كلية العلوم

القسم :**الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : الثالثة /**نظري**/ د.احمد

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

3

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

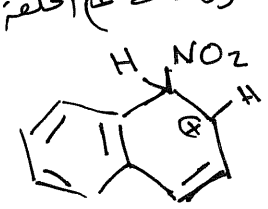
الاستبدال الإلكتروفيلي في النفثالين

Electrophilic substitution in naphthalene

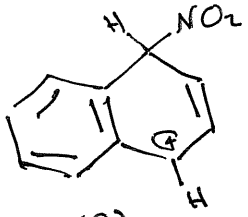
يشبه الهيدروكربون المعقد المكون النفثالين، البنزين في مقاومته بتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي، وهذه إحدى الخواص التي تخوله أن يكون عطرياً.
تجري تفاعلات النترجة النفثالين وهلجنته استثنائياً في الموقع - α . فهل هذا التوجيه هو ما نتوقعه؟ لنطبق الطريقة التي استعملناها من قبل ثم نتفحص الهيدروكربون المتشكل في الهجوم الأولي.

* يعطي النفثالين عند تعرضه للهجوم أيون النترونيوم في الموقع - α كربوكاتيوناً متوسطاً يعد هجيناً للبنى (1) و (2) التي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة على الحلقة الخاضعة للهجوم ولعدد من البنى مثل (3) التي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة على الحلقة الأخرى.

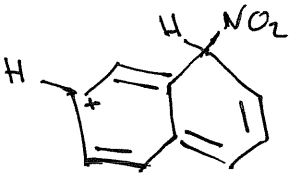
الهجوم على موقع - α



(1)
أكثر استقراراً تحتفظ البنية بسداسية عطرية.



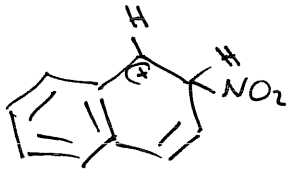
(2)
أكثر استقراراً تحتفظ البنزين بسداسية عطرية.



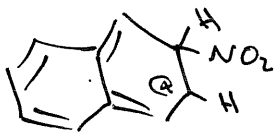
(3)
أقل استقراراً سداسية عطرية مفككة.

* يؤدي الهجوم على الموقع -β إلى تشكل كربوكاتيون متوسط، يكون هجيناً للبنيتين (4) و(6) تتوضع الشحنة الموجبة فيها على الحلقة الخاضعة للهجوم، ولعدد من البنى تتوضع الشحنة الموجبة فيها على الحلقات الأخرى.

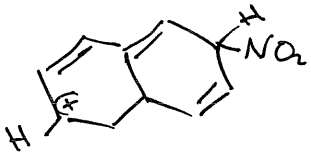
الهجوم على موقع -β



(4)
أكثر استقراراً تحتفظ البنية بسداسية عطرية



(5)
أقل استقراراً سداسية عطرية مفككة.



(6)
أقل استقرار سداسية عطرية مفككة.

تبقى السداسية العطرية في البنى (1) و (2) و (4) على حالها في الحلقة التي لم تتعرض للهجوم، وبذلك تبقى هذه البنى على الاستقرار الطاقي الكامل للحلقة البنزينية الواحدة (36 Kcal/mol).

أما البنى (3) و(5) و(6)، فتحتوي على السداسيات العطرية في الحلقتين كلتيهما مؤدية إلى نقصان كبير في الاستقرار الطنيني. ومن الواضح أن بنى مثل (1) و(2) و(4) تكون أكثر استقراراً.

مع العلم أنه يوجد اثنتان من هذه البنى المستقرة المساهمة (1 و 2) في حالة الهجوم على الموقع -α، وبنية واحدة (4) في حالة الهجوم على الموقع -β، يمكننا أن نتوقع على هذا الأساس أن يكون الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على الموقع -α (وكذلك الحالة الانتقالية المؤدية إلى هذا الأيون). أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على الموقع -β (وكذلك الحالة الانتقالية الموافقة لهذا الأيون). ولذلك تحدث النترجة بسرعة أكبر عند الموقع -α.

* ملاحظات: يمكن أن نجد في دراسة الهيدروكربونات المتعددة الحلقات المتكاثفة وغير المتكاثفة أن مسألة التوجيه عموماً، تصبح مفهومة على أساس هذا المبدأ: وهو أنه من بين العدد الكبير من البنى المساهمة في بنية الكربوكاتيون المتوسط، توجد بنى معينة تتطلب الحد الأدنى من التضحيات بالاستقرار الطنيني. وفي الحقيقة يمكن للمرء أن يجد أن هذا المبدأ أمكن استخدامه في تعليل التوجيه ليس في الاستبدال الالكتروفيلي فقط، بل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع والإضافة أيضاً.

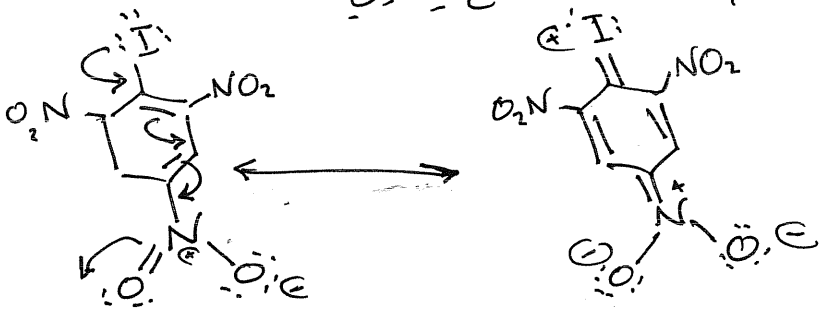
الإعاقة الفراغية للرنين :

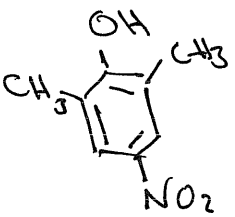
Steric inhibition of resonance

من المعروف أن الرنين (Resonance) يلعب دوراً هاماً في استقرار المركبات والأيونات العضوية المختلفة، وعليه واعتماداً على هذه الحقيقة يمكن تفسير تكون العديد من المركبات وعدم تكون مركبات أخرى في العديد من التفاعلات، ومن أهم العوامل المؤثرة على الرنين هو الإعاقة الفراغية (Steric hindrance)، فمثلاً في المركب 2,6,4 ثلاثي نترو يودو البنزين، وجد أن طول الارتباط بين مجموعة النيترو بارا وحلقة البنزين هو 1.35A° في حين أن طول الارتباط بين مجموعات النيترو أورثو وحلقة البنزين هو 1.45A°.

وقد أمكن تفسير ذلك اعتماداً على ظاهرة الرنين والإعاقة الفراغية حيث نلاحظ أن مجموعتي النيترو أورثو يقعان في منطقة مزاحمة فراغية مع اليود مما يجعل مشاركتهما في الرنين قليلة جداً، أما مجموعات النيترو بارا فإنها تساهم في عملية الرنين بشكل فعال وهذا أعطى للارتباطات بين ذرة النتروجين في مجموعات النيترو بارا وحلقة البنزين بعض صفات الرابطة المزدوجة كما هو موضح مما يلي

ومثال آخر على الإعاقة الفراغية للرنين ما يحدث في مشتقات النيترو فينول

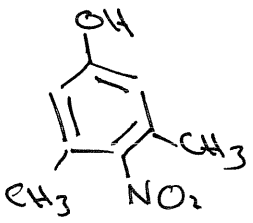




(A)

$pK_a = 7.16$

تأثير تحريضي ورنيني



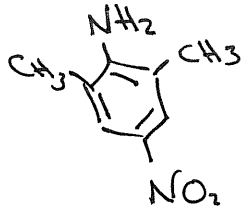
(B)

$pK_a = 8.24$

تأثير تحريضي فقط

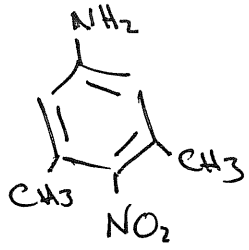
حيث نلاحظ أن المركب A أكثر حموضة من B، ويمكن تفسير ذلك اعتماداً على كون مجموعات النيترو في المركب B مزاحمة فراغياً بواسطة مجموعة الميثيل مما يجعلها تخرج عن المستوى وبالتالي فإن مشاركتها في السحب الإلكتروني تكون قليلة، خلافاً للمركب A والذي تكون فيه مجموعات النيترو في مستوى الحلقة مما يجعلها تشارك في عملية السحب الإلكتروني بشكل فعال، وبالتالي تزداد الحموضة، واعتماداً على نفس المبدأ (تأثير المزاحمة الفراغية على الاستقرارية)

علل مقارنة وتفسير الاختلاف في اساسيات المركبين الموضحين الآتيين.



(A)

$pK_b = 13.05$



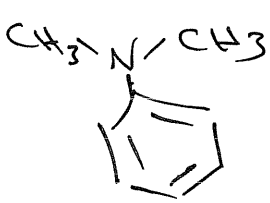
(B)

$pK_b = 11.51$

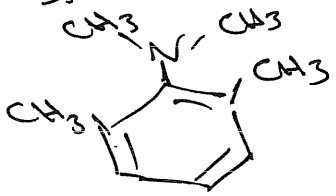
حيث عملية تفسير مصطلحات أن المركب (A) أقل اساسية من المركب (B) (أكثر حمضية)

اعتماداً على مجموعة النترو في المركب B لا تشارك بقوة في السحب الالكتروني لعدم وجودها في مستوى الحلقة (مما أكثر حمضية)، بفعل المزاحمات الفراغية الناتجة من مجموعتي المثيل.

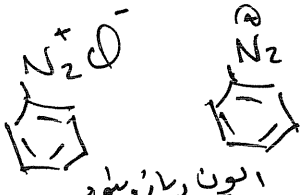
- كذلك ومن وجهات أخرى يمكن توضيح تأثير العاملات الفراغية على عملية الرنين والأيدورها تؤثر على فعالية الجزيئات العضوية وذلك من خلال مقارنة سلوك المركب N,N ثنائي مثيل انيلين) والمركب 2,6 ثنائي مثيل N,N - ثنائي مثيل انيلين تجاه تفاعلهما مع ايون الديازونيوم، حيث وجد عملياً أن المركب الأول يتفاعل مع الايون المذكور ليعطي ناتج استبدال في الموقع بارا، في حين أن المركب الثاني والذي يحتوي على مجموعتي مثيل اضافيتين، لا يتفاعل مع أيون الديازونيوم، بالرغم من أن مجموعتي المثيل تم ادخالهما في الموقع أورثو بالنسبة للمجموعة $-N(CH_3)_2$، أي أنهما لا تشكلان مزاحمات فراغية للموضع بارا، والسبب هنا قلة فعالية المركب الثاني، هو أن مجموعتي المثيل في الموضع 2,6 تشكلان مزاحمات فراغية مع المجموعة $-N(CH_3)_2$، هذه المزاحمات تجعل كل هذه المجاميع تخرج عن مستوى الحلقة وبالتالي لا يصبح لها دور في تنشيط حلقة البنزين تجاه تفاعلات الاستبدال مع ايون الديازونيوم والذي يعتبر من الالكتروفيلات الضعيفة إلا لا تتفاعل إلا مع المركبات العطرية النشيطة، والمحتوية على مجموعات دافعة قوية.



الأول
N,N ثنائي مثيل انيلين

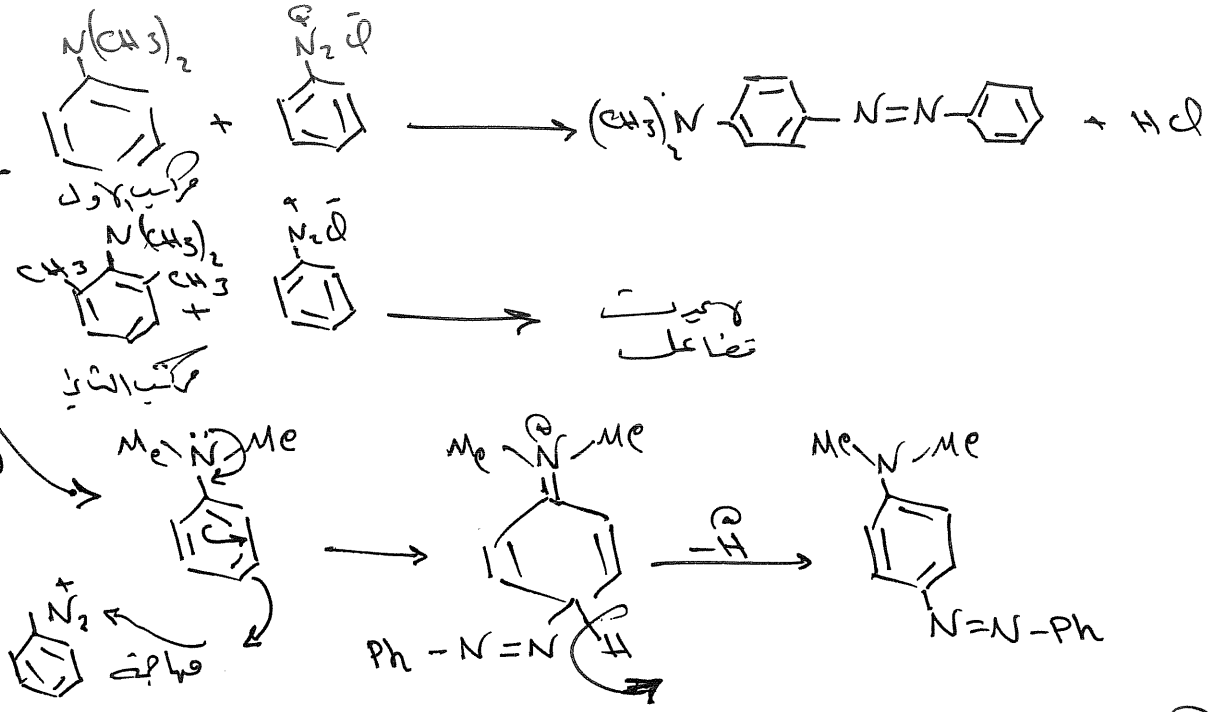


2,6 ثنائي مثيل - N,N - ثنائي مثيل انيلين
(الثاني)



ملح ديازونيوم

ايون ديازونيوم



الفصل الأخير معادلات هامت

Hammett equation

* (تأثير المستبدلات على ثابت سرعة التفاعل أو ثابت التوازن)

من شروطها أ- تطبيقها على المركبات العطرية (البنزين)

ب- لا يوجد تأثير فراغي بين المستبدلات ومقر التفاعل.

وهي معادلة تربط تركيب المادة المتفاعلة مع ثابت السرعة، وثابت التوازن، في تفاعلات مشتقات البنزين المستبدلة في الموقعين ميتا وبارا.

وهي تعبر عن التأثير المتبادل في حلقات بنزينية بين مستبدل ما Z متوضع في موقع ميتا وبين سلسلة جانبية α فيها مقر التفاعل، أو متوضعة في موقع بارا بشرط عدم وجود فراغية بين المستبدل ومقر التفاعل.

* استطاع هامت التوصل إلى هذه العلاقة التجريبية عبر مقارنة ثوابت سرعة الحموض البنزينية المستبدلة في ميتا أو بارا مع ثوابت سرعة الحلمهة للاسترات الموافقة لها (k_i).