الأفعال الإلكترونية في المركبات العضوية

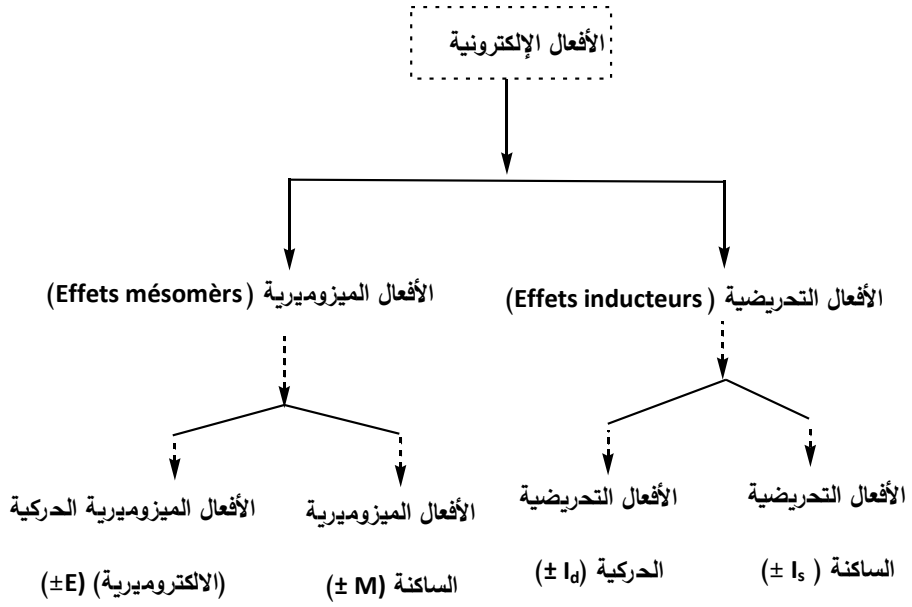
5-5- الأفعال الإلكترونية

ترتبط فعالية المركبات العضوية ارتباطاً وثيقاً بتوزع الإلكترونات داخل الجزيء، ويؤثر وجود الروابط المضاعفة بشكل كبير في فعالية الجزيء، لذلك ومن أجل فهم التفاعلات الكيميائية لا بد أن نتعرف على العوامل التي تؤثر في التوزع الإلكتروني، ومعرفة الأفعال الإلكترونية الناتجة عن الخلل في التوزع الإلكتروني. وتأثير ذلك في خواص المركب.

تقسم الأفعال الإلكترونية التحريضية في المركبات العضوية إلى نوعين رئيسين من الأفعال:

- **أفعال تحريضية داخلية أو ذاتية:** وهي تنتج عن الجزيء في حالة الراحة وبصورة دائمة، ويمكن تقسيم هذا النوع من الأفعال بدورها إلى قسمين: **الفعل التحريضي الساكن** و**الفعل الميزوميري.**
- **الأفعال الإلكترونية الخارجية:**

تتولد هذه الأفعال نتيجة تأثيرات خارجية مثل المذيبات أو الكواشف المضافة، ونذكر من هذه الأفعال، **الفعل الميزوميري الحركي (الالكتروميري).** ستتم دراسة الأفعال الإلكترونية وفق المخطط التالي:



الشكل (5-1) : مخطط يوضح أنواع الأفعال الإلكترونية

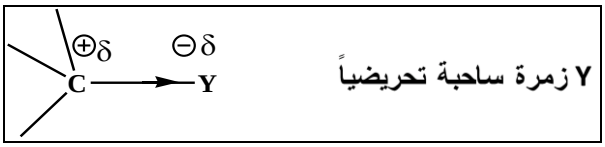
5-5-1 الأفعال التحريضية (±I) (l'effet inducteur ou inductif):

تنجم الأفعال التحريضية بشكل عام من اختلال التوزع الالكتروني للجزيء، وتعبر عن قطبية الرابطة σ. تقسم هذه الأفعال إلى أفعال **تحريضية ساكنة** (ساحبة أو مانحة) وأفعال **تحريضية حركية** (ساحبة أو مانحة).

5-5-1-1- الفعل التحريضي الساكن الساحب (I-):

هو فعل ناجم عن الذرات أو الزمر التي تتمتع بخواص كهرسلبية أعلى من كهرسلبية الكربون. تقوم الذرة أو الزمرة المرتبطة بالكربون والمتمتعة بخواص كهرسلبية أعلى من كهرسلبية الكربون بسحب الإلكترونات (مثل

الزمرة Y)، مما يكسب الكربون شحنة جزئية موجبة (δ^+)، وتكتسب الزمرة Y شحنة جزئية سالبة (δ^-). وينتقل هذا التأثير على الأزواج الإلكترونية الأخرى للجزيء.

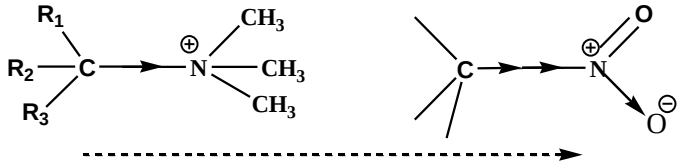


تزداد الأفعال الساكنة الساحبة بزيادة كهرسلبية الذرة أو الزمرة y، أي أن الذرات ذات الكهرسلبية العالية تمارس فعلاً ساحباً ساكناً قوياً. لذلك يرتب الفعل التحريضي الساحب للهالوجينات وفق ما يلي:

I < Br < Cl < F

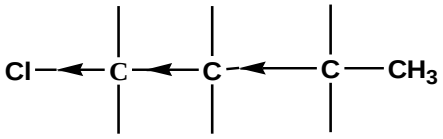
زيادة الفعل التحريضي الساكن الساحب

يزداد الفعل التحريضي الساكن الساحب عند وجود ذرة أو زمرة مشحونة إيجاباًعلى الذرة y:



زيادة الفعل التحريضي الساكن الساحب

تنتقل الأفعال الإلكترونية التحريضية الساحبة على طول السلسلة الكربونية إلا أن شدتها تتناقص بالابتعاد عن الزمرة المحرضة، وتصبح مهملة بعد الذرة الثالثة.

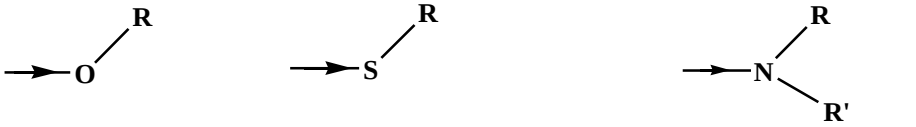


5-5-1-1- 1- الذرات أو الزمر التي تمارس فعل تحريضي ساكن ساحب:

يمكن أن نميز من بين الذرات أو الزمر التي تمارس الفعل التحريضي الساحب ما يلي:

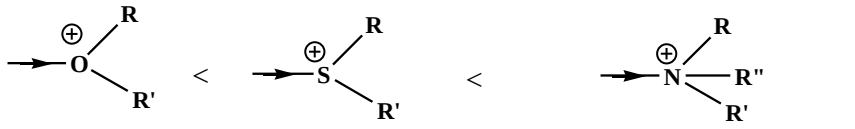
1- الهالوجينات: F, Cl, Br, I.

2- الزمر المعتدلة المكونة من ذرة مغايرة مثل الأكسيجين أو الكبريت أو الآزوت:



R = H, Alkyl **R = H, Alkyl, Aryl** **R , R' = H, Alkyl, Aryl**

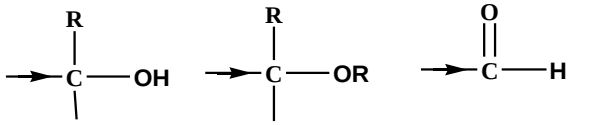
3- الزمر المكونة من ذرة مغايرة ومشحونة إيجاباً. تمارس فعلاً ساحباً قوياً جداً.



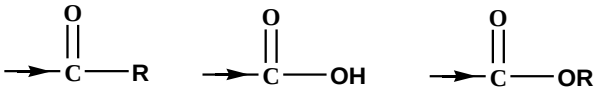
R, R' = H, Alkyl | R, R' = H | R, R', R" = H, Alkyl

زمرة أوكسونيوم | زمرة سلفونيوم | زمرة أمونيوم رابعية

4- الزمر أو المجموعات المكونة من ذرة كربون مرتبط بذر مغايرة (أو أكثر) ذات كهرسلبية عالية:



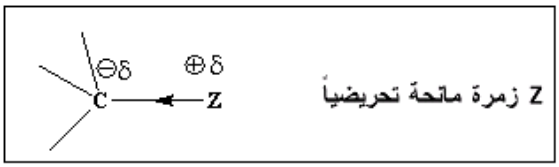
غول | ايتر | الدهيد



كيتون | حمض كربوكسيلي | أستر

5-5-2- الفعل التحريضي الساكن المانح (I+) Effet inducteur électrodonneur:

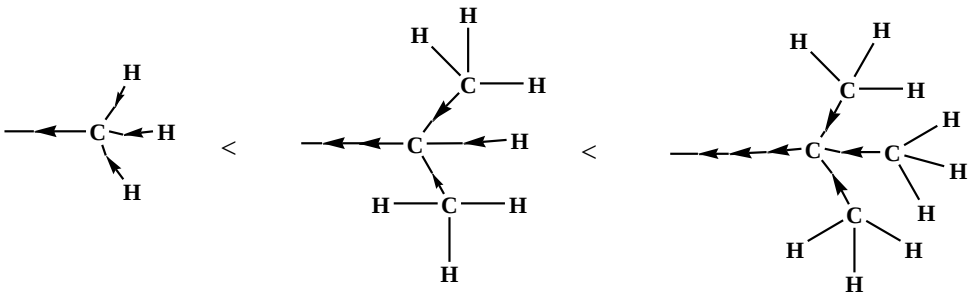
هو فعل ناجم عن الذرة أو الزمرة (Z) التي تتمتع بخواص كهرسلبية أضعف من كهرسلبية الكربون:



تزداد الأفعال الساكنة المانحة بزيادة كهرجابية الذرة أو الزمرة، أي أن الذرات ذات الكهرجابية العالية تمارس فعل مانحاً قوياً.

5-5-2-1- الزمر التي تمارس فعلاً تحريضياً ساكناً مانحاً (I+):

إن هذه الزمر هي على الأغلب زمر الكيلية، ينجم فعلها المانح من ضعف كهرسلبية ذرات الهيدروجين بالنسبة لذرات الكربون. يعتبر عدد الزمر التي تمارس فعلا تحريضياً مانحاً I+ عملياً، أقل أهمية من الزمر التي تمارس فعلاً ساحباً، وتزداد شدة الفعل المانح للزمر الالكيلة بزيادة تفرعها كما هو موضح في الزمر التالية.



زمرة متيل < زمرة ايزوبروبيل < زمرة رابع البوتيل

5-5- 3- أفعال تحريضية حركية (ساحبة أو مانحة):

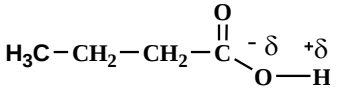
هي أفعال ناتجة عن اقتراب كاشف مشحون من المركب الذي تظهر فيه هذه الأفعال، وهي تعبر عن الأستقطابية، وتمتاز هذه الأفعال بأنها أضعف من الأفعال التحريضية الساكنة، وأقل شدة، وتزداد شدتها باتجاه معاكس لجهة زيادة الأفعال التحريضية الساكنة، ففي حالة الهالوجينات تزداد شدتها وفق الترتيب التالي:

I > Br > Cl > F

زيادة الفعل التحريضي الحركي القابل

5-5-4-1- انتقال الأفعال التحريضية عبر السلسلة الكربونية المشبعة :

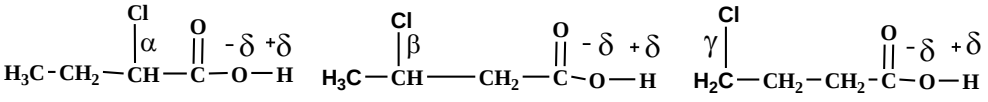
ينتقل الفعل التحريضي الساحب أو المانح الذي تمارسه الزمر في سلسلة كربونية مشبعة إلى الذرات المجاورة، كما هو الحال الألكانات الخطية. يمكن أن نلاحظ ذلك من خلال مقارنة حمض البوتانوئيك (A) pk_a (= 4.83)، وكل من حمض- α- كلور- البوتانوئيك(B)، حمض- β- كلور- البوتانوئيك (C)، وحمض- γ- كلور- البوتانوئيك (D)، الذي يتغير فيها موضع ذرة الكلور بالنسبة للزمرة الكربوكسيلية.



A

pK_a = 4.83

حمض البوتانوئيك



B **C** **D**

pKa **2.86** **4.04** **4.52**

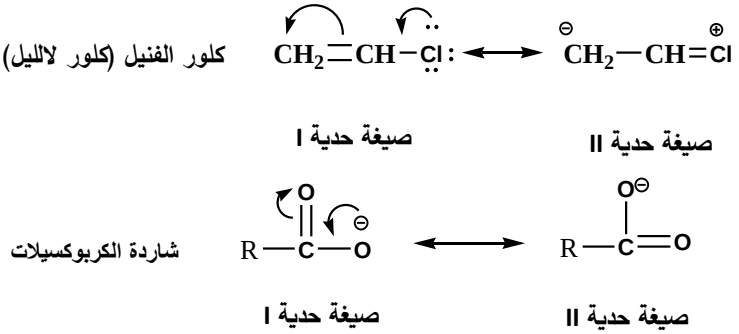
تناقص الحموضة

إن وجود ذرة الكلور في الموقع α، قد أثر بشكل كبير في حموضة المركب B (pK_a=2.86) مقارنة بقيم pK_a=

(4.04) من أجل المركب C الذي تكون فيه ذرة الكلور واقعة في الموقع β، وعندما تكون في الموقع γ فإن (pK_a = 4.52).

5-6- الأفعال الميزوميرية والطنين والصيغ الحدية:

الميزوميرية (الطنين) هي تحول المركب الذي يحوي ثنائية الكترونية π، إلى أشكال مختلفة من الصيغ الحدية التي يتم فصلها عن بعضها بسهم ذي اتجاهين. تصبح هده الأفعال مهمة عندما وجود ترافق في بنية المركب (ترافق رابطتين مزدوجتين أو أكثر، أو رابطة مزدوجة وذرة متغايرة تملك إلكترونات n). كما هو موضح في المثالين التاليين:

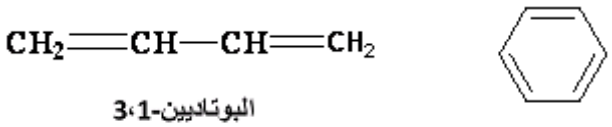


تقسم الأفعال الميزوميرية إلى قسمين: الأفعال الميزوميرية الساكنة والأفعال الميزوميرية الحركية (أو الالكتروميرية).

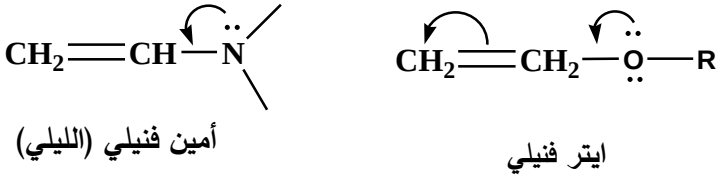
5-6-1- الأفعال الميزوميرية الساكنة :

يعبر الفعل الميزوميري الساكن عن الأفعال القطبية الساكنة في الجزيئات الحاوية على ثنائية الكترونية π. تختلف هده الأفعال عن الأفعال التحريضية الساكنة التي تظهر في الجزيئات التي تحوي روابط σ. وتظهر هذه الأفعال الميزوميرية الساكنة في المركبات التالية:

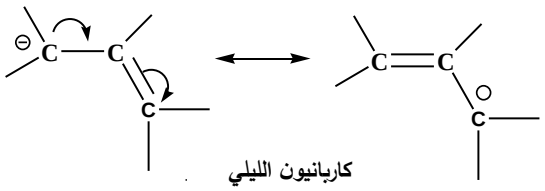
1- المركبات التي تحوي على روابط مضاعفة مترافقة مثل البوتاديين-1، 3 أو البنزن.



2- المركبات التي تكون فيها الرابطة المزدوجة مترافقة مع ذرة مغايرة مثل (N, S, O,...) أي المركبات التي تملك ثنائية إلكترونية حرة لا رابطة (مثل الأمينات الفينيلية أو الأتيرات الفينيلية).



3- المركبات التي تكون فيها ذرة كربون مشحونة بشحنة سالبة مترافقة مع رابطة مزدوجة (مثل الكربانيون الأللية).



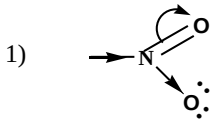
كاربانيون الليلي

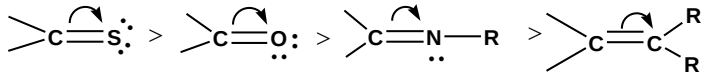
4- المركبات التي تكون فيها ذرة كربون مشحونة إيجاباً (الكربوكاتيون الأللیلية) أو حالة مركب فيه ذرة ذات إلكترون عازب (مثل الجذور الاللیلية) مترافقة مع رابطة مزدوجة (ثنائية).

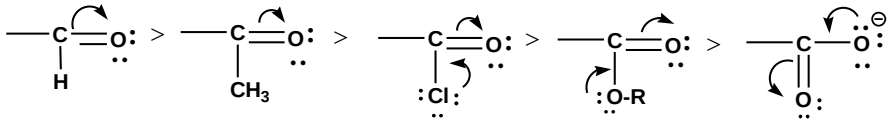
جذر الليلي كربوكاتيوم الليلي

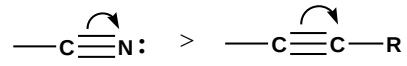
5-6-1-1- الأفعال الميزوميرية الساحبة (M –):

تنتج الأفعال الميزوميرية الساحبة عن الذرات أو الزمر الساحبة لاستقبال الزوج الإلكتروني أو عن الذرات التي تميل إلى تخفيض تكافئها عندما يصل الجزيء إلى شكله الطنيني الحدي. تزداد شدة هذا الأفعال بازدياد كهرسلبية الذرة أو الزمرة الساحبة. نبين فيما يلي أهم الزمر التي يمكن أن تبدي أفعالاً ميزوميرية ساحبة.



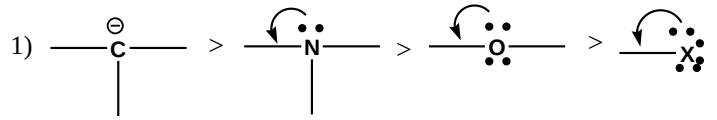


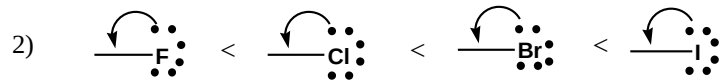


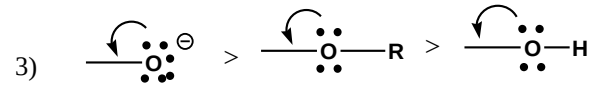


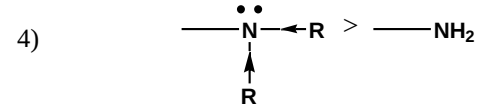
5-6-1-2- الأفعال الميزوميرية المانحة (M+):

هي أفعال تنجم عن الذرات أو الزمر التي تمنح الثنائية الإلكترونية، أو عن الذرات أو الزمر التي تميل إلى زيادة تكافئها عندما يصل الجزيء إلى شكله الطنيني الحدي، وتزداد شدتها بنقصان كهرسلبية الذرة أو الزمرة. نبين فيما يلي أهم الزمر التي يمكن أن تبدي فعلاً ميزومیرياً مانحاً:

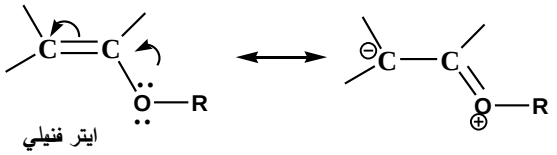
1) 

2) 

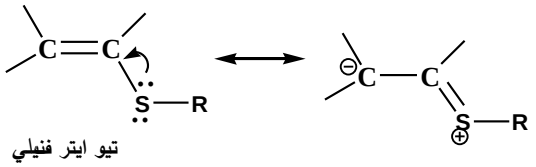
3) 

4) 

تظهر الأفعال الميزوميرية المانحة (M +) أيضاً، في مجموعات تتضمن ذرات مغايرة مثل (O, S, N) مترافقة مع رابطة مزدوجة، مثل الاتيرات الفنيلية أو تيو الاتيرات الفنيلية كما هو موضح في الأمثلة التالية :



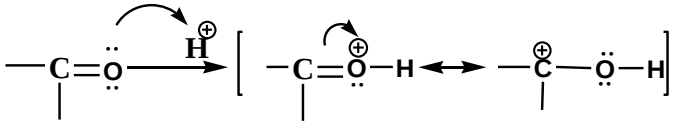
ايتر فنيلي



تيو ايتر فنيلي

5-6-3 الافعال الإلكترومیرية (الحركية) (E±):

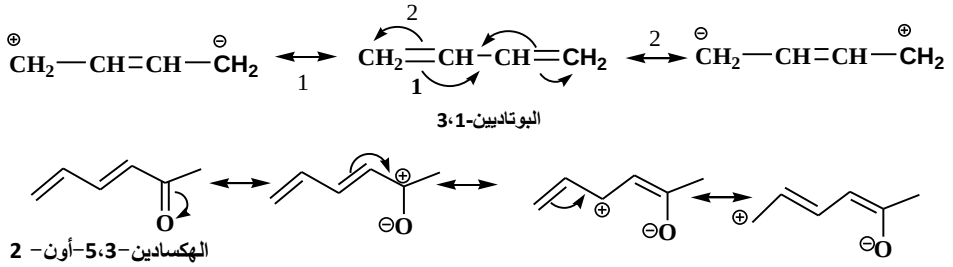
تنجم هذه الأفعال من استقطابية الجزيئات الحاوية على الروابط π نتيجة اقتراب كاشف مقطب يؤدي إلى اختلال توزع الإلكترونات وتؤدي هذه الأفعال إلى دفع التوزع الإلكتروني حتى الحالة الحدية بإزاحة الثنائية π على إحدى الذرات كما هو الحال عند اقتراب بروتون من أكسيجين الزمرة الكربونيلية:



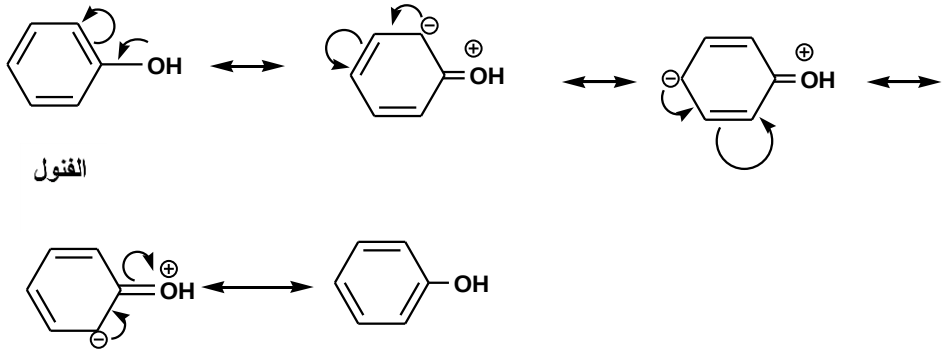
5-6-4- النظرية الميزوميرية أو نظرية هيزنبيرغ Heisenberg:

لقد ظهر مفهوم الطنين أو الميزوميرية لتفسير خواص المركبات الكيميائية. توجد المركبات في حالتها الواقعية، في حالة هجينة من الصيغ الإلكترونية التي يحدث فيما بينها طنين، وتدعى هذه الصيغ بالصيغ الحدية (Formes limité) أو الصيغ الميزوميرية. تسمح هذه الصيغ بمجموعها بوصف الخواص الفيزيوكيميائية أو الخواص الكيميائية. ولكن لا تعبر الصيغة الطنينية الواحدة عن مركبات معزولة، كما أنها لا تواجد بشكل معزول عن الصيغ الأخرى.

مثال 1: الصيغ الطنينية قي كل من البوتاديين والهكساديين-3،5- أون-2:



مثال 2: الصيغ الطنينية للفينول:



5-8 : تأثير الأفعال الإلكترونية على الصفة الحمضية والأساسية في المركبات العضوية:

عرف **أرينيوس** Arrhenius (1859–1927) في عام 1884 الحمض بأنه المركب القادر على تحرير شوارد هيدروجين في المحاليل المائية، وأن الأساس هو المركب الذي يحرر شوارد هيدروكسيل،

5-8-1- أثر الأفعال الإلكترونية على حموضة وأساسية المركبات العضوية :

تزداد قوة الحمض H–A عموماً بزيادة العوامل التي تزيد من سهولة فصم الرابطة وتحرير البروتونات في الوسط، ومن أهم هذه العوامل:

1- ضعف الرابطة H–A

تزيد العوامل التي تسهل فصم الرابطة H–A من حموضة المركب HA، ويتعلق ذلك بعاملين:

أ- كهرسلبية الذرة أو الزمرة A:

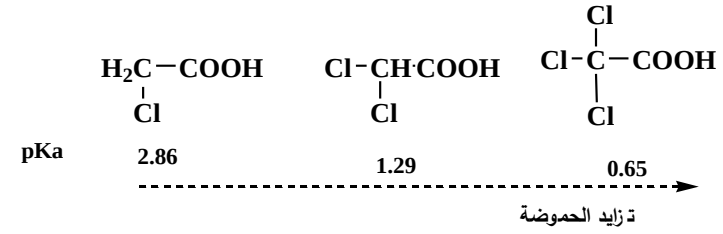
تلعب كهرسلبية الزمرة A دوراً كبيراً في قوة الحمض، فكلما كانت هذه الزمرة أكثر كهرسلبية كلما ازدادت قوة الحمض، ولذلك نلاحظ كيف تزداد حموضة الهيدروجينات المرتبطة بعناصر الدور الثاني من الجدول الدوري بازدياد كهرسلبية العنصر في المركبات التالية:

H-Cl	>	**HO-H**	>	**H_2N-H**	>	**H_3C-H**
pK_a -7		**14**		**3**		**50**

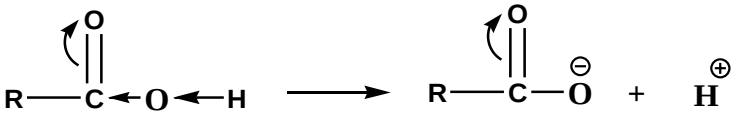
ب- الأفعال الإلكترونية للزمر المحمولة على A :

تؤثر الأفعال الإلكترونية لمتبادلات الزمرة A في حموضة أو أساسية المركب ويمكن أن نميز ما يلي:

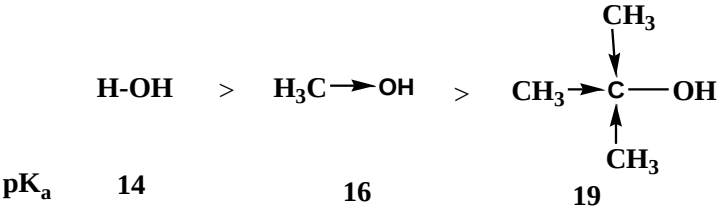
- تزيد الزمر ذات الأفعال الساحبة سواء أكانت تحريضية أو ميزوميرية من حموضة المركب، ويزداد تأثير الفعل التحريضي بازدياد عدد الزمر المحرضة، ولذلك نلاحظ بأن حموضة المركبات تزداد بازدياد الزمر التي تمارس فعل تحريضياً ساحباً.



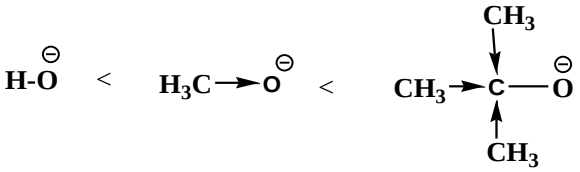
يعمل الفعل الميزوميري لزمرة الكربونيل في الوظيفة الكربوكسيلية على زيادة تركيز الشحنة الموجبة على الكربون الوظيفي، فيزيد من جذب إلكترونات الرابطة O–H وبالتالي يسهل فصم هذه الرابطة وتحرر البروتون.



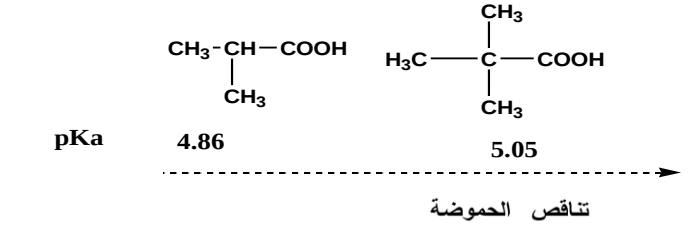
- تخفض الزمر ذات الأفعال الإلكترونية المانحة من حموضة المركبات، لأنها تعمل على تخفيض ثباتية الشرسبة الناتجة:



وترتب الشرسبات الناتجة عن تشرد المركبات السابقة حسب تناقص ثباتيتها كما يلي:

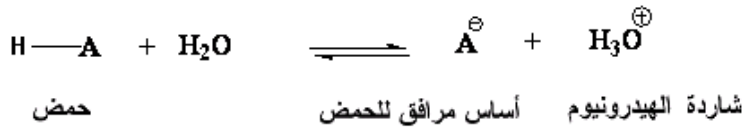


تتناقص الحموضة بازدياد عدد الزمر المانحة تحريضياً كما هو الحال فيما يلي:



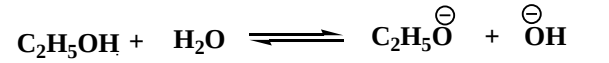
2- ثبات الشرسبة الناتجة من تشرد المركب :

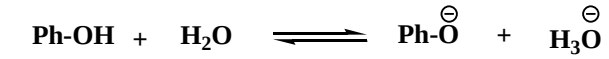
يؤثر ثبات الشرسبة (A^-) الناتجة عن تشرد الحمض إلى إزاحة توزن التشرد نحو اليمين وبالتالي تزيد من الحمضية:



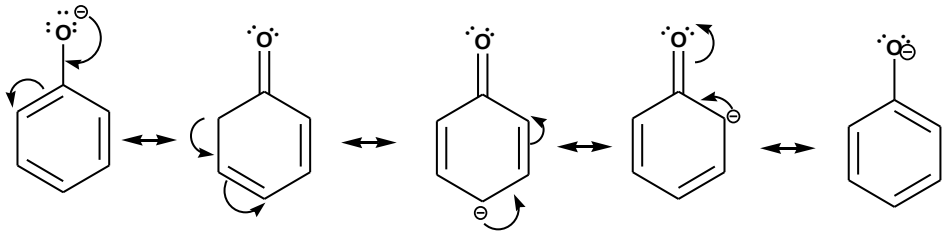
مثال :

إن الفينول ($pK_a = 9$) أكثر حمضية من الإيتانول ($pK_a = 18$)، وسبب ذلك لا يعود فقط لتأثير الأفعال التحريضية، وإنما يتعلق الأمر بثبات الأساس المرافق للفينول.





إن الأساس المرافق الفينول هو الفينوكسيد (أو الفنات)، وهو شرسبة ثابتة بالطنين كما هو موضح في الصيغ التالية:

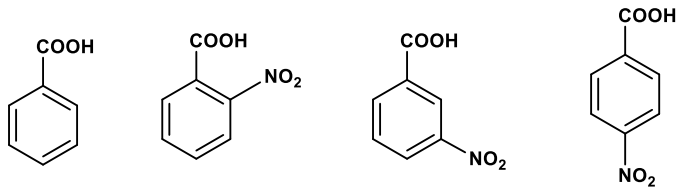


وهذه الشرسبة أثبت من الفينول، لأن عدد الصيغ الطنينية للفنوكسيد أكثر من عددها بالنسبة الفينول (يزداد ثبات المركب أو الشاردة بزيادة عدد صيغه الطنينية) كما أن الأمر يتعلق أيضاً بتوضع الشحنات (الموجبة والسالبة) في الفينول إذ أن توضع الشحنة الموجبة على ذرة ذات كهرسلبية عالية يخفف من ثبات هذه الصيغة الطنينية، لذلك ينزاح التوازن نحو تشكل الفينوكسيد (شرسبة ثابتة بالطنين).

أما في الإيتانول فإن شاردة الإيتانوات أقل ثباتاً من الميتانول لذلك ينزاح التوازن نحو تشكل الإيتانول وهذا يخف من حموضة الإيتانول.

وبالنتيجة يكون الفينول أكثر حمضية من الإيتانول، وتكون شرسبة الإيتانوات أكثر أساسية من الفينوكسيد (يتوزع الزوج الإلكتروني في الفينوكسيد على سبع ذرات– ذرة أكسيجين وست ذرات كربون– بينما يرتكز الزوج الإلكتروني على ذرة الأكسيجين في.الإيتانول). يمكن أن نستنتج بسهولة من خلال كتابة الصيغ الطنينية، أن نترو الفينول ($pK_a = 7.15$) أكثر حمضية من الفينول ($pK_a = 9$) نتيجة الفعل التحريضي الساحب القوي الذي تمارسه زمرة النترو.

يؤثر موقع توضع الزمر المانحة أو الساحبة على الحلقة في الحموض الكربوكسيلية العطرية بشكل كبير في حموضة هذه المركبات كما نلاحظ فيما يلي:



pK_a	4.20	2.17	3.45	3.43

يعد سلوك الحموض المستبدلة في الموقع أورتو شاذاً (pK_a=2.17)، وهي تظهر أحياناً أقوى بسبب التأثير المتبادل المباشر بين الزمر المتجاورة، ففي حمض أورتو- هيدروكسي البنزوئيك (حمض السالسيليك)، يؤدي تكون الروابط الهيدروجينية داخل الجزيئة نفسها إلى ثبات شرسبته نتيجة عدم توضع شحنته وهذا ما يزيد الحمضية.