



## العلاقات الخطية للطاقة الحرة

### Linear Free Energy Relationships

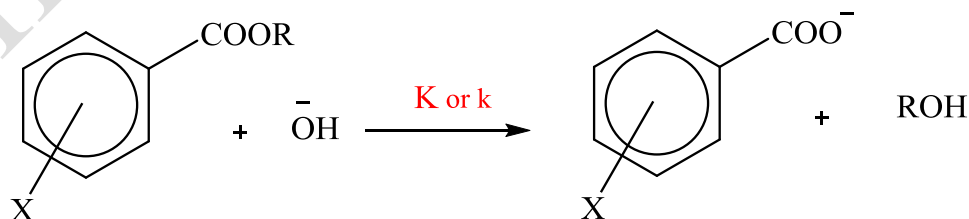
درس العديد من الباحثين تأثير المجاميع المعوضة على سرعة التفاعل الكيميائي، ولعل العالمان هامت وتافت هما الاوفر حظاً في هذا المجال فقد تمكن العالم هامت من دراسة تأثير المعوضات في المركبات الاروماتية اما العالم تافت فقد درس تأثير المجاميع المعوضة في المركبات الاليفاتية.

### معادلة هامت Hammett Equation

تعد معادلة هامت احد افضل العلاقات الرياضية التي تهتم بتأثير المعوضات على سرعة التفاعل، فهذه المعادلة تربط بين ثوابت الاتزان الكيميائي لتفكك او تأين حامض البنزويك وحامض البنزويك المعوض في الموقع ( ميتا وبارا) مقابل ثابت سرعة التفاعل او ثابت سرعة الاتزان للمركب قيد الدراسة.

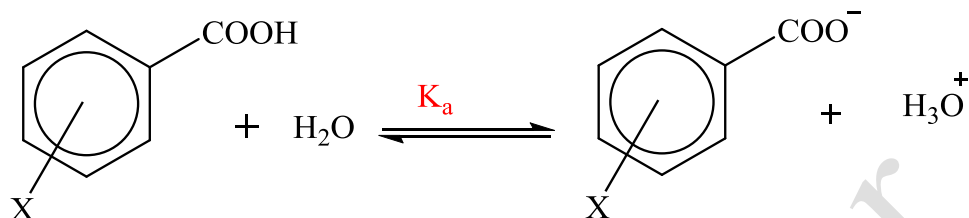
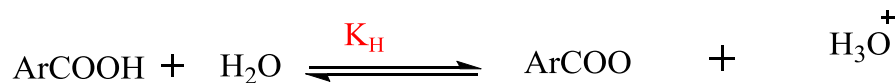
### اشتقاق معادلة هامت Derivation of the Hammett Equation

عند دراسة تأثير المجاميع المعوضة على تفكك الاستر بالوسط القاعدي وحسب المعادلة ادناه:



السؤال هنا: ما هو تأثير (X) على سرعة هذا التفاعل؟

لدراسة تأثير (X) حسب معادلة هامت يتم اخذ مشتقات حامض البنزويك المقابل للاستر والتي لها ثابت تفكك Keq معلوم في الادبيات ( اي عند اخذ تأثير المعوض NO<sub>2</sub> مثلاً في الاستر يتم اخذ معوض NO<sub>2</sub> مقابله في حامض البنزويك). اذ ان تفكك حامض البنزويك يسري وفق المعادلة اناه:



Substituent, X	-NO <sub>2</sub>	-CN	-Cl	-H	-Me	-OMe
Rate constant, k (m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	32.9	15.7	2.10	0.289	0.172	0.143

Substituent, X	-NO <sub>2</sub>	-CN	-Cl	-H	-Me	-OMe
Log k <sub>A</sub>	-3.45	-3.56	-4.00	-4.20	-4.32	-4.47
	← electron withdrawing				electron donating →	

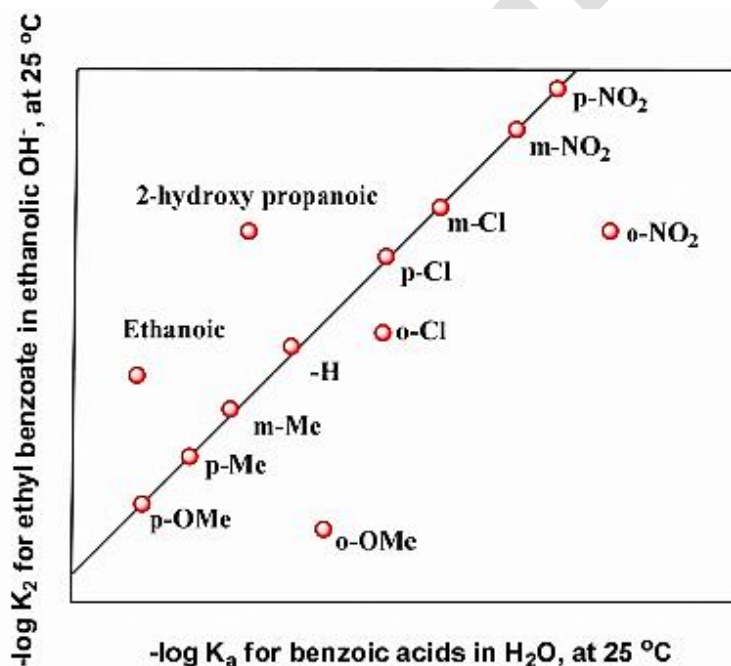
إذا من قيم  $K_H$ ,  $K_a$  يتم حساب قيمة سكما ( $\sigma$ ) والتي تدعى بثابت المجموعة المعوضة والتي تساوي.

$$\sigma = \log \frac{K_a}{K_H}$$

في بداية دراسة المعادلات الخطية فقد تم اخذ  $\log k_{\text{ester}}$  مقابل  $\log K_a$  لمعوضات (meta and para) وقد اعطت علاقة خطية وفق الاتي

$$\log k_{\text{ester}} = \rho \log K + C \text{ ----(1)}$$

ولغرض التخلص من الحد C تم اخذ اخذ حامض البنزويك كمرجع



$$\text{Log } k_H = \rho \log K_H + C \text{ ----- (2)}$$

ب طرح المعادلتين (1)، (2) يتم تصحيح المعادلة بالشكل الاتي:

$$\log \frac{k}{k_H} = \rho (\log K - \log K_H) = \rho \sigma \text{ ----- (3)}$$

$$\sigma = \log \frac{K_a}{K_H}$$

**K (capital)** = ثابت الاتزان (التفكك) الكيميائي

**K (small)** = ثابت سرعة التفاعل الكيميائي

**Sigma (σ)**: وهي ثابت المجموعة المعوضة ويمكن حسابها نظرياً من الادبيات عن طريق القانون

$$\sigma = \log \frac{K_o}{K}$$

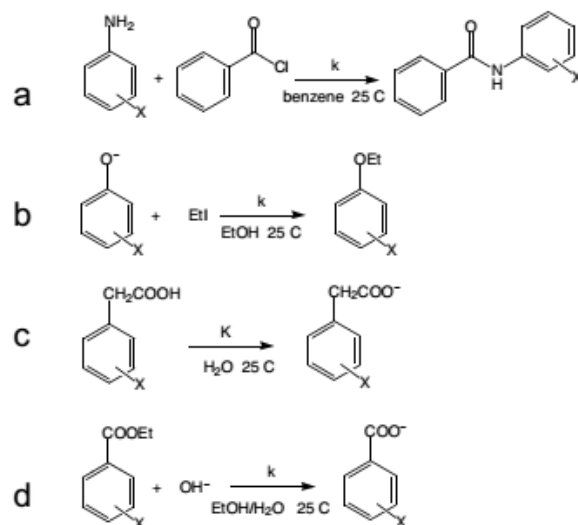
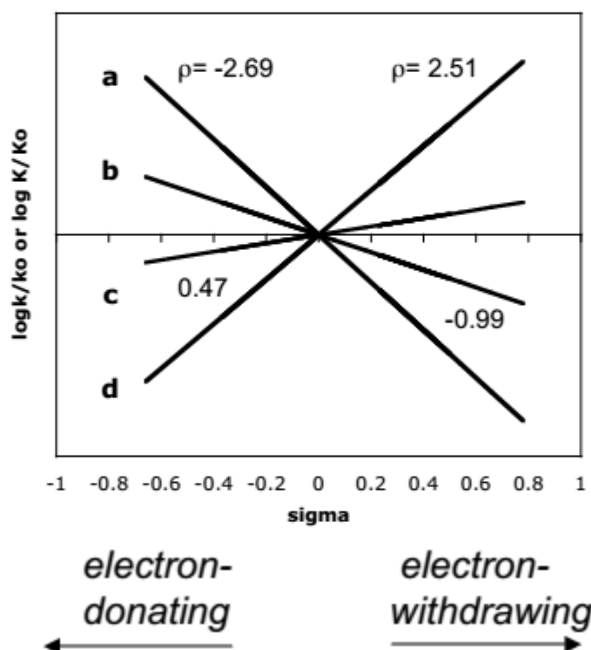
اذا تمثل القيم (K, K<sub>o</sub>) ثابت الاتزان لحامض البنزويك المعوض وحامض البنزويك غير المعوض على التوالي.

**Rho ( ρ )** : هو ثابت، وتعتبر قيمته بمثابة مقياس لحساسية التفاعل اتجاه التغير بالكثافة الالكترونية ويمكن من خلاله معرفة معلومات عن طبيعة التفاعل وميكانيكيته والخطوة المحددة لسرعة التفاعل ومدى تأثير سرعة التفاعل اتجاه التغير بالمجاميع المعوضة ويتم ايجاد قيمته عملياً من معادلة الخط المستقيم عند الرسم بين قيم (σ , logK<sub>o</sub>/K) اذا ان (Slope = ρ)

ان (ρ) كقيمة وكأشارة تعطي معلومات مهمة عن سلوك التفاعل، فاذا كانت قيمة (ρ) سالبة فهذا يعني ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ذات مركز شحنة موجب لذا تقل سرعة التفاعل كلما اتجهنا من المجاميع الدافعة الى المجاميع الساحبة واذا كانت قيمة (ρ) موجبة فهذا يعني ان مركز التفاعل ذات شحنة سالبة وتزداد سرعته بوجود مجاميع ساحبة تزيد من استقرار المركب الوسطي.

كذلك فان قيمة (ρ) سواء كانت موجبة او سالبة تعبر عن حساسية التفاعل للتأثيرات الالكترونية فاذا كانت قيمة (ρ) كبيرة فان حساسية مركز التفاعل للتغيرات الالكترونية عالية جداً اي يحدث تغير كبير بسرعة التفاعل عند الانتقال من المجاميع الساحبة الى الدافعة او بالعكس.

$$\log\left(\frac{k}{k_H}\right) = \rho \cdot \sigma \quad \text{or} \quad \log\left(\frac{K}{K_H}\right) = \rho \cdot \sigma$$



(pb), (pa) = مركز التفاعل ذو شحنة موجبة

(pd), (pc) = مركز التفاعل ذو شحنة سالبة

(pd), (pa) = حساسية التفاعل عالية اتجاه التأثيرات الالكترونية

(pc), (pb) = حساسية التفاعل قليلة اتجاه التأثيرات الالكترونية

• اذا كانت قيمة (  $\rho = 0$  ) فهذا يدل على ان مركز التفاعل هو جذور حرة اي لا يوجد مركز تفاعل ذو شحنة موجبة او سالبة

• يقصد بمركز التفاعل هو الجزء من المركب الكيميائي الذي يحصل عليه التفاعل الكيميائي (المجموعة الوظيفية)

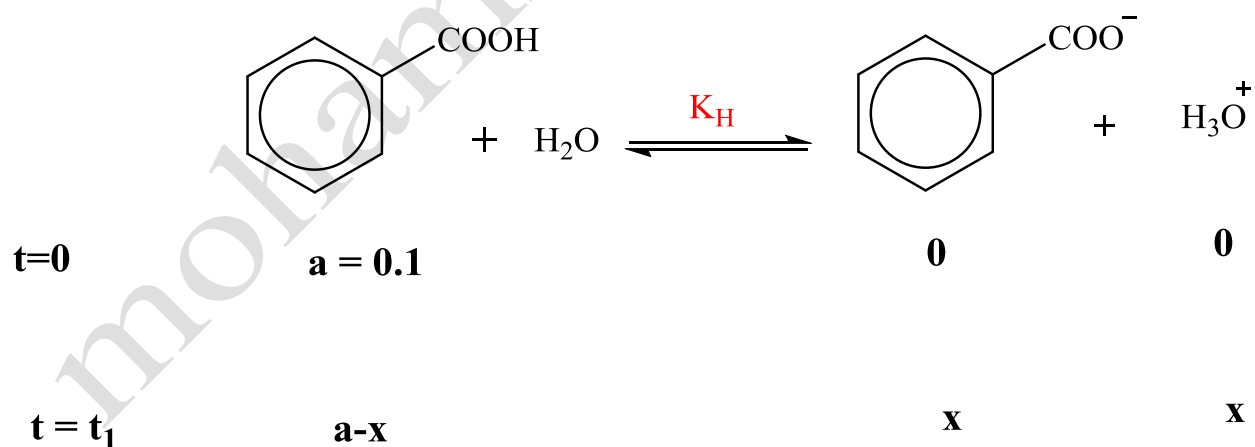
وجد بان قيمة sigma في الغالب تكون من (+1) الى (-1) اذ تعتمد هذه القيم على قدرة المعوضات في سحب الالكترونات من مركز التفاعل او دفعها اليه بالمقارنة مع الهيدروجين (اي عدم وجود معوض)، فمثلاً اذا كان المعوض مجموعة ساحبة تكون قيمة sigma موجبة وتزداد الموجبية كلما زادت قوة المجموعة في السحب اي ان المجموعة التي لها ( $\sigma = +0.9$ ) مثلاً هي اقوى كمجموعة ساحبة من مجموعة اخرى لها ( $\sigma = +0.5$ ). والعكس صحيح مع المجاميع الدافعة فاذا كانت المجموعة دافعة للالكترونات تكون قيمة ( $\sigma$ ) سالبة وكلما زادت سالبيتها تعتبر مجموعة دافعة قوية.

بالإضافة الى ماذكر اعلاه عن علاقة ( $\sigma$ ) بنوعية المجاميع كساحبة او دافعة فان موقع تلك المجاميع سواء في (meta, para) له تأثير كبير على قيمة ( $\sigma$ ).

Meta ( $\sigma_m$ )	Para ( $\sigma_p$ )	المجموعة المعوضة	Meta ( $\sigma_m$ )	Para ( $\sigma_p$ )	المجموعة المعوضة
+0.34	+0.06	-F	-0.02	-0.83	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
+0.35	+0.18	-I	-0.16	-0.66	-NH <sub>2</sub>
+0.39	+0.23	-Br	-0.12	-0.37	-OH
+0.37	+0.23	-Cl	-0.12	-0.27	-OCH <sub>3</sub>
+0.56	+0.66	-CN	-0.07	-0.17	-CH <sub>3</sub>
+0.71	+0.78	-NO <sub>2</sub>	-0.04	-0.15	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
+0.88	+0.82	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0	0	-H (غير معوض)

يمكن اجراء تفسير بسيط للقيم اعلاه:

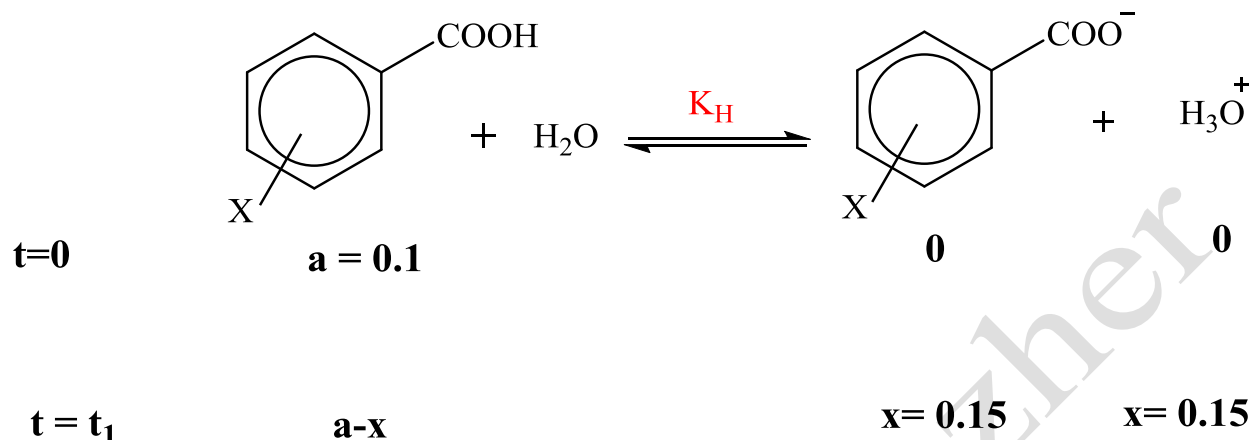
فعند اخذ حامض البنزويك مثلاً وحساب ثابت التفكك للحامض حسب المعادلة ادناه:



لو فرضنا ان قيمة ( $x = 0.1$ ) تصبح قيمة  $K_H$  كالآتي:

$$K_H = \frac{[\text{Prod.}]}{[\text{Reaction}]} \Rightarrow K_H = \frac{[0.1][0.1]}{[0.1]} = 0.1$$

عند اخذ حامض بنزويك معوض بمجموعة ساحبة ( وكما هو معلوم فان المجموعة الساحبة تزيد من حامضية الحامض اي يتفكك اكثر اي ان تركيز نواتج التفكك اعلى من تركيز نواتج تفكك حامض البنزويك غير المعوض.



$$K_H = \frac{[\text{Prod.}]}{[\text{Reaction}]} \longrightarrow K_H = \frac{[0.15][0.15]}{[0.1]} = 0.225$$

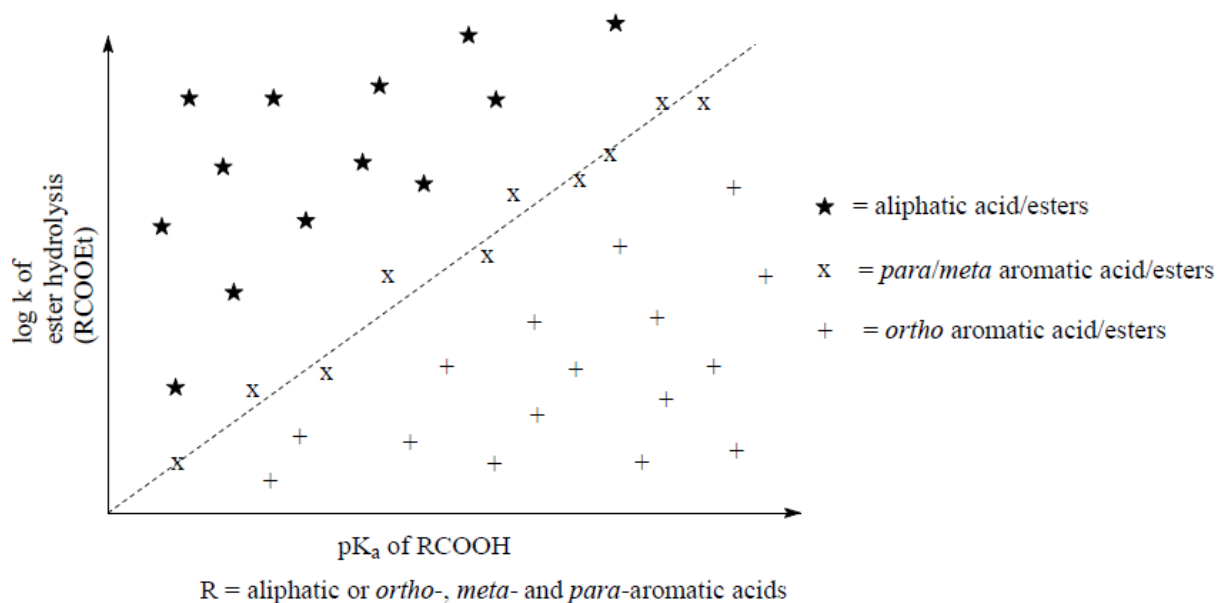
$$\sigma = \log \frac{K_a}{K_H} \quad \sigma = \log \frac{0.225}{0.1} = +0.352 \quad \text{وعند حساب قيمة Sigma من المعادلة}$$

اذا من قيمة  $\sigma$  الموجبة تبين لنا ان المجموعة ساحبة. وب نفس الطريقة يمكن حساب قيمة  $\sigma$  للمجموعة الدافعة وستكون قيمتها سالبة لكون ثابت الاتزان للحامض المعوض بمجموعة دافعة اقل من ثابت الاتزان لحامض البنزويك غير المعوض  $K_o < K$

- محور (Y) خاص بالمركبات قيد الدراسة اذا يتم حساب اما قيمة ثابت الاتزان الكيميائي  $K_{eq}$  او ثابت سرعة التفاعل (k) للمركب قيد الدراسة.

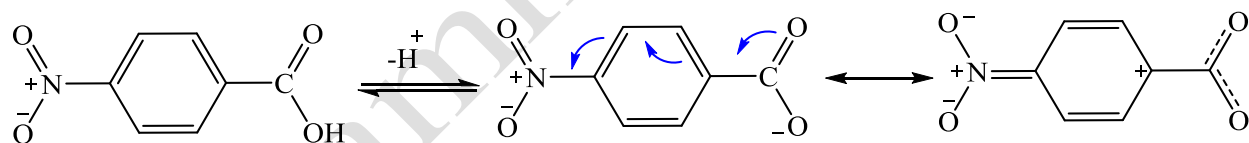
- يتم اخذ نفس المعوض للمركب قيد الدراسة والذي يقابله على المحور X نفس المعوض لحامض البنزويك، مثلا عند اخذ بارا-نايترو الاستر قيد الدراسة يقابله بارا-نايترو حامض البنزويك كمرجع

لقد وجد العالم هامت ان معوضات (para and meta) تتفق مع معادلة الخط المستقيم اما معوضات ortho والحوامض الكربوكسيلية الايفاتية (RCOOH) تشذ عن معادلة الخط المستقيم.



ان قيم ( $\sigma$ ) تتعلق بتأثير المجاميع المعوضة على سرعة تفكك حامض النزويك اي تأثيرها على حامضية حامض البنزويك (هل تزداد ام تقل).

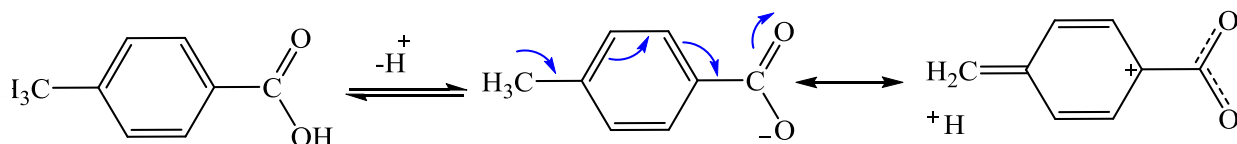
هناك عاملين يحددان قيمة ( $\sigma$ ) لكل مجموعة معوضة هما تأثير الحث والرزونانس، وهما تأثيران الكترونيان اي لا توجد تأثيرات فراغية. فنلاحظ ان المعوض ( $\text{NO}_2$ ) في الموقع بارا له قيمة ( $\sigma$ ) موجبة عالية والسبب في ذلك هو وجود تأثير الحث الساحب بالاضافة الى التأثيرات الميزومرية وحسب ما موضح ادناه:



ونلاحظ ان نفس المجموعة عندما تكون في الموقع Meta يقل تأثيرها بسبب عدم وجود تأثير ميزومري في الموقع meta ويكون التأثير حاث فقط.

اما اذا كانت المجاميع دافعة فهناك احتمالين هما:

1) تكون المجاميع دافعة بالحث والرزونانس مثل مجموعة المثيل ( $-\text{CH}_3$ ) فتكون قيمة ( $\sigma$ ) سالبة بالموقعين (meta and para) لكن التأثير في الموقع para يكون اكبر بسبب وجود تأثير الحث الدافع وتأثير الميزومرية الدافع عن طريق التأثير فوق التعاقبي وحسب الميكانيكية ادناه:



اما في الموقع Meta فتكون قيمة sigma اقل سالبة بسبب وجود تأثير الحث فقط

(2) تكون المجاميع ساحبة بالحث ودافعة بالرزونانس مثل (OCH<sub>3</sub>) اذا ان هذه المجاميع تكون لها قيمة Sigma سالبة في الموقع para بسبب كون تأثير الرزونانس الدافع اعلى من تأثير الحث الساحب وتكون قيمة sigma موجبة بالموقع meta بسبب وجود تأثير الحث الساحب فقط، لذا يتبين ان مجموعة (OCH<sub>3</sub>) دافعة بالموقع Para وساحبة بالموقع meta.

مما تقدم يمكن ملاحظة ان المعوضات في الموقع (meta and para) سواء على المحور (Y, X) فهي تسيير وفق معادلة الخط المستقيم وهذا بسبب كون معوضات (meta and para) تظهر تأثيراً منتظماً لجميع المركبات وهذا التأثير هو تأثير الحث والرزونانس فمثلاً معوض NO<sub>2</sub> يعطي نفس التأثير كمجموعة ساحبة لاي مركز موجب او سالب بعبارة اخرى اذا كان لدينا مركزين سالبين لتفاعلين مختلفين فان المعوض P-NO<sub>2</sub> يعطي نفس قيمة التأثير لكلا المركزين.

اما معوضات Ortho في المركبات الاروماتية فيكون التأثير غير منتظم والسبب في ذلك هو وجود تأثير الاعاقة الفراغية بالاضافة الى التأثيرات الالكترونية اذ ان مجموع التأثيرين (الالكتروني والفراغي) يكون مختلف حسب طبيعة التداخل بين مركز التفاعل والمجموعة المعوضة، فمثلاً المعوض NO<sub>2</sub> في الموقع ortho تظهر تأثير مختلف عندما يكون مركز التفاعل (COOH or OH) بسبب اختلاف طبيعة التداخل بين مجموعة NO<sub>2</sub> ومركز التفاعل مما يولد قيم مختلفة لتأثير معوضات Ortho ولهذا السبب تظهر خارج معادلة الخط المستقيم (من الجدير بالذكر ان جميع تأثيرات ortho هي مثبطة لسرعة التفاعل).

اما سبب شذوذ معوضات المركبات الاليفاتية عن الخطية هو المرونة العالية لهذه المركبات والتي تزيد من التداخلات بين مركز التفاعل بالحالة الانتقالية والمجاميع المعوضة فربما يؤدي وجود معوض ما بالقرب من مركز التفاعل الى تكوين تحولق او حدوث اعادة ترتيب او ما شابه لهذا يكون تأثيرها غير منتظم.

### ثابت المجموعة المعوضة ( $\sigma^+$ , $\sigma^-$ )

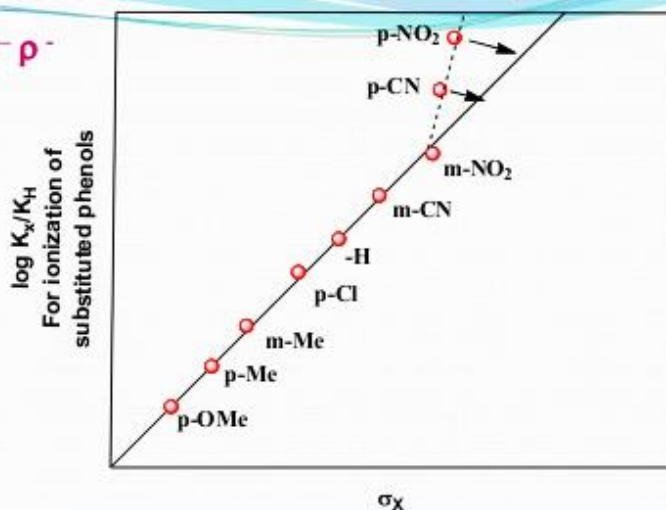
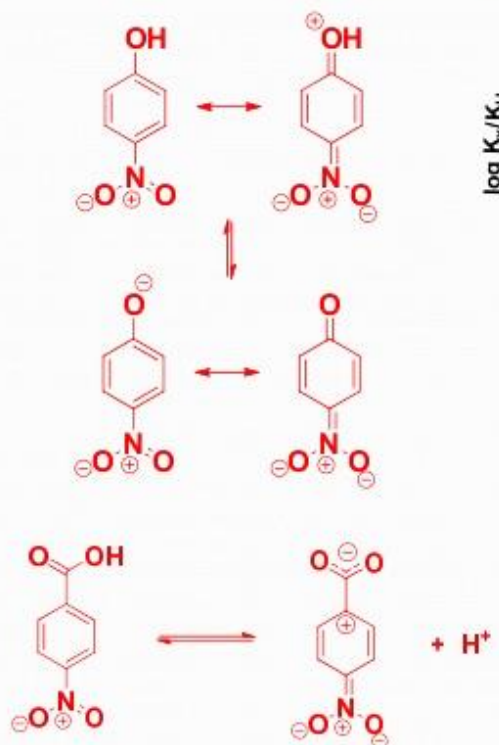
#### Modified Substituent Constant ( $\sigma^+$ , $\sigma^-$ ) scale

عند دراسة تأين Phenol الى ايون Phenoxide تم ملاحظة تأثير المعوضين (P-NO<sub>2</sub>, P-CN) اعلى من بقية المعوضات وقد ظهرت فوق الخط عند الرسم بين معوضات الفينول مقابل Sigma وهذا يدل على ان المركبين الحاويين على (P-NO<sub>2</sub>, P-CN) كحامضية اعلى من بقية المعوضات .



## $\sigma$ is being influenced by reaction: Through conjugation

$\sigma^-$  values:  $\log K_X/K_H = \sigma^- \rho^-$

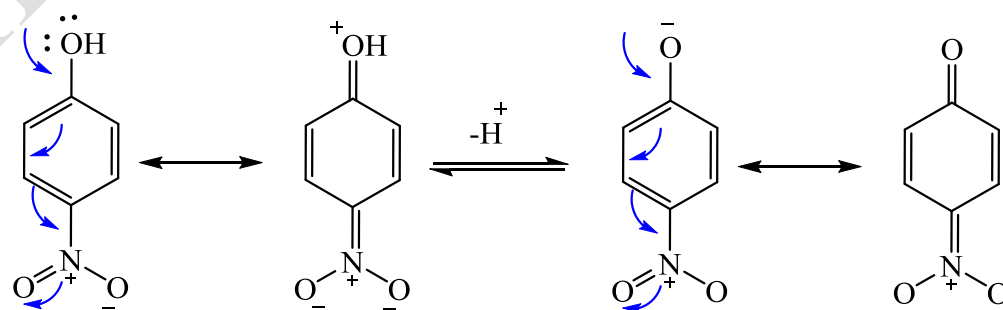


Substituent, X	$\sigma_{p-X}$	$\sigma^-_{p-X}$
-CHO	0.43	1.03
-COMe	0.50	0.82
-CO <sub>2</sub> R	0.45	0.68
-CN	0.66	0.88
-NO <sub>2</sub>	0.78	1.27

السؤال هنا : ما هو سبب الانحراف عن الخطية عندا تكون (P-NO<sub>2</sub> , P-CN) وكيف يمكن عمل تصحيح لهذا الشذوذ، وماذا يعني scale ( $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ) وكيف يتم حسابها.

يتم أولاً رسم مخطط بين قيم sigma لحامض البنزويك ومشتقاته على المحور X وعلى المحور Y يتم اخذ  $\log \frac{K_o}{K}$  للفينول ومشتقاته المقابلة لحامض البنزويك.

عند الرسم وجد بان (P-NO<sub>2</sub> , P-CN) تنحرف عن الخط المستقيم ولفهم سبب هذا الانحراف نقوم بكتابة ميكانيكية التفاعل ثم نذهب الى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.



نلاحظ ان مركز التفاعل يحمل شحنة سالبة على ذرة الاوكسجين وان وجود مجموعة NO<sub>2</sub> في الموقع Para تعمل على استقرار الشحنة السالبة من خلال تاثير الحث الساحب بسبب السالبية العالية للنتروجين مقارنة بالكاربون كذلك بسبب وجود تاثير الميزومرية الساحب وبهذا تعمل على زيادة تفكك الفينول اي زيادة الحامضية وبالتالي نجد ان قيمة  $\log \frac{K_o}{K}$  عالية

- كيف نعمل التصحيح اللازم؟

يتم اجراء التصحيح من خلال رسم العلاقة بين قيم sigma مقابل  $\log \frac{K_o}{K}$  لمعوضات Meta فقط

(عدم وجود تاثير الميزومرية) ثم من قيمة slope يتم حساب قيمة (Rho - ρ)

بعد ايجاد قيمة ρ يتم تطبيقها على معادلة الخط المستقيم  $\log \frac{k}{k_H} = \rho \sigma$

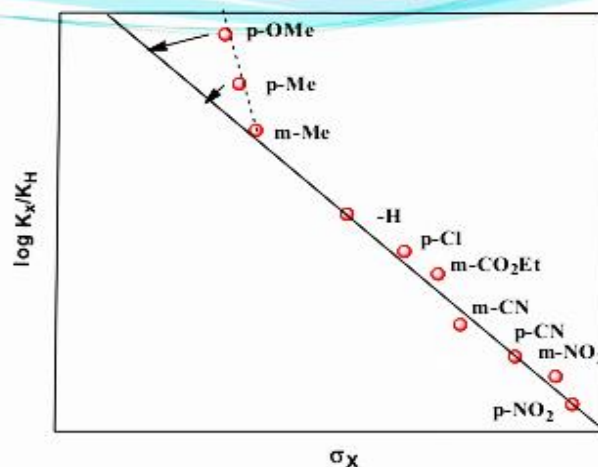
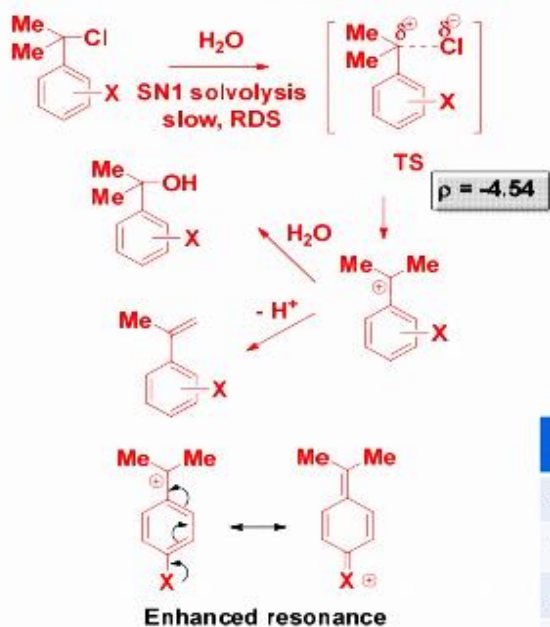
بما ان قيمة  $\log \frac{K_o}{K}$  هي معلومة لكل فينول معوض وقيمة ρ تم حسابها من slope وبهذا يمكن حساب قيمة

σ المصححة لكل فينول معوض وتسمى عند اذ (σ-) او σ<sub>x</sub> throw conjugation.

وبنفس الطريقة يتم حساب يتم حساب (σ+) اذ تظهر (p-OCH<sub>3</sub>, P-CH<sub>3</sub>) انحرافاً مماثلاً عن الخط المستقيم

## σ is being influenced by reaction: Through conjugation

σ<sup>+</sup> values:  $\log K_X/K_H = \sigma^+ \rho^+$



Substituent, X	σ <sub>p-X</sub>	σ <sup>+</sup> <sub>p-X</sub>
-Ph	-0.01	-0.08
-Me	-0.17	-0.31
-OMe	-0.27	-0.78
-NH <sub>2</sub>	-0.66	-1.30
-NMe <sub>2</sub>	-0.83	-1.70

نستنتج مما تقدم ان:

- (1) قيمة Sigma واشارتها تدل على نوعية المجموعة المعوضة ومدى تأثيرها على سرعة التفاعل فكلما كانت المجموعة أكثر موجبية (تقترب من الواحد) تدل على انها مجموعة ساحبة قوية وكلما كانت أكثر سالبية (تقترب من -1) تدل على انها مجموعة دافعة قوية.
- (2) قيمة Rho(ρ) واشارتها تدل على حساسية مركز التفاعل للتأثيرات الالكترونية فاذا كانت قيمة  $\rho > \pm 1$  تدل على ان حساسية مركز التفاعل للتأثيرات الالكترونية عالية.

### استخدامات معادلة هامت Uses of Hammett Plots

- (1) عن طريق قيم (σ, ρ) يمكن الحصول على معلومات عن التفاعل والميكانيكية المقترحة.
  - (2) اذا علمت قيمة (ρ) لتفاعل معين فيمكن حساب قيمة ثابت سرعة التفاعل او ثابت الاتزان لان قيمة (σ) معلومة من الادبيات وتستخدم عندما تكون هذه المعلومات غير متوفرة او ان المركب المحضر جديد.
  - (3) انحراف بعض المعوضات عن الخطية سواء كان هذا الانحراف موجب او سالب يعطي معلومات مهمة حول سلوك التفاعل اكثر من طريقة ( اكثر من ميكانيكية واحدة)
- مثال : اذا علمت ان سرعة التحلل المائي القاعدي لمركب ethyl m-nitrobenzoate اسرع ب (63.5) مرة من التحلل المائي القاعدي لـ ethyl benzoate (غير معوض). احسب سرعة التحلل المائي القاعدي لمركب ethyl p-methoxybenzoate

اذا علمت ان  $\sigma_{m-NO_2} = 0.7$  ,  $\sigma_{p-OCH_3} = -0.27$

• من معادلة الخط المستقيم يتم حساب قيم ρ

$$\log \frac{k_{m-NO_2}}{k_H} = \rho \sigma_{m-NO_2}$$

$$\log \frac{63.5 k_H}{k_H} = \rho * 0.7$$

$$\rho = +2.575$$

ثم من قيمة ρ يتم حساب قيمة  $\frac{\log(k_{P-OCH_3})}{k_H}$

$$\log \frac{k_{P-OCH_3}}{K_H} = \rho \sigma_{p-OCH_3}$$

$$\frac{\log(k_{P-OCH_3})}{K_H} = -0.27 * 2.575$$

$$\frac{\log(k_{P-OCH_3})}{k_H} = -0.69525$$

$$K_{P-OCH_3} = 0.499 k_H$$

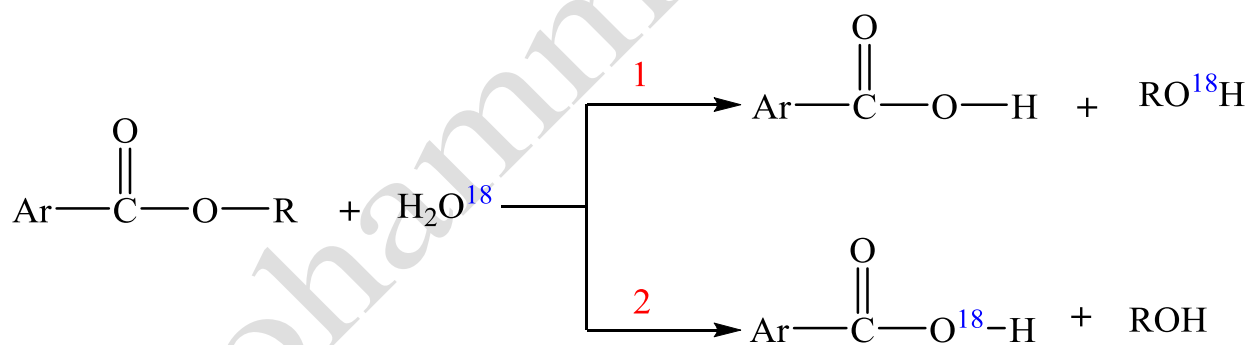
## الانحراف عن خطية معادلة هامت Deviation from linearity in Hammett Plots

تسلك بعض التفاعلات منحنيين مختلفين في نفس التفاعل اتجاه التأثيرات الالكترونية اي انها في لحظة تقل بها سرعة التفاعل كلما اتجهنا نحو المجاميع الساحبة ثم بلحظة معينة تزداد سرعة هذا التفاعل كلما اتجهنا نحو المجاميع الساحة او بالعكس اي ان التفاعل له قيمتين  $\rho$  (Rho)، وهناك نوعين من الانحرافات هما:

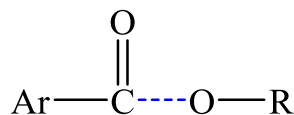
### أولاً: الانحراف نحو الاعلى Concave Upwards

ان التحلل المائي للاستر الميثيلي  $ArCOOCH_3$  والاثيلي  $ArCOOC_2H_5$  في  $H_2SO_4$  99.9% هو خير مثال للانحراف نحو الاعلى.

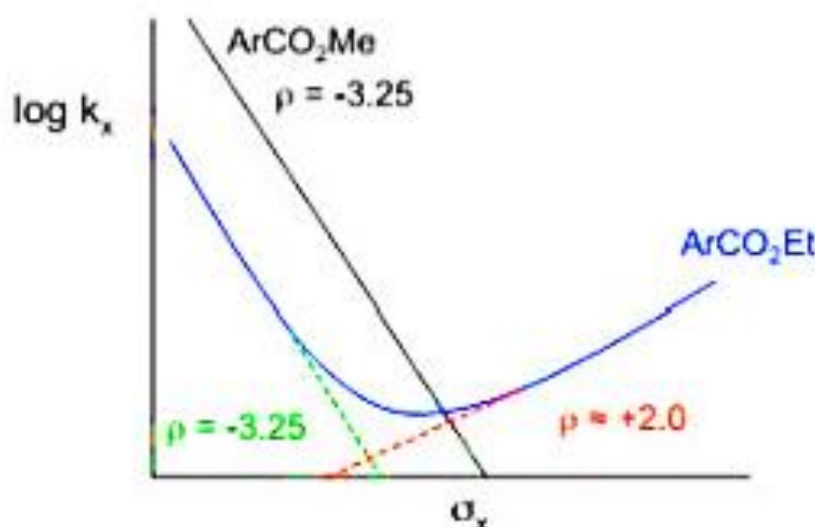
قبل البدء يجب التطرق الى ان هناك احتمالين لميكانيكية تحلل الاستر بالوسط الحامضي وكما موضح في المعادلات.



عند استخدام الماء الثقيل  $H_2O^{18}$  للكشف عن سلوك التفاعل الصحيح وجد ان الكحول المتكون  $ROH$  لا يحتوي على اثر للاوكسجين الثقيل وهذا يدل على ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن كسر الاصرة بين مجموعة الكربونيل وبين  $(-OR)$

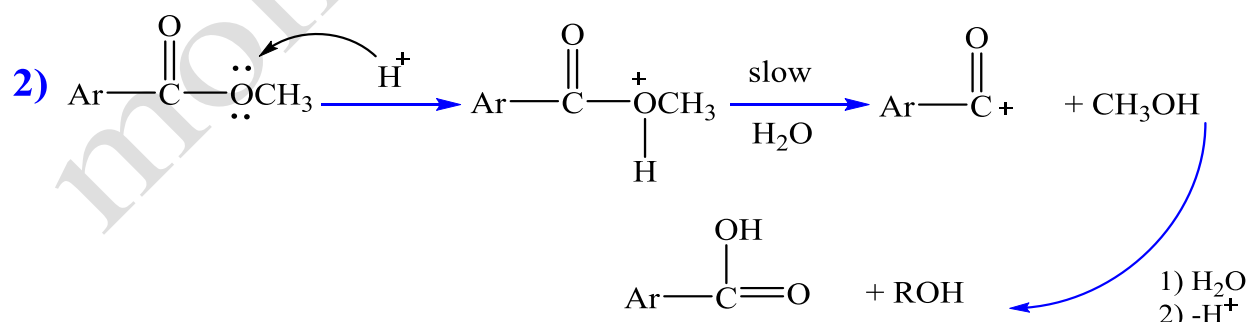
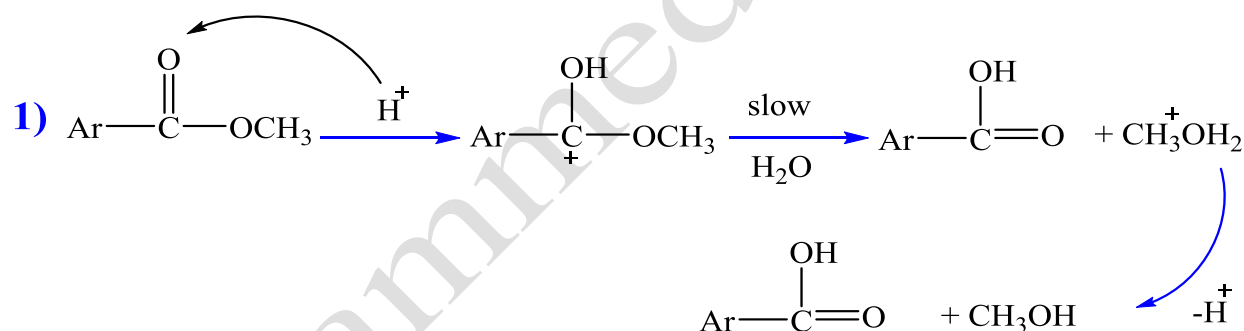


وتكوين جذر موجب  $\text{Ar}-\text{C}^+=\text{O}$  والذي يستقر بوجود المجاميع الدافعة، من هذا يتضح ان تحلل الاستر يسير وفق الميكانيكية الثانية.



عند رسم معادلة الخط المستقيم للاستر المثيلي والاستر الاثيلي تم الحصول على مخططين، الاول لتحلل الاستر المثيلي والذي يسير وفق معادلة الخط المستقيم وقيمة  $(\rho)$  له سالبة وهذا متوقع كون مركز التفاعل يحوي شحنة موجبة.

لفهم مخطط تفكك الاستر المثيلي يتم اولاً كتابة ميكانيكية تفكك الاستر بالوسط الحامضي.



حسب المخطط اعلاه لتفكك الاستر يلاحظ ان الميكانيكية المقترحة لتفكك الاستر المثيلي هي رقم (2) كون مركز التفاعل في الخطوة البطيئة موجب وقيمة  $(\rho)$  سالبة اذا التفاعل تقل سرعته كلما اتجهنا نحو المجاميع الساحبة.

في التحلل الحامضي للاستر الاثيل يحصل به انحراف عن الخطية اي تغير مسار الميكانيكية المقترحة من رقم (2) الى الميكانيكية رقم (1) ويحدث هذا عندما ننقل من المجاميع الدافعة الى المجاميع الساحبة. ويعزى سبب ذلك الى:

(1) عندما تكون المجاميع دافعة فان الميكانيكية المقترحة هي الثانية لكون مركز التفاعل الموجب في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل والذي يستقر بوجود المجاميع الدافعة وتم ملاحظة ذلك من خلال قيم  $\rho$  السالبة.

(2) عندما تكون المجاميع ساحبة نلاحظ تغير سير الميكانيكية لتحلل الاستر الى الميكانيكية الاولى اي التي تحتوي فيها الخطوة المحددة لسير التفاعل على ( $\text{ArCOOH}$ ,  $\text{R}^+$ ) وبالتالي فان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل لا تحوي مركز موجب بل بالعكس تحتوي حامض كاربوكسيلي يزداد استقراره بوجود المجاميع الساحبة وكلما زادت قوة المجاميع الساحبة زادت سرعة التفاعل وهذا ما تم ملاحظته من قيمة  $\rho$  الموجبة.

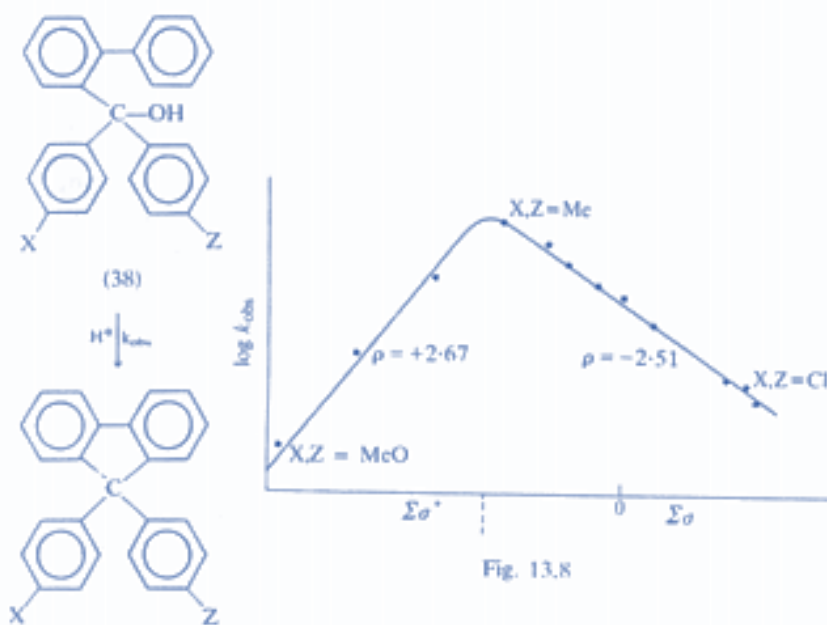
**السؤال هنا: لماذا يحدث هذا الانحراف للاستر الاثيل ولم يحدث للاستر الميثيلي؟**

في الاستر الاثيل وحسب الميكانيكية الاولى المقترحة يتكون كاتيون الاثيل (ايون الكاربونيوم الموجب  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$ ) وهو اكثر استقراراً من الكاتيون  $\text{CH}_3^+$  وهذا هو سبب صعوبة تكوين جذر الميثيل  $\text{CH}_3^+$

### ثانياً: الانحراف نحو الاسفل Concave Downwards

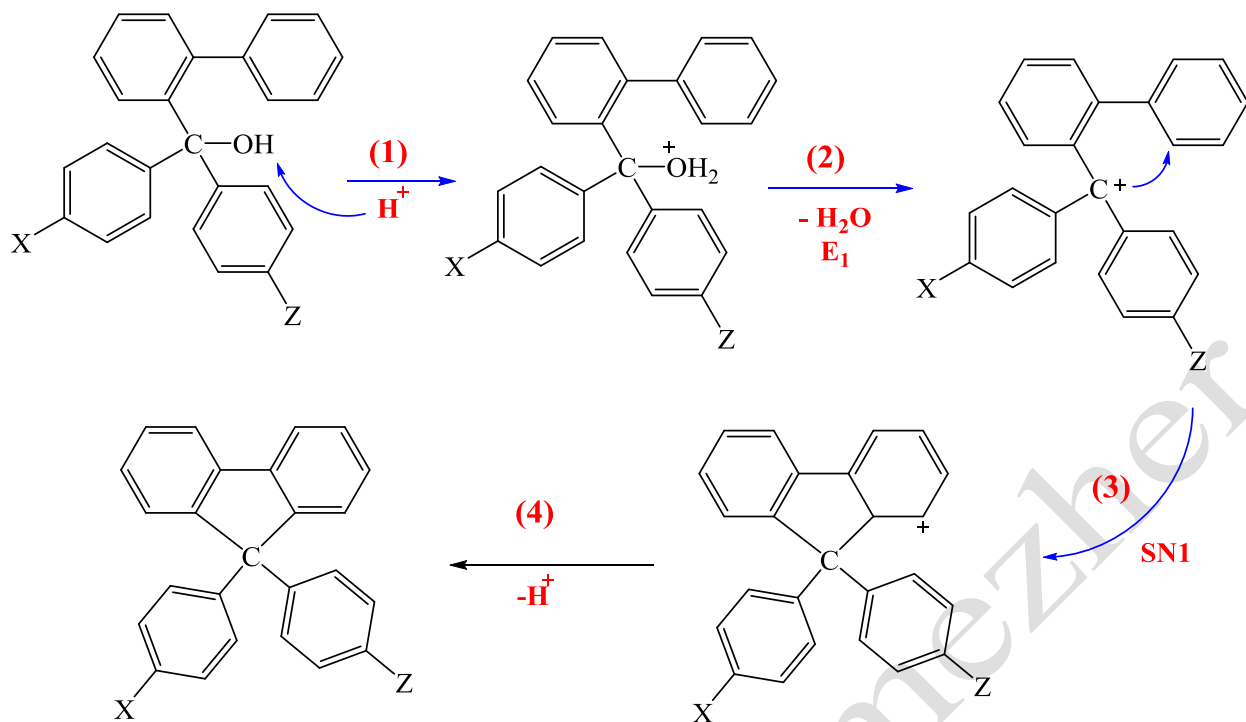
يمكن فهم الانحراف نحو الاسفل من معادلة ازالة الماء التحولفي (Cyclodehydration) للمركب

(2-Phenyl triaryl methanol) والذي اعطى المخطط ادناه:



لفهم طبيعة هذا الانحراف نذهب

مباشرة الى ميكانيكية التفاعل :



من خلال ميكانيكية التفاعل يلاحظ ان الخطوتين الاولى والثانية هي خطوتي حذف (E1) والخطوتين الثالثة والرابعة هي خطوتي تعويض، فعند الانتقال من المركب المعوض بـ (Z, X = CH<sub>3</sub>) الى المركب المعوض بمجموعة (Z, X = Cl) تكون قيمة (ρ) له سالبة اي ان مركز التفاعل يكون موجب وتنخفض سرعة التفاعل بوجود مجاميع ساحبة اي ان المركب الحاوي على مجموعة (Z, X = Cl) يسير وفق الميكانيكية التي تكون فيها الخطوة الثانية هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

اما عندما تكون ρ موجبة (Z, X = OCH<sub>3</sub>) نلاحظ انخفاض الشحنة الموجبة عند مركز التفاعل وبالتالي فان الميكانيكية المقترحة تكون الخطوة الثالثة هي الخطوة المحددة لسير التفاعل (الخطوة البطيئة) كون مجموعة (OCH<sub>3</sub>) اقوى كمجموعة دافعة من (CH<sub>3</sub>) وعند انخفاض مركز الشحنة الموجبة تكون سرعة التفاعل عند (Z, X = OCH<sub>3</sub>) اقل من سرعة التفاعل عندما (Z, X = CH<sub>3</sub>)

- مما سبق نستنتج انه في حال وجود اي انحراف بخطية معادلة هامت فهو دليل على تغير سلوك التفاعل وفق ميكانيكية معينة.

اشراف

اعداد طالب الدكتوراه

ا.د. اياد سعدي حميد

2020

محمد مزهر عفتان