5.1 تأثير التركيب على قوة الحامض والقاعدة

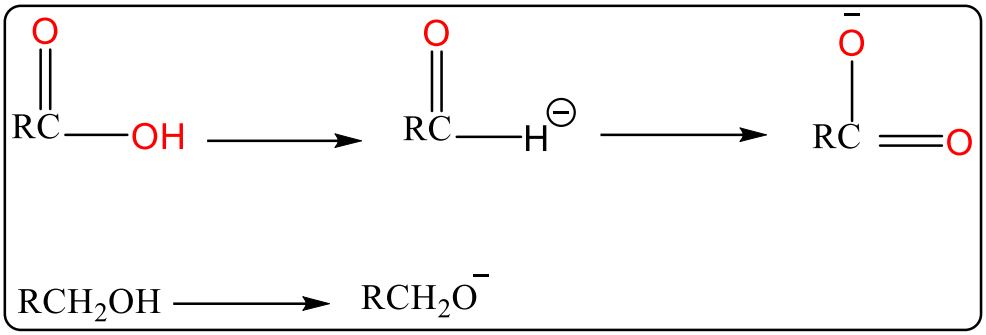
مما لا شك فيه ان تركيب الجزيئة يؤثر على حامضيتها او قاعديتها وقد يكون هناك عدة تأثيرات مجتمعة بالإضافة الى تأثيرات المذيب ولكن يكون من الصعب أو ربما من المحال معرفة مدى اسهام كل تأثير في قوة الحامض أو القاعدة كذلك يصعب تفسير الفروقات البسيطة في الحامضية أو القاعدية بين الجزيئات المتشابهة وينبغي الحذر عند نسبهم إلى تأثير معين ومن اهم التأثيرات التي تتعلق بالتركيب هي ما يأتي :

أن المجاميع المعوضة ذات الحالة السالبة 1 - تزيد من الحامضية فثلا يكون حامض نيترو الخليك اكثر حامضية من حامض الخليك بحدود(1000 مرة). وذلك لان مجموعة النيترو تساعد على انتشار الشحنة في انيون نيترو الخليك بسحبها للإلكترونات من مجموعة COOH بينما المجاميع الدافعة للإلكترونات +1 تعمل بالاتجاه المعاكس . يوضح الجدول (4) قيم PK_a لبعض الحوامض ومنه يمكن معرفة مدى التغير في الحامضية بسبب التأثير الحاث . يجدر الاشارة ان التأثير الحاث يقل مع ازدياد المسافة كذلك يجب التذكر ان التأثير الحاث هو ليس السبب الوحيد لاختلاف الحامضية فربما هناك تأثير الذوبانية الذي يكون اكثر اهمية في عدد من الحالات .

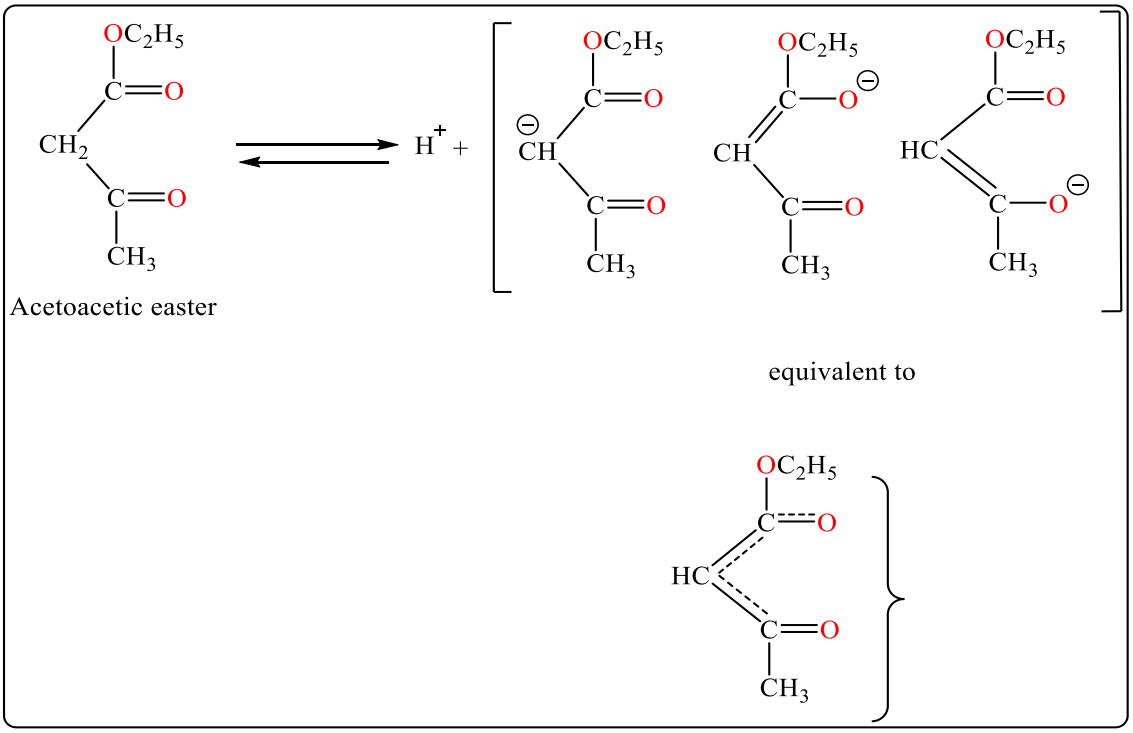
الجدول(4) قيم PK_a لبعض الحوامض

Acid	PKa	Acid	PKa
HCOOH	3.77	$Cl_2CHCOOH$	1.29
CH_3COOH	4.76	Cl_3CCOOH	0.65
CH_3CH_3COOH	4.88	O_2NCH_2COOH	1.68
$CH_3(CH_2)_2COOH$	4.82-4.95	$(CH_3)_3N^+CH_2COOH$	1.83
$(CH_3)_2CHCOOH$	4.86	$HOOCCH_2COOH$	2.83
$(CH3)_3CCOOH$	5.05	$PhCH_2COOH$	4.31
FCH_3COOH	2.66	$OOCCH_2COOH$	5.69
ClCH2COOH	2.86	O_3SCH_2COOH	4.05
$BrCH_2COOH$	2.86	$HOCH_2COOH$	3.83
CH_2COOH	3.12	$H_2C=CHCH_2COOH$	4.35
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4.52	-	-
$CH_3CHClCH_2COOH$	4.06	-	-
$CH_3CH_2CHClCOOH$	2.84	-	-

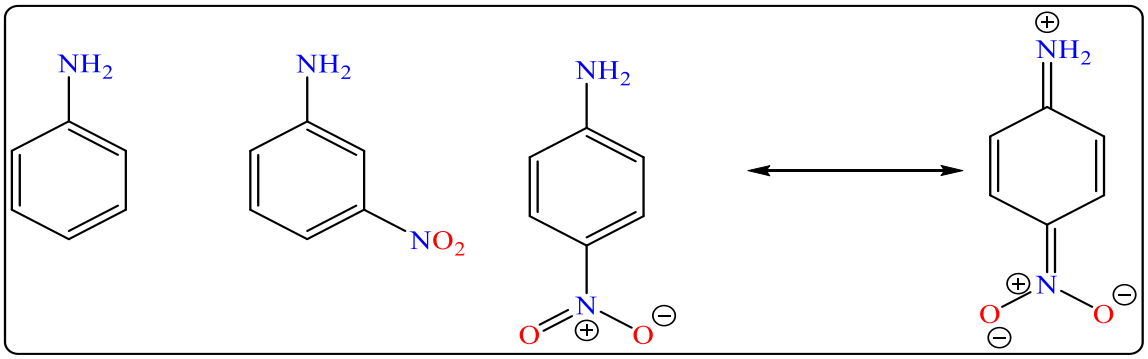
1. تأثير الرنين : يؤدي الرنين الذي يثبت الحامض وليس قاعدته الاقترانية الى ان يكون الحامض اقل حامضية مما هو متوقع والعكس بالعكس ، مثال ذلك نجد ان الحوامض الكاربوكسيلية تكون اكثر حامضية من الكحولات الأولية .



يثبت ايون الكاربوكسيليت بالرنين الذي هو غير متوفر لايون الالكوكسيد. لاحظ ان ايون $RCOO^-$ لا يثبت لان له تراكيب واهية فحسب ولكن بانتشار الشحنة السالبة كذلك فوق ذرات الاوكسجين وبالتالي سوف تكون اقل تمركزا مما هي عليه في RO^-. يلاحظ نفس التاثير في مركبات اخرى تحتوي على مجاميع مثل CO او CN لذلك تكون الاميدات $RCONH_2$ اكثر حامضية من الامينات RCH_2NH_2: والاسترات RCOR اكثر من الايثرات RORوالكيتونات RCOR اكثر من الألكانات RCH_2CH_2R. يتعزز التاثير عندما تتصل مجموعتي كاربونيل الى نفس ذرة الكاربون . بسبب الرنين الاضافي وانتشار الشحنة لذلك يكون بيتا 4 كيتو استر » اكثر حامضية من الكيتونات البسيطة أو الاسترات.



ولتأثيرات الرنين مهمة ايضا في الامينات الأروماتية، فمثلا ميتا نيترو انيلين قاعدة اضعف من الانيلين وحده وهذه حقيقه يمكن نسبها إلى التأثير الحاث لمجموعة النيترو ولكن بارا نيترو انيلين يكون اقل قاعدة بكثير مع انه ينبغي أن يكون تأثير اقل لكون المسافة اكبر. ويمكن تفسير ذلك اذا اعدنا بنظر الاعتبار الاشكال الواهبة والتي توضح ان الكثافة الالكترونية الزوج الالكترونات غير المشارك تكون اقل في بارا نيترو انيلين مما هي عليه في ميتا نيترو انيلين .



تكون قاعدية المركب بارا اقل لسببين وكلاهما يسبب نفس التأثير: