



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء عضوية ٢

المحاضرة : الخامسة / نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

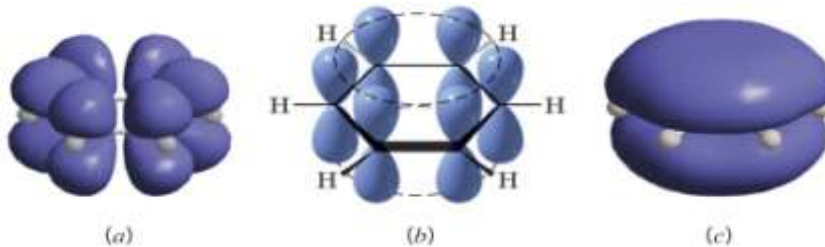
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



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)



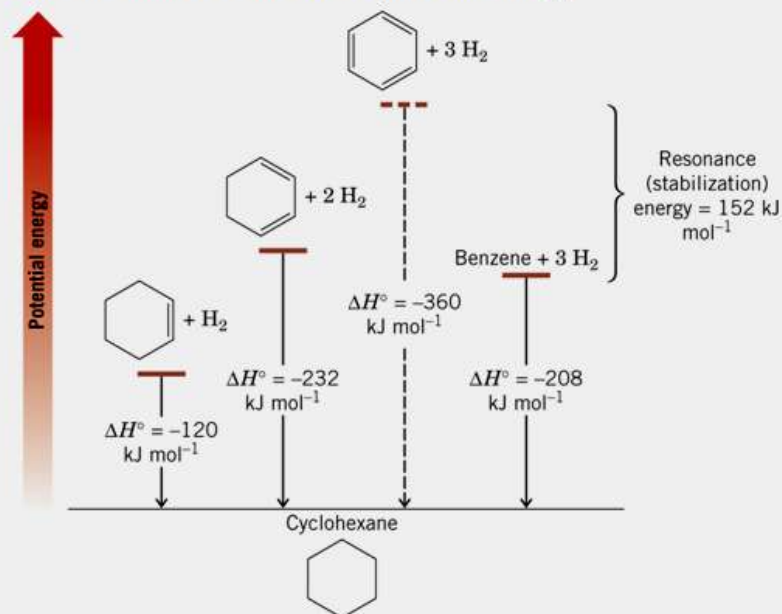
There are six p molecular orbitals for benzene

ثباتية البنزن بالنسبة للألكانات

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 -208 kJ 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 الهكساتريين الافتراضي بمقدار $151.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وأيضاً أكثر من حلقي الهكساديين بـ 24 kJ mol^{-1} ، أي أن البنزن أكثر ثباتاً (أقل فعالية) من حلقي الهكساتريين الافتراضي ولا يدخل بتفاعلات الضم ولكي يحافظ على الثباتية النسبية الجيدة يتميز بتفاعلات الاستبدال.

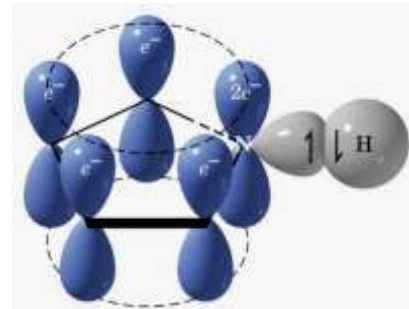
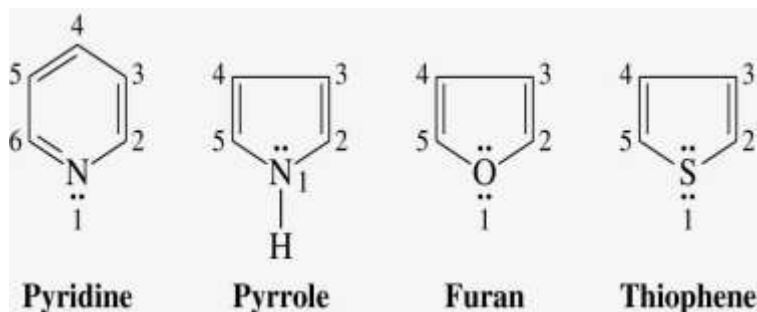
قاعدة هيكل Huckel's Rule: The $4n+2 \pi$ Electron Rule

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

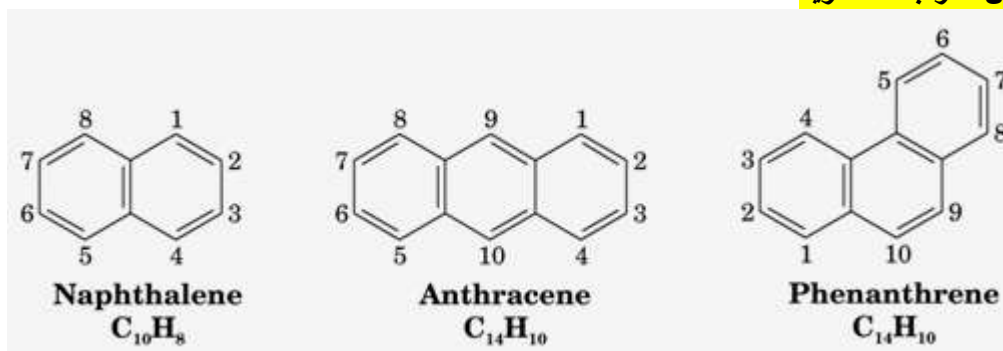
Aromatic compounds have substantial resonance stabilization

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

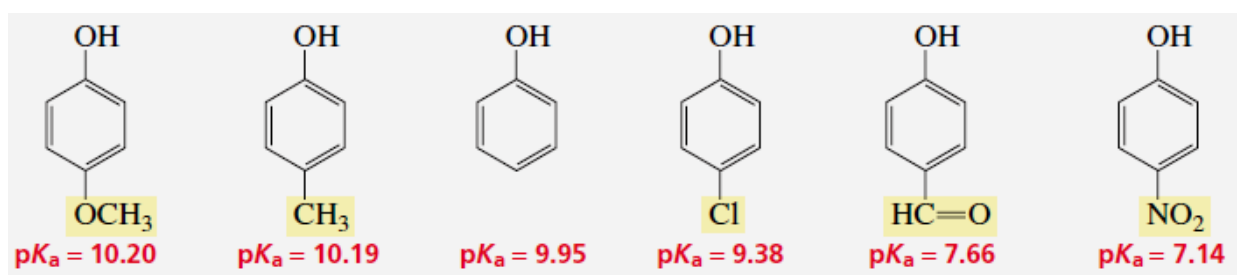
وبالتالي يعد كل من الآتي هو مركب حلقي غير متجانس وعطري (حيث الأزواج الإلكترونية الحرة) مثل البيرول



الحدود الدنيا من المركبات العطرية

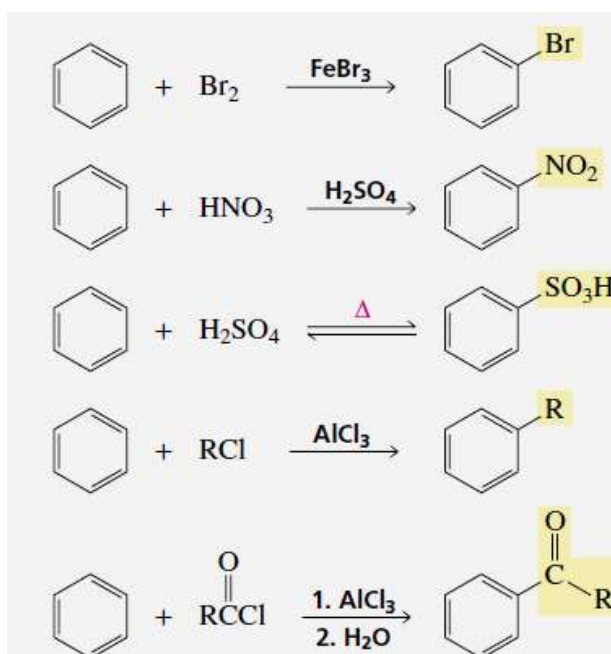


حموضة الفينول وبعض مشتقاته راجع الفقرة 3-4. الطنين في مشتقات البنزن من المحاضرة النظرية



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

تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية



Halogenation

الهجنة (برومة)

Nitration

النترجة

Sulfonation

السلفنة

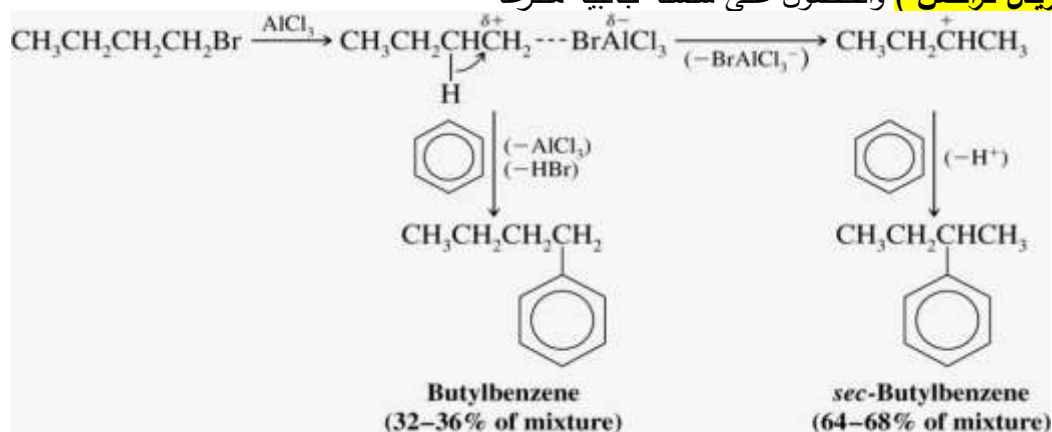
Friedel – Crafts Alkylation

الألكلة (فريدل كرافتس)

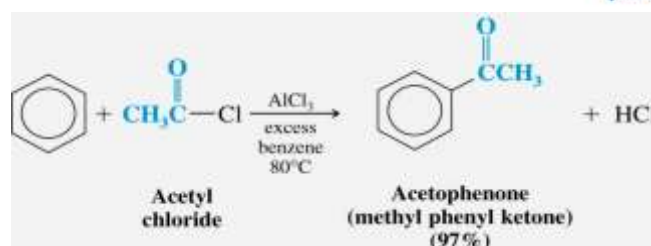
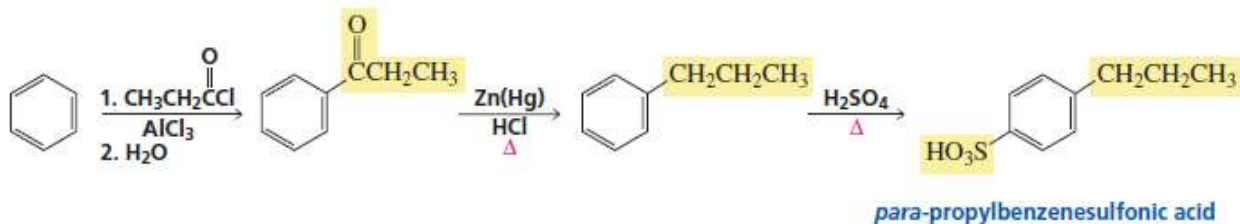
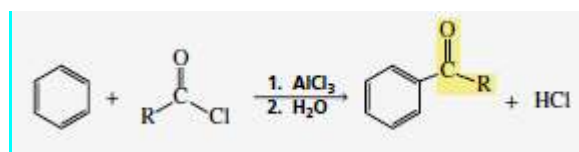
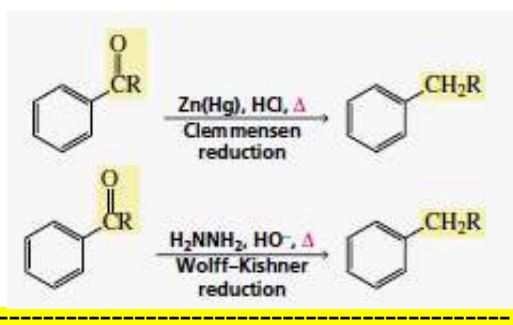
Friedel – Crafts Acylation

الأسيلة (فريدل كرافتس)

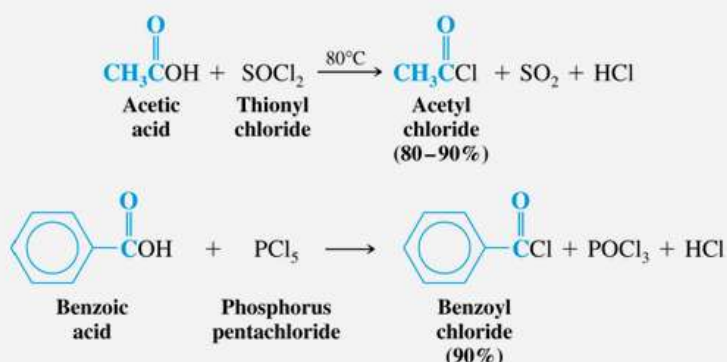
الألكلة (فريدل كرافتس) والحصول على سلسلة جانبية متفرعة



ولكي نحصل على سلسلة نظامية (غير متفرعة) كمتبادل للبنزن نطبق **تفاعل الأسيلة** ثم **تفاعل الارجاع** (كلمنسن 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 الإلكتروني

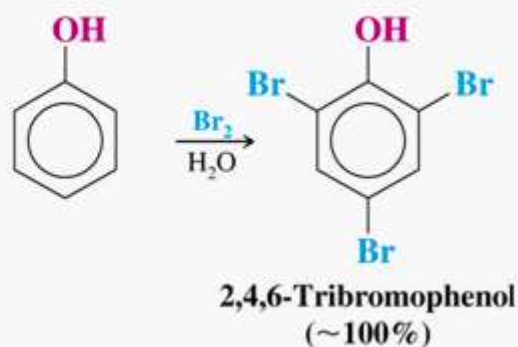
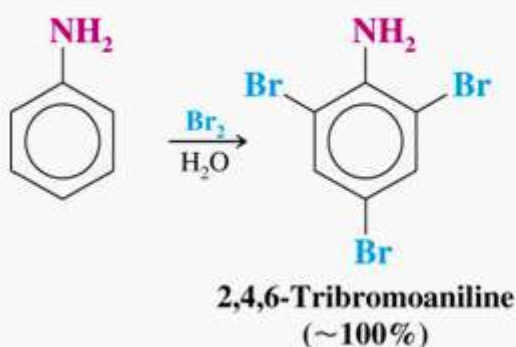
الزمرة	معدل التنشيط	التوجيه
- NH ₂ , - NHR , - NR ₂ , - OH , - O ⁻	شديدة التنشيط	P , O
- NHCOCH ₃ , NHCOR , - OCH ₃ , - OR	متوسطة التنشيط	P , O
- R , - Ar	ضعيفة التنشيط	P , O
H	مرجع المقارنة	
- F , - Cl , - Br , - I ,	متوسطة التنشيط	P , O
- C≡N , - SO ₃ H , - CO ₂ H , - CO ₂ R , - COR	متوسطة التنشيط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

♦ Classification of Substituents

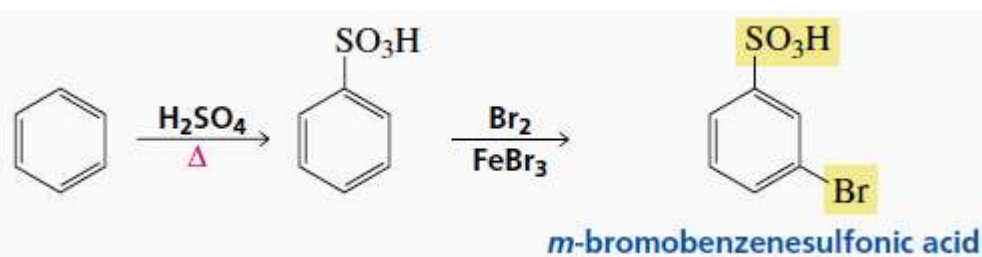
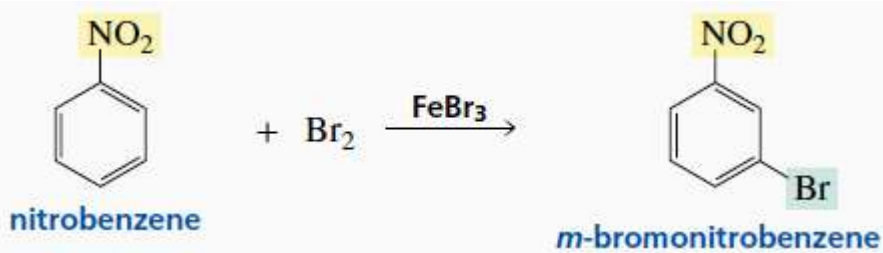
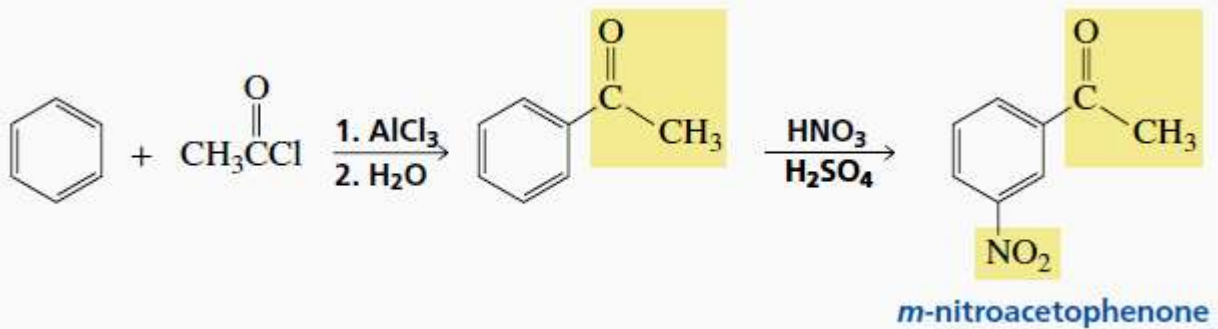
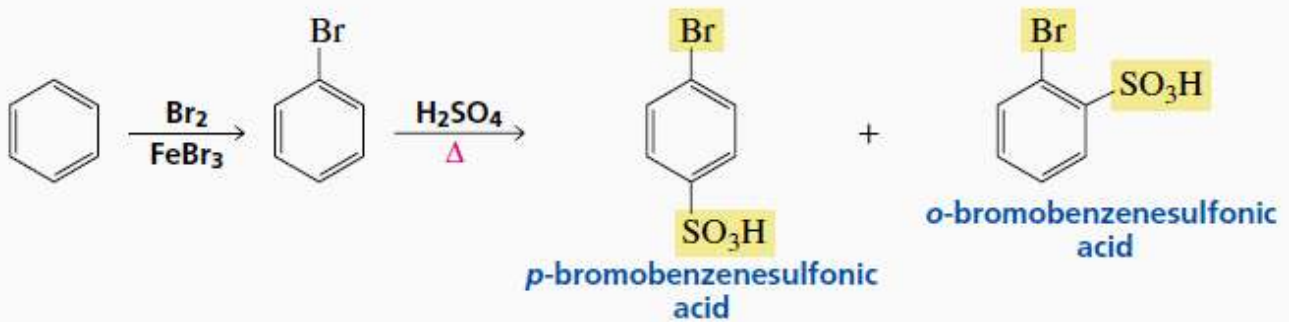
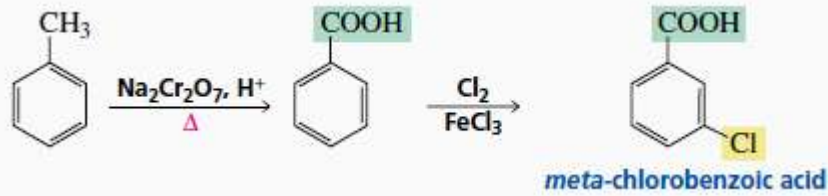
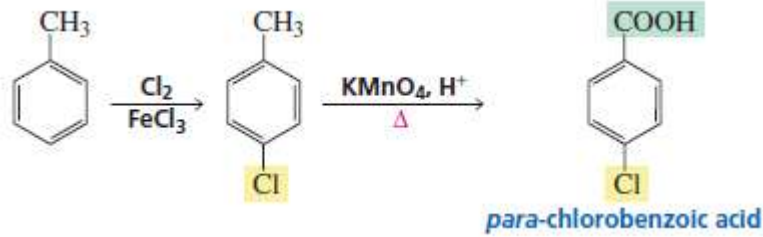
Ortho-Para Directors	Meta Directors
Strongly Activating $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2, \text{—}\ddot{\text{N}}\text{HR}, \text{—}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}, \text{—}\ddot{\text{O}}:^-$ Moderately Activating $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3, \text{—}\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{CH}_3, \text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$ Weakly Activating $\text{—}\text{CH}_3, \text{—}\text{C}_2\text{H}_5, \text{—}\text{R}$ $\text{—}\text{C}_6\text{H}_5$ Weakly Deactivating $\text{—}\ddot{\text{F}}:, \text{—}\ddot{\text{Cl}}:, \text{—}\ddot{\text{Br}}:, \text{—}\ddot{\text{I}}:$	Moderately Deactivating $\text{—}\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{—}\text{SO}_3\text{H}$ $\text{—}\text{CO}_2\text{H}, \text{—}\text{CO}_2\text{R}$ $\text{—}\text{CHO}, \text{—}\text{COR}$ Strongly Deactivating $\text{—}\text{NO}_2$ $\text{—}\text{NR}_3^+$ $\text{—}\text{CF}_3, \text{—}\text{CCl}_3$

وبالتالي تكون برومة كل من الأنيلين والفينول وفق الآتي

These groups are so activating that catalysts are often not necessary



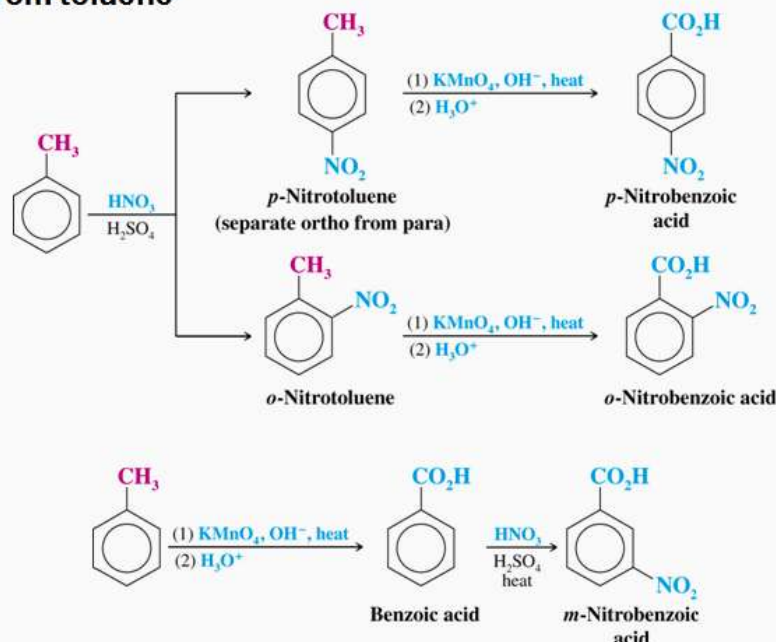
ناقش التفاعلات الآتية



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

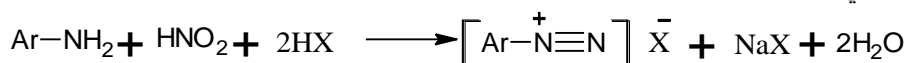


تحضير أصبغة الأزو

تحضر معظم أصبغة الأزو باستعمال تفاعلين كيميائيين على التوالي : هما **تفاعل الديأزة** و**تفاعل التزاوج** .

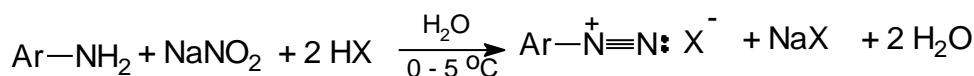
Diazotization Reaction تفاعل الديأزة

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



إذ إن: Ar = جذر عطري ، X = بقية حمض معدني.

لا يستخدم في تفاعل الديأزة حمض الأزوتي الحر لأنه غير ثابت، وإنما يستخدم حمض الأزوتي المتحرر من تأثير الحموض المعدنية على نترت الصوديوم (يستعمل غالباً حمض كلور الماء أو حمض الكبريت):

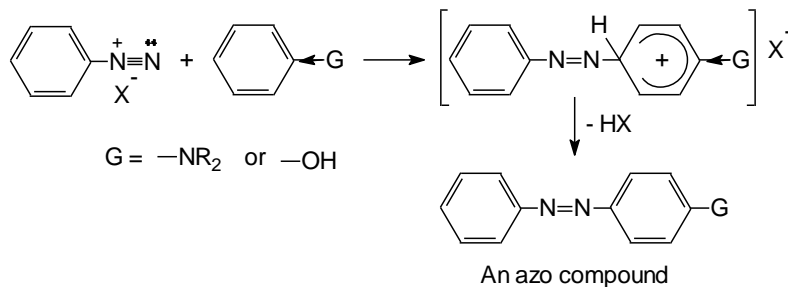


ملح أرين الديازونيوم (Arenediazonium)

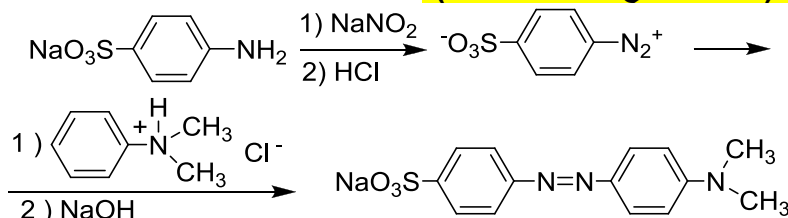
Coupling Reaction تفاعل التزاوج

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 بالكثافة الإلكترونية (المركبات العطرية المشتقة من البنزن أو النفثالين وتحتوي على متبادلات مانحة للإلكترونات (ED) مثل $-\text{OH}$ ، $-\text{NH}_2$ ، $-\text{NHR}$ ، $-\text{NR}_2$) حيث $(\text{R} = \text{Alkyl or Aryl})$ ، فمثلاً مع مركبات البنزن :

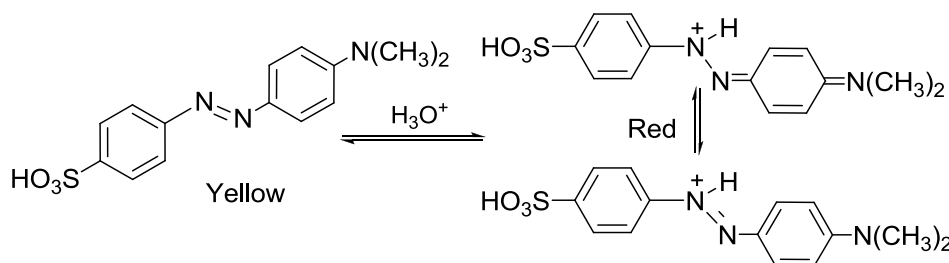
ينتمي تفاعل التزاوج إلى تفاعلات التبادل الإلكتروني العطرية ويؤدي هذا التفاعل إلى تشكل أصبغة الأزو يدعى الأمين الذي يتشكل منه مركب الديأزو (الكاشف الفعال) بمكون الديأزو أما المركب الذي يتفاعل معه مركب الديأزو ليعطي مركز الأزو فيدعى بمكون الأزو (الكاشف الخامل أو القاعدة) .



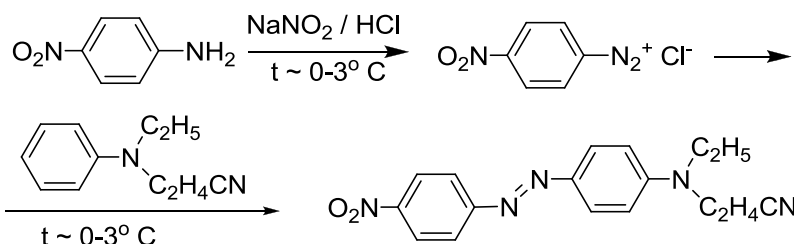
تحضير برتقالي الميثيل (ميثيل أورنج ، أو الهليانتين):



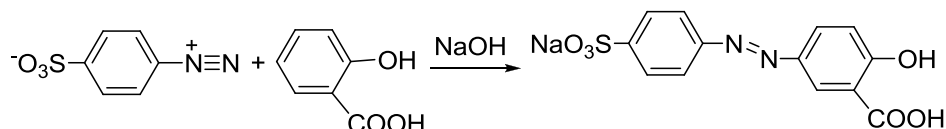
يستخدم الهليانتين (برتقالي الميثيل) كمشعر في الكيمياء التحليلية لأن التحول أزو- هيدرازون يترافق مع تغيير اللون :



تحضير الصباغ البرتقالي المعلق:

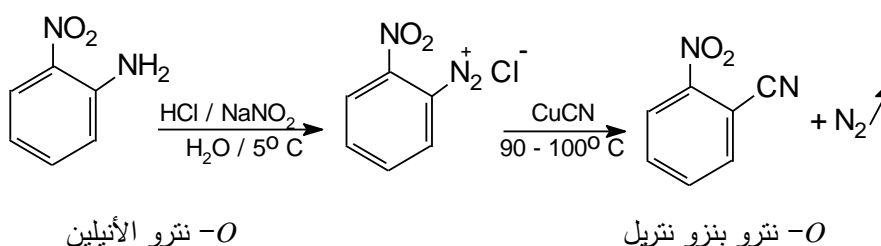


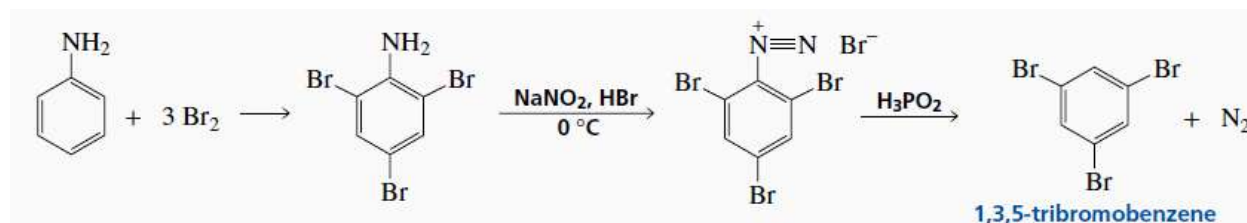
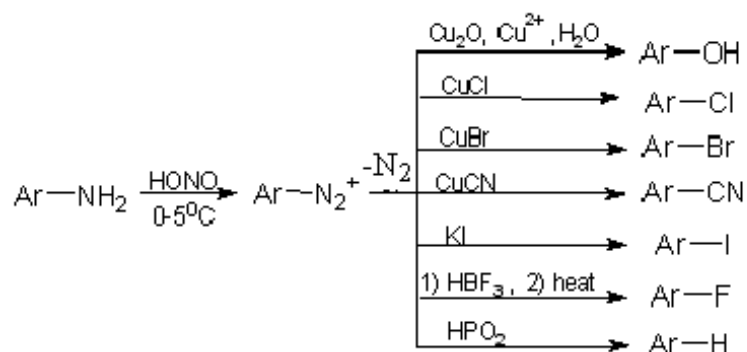
تحضير الصباغ الأصفر الكرومي:



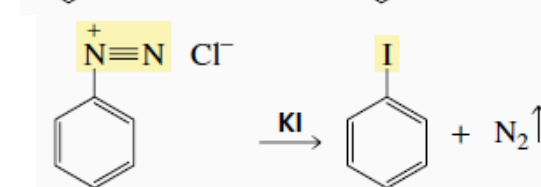
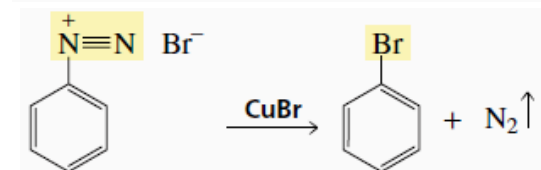
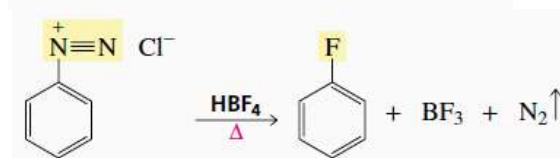
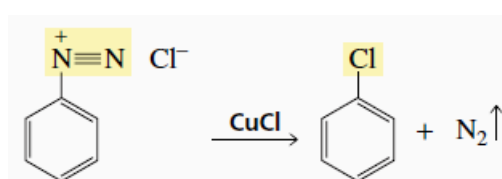
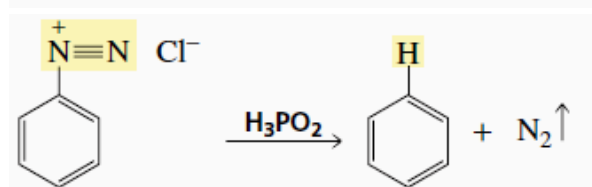
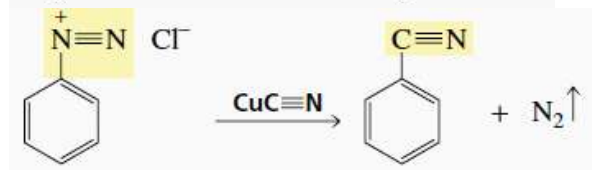
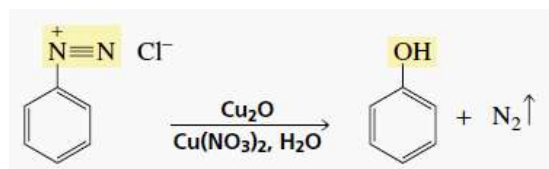
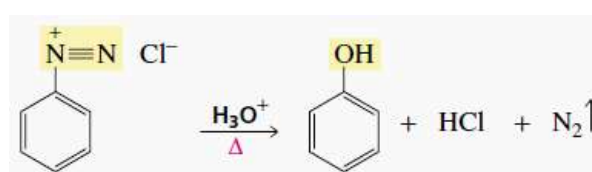
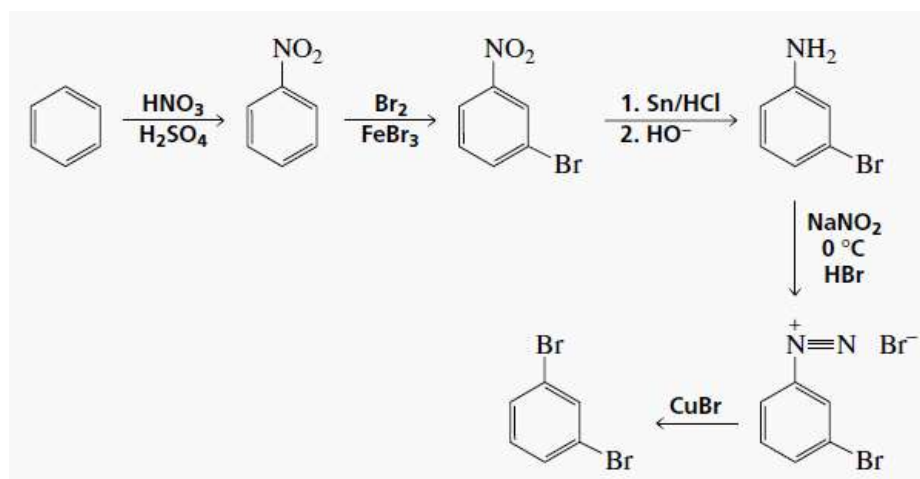
لتحضير 1،3،5- ثلاثي بروم البنزن راجع تفاعل الديازة وتذكر بأن :

تمتلك تفاعلات الديازة للأמיئات العطرية الأولية أهمية صناعية ، وذلك بسبب إمكانية استبدال مجموعة الآزو $-\text{N} \equiv \text{N}^+$ بمجموعات وظيفية أو ذرات أخرى مثل $-\text{F}$ ، $-\text{Cl}$ ، $-\text{I}$ ، $-\text{CN}$ ، $-\text{OH}$ ، $-\text{H}$. يرافق هذه التفاعلات فقدان الآزوت . 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.





مكتبة
A to Z