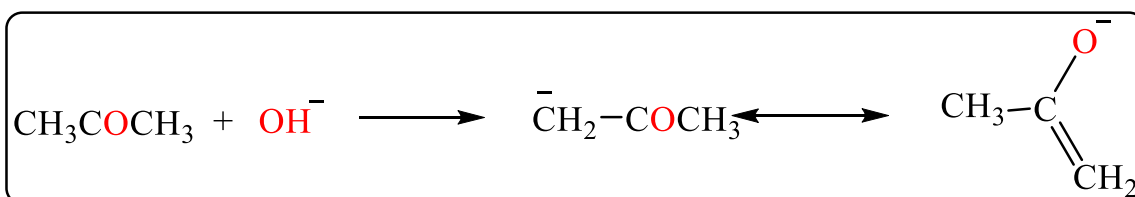


8.1 الحوامض الكربونية

الحوامض التي نوقشت لحد الان يمكن تصنيفها بانها حوامض أوكسجينية وذلك لان مجموعة الهيدروكسيل تمنح بروتون . وهناك عدد من الحوامض التي تنشطر فيها اصرة C - H ولهذه المركبات اهمية كبيرة في الكيمياء العضوية التخليقية . عموما تكون هذه الحوامض ضعيفة ولكن في وجود قاعدة قوية من الممكن ان تتحول هذه الحوامض جزئياً الى قواعدا المقترنة في التفاعلات التي تشمل حوامض كربونية ويكون انتقال البروتون ابطاً مما هو عليه في تفاعلات الحوامض الاوكسجينية.

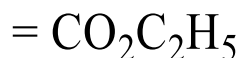
ومن اهم الحوامض الكربونية

1. **الالدهيدات والكيونات** : الألهيدات والكيونات الحاوية على (الفا) هيدروجين تكون حوامض كربونية ضعيفة جدا . قيمة pK_a للاسيون هي 20 ، ويكون تأينه في المحيط القاعدي بالشكل الآتي:

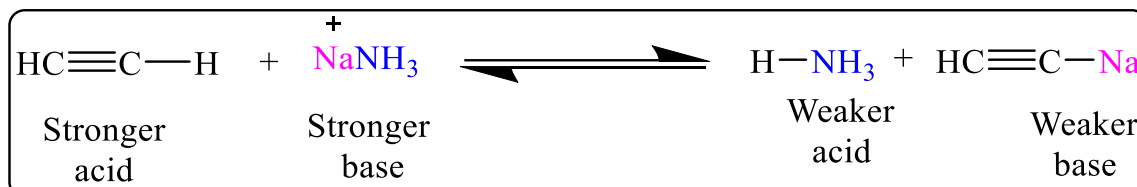


واي مجموعة تزيد من استقرارية الانيون المتكون سوف تؤدي الى زيادة في حامضية المركب فمثلا يكون اثيل اسيون اسيتات اكثر حامضية $pK_a=10$. ويكون الانيون بسرعة بوجود قاعدة .

وهناك امثلة اخرى كثيرة وتسمى هذه المركبات بـ المركبات الحاوية على هيدروجين حامضية أو فعالة، ويحتوي تركيبها على مجاميع تؤدي إلى زيادة في الحامضية ويمكن تمثيلها بالتركيب RCH_2-X



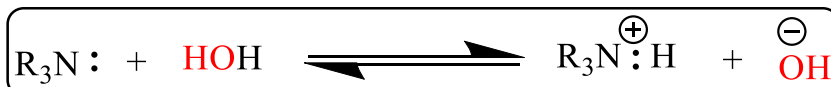
2.الاستلين: حامض كاربوني اخر وهو حامض قوي جدا $pK_a=25$ وانه يتطلب قاعدة قوية جدا مثل انيون الأميد لتزليل بروتون.



ويمكن تفسير سبب حامضية هذا المركب كونه ذات تهجين sp اي انه يمتلك 50% من صفة S و هذا يعني أن الالكترونات تكون أقرب إلى النواة وبالتالي اكثر استقرارا من مدارات sp^2 و sp^3 .

9.1 القواعد

كما تم شرحه في الحوامض يمكن قياس قوة القاعدة في الماء بالاعتماد على ثابت التوازن



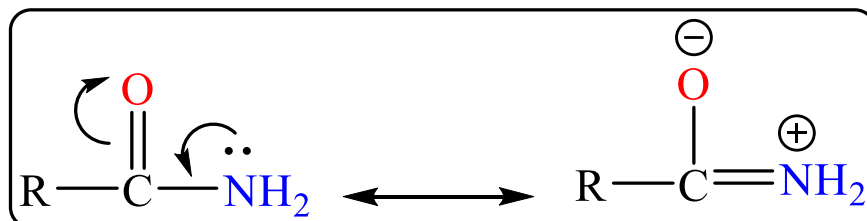
$$K_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}_3^{\oplus}] [\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

باعتبار ان تركيز الماء ثابت ، يعبر عادة عن قوة القاعدة بالاصطلاح pK_b الذي يمكن استنتاجه من المعادلة ادناه:

$$pK_b = - \log K_b$$

وكما تكون قيمة pK_b قليلة كلما كانت القاعدة قوية. وترتبط قوة القاعدة باستعدادها على تقبل بروتون اي على وفرة الالكترونات على النتروجين في القواعد النتروجينية. وعليه تتوقع أن يؤدي استبدال ذرات الهيدروجين بمجاميع الكيل في الأمونيا الى زيادة في القاعدية بسبب التأثير الحاث المجاميع الالكيل مما يجعل النتروجين اكبر سالبية من ملاحظة قيم pK_b لبعض القواعد في الجدول (10)، فأنا نجد ان تعويض مجموعة الاثيل له تأثير اكبر بقليل من مجموعة المثيل.

بينما تكون قيمة pK_b لهذه الامينات في الماء هي 4.13, 3.73, 3.39 على التوالي و املاح الأمونيوم الرباعية مثل $R_4N^+I^-$ عند معاملتها مع $AgOH$ تعطى محاليل قاعدية $R_4N^+OH^-$ تكون ذات قوة مقاربة لقوة القواعد اللاعضوية وهذا يمكن تفسيره لان هذه المركبات تتأين كلياً وتعطي أيون الهيدروكسيل. ادخال مجموعة ساحبة للالكترونات مثل Cl أو NO_2 يؤدي الى انخفاض في القاعدية وذلك بالتأثير الحاث الساحب للالكترونات وفي حالة ارتباط ذرة النتروجين الى كاربون ذات تهجين sp^2 مثلاً مجموعة $C=O$ فان الكثافة الالكترونية على النتروجين تقل بشكل كبير بفعل التأثير الميزوميري وعليه تعتبر الأمينات قواعد ضعيفة جداً. للاسيتاميد هي 14.5.



يعد الأنيلين قاعدة ضعيفة جداً بالمقارنة مع الأمونيا ومثيل امين. يرتبط نتروجين الانيلين الى كاربون ذات تهجين sp^2 وتتداخل الالكترونات مع مدارات π اللاموقعية للحلقة وبذلك تقل القاعدية.

