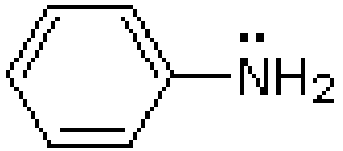
الفعالية والتوجيه على حلقة البنزين في الإحلال الإلكتروفيلي

Orientation Effects in Electrophilic Aromatic Substitution

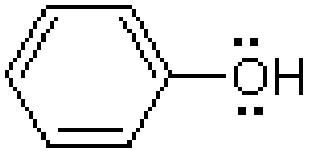
- **الإحلال في مشتقات البنزين**

- إذا أجرى تفاعل الإحلال عل أحد مشتقات البنزين، فإن معدل التفاعل والموقع الذي تتوجه إليه المجموعة الجديدة يتوقفان على طبيعة المجموعة الأصلية ، وبالذات على قدرتها عل إطلاق الإلكترونات أو سحبها. فميكانيكية تفاعل الإحلال، كما أوضحنا، تشتمل على ان تكون كاتيون كربوني مثبت بالطنين. فلو كانت مجوعة Y الموجودة أصلا مطلقة للإلكترونات، فإنها تزيد في ثبات الكاتيون الموجب بأن تساعد في نشر الشحنة الموجبة، فبكون المركب أعلى فاعلية من البنزين وتوصف Y بأنها منشطة Activating .
- أما إذا كانت Y ساحبة للإلكترونات، فإن وجودها يزيد من شدة الشحنة الموجبة، اي أنها تقلل ثبات الوسيط، وتجعل المركب أقل فاعلية من البنزين، أي أن Y مخملة (Deactivating) .

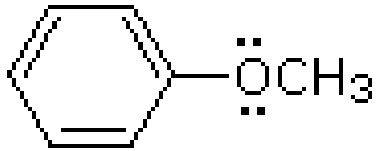
Activating Substituents



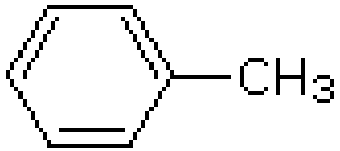
1.52



1.45

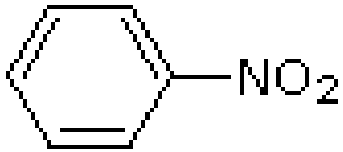


1.20

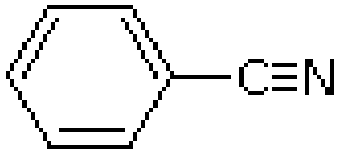


0.40

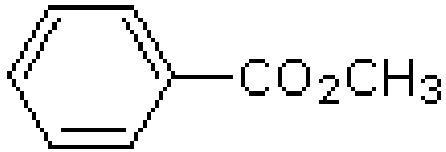
Deactivating Substituents



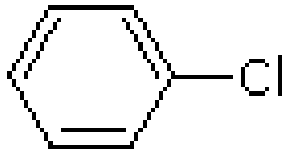
3.97



3.90



1.91



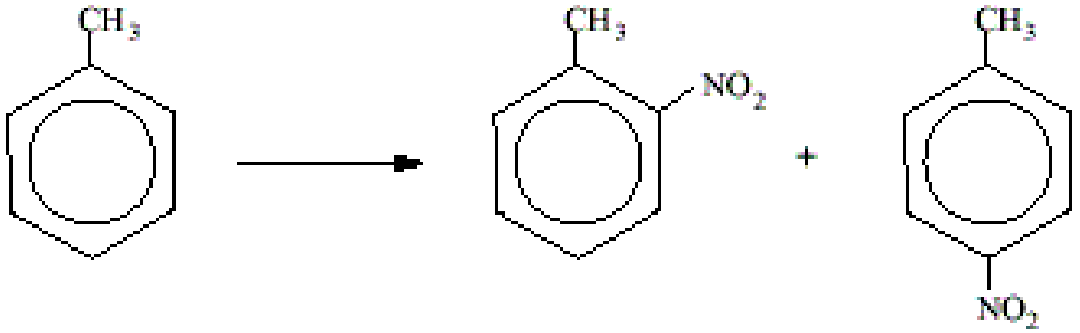
1.56

- وتقوم المجموعات بهذا العمل إما بأثرها التحريضي أو بأثرها الطنيني .
- فمثلا تعد مجموعات ألكيل منشطة بسبب أثرها التحريضي الموجب (+1) وفي نفس الوقت فإننا نرى تفضيلا للإحلال في موقعي أورثو و بارا. و سنرى أن هذا مثل من قاعدة عامة، **وهي أن جميع المجموعات المنشطة تكون موجهة**
- **أورثو - بارا**

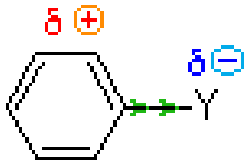
Substitution of methylbenzene is...

- easier than with benzene
- produces a mixture of isomers

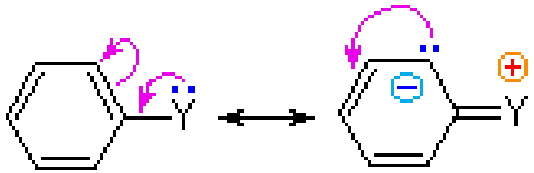
- CH_3 is electron releasing
- CH_3 directs to the 2 *(ortho)* and 4 *(para)* position



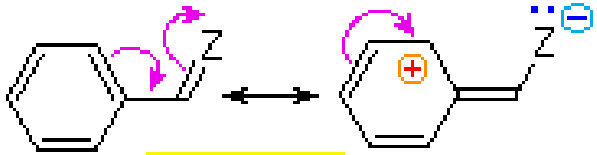
الأثر الطنيني والتحريضي لمجموعة Y



Inductive
Withdrawal



Resonance
Donation

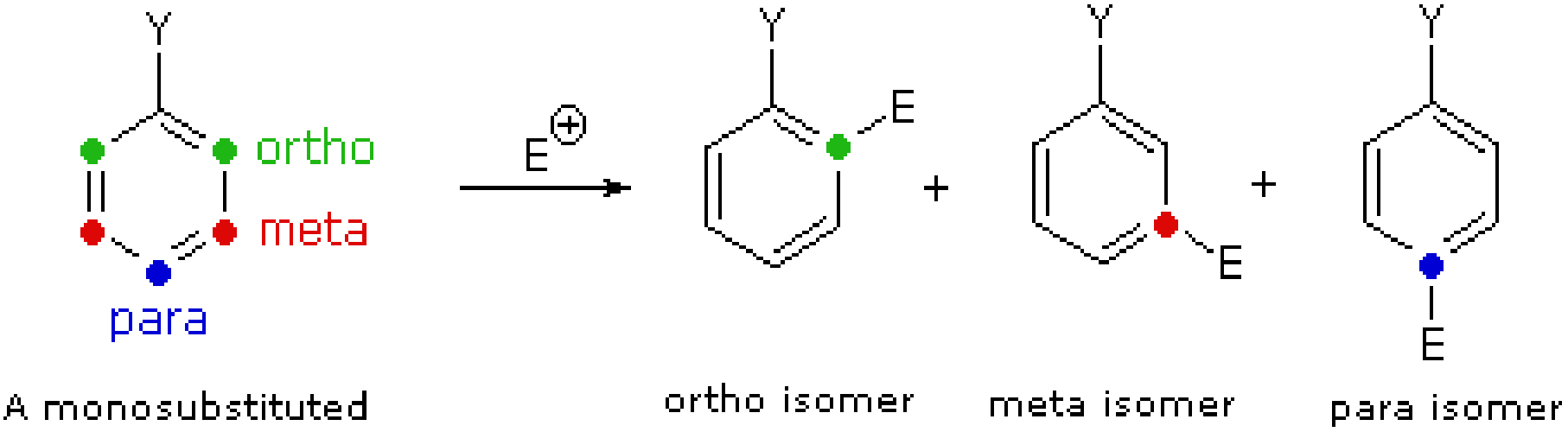


Resonance
Withdrawal

Y in C_6H_5–Y	Reaction	% Ortho-Product	% Meta-Product	% Para-Product
–O–CH_3	Nitration	30–40	0–2	60–70
–O–CH_3	F-C Acylation	5–10	0–5	90–95
–NO_2	Nitration	5–8	90–95	0–5
–CH_3	Nitration	55–65	1–5	35–45
–CH_3	Sulfonation	30–35	5–10	60–65
–CH_3	F-C Acylation	10–15	2–8	85–90
–Br	Nitration	35–45	0–4	55–65
–Br	Chlorination	40–45	5–10	50–60

- ونجد أن إحلال أورثو أو بارا يشتمل على وسيط يتمتع أحد بناءاته المساهمة بثبات خاص، وذلك لأن الشحنة الموجبة تقع على ذرة الكربون المتصلة مع مجموعة ألكيل مباشرة ولا نرى مثل هذا الوضع في إحلال ميتا..

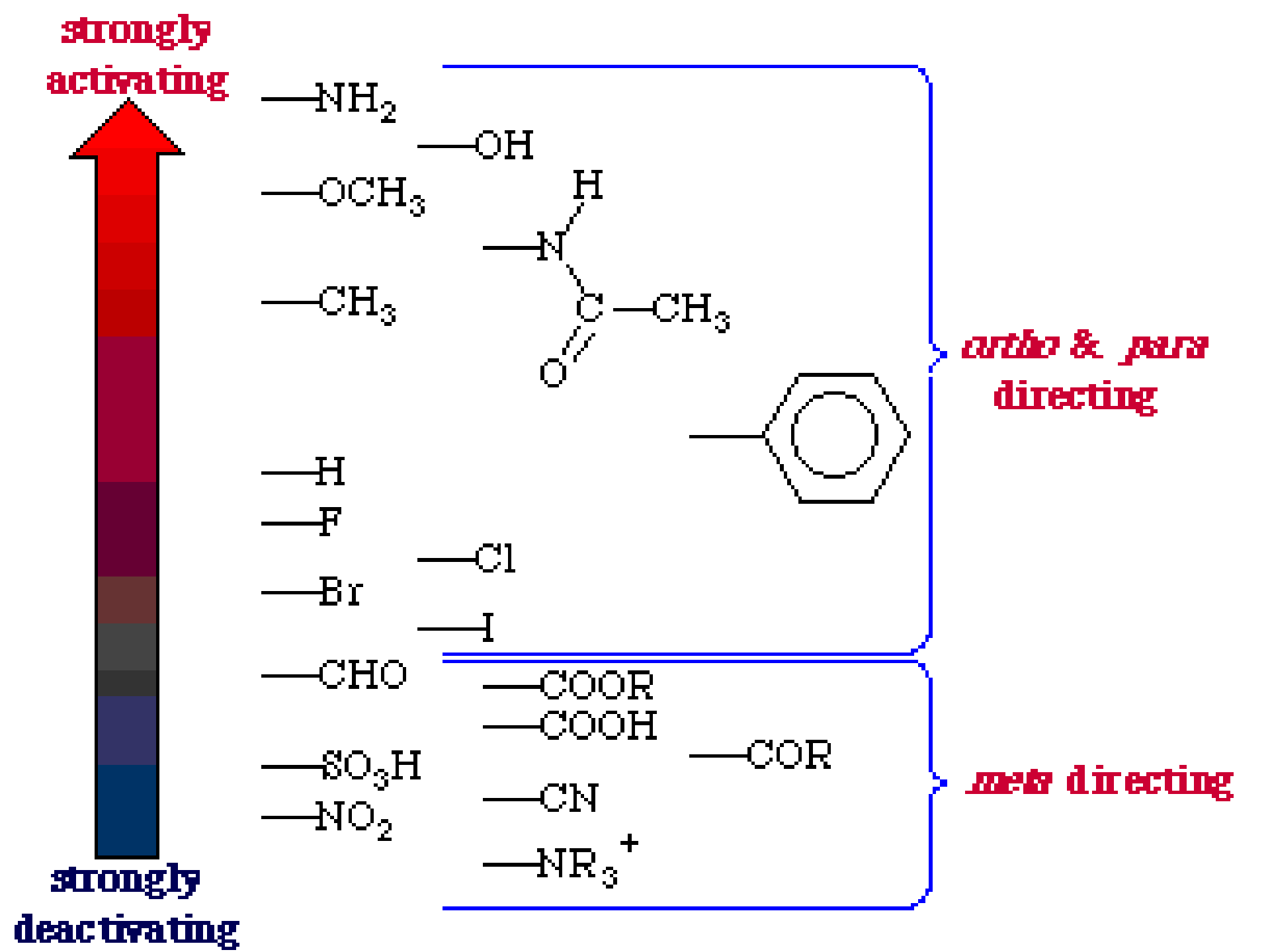
- ولو كانت مجموعة Y ذات أثر تحريضي سالب (-1)،فإن كلا من إحلال أورثو وربارا سيكون صعبا لوجود بناء طنين غير ثابت بسبب وقوع الشحنة الموجبة على ذرة الكربون الحاملة للمجموعة الساحبة للإلكترونات
- (نفس بناءات الطنين السابقة، لكن مجموعة Y تكون ساحبة للإلكترونات ، أي يتجه رأس السهم نحوها). ومن أمثلة المجموعات المخملة بالأثر التحريضي CF3– لماذا؟) وهي موجهه ميتا.



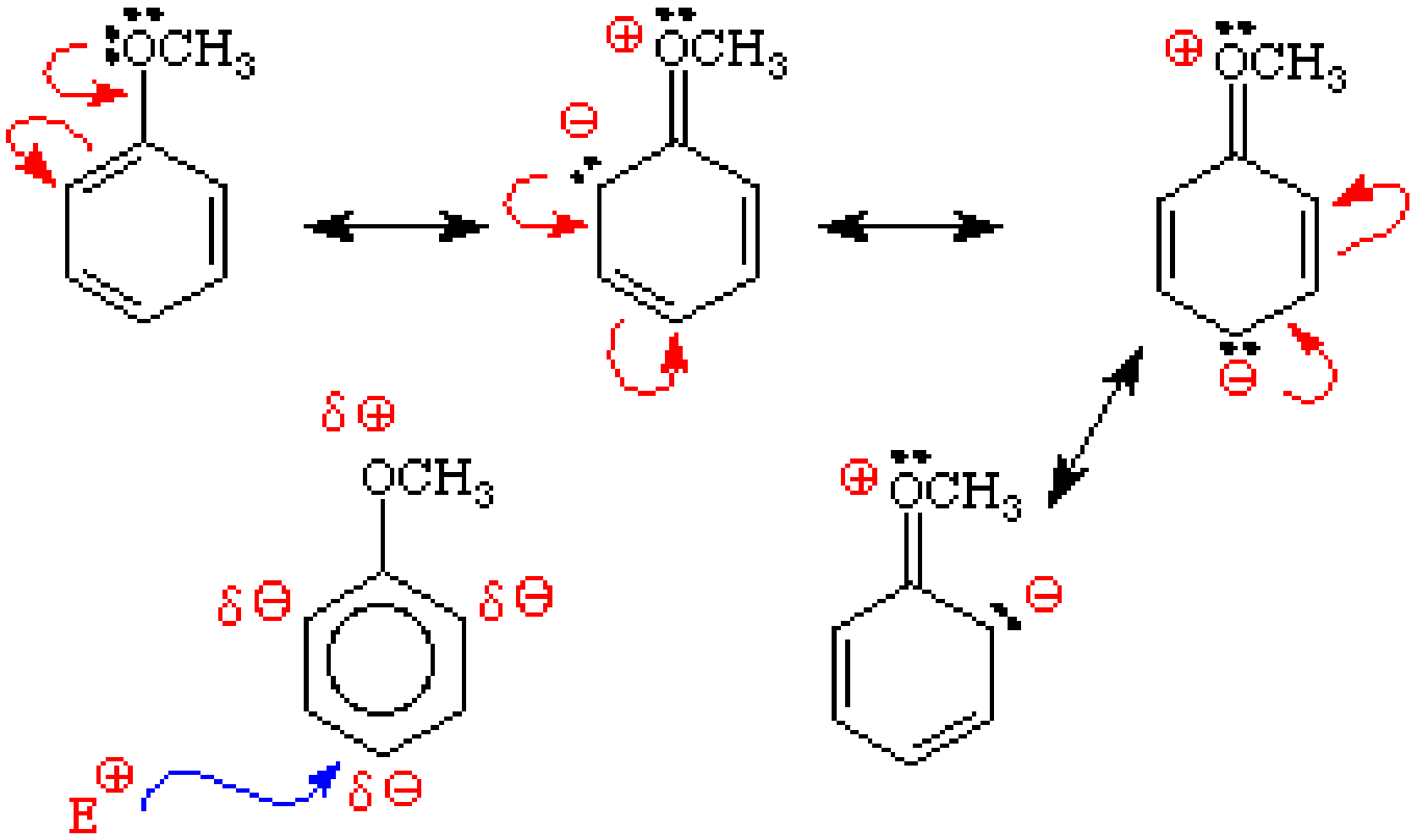
A monosubstituted benzene compound

تقسيم المجموعات

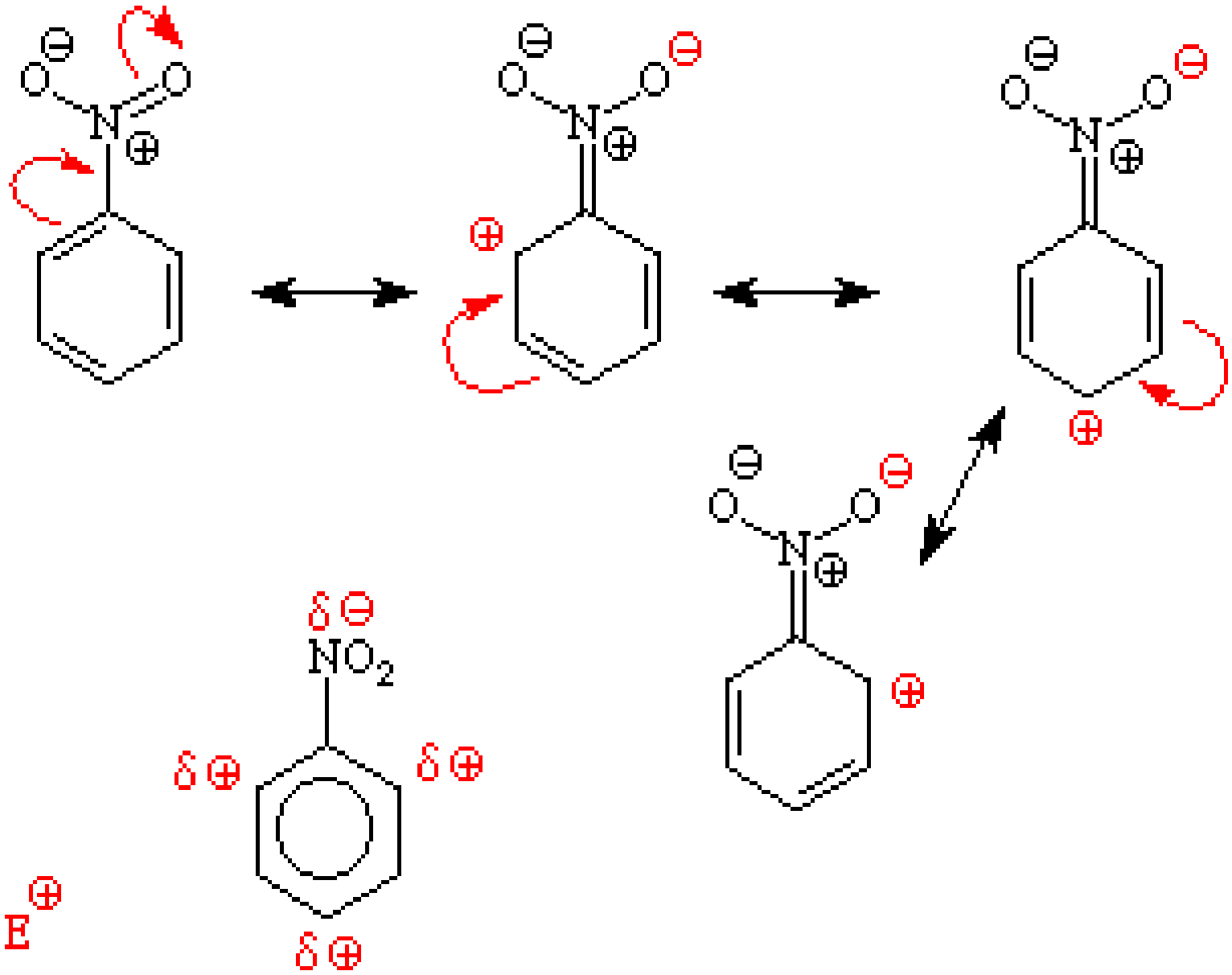
- **1- مجموعات منشطة وموجهة أورثو – بارا وهي على درجات ثلاثة من القوة**
- **مجموعات قوية -NHCOR , -NH_2, -NHR, -NHR_2**
- **مجموعات معتدلة -O- , -OH, -OR**
- **مجموعات ضعيفة -C_6H_5, -R**
- **2- مجموعات مخملة وموجهة ميتا**
- **-NH_3^+,-CF_3**
- **-COOR, COOH, -COR, -C≡N, -SO_2OH, -NO, -NO_2**
-
- **3- مجموعات مخملة وموجهة أورثو – بارا**
- **-I, -Br, -Cl, -F**



strongly activating
NH2
OH
OCH3
H
N
C
CH3
O
CH3
H
F
Cl
Br
I
CHO
COOR
COOH
COR
SO3H
NO2
CN
NR3 +
ortho & para directing
meta directing
strongly deactivating

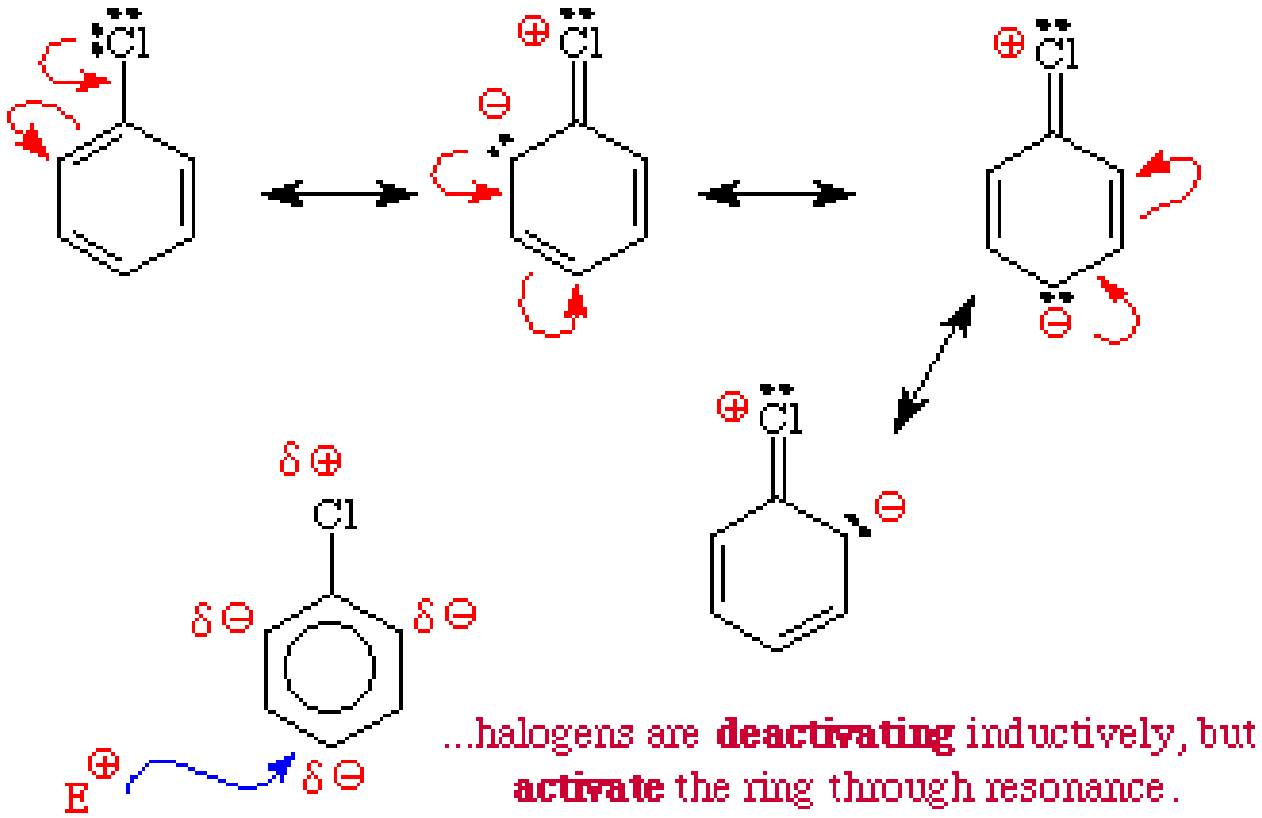

OCH3
δ⊕
δ⊖
δ⊖
E⊕
δ⊖

- ويمكن أن نفهم الأثر الطنيني المخمل بمجوعة من الصنف الثاني برسم بناءات الطنين لمركب مثل نيترو بنزين حيث يتبين لنا وجود شحنة موجبة على كل من مواقع أورثو وبارا، مما لا يشجع هجوم إلكتروفيل على أى من هذه المواقع. لكن موقع ميتا خال من هذا الأثر فيتجه الإحلال إليه، وإن كان أبطأ مما في البنزين. ولنذكر أيضا ان لهذا الصنف من المجموعات أثرا تحريضيا سالبا يتفق في اتجاهه مع الأثر الطنيني

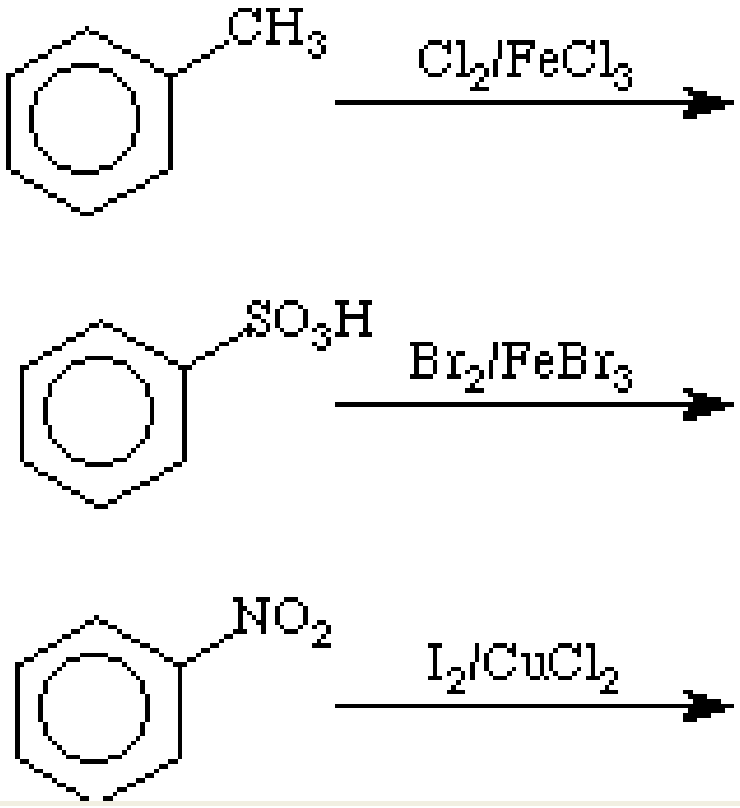


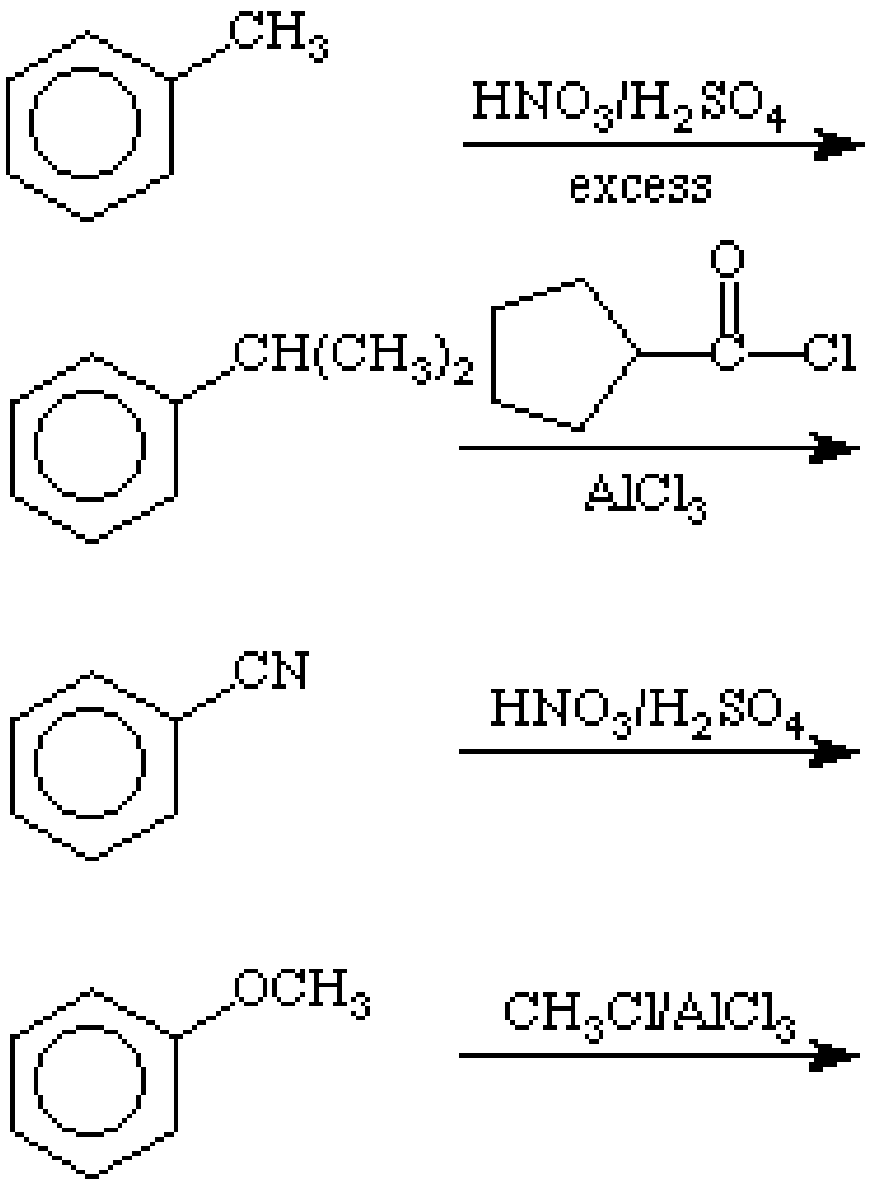
NO2
δ⊖
δ⊕
E⊕

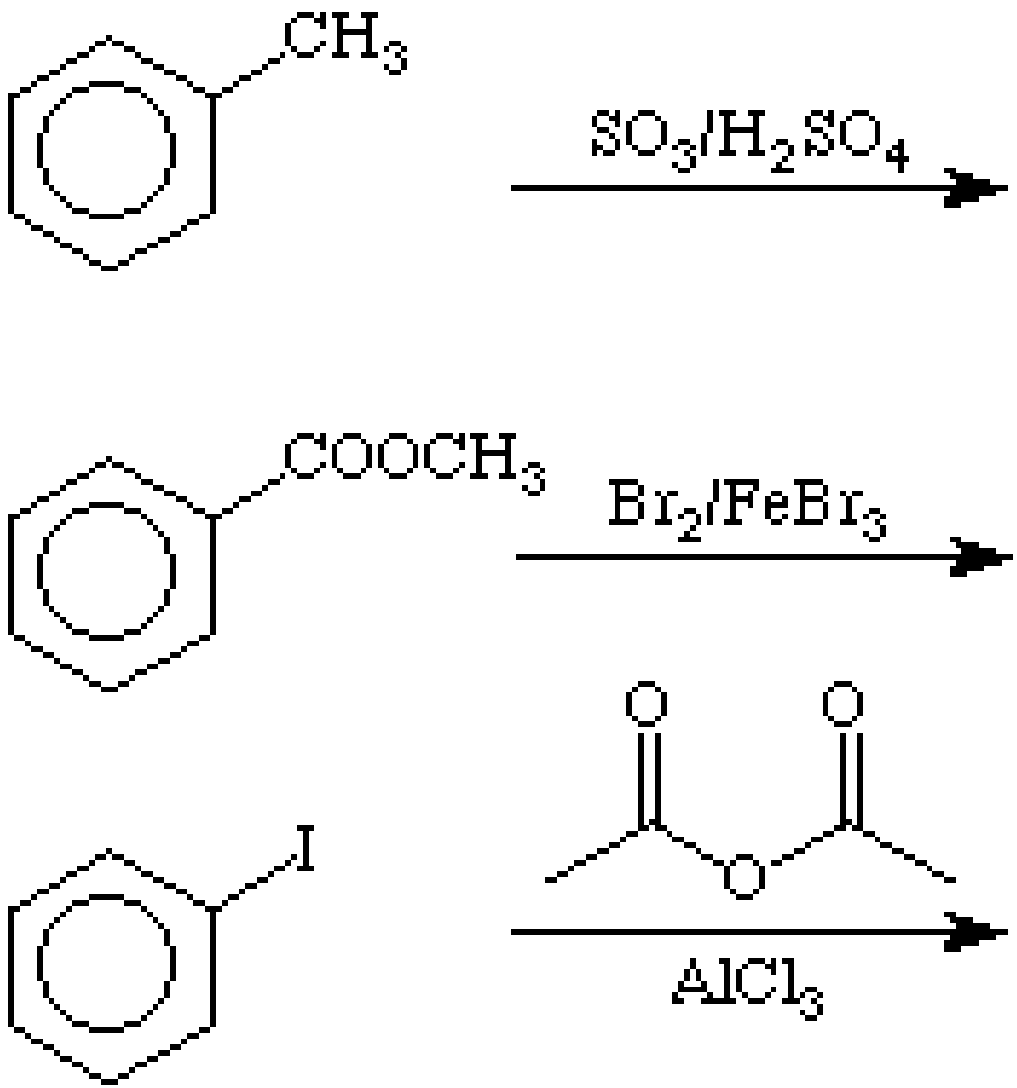
وأخيرا نشير إلى أن الهالوجينات ، التي تحمل ذراتها أزواج إلكترونات غير رابطة ، تمد الحلقة بالإلكترونات بالتأثير الطنيني في الوقت الذى تسحب فيه الإلكترونات بقوة أكبر بأثر تحريضي. ويكون الأثر العام تخميليا، لكن الطنين يعوض بعض الكثافة الإلكترونية على مواقع أورثو وبارا " ولذلك فالهالوجينات موجهة أرثو – بارا .



اوجد الناتج لكل من التفاعلات التالية




CH3
HNO3/H2SO4
excess
CH(CH3)2
O
C
Cl
AlCl3
CN
HNO3/H2SO4
OCH3
CH3Cl/AlCl3


CH3
SO3/H2SO4
COOCH3
Br2/FeBr3
I
O
O
O
AlCl3