

الفصل الرابع

الاستبدال الإلكتروفيلى على الأنظمة الأروماتية

ويتضمن هذا الفصل:

- 1.4 النيترة.
- 2.4 السلفنة.
- 3.4 نزع مجموعة السلفونيل (البرتنة).
- 4.4 الهلجنة.
- 5.4 الكله فريدل - كرافت.
- 6.4 أسيلتة فريدل - كرافت.
- 7.4 النترزة.
- 8.4 تفاعل تحضير صبغة الأزو
- 9.4 التفاعل مع ثلاثي فلور أسيتات الثاليوم.
- 10.4 تفاعل ريمر - تايمان.
- 11.4 تحديد النشاط النسبي لمشتقات البنزين
- 12.4 نسبة الأورثو إلى البارا.

الإستبدال الإلكتروفيلى على الأنظمة الأروماتية:

Electrophilic aromatic substitution

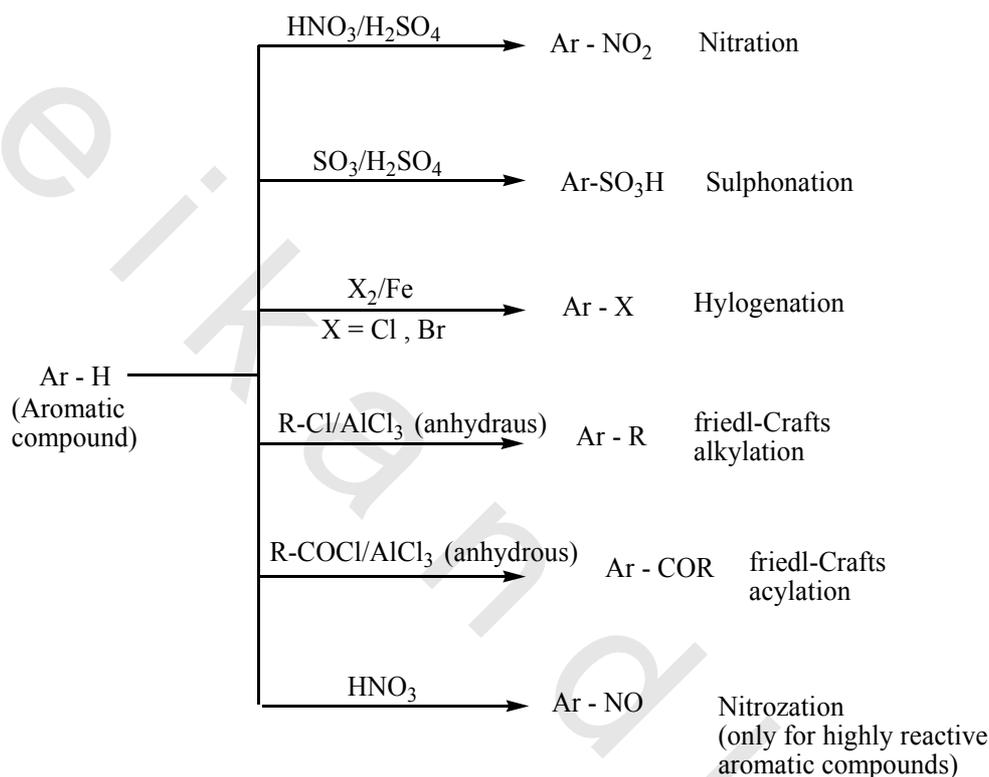
إنَّ أغلب تفاعلات الاستبدال على الأنظمة الأروماتية تسير عبر ميكانيكية إلكتروفيلية، وهذا يعنى أنَّ الكيان الذي يُهاجم الحلقة الأروماتية عادةً ما يكون إلكتروفيلاً (Electrophil)، سواء أكان حاملاً لشحنة موجبة، أو جزئاً مستقطباً، ويرجع السبب في مهاجمة الحلقات الأروماتية بالباحثات عن الشحنة الموجبة، إلى وجود الكثافة الإلكترونية π غير المتموضعة (Delocalized π electrons)، والتي تعتبر أيضاً من أهم أسباب وجود الخاصية الأروماتية (Aromaticity) لهذه الطائفة من المركبات، كذلك ومما تجدر الإشارة إليه أنَّ المركبات الأروماتية يمكن أن تتفاعل عبر مسار استبدال نيوكلوفيلي، وهنا يشترط وبشكل عام أن يحتوى المركب الأروماتي على مجاميع ساحبة قوية للإلكترونات، بالإضافة إلى أن ظروف التفاعل (Reaction conditions) في هذه الحالة تختلف وبشكل كبير عن الحالة الأولى، أيضاً فإنَّ المجموعات المستبدلة هنا عادة ما تكون مجموعات ذات تأثير حثي ساحب.

ويشمل الاستبدال الإلكتروفيلى الأروماتى العديد من التفاعلات، والتي تعتبر

ذات أهمية كبيرة في مجال التخليق العضوي نذكر منها ما يلي:

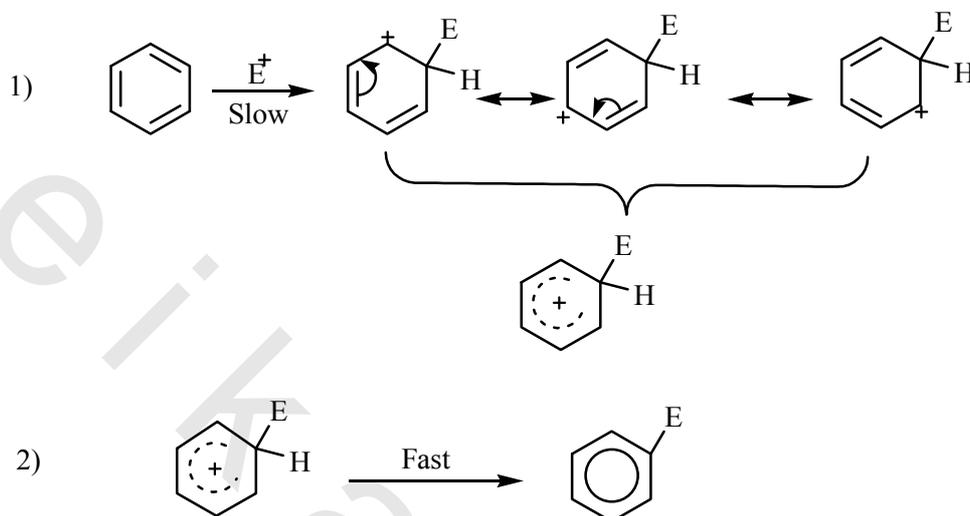
- الألكلة (Alkylation) وتتضمن إدخال مجموعة R- على النظام الأروماتي.
 - الأسيلة (Acylation) وتتضمن إدخال مجموعة COR- على النظام الأروماتي.
 - النيترة (Nitration) وتتضمن إدخال مجموعة NO₂- على النظام الأروماتي.
 - النترزة (Nitroztion) وتتضمن إدخال مجموعة NO- على النظام الأروماتي.
- تكوين مركبات الأزو (Diazotization).

وفيما يلي مخطط يوضح وبشكل مختصر هذه التفاعلات:



تعتبر ميكانيكية الاستبدال الإلكتروني الأروماتي هي نفسها لجميع المركبات الأروماتية، كذلك فإن هذه الميكانيكية لها نفس الخطوات تقريباً في أغلب التفاعلات سابقة الذكر، وفي أغلب هذه التفاعلات يكون الإلكتروني المهاجم هو عبارة عن أيون موجب، أو جزئ مستقطب في بعض الأحيان، وضمن خطوات الميكانيكية فإن الإلكتروني المهاجم يرتبط بها عن طريق زوج إلكتروني π من الحلقة، ليعطي أيون كربونيوم يعرف بالمعقد سجما (σ -complex)، وهو عبارة عن أيون ذو نشاط عالي، ويمكن لهذا الأيون أن يزيد من استقراره عن طريق فقد بروتون أو فقد E^+ كما هو موضح فيما يلي:

■ ■ الفصل الرابع ■ ■



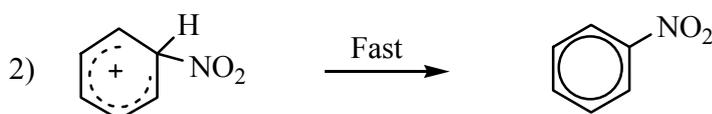
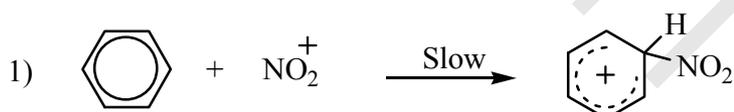
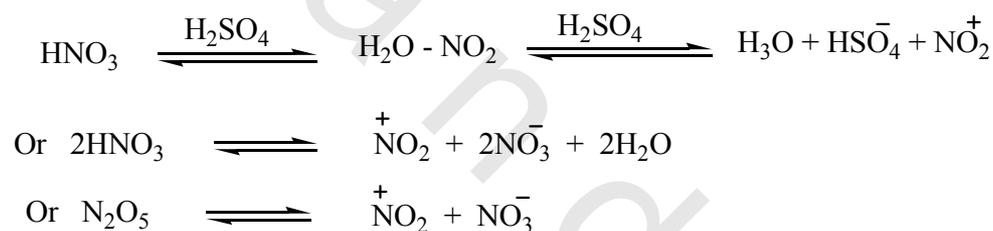
وفي الغالب أن الخطوة الثانية أسرع من الخطوة الأولى، وعليه فإن الخطوة الأولى هي المحددة لسرعة التفاعل (R.D.S)، وبالتالي فإن هذا التفاعل يعتبر من الدرجة الثانية، ومن ضمن الدراسات التي أُجريت على هذا النوع من التفاعلات بهدف تحديد الخطوة البطيئة، هي دراسة التأثير النظيري (Isotope effect)، حيث أُجريت العديد من التفاعلات بهدف تحديد الخطوة البطيئة مثل الألكله، النيترة والبرومة، على مجموعة من المركبات المحتوية على نظائر مثل التريتيوم أو الديوتيريوم والتي كان مستهدف استبدالها ومقارنة سرعة هذه التفاعلات بتلك للمركبات العادية المحتوية على الهيدروجين، وكانت النتيجة أن سرعة التفاعل لم تتغير أي أن $(K_H/K_D = 1)$ ، وهذا يدل على أن سرعة التفاعل الكلية تعتمد على خطوة ارتباط الالكتروفيل مع الحلقة الأروماتية، وأن الخطوة التي تليها والمتضمنة لفقد البروتون، هي عبارة عن خطوة سريعة لا تؤثر على معدل التفاعل.

1-4 النيترة: Nitration

إن أغلب المركبات الأروماتية يمكن أن يُجرى لها تفاعل النيترة، وفي الغالب ما يستخدم مخلوط من حمض الكبريتيك والنيتريك المركزين لإجراء هذا التفاعل.



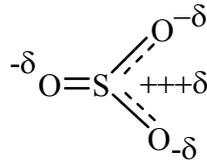
وفي بعض الحالات وخاصةً مع المركبات الأروماتية النشطة، يمكن إجراء هذا التفاعل باستخدام حمض النيتريك فقط، وفي كل الأحوال ثبت أن الأيون المهاجم هو NO_2^+ (Nitronium Ion) والذي يتكون كما يلي:



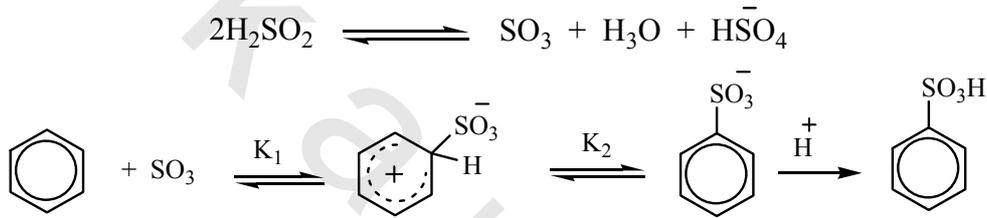
2-4: السلفنة: Sulphonation

يعتبر تفاعل السلفنة من أهم وأوسع التفاعلات استعمالاً، ويمكن أن يتم هذا التفاعل باستخدام حمض الكبريتيك المركز أو المدخن (Fuming) أو ثالث أكسيد الكبريت (SO_3)، وتشير أغلب الدراسات إلى أن الإلكتروفيل المهاجم في هذا

التفاعل هو SO_3 وليس SO_3H^+ ، حيث أن ذرة الكبريت في هذه الجزيئة تعتبر ذات نقص في الكثافة الإلكترونية كما هو موضح أدناه:



ويمكن أن يُعبر عن ميكانيكية سلفنة البنزين كما يلي:



وبالرجوع إلى الميكانيكية نلاحظ أن كل خطواتها عبارة عن اتزان، بما في ذلك الخطوة الأولى والتي تتضمن تكون SO_3 من حمض الكبريتيك، لذلك فإنّ التفاعل الكلي هو عبارة عن تفاعل عكسي يتضمن حالة اتزان أيضاً.

ومن الدلائل التي تشير إلى أن الإلكتروليفيل المهاجم في تفاعل السلفنة هو SO_3

ما يلي:

1- معدل التفاعل باستخدام SO_3 أكبر مما هو في حالة استخدام H_2SO_4 ، كذلك

لوحظ وجود تناسب طردي بين معدل التفاعل وتركيز SO_3 .

2- من دراسة التفاعل العكسي (Desuphonation)، وجد أن المادة المتفككة هي

الأيون ArSO_3^- وليس ArSO_3H ، وهذا يدل على أن الإلكتروليفيل المهاجم هو

SO_3 .

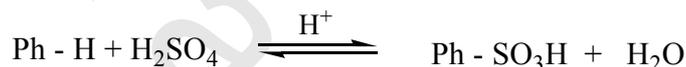
3- من المعروف أنه في حالة استخدام D_2SO_4 فإن تركيز SO_3D^+ يكون أكبر من

تركيز SO_3H^+ في حالة استخدام H_2SO_4 ، وعليه، إذا كان الإلكتروليفيل المهاجم

هو SO_3H^+ فإن تفاعل السلفنة سيكون أسرع في حالة استخدام D_2SO_4 ، ولكن عملياً وجد العكس.

3-4 نزع مجموعة السلفونيل (البرتنة) Desulphonation (Protonation)

يتم هذا التفاعل عن طريق تسخين حمض السلفونيك الأروماتي مع محلول مائي لحامض معدني، وعادة ما يجري التفاعل عند درجة حرارة تتراوح من 100 - 180 درجة مئوية، وينتج عن ذلك استبدال مجموعة السلفونيل ($-SO_3H$) بذرة هيدروجين، ويمكن النظر إلى هذا التفاعل على أنه عملية عكسية لتفاعل السلفنة.

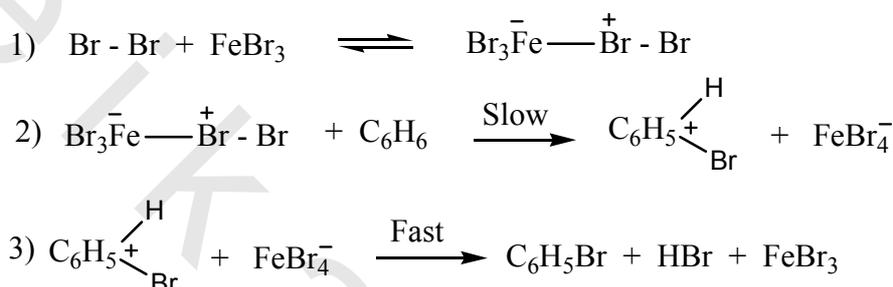


وبالرجوع إلى أسس الاتزان الكيميائي للتفاعلات العضوية، يمكن أن نجعل هذا التفاعل ينزاح إلى الاتجاه المرغوب فيه، فإذا كان تفاعل السلفنة هو المرغوب أي إزاحة التفاعل ناحية اليمين فيجب هنا استخدام كمية زائدة (excess) من حمض الكبريتيك المركز أو المدخن، كذلك فإن عملية سحب الماء من التفاعل وبشكل مستمر تعمل على إزاحة الاتزان ناحية اليمين. أما إذا كان الهدف إجراء تفاعل نزع لمجموعة السلفونيل من المركب الأروماتي، فإنه يتوجب استخدام تركيز منخفض من الحمض، وكذلك العمل على فصل الهيدروكربون الناتج من التفاعل، وعادة ما يتم ذلك باستخدام التقطير البخاري (Steam distillation).

4-4 الهلجنة: Halogenation

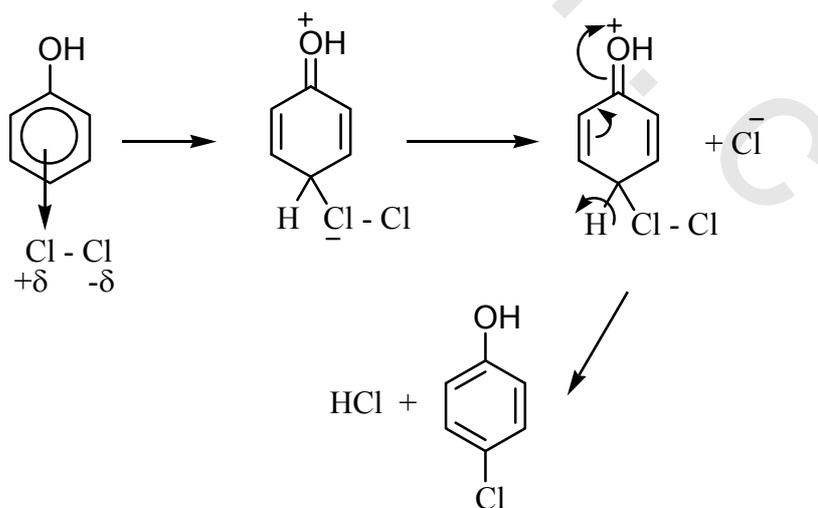
يمكن برّومة أو كلورة المركبات الأروماتية عن طريق معاملتها بالبروم أو الكلور في وجود عامل حفاز مثل $FeCl_3$ ، $FeBr_3$ ، $ZnCl_2$ أو I_2 ، ويكمن دور العامل الحفاز والذي يعتبر من أحماض لويس في تحفيز عملية حدوث درجة من الاستقطاب

في جزيئة الهالوجين، وبالتالي يساعد في ارتباط النهاية أو الطرف الموجب لجزيئة الهالوجين، مع ذرة الكربون في النظام الأروماتي، كذلك يساعد حامض لويس في إزاحة أو فقد أيون الهاليد لتكوين المعقد سجما (σ -complex).



كذلك ومن جهة أخرى يعمل الأيون FeBr_4^- المتكون من FeBr_3 ، على إزاحة البروتون من المعقد سجما ليعطي الناتج.

وفي بعض الحالات، فإن تفاعل الكلورة أو البرومة يمكن إجراؤه في غياب حامض لويس، إذا ما كان المركب المراد هلجنته نشطاً، مثل الفينولات، أو الأمينات، ويتم التفاعل هنا عن طريق حدوث استقطاب لجزيئة الهالوجين بتأثير المركب الأروماتي نفسه.

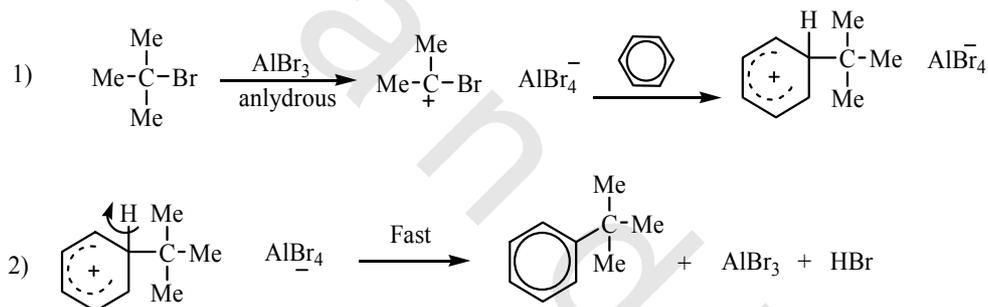


Friedel - crafts alkylation

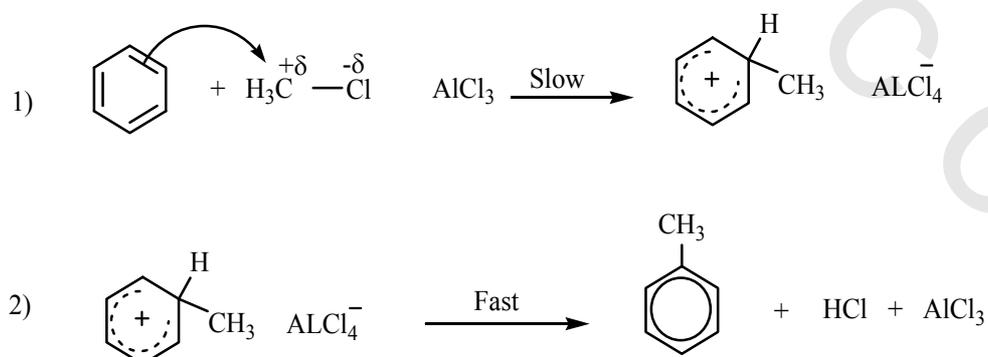
5-4 الكله فريدل - كرافت:

من أهم عوامل الألكله في هذا النوع من التفاعلات هي هاليدات الألكيل والتي تستخدم في وجود أحماض لويس، كذلك يمكن استخدام الكحولات، والألكينات في وجود حوامض بروتونية.

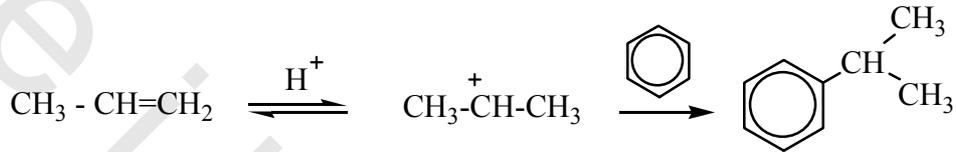
يعمل حامض لويس على زيادة استقطاب الرابطة C-X في هاليدات الألكيل وفي بعض الأحيان يكون الالكتروفيل المهاجم هو الكربوكاتيون الناتج من التأين الكلي لـ R-X ، وهذا يحدث في حالة ما يكون الكربوكاتيون الناتج مستقر بشكل كافي.



أما في حالة ما إذا كان الكربوكاتيون المحتمل تكونه ذو استقرار منخفض فإنه من المنطقي توقع أن يكون الالكتروفيل المهاجم هو عبارة عن جزيء مستقطب.



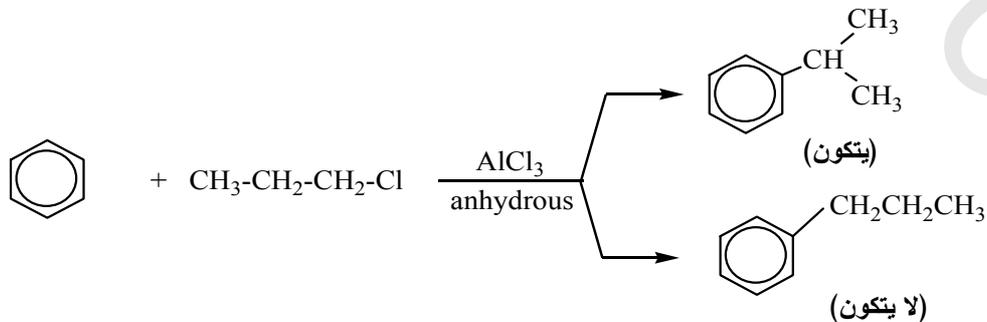
وفي حالة استخدام الألكينات لعملية الألكلة تحت ظروف تفاعل فريدل - كرافت، فإنه من الضروري استخدام حامض بروتوني وذلك لتكوين كربوكاتيون يمكنه مهاجمة الحلقة الأروماتية.

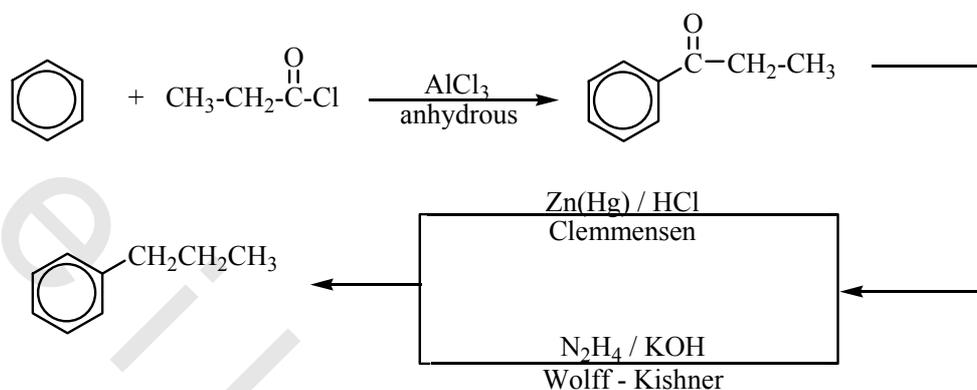


ومن الحقائق الواجب مراعاتها في تفاعل الألكلة، هو إمكانية حدوث عملية إعادة الترتيب (Rearrangement) للكربوكاتيونات الأقل استقراراً إلى الأكثر استقراراً، وهذا ما يفسر تكون المركب t-amylbenzene كناتج ألكلة البنزين باستخدام Neopentyl chloride.

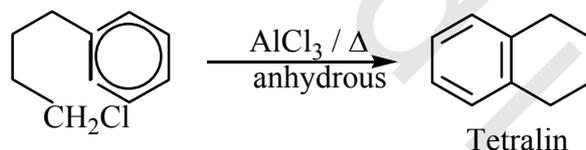


ونتيجة لمصاحبة عملية إعادة الترتيب لتفاعلات الألكلة باستخدام هاليدات الألكيل الأولية، فإن مركبات n-alkyl Benzene تحضر عادةً عن طريق تفاعل الأسيلة متبوعاً باختزال المركب الناتج باستخدام تفاعل Clemmensen أو Wolff-kishner.





ومن الاستعمالات الهامة لتفاعل فريدل - كرافت علاوة على التخليقات العضوية المختلفة، هو استعماله في تكوين الحلقات، وفي غالب الأحيان يتم ذلك بتسخين المركب الأروماتي المحتوي على ذرة الهالوجين في المكان المناسب مع AlCl_3 لا مائي، وكمثال على ذلك تحضير التترالين.

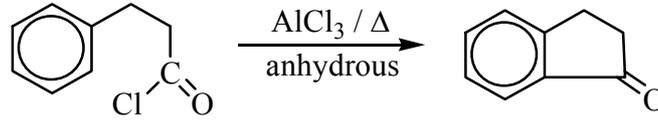


Friedel-crafts acylation

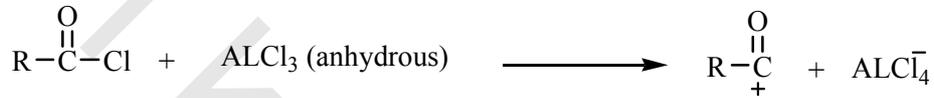
6-4 أسيلة فريدل - كرافت:

تعتبر أسيلة فريدل - كرافت من أهم الطرق لتحضير الكيتونات الأريلية (Aryl-Ketones)، والكواشف المستخدمة هنا ليست فقط هاليدات الأسيل، وإنما يمكن استخدام الانهيدريدات والكيتونات، ويتم تفاعل الأسيلة في وجود عامل مساعد هو حمض لويس، وهو نفسه المستخدم في الألكلة، ومن الممكن أن يتم تفاعل فريدل - كرافت داخل الجزيئة نفسها، وهذا يحدث غالباً في تفاعلات قفل الحلقات.

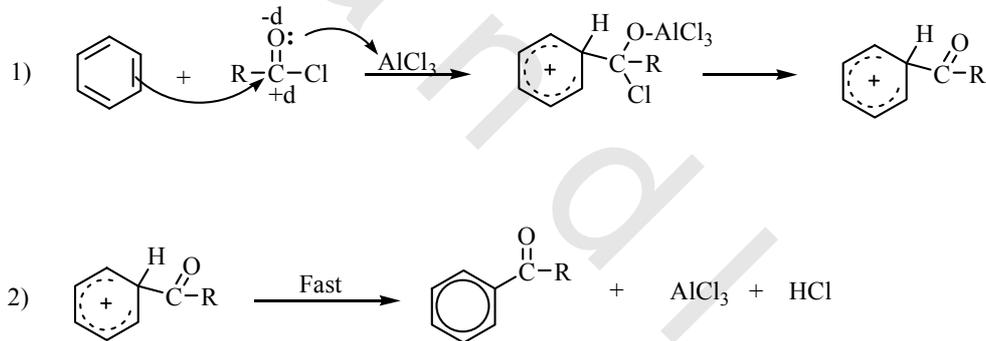
■ ■ الفصل الرابع ■ ■



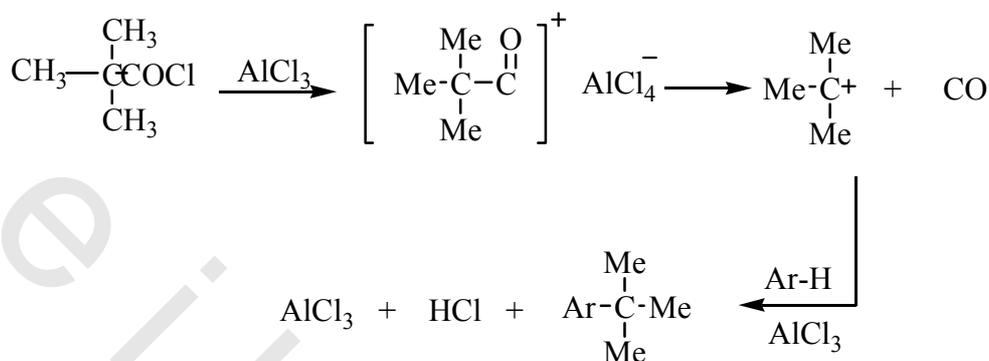
وأغلب الدلائل تشير إلى أن الالكتروفيل المهاجم في تفاعلات الأسيلاه هو أيون الأسيليوم (Acylium ion).



كذلك توجد العديد من الدلائل التي تُشير إلى أن هذا الأيون يمكن أن يكون موجوداً على هيئة معقد مع حامض لويس.



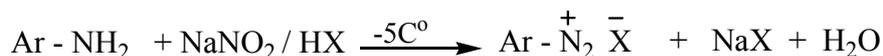
وفي بعض الحالات، وخاصةً عندما تكون مجموعة R في RCO ذات تفرع فمن الممكن أن تحدث عملية فقد لجزيئة أول أكسيد الكربون (Decarboxylation) مصحوبة بتكون كاربوكاتيون (عادةً ثلاثي)، مما يؤدي إلى حدوث عملية الكله بدلاً من الأسيلاه، ويحدث هذا أحياناً على شكل تفاعل جانبي، ومن الأمثلة على ذلك ما يحدث في حالة استخدام ثلاثي ميثيل كلوريد الأسيثيل (Trimethyl acetylchloride)، كما هو موضح في المعادلة الآتية:



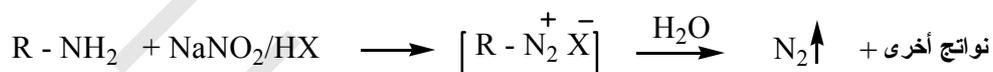
ومن الملاحظات الهامة، أنّ عملية التحول من أيون الأسيليوم إلى كاربوكاتيون الكيلي تقل في حال أسيله المركبات الأروماتية النشطة، ويفسر هذا على أساس أن المركب الأروماتي النشط يتفاعل مع أيون الأسيليوم قبل حدوث عملية فقد لأول أكسيد الكربون، أي قبل تحول أيون الأسيليوم إلى كاربوكاتيون الكيلي وثاني أكسيد كربون، وكمثال على ذلك تفاعل ثلاثي ميثيل كلوريد الأسيتيل مع كلاً من البنزين، التولوين، الأنيزول في وجود AlCl_3 ، حيث وجد أن نسبة CO المتكونة كانت 90، 50، 10% على الترتيب.

7-4 النترة: Nitrosation

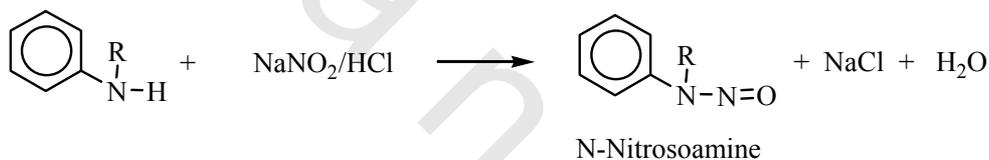
يتضمن تفاعل النترة معالجة المركب العضوي بحمض النيتروز (Nitrous acid) (HNO_2)، والذي يمكن الحصول عليه بتأثير الأحماض المعدنية على نترت الصوديوم (Sodium nitrite)، ولا تستجيب كل المركبات العضوية لهذا التفاعل بنفس الطريقة، بل نجد أنها تختلف في موقع التفاعل، والنواتج المتكونة منه، فالأمينات الأروماتية الأولية تعطي المركبات المعروفة بأملح الدايازونيوم (Diazonium salts)، والتي لها أهمية كبيرة في عمليات التخليق العضوي.



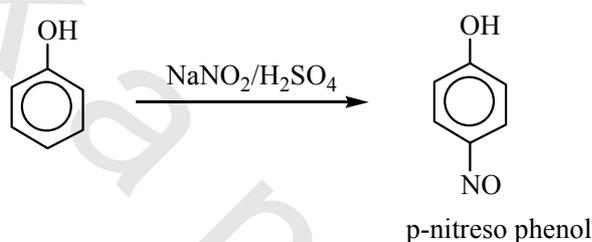
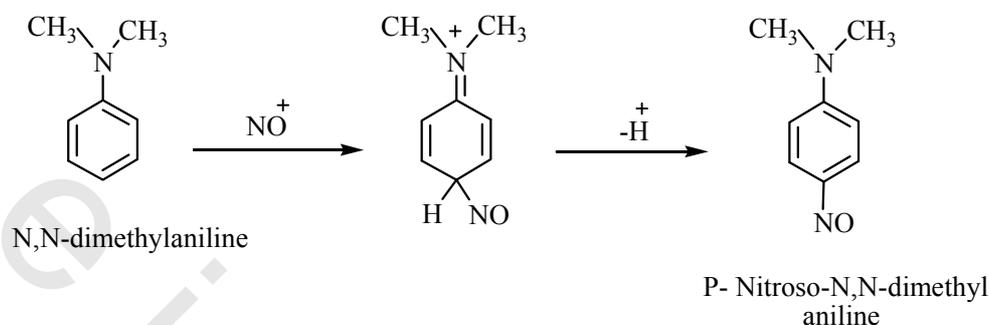
في حين أن الأمينات الأليفاتية الأولية، تكون أملاح الدايازونيوم الناتجة من تفاعلها مع حمض النيتروز غير ثابتة، وتتفكك إلى العديد من النواتج غير المحددة بالإضافة إلى تحرر غاز النيتروجين (N₂).



الأمينات الثانوية بشكل عام أليفاتية وأروماتية، تتفاعل مع حمض النيتروز وتعطي مركبات تعرف بمشتقات N - نيتروزأمين (N - Nitrosoamines).



الأمينات الأروماتية الثالثية (Tertiary aromatic amines) تتفاعل مع حمض النيتروز عن طريق تفاعل استبدال الكروفيلي أروماتي، ويتوقع أن يكون الإلكتروفيل المهاجم هنا هو NO⁺ (Nitrosonium ion) وبالتالي فإن التفاعل يتم على الحلقة الأروماتية وغالباً في الموقع بارا. والجدير بالذكر هنا أن أيون النيتروزونيوم NO⁺ يعتبر من الإلكتروفيلات الضعيفة، مقارنة بالإلكتروفيلات الخاصة بالنيترة والسلفنة وغيرها، وهذا ما يُفسر اقتصر هذا التفاعل على الحلقات الأروماتية الحاملة لمجموعة دافعة قوية للإلكترونات، مثل (-NR₂) (dialkylamino)، أو مجموعة الهيدروكسي.

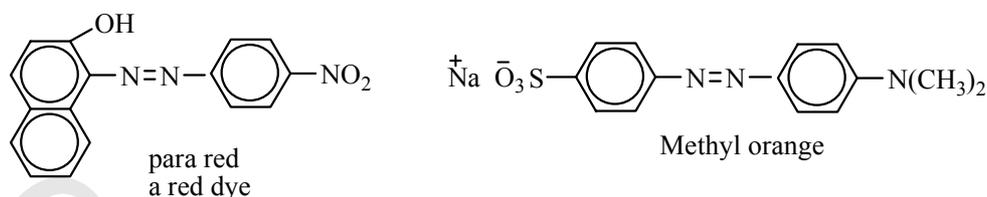


Synthesis of azo compounds (Coupling of diazonium Salts)

8-4 تفاعل تحضير صبغة الأزو (ازدواج أملاح الدايازونيوم)

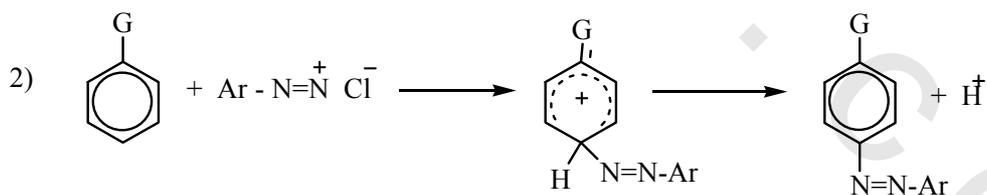
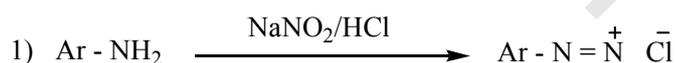
تحت الظروف المناسبة يمكن أن تتفاعل أملاح الدايازونيوم مع بعض المركبات الأروماتية النشطة، لتعطي مركبات ذات الصيغة العامة $\text{Ar-N=N-Ar}'$ والتي تعرف بمركبات الأزو (Azo compound)، تتميز هذه المركبات بألوانها المختلفة ويرجع ذلك إلى وجود النظام المتبادل في تركيبها الجزئي، فيمكن أن تتواجد مركبات منها باللون الأحمر، الأزرق، الأصفر، الأخضر والبرتقالي، ولهذا السبب فإن لهذه المركبات أهمية صناعية كبيرة، حيث أن أكثر من 40% من الأصباغ المستعملة في الصناعة هي عبارة عن مركبات أزو مختلفة، كذلك تستخدم هذه المركبات كأدلة كيميائية (Chemical indicators)، مثل تلك المستخدمة في المعايرات (Titrations) كالميثيل البرتقالي وغيرها.

■ ■ الفصل الرابع ■ ■



إن المركبات الأروماتية التي يمكن أن تُهاجمَ بواسطة أيون الدايازونيوم، هي تلك المحتوية على مجموعة طاردة قوية للإلكترونات (powerfully electron-releasing groups) مثل ($-OH$ ، $-NH_2$ ، $-NHR$ ، $-NR_2$)، وعادةً ما يتم الاستبدال هنا في الوضع بارا بالنسبة للمجموعة المُنشطة.

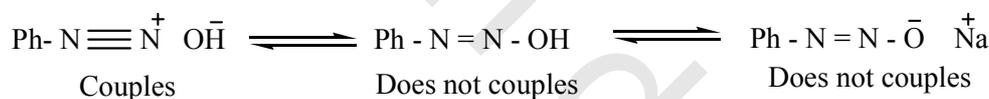
أُثبتت الدراسات الكيناتيكية لهذا التفاعل (بالإضافة إلى حقيقة أن المجموعات الطاردة تزيد من نشاط المركب الأروماتي تجاه تكوين مركبات الأزو)، أن هذا التفاعل هو تفاعل استبدال إلكتروفيلي أروماتي (Electrophilic aromatic substitution) ويكون فيه أيون الدايازونيوم ($Ar-N=N^+$) هو الإلكتروفيل المُهاجم.



لقد تبث من الدراسات والتجارب، أن المركبات التي يمكن أن تُهاجمَ بواسطة أيون الدايازونيوم، وتكون مركبات الأزو، هي نفسها تلك المركبات التي يمكن أن تُهاجمَ بواسطة أيون النيتروزونيوم، وتعطي ناتج تفاعل النترزة (Nitrozaion)،

وهذا يشير إلى أن كلاً من أيون الدايازونيوم ($Ar-N=N^+$)، وأيون النتروزونيوم (NO^+)، لها تقريباً نفس القوة كالألكتروليفيلات، وكلاهما إلكتروفيلاً ضعيفاً لا يتفاعل إلا مع المركبات الأروماتية النشطة.

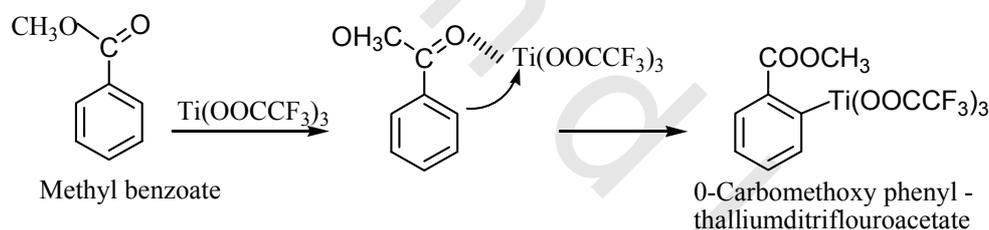
إن تفاعل تكوين صيغة الأزو، يعتبر من أكثر التفاعلات حساسية تجاه حمضية (Acidity) وقلوية (Alkalinity) الوسط الذي يجري فيه، ومن هنا فإن ضبط الرقم الهيدروجيني للوسط يعتبر من أهم الأمور في هذا النوع من التفاعلات وكما ذكر سابقاً فإن الأيون المهاجم في هذا التفاعل هو أيون الدايازونيوم (ArN_2^+) وفي وجود أيون الهيدروكسيل، فإن هذا الأيون يتواجد في حالة اتزان مع المركب غير المتأين (un-ionized) ذو الصيغة $Ar-N=N-OH$ والملح أو الأملاح المشتقة منه، والتي يمكن أن تتواجد بالصيغة $Ar-N=N-O^- M^+$ كما هو موضح فيما يلي:



ومنها يمكن استنتاج أن التركيز العالي من أيون الهيدروكسيل، يعمل على تحويل أيون الدايازونيوم القادر على الازدواج إلى مركب غير قادر على الازدواج وعليه يفضل استخدام تركيز منخفض من أيون الهيدروكسيل، مع الأخذ في الاعتبار عدم إمكانية استخدام تركيز عالي من الوسط الحامضي، والذي يمكن أن يؤثر على المادة المتفاعلة سواء كانت فينول أو أمين.

إن التركيز العالي من أيون الهيدروجين (H^+)، سيعمل على تحويل الأمين ($Ar-NH_2$) إلى الأيون المقابل ($Ar-NH_3^+$)، والذي بسبب الشحنة الموجبة على ذرة النيتروجين سيكون أقل فعالية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروني الأروماتي بشكل عام، وخاصةً تجاه الألكتروليفيلات الضعيفة، وبالتالي فإن زيادة تركيز الوسط

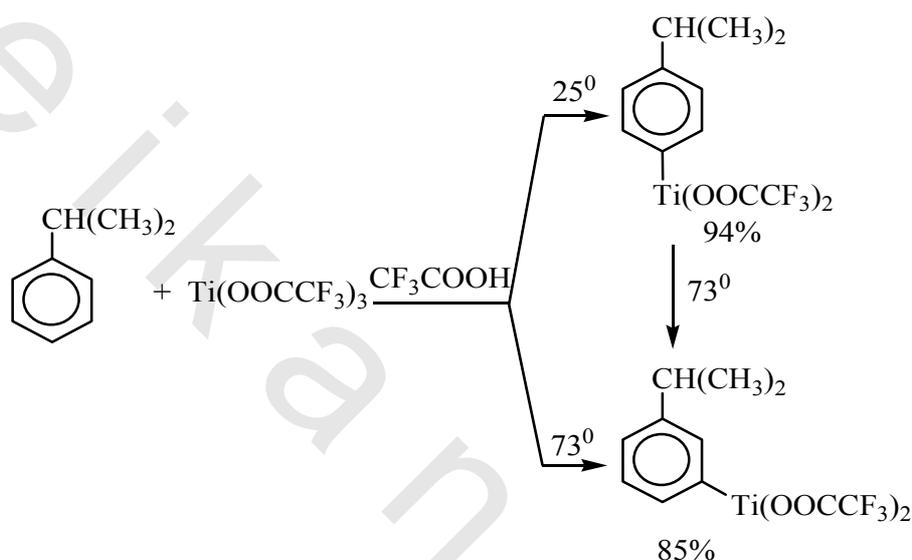
ضمن أهم الأمثلة والتي يكون فيها التوجيه غير اعتيادي، هي تلك التي تحدث في تفاعل إدخال ثلاثي فلورو أسيتات الثاليوم (Thallium trifluoroacetate)، أو ما يُعرف اصطلاحاً بتفاعل (Thallation)، حيث وُجد في هذا التفاعل أن المجموعات الموجودة أصلاً على الحلقة تؤثر على الفعالية (Reactivity) (كما هو متوقع في تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروني)، ولكن دور هذه المجموعات في عملية التوجيه يكون على غير المعتاد، وبعده طرق، فوجد أن مجموعة ثلاثي فلورو أسيتات الثاليوم تدخل على الموقع أورثو وبشكل كلي تقريباً، في حالة ما إذا كانت المجموعة الموجودة أصلاً على الحلقة هي: $-COOH$ ، $-COOCH_3$ ، $-CH_2OCH_3$ (على الرغم من أن بعض هذه المجاميع موجهة للوضع ميتا، وبعضها موجهة للوضع أورثو وبارا).



ويمكن أن يعزى هذا السلوك إلى ما يعرف بالتناسق (Complexing)، أو تكون ترابط بين الإلكترونيات المهاجم والمستبدل الأصلي على الحلقة، قبل الارتباط على الموقع أورثو، كما هو موضح في المعادلة أعلاه.

أما في حالة كون المستبدل الأصلي على الحلقة هو مجاميع مثل $-OCH_3$ ، $-R$ ، $-Cl$ فإن مجموعة ثلاثي فلورو أسيتات الثاليوم تدخل الموقع بارا فقط، ولا تتكون نسبة من الأيزومر أورثو، ويعزى ذلك إلى أن الإلكترونيات يفضل المواقع التي لا توجد بها مزاحمة فراغية، كون هذا الإلكترونيات ذو حجم كبير ومُتفرع. أيضاً من ضمن

الملاحظات غير الاعتيادية على هذا التفاعل، هو إمكانية تحويل أحد الأيزومرات الناتجة إلى الآخر، عن طريق المعالجة الحرارية، كما هو موضح في المثال الآتي:



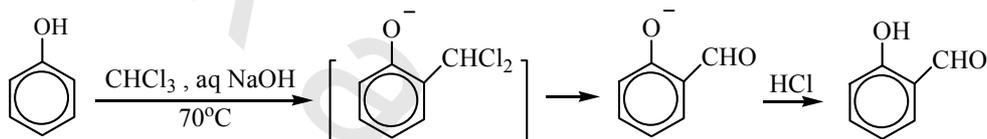
ومن الناحية التخليقية فإن لهذه المركبات أهمية كبيرة، ليس في كونها مركبات يمكن فصلها واستعمالها فقط، بل كمركبات وسيطة (Intermediates) يمكن من خلالها تحضير العديد من المركبات الأخرى، وخاصةً أنه يمكن استبدال مجموعة الثاليوم بالعديد من المجاميع الأخرى، والتي لا يمكن إدخالها على الأنظمة الأرومانية بشكل مباشر، كذلك فإن إمكانية دخول مجموعة الثاليوم إلى موقع غير الذي توجهه له المجاميع الموجودة أصلاً على الحلقة (Different regioselectivity) يتيح فرصة لتحضير مركبات لا يمكن تحضيرها بالطرق العادية فعلى سبيل المثال، لا تنجح الهلجنة المباشرة (Direct iodination)، للحلقات الأرومانية باستخدام اليود، ويمكن عوضاً عن ذلك الحصول على نتائج جيدة، وبمردود عالي من مفاعلة المركب الأروماتي مع الثاليوم ومن ثم معالجته بواسطة أيون اليود بهدف استبدال مجموعة الثاليوم، كما هو موضح فيما يلي:



Reimer - Tiemann reaction

10-4 تفاعل ريمر- تايمان:

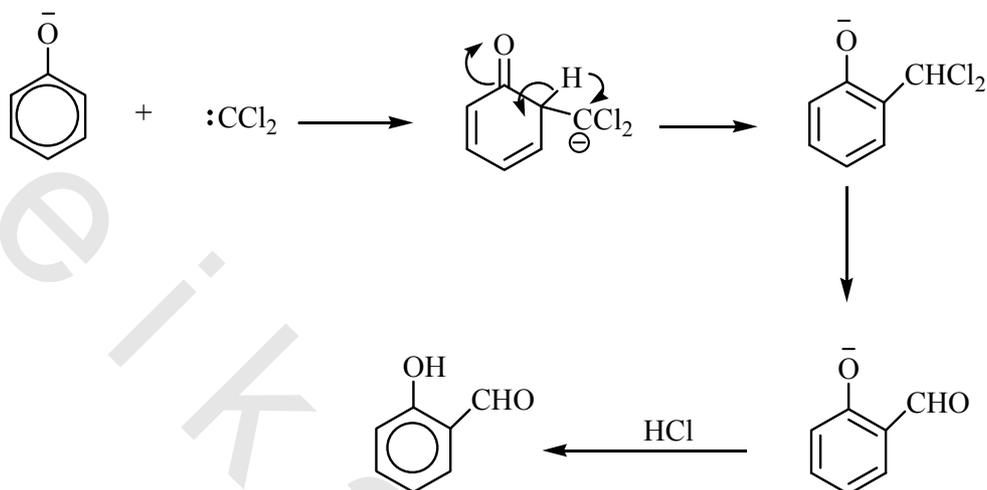
تفاعل ريمر- تايمان هو تفاعل يتضمن معالجة الفينول بواسطة الكلورفورم في وجود أيون الهيدروكسيل، حيث يتم بهذه الطريقة إدخال مجموعة -CHO على الحلقة الأروماتية، وعادةً ما يتم ذلك في الوضع أورثو.



يتضمن هذا التفاعل استبدال إلكتروفيلى على الحلقة الأروماتية لأيون الفينوكسيد، ويمكن هنا اعتبار أن الكاشف الألكتروفيلى هو CCl_2 (Dichloro carbene)، والذي يتكون بتأثير الوسط القلوي القوي على الكلورفورم، وكما سبق وأن أوضحنا (راجع البند 2-3-2) أن ثنائي كلوروكاربين يمكن أن يُضاف على الرابطة المزدوجة، وهذا يثبت أن هذه الجزئية يمكن أن تلعب دور الكاشف الإلكتروفيلى على الرغم من أنها جزئية متعادلة.

ومن هنا يمكن كتابة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلي:





11-4 تحديد النشاط النسبي لمشتقات البنزين

Determination of relative reactivity of benzene derivatives

كما عرفنا سابقاً (راجع البند 1-1-2، 2-1-2) تُقسّم المجاميع المختلفة والتي يمكن أن ترتبط بحلقة البنزين إلى مجاميع مُنشّطة (Activating) ومجاميع مُثبّطة (Deactivating)، فالمجاميع المُنشّطة هي تلك المجاميع التي تجعل الحلقة أكثر نشاطاً من حلقة البنزين ذاتها، والمجاميع المُثبّطة هي التي تجعل الحلقة أقل نشاطاً من حلقة البنزين، ويمكن تحديد النشاط النسبي لمشتقات البنزين نسبةً للبنزين نفسه بإحدى الطرق الآتية:

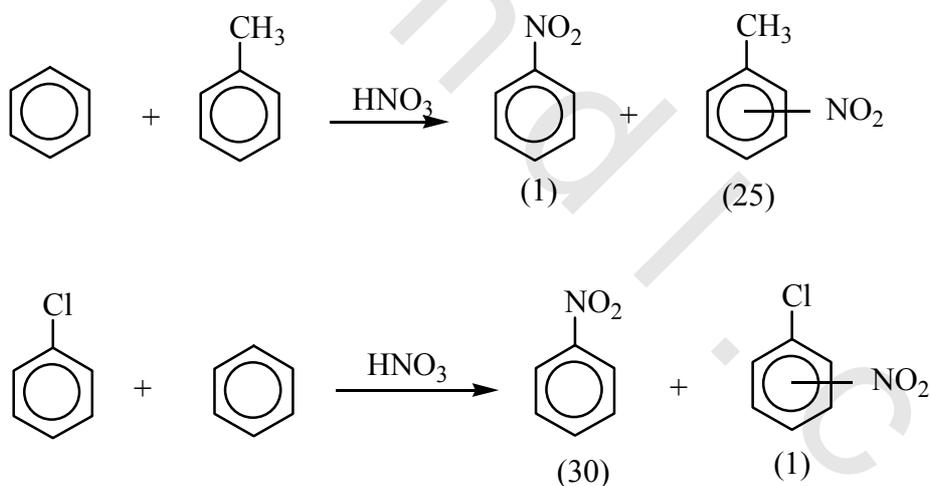
الطريقة الأولى تعتمد على قياس الوقت اللازم (Time required) لتفاعل مشتق البنزين، ومقارنة هذا الوقت مع الوقت اللازم لتفاعل البنزين نفسه، وهنا يجب أن تُجري هذه التفاعلات تحت نفس الظروف من تراكيز وضغط ودرجة حرارة وغيرها، فإذا كان الوقت اللازم لتفاعل المشتق أكبر من الوقت اللازم لتفاعل البنزين، فهذا يعني أن المجموعة المرتبطة بالحلقة في مشتق البنزين هي مجموعة مُثبّطة، وإذا

كان الوقت اللازم لتفاعل البنزين أكبر من الوقت اللازم لتفاعل المشتق، فهذا يعني أنّ المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين في المشتق هي مجموعة مُنشّطة، وكمثال على ذلك وجد أن الوقت اللازم لتفاعل التولوين مع حمض الكبريتيك المدخن (Fuming sulphoric acid)، يتراوح بين عشر وعشري الوقت اللازم لتفاعل البنزين مع نفس الكاشف، وتحت نفس الظروف، وهذا يعني أن التولوين يعتبر أنشط من البنزين تجاه الكاشف المذكور، أي أن مجموعة الميثيل المرتبطة بحلقة البنزين في التولوين تعمل على تنشيط الحلقة تجاه التفاعل المدروس (هنا استبدال إلكتروفيلي أروماتي)، أي أنّ مجموعة الميثيل هي مجموعة مُنشّطة.

والطريقة الأخرى لتحديد النشاط النسبي لمشتقات البنزين، تأتي من معرفة شدة الظروف (Severty of conditions) اللازمة لإجراء التفاعلات على المواد المدروسة، ومن ثمّ مقارنتها مع توحيد زمن التفاعل، فعلى سبيل المثال وجد أن نيترة البنزين تستغرق ساعة واحدة تقريباً، وذلك باستخدام مخلوط من حمض النيتريك والكبريتيك المركزين في درجة حرارة 60 درجة مئوية، في حين أن نيترة النيتروبنزين تستدعي معالجته باستخدام حمض النيتريك المدخن في وجود حمض الكبريتيك المركز، وفي درجة حرارة 90 درجة مئوية، وبالتالي يمكن استنتاج أن البنزين أكثر نشاطاً من النيتروبنزين تجاه التفاعل المدروس وأن مجموعة النيترو هي مجموعة مُثبّطة (deactivating group) للحلقة الأروماتية تجاه هذا التفاعل.

أما الطريقة الثالثة، والتي تعتبر أبسط الطرق تطبيقاً، هي التي تعرف بطريقة التفاعلات المُتنافسة (Competitive reactions)، والتي عادةً ما تكون نتائجها أدق وأفضل من الطرق السابقة، وتعتمد هذه الطريقة على تنافس المواد المتفاعلة على كمية محدودة من الكاشف، حيث يتم خلط كميات متساوية من المواد المتفاعلة المدروسة، ومعالجتها بكمية محدودة من الكاشف، وبالتالي ومن تحديد كميات المواد

الناتجة وتركيبها، يمكن معرفة النشاط النسبي للمتفاعلات، ويشترط في هذه الطريقة أن لا تكون هناك احتمالية لتفاعل المواد المتنافسة، فمثلاً عند معالجة مخلوط مكون من كميات متكافئة من البنزين والتولوين، بكمية قليلة من حمض النيتريك في المذيب المناسب، وجد أن كمية المركب الناتج من نيترة التولوين وهو الأورثو نيترو تولوين، تُعادل 25 ضعفاً من ناتج نيترة البنزين، وهذا يعني أن التولوين أنشط من البنزين بما يعادل 25 ضعفاً، وابتاع نفس الطريقة تمت دراسة النشاط النسبي للكلوروبنزين نسبةً إلى البنزين، ووجد أن البنزين أكثر نشاطاً من الكلوروبنزين بما يعادل 30 ضعفاً، وهذا راجع إلى وجود ذرة الكلور، والتي تعتبر من المجموعات المثبطة.



The ortho / para ratio

4-12 نسبة الأورثو إلى البار:

في تفاعلات الاستبدال الأروماتي الألكتروفي لمشتقات البنزين أحادية الاستبدال، يتوقع أن تكون نسبة الأورثو إلى البار (O/p ratio) تساوي 2 ، وهذا

التوقع مبني على أساس أن هناك موقع بارا واحد مقابل موقعين أورثو (هذا بافتراض غياب جميع المؤثرات الأخرى)، ولكن عملياً لم يتم الحصول على هذه النسبة، بل العكس، وجد أن الموقع بارا هو المفضل، وربما يعزى ذلك إلى بعض العوامل الفراغية، فنجد أن الموقع أورثو قريب من المجموعة المستبدلة في حين أن الموقع بارا بعيد، وهذا يقلل من التأثيرات الفراغية عليه ويجعله مفضلاً للهجوم بالالكتروفيلات.

إن هذا التأثير الفراغي، والذي يعمل على تقليل نسبة (o/p) تم إثباته عملياً للمجموعات المستبدلة الصغيرة والكبيرة، فكلما زاد حجم المجموعة المستبدلة زاد معها هذا التأثير، وقلت نسبة (o/p)، فمثلاً كانت النتائج لتفاعل نيترة بعض الكيالات البنزين تحت نفس الظروف، كما يلي:

Compound	PhCH ₃	PhCH ₂ CH ₃	PhCH(CH ₃) ₂	PhC(CH ₃) ₃
o/p Ratio	1.57	0.93	0.48	0.22

ومن جهة أخرى يتوقع أن تقل نسبة o/p كلما زاد حجم المجموعة المهاجمة، فمثلاً كلورة الكلوروبنزين (والتي يتوقع أن يكون الالكتروفيل المهاجم فيها هو Cl⁺) أعطت نسبة (o/p = 0.7)، في حين أن نيترة الكلوروبنزين (حيث يتوقع أن يكون الالكتروفيل المهاجم هو NO₂⁺) أعطت نسبة (o/p = 0.4).

ولكن ليس دائماً العامل الفراغي هو المؤثر الوحيد، فمثلاً من دراسة تفاعل نيترة هاليدات البنزين المختلفة، أمكن الحصول على النتائج الآتية:

Compound	PhF	PhCl	PhBr	PhI
o/p Ratio	0.14	0.44	0.60	0.63

فبالرغم من زيادة حجم المستبدل من F إلى I إلا أن نسبة o/p زادت، وهنا إذا كان العامل الفراغي هو العامل المؤثر، فيجب أن تكون نسبة o/p للمركب

ph-I هي الأقل، وذلك لكبر حجم ذرة اليود، ولكن النتائج أوضحت العكس، ويفسر ذلك بأن العامل المسيطر هنا هو العامل الحثي (Inductive effect)، فمن المعروف أن ذرة الفلور هي أكثر هذه الذرات سالبية، وبالتالي فإن الموقع أورثو المجاور لها سيكون أكثر المواقع في العجز الإلكتروني، مما يقلل من احتمالية مهاجمته بواسطة الالكتروفيل وهذا بدوره يقلل من نسبة o/p.

وفي بعض الحالات الأخرى، نجد أن هذه النسبة قد تزداد أو تنقص، بسبب ما يعرف بتأثير المجموعة المجاورة (Neighboring group effect)، فمثلاً في تفاعل نيترة المركب Methyl phenylethyl ether باستخدام N_2O_5 ، وجد أن نسبة o/p أكبر من تلك المتحصل عليها من إجراء تفاعل النيترة للمركب السابق باستخدام مخلوط حمض النيتريك والكبريتيك، ويمكن أن يعزى ذلك إلى التأثيرات المتبادلة بين الالكتروفيل والمجموعة الموجودة أصلاً على الحلقة، كما هو موضح في المعادلة الآتية:

