كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : عضوية فيزيائية

المحاضرة : **الثانية/نظري/**

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

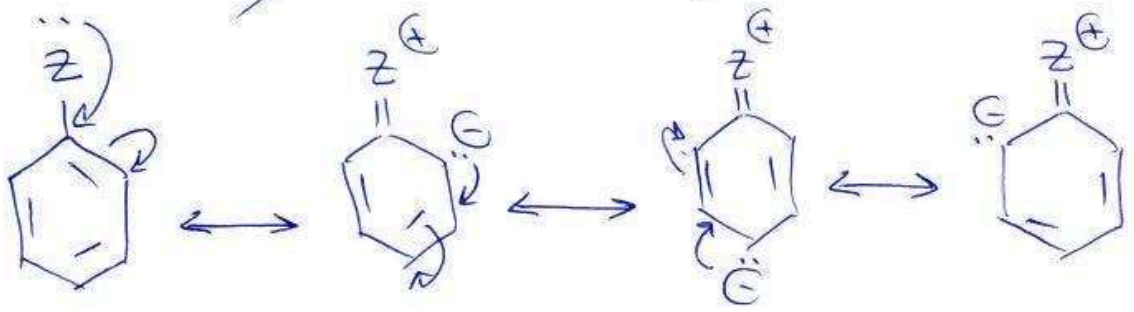
المحاضرة الثانية

د. سمير شعر

التأثير التمريني والطيني في الحلقة المعوضة :

1- الحلقة المعوضة تحوي زمرة مانحة للالكترونات (دافعة) :

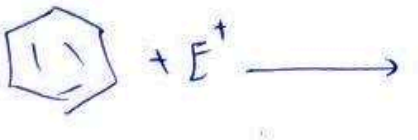
الزمر المانحة (الدافعة) : هي الزمر التي تحوي على أزواج الكترونية غير رابطة مثل : $-\ddot{N}:$ $-\ddot{O}-$ $-\ddot{S}:$



نلاحظ ظهور التأثير الطيني في الدافع (أورثو 0 وبارا P) أي في الدافع (2,4,6) لذلك يحدث هجوم الكتروفيلي E^+ في الدافع أورثو وبارا.

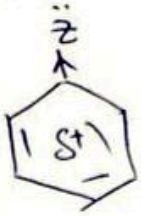
* ملاحظة (1)

تخضع الحلقة المعوضة بشكل أساسي لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي ويعيق حجم الالكتروفيل الموقع الغني بالالكترونات :



* رغم أنه هناك موقعين لأورثو وموقع لبارا في الحلقة المعوضة بأنه نظرياً" يجب أن تكون نسبة الاستبدال في الموقع أورثو 66.5% وفي الموقع بارا 33.5% . لكن عملياً" نسبة الماكب أورثو أقل من 66% كما أن نسبة الماكب بارا أكبر من 33% وذلك بسبب العائق الفراغي.

* ملاحظة c : في هذا المثال التأثير التمريني موجود وهو في حالة معاكسة للتأثير الطيني .

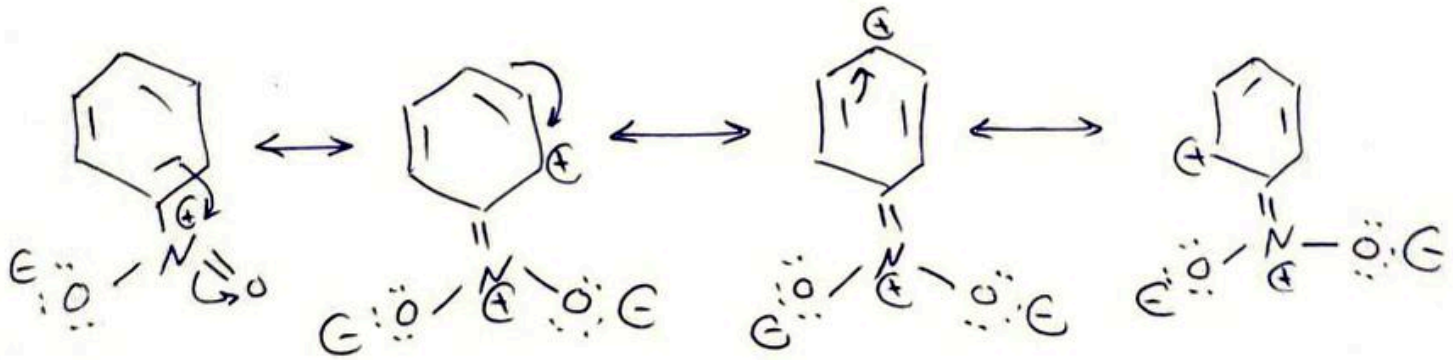


حيث أن الكثافة الالكترونية تزداد نتيجة التأثير الطيني في أماكن معينة فقط، أما التأثير التمريني فيكون بجعل الحلقة العطرية .

ب- الحلقة العطرية تحوي زمرة ساحبة للالكترونات :

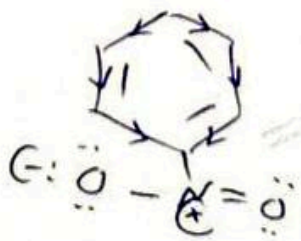
الزمر الساحبة : هي الزمر التي تحتوي على روابط مضاعفة ثنائية أو ثلاثية .

مثل: $-C\equiv N$, $-COOH$, $-COOR$, $C=O$, SO_3H , NO_2



نلاحظ تناقص الكثافة الالكترونية في المواقع (2,4,6) وبالتالي يتم الهجوم الالكتروفيلي على الموقعين الميتا أي (3,5) .

ملاحظة : بالنسبة لزمرة النترو في المثال السابق فإن التأثير التمريني والطيني في جهة واحدة .



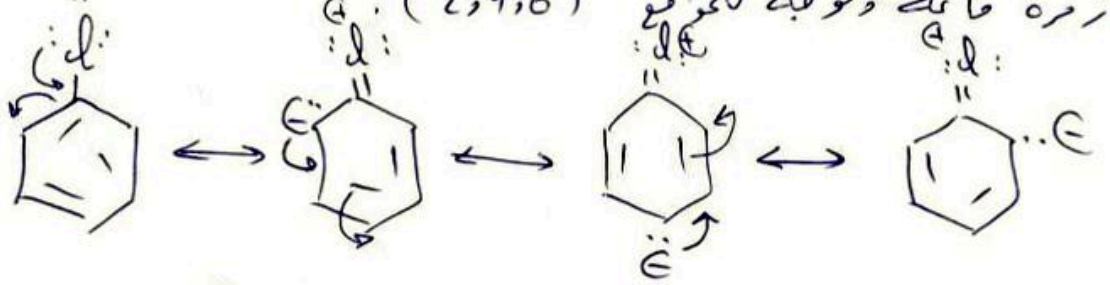
وهكذا نجد من الكاليتين السابقتين أن :

- الزمر الماعطة للالكترونات تؤدي إلى ازدياد الكثافة الالكترونية في الحلقة العطرية (أي أن الحلقة منشطة).
- الزمر السالبة للالكترونات تؤدي إلى تناقص الكثافة الالكترونية في الحلقة العطرية (أي أن الحلقة محملة).

ه- الحلقة العطرية تؤدي من الألوجينات :

للألوجينات تأثيرين هيني وتحريض .

١- التأثير الهيني E : تحوي الألوجينات من الكترونات ثلاثية وبالتالي تلعب دور زمرة مانحة وتوجه للمواقع (2,4,6)



٢- التأثير التحريضي I : الألوجينات عبارة عن زمر ساحبة للالكترونات

وبالتالي هي محملة للحلقة العطرية لذن تأثيرها التحريضي أكبر من التأثير الهيني

$(I > E)$

إذاً : تتناقص سرعة الاستبدال الالكتروفيلي بالمقارنة مع البنزين عند وجود مستبدلات من النوع السالب للالكترونات نتيجة التأثير التحريضي المحمل .

التأثير المتبادل في حالة وجود ذرتين في الحلقة العطرية:

هناك تأثير هيني متبادل بين المستبدلين في حالة:

١- المستبدلان من نوعين مختلفين (ساحب ومانح) (نترو، كلور مثلاً).

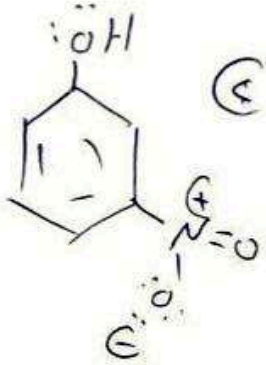
٢- المستبدلان في الموقع أورثو أو بارا بالنسبة لبعضهما البعض.

وهما شرطان متلازمان (أي يجب توفر الشرطين معاً).

مثال ①

لا يوجد تأثير هيني بين الذرتين لأنهما من نوع واحد رغم وجود المستبدلين في الموقع بارا (تحقق شرط واحد)

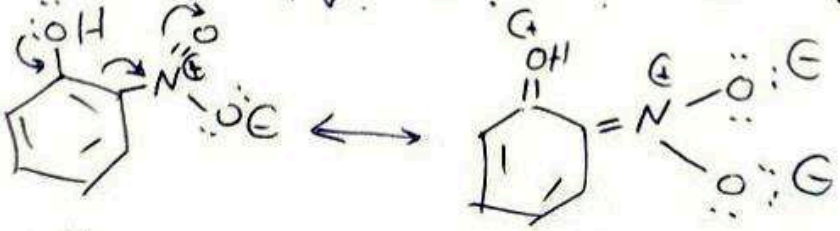
مثال ②



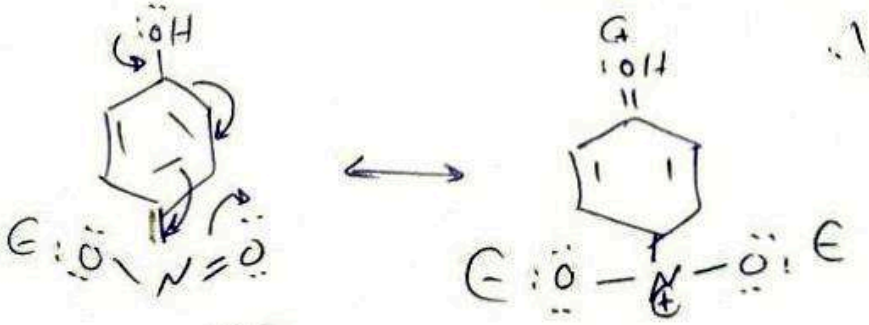
لا يوجد تأثير هيني بين الذرتين رغم أنهما من نوعين مختلفين بسبب وجودهما في الموقع ميتا وبسبب انقطاع الرابطة.

أما في حال وجود الذرتين في الموقع أورثو أو بارا بالنسبة لبعضهما البعض سوف يتحقق الشرطين معاً وبالتالي هنا وجود التأثير الهيني.

* في حالة المستبدلين في الموقع أورثو بالنسبة لبعضهما البعض:

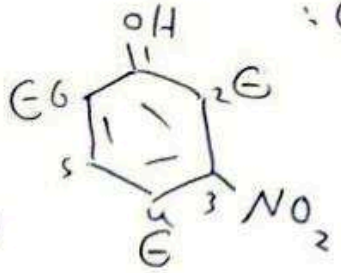


* في حالة المستبدلين في الموقع بارا:

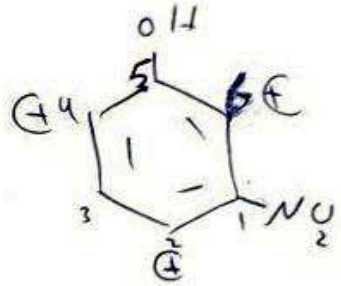


تحديد مواقع الاستبدال الالكتروفيلي :

مثال ① :



الزمرة OH زمرة ماعطة للالكترونات وبالتالي إذا
ابتعدنا بالترقيم عنها سوف تؤدي إلى ازدياد الكثافة
الالكترونية في المواقع (2,4,6) .

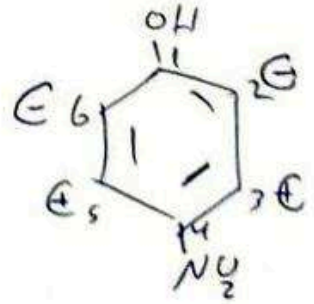


أما الزمرة NO_2 فهي سالبة للالكترونات ، وبالتالي إذا
ابتعدنا بالترقيم عنها سوف تؤدي إلى تناقص الكثافة
الالكترونية في المواقع (2,4,6) .

وهكذا إذا كان تأثير زمرة النترو أكبر من تأثير زمرة الهيدروكسيل فالمحصلة
سالبة (مواقع محملة) وبهذا الاستبدال الالكتروفيلي في الموقع (5) بالنسبة للزمرة
OH أو الموقع (3) بالنسبة لزمرة NO_2 .

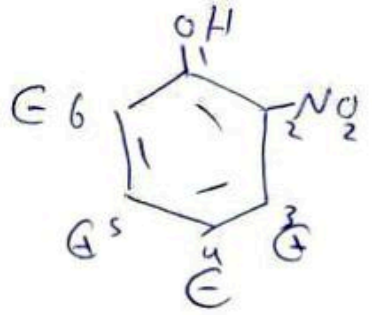
أما إذا كان تأثير زمرة الهيدروكسيل أكبر فالمحصلة سالبة وبهذا الاستبدال
الالكتروفيلي في المواقع (2,4,6) بالنسبة لزمرة OH .

مثال ② : لنفس المركب السابق ولكن المستبدلين في موقع بارا بالنسبة لبعضهما البعض



يهاجم الالكتروفيل الموقعين (2,6) بالنسبة لزمرة OH
نتيجة ازدياد الكثافة الالكترونية فيهما موقعان
متفاضلان بسبب التأثير (ناتج وحيد)

مثال ٢ : نفس المركب السابق ولكن المستبدلين في موقع أورتو :



نطبق القاعدة (2,4,6) بالنسبة للزرتين
يهيم الالكيل على الموقعين (4,6) بسبب ازدياد
الكثافة الالكترونية في هذين الموقعين.

الموقع 4 أقل إعاقة فراغية من الموقع 6 وبالتالي نسبة الاستبدال
الالكيل في الموقع 4 بالنسبة لـ OH أكبر.

مكتبة A to Z