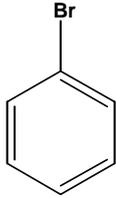
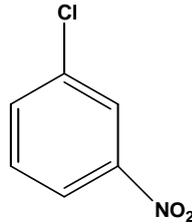


## هاليدات الاريل Aryl Halides

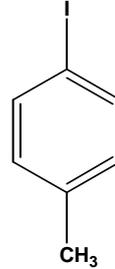
تدعى المركبات الحاوية على هالوجين متصل مباشرة إلى الحلقة الاروماتية بهاليدات الاريل .  
هذه المركبات لها الصيغة العامة Ar-X ( X=I, Br, Cl ,F ) أما Ar فيمكن أن يكون phenyl (فينيل) ، أو فنيل معوض ( substituted phenyl ) وحتى النفثيل ( naphthyl )



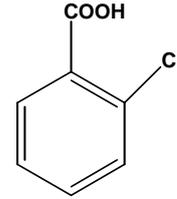
Bromobenzene



m- Chloronitrobenzene



p- Iodotoluene



O-Chlorobenzoic acid

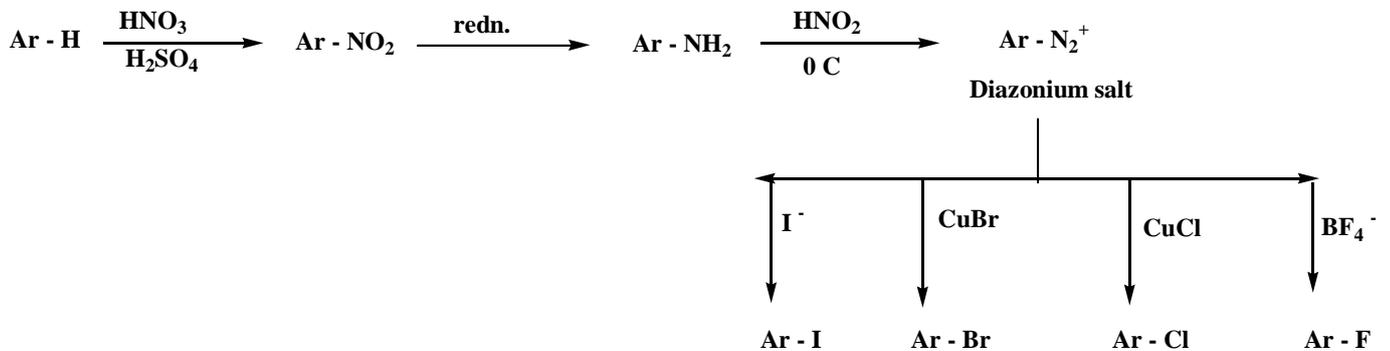
من المعلوم أن التفاعل المميز لهاليدات الالكيل هو تفاعل التعويض النيوكليوفيلي . إلا أنه سنجد أن مركبات هاليدات الاريل غير فعالة نسبياً تجاه هذا النوع من التفاعل إلا في حالة وجود بعض المجاميع على الحلقة الاروماتية التي ستزيد من فعاليتها .

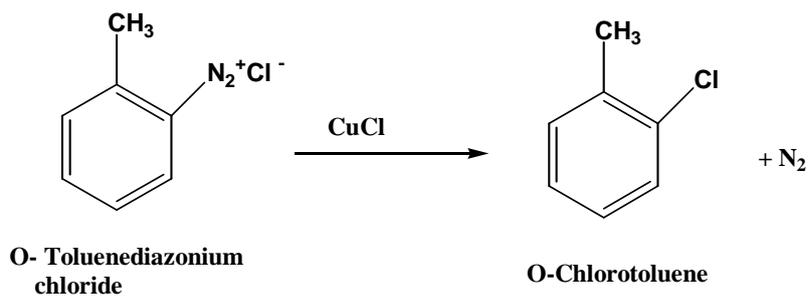
### الخواص الفيزيائية : physical properties

لهاليدات الاريل خواص فيزيائية مشابهة لهاليدات الالكيل إلا إذا احتوت على مجاميع وظيفية خاصة تؤثر في خواصها الفيزيائية . فمثلاً هاليدات الاريل لا تذوب في الماء إلا أنها تذوب في المذيبات العضوية

### طرق تحضير هاليدات الاريل : Preparation of aryl halides

#### ١- من أملاح الديازونيوم : from diazonium salts



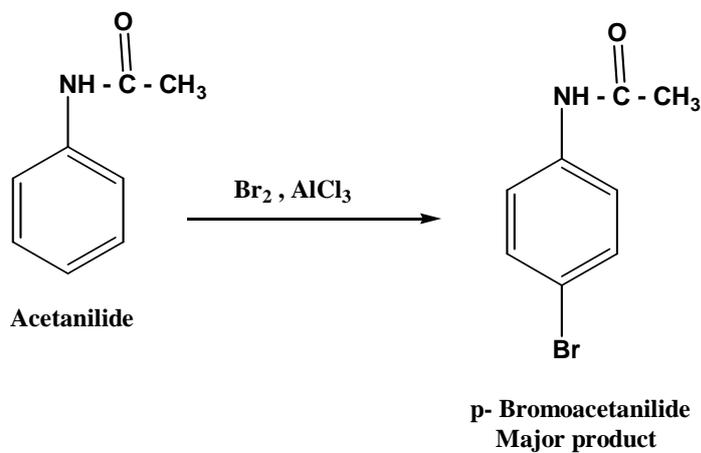
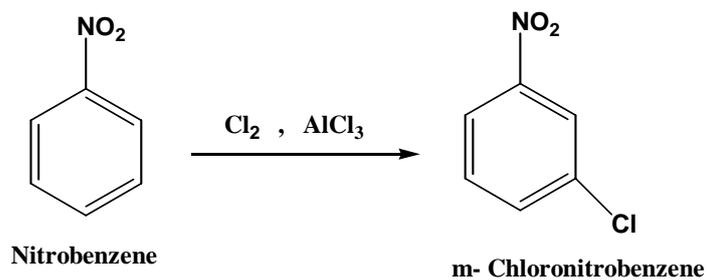


## ٢- الهلجنة : Halogenation :



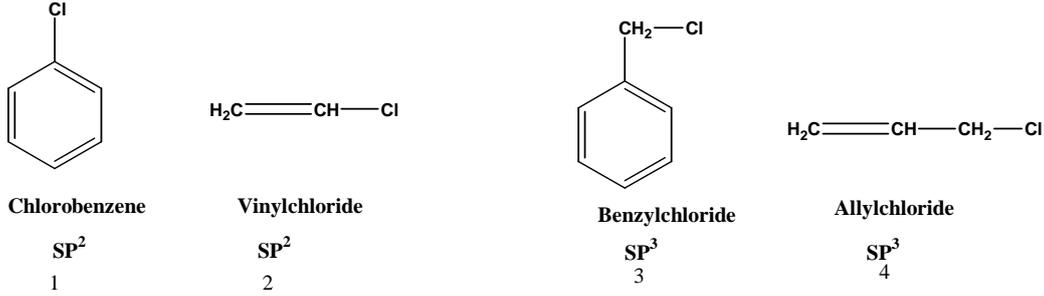
Lewis acid =  $\text{FeCl}_3$  ,  $\text{AlCl}_3$

$\text{X}_2 = \text{Cl}_2$  ,  $\text{Br}_2$

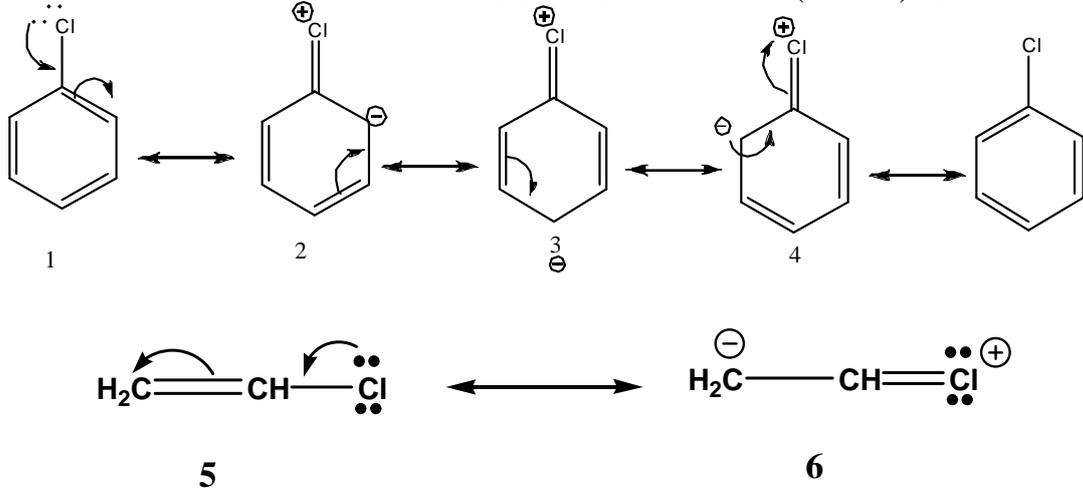


الفعالية القليلة لهاليدات الارييل والفاينيل : Low reactivity of aryl and vinyl halides

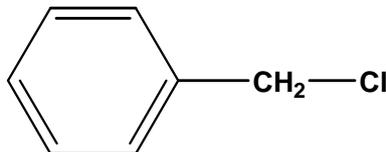
من الملاحظ أن تراكيب هاليدات الارييل والفاينيل يشتركان في أن ذرة الهالوجين في كلا المركبين تتصل بمركز غير مشبع ( $SP^2$ ) وفي هذا يختلفان عن هاليدات الالكيل التي تتصل فيها ذرة الهالوجين إلى مركز مشبع ( $SP^3$ ) فمثلا في كلوروبنزين (Chlorobenzene) وكلوريد الفاينيل (Vinyl chloride) يتضح أن ذرة الكلور متصلة إلى ذرة كربون ثلاثية ( $SP^2$ ) بينما كلوريد البنزيل (Benzylchloride) وكلوريد الاليل (Allylchloride) فان ذرة الكلور تتصل بذرات كربون هرمية رباعية ( $SP^3$ )



يعزى سبب قلة فعالية هاليدات الارييل والفاينيل تجاه تفاعلات الإزاحة النيوكليوفيلية إلى عاملين مختلفين أولهما عدم تمرکز الالكترونات (انتشارها) من خلال ظاهرة الرنين والثاني الاختلاف في طاقة الأصرة ( $\delta$  سكما) بسبب تهجين ذرة الكربون .



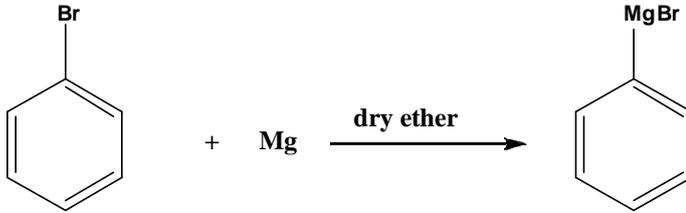
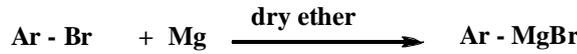
نلاحظ من التراكيب الهجينية (٢, ٣, ٤, ٦) أن ذرة الكلور مرتبطة بذرة الكربون بأصرة تنشأ من مساهمة لأكثر من زوج من الالكترونات (يعني أنها أقوى من أن تكون أصرة منفردة نفية، يوجد بعض الخواص للأصرة المزدوجة). يعني أن هذه التراكيب مستقرة بالرنين وان هذه الاستقرارية ستزيد من طاقة التنشيط لتفاعل الإزاحة وبالتالي يبطي التفاعل. وعلية فان تفاعل مثل هذه المركبات بتفاعلات تتضمن إزاحة ذرة هالوجين سيكون إبطا من تفاعلات هاليدات الالكيل مثل كلوريد البنزيل والذي لا يمكن فيه كتابة تراكيب هجينية .



التعليل الأخر لقلّة الفعالية يمكن أن يعزى إلى الاختلاف في نوع ذرات الكربون المتصل بها الهالوجين. ففي هاليدات الألكيل مثل ( Benzylchloride ) و ( Allylchloride ) فان ذرة الكربون الحاملة للهالوجين تنشأ من مدارات (  $SP^3$  ) المهجنة. بينما في ( Chlorobenzene ) و ( Vinylchloride ) فهي تنشأ عن مدارات (  $SP^2$  ) المهجنة وبالتالي فهي اقصر وأقوى وعلية فإنها تحتاج إلى ظروف أكثر قسوة لكي تتفاعل بالمقارنة مع هاليدات الألكيل. من الأدلة التي تؤيد صحة التوقعات المسببة لقلّة الفعالية هي طول الأصرة فلقد وجد بان طول أصرة ( C-Cl ) في ( Chlorobenzene ) و ( Vinylchloride ) هي ( 1.69 Å ) انكرستوم مقارنة بطول أصرة ( C-Cl ) في العديد من كلوريدات الألكيل والتي تتراوح بين ( 1.77 - 1.80 Å )

### تفاعلات هاليدات الاريل : Reactions of aryl halides

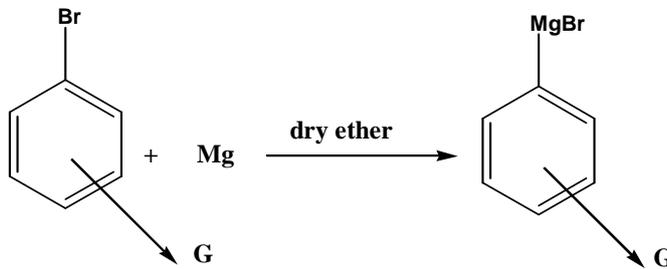
#### 1- تكوين كاشف كرينيارد : Formation of Grinard reagent



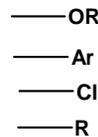
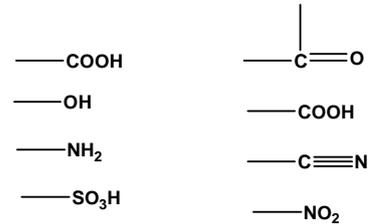
Bromobenzene

Phenylmagnesiumbromide

\*بالنسبة لتحضير ( Aryl magnesium halides ) فأنه يجب الحذر من وجود بعض المجاميع والتي لا يمكن تحضير الكاشف في وجودها. فمثلا وجود المجاميع التالية - , COOH ( ليعطي البنزين المعوض ) . كذلك فان وجود مجموعة كاربونيل ( الديهايد او كيتون ) أو استر أو وجود مجموعة (CN) سيحدث إضافات ضمن الجزئية وبالتالي لا يتكون كاشف كرينيارد. أما وجود مجموعة (  $NO_2$  ) فسيؤكسد كاشف كرينيارد. يتضح مما ذكر بأنه يجب تحضير ( هاليدات اريل مغنيسيوم ) أما من هاليدات الاريل غير المعوضة أو الحاوية على مجاميع لا تؤثر على تكوين الكاشف وفيما يلي تصنيف هذه المجاميع .



G : يجب أن لا تكون

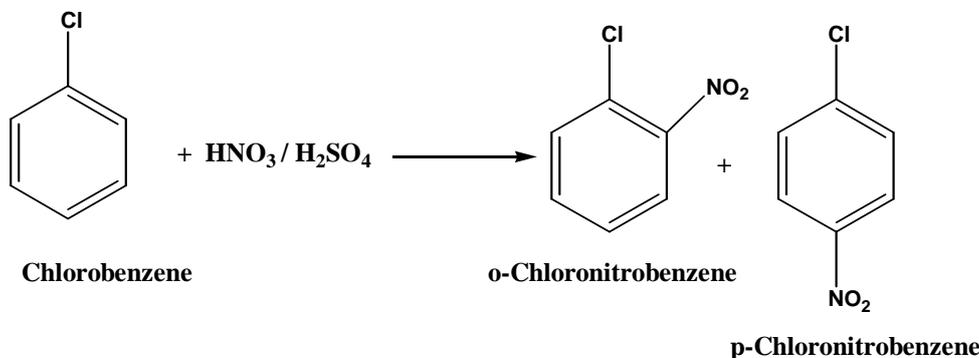


G : يمكن أن تكون

## ٢- التعويض الالكتروفيلي الاروماتي . التعويض على الحلقة الاروماتية

### Electrophilic aromatic substitution . Substitution in the aromatic ring

الهالوجينات بصورة عامة مجاميع تقلل من فعالية الحلقة الاروماتية وتوجه نحو موقع , Ortho Para في تفاعلات التعويض الالكتروفيلي



الهالوجينات من المجاميع المخفضة للتفاعل والموجهة نحو مواقع الاورثو والبارا . فهي تسحب الالكترونات بواسطة تأثير الحث ( **Inductive effect** ) وتهب الالكترونات بتأثير الرزونانس ( الرنين ) والملاحظ أن التأثيران يعملان في أن واحد .

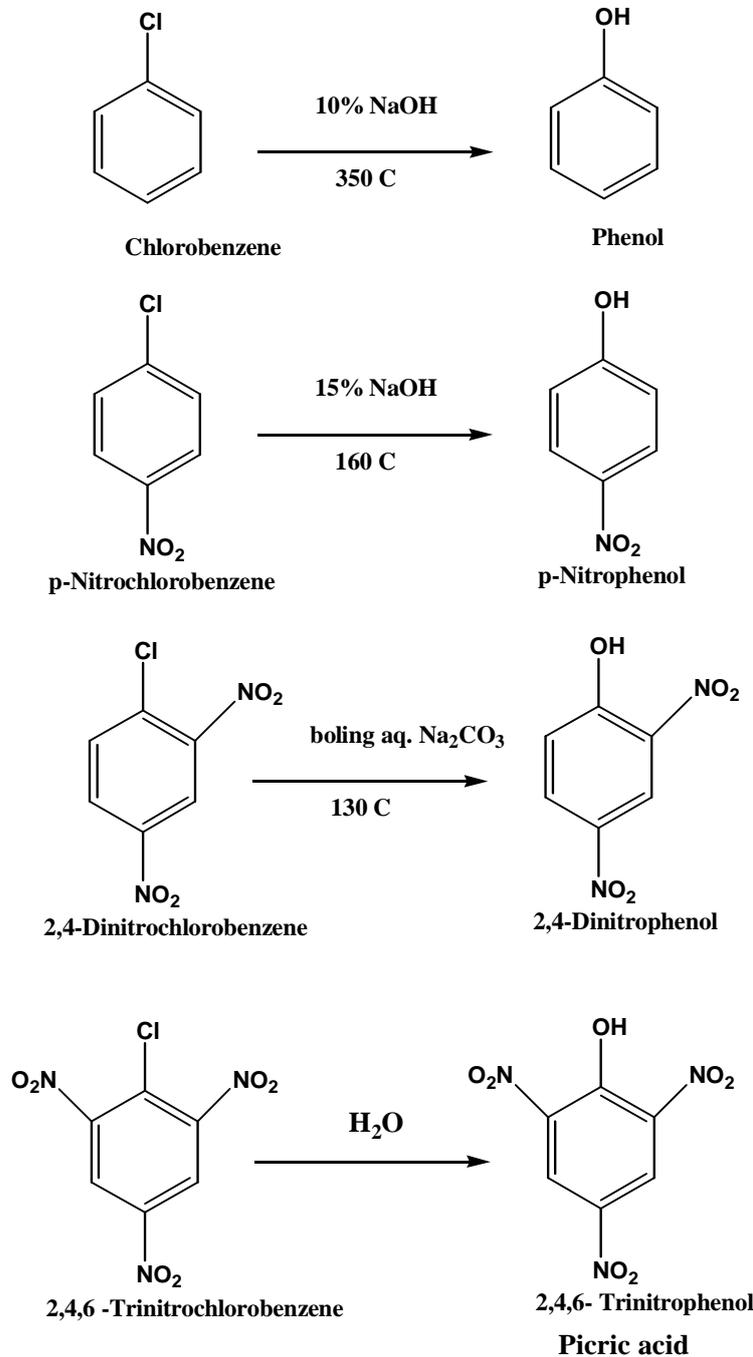
أن تأثير الحث الالكتروني أقوى من تأثير الرزونانس في قابلية سحب الالكترونات وتخفيض فعالية جميع المواقع على حلقة البنزين وخاصة موقعي الاورثو والبارا . أما تأثير الرزونانس فيميل إلى مواجهة تأثير الحث بزيادة فعالية حلقة البنزين بإعطاء الالكترونات وخاصة إلى موقعي الاورثو والبارا للهالوجين مما يقلل من تأثير الحث الساحب للالكترونات على هذين الموقعين .

أي أن تأثير الرزونانس سيساعد في توجيه المجموعة القادمة نحو موقعي الاورثو والبارا بصورة غير مباشرة .

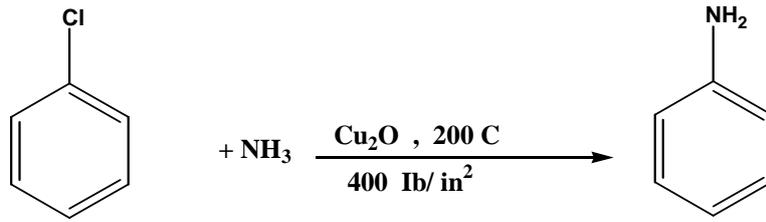
وباختصار : تأثير الحث القوي مسؤول عن الفعالية بينما يكون تأثير الرزونانس مسؤول عن توجيهه على حلقة البنزين . أذن الهالوجينات تقلل من فعالية حلقة البنزين وتوجه نحو موقعي الاورثو والبارا .

### 3- التعويض النيوكلئوفيلي الاروماتي : Nucleophilic aromatic substitution

لقد تطرقنا في هذا الفصل وفي أكثر من موقع إلى ان هاليدات الاريل هي قليلة الفعالية مقارنة بهاليدات الالكيل تجاه العوامل النيوكلئوفيلية مثل  $-CN$  ,  $-NH_3$  ,  $-OR$  ,  $-OH$  وان هذه الفعالية تزداد تدريجيا بازدياد المجاميع الساحبة لذرة الهالوجين وكما موضح بالمعادلات الآتية :

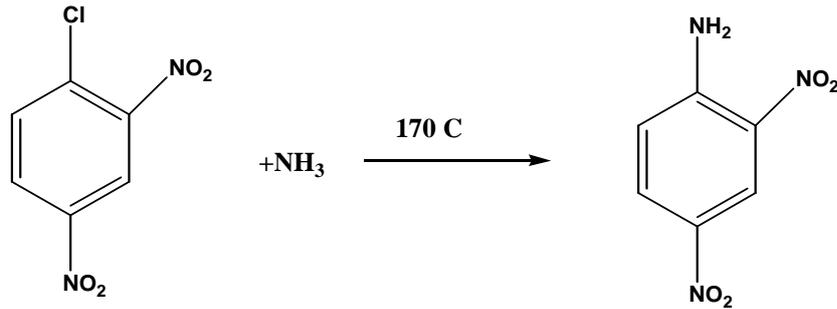


نلاحظ من المعادلات اعلاة أن الكلورو بنزين يحتاج إلى ظروف قاسية جدا لكي تزاح ذرة الهالوجينية بينما في ( 2,4,6- Trinitrochlorobenzene ) فانه من الممكن استبدال ذرة الهالوجين باستخدام قاعدة ضعيفة جدا وهي الماء



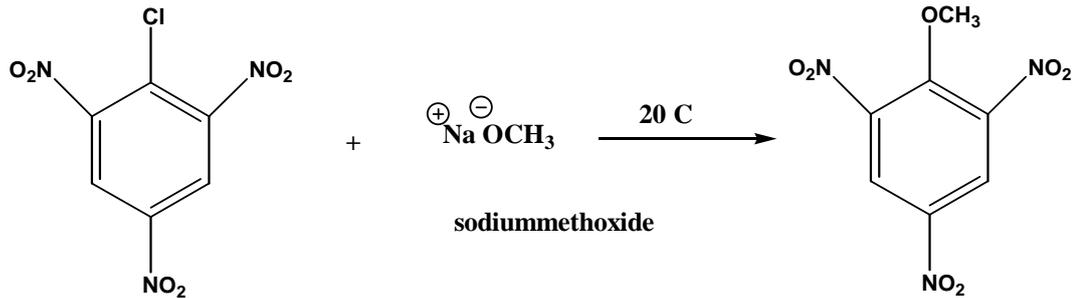
Chlorobenzene

Aniline



2,4- Dinitrochlorobenzene

2,4- Dinitroaniline



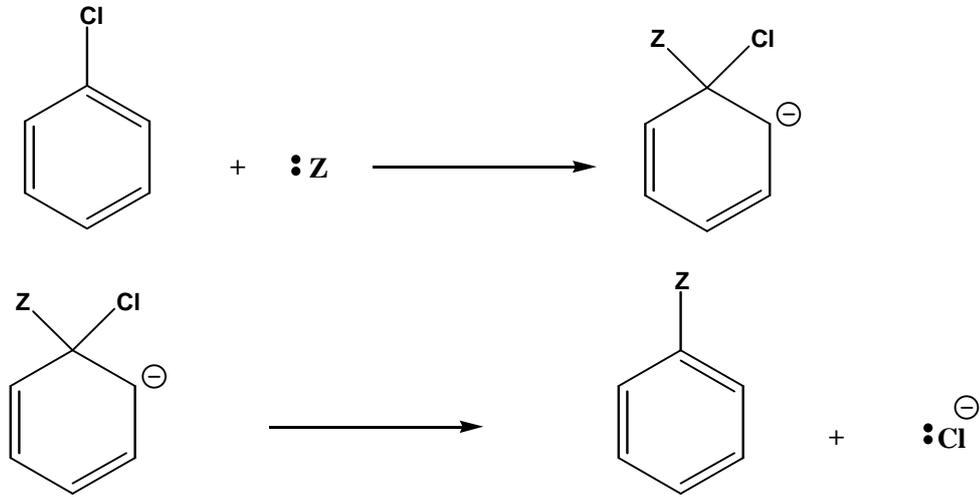
2,4,6- trinitrochlorobenzene

2,4,6-Trinitroanisol

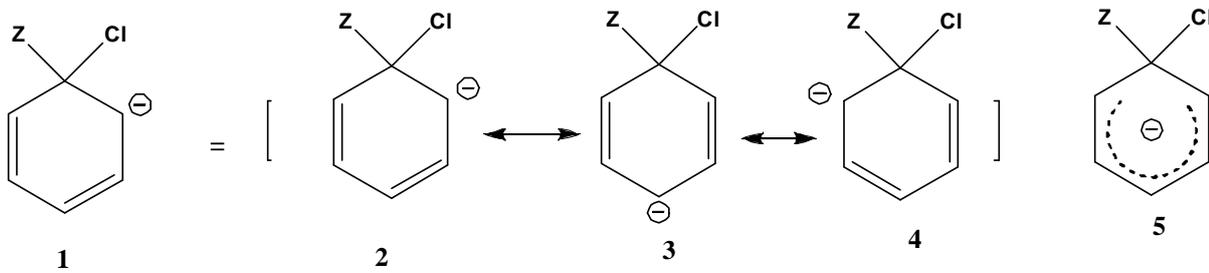
بصورة عامة يمكن القول أن جميع المجاميع الساحبة للإلكترونات مثل  $-CHO$  ,  $-COR$  ,  $-COOH$  ,  $SO_3H$  ,  $-CN$  ,  $^+N(CH_3)_3$  لها تأثير مشابه لتأثير مجموعة النتروز وان وجود هذه المجاميع في مواقع أورثو وبارا سوف يزيد من سهولة التفاعل المذكور . من جهة أخرى فالمجاميع الدافعة للإلكترونات لها تأثير عكس ذلك أي أنها ستزيد من عدم الفعالية (تقلل الفعالية) حسب قدرتها على إعطاء الإلكترونات .

### ميكانيكية الإزاحة ثنائية الجريئة :

توضح الميكانيكية المقبولة بصورة عامة لتفاعلات التعويض النيوكليوفيلي الاروماتي أن التفاعل يسير بخطوتين مشابهتين للخطوات المقترحة لتفاعل التعويض الالكتروفيلي الاروماتي .

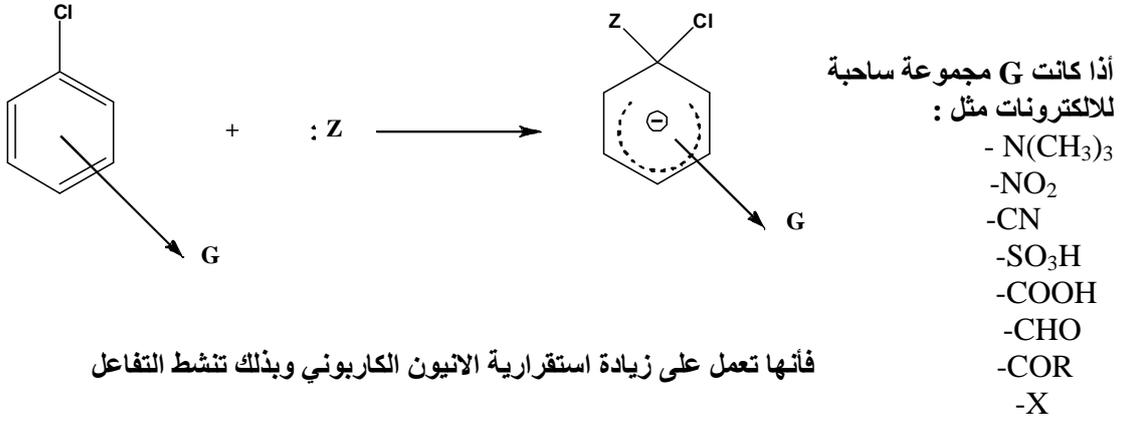


تتضمن الخطوة الأولى هجوم النيوكليوفيل ( $:Z^-$ ) على ذرة الكربون الحاملة للهالوجين لتكوين الانيون الكربوني (الكاربانيون Carbanion) (١) بالطبع يلاحظ في هذا الوسيط أن النظام الاروماتي قد انتهى وان نوع التهجين لذرة الكربون التي حدث عندها الهجوم قد تغير من ( $SP^2$ ) الى ( $SP^3$ ) وأنة حدث إرباك في النظام اللاموقعي للالكترونات وان الانيون الكربوني (١) هو عبارة عن هجين رنيني للتراكيب الهجينية (٢ و٣ و٤) الذي يكافئ الانيون (٥)



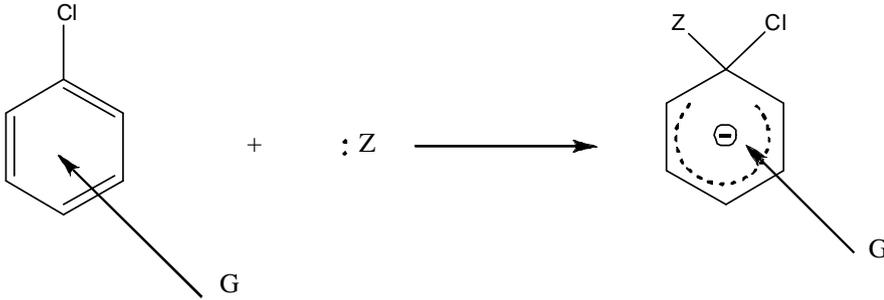
هذا الوسيط يعد مركبا حقيقيا ومستقرا نسبيا حيث أنه يحتوي على ذرة كربون هرمية رباعية وعلى شحنة سالبة موزعة على الحلقة .

وعلى هذا الأساس فان العوامل التي ستساعد على زيادة استقرارية الاينيون الكربوني من خلال نشر الشحنة ستزيد من سرعة التفاعل أما المجاميع الدافعة للالكترونات فأنها ستزيد من تمركز الشحنة وبالتالي تقلل الاستقرارية وهذا يعني زيادة الطاقة اللازمة للتفاعل وبالتالي بطاه . وباختصار يمكن توضيح ذلك من خلال المعادلتين الاتيتين :



أما إذا كانت G مجموعة دافعة للالكترونات مثل :

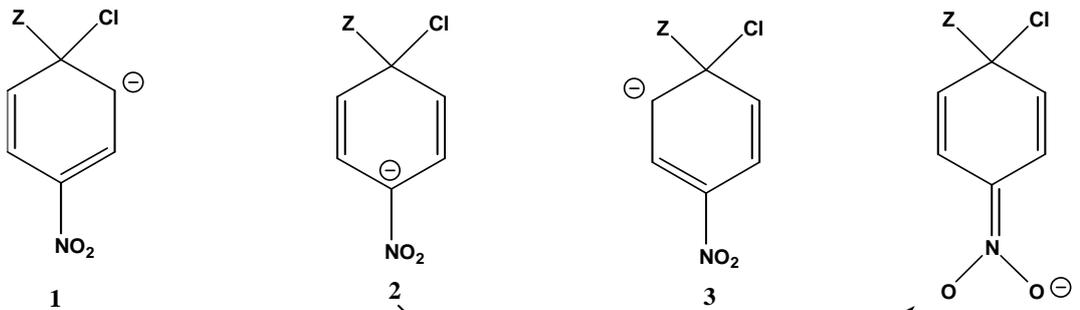
- G = -NH<sub>2</sub>
- OH
- OR
- R



فأنها ستقلل من استقرارية الاينيون الكربوني وبذلك تبطئ التفاعل

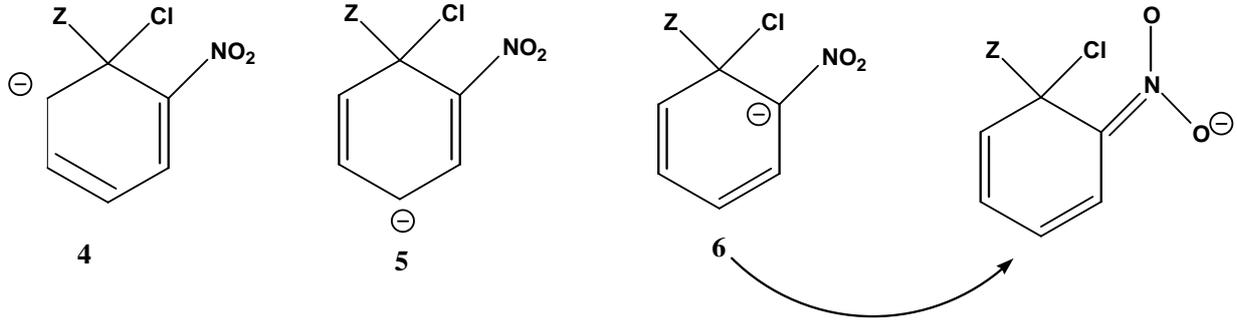
س/ لماذا يجب أن تكون المجاميع الساحبة للالكترونات واقعة في موقع اورثو وبارا بالنسبة للهالوجين وليس في موقع آخر

\*بالنسبة للبارا (Para)



بالنسبة للاورثو

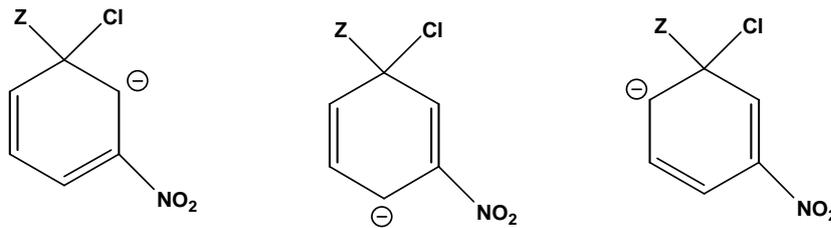
Ortho



من المعلوم أن مجموعة النترو ( Nitro ) هي مجموعة ساحبة للالكترونات وان تأثيرها في سحب الالكترونات سيكون اكبر ما يمكن عندما تكون الشحنة السالبة محمولة على ذرة الكربون الحاملة لمجموعة النترو وعلى هذا الأساس فان في أي الترايب الستة السابقة يوجد تركيبان أكثر استقرار من غيرها وهي ٦ و ٢ وعلية فان تكون هذه الانيونات سيحتاج إلى طاقات اقل من غيرها

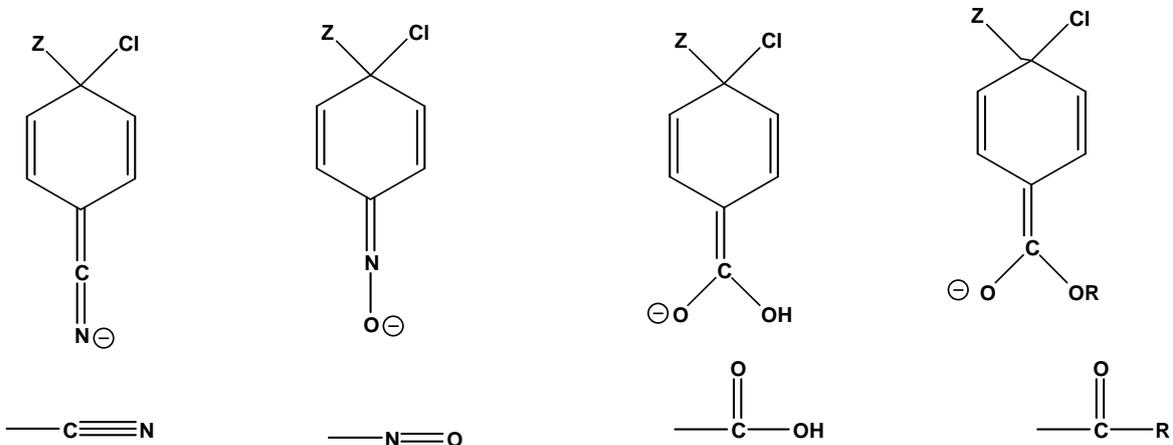
بالنسبة للميتا

Meta



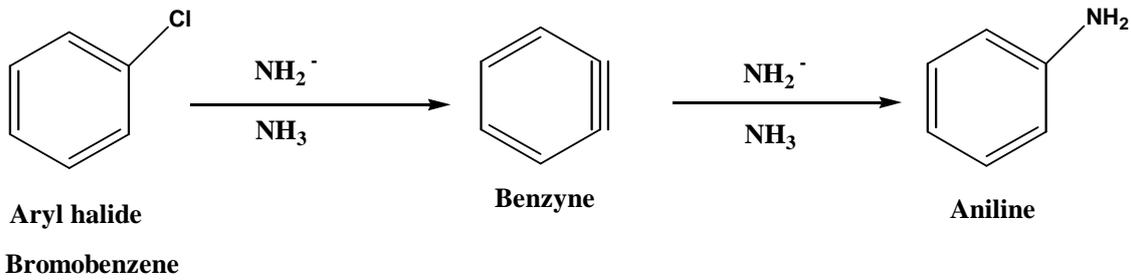
أما في الموقع ميتا فأننا سنلاحظ أن ذرة الكربون الحاملة لمجموعة النترو لن تحمل الشحنة السالبة أبدا مما سيجعل المركب غير مستقر

هنالك أمثلة أخرى على وجود المجموعة الساحبة للالكترونات مثل ( -CN, -COOH, -NO )  
COR - . وكما يلي :



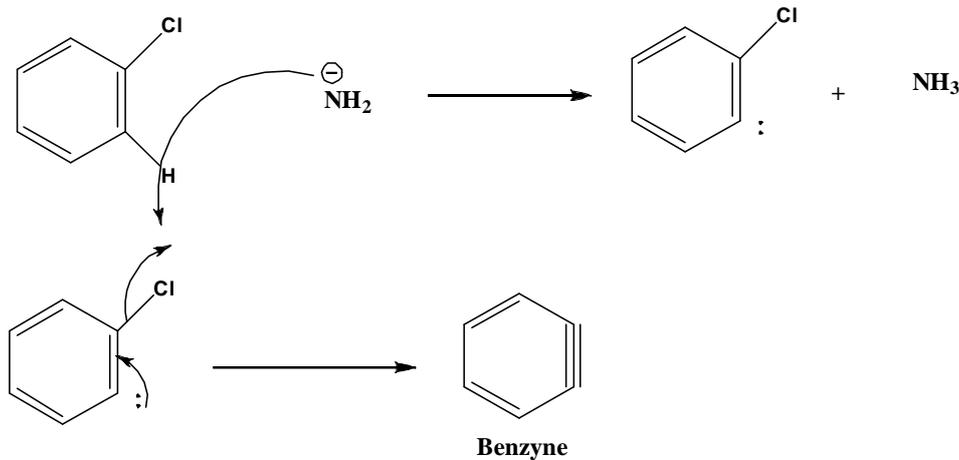
ميكانيكية الإزاحة – إضافة لتفاعلات التعويض النيوكليوفيلية الاروماتية : (البنزائين)  
Elimination – addition mechanism for nucleophilic aromatic substitution: (Benzyne)

وجد أن مركبات هاليدات الاريل وبغياب المجاميع الساحبة للإلكترونات يمكنها أن تعاني من هذا النوع من التفاعلات شرط أن تستخدم قواعد قوية جدا والميكانيكية ستختلف كلياً عن ميكانيكية الإزاحة ثنائية الجزئية .

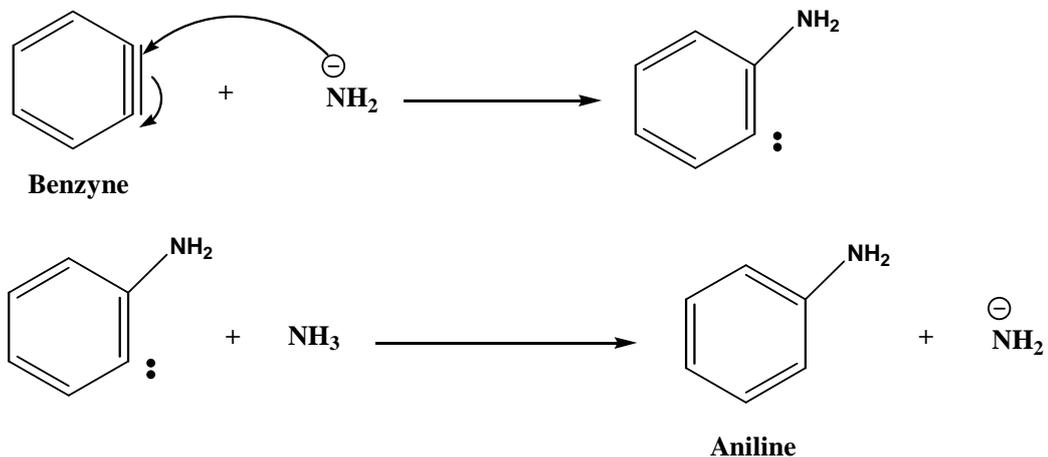


ميكانيكية التفاعل

1- مرحلة الحذف : Elimination stage

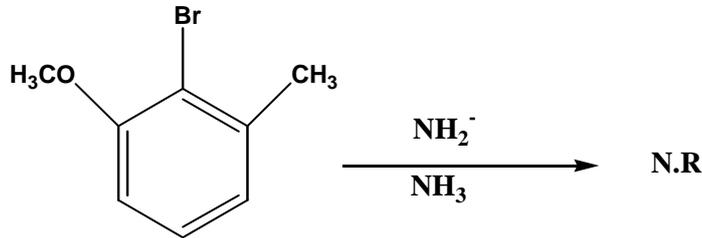


2- مرحلة الإضافة : Addition stage

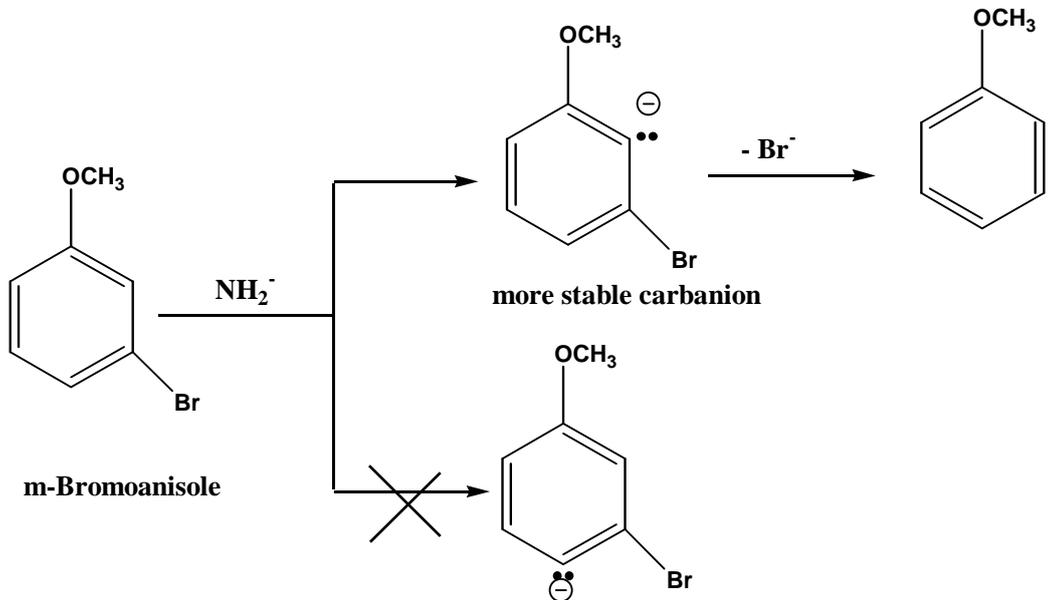
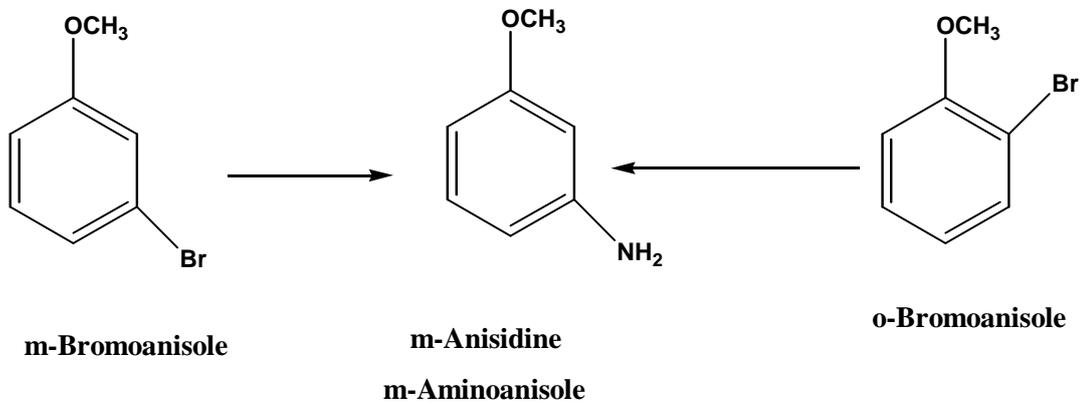


هناك بعض الأدلة الحقيقية التي تؤكد هذه الميكانيكية العامة وفيما يلي بعض من هذه الحقائق موضحة بمعادلات كيميائية :

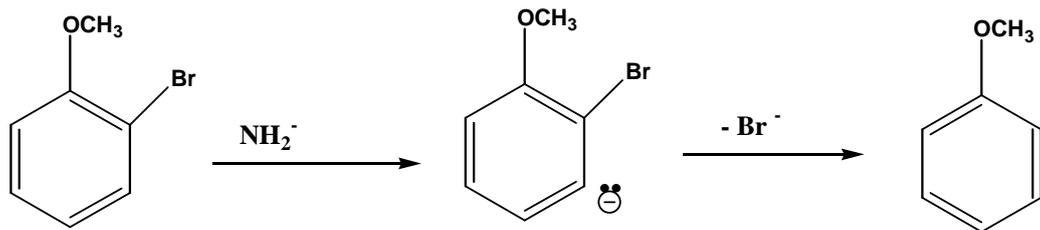
١- لقد وجد أن هاليد الاريل الحاوي على مجموعتين في مواقع أورثو وبارا بالنسبة للهالوجين مثل ( 2- Bromo-3-methylanisole )



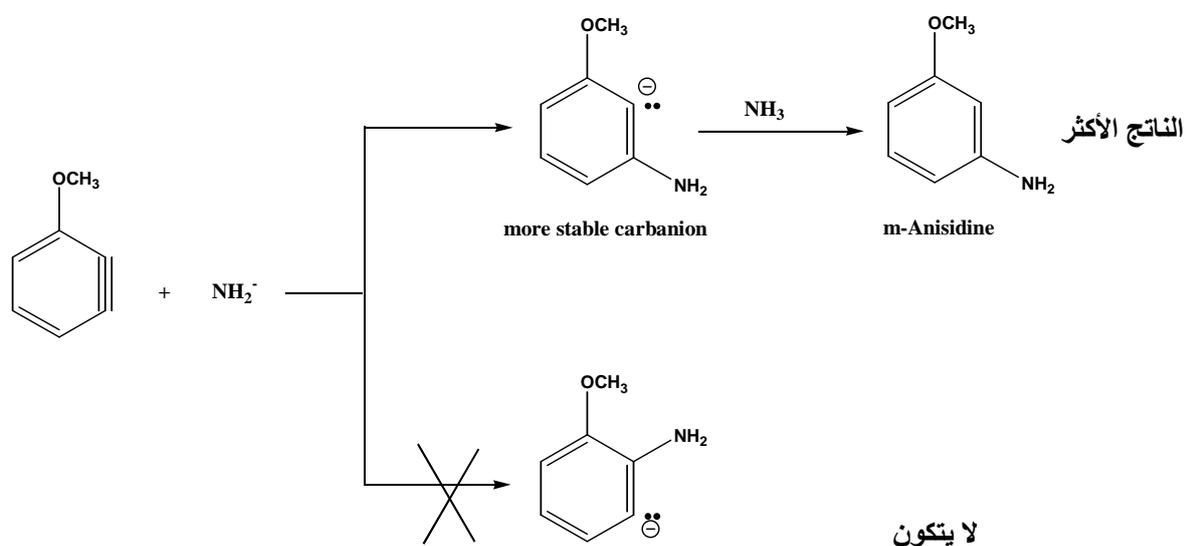
٢- لقد وجد أنه عند معاملة كل من ( O- Bromoanisole ) و ( m-Bromoanisole ) مع ايون الاميد (amide ion) فإنه يتكون ناتج واحد وهو ( m-Anisidine ) أو ( m-Aminoanisole )



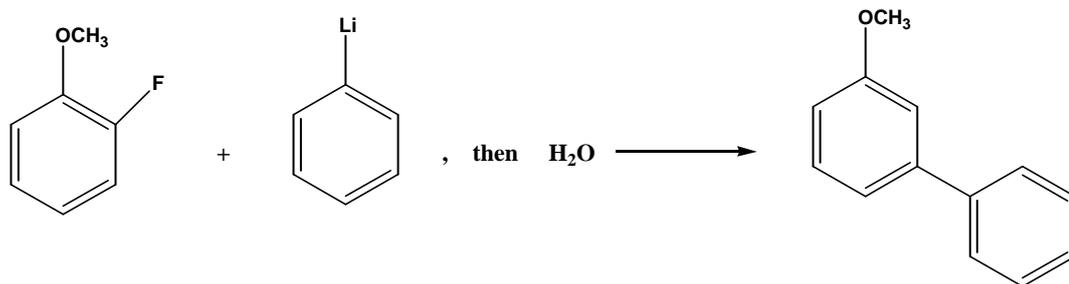
لا يتكون



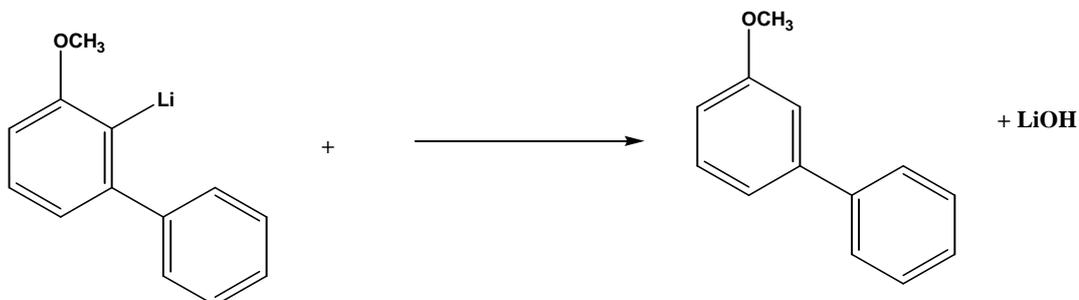
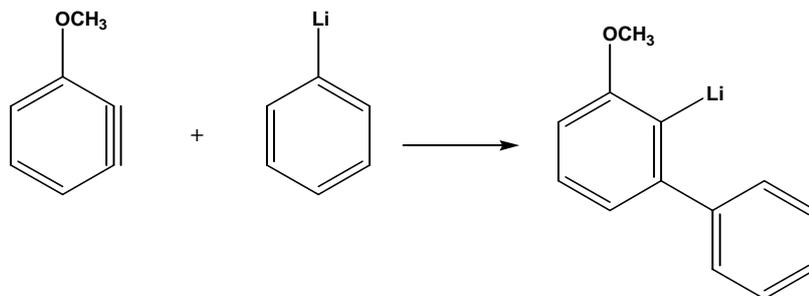
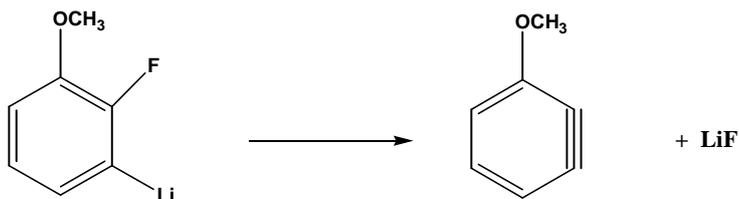
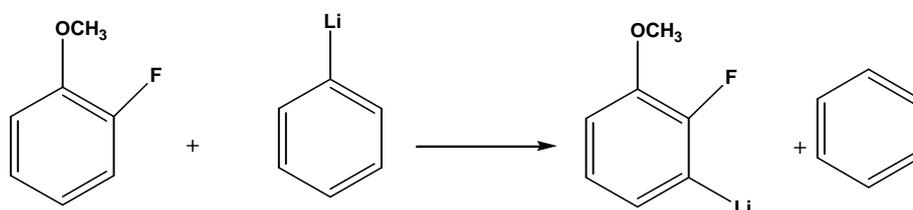
**o-Bromoanisole**



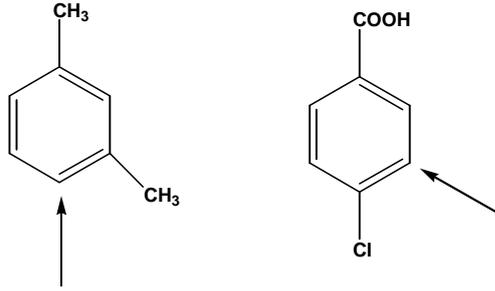
☹ هنالك عدة طرق أخرى لتحضير البنزوين أهمها استخدام مركبات الليثيوم العضوية  
( Organolithium compounds )



### الميكانيكية

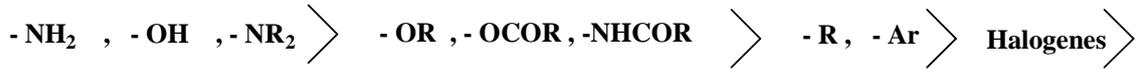


التوجه على حلقة البنزين التي تحتوي على أكثر من مجموعة واحدة :



يمكن وضع بعض التعميمات الممكنة إتباعها :

- ١- عند وجود مجموعة فعالة تنافس مجموعة ضعيفة فان للأولى تكون الغلبة فمثلا :  
o-Cresol يعطي ناتج تعويض على موقعي الأورثو والبارا بالنسبة إلى مجموعة OH -  
وليست إلى مجموعة CH<sub>3</sub> - الأقل فعالية منها



- ٢- يكون الاحتمال قليلا جدا إن تدخل مجموعة ثالثة بين مجموعتين في موقع ميتا . وهذا ناتج من عامل الإعاقة الفراغية ( Steric hinderence )

- ٣- عند وجود مجموعة توجه نحو موقع الميتا بالنسبة إلى مجموعة أخرى توجه نحو موقعي أورثو وبارا . فان المجموعة الداخلة تتوجه نحو موقع الأورثو بالنسبة إلى موقع المجموعة التي توجه نحو الميتا .

