



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء عضوية ٢

المحاضرة : الخامسة / نظري

A to Z مكتبة

Facebook Group : A to Z مكتبة



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

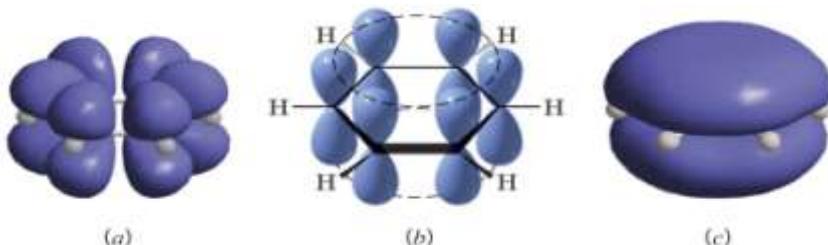


يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

وصف البنزن وبعض تفاعلاته

The carbons in benzene are sp^2 hybridized with p orbitals on all 6 carbons (a)

The p orbitals overlap around the ring (b) to form a bonding molecular orbital with electron density above and below the plane of the ring (c)



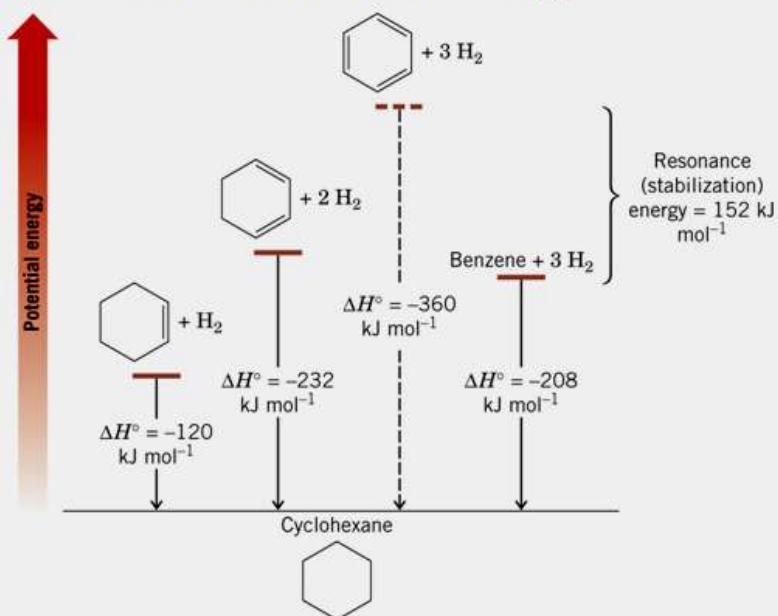
There are six p molecular orbitals for benzene

ثباتية البنزن بالنسبة للألكنات

The Stability of Benzene

→ Benzene is much more stable than would be expected based on calculations for “cyclohexatriene”

- ▷ A reasonable prediction for the heat of hydrogenation of hypothetical cyclohexatriene is -360 kJ mol^{-1} (3 times that of cyclohexene, -120 kJ mol^{-1})
- ▷ The experimentally determined heat of hydrogenation for benzene is -280 mol^{-1} , 152 kJ mol^{-1} more stable than hypothetical cyclohexatriene
- ▷ This difference is called the resonance energy



نستنتج مما سبق أن جزيء البنزن أكثر ثباتاً من حلقي الهاكساتريين الافتراضي بمقدار 151.7 ك جول مول $^{-1}$ ، وأيضاً أكثر من حلقي الهاكساديين ب 24 ك جول مول $^{-1}$ ، أي أن البنزن أكثر ثباتاً (أقل فعالية) من حلقي الهاكساتريين الافتراضي ولا يدخل بتفاعلات الضم ولكي يحافظ على الثباتية النسبية الجيدة يتميز بتفاعلات الاستبدال.

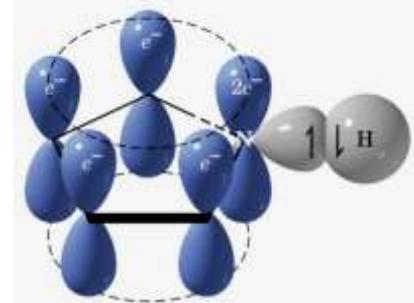
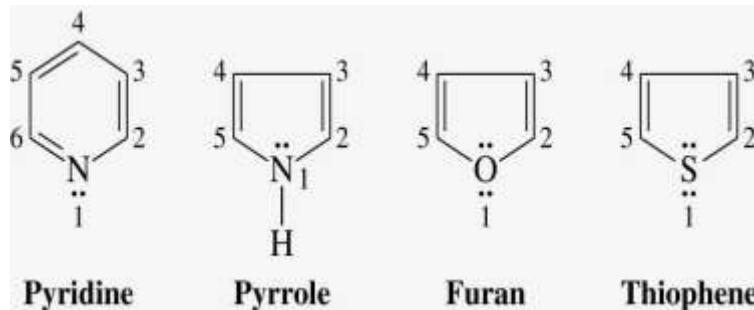
قاعدة هيكل Huckel's Rule: The $4n+2$ π Electron Rule

Planar monocyclic rings with a continuous system of p orbitals and $4n + 2$ π electrons are aromatic ($n = 0, 1, 2, 3$ etc)

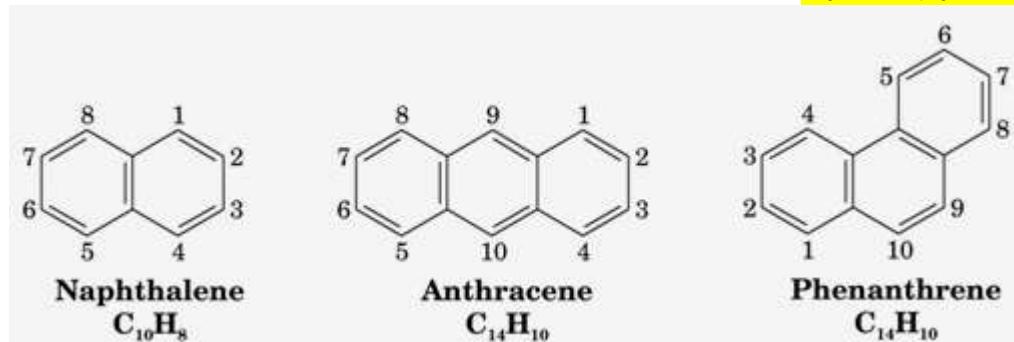
Aromatic compounds have substantial resonance stabilization

Benzene is aromatic: it is planar, cyclic, has a p orbital at every carbon, and 6 p electrons ($n=1$)

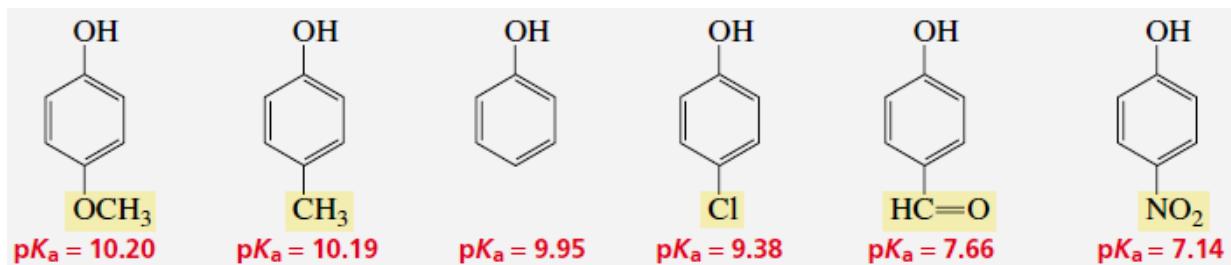
وبالتالي يعد كل من الآتي هو مركب حلقي غير متجانس وعطري (حيث الأزواج الإلكترونية الحرة) مثل البيرول



الحدود الدنيا من المركبات العطرية

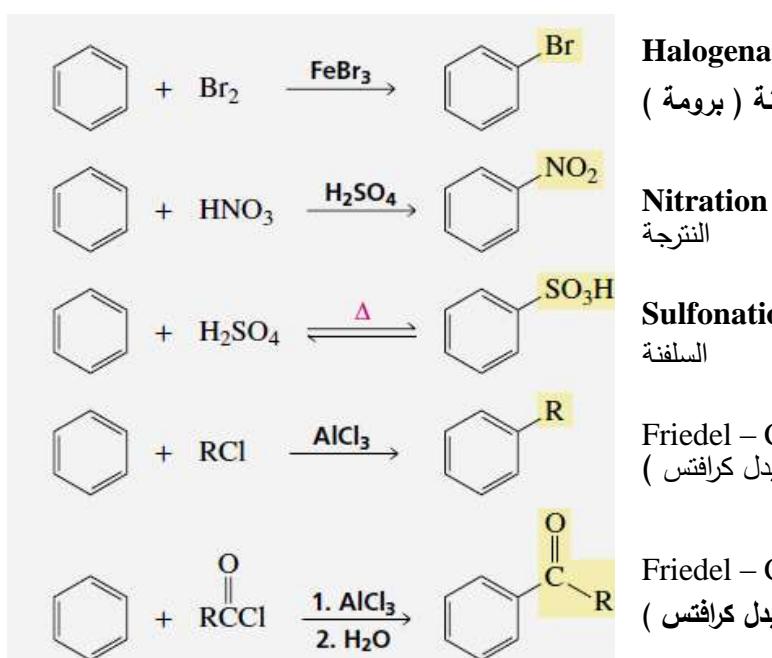


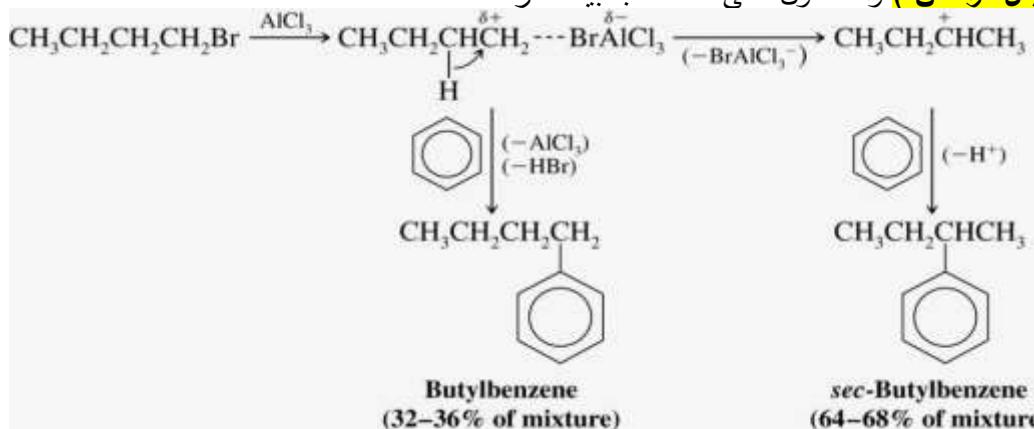
حموضة الفينول وبعض مشتقاته راجع الفقرة 3-4. الطنين في مشتقات البنزن من المحاضرة النظرية



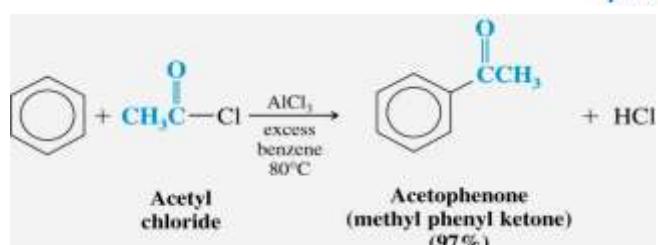
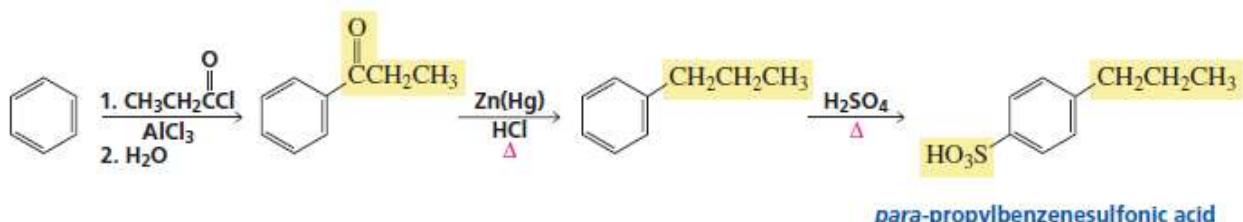
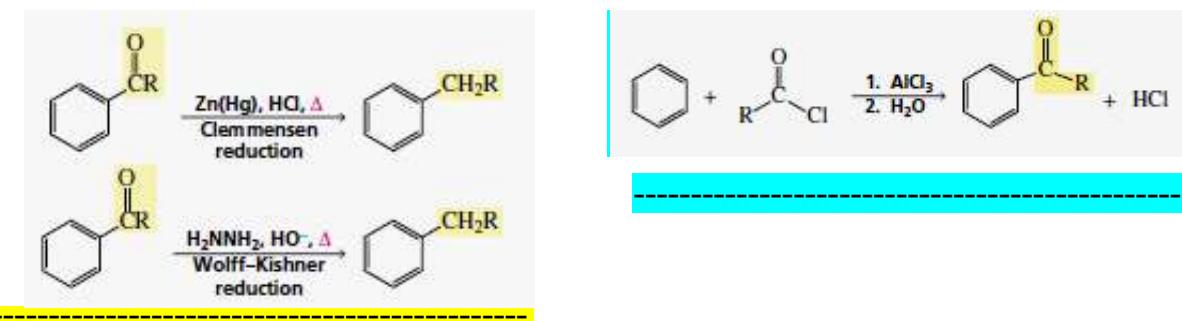
لا حظ أثر ارتباط الفينول بزمرة ساحبة لـلإلكترونات أو زمرة مانحة لـلإلكترونات

تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفilia

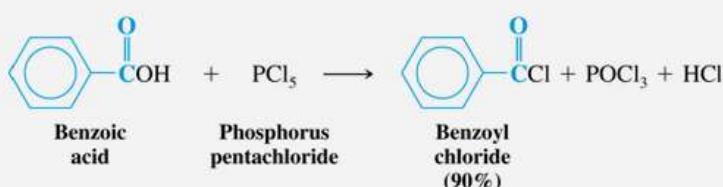
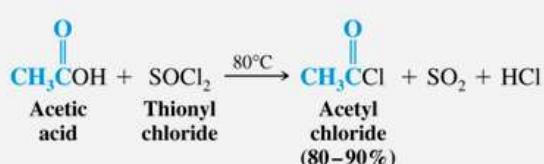


الألكلة (فريدل كرافتس) والحصول على سلسلة جانبية متفرعة

ولكي نحصل على سلسلة نظامية (غير متفرعة) كمتبادل للبنزن نطبق تفاعل الأسيلة ثم تفاعل الارجاع (كلمنس أو ولف كيشنر)



→ Acid chlorides are made from carboxylic acids



تأثير المتبادلات : التوجيهية والتنشيطية . راجع المحاضرة النظرية

الجدول (2-3) بعض الزمر المؤثرة في سرعة التبادل العطري الإلكتروفيلي

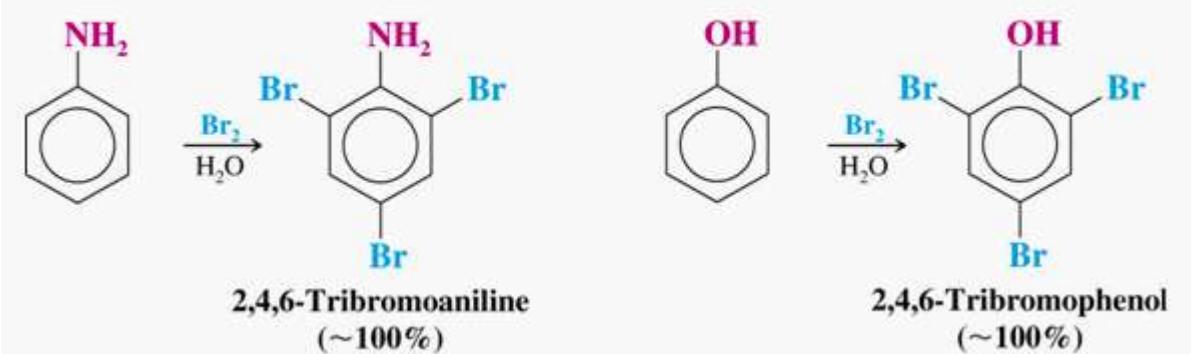
| التجيئ | معدل التنشيط | الزمرة |
|--------|----------------|---|
| P , O | شديدة التنشيط | - NH ₂ , - NHR , - NR ₂ , - OH , - O ⁻ |
| P , O | متوسطة التنشيط | - NHCOCH ₃ , NHCOR , - OCH ₃ , - OR |
| P , O | ضعيفة التنشيط | - R , - Ar |
| | مرجع المقارنة | H |
| P , O | متوسطة التنشيط | - F , - Cl , - Br , - I , |
| m | متوسطة التنشيط | - C≡N , - SO ₃ H , - CO ₂ H , - CO ₂ R , - COR |
| m | شديدة التنشيط | - NO ₂ , - NR ₃ ⁺ , - CX ₃ |

◆ Classification of Substitutents

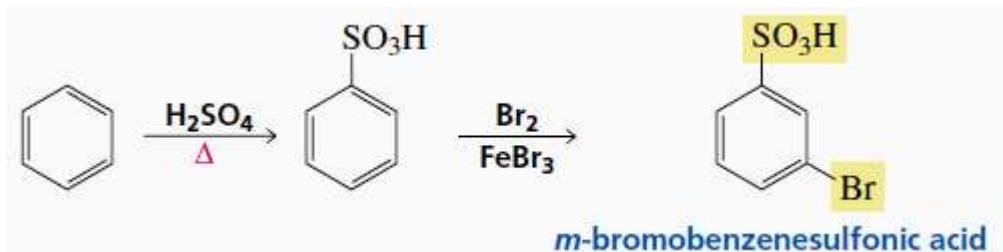
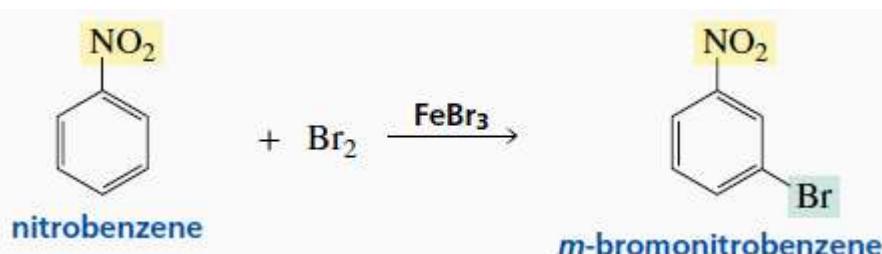
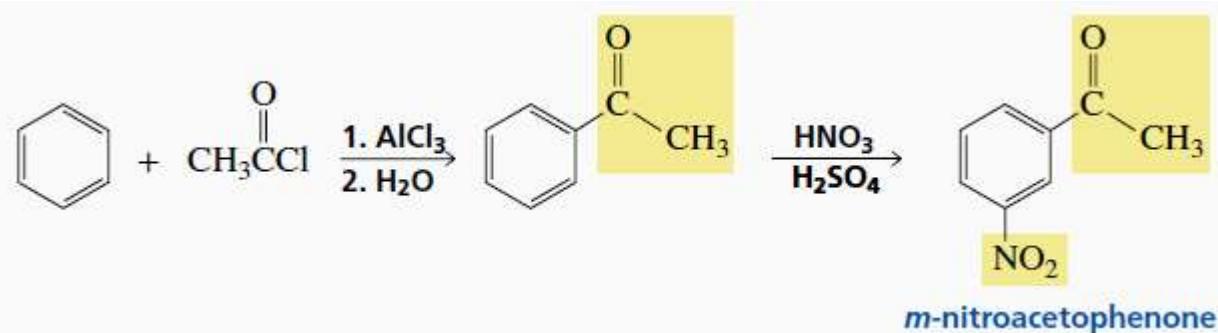
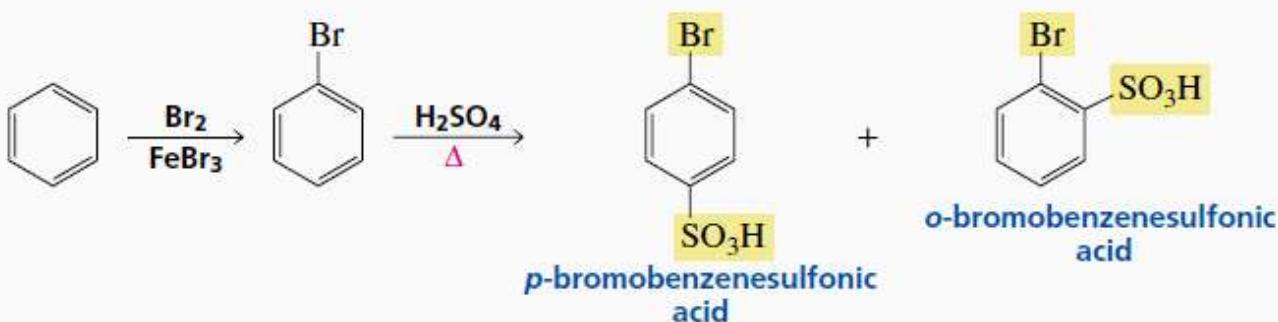
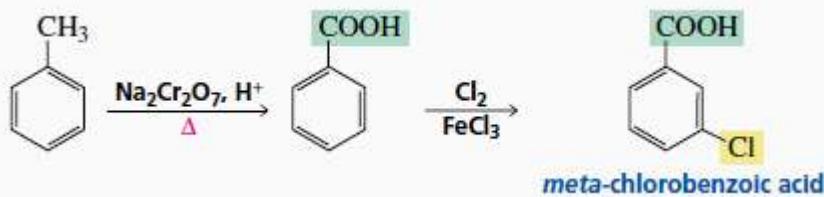
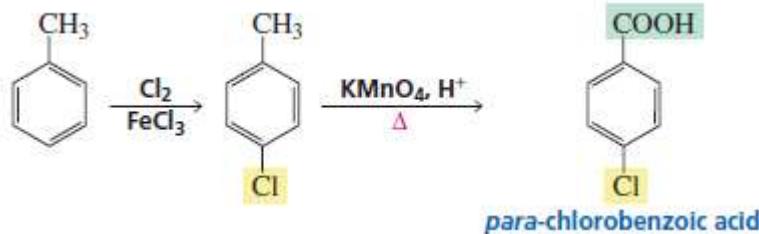
| Ortho–Para Directors | Meta Directors |
|--|---|
| Strongly Activating —NH ₂ , —NHR, —NR ₂ —OH, —O ⁻ | Moderately Deactivating —C≡N —SO ₃ H —CO ₂ H, —CO ₂ R —CHO, —COR |
| Moderately Activating —NHCOCH ₃ , —NHCOR —OCH ₃ , —OR | Strongly Deactivating —NO ₂ —NR ₃ ⁺ —CF ₃ , —CCl ₃ |
| Weakly Activating —CH ₃ , —C ₂ H ₅ , —R —C ₆ H ₅ | |
| Weakly Deactivating —F, —Cl, —Br, —I | |

وبالتالي تكون برومدة كل من الأنيلين والفينول وفق الآتي

❖ These groups are so activating that catalysts are often not necessary



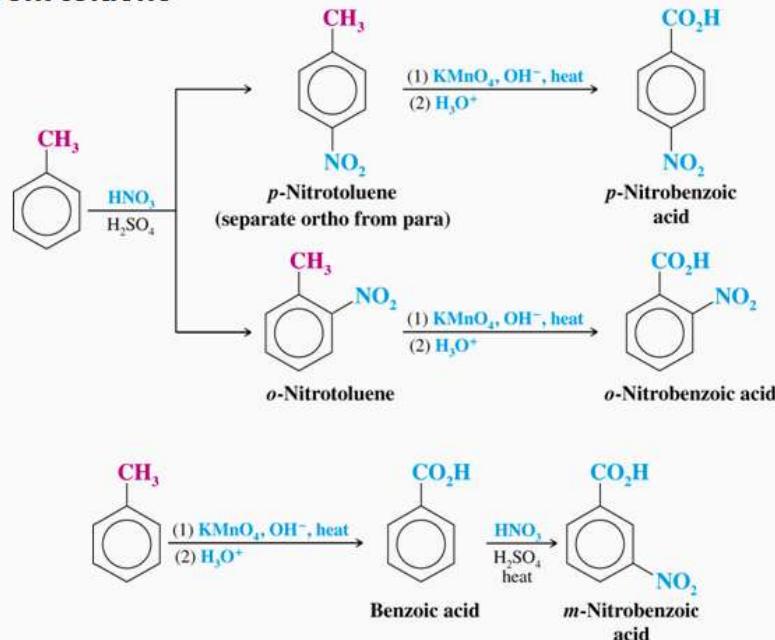
ناقش التفاعلات الآتية



Synthetic Applications

→ When designing a synthesis of substituted benzenes, the order in which the substituents are introduced is crucial

→ Example: Synthesize ortho-, meta-, and para-nitrobenzoic acid from toluene

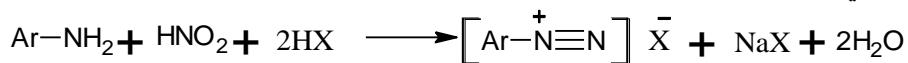


تحضير أصبغة الأزو

تحضر معظم أصبغة الأزو باستعمال تفاعلين كيميائيين على التالى : **هـما تفاعل الديازة وتفاعل التزاوج**.

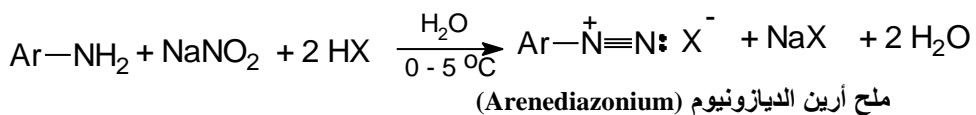
تفاعل الديازة Diazotization Reaction

تفاعل الديازة عبارة عن تشكيل ملح الديازونيوم نتيجة التأثير المتبادل بين الأمينات العطرية الأولية وحمض الأزوت في وسط حمضي:



إذ إن: $\text{Ar} = \text{جزء عطري}$ ، $\text{X} = \text{بقية حمض معدني}$.

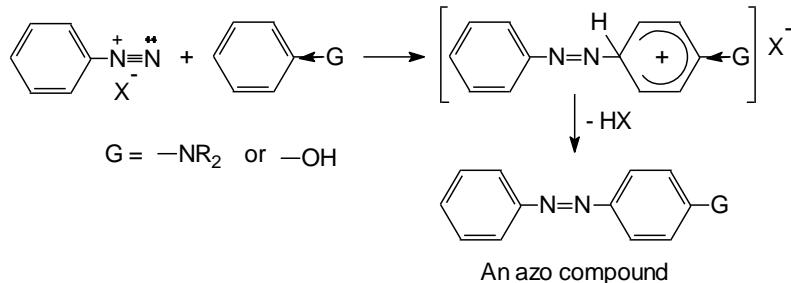
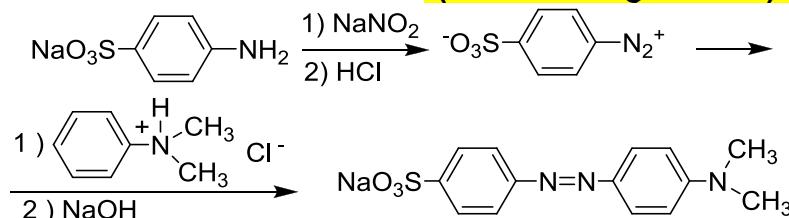
لا يستخدم في تفاعل الديازة حمض الأزوتي الحر لأنّه غير ثابت، وإنما يستخدم حمض الأزوتي المتحرر من تأثير الحموض المعدنية على نتريت الصوديوم (يُستعمل غالباً حمض كلور الماء أو حمض الكبريت):



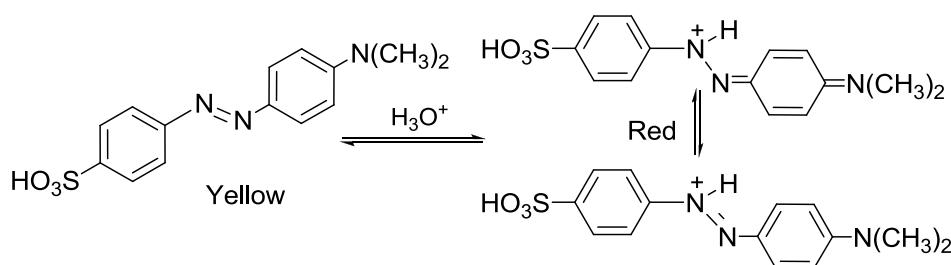
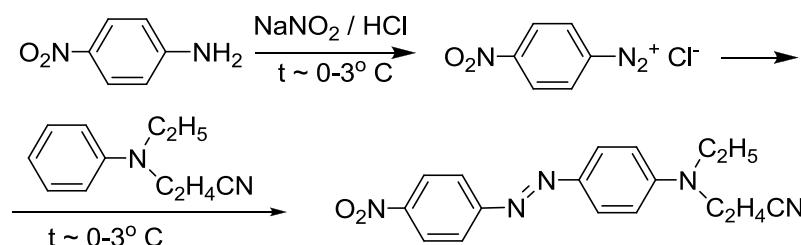
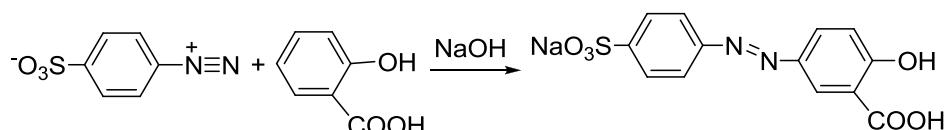
تفاعل التزاوج Coupling Reaction

تحضر مركبات الأزو من تفاعل ازدواج (تزاوج) أحد أملاح الديازونيوم العطرية مثل الفينولات أو الأمينات العطرية تفاعلات التزاوج هي تلك التفاعلات التي تحدث بين أحد أملاح الديازونيوم العطرية (وهو كاشف إلكتروفيلي ضعيف) مع المركبات العطرية المنشطة والغنية بالكتافة الإلكترونية (المركبات العطرية المشتقة من البنزن أو النفالين وتحتوي على متبادلات مانحة للإلكترونات (ED) مثل (NR_2^-) ، (NHR^-) ، (NH_2^-) ، (OH^-) ، حيث :

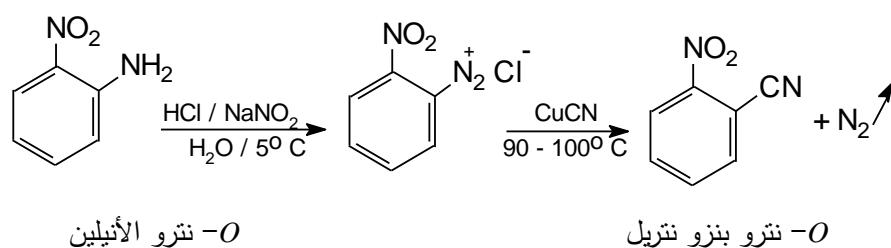
ينتمي تفاعل التزاوج إلى تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية العطرية ويؤدي هذا التفاعل إلى تشكيل أصبغة الأزو يدعى الأمين الذي يتشكل منه مركب الديازو (الكافش الفعال) بمكون الديازو أما المركب الذي يتفاعل معه مركب الديازو ليعطي مركز الأزو فيدعى بمكون الأزو (الكافش الخامل أو القاعدة) .

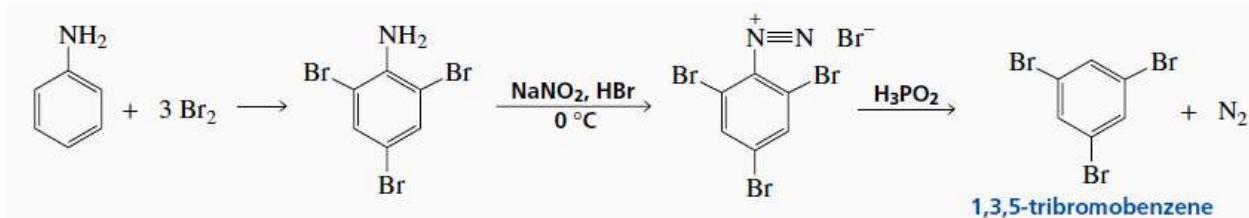
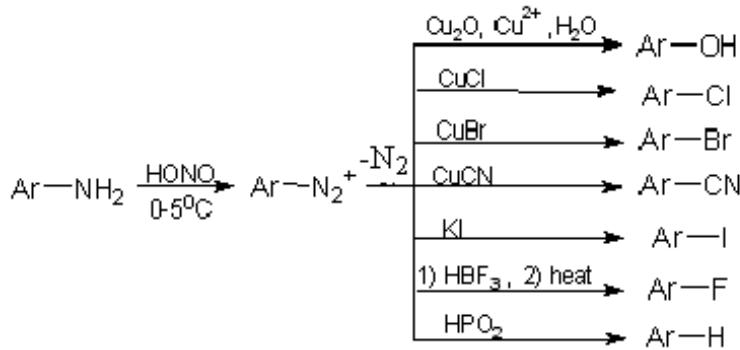
**تحضير برتقالي الميتييل (ميتييل أورانج ، أو الهليانتين):**

يستخدم الهليانتين (برتقالي الميتييل) كمشعر في الكيمياء التحليلية لأن التحول آزو - هيدرازون يتراافق مع تغيير اللون :

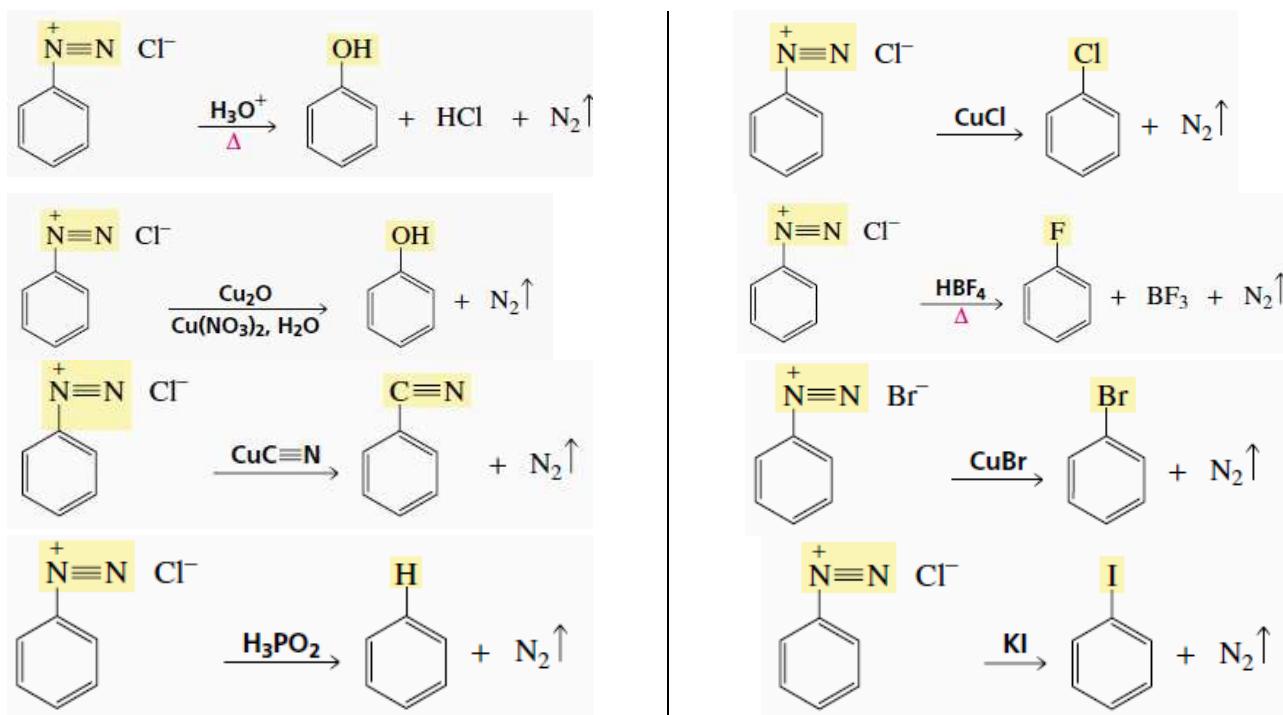
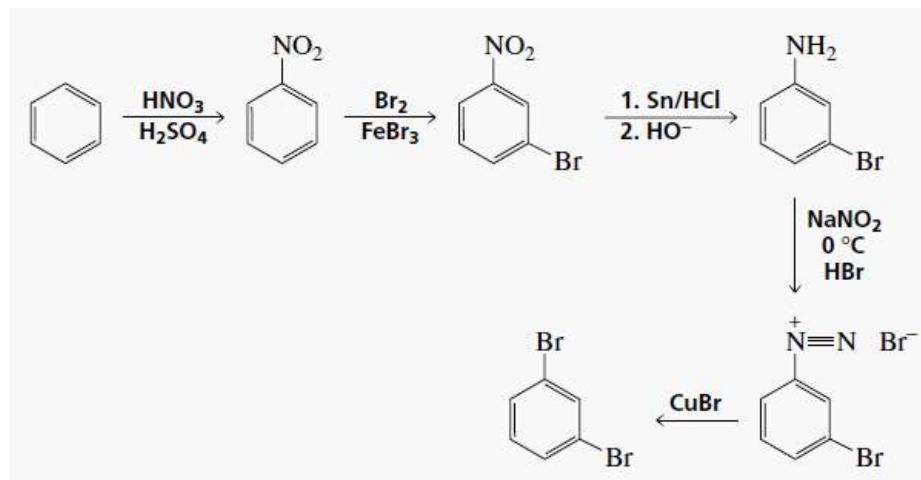
**تحضير الصباغ البرتقالي المعلق:****تحضير الصباغ الأصفر الكروماني:****لتحضير 5,3-ثلاثي بروم البنزن راجع تفاعل الديازرة وتدذر بأن :**

تمتلك تفاعلات الديازرة للأمينات العطرية الأولية أهمية صناعية ، وذلك بسب إمكانية استبدال مجموعة الآزو $-\text{N}^+ \equiv \text{N}-$ بمجموعات وظيفية أو ذرات أخرى مثل $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$. يرافق هذه التفاعلات فقدان الأزوت . ونبين فيما يلي أهم الاصطناعات التي تتم باستخدام أملاح الديازونيوم :





A hydrogen will replace a diazonium group if the diazonium salt is treated with hypophosphorous acid (H_3PO_2). This is a useful reaction if an amino group or anitro group is needed for directing purposes and subsequently must be removed. It would be difficult to envision how 1,3,5-tribromobenzene could be synthesized without such a reaction.





A to Z مكتبة