

الكيمياء العضوية الصيدلانية (1)

Organic Pharmaceutical Chemistry(1)

Dr.Amna Aloush

المحاضرة الخامسة: القوى بين الجزيئات

القوى بين الجزيئات

- تتعلق قطبية الجزيئات الكيميائية بنوع الروابط التي تشكلها:
 - ✓ الجزء القطبي: هو الجزيء الذي يحتوي على روابط قطبية.
 - ✓ الجزء غير القطبي: هو الجزيء الذي يحتوي على روابط غير قطبية.
 - تلعب قطبية الجزيئات دوراً هاماً في تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية
- تعتبر القوى بين الجزيئات هي القوى التي تربط بين جزيئات المادة وهي المسؤولة عن تماسك المادة وعن حالاتها وخصائصها الفيزيائية (درجة الغليان، درجة الانصهار.....)
- تزداد درجات انصهار و غليان المركبات العضوية بازدياد كتلتها الجزيئية، و أيضاً ازدياد قوى التجاذب ما بين هذه الجزيئات. غير أنه يلاحظ وجود اختلاف كبير في درجة انصهار و غليان بعض المركبات التي لها كتل جزيئية متقاربة ، تعزى أسباب هذا الاختلاف إلى ثلاثة أنواع من القوى بين الجزيئات :

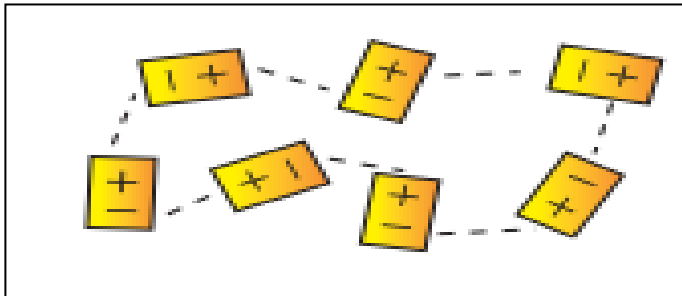
(1) قوى تجاذب الجزيئات ثنائية القطب dipole-dipole interaction

(2) قوى فاندرفالس van der waals forces

(3) الروابط الهيدروجينية Hydrogen bonds

قوى تجاذب الجزيئات ثنائية القطب dipole-dipole interaction

- ترتبط الجزيئات مع بعضها بقوى ذات طبيعة كهربائية ساكنة ، حيث تتجاذب الجزيئات القطبية فيما بينها بحيث تجذب النهاية الموجبة لأحد أطراف الجزيء القطبي النهاية السالبة لجزيء قطبي آخر.
- نتيجة للتأثير المتبادل لثنائيات الاقطاب فإن الجزيئات القطبية ترتبط ببعضها بقوة أكبر من الجزيئات غير القطبية والتي لها الوزن الجزيئي نفسه وينعكس هذا الفرق في شدة القوى الرابطة بين الجزيئات حيث يؤدي وجود ظاهرة القطبية إلى تشكل قوى تجاذب بين الجزيئات ثنائية القطب وذلك يؤثر على الخواص الفيزيائية للمركبات حيث **تزيد من درجات الغليان والانصهار وغيرها.**
- **كلما كانت القطبية عالية كان مقدار التجاذب أكبر.**



- لكي نحول السائل إلى بخار لا بد أولاً من التغلب على القوى الناشئة من تجاذب الأقطاب المختلفة، فمن الطبيعي إذن أن تكون درجات غليان الجزيئات القطبية أكبر من درجات غليان الجزيئات اللاقطبية ذات الخواص المتشابهة .

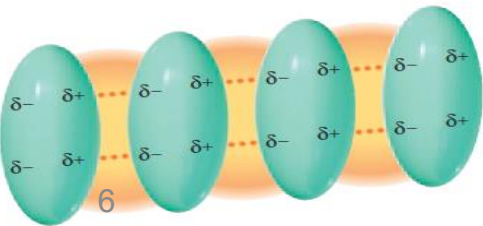
الصيغة	المركب	الوزن الجزيئي	درجة الغليان
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	البروبان	44	- 45° س
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	الاثير الميتيلي	46	- 25° س
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	ايزو البنتان	72	18° س
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	ايتل ثنائي ميتيل أمين	73	37.5° س

علاقة القطبية بالخواص الفيزيائية للمركبات العضوية

- ✓ تنحل الجزيئات القطبية في المحلات القطبية بينما تنحل الجزيئات غير قطبية في المحلات غير قطبية (الشبيه يحل شبيهه).
- **مثال:** ينحل الإيثانول بسهولة في الماء بينما ينحل الميثان في الكلوروفورم ولا ينحل بالماء (لأن التجاذب ضعيف بين الجزيء غير القطبي (الميثان) والجزيء القطبي (الماء)).
- ✓ **تزداد درجات الانصهار والغليان بزيادة قطبية الجزيئات** وذلك نتيجة لزيادة قوى التجاذب ثنائي القطب فيما بينها.
- **مثال:** تعتبر درجة غليان الجزيئات القطبية مثل الكحولات أعلى من الجزيئات ضعيفة القطبية مثل الألكانات.

قوى فاندر فالس

- قوى تجاذب ضعيفة بين المركبات غير القطبية.
- تتوزع الشحنة بشكل متناظر في الجزيئات غير القطبية، ولكن تتحرك الإلكترونات بشكل متواصل لذا في أية لحظة يمكن أن يكون كثافة الإلكترون في جهة من الجزيئة أعلى قليلاً من الجهة الأخرى وبذلك تصبح الجزيئة ثنائية القطب بشكل مؤقت فيجذبان إليهما أقطاباً أخرى مؤقتة في جزيئات أخرى مجاورة مما يؤدي إلى حدوث تجاذب ضعيف بين هذه الأقطاب المختلفة المؤقتة.
- ثنائي القطب المؤقت في جزيئة واحدة يمكن أن يحرض ثنائي قطب مؤقت في الجزيئة القريبة وبالنتيجة الجهة المشحونة سالباً تصبح مجاورة للجهة المشحونة إيجاباً للجزيئة الأخرى.
- جميع المركبات غير القطبية ذات درجات غليان منخفضة وذلك لأن قوى التجاذب بين جزيئاتها أصغر بكثير من الجزيئات القطبية.



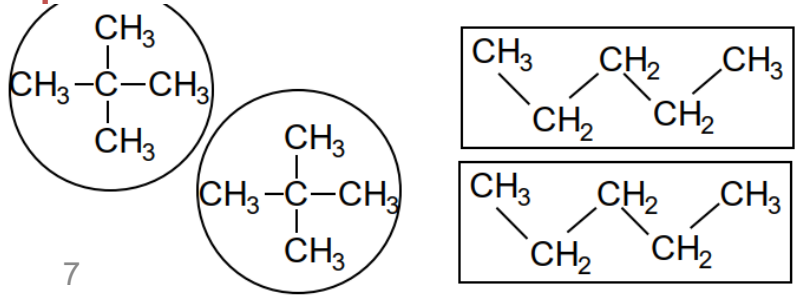
- إن قوى تجاذب فاندرفالس ضعيفة نسبياً، وهي تتغير مع المسافة بين الجزيئات، ولهذا تبقى الجزيئات اللاقطبية متقاربة فيما بينها مسافات محدودة لا تتعدها لأن قوى التنافر التي تنشأ عندئذ من تداخل الغمامات الإلكترونية ستكون مسيطرة .

- تعتمد قوى تجاذب فاندرفالس على المساحة التقريبية لسطح التماس بين الجزيئات ، فكلما كانت هذه المساحة أكبر كانت قوى التجاذب أعلى.

- إضافة مجموعة ميثيلين CH_2 إلى السلسلة الهيدروكربونية يقدم مساحة إضافية لسطح التماس في السلسلة ، مما يؤدي إلى زيادة قوى تجاذب فاندرفالس الكلية بين الجزيئات ، وهذا بالطبع يعمل على ارتفاع درجة الغليان.

- يتوقف سطح التماس بين الجزيئات العضوية على الشكل الهندسي لهذه الجزيئة.

- مثال: جزيئتين من نظامي البنتان يتماسان بشكل أفضل من تماس جزيئتين من نيو بنتان

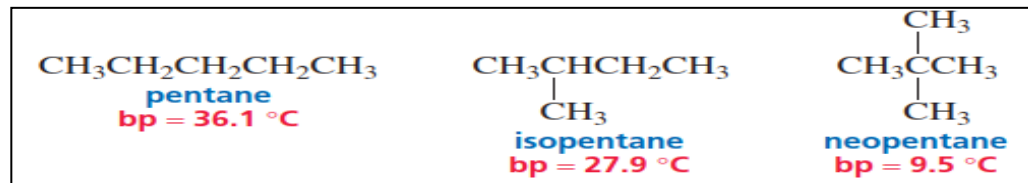


- إن درجات الغليان عند المركبات الكربونية المتفرعة (حيث شكل الجزيئة أقرب إلى شكل الكرة) أخفض دائماً من درجات غليان مماكباتها النظامية (حيث الشكل المستوي وبالتالي التماس أفضل).

درجة الغليان	المركب	الصيغة
9.5° س	نيوبنتان	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
28° س	ايزو البنتان	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
36° س	نظامي البنتان	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
85° س	2 - ميثيل البروبانول - 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
100° س	ثانوي البوتانول	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
107° س	ايزو البوتانول	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
117° س	ن - البوتانول	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

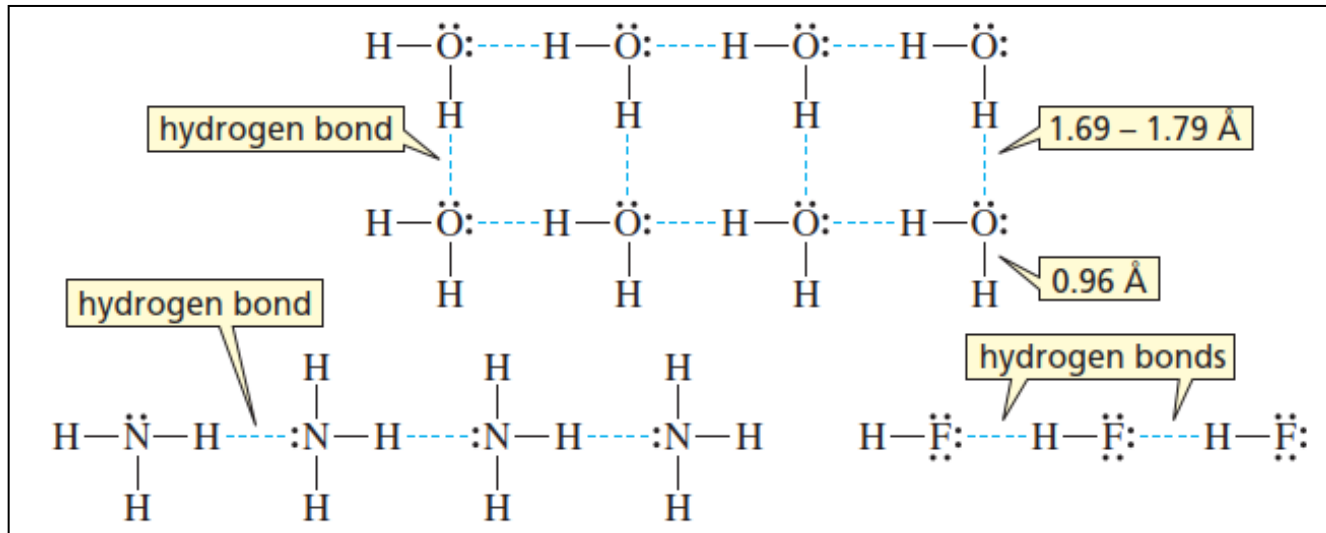
درجة الغليان

- ✓ يجب التغلب على قوى فاندرفالس للوصول إلى غليان الألكانات.
- ✓ يعتمد حجم قوى فاندرفالس التي تربط جزيئات الألكان على حجم التماس بين الجزيئات.
- ✓ كلما كان سطح التماس أكبر تكون قوى فاندرفالس أقوى وبالتالي نحتاج إلى طاقة أكبر للتغلب على هذه القوى.
- ✓ تزداد درجة غليان الألكانات كلما زاد حجم الألكانات وذلك لأن كل مجموعة ميثيلين (CH₃) تزيد مساحة التماس بين الجزيئات.
- ✓ درجات غليان المركبات في أي سلسلة متجانسة تزداد بازدياد الوزن الجزيئي بسبب ازدياد قوى فاندرفالس.
- كلما زاد التفرع في المركب تتناقص درجة الغليان بسبب نقص سطح التماس
- إذا كان للألكانات نفس الوزن الجزيئي فإن الألكان الأكثر تفرعاً تكون درجة غليانه الأقل.

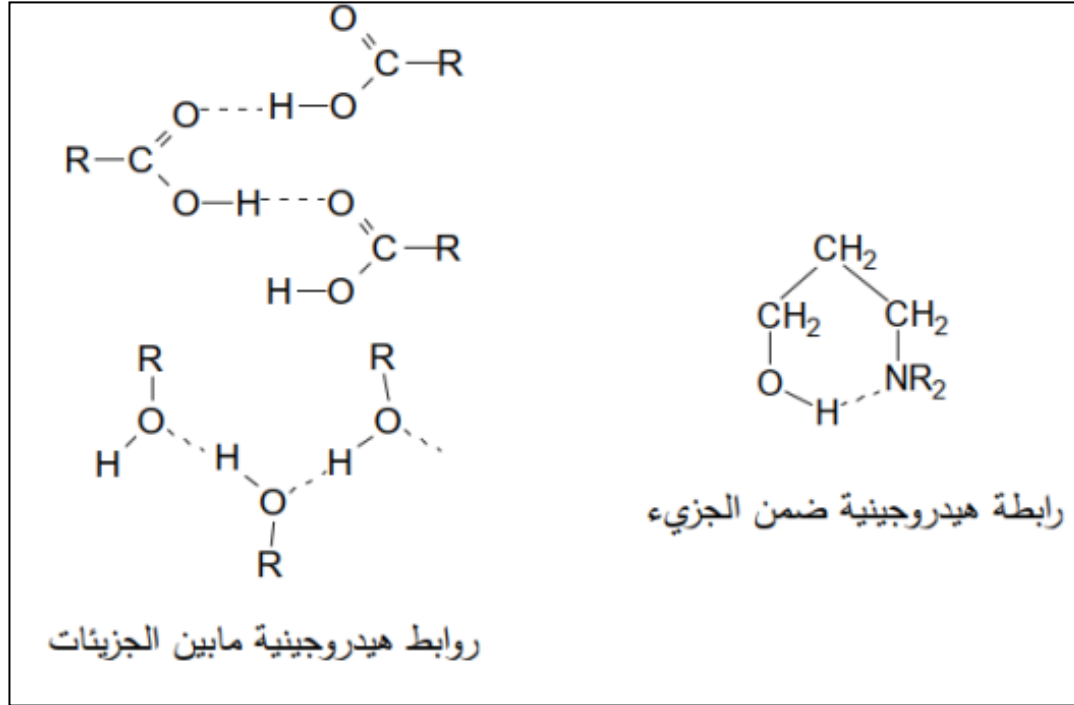


الرابطة الهيدروجينية

- تعتبر الرابطة الهيدروجينية نوع خاص من القوى ثنائية القطب والتي تحدث بين ذرة هيدروجين وبين زوج إلكترونات حر لذرة أوكسجين ، نيتروجين أو فلور في جزيئة أخرى.
- تلعب ذرة الهيدروجين دور الجسر الرابط بين ذرتين كهرسلبيتين.
- تمتلك الأغوال درجة غليان أعلى من الألكانات الموافقة ذات الوزن الجزيئي نفسه وذلك بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية.



- يمكن أن تكون الرابطة الهيدروجينية ضمن الجزيء أو ما بين الجزيئات المختلفة (أحادية أو مضاعفة)

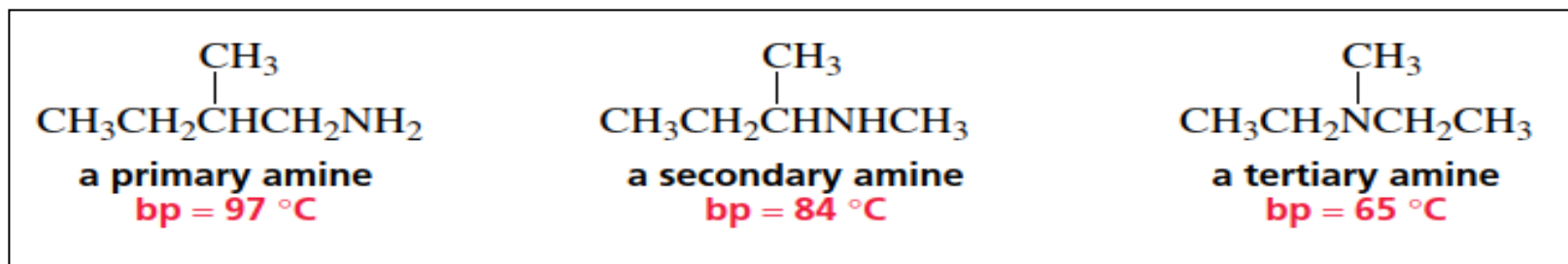


- إن قوة الرابطة الهيدروجينية أضعف بكثير من قوة الرابطة المشتركة العادية ولكنها مع ذلك أقوى من قوى تجاذب فاندرفالس بين الذرات .
- تظهر أهمية الروابط الهيدروجينية في المجموعات التي تحوي ذرات ذات كهربية مرتفعة : الأكسجين والفلور والأزوت.

- تؤثر الروابط الهيدروجينية إلى حد كبير في خواص المركبات التي تحويها، حيث يؤدي وجودها لارتفاع درجات غليان هذه الجزيئات (الأغوال والحموض الكربوكسيلية ...) ارتفاعاً كبيراً بالنسبة للمركبات التي لها الكتلة الجزيئية نفسها، والتي لا تحوي روابط هيدروجينية.
- يعود سبب ارتفاع درجات غليان جميع المركبات التي تحوي روابط هيدروجينية إلى أن كمية من الطاقة تلزم لتكسير الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات، بالإضافة إلى الطاقة اللازمة بالأصل للتبخر.

المركب	الصيغة	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان
البروبان	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	-45° س
ثنائي ميثيل الإيتر	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	46	-25° س
الاسيت الدهيد	CH_3CHO	44	21° س
الإيتانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78° س
حمض النمل	HCOOH	46	100.5° س

- تشكل الأمينات الأولية رابطتين هيدروجينيتين وتشكل الأمينات الثانوية رابطة هيدروجينية واحدة بينما لا تشكل الأمينات الثالثية روابط هيدروجينية بين جزيئاتها لأنها لا تملك ذرة هيدروجين مرتبطة بالنتروجين.
- لذا تكون درجة غليان الأمينات الأولية أعلى من الأمينات الثانوية والأمينات الثانوية أعلى من الأمينات الثالثية.

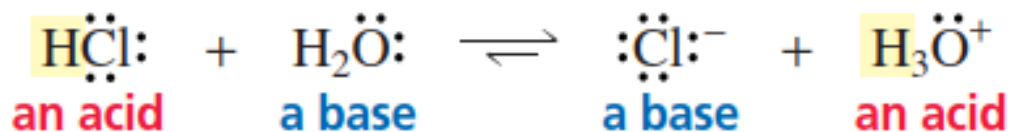


- ولأن **كهرسلبية الأوكسجين أعلى من كهرسلبية النتروجين** لذا تكون الرابطة الهيدروجينية بين الأغوال أقوى من الرابطة الهيدروجينية بين الأمينات لذلك درجة غليان الأغوال أعلى من الأمينات ذات الوزن الجزيئي نفسه.

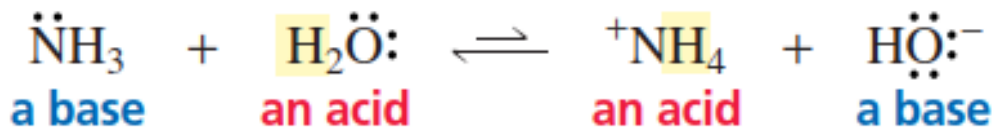
Alcohols	Amines
CH ₃ CH ₂ OH 78	CH ₃ CH ₂ NH ₂ 16.6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH 97.4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ 47.8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH 117.3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ 77.8

مفهوم الحموض والأسس وفق نظرية برونشتد ولوري

- عام 1923 عرّف برونشتد ولوري :
- **الحمض (acid):** هو المادة القادرة على منح بروتون H^+ أو أكثر.
- **الأساس (base):** هي المادة القادرة على استقبال بروتون H^+ أو أكثر.

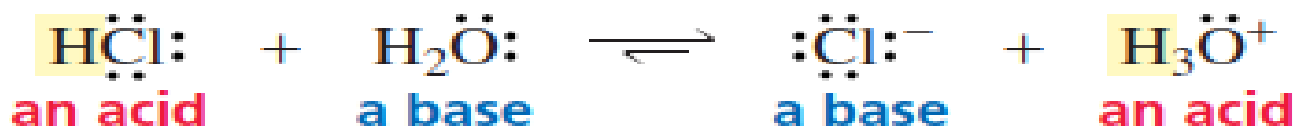


- لكل حمض أساس مرافق له ولكل أساس حمض مرافق له.
- **الأساس المرافق:** هي الجزء الناتج عن خسارة الحمض لبروتون.
- **الحمض المرافق:** هي الجزء الناتج عن اكتساب الأساس لبروتون.

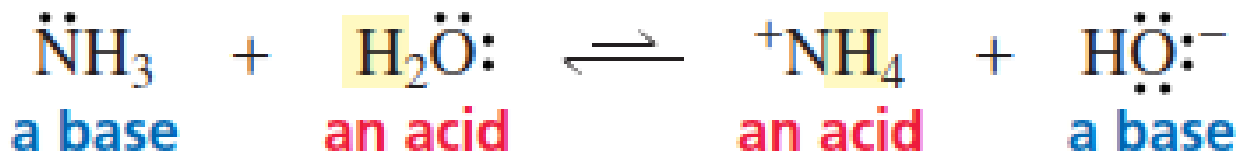


لماذا يعتبر الماء مركب مذبذب أي يسلك سلوك حمض أو أساس؟

- يسلك الماء سلوك حمض لأنه يملك بروتون فهو قادر على منحه.



- يسلك الماء سلوك أساس لأنه يملك زوج إلكترونات وبالتالي قادر على اكتساب بروتون.



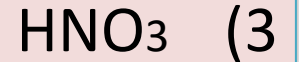
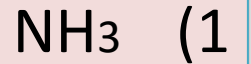
- **الحموضة (acidity):** هي مقياس لقدرة المركب على إعطاء بروتون.
- **القلوية (basicity):** مقياس لألفة المركب لاكتساب بروتون.
- **الحمض القوي:** هو الحمض الذي له ميل كبير لمنح البروتون وبالتالي يكون الأساس المرافق له ضعيف لأن له ألفة أقل لمنح البروتون.
- **الحمض الضعيف:** له ألفة قليلة لمنح البروتون وبالتالي يكون الأساس المرافق له قوي لأن له ميل أكبر لمنح البروتون.
- **مثال:**

HBr أقوى من HCl وبالتالي Br⁻ أساس أضعف من Cl⁻

إذا كان الحمض قوي فإن الأساس المرافق له يكون ضعيف
إذا كان الحمض ضعيف فإن الأساس المرافق يكون قوي

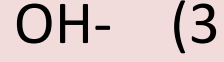
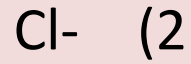
تمرين:

اكتب الأساس المرافق للمركبات التالية:



تمرين:

اكتب الحمض المرافق للمركبات التالية:



تمرين:

اكتب معادلة يتفاعل فيها CH₃OH كحمض مع NH₃

تمرين:

اكتب معادلة يتفاعل فيها CH₃OH كأساس مع HCl

تمرين:

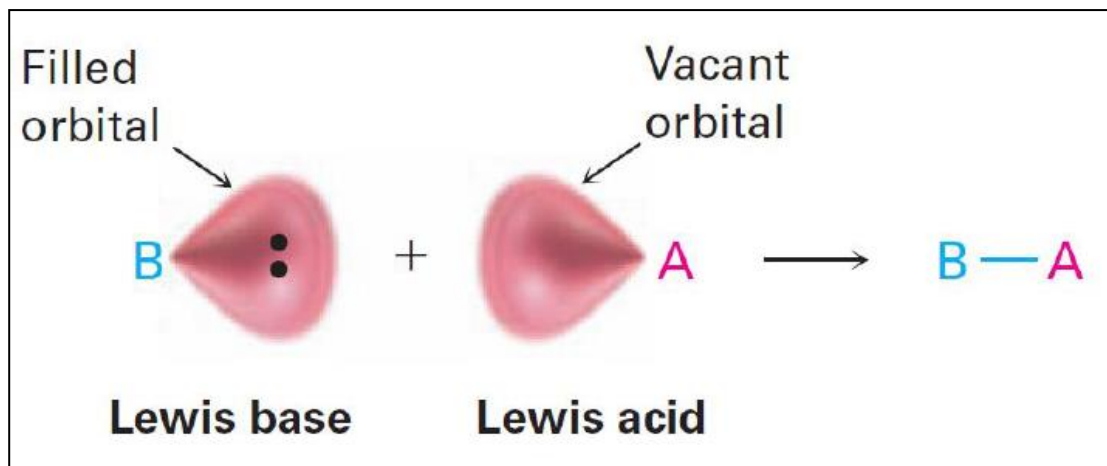
اكتب معادلة يتفاعل فيها NH₃ كحمض مع OH⁻

تمرين:

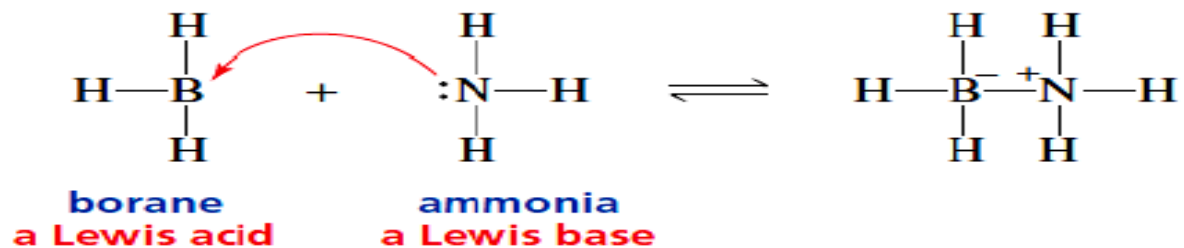
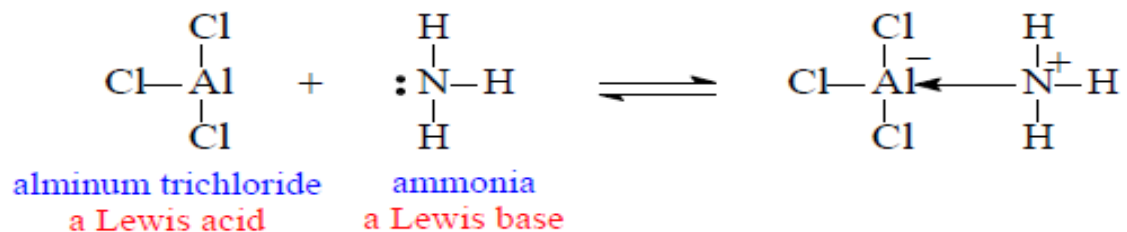
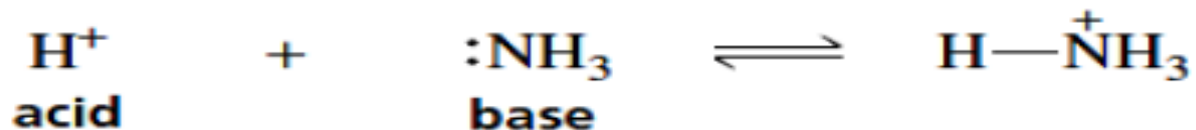
اكتب معادلة يتفاعل فيها NH₃ كأساس مع HBr

الحموض والأسس حسب لويس

- **الحمض:** كل مادة قادرة على تقبل زوج من الإلكترونات (لديه مدار فارغ).
- **الأساس:** كل مادة قادرة على منح زوج من الإلكترونات.
- أغلب المركبات العضوية الحاوية على أوكسجين و نيتروجين هي أسس لويس لأنها تملك مزدوج الكتروني حر.
- مثال: $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$
- يتم تشارك الزوج الالكتروني الممنوح بين الحمض والأساس برابطة مشتركة.



حموض وأسس لويس



ثابتة الحموضة acidity constant Ka

يعبر من خلاله عن قوة الحمض في المحلول المائي:

الحموض القوية: هي الحموض التي تملك قدرة أكبر على منح البروتونات ولها ثابت حموضة أكبر.

الحموض الضعيفة: هي الحموض التي تملك قدرة قليلة على منح البروتونات ولها ثابت حموضة أصغر.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ثابتة تشرّد الحمض

- **Pka**: قدرة المركب على التخلي عن البروتون وهي ثابتة فيزيائية مميزة لكل مركب مثل درجة الانصهار، درجة الغليان.....

$$pK_a = -\log K_a$$

- تستخدم عادة قيمة PKa للتعبير عن قوة الحمض حيث:
- كلما كانت قيمة Pka أقل كان الحمض أقوى
- كلما كانت قيمة Pka أكبر كان الحمض أضعف

قيمة Pka (الجدول للاطلاع)

قوة الحمض

Pka <1

الحموض القوية جدا

Pka=1-5

الحموض متوسطة القوة

Pka=5-15

الحموض الضعيفة

.PKa>15

الحموض الضعيفة جداً

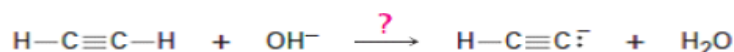
تطبيقات Pka

التنبؤ بحدوث تفاعل حمض وأساس:

قيم Pka مفيدة لمعرفة ما إذا كان التفاعل حمض-أساس سيحصل أم لا
 إذا كانت قيمة Pka للحمض الداخل في التفاعل أصغر من قيمة Pka الحمض الناتج عن التفاعل فإن التفاعل يحصل والعكس صحيح.

أي يجب أن يكون الحمض الداخل في التفاعل أقوى من الحمض المرافق الناتج عن التفاعل.

من هو الحمض الأقوى وهل يتم التفاعل أم لا؟

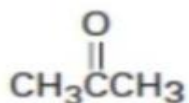


Acetylene

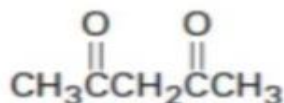
حيث: $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.74$ و $\text{p}K_a(\text{acetylene}) = 25$.

تمارين:

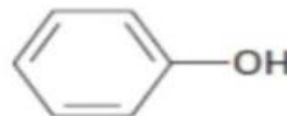
رتب المركبات التالية حسب تزايد الحموضة:



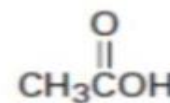
Acetone
($\text{p}K_a = 19.3$)



2,4-Pentanedione
($\text{p}K_a = 9$)

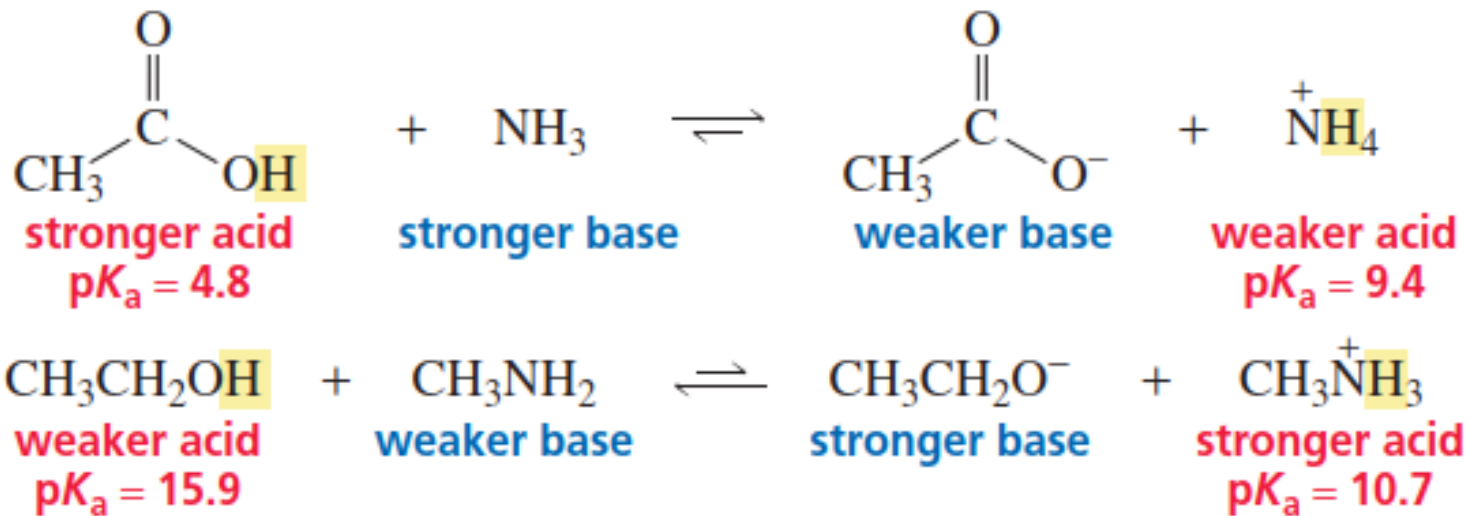


Phenol
($\text{p}K_a = 9.9$)



Acetic acid
($\text{p}K_a = 4.76$)

- التوازن الكيميائي لتفاعلات الحموض ينزاح دائماً باتجاه تشكل الناتج الأضعف حموضة وتنزاح تفاعلات الأسس باتجاه تشكل الناتج الأضعف قلووية.
- أي يتفاعل القوي ليعطي الأضعف.



درجة الحموضة PH

- يشير PH إلى تركيز شوارد الهيدروجين الموجبة في المحلول

نرمز للتركيز إما $[H^+]$ أو $[H_3O^+]$

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

المحاليل الحمضية: $pH < 7$

المحاليل القلوية: $pH > 7$

- يمكن أن يتغير قيمة PH المحلول عبر إضافة حمض أو أساس إلى المحلول.

كلما كان الحمض
أقوى كانت قيمة
PH أصغر

Solution	pH
	14
NaOH, 0.1M	13
Household bleach	12
Household ammonia	11
	10
Milk of magnesia	9
Borax	8
Baking soda	7
Egg white, seawater	6
Human blood, tears	5
Milk	4
Saliva	3
Rain	2
Coffee	1
Tomatoes	0
Wine	
Cola, vinegar	
Lemon juice	
Gastric juice	

الحموض والأسس العضوية

• تصنف الحموض العضوية إلى صنفين:

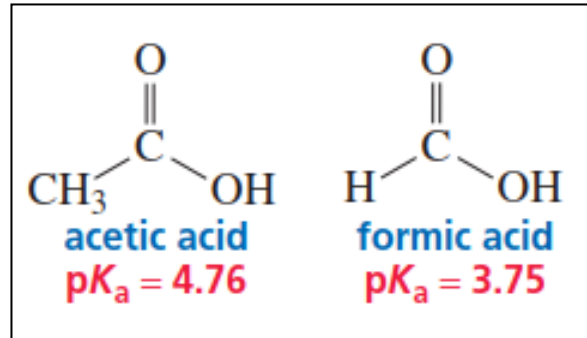
- (1) حموض ترتبط فيها ذرة الهيدروجين بذرة أوكسجين (حمض الأسيتيك، الميثانول، الإيثانول) ← خسرت البروتون من O-H
- (2) حموض ترتبط فيها ذرة الهيدروجين بذرة كربون C-H تقع بجوار الرابطة المضاعفة C=O ← خسرت البروتون من C-H تقع بجوار رابطة مضاعفة

تمتاز الذرة الكربونيلية بأنها ساحبة للإلكترونات لذلك فهي تزيد فرق الكهربية في المركب

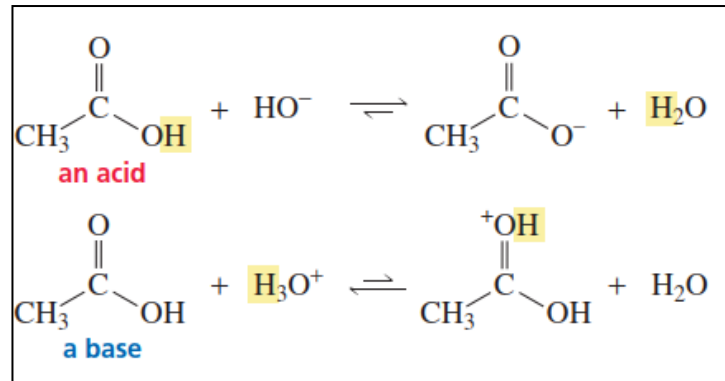
- تملك **الحموض العضوية خواصاً مذبذبة** أي قدرة على التفاعل مع الحموض والأسس.
- تملك **الأسس العضوية ذرة كهربية** تحمل مزدوجاً إلكترونياً قادراً على الارتباط ببروتون.
- يعتبر النتروجين من الأسس العضوية الأكثر شيوعاً

الحموض الكربوكسيلية

- تعتبر الحموض الكربوكسيلية من أهم الحموض العضوية وتعتبر من الحموض متوسطة القوة ($pK_a=3-5$)



- يمكن للحموض الكربوكسيلية أن تسلك سلوك الحمض (تمنح بروتون) أو سلوك أساس (تكتسب بروتون)



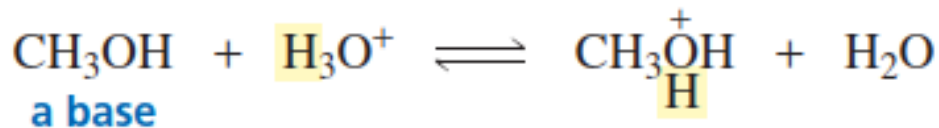
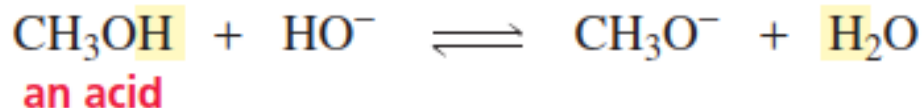
الأغوال

- تملك الأغوال $Pka > 16$ (حموض ضعيفة)

CH_3OH
methanol
 $pK_a = 15.5$

CH_3CH_2OH
ethanol
 $pK_a = 15.9$

- تملك الأغوال خواصاً مذبذبة مثل الماء أي تسلك سلوك الحمض (تمنح بروتون) أو سلوك أساس (تكتسب بروتون)



الأمينات

- يمكن للأمينات أن تسلك سلوك الحمض (تمنح بروتون) أو سلوك أساس (تكتسب بروتون)



- تملك الأمينات قيمة Pka عالية لذا تسلك سلوك أسس في معظم الحالات ونادراً ما تسلك سلوك حموض.

