

1- مقدمة

2- آلية التفاعل

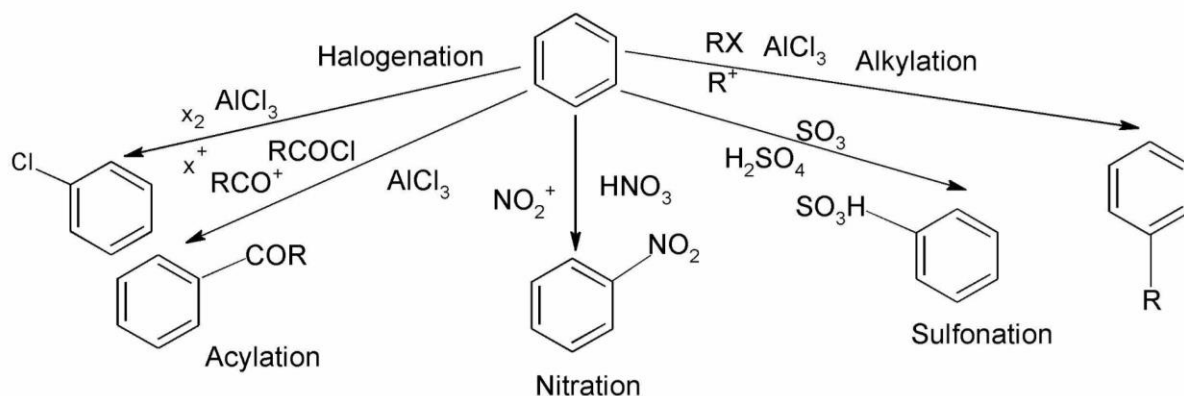
3- الاستبدال الألكتروفي في مشتقات البنزين

4- الاستبدال الألكتروفي في مشتقات البنزين الثنائية

5- الاستبدال الألكتروفي في أشباه البنزين

تعريف :

لا تتفاعل الروابط الثنائية (π) في البنزين وغيره من المكبات الأروماتية بالإضافة كما في حالة الألكينات والألكينات إلا في ظروف غير عادية لكن التفاعل المعتاد لهذه المركبات هو الأستبدال الألكتروفي الذي يتم مع عدد من المتفاعلات وفي كثير من الأحيان في وجود محفز وفي ما يلي عدد من الأمثلة عن تفاعلات الأستبدال الألكتروفي في البنزين .



آلية التفاعل :

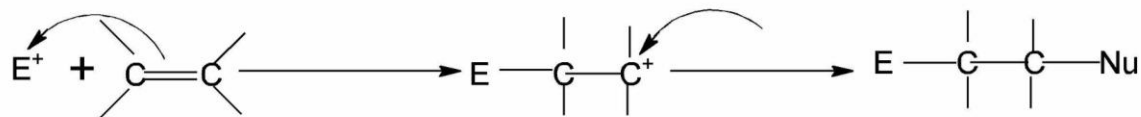
تتشابه هذه التفاعلات من حيث الآلية الى درجة تتيح لنا تفسيرها بآلية عامة توصف بالأستبدال الألكتروفي الأروماتي وتميزها خطوة خطوتين

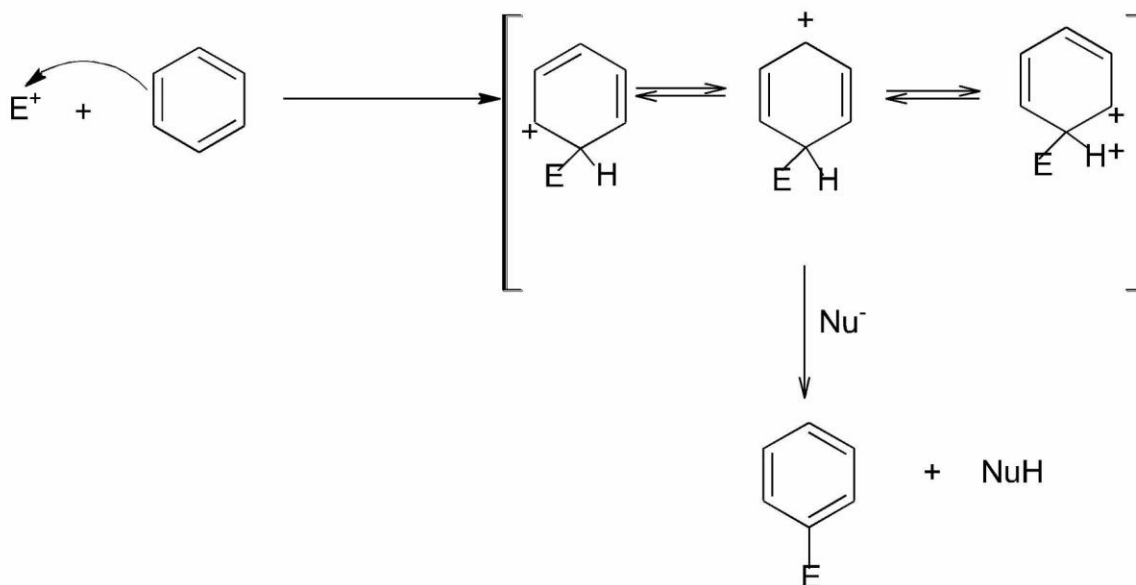
الخطوة الأولى:

تبدأ بإضافة الكترول فيل تماما كما في الإضافة للألكينات وتكون المرحلة الانتقالية مثبتة دوما بالرنين .

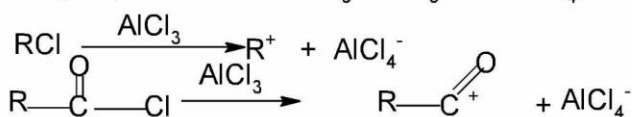
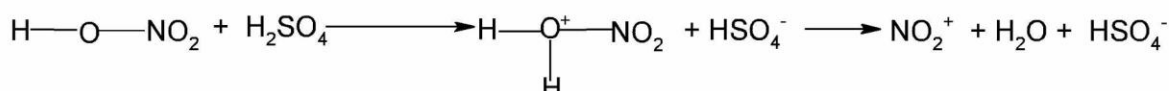
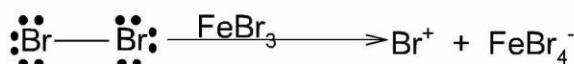
الخطوة الثانية:

تميزها طرد بروتون واستعادة الاختلاط الفلكي للحلقة البنزينية كما يلي .

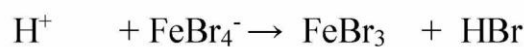
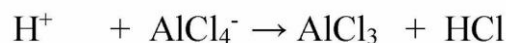




المرحلة الأولى والتي تسمى عادة معقد σ أو وسيط Melland و في كل من تفاعلات الاستبدال السابقة يتولد الكتروفيل (E^+) وليس من الضروري ان يكون الألكتروفيل حاملا شحنة موجبة فعلا بل يمكن ان يكون حامض لويس أي لديه القدرة على أكتساب زوج من الأكترونات مثل SO_3 وهذه بعض الأمثلة التي ينتج فيها الألكتروفيل في كل حالة بتأثير المحفز .

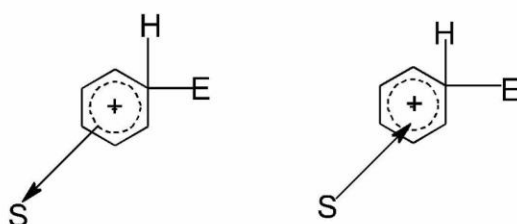


وأما عملية إعادة تجديد المحفز تتم عبر اتحاد البروتون مع القاعدة المرافقة لحامض لويس كالتالي .



الاستبدال الألكتروفي في مشتقات البنزين:

إذا تم تفاعل الاستبدال الألكتروفيلى على أحد مشتقات البنزين فان معدل التفاعل و الموقع الذي سوف تتوجه اليه المجموعة الجديدة يتوقفان على طبيعة المجموعة الأصلية، وبالذات على قدرتها على إطلاق الألكترونات أو سحبها فآلية تفاعل الاستبدال أصلا تشتمل على تكوين كربوكاتيون مثبت بالرنين فلو كانت المجموعة (S) الموجودة أصلا مطلقة (دافعة) للألكترونات فأنها تزيد في ثبات الكاتيون الموجب بان تساعد في نشر الشحنة الموجبة فيتكون المركب الأعلى فاعلية من البنزين وتوصف المجموعة (S) بأنها مجموعة منشطة (Activatng) أما إذا كانت المجموعة (S) مجموعة ساحبة للإلكترونات فان وجودها يزيد من شدة الشحنة الموجبة أي أنها تقلل ثبات الوسيط وتجعل المركب الناتج اقل ثباتا من البنزين أي المجموعة (S) مخملة (Deactivating) .



المجموعة (S) دافعة للإلكترونات

تزيد من كثافة الشحنة الموجبة تقلل

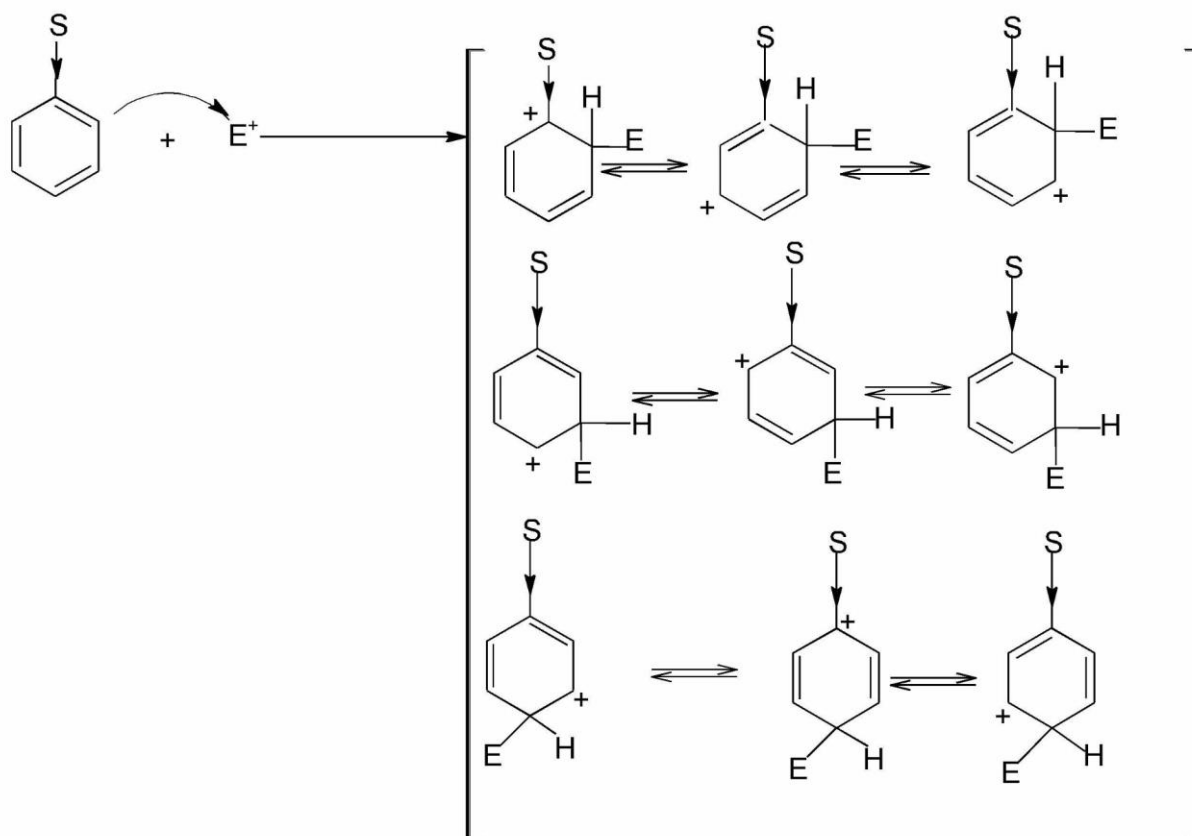
ثباتها فهي مجموعة مخملة (Deactivating)

المجموعة (S) دافعة للإلكترونات

تعديل جزءا من الشحنة الموجبة وثباتها

فهي منشطة (Activatng)

وتقوم المجموعة (S) بهذا العمل إما بأثرها التحريضي أو بأثرها الرنيني فمثلا تعد مجموعة الألكيل منشطة بسبب أثرها التحريضي الموجب (+I) وفي نفس الوقت فأننا نرى تفضيل في الاستبدال في موقعي أورثوا- بارا ، وسنرى أن هذا مثل من قاعدة عامة ، وهي أن جميع المجموعات المنشطة (Activatng) تكون موجهة إلى موقعي أورثوا- بارا أيضا .
يمكن توضيح تأثير المجموعات الدافعة (الألكيل) المنشطة (Activatng) وتوجيهها . إذا قارنا بناءات الوسيط الموجب الذي نحصل عليه في كل حالة من حالات الاستبدال الثلاثة الممكنة .



نجد ان الاستبدال أورثوا- بارا يشتمل على وسيط يتمتع احد بتأاته المساهمة بثبات خاص وذلك لان الشحنة الموجبة تقع على ذرة الكربون المفضلة مع مجموعة الألكيل مباشرة ولا نرى مثل هذا الوضع في الاستبدال ميتا ولو كانت المجموعة (S) ذات أثر تحريضي سالب (-I) فان كلا من الاستبدال أورثوا- بارا سيكونا صعبا لوجود بناء رنيني غير ثابت بسبب وجود الشحنة الموجبة على ذرة الكربون الحاملة للمجموعة الساحبة للألكترونات .

تقسم المجموعات إلى ثلاث مجموعات رئيسية كتالي

1- المجموعات المنشطة وموجهة أورثوا- بارا وهي على درجات ثلاث من القوة

أ- مجموعات قوية NHCOR , $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$

ب- مجموعات ضعيفة $-\text{O}$, $-\text{OR}$, $-\text{O-H}$

ج- مجموعات ضعيفة $-\text{R}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$

2- المجموعات المخملة وموجهة ميتا

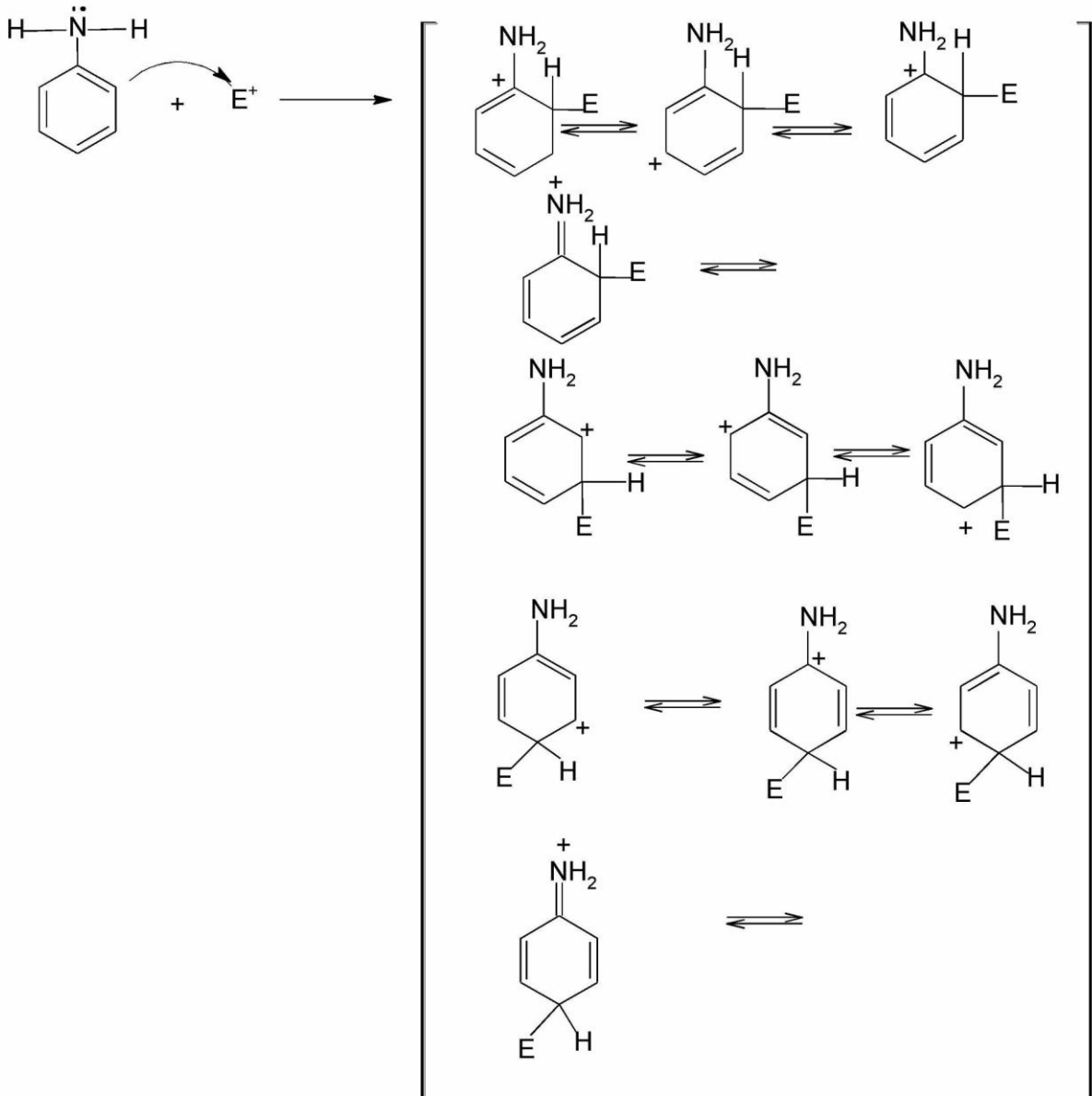
-COOR , -COOH , -COR , -CHO , -C≡N , -SO₃H , -NO , -NO₂ , -N⁺H₃ , -CF₃

3- المجموعات المخملة وموجهة أورثو- بارا

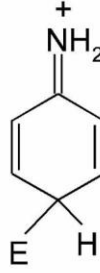
-I , -Br , -Cl , -F

هذه القاعدة المستخلصة من التجارب العملية تسمى قاعدة (la règle de Holland) التي دلت على أن الاستبدال الثاني هو عملية اختيار ولا يتعلق بالمجموعة بالمجموعة المستبدلة بل يخضع إلى المجموعة الأولى التي كانت على الحلقة .

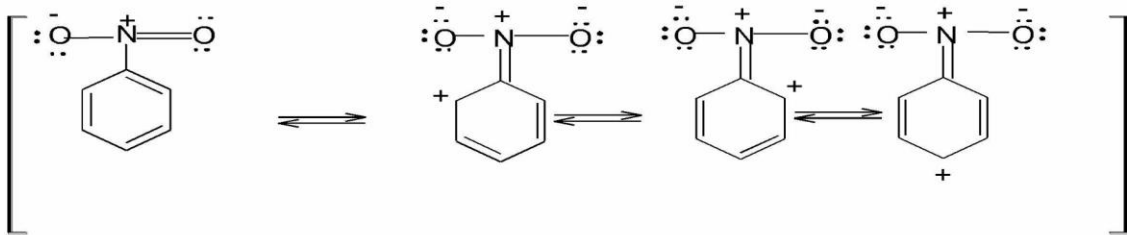
لإظهار كيفية حدوث الأثر الرنيني في مجموعة من الصنف الأول نأخذ الاستبدال في الأنيلين.



هنا نرى أن في الاستبدال أورثو- بارا تنتهيها الفرصة لبناء ثبات خاص

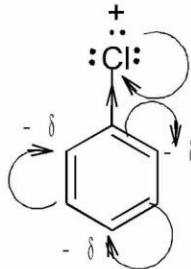


تتمتع فيه كل ذرة بالتركيب الالكتروني للغاز الخامل ولا يوجد مثل هذا الوضع في الاستبدال ميتا .



ويمكن أن نظهر الأثر الرنيني المخمل لمجموعة من الصنف الثاني برسم بناءات الرنين لمركب مثل نيتروبنزين حيث يتبين لنا وجود شحنة موجبة على كل من مواقع أورثو- بارا مما لا يشجع هجوم الألكتروفيل على أي من هذه المواقع لكن موقع ميتا خالي من هذا الأثر

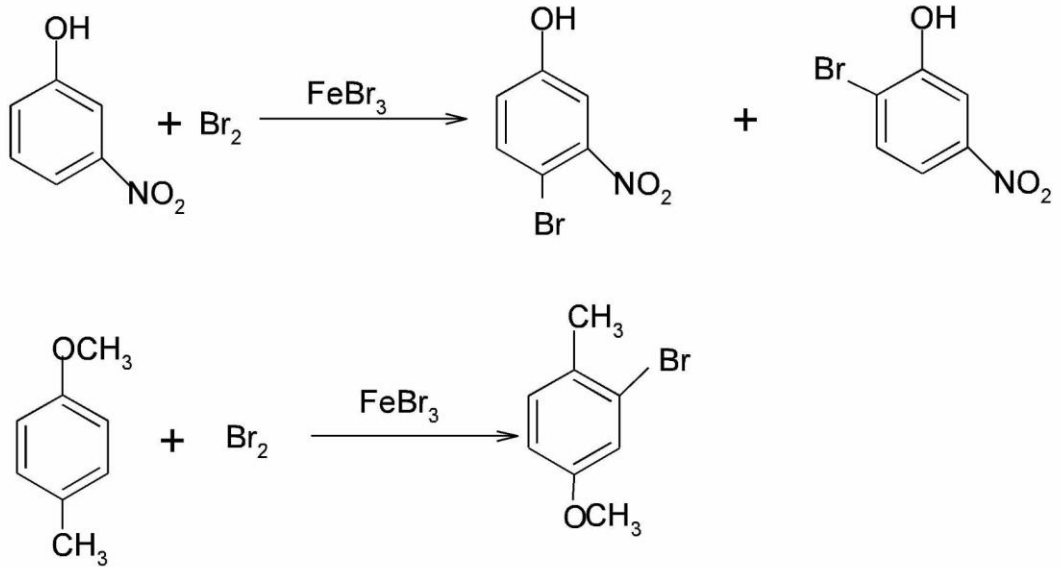
كما يمكن تفسير المجموعات من الصنف الثالث الهالوجينات التي تحمل ذراتها أزواج من الألكترونات الغير رابطة تمد الحلقة بالألكترونات بتأثير الرنيني في الوقت الذي تسحب فيه الألكترونات بقوة أكبر بأثر تحريضي السالب (-I) ويكون الأثر العام تخمليا لكن الرنين يعترض بعض الكثافة الألكترونية على مواقع أورثو- بارا ولذلك فالهالوجينات توجه أورثو- بارا كتالي .



الاستبدال الألكتروفي في مشتقات البنزين الثنائية :

هناك بعض القواعد التي تساعدنا في التنبؤ بنواتج الاستبدال الألكتروفي في مشتقات البنزين الثنائية وهي كتالي

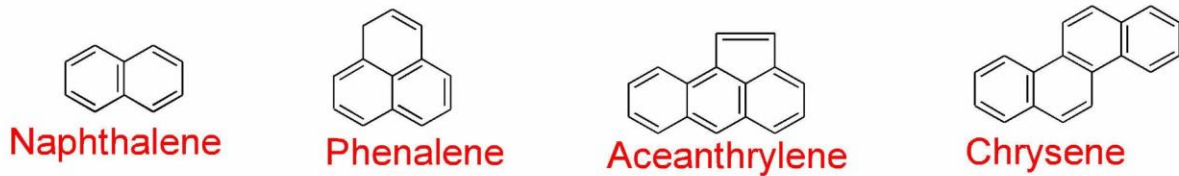
- أي مجموعة منشطة وموجهة ortho-para تتغلب على أقوى المجموعات المخملة (Deactivating)
- تتفاوت المجموعات المنشطة (Activating) في قوتها كما سبق ذكره ، وفي ما يلي بعض الأمثلة على ذلك .
- لا يحصل استبدال عادة بين مجموعتين أحدهما في موقع ميتا mita بالنسبة للأخرى



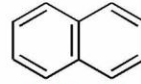
الاستبدال الألكتروفيلى فى أشباه البنزين:

تعريف أشباه البنزين :

تعرف مركبات أشباه البنزين بانها المركبات التي تحتوي على اكثر من حلقة بنزينية

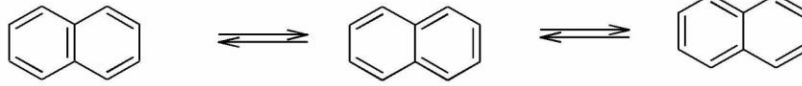


وأبسط هذه المركبات نفتالين (C₁₀H₈) Naphtaline



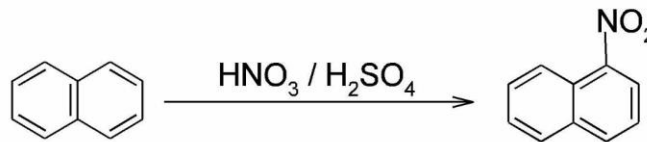
Naphthalene

والذي يمثل بالرنين التالي .



تفاعلات مركبات نفتالين: (C₁₀H₈) Naphthalene

المعروف عن تفاعلات هذه المركبات أنها تشبه تفاعلات البنزين في تفاعلات الاستبدال الألكتروفي ما عدا أنه عند الاستبدال يحدث بصورة أفضل في الموقع (1) و(2) أي (α) و(β) .



أما في حالة وجود مجموعات مستبدلة على نفتالين (C₁₀H₈) فان نتيجة الاستبدال الألكتروفي يعتمد على نوع المجموعة الأصلية فان كانت منشطة أستمّر الاستبدال في نفس الحلقة لكن إذا كانت مخمّلة يحدث الاستبدال في الحلقة الثانية.

