



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : الثانية /نظري/د.احمد

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

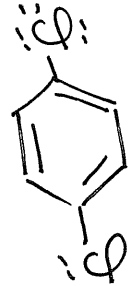
9

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

هناك تأثير متبادل بين المتبدلين في حالة :

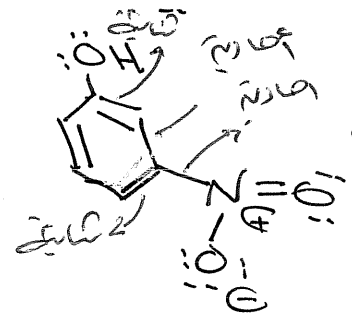
- 1) المتبدلين من نوعين مختلفين (ساحب وطاح) (نتر و، كلور مثلاً) (دافع)
- 2) المتبدلين في الموقعين أورثو أو بارا بالنسبة لبعضهما البعض وهما من صنف واحد من (أي يجب توفر الشرطان معاً).

لا يوجد تأثير متبادل بين المتبدلين لأنها من نوع واحد .
رغم وجودها في الموقع بارا (تحقق شرط واحد فقط)



أمثلة
مثال 1

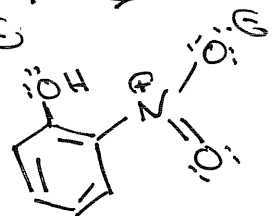
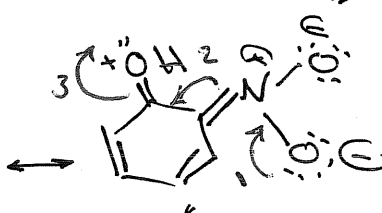
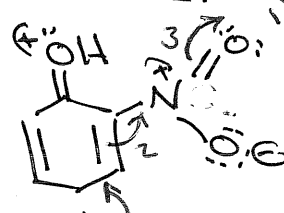
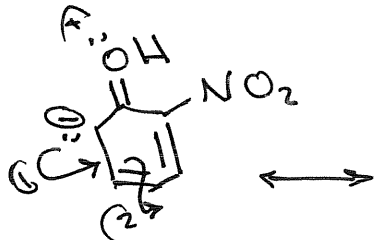
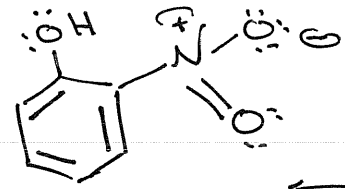
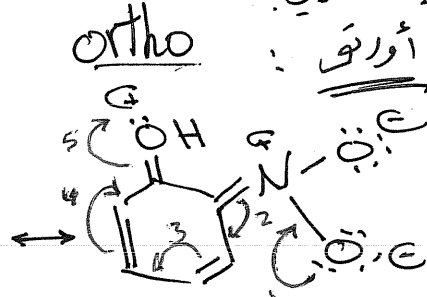
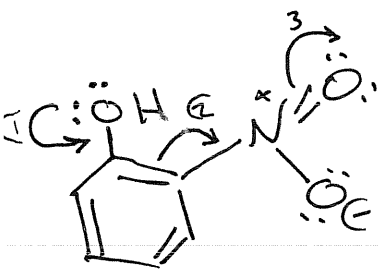
لا يوجد تأثير متبادل بين المزدوجين رغم أنهما من نوعين مختلفين ، وذلك بسبب وجودهما في الموقعين متناهيين بسبب انقطاع الرافق من جهة أخرى



مثال 2

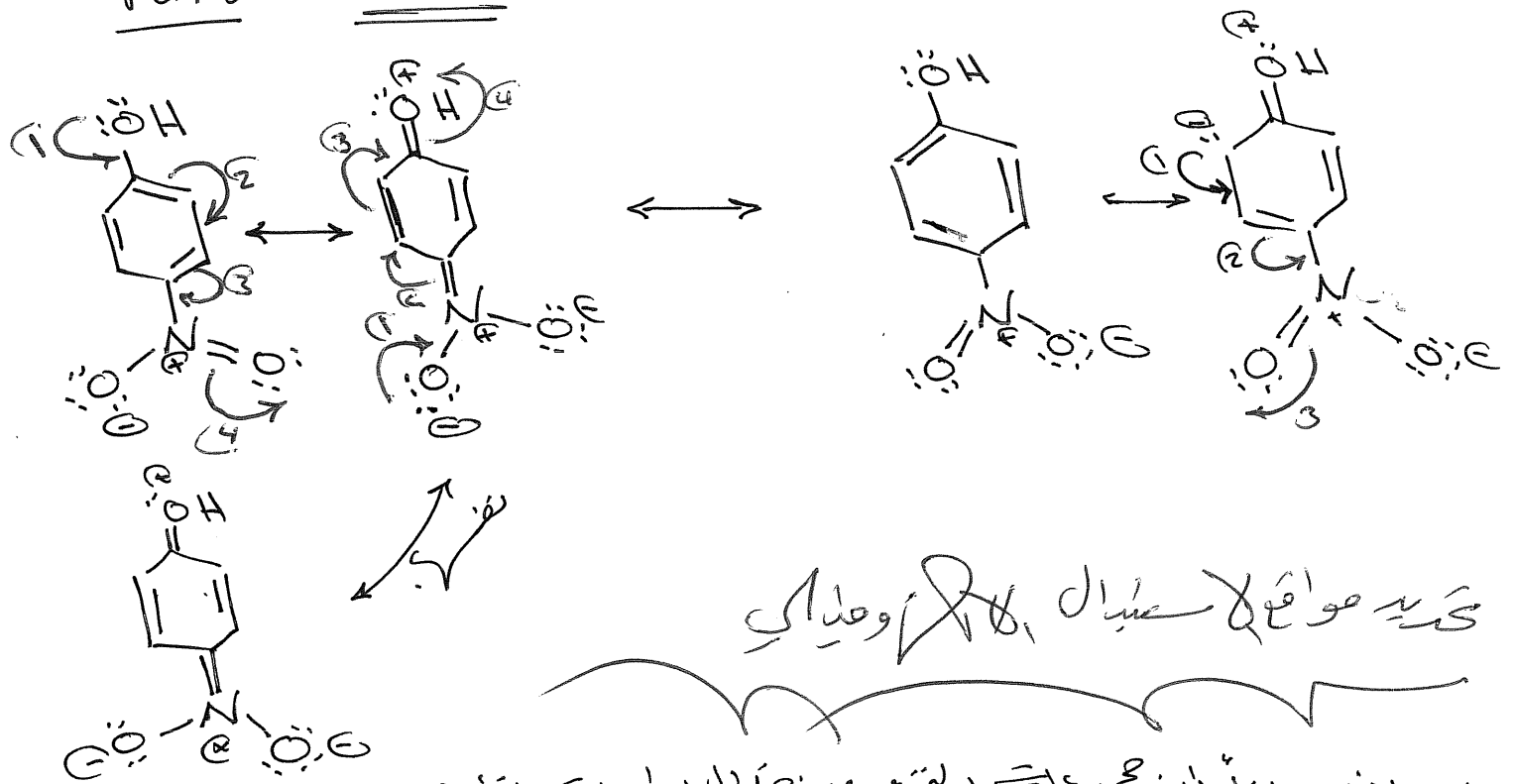
أما عند تحقق الشرطين السابقين معاً ، فلاحظ :

في حال وجود الزميرتين السابقتين في الموقع أورثو أو بارا بالنسبة لبعضهما البعض فلاحظ وجود التأثير المتبادل في حالة المتبدلين لبعضهما البعض أورثو :



إذاً لاحظ الحالات الطينيتين ظاهرة بوضوح حال أمافنا في هذا المركب وأن تسمية الزميرتين سحابة الطين في الحلقة العطرية دون وجود الفطحة

٢٤) لحالات وجود الزمرتين (الهيدروكسيل) لبعضها البعض بوضع بارا . Para



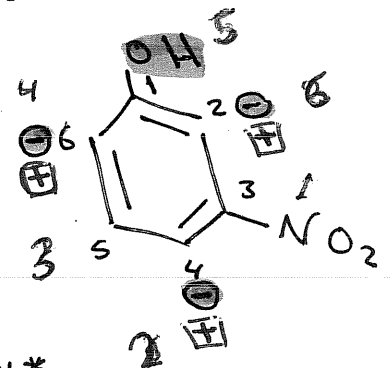
تحت مواقع لا سيال الاكروماتيك

لاحظنا بقاء ان مجموعات التروميدال دراسة التاثير الكهربائي في الحلقة العطرية في مجموعة محلات موجبة لمواقع حيدرا (ص ٤٤) في هذه المواقع (الموقع) هو ذات كثافة الكترونية عالية مواقع (٣, ٥) و (١, ٢) هذه المواقع و هي اكثر عرضة لهجوم من قبل خواص الكروماتيك .

و كما لاحظنا ان الكلور (أو الهالوجين) في مثل مجموعة الكلور رافعة للإلكترونات في ذات تاثيرات ~~في~~ حيدرات سببت للإلكترونات تحت أروماتيك ~~في~~ الكروماتيك اكره ذو تاثير طين صاكن موجبة لمواقع أورثو او بارا (٢, ٤, ٦) و هي هذه الاماكن في اكثر عرضة لهجوم من قبل خواص الكروماتيك .

* التقييم هنا بالنسبة لمجموعات (OH) .

تؤدي الزمرة (OH) زيادة الكثافة الإلكترونية في المواقع (٦, ٤, ٢) [سوف أضف لها إشارة سالبة لهذه الأماكن (المواقع)]

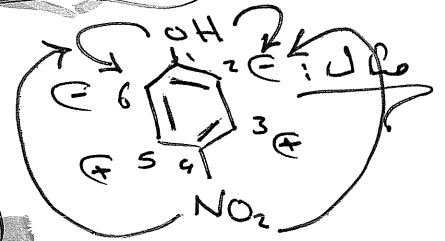


* بينما تؤدي زمرة NO₂ إلى تناقص الكثافة الإلكترونية في هذه المواقع (٦, ٤, ٢) [سوف أضف لها إشارة موجبة (طبيعية بالنسبة للزوا)] التقييم بالنسبة للزمرة التروميدال .

لذا نتجت هذه النتائج : اذا كانت تأثير المجموعة أكبر من تأثير زمرة البرومة -

فالمحصلات موجبة (مواقع محذرة) ، حيث لا يستبدل البروم وحيث في الموقع (5) بالنسبة لزمرة (OH-) أو الموقع (3) بالنسبة لزمرة (NO₂) .

* أما في حالات المعاكسة اذا كانت تأثير زمرة البرومة أكبر من تأثير NO₂ فالمحصلات سالبة او حيث لا يستبدل البروم وحيث في المواقع (2, 4, 6) بالنسبة لزمرة (OH-) ، أي أنه وكأنه التأثير إيجابي غير موجود أبداً .
 حالتي الاستبدال في مواقع بارا بالنسبة لبعضهما البعض :

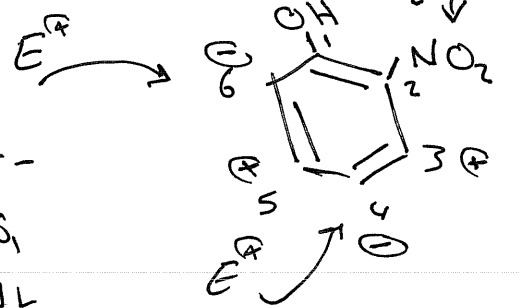


إذاً بالنسبة لمجموعة (OH) - الأهم البروم في الموقعين (6, 2) ، نتائج ازدياد الكثافة الإلكترونية ، أيضاً بالنسبة

لمجموعة (NO₂) بجائز الموقعين (6, 2) لها ميلاً لها و ذات كثافة إلكترونية عالية ، اذا يمكننا القول بأن هذين الموقعين متكافئين سبب التأثير (تأثير وحيد) .

الـ OH : توجه لمواقع أورثو (6, 2) ، وبارا (4) (بما في صفود NO₂) .
 NO₂ : توجه لمواقع ميتا و (6, 2) متطابق المجموعتين بالتوجيه .

حالت الاستبدال في مواقع أورثو بالنسبة لبعضهما البعض :



نطبق القاعدة (6, 4, 2) بالنسبة للمجموعتين .

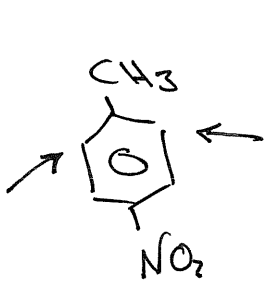
- الأهم البروم في الموقعين (6, 4) بسبب ازدياد الكثافة الإلكترونية في هذين الموقعين ، ولهما نفس الموقعين بالنسبة لمجموعة البروم التي لا يكونا بالنسبة لها (5, 3) أو ميتا بالنسبة لها .

لذا بالمثل بعد الموقع (4) أقل لعاقبة فراغية من الموقع (5) وبالتالي استبدال البروم في الموقع (4) بالنسبة للـ (OH-) أكبر .

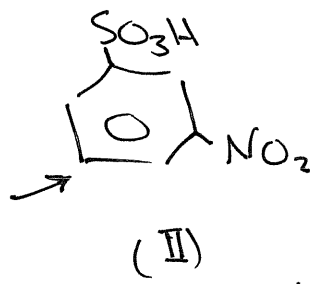
التوجيه في الحلقة العطرية متساوية الاستبدال:

1/ Orientation indistubstituted benzens. (نظرية التوجيه البقية) استكمال الفكرة البقية

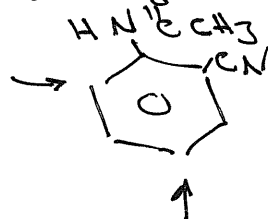
يجب وجود صيغتين مع الحلقة العطرية متكلنة في التوجيه (أكثر تفصيلاً) محاوراً
عصاً، وفقاً للقواعد السابقة، سهل التنبؤ بمواقع الاستبدال، أو لهذه
القواعد أنت يمكن توضيح صيغتين بصورة أن التأثير الموجب لأحدهما يتغلب
التأثير الموجب للأخر، وتبين إسمهم في المركبات I و II و III الموضحة
إلى يجب أن يتفهم التوجيه.



(I)



(II)

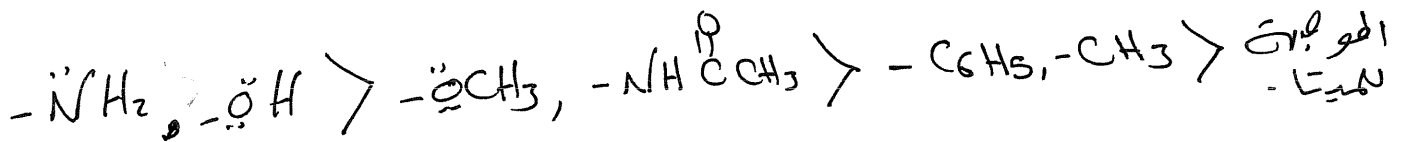


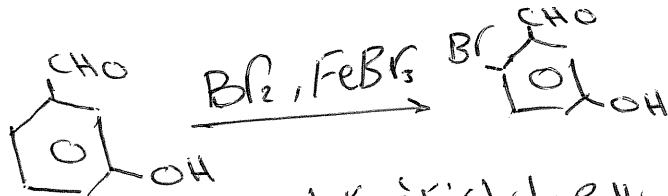
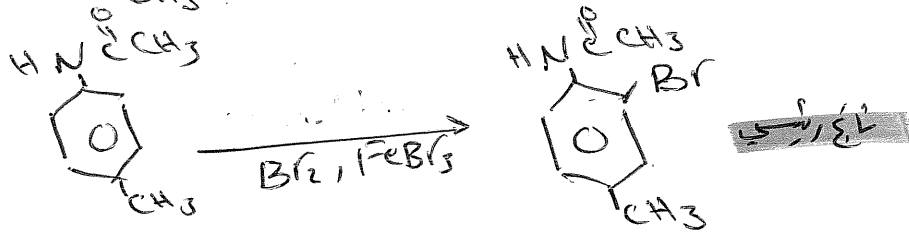
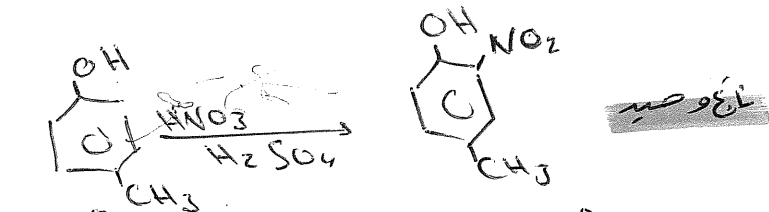
(III)

من جهة أخرى عندما يحل التأثير الموجب لأحدى المركبتين التأثير الموجب للأخرى
يجب من الصعب التنبؤ عن الناتج الرئيسي، ويكون غالباً في مثل هذه الحالات
مزوج من عدة نواتج.

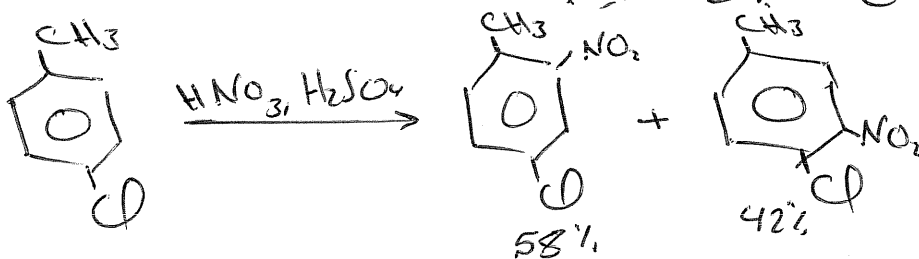
ويمكن في حالات معينة، وصفاً عندما توجد تأثيرات توجيهية متعارضة
ومنع تنبؤات تتوافق مع التعميمات السابقة.

① تتوقف الزمر الصورية التوجيهية في تأثيرها الموجب، عموماً، على الزمر الحاملة
أو الزمر ضعيف التوجيهية. ويكون الرتبة الثاني للزمر وفقاً لتزايد صوته

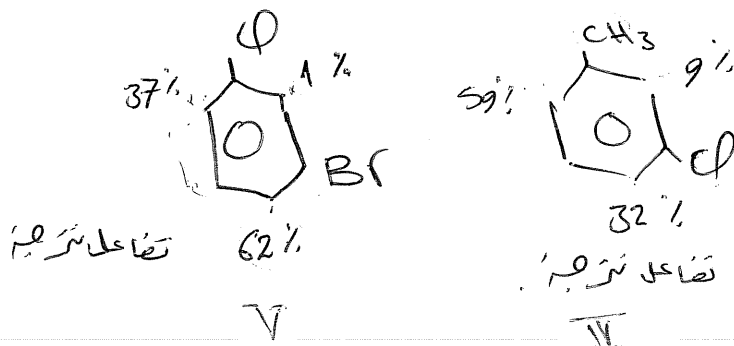




ولكن يجب أن تكون هناك اختلاف كبير بين تأثيري الممرتين للوصول إلى نتائج خاطئة، وخطأاً لذلك يمكن أن يحصل المخرج نتائج خاطئة طامحة:



كما ذكرنا يكون الاستبدال غالباً بين الممرتين اللتين تكونان في موقع المبدأ بالنسبة لبعضهما البعض، وبعبارة أخرى معظم الحالات أنه لا يوجد صراع من الحالات بين الممرتين اللتين تكونان في موقع صراع بالنسبة لبعضهما البعض مع حدوث استبدال محسوس طامح، وهذه أوضاع في المركبات A و B والسبب

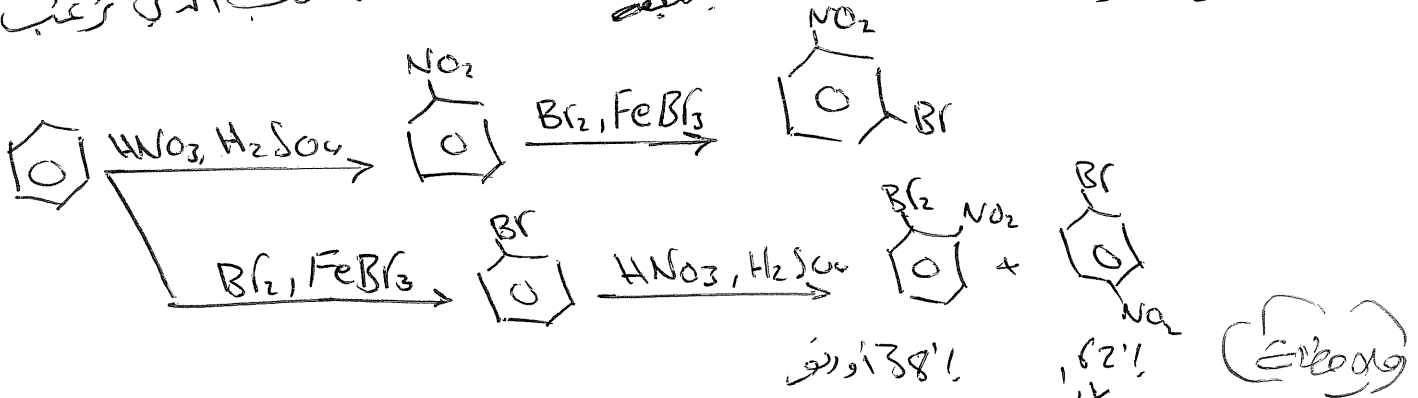


الموجه ولا ضائع

Orientation and synthesis

* يجب أن نضع الحبيب عموماً، كما رأينا أيضاً أن الحصول على مركب واحد فقط يجب أن نتجنب، قدر الإمكان، استعمال التفاعلات الانتقالية حرجية من المركبات، لأن هذه أيضاً قد تؤدي إلى المركب المرغوب ويؤدي إلى صراع في عملية تصنيعه.

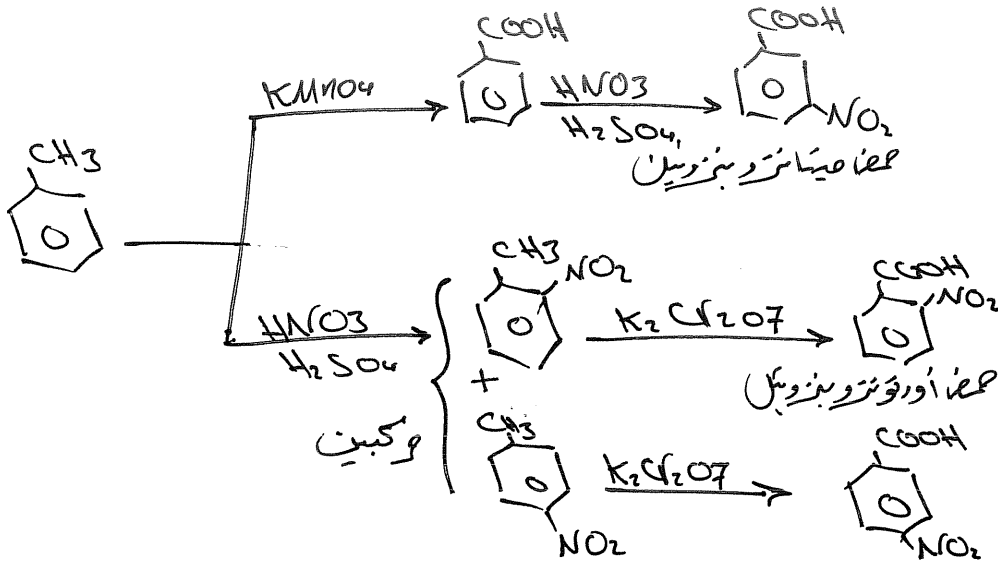
إذا طُيِّبَت أُنْ تَأْخُذُ بَعْضَ طَبَايِثِ الرُّسَيْبِ الَّذِي يَدْخُلُ وَفَقْتِ الْمَهَادِلَ
 الْمُتَلَفَتِ هَذِهِ إِلَى الْخَلْفَةِ ، فَفِي تَحْصِيرِ بَرُوحٍ وَتَقْوٍ بَيْنَهُمَا
 أَيْضًا أَدَا تَرْجُونَا أَوَّلًا وَبَعْدَ ذَلِكَ بَرُوحًا خَانِثًا فَخُلَّ عَمَّ حَاكِبِ الْمَلِيَّةِ
 بَيْنَمَا إِذَا بَرُوحًا أَوْعَى لَمْ تَرْجُونَا بَعْدَ ذَلِكَ خَانِثًا فَخُلَّ عَمَّ حَاكِبِ
 أَوَّلًا وَبَارًا ، وَيَتَوَقَّفُ ذَلِكَ الرُّسَيْبُ الْخَالِصُ فِي حَرَارَةٍ مِنْ حَاكِبِ
 الْكُفُولِ عَلَيْهِ ، الَّذِي يُتَقَوَّى



إذا طُيِّبَت بَعْدَ ذَلِكَ أَصْطَنَاعًا فَخَوِيلُ رُفْرَةٍ حَالِ الْخُرُوجِ طَبَايِثُ تَأْخُذُ بَعْضَ
 بَرُوحِ الرُّسَيْبِ الَّذِي يَطْلُبُ هَذَا الْخَوِيلُ ، فَفِي تَحْصِيرِ
 رُفْرَةِ الْخَوِيلِ ، رُفْرَةِ الْكُفُولِ ، وَيَتَوَقَّفُ الْمَتَاعُ الْخَالِصُ فِي تَحْصِيرِ
 تَرْجُونَا وَبَارًا ، عَنْ التَّوَلُّوْثِ عَمَّ أَيِّ مِنَ الْقَوَاعِلِ الْأَكْثَرِ أَمْ لَمْ تَرْجُونَا
 أَوَّلًا .

* بَرُوحُ الرُّسَيْبِ الَّذِي يَحْكُمُ رُفْرَةَ مَدَنِيَّةٍ حَرِّيًّا مِنْ حَاكِبِ أَوَّلًا وَبَارًا ، وَمَعَ
 ذَلِكَ يَجِبُ أَنْ تَنْفَعِدَ عَالِيَةً تَقَاعِلَاتُ كَيْدِهِ ، فَمَا فِي الْأَعْيَانِ الرَّاهِطَةِ سَابِقًا .
 وَيَكُونُ أَنْ يَخْلُصَ عَمَّ الْحَاكِبِ بَارًا مِنَ الْمَرْجِعِ بِالْمَلْبُورِ الْخَبِيرِ ، وَكَذَلِكَ هَذَا الْحَاكِبُ أَصْلُ
 الْمَرْجِعِ زَوْبَانًا ، وَهُوَ يَدْخُلُ فِي صَبْرِهِ بَعْضُ الطَّيَّارِ أَوَّلًا فِي الْهَدِيدِ ، وَيَبْدَأُ بَعْضَ (أَثَرِ)
 مِنَ الْحَاكِبِ بَارًا بِالطَّبْعِ بِأَلْمُولِ مَا يُوَدِّعُ الْكَلْبَةَ الْحَاكِبِ أَوَّلًا الْأَمْرَ الَّذِي يَجْعَلُ
 مِنَ الصَّبْرِ تَهْنِئَةً وَيَتَخَذُ إِلَى تَحْصِيرِ حَاكِبَاتِ أَوَّلًا عَالِيَةً حَرَالِثُ خَاصَّةً .
 وَكَذَلِكَ خِلَافَ فِي تَقَاعِلِ الْقَلْبِ ، فِي صَالَةِ خَاصَّةٍ مِنْ حَالَتِ عَرَكَاتِ التَّرَوُّ
 كَهَيْئَةِ الصَّوَرَةِ خَاصَّةٍ سَمِعَ بَيْنَهُمَا الْحَاكِبِ أَوَّلًا وَبَارًا بِالْقَطْرِ الْخَبِيرِ .

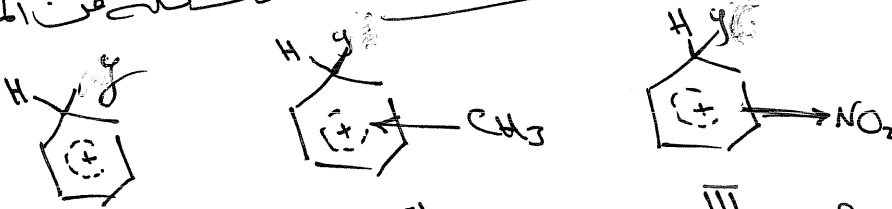
* وَسَيُجِئُ لَدُنْكَ عِلْمُهُ تَحْصِيرَ الْعَدِيدَةِ مِنَ الرُّكَبِ الطَّيَّارَةِ بِعَاقِبَةِ أَمْعَلٍ لَيْسَ إِلَّا سَيِّدُ الْمُبَاشَرَةِ
 فِي مَجْوِلِ أَصْحَابِ الرُّفْرَةِ حَرِّيًّا بَعْدَ ذَلِكَ مِنْ عَرَكَاتِ التَّرَوُّ حَالِي .



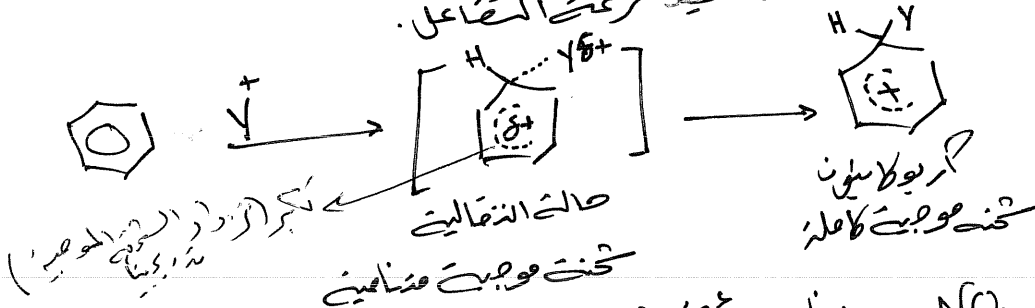
Theroy reactivity

نظرية التفاعلية (أكثر دقة من تفاعل)

قارن بين سرعت إستبدال في البنزين والفلوئين والنترو بنزين
 لمقارنته لأن علينا أن نقارن بين الكربوكاسيونات المتكونة من المركبات الثلاثة:

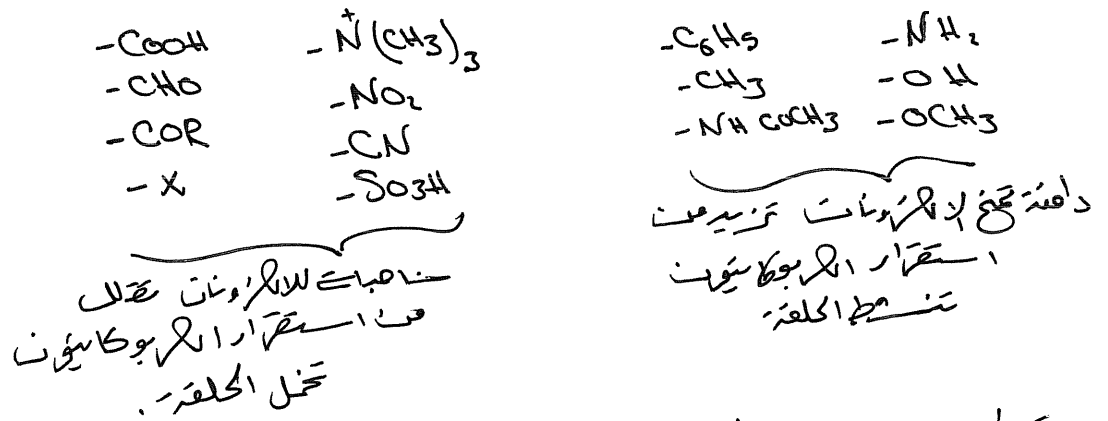


سرعة ردة الهيل (II) ~~مختل~~ الأرومات الحقة العنصرية يتغير السمت الموجبة للحقة
 فتصبح في نفس أكثر ما يجابية (الهيل) وهذا هو ~~النترو بنزين~~ (النترو بنزين) السمت
 الموجبة يؤدي (I) تحت الكربوكاسيونات
 ويقوم التأثير الفراغي بالظاهرة نفساً بتثبيت السمات الموجبة المتأصلة
 في الحالة في نقالية مؤدياً (I) زيادة في سرعة التفاعل.



تملن ردة النترو NO_2 - من ناحية أخرى، تأثيراً سلبياً للأرومات
 (-I) على التعل (III)، ويغير (I) بقوة السمت الموجبة في الحقة
 مؤدياً (I) عدم استقرار للكربوكاسيونات ولذا يبطئ في سرعة التفاعل
 (التقليل السبات).
 وتتوقف التفاعلية (سرعة التفاعل) في إستبدال الأرومات الفراغي عام ميل الهيدروجين
 (I) منع أو محو الأرومات.

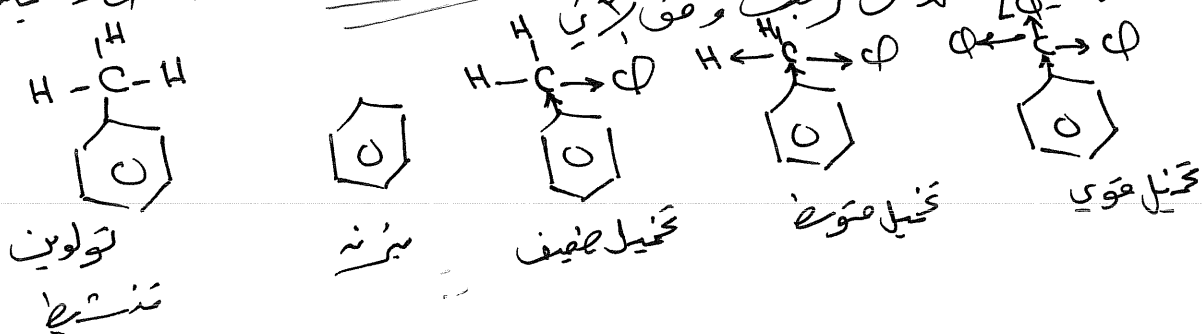
كما ذكرنا تنشط المجموعات الحلقية، أما المجموعات الحلقية للالكروونات فتختلف.
ملاحظة: أنه ثالي بوسيل البرت يمكن تفاعلاً (استرخاً استبدالاً) من البرت
نجاه التجهية ب 16 مرة.



كما أنه لا يصور الفخ لإلكروني للمركبات -NH₂ و -OH والمركبات -CH₃COCH₃ -NHCOCH₃ (تأثير الحلقية) تأثيرها الطينيني [ص ٢٧ و ص ٢٨ مرفوعاً].

* استبدال ذرة هيدروجين في زمرة الهيدروكسيل -CH₃ -ألو جين يؤدي إلى انقاص ميل الزمرة للمغ لإلكروني أو ربما نحو ١٧ زمرة ساجنة للالكروونات.
فضلاً وجد أنه سرمة تفاعل المقاولين نجاه التجهية أكبر ب 25 مرة عما هي في البرت (الاستبدال).

- أما سرمة تفاعل كلوريد البريل متساوي ثلث سرمة تفاعل إستربدال البرت
ولقد زمرة -CH₂Cl ضعيفة التخلي [وعند الاستبدال هيدروجين آخر في هيدرو
الهيدروكسيل على -CH₂Cl أكثر تخليلاً، وعند استبدال الهيدروجين في هيدرو
في مجموعة الهيدروكسيل على -CH₂Cl تجمع مجموعة قوية التخلي لأنما عتاز -Cl -بجانب
سحب الكروني] لذلك ترتب وصفه بالي



Theory of orientation:

نظرية التوجيه

لنذكر بتمعن أكثر في الحقائق قبل أن نفل التوجيه في استبدال الألكيل وحيدية .
تدستط الزمرة الممتطة جميع المواضع في الحلقت البنزينية وتكون حتى مواضع
الميتا بالنسبة لها أكثر تفاعلية (نظاً) من أي موضع وحيد في البنزين نفسه
ويعتبر (أ) إورتو والبارا بصورة أكبر صغرت مع المواضع الميتا .

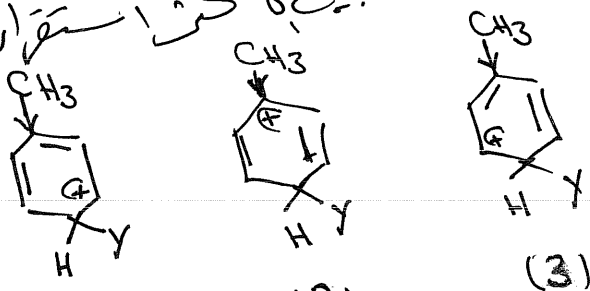
* أمال الزمر المحللة فهي تحل جميع المواضع في الحلقت ، وحتى مواضع الميتا بالنسبة لها .
ويعتبر إلى الميتا لا يمتط تحل مواضع إورتو والبارا أكثر مما تحل

مواضع الميتا .
أي أنه بالترتبة

نظر التوجيه إلى إورتو والبارا والتوجيه الميتا بالطريقة نفسها
يكون تأثير أي زمرة منطت كانت أم محللة أقوى في مواضع إورتو والبارا

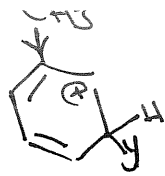
لنأخذ على مثال جزيء صغرت ، مثلاً بين الكربوكسيلات المتكلنة من هجوم الإلكتروليت
مع مواضع البارا والميتا في القلويات وهو المركب الذي يحوي عارضة منطت
وكل هذه الكربوكسيلات في هجينة ثلاث بفي [من 1 إلى 3] في حالة الهجوم على
البارا ومن 4 إلى 6 في حالة الهجوم على الميتا .

تبدل في إحدى البنين الستة ، وفي البنين 2 تحت موصية حتى صغرت على ذرة كربون
الحلقت التي ترتبط بالزمرة $-CH_3$. ومع الرغم من أن الزمرة $-CH_3$ تمنع إلكتروليتات
جميع مواضع الحلقت إلا أنها قوية ضئلاً تكون أكبر في ذرة الكربون الأقرب
لها ، وبالتالي طيات البنين II ، بخاصة البنين لاكت استقراراً .

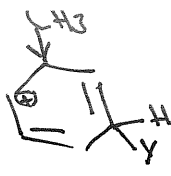


الهجوم على البارا

(1)
(2)
مستقرة (صورة ضائعة)
تحت موصية مع
الكربون الحاصل للبارا



(4)



(5)



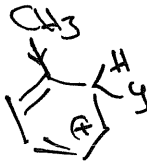
(6)

الهجوم على الهيدرات

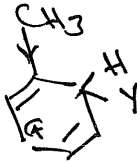
يكون الكربوكسيلات الهيدرات الناتج من الهجوم على موقع الباراك أكثر استقراراً من الكربوكسيلات الناتج من الهجوم على موقع هيدرات بسبب الماهات المتعددة من الهيدرات (2).

ولذلك أيضاً يكون الاستبدال في الموقع الباراك من الاستبدال في الموقع هيدرات.

* وبالمثل نفس المبدأ أن ترى أن الهجوم على الموقع أورثو (البنى 7 - 9) يعطي أيضاً كربوكسيلات أكثر استقراراً من الكربوكسيلات الناتج من الهجوم على الموقع هيدرات وذلك بفضل ماهات الهيدرات 9.



(7)



(8)



(9)

الهجوم على موقع بدورتو

مستقرة (بصورة خاصة)

تحتل موقع

الكربون الكامل للمبادل.

وهكذا يكون الاستبدال في الأورثو والباراك التولوين أسرع مما هو في الهيدرات، لأن المفعول الكربوني للزمرة الهيدرات CH_3 أكثر فعالية في حالة الهجوم على الأورثو والباراك.

ولذلك لفترات الكربوكسيلات المتكثفة الناتجة من الهجوم على المواقع أورثو وباراك في نيترو بنزين وهو مركب يحتوي على زمرة نيترو. وبعد حل من هذه الكربوكسيلات هجيناً للبنزين الثلاث (10-12) في حالة الهجوم على الباراك، و (13-15) في حالة الهجوم على الهيدرات.

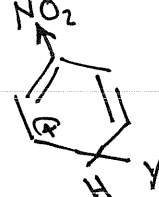
توضع النواتج الموصلة في إحدى البنات مع ذرات الكربون المترابطة NO_2 .



(10)



(11)



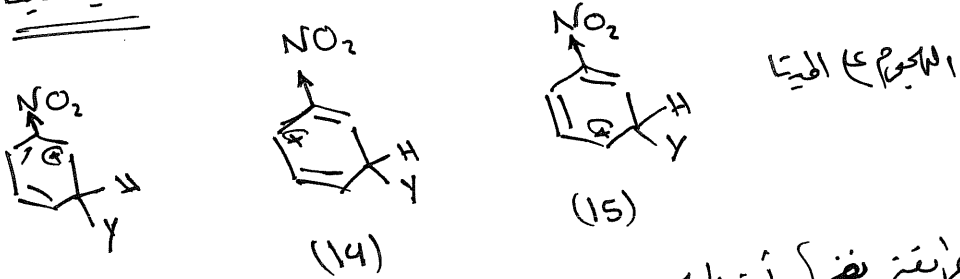
(12)

الهجوم على الباراك

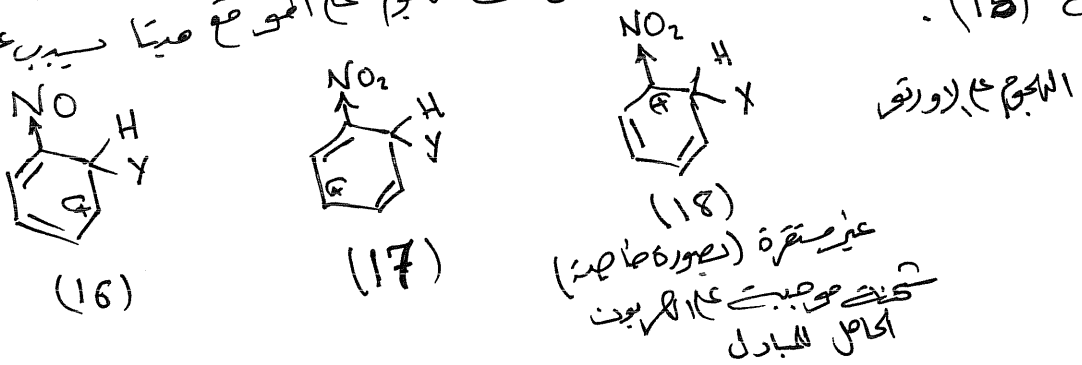
غير مستقرة (بصورة خاصة)

تحتل موقع الكربون الكامل للمبادل

وعلى الرغم من أن NO_2 - سحب الإلكترونات من جميع المواضع، ويكون سحبا أكبر من ذرة الكربون
 المضرب باليه، فإن ذرة الكربون هذه الموجبة سلباً صل قليل لتوصيل الشحنات (تثبيتها) الموجبة
 للكربوكانيون 11 غير مستقرة وساعد قليلاً في استقرار الأيون الناتج من الهجوم
 على موضع بارا . يكون الأيون المتشكل عند الهجوم على البارا، في الواقع هجيناً للبديتين
 10 و 12 فقط، وتقتصر الشحنة الموجبة بصورة رئيسية عند ذرتي كربون فقط
 ويكون هذان ايون أقل استقراراً من الأيون الناتج من الهجوم على الموقع حديا ،
 الذي يسهل بدوره هجيناً لثلاث بني تكون شحنات الموجبة فيه موزعة على ثلاث ذرات
 كربونية . ولذلك يثبت الاستبدال في البارا بصورة أبطأ من الاستبدال في الحديا .



يمكن إثبات ذلك بالصيغة ففرض أن الهجوم على المواضع أورثو (البنين 16-18) يعطي كربوكانيونات
 أقل استقراراً من الكربوكانيون الناتج من الهجوم على الموقع حديا سبب عدم استقرار
 البنية (18).



* وهكذا يكون الاستبدال في أورثو والبارا يحدو البنية أبطأ من الاستبدال في الحديا ، لأن
 السحب الإلكتروني للزمرة NO_2 - أكثر فعالية في حالة الهجوم على مواضع أورثو والبارا
 منه في حالة الهجوم على الحديا .

ولذلك نجد أن التوجيه لأورثو والبارا يفضل الرمر الحفطان والتوجيه إلى الحديا يفضل
 الرمر الحفطان سبب بنيت الكربوكانيونات طبقاً ، حيث تكون شحنة الكربوكانيون
 أقوى ما يمكن في مواضع أورثو والبارا بالنسبة لمخطات الهجوم ، ولذلك فإن الزمرة
 المرتبطة في أي من هذه المواضع تمارس التأثير الأقوى سواء كانت حفطان أم محفلة
 أما السحب غير المادي للموجبات الإلكترونية لأورثو والبارا بالرغم من كونها محفلة فينبغي عنه محله
 تأثيراً من مقادير ، و سبب هذه السلوك بالفضل

Electron release via resonance

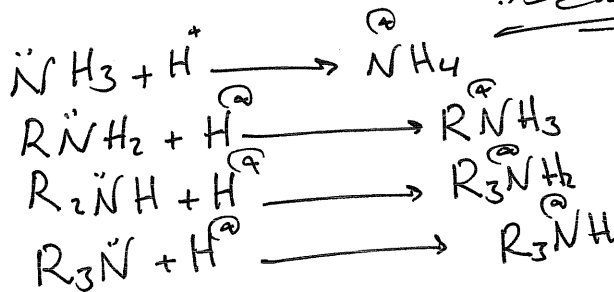
المخ لا يكون عبر الطيف

ان وجود مجموعات مرتبطة (مبداء) على الحلقة العطرية تؤثر على كل من سرعة التفاعل (المفاعلية) والتوجيه في تفاعلات الاستبدال العطري بواسطة ميل المخ اذا لعب دورا في وقدرته على سحب الإلكترونين بفعل التأثير الإلكتروني، الذي ينتج فقط عن كهرسلبية المبادل (الزمرة) المصنفة.

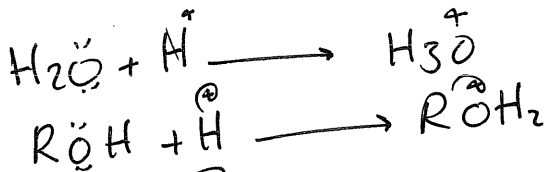
من هنا نرى أن $(-NH_2, -OH, -OCH_3)$ و $(-CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5)$ تقوم بدرجة ذات قوة تجاه الاستبدال الكهروفيلي العطري، (كما مر سابقا معنا)، على الرغم من احتوائها على ذرات ذات كهرسلبية وتحتوي على ذرات أخرى تأثيرات خريسية سلبية للكرومات. فإذا كانت المجموعات على المئات كيميائية يجب مع هذه العوامل الكروماتية بدرجة أخرى غير غير تأثيرات الخريسية، ومن المعتقد أن يفضل ذلك بفعل تأثيرها الطائفي

resonance effect

على الرغم من كهرسلبية لتوجيه فئات التوجيه في الزمرة $-NH_2$ - أستعمل على عمل للتأثير بزوجيه لا لكونه يميل الباعدين فكشبا تحت عوجيته



كما يبدى زمرة ال $-OH$ - أسييت وكشبا أضعف



وعلى أن نلاحظ تأثير الزمرتين

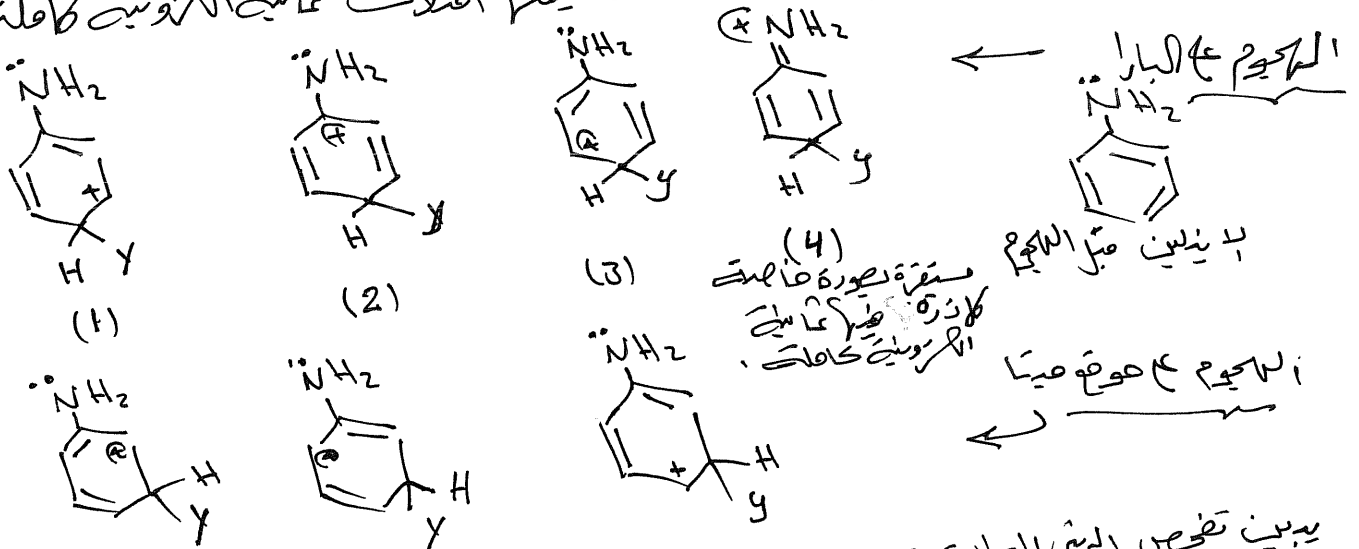
$-NH_2$ و $-OH$ - على الاستبدال

لا لكونه يميل العطري باقتراض أن التأثيرين و $-OH$ و $-NH_2$ يمكنهما المشاركة (استاركة) بأكثر من زوجين من الإلكترونات - مما يؤدي إلى احتسابهما تحت عوجيته.

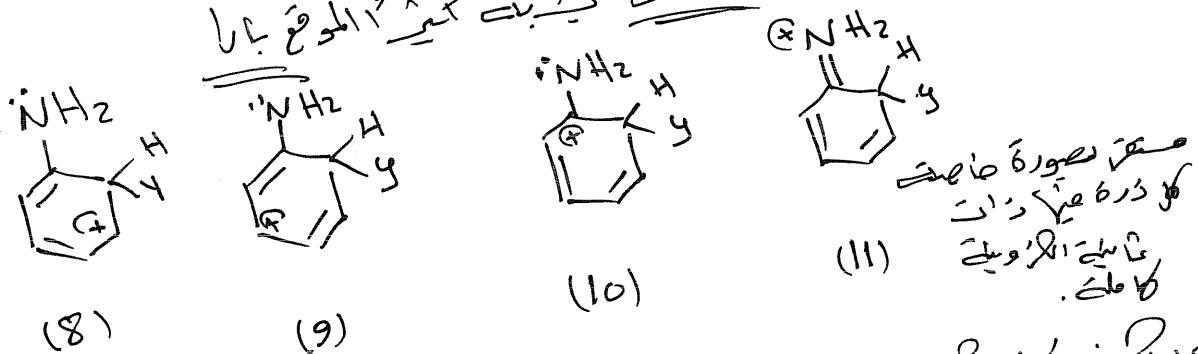
* بعد الكربوكسيلون المتكلى من الحجم على البارا بالنسبة للزمرة $-NH_2$ - في إيدلين، مثلا، هيئاً ليس فقط للبن (1 و 2 و 3) الكاملة لتحات عوجيته هو صنف على ذرات كربون الكلية، بل أيضاً للبنية (4) التي تكون تحتها الطوجية محولة على التوجيه تكون البنية (4) بجاذبة متفردة، لأن كل ذرة هنا (معدا الهيدروجين بالطبع) تملك ثمانية إلكترونات كاملة.

وهذا ليس جلا سوت الناتج من الحجم على البن نفسه، أو الكربوكسيلون المتكلى من الحجم على الموقع هنا بالنسبة للزمرة $-NH_2$ - في إيدلين (البن 5 و 7)

(لوحظ أن سبيل المثال استقرارية ونبات الأيونات CH_3^+ , NH_4^+ . وليست المشكلة هنا أي من الذريتين التروحين أو الكربون تتجه أن تثبت الشحنات الموجبة بشكل أفضل. لهذا المشكلة أي من الذريتين يمكن فصلها تمامًا الكرويت كإجابة).

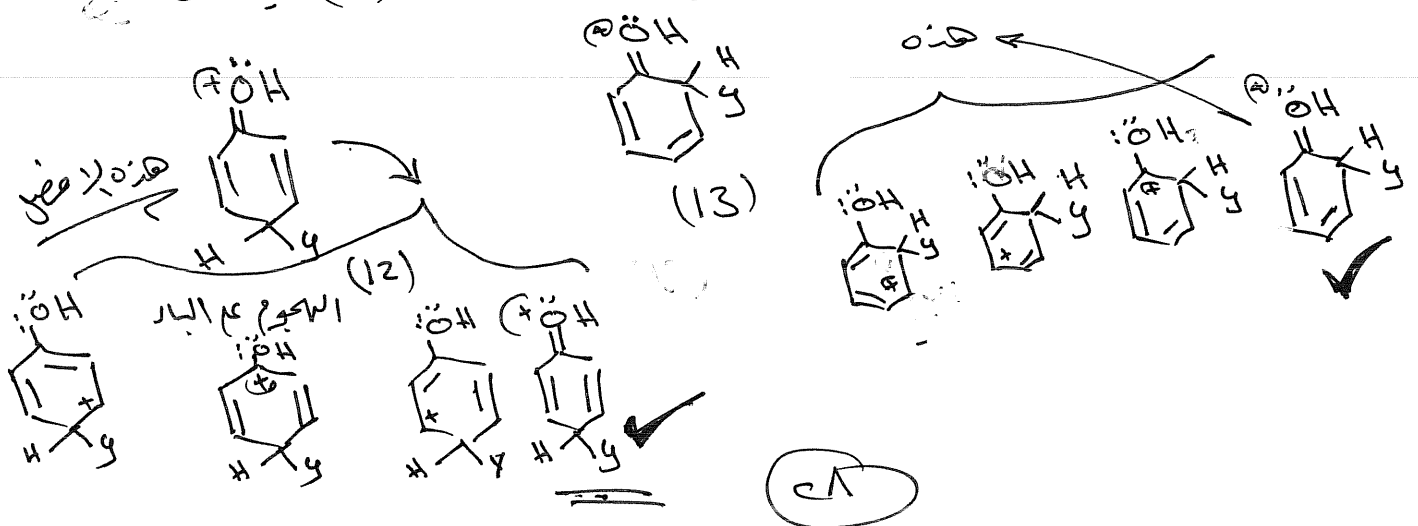


یہ ہیں تفصیل الہیاتی المصائب

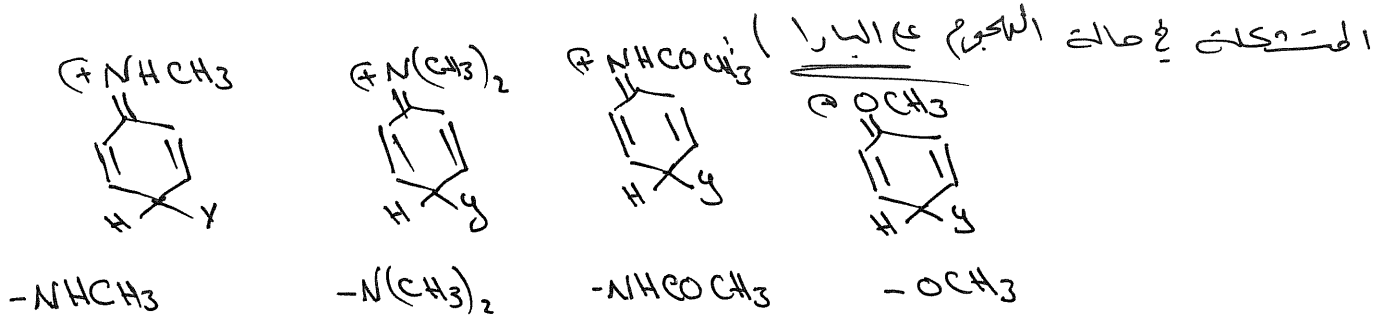
[illegible]

لذلك كما ذكرنا أنه يكون إستهبال في إيدلين أسرع من إستهبال في البترن ويكون صغيراً
على مواقع أوريف وبارا بالنسبة لـ NH_2 -

وعليه نقول الشيخ والفقيه لا يورثوا البار الذي يقوم بهما الزمرة ١٤ - بالصفة
نفسه البار ذكرها، مع ما عليه صيغ مثل (١٢) و (١٣) التي تملك



ويمكن تحليل التأثيرات الناتجة عن مجموعات $-NH_2$ و $-OH$ - بنسب مشابهة (ميدوقه قط البنى



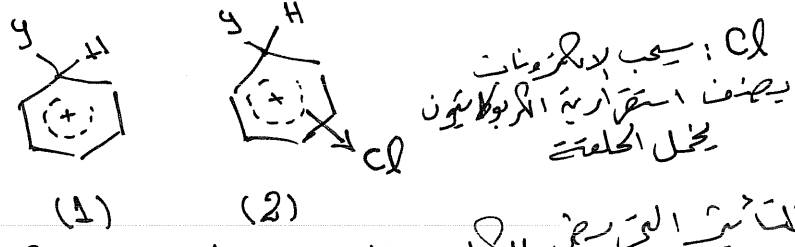
تأثير الهالوجينات على الاستبدال الإلكتروليتي العطري

Effect of halogen on electropilic aromatic substitution

معنا سبباً هذا التأثير عند دراسة ، لأنه نقوم هنا بتوقع الألية التفاعلية
 تتألف السبب الإلكتروليتي ، بينما التوجيه () الإلكتروبارا خاصية تتألف بالهف (الدهق)
 الإلكتروليت مثل سبب الهالوجين سبب الإلكتروليت وعندها

المجواب : نعم سبب الهالوجين الإلكتروليت بفضل تأثيره الفرضي ، وسبب الإلكتروليت
 بفضل تأثيره الطيفي ، ويمكن أن نتوقع السلوك بفعل $-OH$ و $-NH_2$ -
 غير أن التأثير الطيفي لهايت المرتين يفوق كثر تأثيرهما الفرضي .
 أما بالنسبة للهالوجينات فيكون التأثير متوازني ، ونلاحظ الصل المؤثر لكل منهما

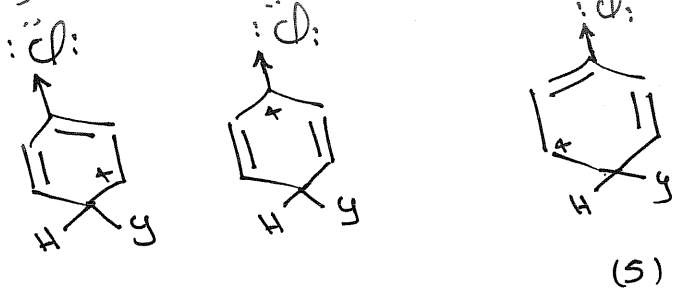
لندرس بداية التوجيه : يطر الهجوم الإلكتروليتي على البنز الكاربوكسيلات (1) ، ويطر الهجوم
 على الكلورو بنزيت الكاربوكسيلات (2) .



يقول السبب الإلكتروليتي التأثير الفرضي للكلور السكوني الموجبة في الكاربوكسيلات (2)
 مما يجعل لا يوت أقل استقراراً وسبب تفاعلاً أبطأ .
 - لكي نضمن التوجيه علينا إجراء مقارنة بين الكاربوكسيلات المتكاملة عند الهجوم على المواقع

أورثو وبارا في كلورو البنز . ويكون كل من هذه الكاربوكسيلات
 هجيناً ثلاث بن (3 ← 5) في حالة البار و (6 ← 8) في حالة الميتا

تكون التوتية الموجبة في إحدى هذه البنى الست متوافقة مع ذرة كربون الحلقة التي يرتبط بها الكلور .



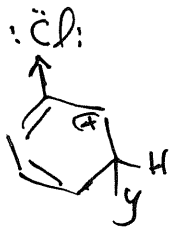
المجموع مع المبر

(3)

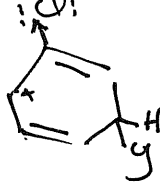
(4)

(5)

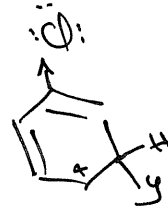
غير مستقرة بصورة خاصة
التي تحت الموجبة عند الكربون
الكامل للبارد



(6)



(7)



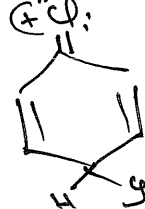
(8)

المجموع مع الهيتا .

حسب الكلور لإلكترونات بفضل تأثيره القوي (آ-) السحب ويكون السحب أكبر عند ذرة الكربون المرتبطة به ، ولذا لن ننظر في جعل البنية (4) غير مستقرة . ننظر عما هو متصا سابقاً
أصل البنية أن تقدم البنية (4) صالحة ضئيلة في بنية اللجين الذي يجب أن يكون
لهذا السبب أقل استقراراً من إيون اللجين الناتج من المجموع مع مواقع الهيتا .
إذا كانت التأثير القوي وهذه هو الذي يمارس فعله طائفاً لا ننظر عندئذ تخميداً
الحلقة فقط بل أيضاً توجد سبباً للهيتا .

لأن وجود ايونات الهالوجينوم أظهر لنا أن اللوجين يستطيع التارك بأكثر من
زوجين من الإلكترونات ويستطيع أن يرتبط الحلقة الموجبة .
وبهذا يكون إيون الناتج من المجموع مع المبر هجيناً ليس للبنى (3-5) حسب

للبنية (9) التي تحمل في الكلور تحت موجبة ويرتبط بالحلقة برابطتين مزدوجتين
(صاعدة)



(9)

مستقرة نسبياً
تتأكل كل ذرة ثمانية للإلكترونات .

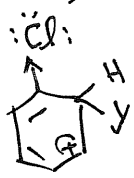
يجب أن يكون

هذه البنية (9) مستقرة نسبياً ، حيث تتأكل كل ذرة فيلاً (ماعدا الهيدروجين بالظن)
تماماً في كاملته مع الإلكترونات .

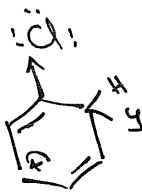
[تنبئ البنية (9) عما هي البنية المقترحة لتصلب النسيطة والعاجية (أ) لاوتروا المبر
بفضل تأثير الرغرين NH_2 - و OH -] .

لا توجد بنية مماثلة مماثلة للإيون الناتج من المجموع مع الهيتا ، ويكون إيون لاكثر استقراراً
كما زادت ردهم صالحة البنية (9) في بنية اللجين وهذه تكون إيون الناتج من المجموع
مع المبر أكثر استقراراً من إيون الناتج من المجموع مع الهيتا .

كما أنه بالترافيق نفسه جذبات الهجوم على موضع الاورثو يعطي أيوناً (10 ← 13) يمكنه أن يستقر بتثبيت الكلور المحدث الموجبة.



(10)

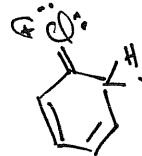


(11)



(12)

بنيت غير مستقرة بصورة عامة
تحت موجبة على
البروتون الكامل المبادل



(13)

بنيت مستقرة نسبياً
تخلل على ذرة غير غامضة
الكروميت.

الهجوم على اورتو

يميل الهالوجين بفعل تأثيره الحثي (1) سحب الإلكترونات وبالتالي انخفضت استقرار الكربوكاسيون (أقل بقاء) ويمكن علاصاته هذا التأثير عند الهجوم على جميع المواقع، ولكنه يكون أكثر وضوحاً عند الهجوم على المواقع أورثو وبارا بالنسبة إلى الهالوجين.

* كما يميل الهالوجين بفعل تأثيره الطيني (2) فتح الإلكترونات، وبذلك سيقلل الكربوكاسيون المستقر ويكون المفعول الإلكتروني مؤثراً فقط عند الهجوم على مواقع اورتو وبارا بالنسبة إلى الهالوجين.

* يكون التأثير الحثي أقوى من التأثير الطيني، ويكون محصلة التأثيرين سلباً الكروميتاً من جميع المواقع، مما يؤدي إلى تخميل الحلقة، على التأثير الطيني (3) صاغة التأثير الحثي عند الهجوم على المواقع أورثو وبارا، مما يؤدي إلى تخميل أقل على اورتو وبارا مما هو الهجوم على الميتا.

* أما الصاعلة (سرعة الاستبدال - نشاط) مجموعة التأثير الحثي لا أقوى.

* أما القوية فيكون محكوم بالتأثير الطيني، الذي يكون أكثر انخفاضاً، بالرغم من كونه الصنف من الحثي.

بالأحرى كما كان الكربوكاسيون أكثر استقراراً كان أسهل تحكلاً، وكلما كان الكربوكاسيون أسرع تحكلاً، كانت التفاعل أسرع حدوثاً.

بأن استقرار الكربوكاسيون هو نتيجة التثبيت السكوني أو ركيهها الناتج عن المفعول الإلكتروني المسبب لإلكتروني المسببات.

وهذا التأثير الذي يتوافق جيداً مع التفاعلات التي تظهر فيها السوية الموجبة، يتوافق جيداً مع الاستبدال الإلكتروني على العكس الذي تظهر فيه السوية السالبة.

وأخيراً نجد أن هذا التأثير يساعدنا في فهم موضعنا وأساسيات مركبات من الهالوجين والكروميت والفلورينات واليودات.



مكتبة
A to Z