في حالة المركب P-Nitrobenzoic acid

$$\text{Log } K_{(P-\text{NO}_2)} / K_H = 0.778 \times 1$$

$$\therefore \frac{K_{(P-\text{NO}_2)}}{K_H} = 6.0$$

وهذا يعني أن مجموعة النيترو في الوضع بارا تزيد من حامضية حمض البنزويك بمعامل يعادل 6.0.

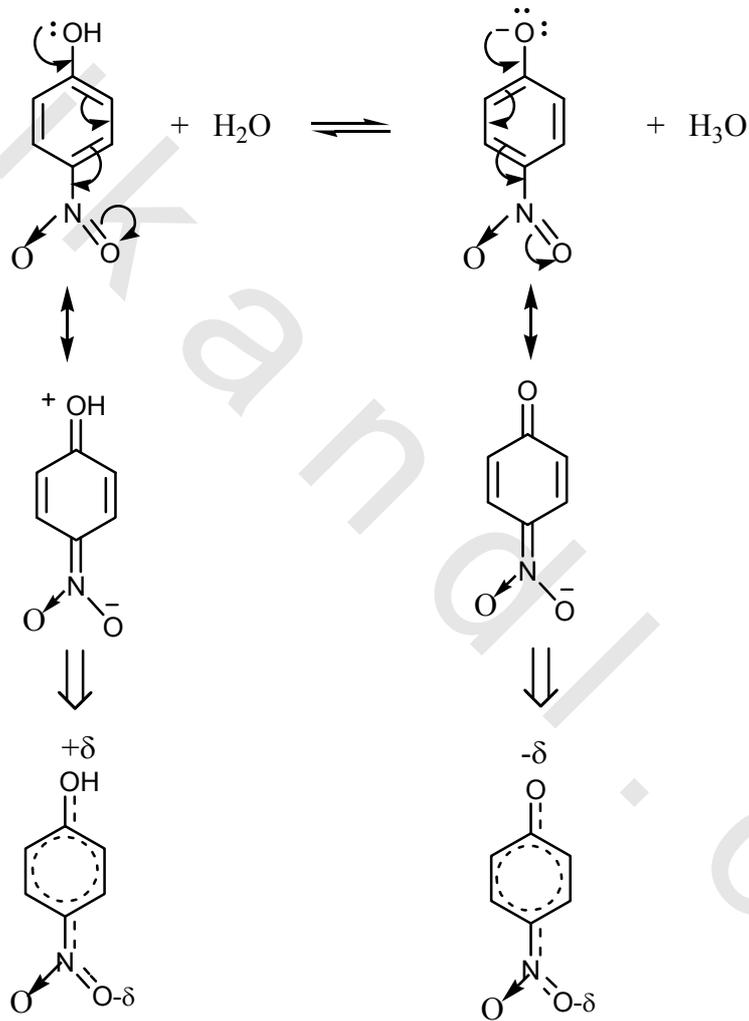
\* في حالة المركب P-Nitro phenol

$$\text{Log } K_{(P-\text{NO}_2)} / \text{Log } K_H = 0.778 \times 2.008$$

$$\therefore \frac{K_{(P-\text{NO}_2)}}{K_H} = 36.5$$

وهذا يشير إلى أن مجموعة النيترو في الوضع بارا تزيد من حامضية الفينول وبما يعادل 36.5 ضعفاً. وفي حقيقة الأمر أن حمضية البارا نيترو فينول أقوى من حمضية الفينول بما يعادل 600 مرة كذلك فإن حمضية أيون البارا نيترو أنيلينيوم هي أقوى بما يعادل 4000 مرة من حمضية أيون الأنيلينيوم نفسه، والحقيقة أن المعامل الذي أعطته المعالجة بمعادلة هامت للمثال الأخير هو 125 مرة فقط، وهذا من الأمثلة التي اتضح فيها قصور هذه المعادلة، وبالرجوع إلى المثالين السابقين (حالة أيون الأنيلينيوم والفينول)، نجد أن مجموعة النيترو في الوضع بارا كانت تؤثر على حمضية أيون الأنيلينيوم والفينول، بتأثيرات غير موجودة في حالة حمض البنزويك، وهذا راجع إلى أن الذرة موقع التفاعل تتواجد في مكان مجاور وبشكل

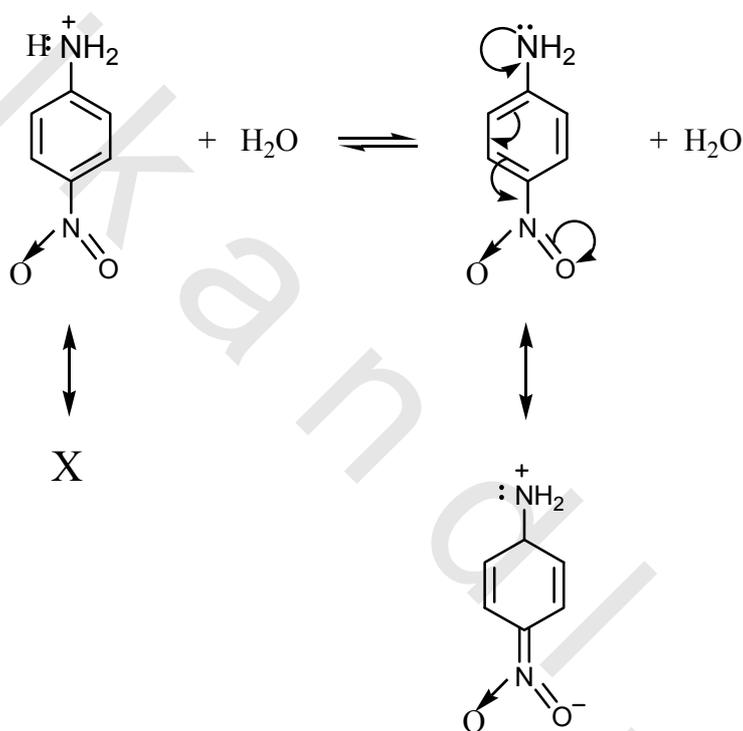
مباشر لحلقة البنزين، مما يسمح لهذه الذرة بالدخول في عملية الرنين بشكل تام، وهذه الوضعية غير متوفرة في حالة حمض البنزويك.



وتجدر الإشارة هنا إلى أن عملية الرنين تكون في حالة أيون البارانا نيترو فينولات أكبر مما في حالة البارانا نيترو فينول، مما يزيد من استقرار الأول، كذلك يلاحظ أن عملية الرنين تؤدي إلى ما يعرف بتوزيع الشحنات ( Charge

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

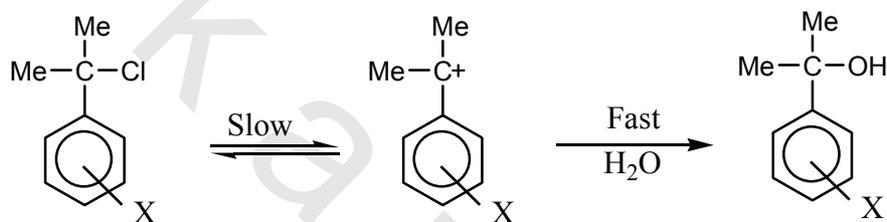
(distription) في حالة الأيون، وهي العملية المفضلة عن حالة فصل الشحنات (Charge separation) والتي تحدث في الفينول نفسه، هذه العملية تحدث وبطريقة مشابهة في حالة البارانايتروأنيلين، وأيون البارانايترو أنيلينيوم.



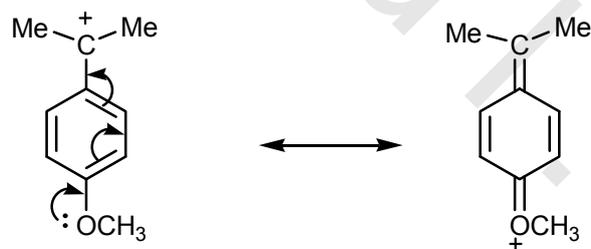
ومن جهة أخرى، يتوقع أن تحدث عملية الحيود عن معادلة هامت بسبب الرنين الناتج من التبادل، ووجود مجموعة دافعة للإلكترونات في الوضع بارا بالإضافة إلى توضع أو وجود نقص في الكثافة الإلكترونية على موقع التفاعل والذي يشترط هنا أن يكون مجاوراً للحلقة الأروماتية، حتى يمكنه الدخول في الرنين بشكل تام ومباشر، ومن أهم الأمثلة على ذلك هي عملية التحلل بالمذيب (Solvolysis) لمشتقات المركب Cumyl chloride ، والذي أجري في محلول مائي

■ ■ الفصل الثاني ■ ■

للأسيتون بتركيز 90% ، وبتطبيق معادلة هامت وجد أن قيمة  $K_{(P-OCH_3)}$  أكبر من القيمة المتوقعة بحوالي 100 مرة ، ويفسر هذا الحيود بدخول الذرة موقع التفاعل والتي هي عبارة عن ذرة كربون حاملة لشحنة موجبة (على اعتبار أن هذا التفاعل يسير عبر ميكانيكية  $S_N^1$ ) في الرنين، وذلك بعد تكون المركب الوسيط كما هو موضح فيما يلي:



إن المجموعات الطاردة (Electron denoting groups) هنا، تعمل على زيادة استقرار أيون الكربون الموجب (Carbocation) عن طريق الرنين.



والآن وبعد هذا العرض المبسط لمعادلة هامت، نجد من الضروري أن نطرح السؤال الآتي:

لماذا يمكن أن تطبق معادلة هامت على مشتقات البنزين المعوض في الوضع ميثا وبارا فقط، ولا يمكن تطبيقها على المشتقات المعوضة في الوضع أورثو؟

■ ■ تأثيرات التركيب على الفعالية ■ ■

---

وهنا يمكن تفسير ذلك اعتماداً على ما يعرف بالعوامل الفراغية (Steric effects)، حيث أنه في حالة ما تكون المجموعات المعوضة في الوضع ميتا وبارا فإنها تكون بعيدة عن بعضها البعض بقدر كافي، يمنع التأثيرات الفراغية من الحدوث، أو حتى وإن كانت هناك تأثيرات فراغية فإنها ستكون قليلة جداً بحيث يمكن إهمالها، أما إذا كانت المجموعة المعوضة في الوضع أورثو فإنها ستؤثر على موقع التفاعل بالتأثيرات الإلكترونية، وكذلك سيكون للتأثيرات الفراغية دور كبير مما يجعل تطبيق هذه المعادلة غير ممكن في هذه الحالة.