

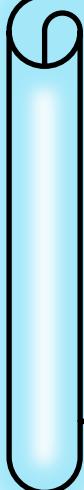


كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

٩



المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : السابعة / نظري /

{{{ A to Z مكتبة }}}
Maktabat A to Z

Maktabat 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

17

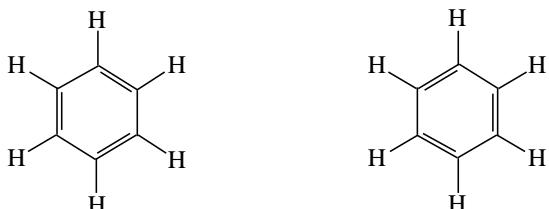
البنزن والمركبات العطرية

مقدمة

في عام 1825 تمكن العالم فارادي (Michael Faraday) لأول مرة من فصل مركب جديد من زيت الإضاءة عرف فيما بعد بالبنزن (Benzene) ، والذي تبين أنه يملك الصيغة C_6H_6 وهو عبارة عن فحم هيدروجيني سائل قابل للتطاير درجة غليانه 80.1°S (قريبة جداً من درجة غليان حلقي الهكسان C_6H_{12} 80.7°S) وهو أبسط حد في مجموعة المركبات العطرية (الأرنات) ، والتي يصنف بعضها باسم المركبات الحلقة غير المتتجانسة¹ العطرية .

تبين أن تفاعلات الضم المعتادة التي تتصرف بها الألكنات لا تلاحظ عادة مع البنزن أو مشتقاته ، وإنما تدخل هذه المركبات (أي المركبات العطرية) بسهولة في تفاعلات التبادل .

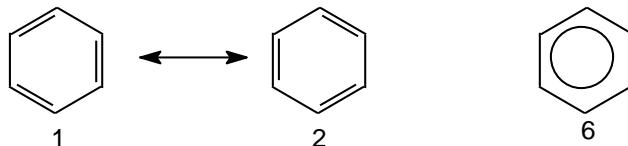
أهم الصيغ التي اقترحت للبنزن ، هي صيغ كيكوليه : حلقي الهكساتريين $1,3,5$.



هذه الصيغة استطاعت تفسير بعض خواص البنزن مثل الهدرجة ، إلا أنها لم تتمكن من تقديم التفسير الكامل لمعظم خواصه مثل عدم فعاليته الشديدة التي تتصرف بها الألكنات ، ووجود عدد من المماكبات لمشتقات البنزن أقل من العدد الذي تقضيه الصيغ المشار إليها .

3-1. طاقة الطنين resonance energy في البنزن

لا زالت صيغة البنزن تكتب حتى الآن كما اقترحها كيكوليه (1 أو 2) ، حيث تظهر فيها الروابط الأحادية متباينة مع الروابط الثانية . إن هذه الصورة ليست صورة حقيقة تماماً للجزيء ، وإن كانت تفترض لنا كيفية حدوث تفاعلات الضم التي تحدث إلى الحلقـة أحياناً .



دللت الدراسات والقياسات المطيافية بواسطة الأشعة السينية أن لجزيء البنزن " فعلاً " شكل سداسي منتظم ، وأن جميع الروابط كربون - كربون فيه متساوية الطول تماماً (140 بيكومتر) ، وهي قيمة وسطى بين طول الرابطة $C-C$ الأحادية الهجينة² (148 بيكومتر) وطول الرابطة $C=C$ الثانية (133 بيكومتر) .

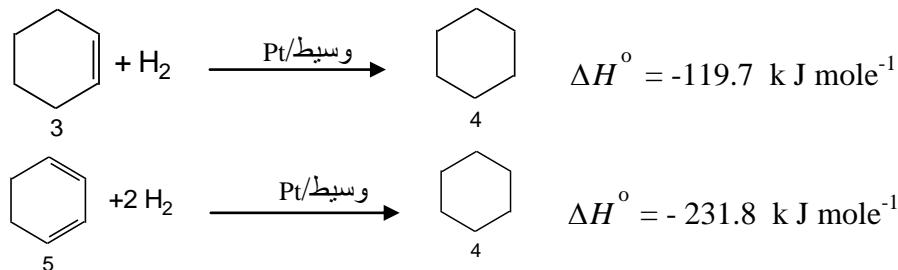
أي يمكن أن نفهم صيغتي كيكوليه للبنزن (1) و (2) على أساس الطنين ، فهما لا تمثلان جزيئين مختلفين منفصلين في وضع التوازن .

إن صيغة الجزيء الحقيقي للبنزن هي صيغة هجينية لهاتين الصيغتين ، وتمثل الصيغة الهجينية برسم دائرة داخل الشكل السداسي المنتظم (الصيغة 6) .

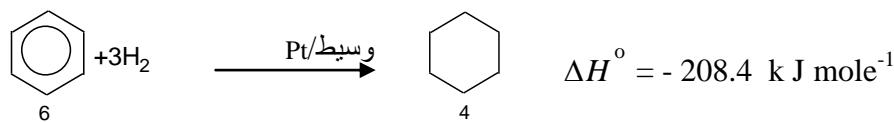
من الممكن تقدير الثباتية النسبية للبنزن تجريبياً عند مقارنة حرارة درجة حرارة هدرجة حلقي الهكساتريين الافتراضي . يعرف الفرق بين طاقة الجزيء الحقيقي وقيمة الطاقة المفترضة لأفضل بنية طينية باسم طاقة الطنين .

¹ المركبات الحلقة غير المتتجانسة هي المركبات التي استبدلت فيها ذرة مغایرة للكربون بإحدى ذرات (أو أكثر) الحلقـة الكربونية .

من المعروف أن حرارة الهرجة ΔH° يمكن أن تكون مقياساً لثباتية الجزيء النسبيّة . تتطلّق عند هدرجة الرابطة الثانية $C=C$ في حلقي الهكسن (3) كمية من الحرارة تساوي 119.7 ك جول مول $^{-1}$ عندما يتحوّل إلى حلقي الهكسان (4) . في ضوء ذلك يمكن أن نتوقع أن تكون ΔH° لتفاعل هدرجة حلقي الهكساديين 1،3،5 (5) ضعف هذه القيمة أي 239.4 ك جول مول $^{-1}$ ، إلا أن التجربة ثبتت أنها تساوي 231.8 ك جول مول $^{-1}$ ، وهي قريبة جداً من القيمة المتوقعة بالحساب . ومع ذلك يمكن أن نعمل هذا الفرق على أساس أن المركبات التي تحتوي روابط ثنائية متراقة تكون عادة ذات ثباتية أعلى نسبياً من المركبات التي تحتوي روابط ثنائية غير متراقة (راجع فقرة الدليلات) .

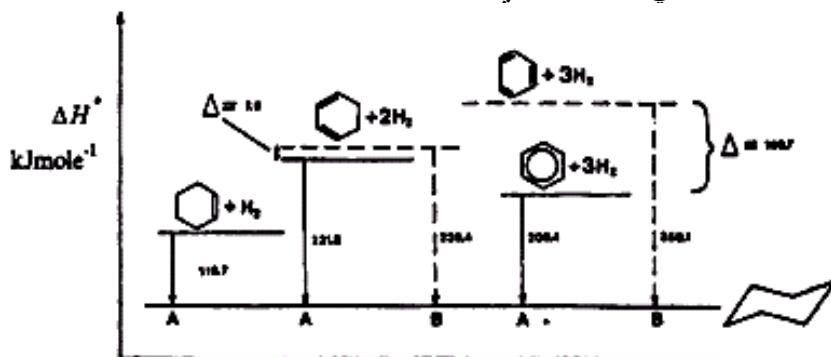


إذا تابعنا التحليل في الاتجاه نفسه ، وانتقلنا إلى البنزن ، بعد أن نعدّ نظرياً حلقي الهكساتريين 1،3،5 (أو 2) ، ينبغي أن تكون حرارة هدرجة الروابط الثنائية الثلاث في صيغة كيكوليه تساوي $3 \times 119.7 = 359.1$ ك جول مول $^{-1}$ ، إلا أن حرارة هدرجة البنزن (6) الفعلية تساوي 208.4 ك جول مول $^{-1}$ ، أي أنها أقل من القيمة المتوقعة بـ 150.7 ك جول مول $^{-1}$.



يُظهر الشكل (3-1) ، الذي يحوي النتائج السابقة ، بوضوح أن جزيء البنزن أكثر ثباتاً من حلقي الهكساتريين الافتراضي بمقدار 150.7 ك جول مول $^{-1}$ ، ويدل انتشار كمية من الحرارة أقل مما هو متوقع عند هدرجة البنزن على أنه يحتوي من الطاقة أقل مما يجب وفق الصيغة غير المشبعة الافتراضية ، أي أن البنزن أكثر ثباتاً (أقل فاعلية) من حلقي الهكساتريين الافتراضي بـ 150.7 ك جول مول $^{-1}$.

تدل الدراسات والقياسات التجريبية الخاصة بحرارة احتراق البنزن وحلقي الهكساديين على أن المركب الأول أكثر ثباتاً من حلقي الهكساتريين الافتراضي بمقدار يساوي أيضاً 150.7 ك جول مول $^{-1}$.



الشكل (3-1) حرارة هدرجة حلقي الهكسن وحلقي الهكساديين والبنزن
A : قيم مقاسة تجريبياً ، B : قيم محسوبة ()

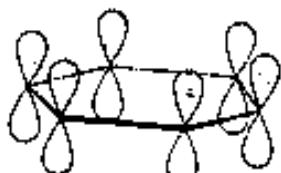
يعرف الفرق بين قيمة حرارة الهرجة الحقيقة المنتشرة وقيمة حرارة الهرجة المحسوبة على أساس صيغة كيكوليه باسم **طاقة الطنين resonance energy**

توصل العالم الألماني هيكل E. Hückel عام 1931 إلى بعض الاستنتاجات التي تبيّن أن المركبات الحلقيّة ذات الروابط الثنائية هي مركبات عطرية إذا توافرت فيها جميع الخواص التالية :

- * أن يكون الجزيء مستوياً ، ليسمح بحدوث التداخل الحلقي للمدارات p .
- * وأن تكون جميع المدارات الرابطة مملوءة بصورة كاملة .
- * وأن يكون عدد إلكترونات π يساوي $4n + 2$ ، حيث أن $n = 1, 2, 3, \dots$ واستناداً لهذه القاعدة نجد أن المركبات الحلقيّة التي تحوي 6 ، 10 ، 14 ، 18 إلكتروناً من النمط π يجب أن يكون لها طاقة طنين (طاقة عدم التوضع) ، ويعني ذلك أنها عطرية كالبنزن ومشتقاته والنفتالين والأنتراسن والنفتاسن (أو البيرين أو).

2-3. المدارات الجزئية في البنزن

تحوي البنية المستوية لجزيء البنزن بوجود التهجين sp^2 ، إلى جانب المدارات الذريّة p في ذرات الكربون الست التي تتشكل مع مستوى الحلقة زوايا قائمة . تتصل كل ذرة كربون في جزيء البنزن بثلاث ذرات أخرى (ذرتا كربون وذرة هيدروجين) ، ويكون هذا الارتباط مع الكربون المجاور من النوع sp^2 ، وأما الزوايا $C-C-C$ فتساوي 120° ، وتكون جميعها بالطبع في المستوى نفسه ، وترتبط كل ذرة كربون بذرة الهيدروجين من تداخل المدار sp^2 مع المدار $1s$ (رابطة σ) . تتوافق هذه المعطيات مع متطلبات التناظر في المضلع المنتظم ، ويبقى لكل ذرة كربون إلكترون واحد في المدار p ، وتكون هذه المدارات الستة عمودية على مستوى الهيكل السادساني المنتظم .

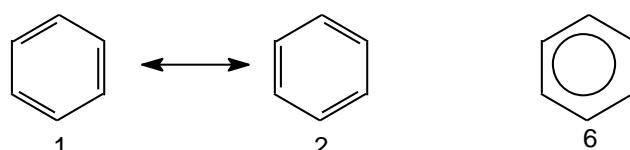


من المنطقي أن نقبل بأن التداخل بين المدارات p الخاصة بذرات الكربون 1، 2، 3، 4، 5، 6 أو بين 1، 2، 3 يؤدي إلى صيغتين متطابقتين مع صيغتي كيكوليه (1) و (2) . وعلى أن تكون النتيجة النهائية لعملية التداخل عبارة عن سحابة إلكترونية حلقيّة تقع فوق مستوى الحلقة وأسفله .



يسbib توزع إلكترونات p الستة على ذرات كربون الحلقة أن تكون أطوال الروابط كربون - كربون في جزيء البنزن متساوية معاً ، ويعني ذلك بالطبع أن البنزن يعد مثلاً سادسيّاً منتظماً ، وتكون الروابط فيه ذات قيمة وسطى تقريباً بين أطوال الروابط الأحادية وأطوال الروابط الثنائيّة .

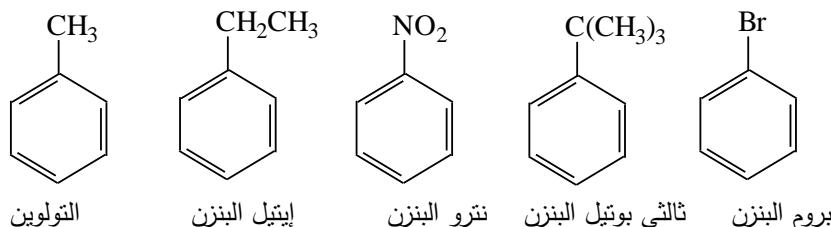
سنستخدم الصيغتين (1) و (2) لتمثيل البنزن وهو مما اقترحه كيكوليه ،



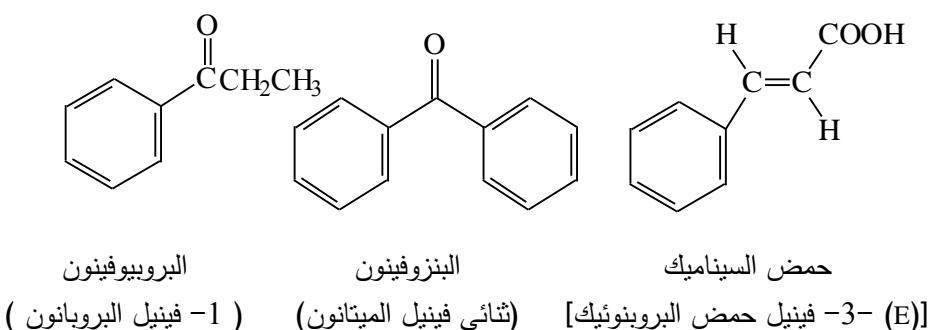
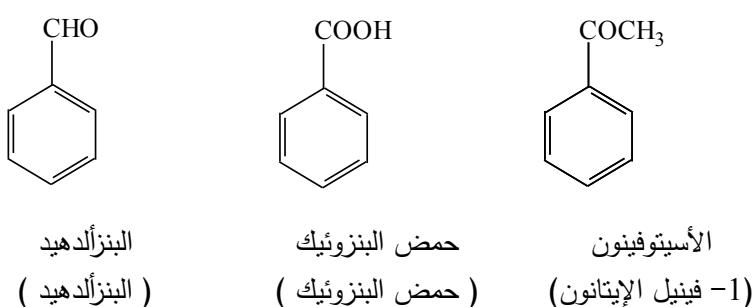
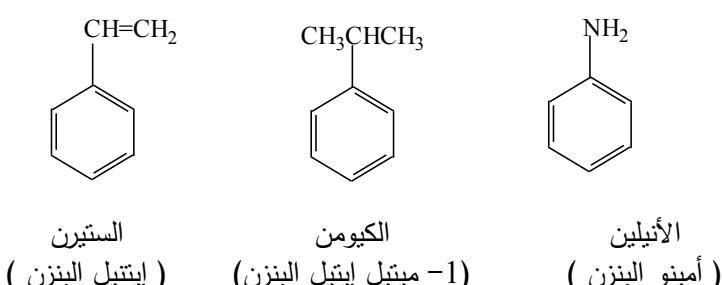
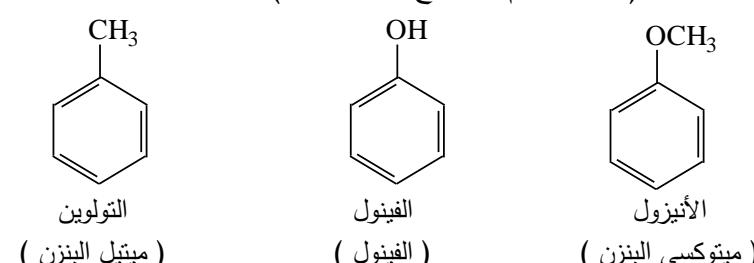
كما أن الشكل السادساني المنتظم الذي يحوي ثلاثة روابط ثنائية تتناوب مع ثلاثة روابط أحادية ، يفسر تفاعلات ضم تحدث أحياناً وفي شروط خاصة في المركبات العطرية . أما الصيغة (6) فهي توضح لنا أن هذه الروابط الثنائية ليست متمركة وهي وبالتالي تفسر لنا كثيراً من خواص المركبات العطرية .

3-3. مشتقات البنزن

يعرف كثير من مشتقات البنزن بأسماء تشير إلى المجموعات المرتبطة بالحلقة العطرية مع الكلمة "بنزن" ، وليس هناك ضرورة لتحديد موقع المجموعة على الحلقة المتاظرة في المشتقات الأحادية .

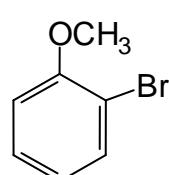
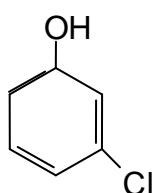
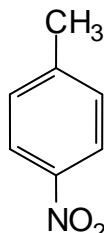


يعرف عدد من مشتقات البنزن الأحادية بأسماء شائعة خاصة ، ولكنها معتمدة وفق قواعد التسمية النظامية ، ولهذا من الضروري معرفتها جيداً ، بالرغم من أنها أصبحت تصنف منذ عام 1978 في مجلة الخلاصات الكيميائية CA وفق نمط جديد في التسمية (وهذا الاسم موضوع بين قوسين) .



تدعى المجموعة  إذن باسم مجموعة فينيل ، ويرمز لها أحياناً بـ : Φ ، ph ، C_6H_5^- ، كما يستخدم الرمز Ar للدلالة على أي مجموعة عطرية .

تسمى المماكبات الناتجة عند استبدال مجموعتين في حلقة بنزينية بذرتين هيدروجين بالبواقي الإغريقية أورتو (o.) وميتا (m.) وبارا (p.) وذلك لوصف العلاقة بين هذه المماكبات .



بارا . نتروالتولوين

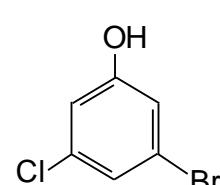
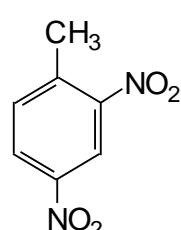
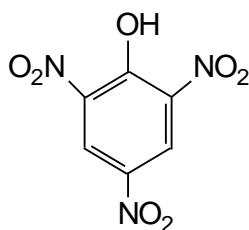
ميتا . كلورفينول

اورتو. بروم الأنizerول

يدعى ايتينيل البنزن بالاسم الشائع الستيرن وهو يستخدم بصورة واسعة في الصناعة البلاستيكية ، كما تسمى المجموعة $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$ بالمجموعة البنزيلية وهكذا يدعى $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ الغول البنزيلي .

يوجد الفينول عندما يحوي كمية قليلة من الماء في الحالة السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة ، وهو يعرف في علم تركيب الأدوية تحت اسم حمض الكاربوليک .

تبعد الطريقة العددية في تسمية الحلقات التي استبدل فيها أكثر من ذرتين هيدروجين ، وبحيث أن يكون الترقيم بالجهة التي تعطي المتسللات أصغر الأرقام ، وتوضح الأمثلة التالية هذه الطريقة .



3. بروم . 5 . كلور

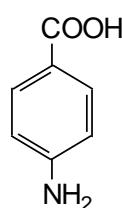
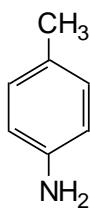
4,2

ثنائي نترو

فينول (حمض البيكريليك)

الفينول

يعرف مشتق البنزن الأميني باسم الأنيلين ، ويسمى المركب الأميني الذي يوافق التولون باسم التولويدين ، يدعى كل من مماكب حمض البنزويك الأميني: المماكب بارا والمماكب أورتو باسم حمض الأنترانيليک ، وهما من المركبات الوسطية الهامة من الناحية البيوكيمائية . أضف إلى ذلك أنترانيلات الميتييل الذي يعد كمكون رئيس في رائحة العنبر الطبيعية ، ويستخدم صناعياً لإعطاء نكهته ورائحته .



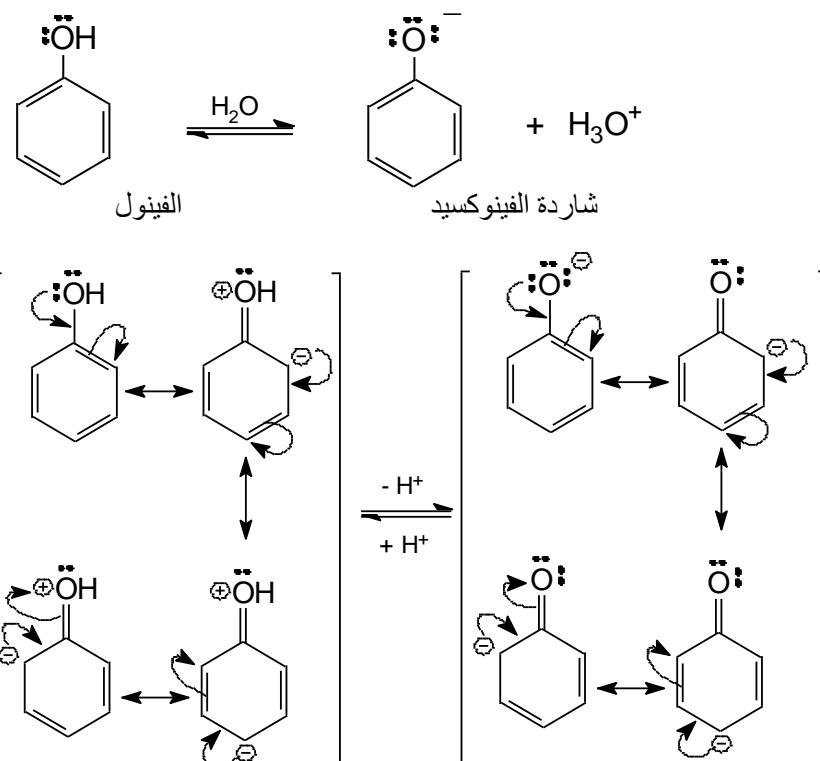
بارا . التولويدين

بارا . أمينو حمض البنزوئيك

أنترانيلات الميتييل

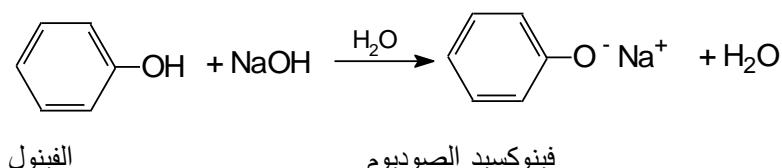
3-4. الطنين في مشتقات البنزن

تُظهر بعض مشتقات البنزن بسبب الطنين بعض الخواص غير المتوقعة ، نرى من الضروري الإشارة إليها . يلاحظ الطنين في جزيء الفينول بين زوج الإلكترونات الارابط لذرة الإكسجين والحلقة البنزينية ، وبيبين الشكل (2-3) الصيغ الطينية الممكنة للفينول . عندما يتشرد هذا المركب العطري معطياً شاردة الفينوكسيد ، تستطيع الحلقة البنزينية في هذه الشاردة المساهمة في تحمل الشحنة السالبة الناتجة عن رحيل البروتون .

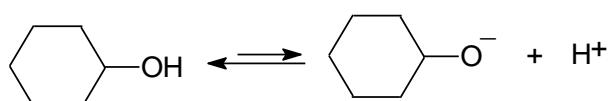


الشكل (3-2) الأشكال الطنبية للفينول وشاردة الفينوكسيد

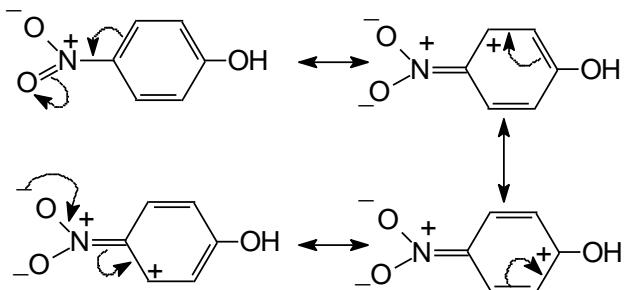
تسبب الأشكال الطينية لجزيء الفينول وشاردته نوعاً من الثبات ، ولكنها تجعل الشاردة أكثر ثباتاً ، لأن الشحنة السالبة الناتجة بعد رحيل البروتون تتوزع على كامل الحلقة دون الحاجة إلى طاقة مقابلة لفصل الشحنة، وبذلك يعد الفينول حمضاً يتأثر بسهولة مع المحاليل المائية للقلويات وتعطي فينوكسيدات المعادن القلوية الموافقة ، غير أن هذه الحموضة غير كافية لأن يتفاعل مع بيكربيونات الصوديوم :



إذا أردنا أن نقارن حموضة الفينول مع حموضة حلقي الهكسانول ، فمن المتوقع أن يجعل الطنين في الحلقة العطرية شاردة الفينوكسيد أكثر ثباتاً واستقراراً من الفينول ذاته (وطبعاً لا يلاحظ هذا الطنين في حلقي الهكسانول والشاردة المقابلة) . ولذلك يبدوا الفينول حموضة أعلى من حلق المكسانول :



تشير صيغة الشكل (3-2) إلى أن توزع الشحنة السالبة على الحلقة البنزنية في حالة الشاردة أهم من توزع الشحنة في الفينول الحر ، ولذا تعمل المجموعات المرتبطة بالحلقة البنزنية التي تستطيع زيادة ثباتية وجود الشحنة السالبة ، على زيادة ثباتية شاردة الفينول بالنسبة للفينول الموافق ، ويصبح هذا الفينول . وبالتالي . أكثر حموضة ، وعكس ذلك صحيح .

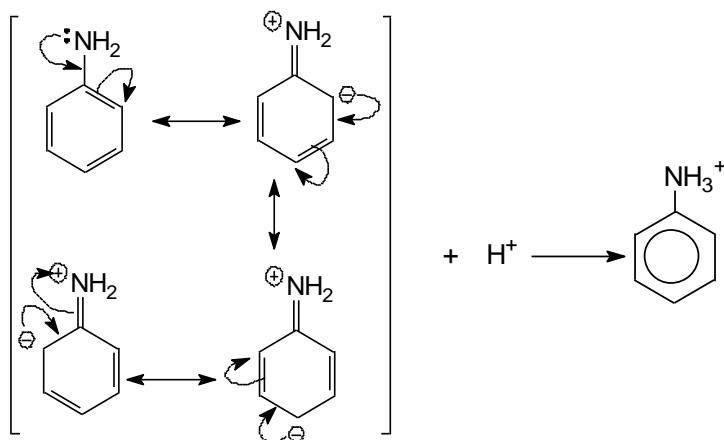


يحتوي الجدول (3-1) على قيم pK_a بعض الفينولات المبدلة ، من الواضح أن وجود مجموعة تعطي الإلكترونات (مجموعة الميتيل مثلاً) إلى حلقة الفينول يخفض حموضة الفينول المقابل ، بينما يعمل وجود المجموعات الساحبة للإلكترونات (مجموعة النترو مثلاً) على رفع الحموضة .

الجدول (3-1) حموضة بعض الفينولات

pK_a	المركب	pK_a	المركب
9.11	ميتا - بروم الفينول	0.38	6-، 4-نترو الفينول
10.00	الفينول	4.00	4-، 2-نترو الفينول
10.26	بارا - ميتيل الفينول	7.14	بارا - نترو الفينول
10.21	بارا - ميتوكسي الفينول	8.39	ميتا - نترو الفينول

تلاحظ ظاهرة الطنين أيضاً في مشتقات الأنيلين ، حيث يحدث ذلك بين زوج إلكترونات الأزوت والحلقة البنزينية (الشكل 3-3) . من المعلوم أن الأنيلين والمركبات الأمينية عموماً تصنف ضمن أساس لويس ، وهي تتفاعل مع الحمض مشكلة الأملاح المقابلة .



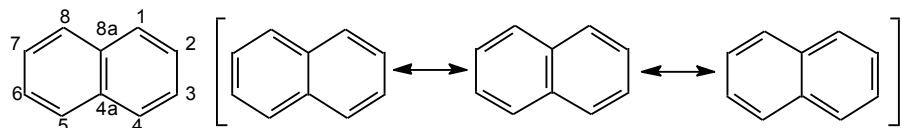
الشكل 3-3) الأشكال الطينينية في الأنيلين

بالرغم من أن الطنين يجعل من الفينول أكثر حموضة من حلقي الهكسanol ، إلا أنه يجعل الأنيلين ($pK_b = 9.37$) أقل قلوية من حلقي الهكسيل أمين ($pK_b = 3.34$) ، ويفسر ذلك في أن عدم التوضع الإلكتروني في الأنيلين يجعل وصول البروتون إلى زوج إلكترونات الأزوت أكثر صعوبة مما هي الحال في آزوت الأمينات الأليفاتية ، كما يعمل الطنين على تثبيت الشكل الحر من الأساس لأن التفاعل مع الحمض سيفقد الجملة زوج إلكترونات الارابط . وهكذا فالطنين مع ازاحة التوازن في معادلة الشكل (3-3) إلى اليسار .

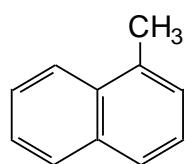
تعمل المجموعات المرتبطة بالحلقة العطرية الساحبة للإلكترونات (مجموعة النترو مثلاً) على تخفيض قلوية الأمينات العطرية ، وهكذا تكون قلوية بارا - نترو الأنيلين ($pK_b = 13$) أقل من قلوية الأنيلين ذاته .

5- المركبات العطرية متعددة الحلقة

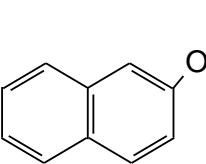
يعد النفتالين $C_{10}H_8$ أبسط حد في البنى الحلقية العطرية المتكافئة ، وهو يفصل من القطارنة المستخلصة من قطران الفحم الحجري ، ويوجد أيضاً بكميات صغيرة في بعض الأنواع من النفط ، وإن كان لا يفصل منه بكميات تجارية .



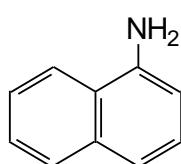
من الواضح جداً مدى العلاقة بين النفتالين والبنزن ، حيث تُظهر الأشكال السابقة وجود ثلاث صيغ كيكولية للنفتالين ، وهو ذو ثباتية طنين أكبر من البنزن. توضح الأمثلة التالية الطريقة العددية المتبعة في تسمية مشتقات النفتالين:



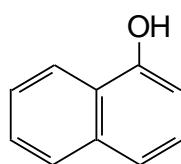
α - ميتيل النفتالين
 β - النفتول



α - نفتيل أمين
 β - 1-نفتول



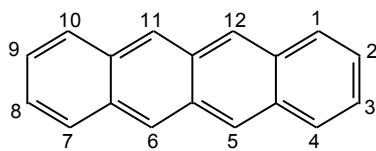
α - النفتول
 β - نفتيل أمين



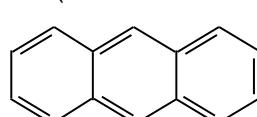
α - النفتول
 β - 1-نفتول

ويعد النفتالين والمركبات ذات الحلقات المتكافئة الأخرى أكثر فعالية من البنزن . تتكون نواتج استبدال النفتالين بسرعة كبيرة ، وتستخدم بعض مشتقات النفتالين الهيدروكسيلية والأمينية كمواد أولية في صناعة الأصبغة (ولقد توقف استخدام 2- نفتيل أمين نهائياً لأنه من المواد المسرطنة) .

من الممكن أن تتكافف أكثر من حلقتين في مستوى واحد وعلى استقامة واحدة مثل الأنتراسن والنفتاسن (النتراسن) والبنتسن (خمس حلقات عطرية) .

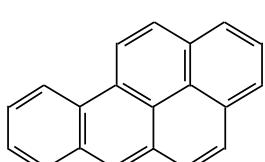


النفتاسن

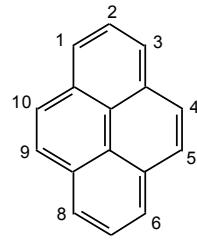


الأنتراسن

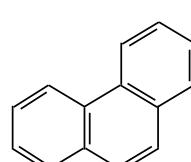
هناك نوع آخر من المركبات العطرية ، تتكافف فيه الحلقات ليس على استقامة واحدة ، وإنما تتكافف في جميع الاتجاهات مثل الفينانترن والبيرين و 4،3 - بنزالبيرين (بنز [a] البيرين) .



بنز [a] البيرين



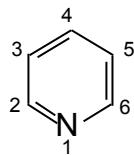
البيرين



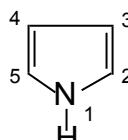
الفينانترن

3-6. المركبات الحلقة غير المتجانسة العطرية

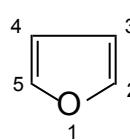
تعرف المركبات الحلقة العطرية التي استبدلت فيها ذرة مغایرة (O ، N ، S) بإحدى ذرات (أو أكثر) الحلقة الكربونية باسم المركبات الحلقة غير المتجانسة ، وهي قد تكون لا عطرية (مشبعة) أو عطرية ، هذا ويصنف البيريدين والبيرول والفوران والتيفون ضمن المركبات الحلقة غير المتجانسة العطرية والتي يمكن تصنيفها في نمطين مختلفين : الحلقات ذات الخاتم السادس والحلقات ذات الخاتم الخامس .



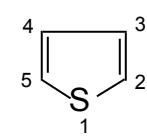
البيريدين



البيرول

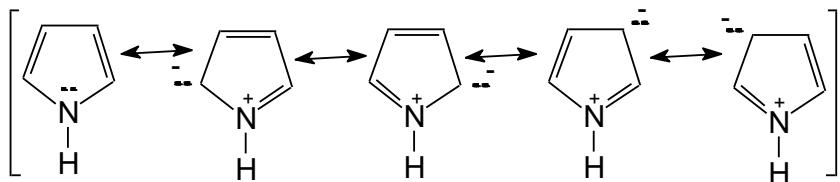


الفوران



التيفون

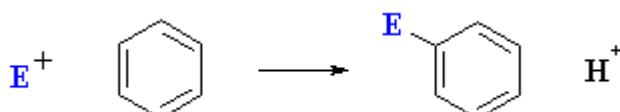
يعد البيرول مثلاً نموذجياً للحلقات غير المتجانسة العطرية خماسية الحد ، ويمكن كتابة صيغة واحدة غير مشحونة ، وعدد من الأشكال الطينية المشحونة للبيرول . وهناك كثير من المركبات ذات الحلقات غير المتجانسة الخماسية التي تشبه البيرول مثل الفوران والتيفون .



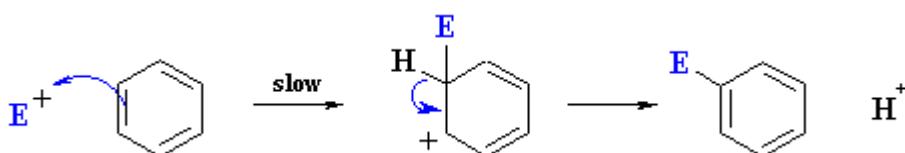
3-7. فعالية البنzen وآلية التبادل العطرية الإلكتروفيلية : Electrophilic Aromatic Substitution

إن احتواء الحلقة البنزنية على إلكترونات π الستة المكشوفة غير المتموضعة يجعلها مرکزاً مفضلاً لهجوم الكواشف الإلكتروفيلية (E⁺) . وهكذا يدخل البنزن وجميع المركبات العطرية في تفاعلات كثيرة ومتعددة تشتهر جميعها في أنها تحافظ على الصفة العطرية لهذه المركبات وتكون هذه التفاعلات من نمط تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي ، أي يتم استبدال ذرة (أو مجموعة) بذرة هيدروجين من الحلقة . لا تدخل الحلقة البنزنية تفاعل الضم التي تتميز بها الالكتنات (لأنه يؤدي إلى تحطيم الصفة العطرية) .

يمكن تمثيل تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي العطري (EArS) بالمعادلة العامة التالية:



يتم التبادل الإلكتروفيلي بخطوتين أساسيتين : الأولى تشكيل شاردة الأرينيوم (معقد سيكما σ) وذلك عبر تشكيل (المعقد π) والثانية انفصال البروتون من المعقد .

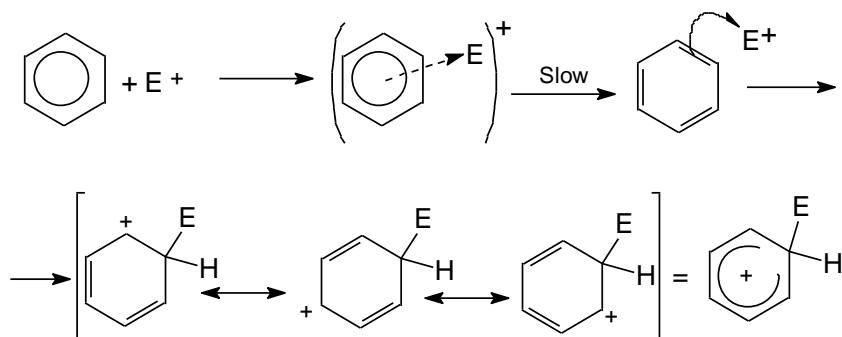


تم الآلية وفق الخطوات التالية (بعد تشكيل الإلكتروفيل الفعال E⁺ من الكواشف) :

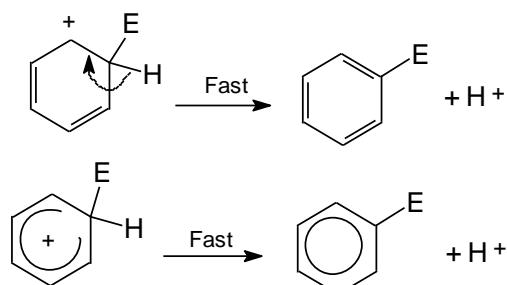
- تفاعل بطيء للرابطة C=C مع الإلكتروفيل E⁺ لإعطاء كاربوكاتيون مستقر بالطينين (Arenium ion or σ complex)

- فقدان بروتون من الكربوكاتيون لإعادة تشكيل الرابطة المضاعفة وإعادة الصفة العطرية .

في الخطوة الأولى يقوم الكاشف الإلكتروفيلي E^+ بالهجوم على الغماممة الإلكترونية للنواة العطرية بنتيجة التأثير الكهربائي الساكن مشكلاً اتحاداً انتقالياً ضعيفاً يطلق عليه اسم المعقد π (يتشكل هذا المعقد بسرعة) ، ثم لا يليث الكاشف (الإلكتروفيلي) أن يأخذ زوجاً إلكترونياً من النواة العطرية لتشكيل رابطة σ بينه وبين إحدى ذرات الكربون في البنزن (بخطوة بطيئة وهي المحددة لسرعة التفاعل) الشكل (3-4). يرافق ذلك تحول إحدى ذرات الكربون من حالة التهجين sp^2 إلى التهجين sp^3 وتختل بذلك الصفة العطرية وتتوزع الإلكترونات π الأربع المتبقية على خمس ذرات كربون في النواة العطرية وتتشكل بذلك شاردة الأرينيوم (المعقد σ)

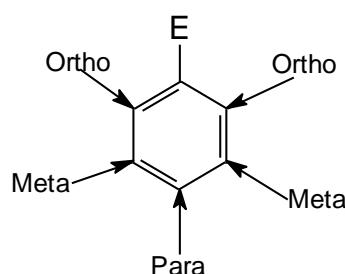
(Arenium ion or σ complex)

غير أن الإخلال بالصفة العطرية غير مرحب طفياً ولذلك فإن بنية شاردة الأرينيوم تكون قليلة الثباتية ولذلك وبخطوة سريعة (الخطوة الثانية) يخرج بروتون ذرة الكربون المرتبطة بالإلكتروفيلي (حذف الإلكتروفيلي) وهذا ما يؤدي وبالتالي إلى عودة الصفة العطرية .



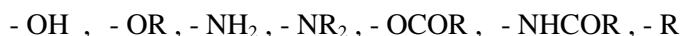
3-8. تأثير المتبادلات : التوجيهية والتنشيطية .

يمكن لتفاعل التبادل الإلكتروفيلي على الحلقة العطرية أن يستمر في معظم الأحيان ليشمل أكثر من ذرة هيدروجين واحدة في الجزيء ، وتشكل ثلاثة متماكبات مختلفة (أورتو - ، ميتا - ، بارا -) من مشتقات البنزن ثنائية التبادل ، إلا أن النتائج التجريبية لمختلف تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية أثبتت أن نسبة المماكبات المختلفة الناتجة لا تكون عادة واحدة في تفاعل ما ، بل تتوقف على طبيعة المتبادل الذي أدخل مسبقاً (E) .



تصنف الزمر (E) المرتبطة بالحلقة العطرية من حيث تأثيراتها التوجيهية والتنشيطية في تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية في ثلاث مجموعات مختلفة :

1 - مجموعة موجهة إلى أورتو - و بارا - و منشطة :



2 - مجموعة موجهة إلى ميتا - و مثبطة :

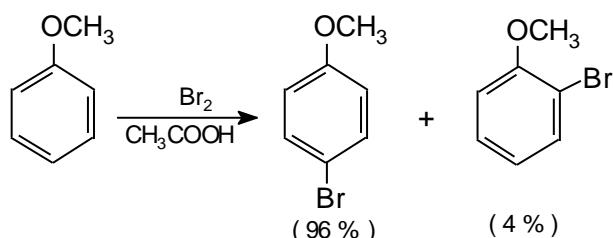


3 - مجموعة موجهة إلى أورتو - و بارا - و مثبطة : - F , -Cl , -Br , -I ,

3-8-1 . المجموعات الموجهة إلى أورتو - و بارا - و المنشطة

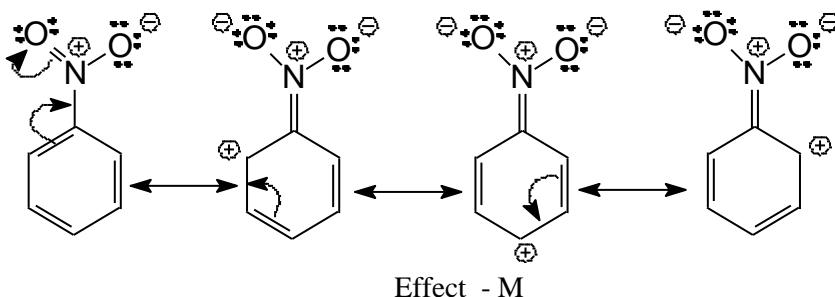
مجموعات هذا الصنف هي زمر مانحة للإلكترونات إما بالفعل التحريضي (ألكيلات البنزن) وإما بالفعل الطيني (الكيلات البنزن). تلك الزمر التي تحوي على الأقل زوجاً على الذرة المرتبطة بالحلقة البنزنية أي تزيد الكثافة الإلكترونية في الحلقة وتؤدي وبالتالي إلى جعل اقتراب الكافش الإلكتروفيلي الثاني أكثر سهولة والتفاعل أكثر سرعة وتسمى بالمجموعات المنشطة، إضافة إلى أن الفعل المانح للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على الموضع أورتو - و بارا - أو إلى ظهور شحنات سالبة على نفس الموضع، كما هو موضح في الأشكال الطينية للفينول وشاردة الفينوكسيد (الفقرة 3-5 و الشكل 3-2).

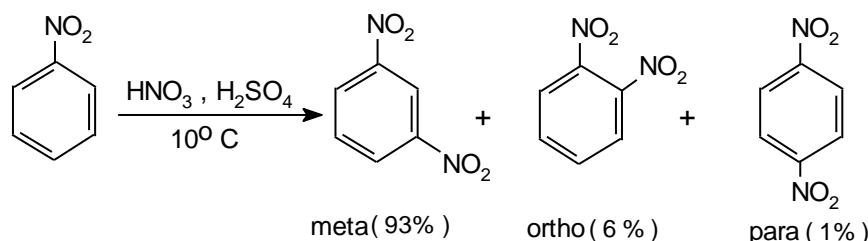
من الضروري الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات الفراغية التي يسببها وجود مجموعة كبيرة مرتبطة بالحلقة (أو الحجم الفراغي للاكتروفيل الداخل أحياناً) كما هو واضح من تفاعل برومة ميتوكسي البنزن.



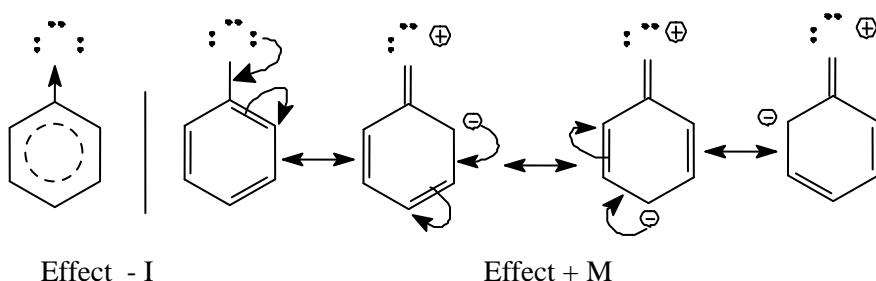
3-8-2 . المجموعات الموجهة إلى ميتا - و المثبطة

مجموعات الصنف الثاني هي زمر ساحبة للإلكترونات إما بالفعل التحريضي I أو الميزوميري M وهي تؤدي إلى إفقار (نقصان) الحلقة بالإلكترونات. مما يسبب في الحاله هذه صعوبة اقتراب الكافش الإلكتروفيلي الثاني من الحلقة البنزنية وبالتالي إبطاء التفاعل مقارنة مع البنزن. أضف إلى ذلك أن الفعل الجاذب للإلكترونات يؤدي إلى خفض الكثافة الإلكترونية على الموضع أورتو - و بارا - وهذا ما يؤدي إلى أن يكون هجوم الكافش الإلكتروفيلي على الموقعين ميتا أسهل حيث الكثافة الإلكترونية الأعلى مقارنة مع بقية الموضع (أورتو و بارا).

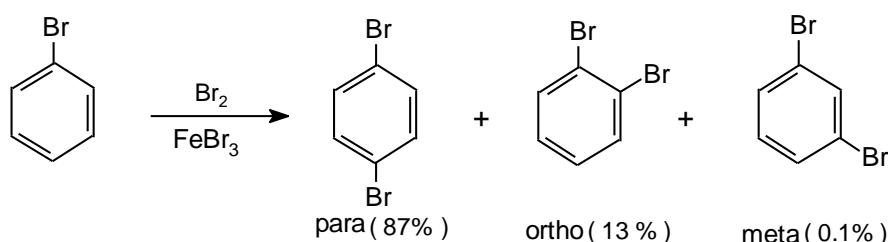




في حالة الهايوجينات (الصنف الثالث) يتعاكش الفعل التحرريضي للهايوجينات مع فعلها الميزوميري . في بينما يؤدي الفعل التحرريضي (الساحب للإلكترونات ، نتيجة الكهربائية العالية عند الهايوجينات) القوي إلى إفقار الحلقة البنزنية بالإلكترونات وبالتالي إلى إبطاء في سرعة التفاعل ، نجد أن الفعل الميزوميري يسهل التبادل ويوجهه إلى الموضع أورتو - وبارا -



من الضروري الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات الفراعية التي يسببها وجود مجموعة كبيرة مرتبطة بالحفلة



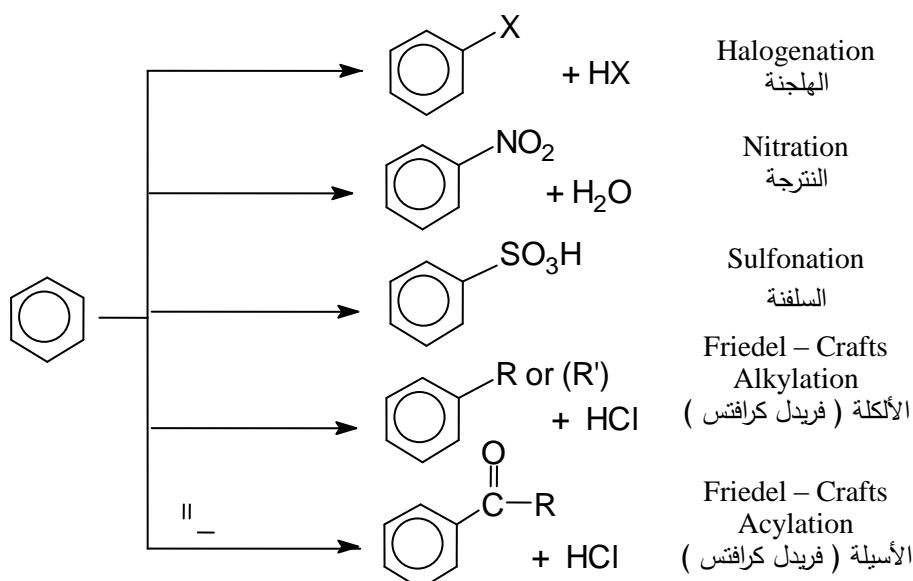
تؤكد النتائج التجريبية المختلفة لتفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفوليلية صحة جميع الاستنتاجات النظرية التي أتيتنا على ذكرها ، هذا ويجمع الجدول (3- 2) بعض الزمر المؤثرة في سرعة تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفوليلية ، والتي، يمكن تصنيفها كمتناولات منشطة (مخلمة) أو منشطة : وموجهة أو رتو - وبارا - أو ميتا -

الجدول (3-2) بعض الزمر المؤثرة في سرعة التبادل العطري الأكثر وفلي،

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

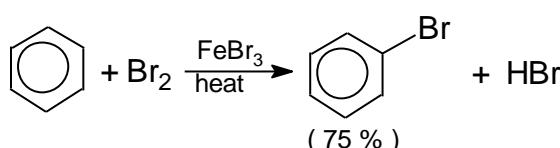
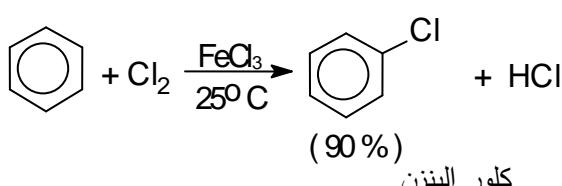
9-3. تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية

تستخدم تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي لإنتاج العديد من مشتقات البنزن المهمة صناعياً ، ويبين المخطط التالي أهم تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي عند البنزن :

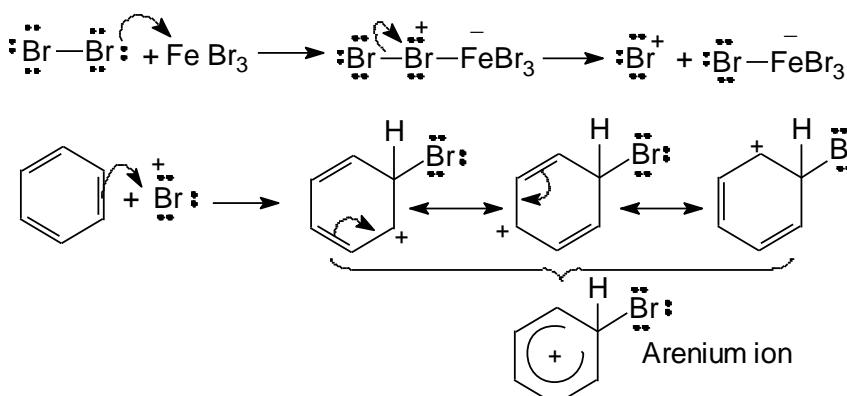


1-9-3 . هلاجنة البنزن

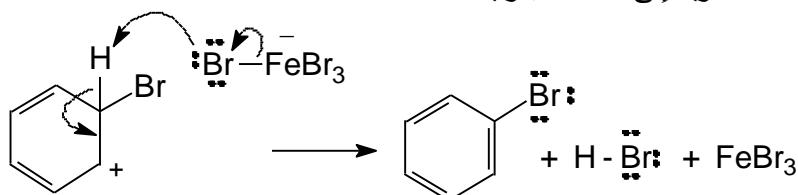
لا يتفاعل البنزن مع البروم أو الكلور في الشروط العادي إلا بوجود أحد حموض لويس مثل ... FeCl_2 , AlCl_3 ويعطي البنزن مع الكلور أو البروم بوجود حمض لويس كلور البنزن أو بروم البنزن بمردود جيد .



فمثلاً في تفاعل البرومة يقوم حمض لويس FeBr_3 بتحويل البروم من Br-Br إلى إلكتروفيلي أقوى Br^+ (شاردة البرومونيوم) يستطيع مهاجمة الإلكترونات π في الحلقة العطرية فتشكل المركب الوسطي للتفاعل (خطوة ضم الإلكتروفيل) .

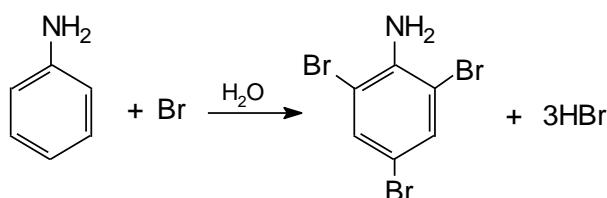


لا تتضمن الخطوة التالية من خطوات تفاعل البروم مع البنزن ضم شاردة Br^- إلى المركب الوسطي (شاردة الأرلينيوم) كما يحدث في حالة الألكنات ، بل تتضمن هذه الخطوة حذف بروتون من الحلقة (حذف إلكتروفيل) وهذا ما يؤدي إلى عودة الصفة العطرية إلى الحلقة البنزنية :



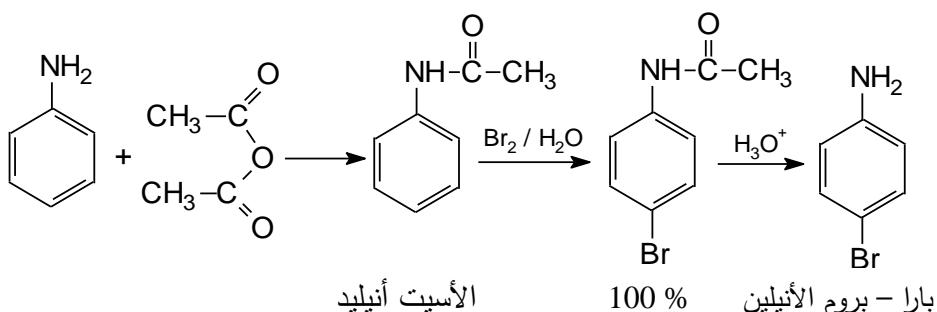
يسخدم تفاعل الهلجة لتحضير وانتاج المشتقات العطرية الكلورية والبرومية ، ويكون تفاعل الهلجة بالفلور شبه انفجاري بسبب فعالية الفلور العالية أما تفاعلات الهلجة باليود ف تكون عادة بطيئة إلى حد كبير . وذلك بسبب الفعالية المنخفضة ، غير أنها تكون مفيدة في حالة المركيبات المنشطة جداً (الفينول مثلاً) أما في الأحوال العادية ، فالمركيبات العطرية اليودية كما هي الحال في المركيبات الفلورية تحضر جميعها بطريق غير مباشرة .

تفاعل الحلقات العطرية المنشطة جداً (كالفينول أو الأنيلين) بسرعة مع الهالوجين دون استخدام وسيط ، ولا يمكن في معظم الأحيان إيقاف التفاعل عند المشتق أحادي الهالوجين .



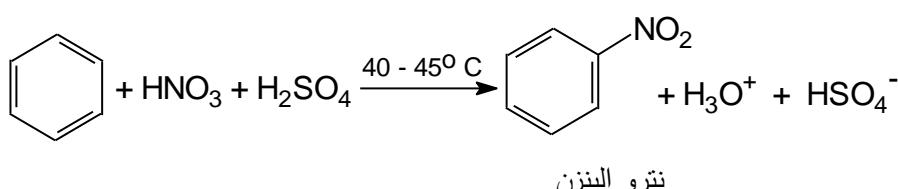
6-3,4,2-ثلاثي بروم الأنيلين

من الممكن تحويل زمرة الأمين إلى زمرة أميد (وهي أقل تشبيطاً للحلقة العطرية) من خلال تفاعل أسيلة الأمينات ، وذلك قبل تفاعل الهلجة ومن ثم إجراء تفاعل الهلجة ، وأخيراً نجري تفاعل حلمة ، وذلك لتحرير الزمرة الأمينية من الزمرة الأميدية .

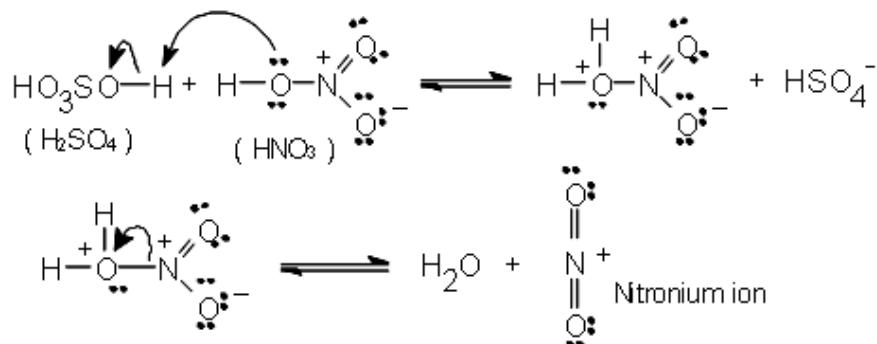


3-9-2 . النترجة

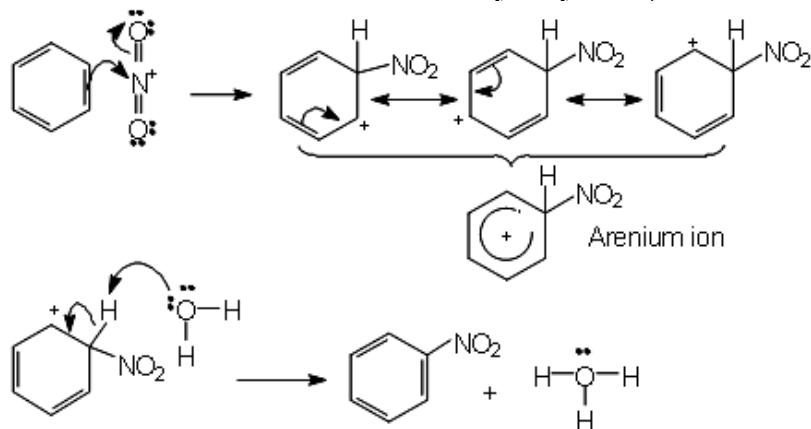
يعد تفاعل النترجة من أهم تفاعلات التبادل في السلسلة العطرية ، حيث من الممكن تحويل الزمرة NO_2^- بسهولة إلى الزمرة الأمينية NH_2^- ، والتي تتحول بعد ذلك إلى زمر وظيفية أخرى . تدخل جميع المركيبات العطرية تقريباً في تفاعل النترجة ، حيث يتم هذا التفاعل عادة باستخدام مزيج من حمض الأزوت المركز وحمض الكبريت .



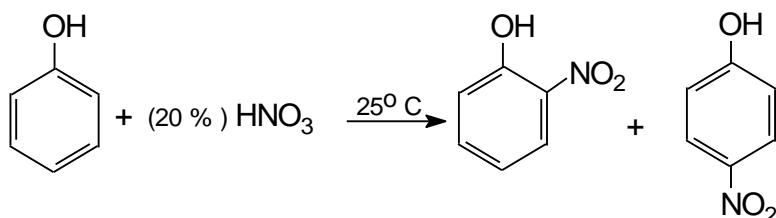
يُعمل مزيج حمضي الآزوت والكبريت على توليد الإلكتروفيل المتناثج (شاردة النترونيوم NO_2^+) وفق التالي:



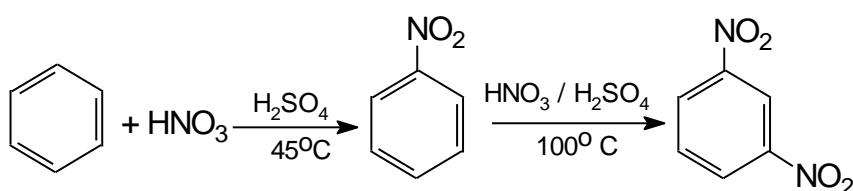
تقىد الحلقة البنزنية زوجاً إلكترونياً لشاردة النترونيوم ، ويتشكل المركب الوسطي (شاردة الأرينيوم) ومن يحذف بروتون من الحلقة (حذف إلكتروفيل) ، والذي يؤدي إلى عودة الصفة العطرية إلى الحلقة البنزنية :



من الممكن نترجة المركيبات العطرية ذات الفعالية الشديدة تجاه التبادل الإلكتروفيلي (كالفينول) ، بحمض الآزوت في الماء أو في مذيب عضوي وفي غياب حمض الكبريت ، وفي هذه الحالة تتحرر كمية قليلة من شاردة النترونيوم NO_2^+ تلقائياً من حمض الآزوت ولكنها كافية لإحداث تفاعل النترجة :



وفي حالة المركيبات العطرية قليلة الفعالية نسبياً تجاه التبادل الإلكتروفيلي (نترو البنزن ، ثائي نترو البنزن) ينبغي استخدام حمضي الآزوت الدخاني والكبريت الدخاني لإنجاز النترجة، حيث تثبط زمرة النترو الحلقة البنزنية تجاه التبادل الإلكتروفيلي إلى درجة لا تسمح للوسط بتنحرتها مرة ثانية إذا أُنجز التفاعل بين 25°C و 45°C ، ويمكن الحصول على ميتا - ثائي نترو البنزن عندما ينجز التفاعل في حدود 100°C :



إن لتفاعل نترجة المركيبات العطرية بما فيها البنزن أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي ، فزمرة النترو NO_2^- موجهة إلى ميتا عندما تكون مرتبطة بالحلقة العطرية، وعندما ترجع إلى زمرة أمينية NH_2^- - تصبح زمرة موجهة إلى أورتو - وبارا - . وسندرس هذه النقطة بشيء من التفصيل في فصل لاحق.

3-9-3. السلفنة

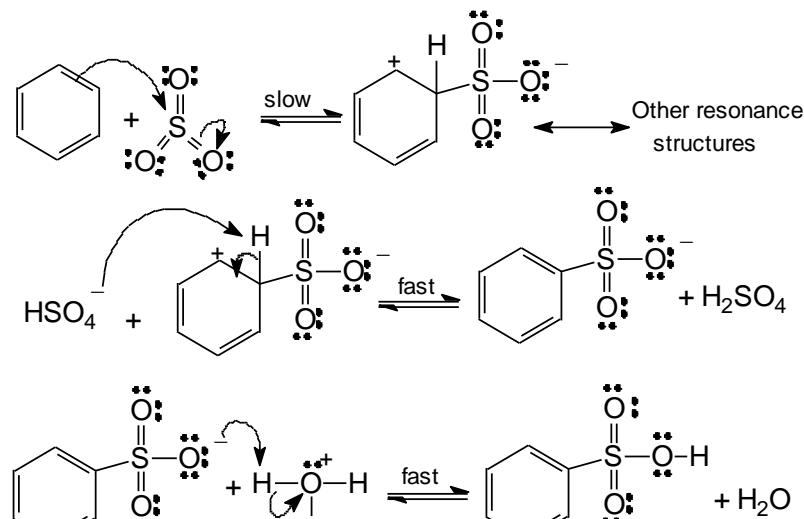
يتفاعل البنزن ببطء مع حمض الكبريت عند درجة عالية من الحرارة ، فيعطي حمض بنزو السلفونيك .



يحتوي حمض الكبريت المركب نسبة لابس بها من ثلاثي أكسيد الكبريت (SO_3) والذى ينتج حسب التوازن التالي:

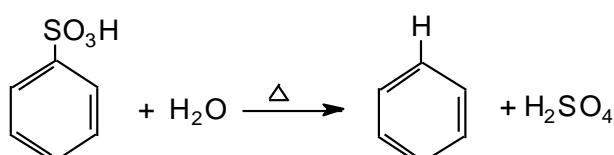
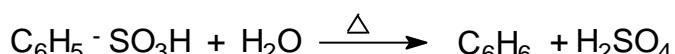


يعد (SO_3) مجموعة الكتروفيلية قوية نسبياً بسبب نقص الكثافة الإلكترونية لذرة الكبريت وبها جم الـ SO_3 الحلقة البنزنية بالطريقة المعتادة ويتم التفاعل بعد ذلك وفق الآلية العامة التالية:

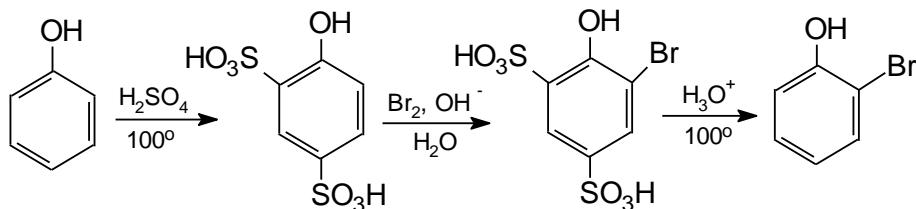


حمض بنزو السلفونيك

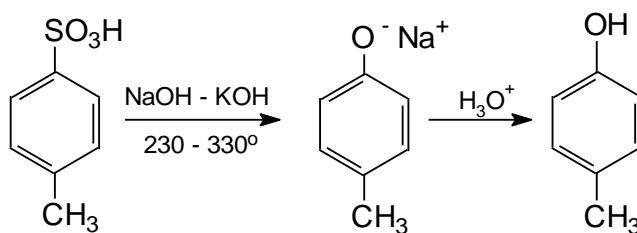
يختلف تفاعل سلفنة المركبات العطرية عن تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية الأخرى - كما هو واضح من معادلة آلية تفاعل السلفنة - بأنه تفاعل عكوس في درجات الحرارة المرتفعة ، وأما التفاعلات الأخرى فهي غير عكوسية . يفقد حمض بنزو السلفونيك $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$ ، مجموعة السلفون ، ويتحول إلى البنزن C_6H_6 عند معالجته بالبخار المحمص، وبعد هذا التفاعل تفاعل تبادل عطري ، له آلية تشبه تماماً تفاعل سلفنة البنزن إلا أنه في الاتجاه المعاكس .



يستفاد من ميزة تفاعل السلفنة بأنه تفاعل عكوس في تطبيقات مهمة جداً في الاصطناع العضوي ، فمثلاً يمكن تحضير أورتو - بروم الفينول وفق التالي :

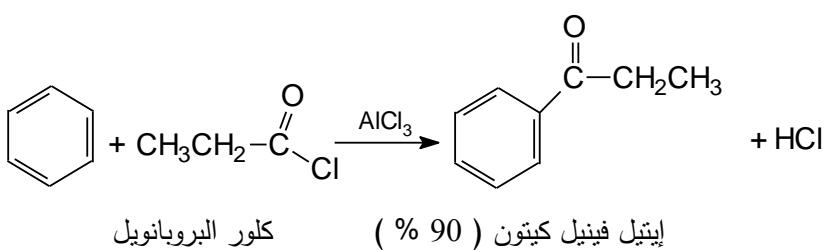
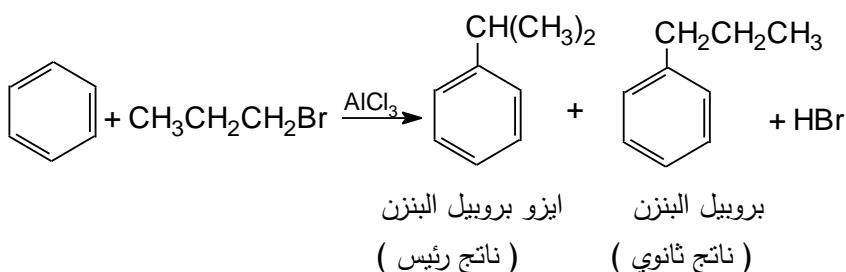


ويمكن استبدال الزمرة الهيدروكسيلية (أو أية مجموعة أخرى) بمجموعة السلفون في تفاعل تبادل عطري نيكليوفيلي بطريقة الصهر القلوى :

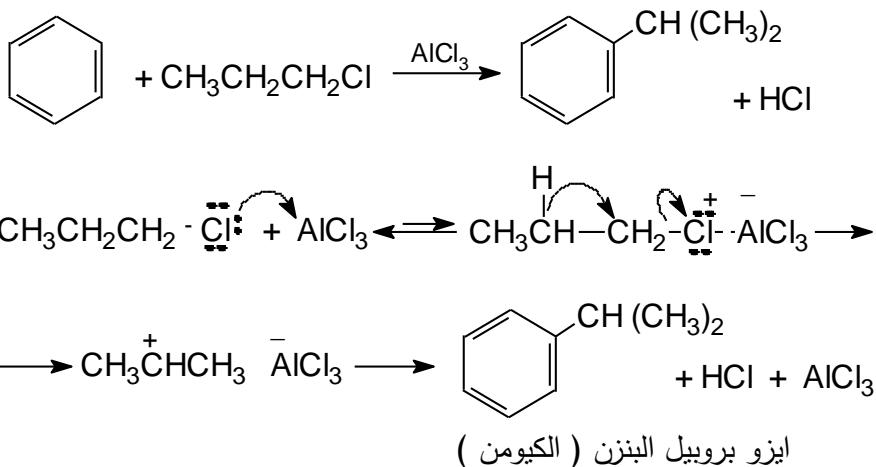


3-9-4. تفاعلات فريدل - كرافت

تصنف تفاعلات فريدل - كرافت ضمن تفاعلات التبادل العطري الإكتروفيلية، وهي ذات أهمية كبيرة جداً ، إذ إنها تستخدم كثيراً لتشكيل رابطة بين كربون حلقة عطرية وكربون أليفاتي ، ويمكن أن تؤدي هذه التفاعلات إلى الكلة الحلقة البنزنية وينتج Ar-CO-R (تفاعلات الكلة) أو إلى أسياتتها ويتشكل R-CO-Ar (تفاعلات أسيلة) ، ويعتمد ذلك على نوعية المشتق الها لوجيني المستخدم .



يشكل الكربوكاتيون اللازم لتفاعلات الكلة فريدل - كرافت عادة من مشتق هالوجيني عند معالجته بحمض مناسب من حموض لويس (كلور الألمنيوم أو كلور الحديد III) ، ثم يقترب الكربوكاتيون المتشكل (وهو إكتروفيل قوي) من الحلقة العطرية بالطريقة المعتادة ، ويحصل أثناء التفاعل إعادة ترتيب بنية الكربوكاتيون . فمثلاً يتفاعل كلور إيزو البروبيل مع البنزن بالطريقة ذاتها التي يتفاعل بها 1 - كلور البروبان في حضور حمض من حموض لويس ، ويتشكل إيزو بروبيل البنزن (الكيومن) .

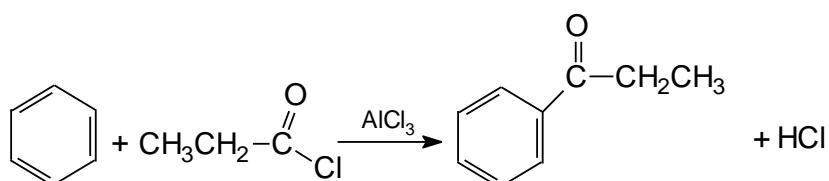
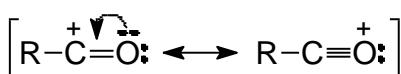


إن إعادة ترتيب الكربوكاتيون المتشكل في وسط التفاعل يجعل من تفاعلات الألكلة فريدل-كرافت في بعض الأحيان تفاعلات محدودة التطبيقات .

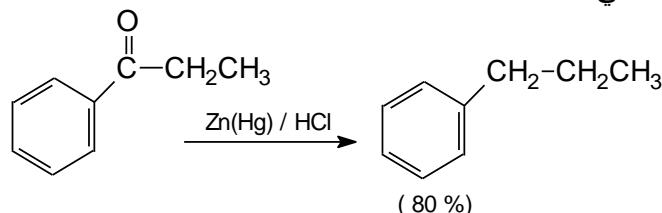
ويكون من المفيد استخدام تفاعلات أسيلة فريدل-كرافت ، فهذا النمط من التفاعلات يتجاوز الصعوبات الكثيرة التي أشرنا إلى بعضها.

يشبه تفاعل أسيلة فريدل - كرافتس تفاعل الألكلة ، لأنه يتضمن استخدام هاليد حمض أو بلا ماء حمض وحمض لويس كحفاز (عادة يكون AlCl_3) واستخدام مركب عطري كمادة متفاعلة ، ولهذا يكون الناتج في تفاعل الأسيلة عبارة عن كيتون عطري ، $\text{Ar}-\text{COR}$

إن الإلكتروفيلي المهاجم في معظم تفاعلات الأسيلة هو عبارة عن شاردة الأسيليوم والتي تتشكل ابتداءً من هاليد الأسيل كما يلي :



يمكن تحويله - إذا رغبنا - إلى أكيل البنزن المقابل $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{R}$ (بتفاعل كلمنسون مثلاً)، ويمكن الحصول على ن - بروبیل البنزن وفق الآتي :

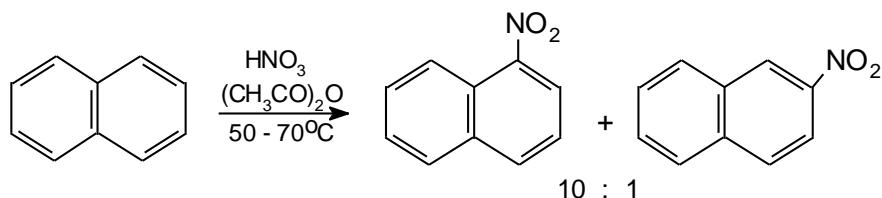


يتجاوز تفاعل أسيلة فريدل - كرافت الصعوبات التي رأيناها في تفاعلات الألكلة (إعادة ترتيب الكربوكاتيون ، وفعالية أكيل البنزن الناتج الذي قد يتآكل مرة ثانية في وسط التفاعل) ، لأن شاردة الأسيليوم المتشكلة في الخطوة الأولى لاتعني تفاعل إعادة الترتيب ، كما أن كلور الألمنيوم يحمي المركب الكربوني الناتج الذي يمكن الحصول عليه نقىًّا ومردود جيد بعد تفكك المعقد بالماء .

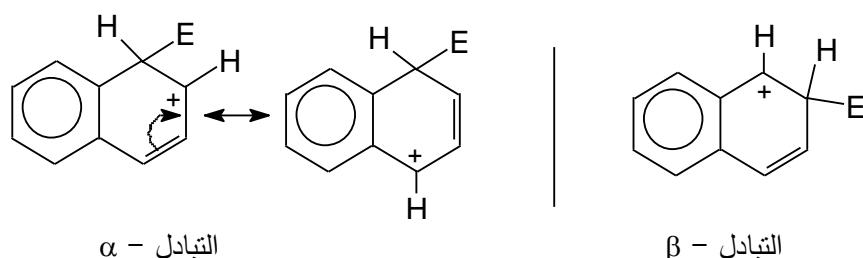
البنزن والمركيبات العطرية

3-10. تفاعلات المركيبات العطرية متعددة الحلقة

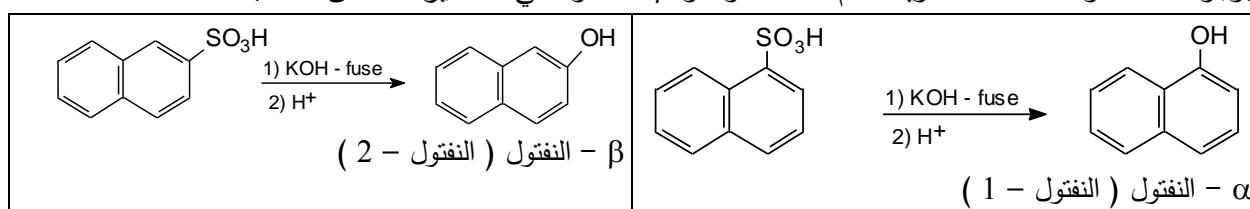
يتفاعل النفتالين مع معظم الكواشف الالكتروفيلية كما هو الحال في معظم مشتقات البنزن والمركيبات العطرية الأخرى ، ويلاحظ حدوث التبادل (الهلجنة ، النترجة ، السلفنة ،) في أحد المركزين الجاهزين لاستقبال الالكتروفيل .



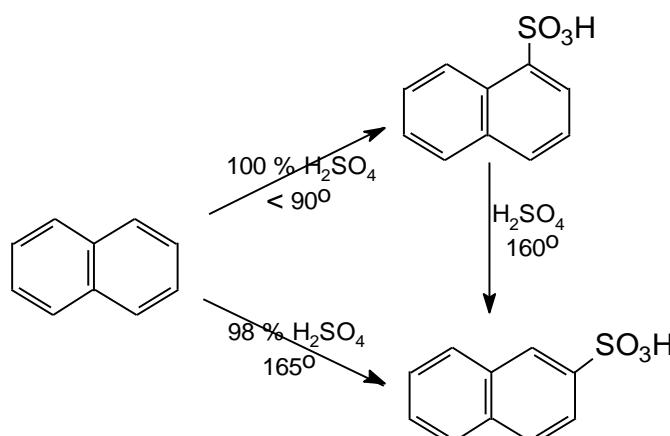
من الممكن تقسيم ميل النفتالين إلى تشكيل المنتجات - α عن المنتجات - β عند دراسة طاقة المركبات الوسطية (الحالات الانتقالية) . حيث إن طاقة المركبات الوسطية الناتجة عن التبادل في الموقع - α أقل من ذلك الخاصة بالمركبات الوسطية الناتجة عن التبادل - β ، والأشكال الطينية لكل حالة توضح ذلك:



تتميز الحموض السلفونية العطرية بأهمية خاصة ، لأنها تتحول بسهولة إلى الفينولات المقابلة وذلك عند صهرها بوجود KOH أو NaOH، هذا ويستخدم - α -الفنتول و - β -الفنتول في تحضير عدد من الأصبغة.

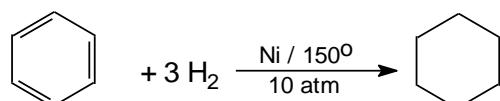


تم سلفنة النفتالين في الموقع - β عند درجة عالية من الحرارة ، ويعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل عكوس ، ولأن المماكب - β هو الأكثر استقراراً من الناحية термодинاميكية ، على الرغم من أن الموقع - α أكثر فعالية ،

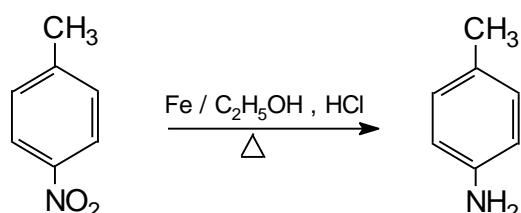


11-3. إرجاع المركيبات العطرية

يتم إرجاع البنزن في المركيبات العطرية بشكل عام بواسطة الهيدروجين بوجود حفاز مناسب بصورة بطيئة جداً بالنسبة إلى تفاعل إرجاع الألkanات ، ويعود السبب في ذلك إلى أن إرجاع البنزن باستخدام حفاز معدني شديد الفعالية (كالبلاتين) يجري في شروط عادية من الحرارة والضغط ، ولكن من الضروري إنجاز التفاعل عند درجة عالية من الحرارة وضغط مرتفع إذا كان الحفاز المعدني أقل فعالية كالنيكل .

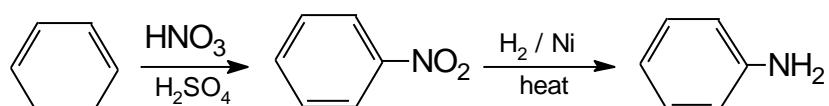


من المفيد الإشارة إلى تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية بسبب أهميته ، إذ إنه يعمل على تحويل هذه المركبات إلى الأمينات العطرية المقابلة ذات الأهمية ، خاصة أنها تعطي أملاح الديازونيوم .



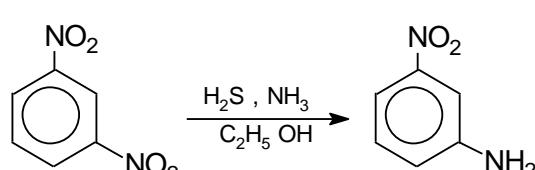
4 - أمينو التولوين (بارا - التولويدين)

يعطي تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية الأمينات العطرية الموافقة، وبعد هذا التفاعل من أهم الطرق لتحضير الأمينات العطرية . وهناك كواشف عدة يمكن أن تقوم بعملية الإرجاع هذه . تضم هذه الكواشف الهيدروجين بوجود وسيط (Pd, Pt, Ni) ، والحديد أو القصدير أو التوتيم بوجود حمض معدني (HCl مثلاً) ، أو كلور القصدير بحضور حمض كلور الماء . ويمكن استخدام الهيدرازين بوجود البالاديوم كحفاز أو كبريت أو بولي كبريت الأمونيوم أو الصوديوم ، ونستخدم في المخبر غالباً كلور القصدير مع حمض كلور الماء أو الهرجة الحفظية ، وفي الصناعة يستخدم الحديد مع كمية تحفيزية (وسيطية) من حمض معدني .



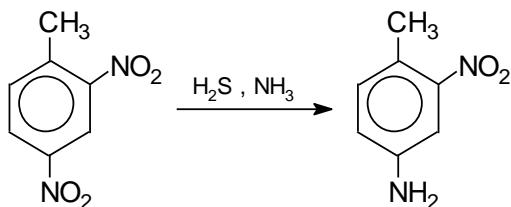
تتم عملية إرجاع انتقائية لمجموعة نترو واحدة في المركب ثائي النترو ، وذلك باستخدام كبريت الهيدروجين في محلول النشار (أو الغول المائي) ، ويجب أن تكون كمية H₂S مأخوذة بدقة ، لأن استخدام زيادة منه يؤدي إلى

إرجاع مجموعة النترو الثانية

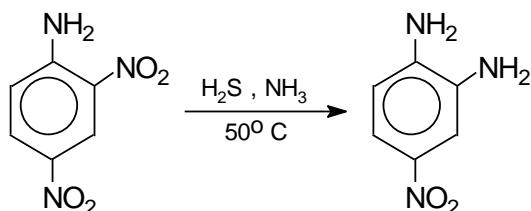


m - نترو الأنيلين m - ثائي نترو البنزن

من غير الممكن التنبؤ دوماً بمجموعة النترو التي سيتم إرجاعها ، فعند معالجة 4,2 - ثائي نترو التولوين بكبريت الهيدروجين والنشار فإنه يتم إرجاع مجموعة النترو في الموقع 4,2 - بالنسبة لمجموعة الميتييل

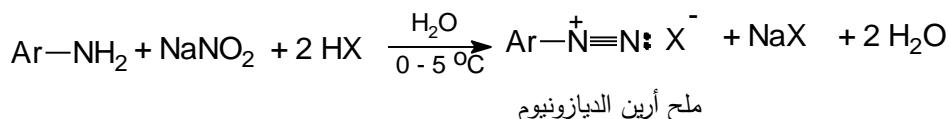


من جهة أخرى يؤدي الإرجاع الأحادي لـ 4,2 - ثائي نترو أنيلين إلى إرجاع مجموعة النترو في الموقع 2 - بالنسبة لمجموعة الأمينو

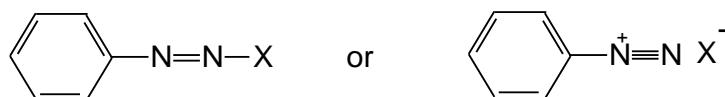


3-12. تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حمض الآزوت (ديأزة الأمينات العطرية) :

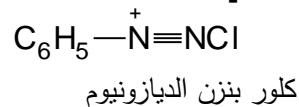
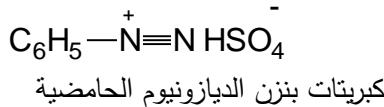
تفاعل الأمينات العطرية الأولية أيضاً مع حمض الآزوت وتعطي أملاح الديازونيوم العطرية ، وهي مركبات قليلة الثبات ، ولكنها أكثر ثباتاً من أملاح الديازونيوم الأليافانية ، فهي ثابتة عند درجة حرارة أقل من 5°C ، وهي مركبات بلورية تتحطم بشكل متجرد ، لذلك من الضروري استخدامها وهي في محلول .



تحتوي أملاح الديازونيوم على الزمرة الوظيفية ثنائية الآزوت ، وتكون هذه الزمرة مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية من جهة ومرتبطة بشرسبيه معاكسه من جهة أخرى ، وذلك وفق صيغتين إحداهما قطبية والأخرى تشاركية :



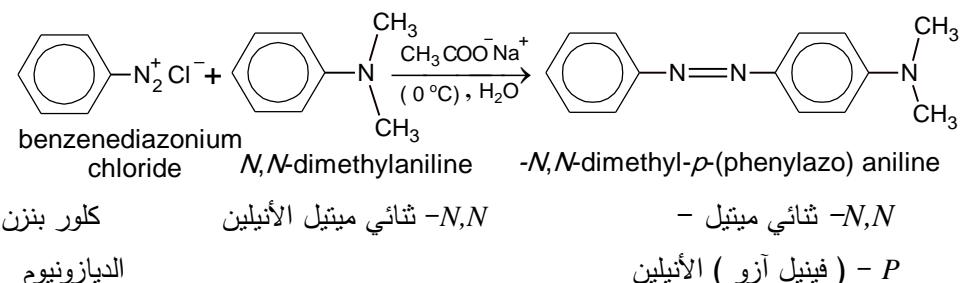
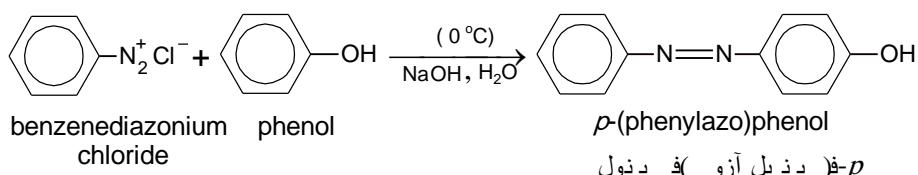
تصف أملاح الديازونيوم بأنها أملاحاً لشرجبة الديازونيوم ، لذلك نضع أولاً اسم الشاردة السالبة ثم اسم الفحم العطري متبعاً بكلمة ديازونيوم :



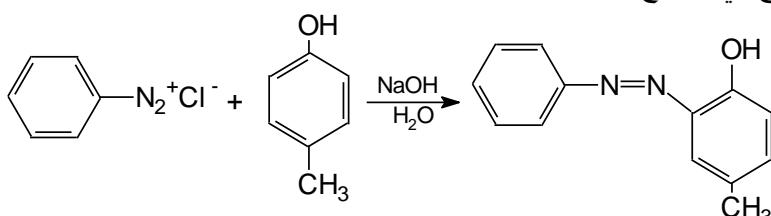
يتميز حمض الآزوت الحر بأنه غير ثابت ، لذلك لا يستخدم مباشرة في التفاعل وإنما يستخدم حمض الآزوت المتحرر في الوسط التفاعلي من تفاعل نتريت الصوديوم أو البوتاسيوم مع الحموض المعدنية (H_2SO_4 , HCl) . تتصف أملاح الديازونيوم بأنها غير ثابتة وتتفكك بالماء عند ارتفاع درجة الحرارة ، لذلك يجري تفاعل الديأزونيوم عند درجات منخفضة ($0-5^{\circ}\text{C}$).

تتميز أملاح الديازونيوم أيضاً بأنها تعطي تفاعلات لا تترافق مع انطلاق الآزوت هي تفاعلات التزلق. حيث تعد شوارد اريل الديازونيوم من الكواشف الإلكتروفولية الضعيفة ، فهي تتفاعل مع المركبات العطرية ذات الفعالية

الكبيرة (الغنية بالكتافة الإلكترونية) تجاه التبادل الإلكتروني العطري مثل الفينولات والأمينات العطرية وتعطي مركبات آزو ملونة ، حسب التفاعل الآتي :



يحدث تفاعل التزاج عادة في الموقع (الأقل إعاقـة) p - بالنسبة للزمرة المنشطة ، وفي حال كان مشغولاً بأحد المتبادلات يحدث التزاج في الموقع O .

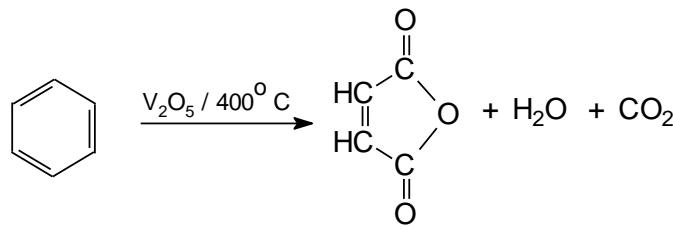


تتعلق هذه التفاعلات وبدرجة كبيرة بـ pH الوسط ، لأنـه يؤثر على سلوك الجملة العطرية وعلى سلوك مركب الديازونيوم . فـ في حالة التفاعل مع الفينول يؤدي الوسط القلوي إلى تنشيطه ، لأنـه يؤدي إلى تشكيل شرسبة الفنوكسيد الأكثر فعالية من الفينول ، ولكن بنفس الوقت يجب عدم استخدام وسط قلوي شـدـيدـ ، وذلك لـكـيـ يـسـمـحـ بـقـاءـ قـسـمـ من مـرـكـبـ الـدـيـاـزاـوـنـيـوـمـ على شـكـلـ شـرـجـةـ فـعـالـةـ .

يـتمـ التـفـاعـلـ معـ الـأـمـيـنـ العـطـرـيـ فيـ الـوـسـطـ الـحـمـضـيـ الـصـعـبـ،ـ فـيـنـماـ يـسـمـحـ الـوـسـطـ الـحـمـضـيـ بـحلـ الـأـمـيـنـ العـطـرـيـ مـؤـدـيـاـ إـلـىـ تـشـيـطـ النـوـةـ الـعـطـرـيـ بـسـبـبـ بـرـتـنـةـ الـآـزـوـتـ نـجـدـ أـنـهـ عـلـىـ الـعـكـسـ يـسـاعـدـ عـلـىـ وـجـودـ شـرـجـةـ الـدـيـاـزاـوـنـيـوـمـ .

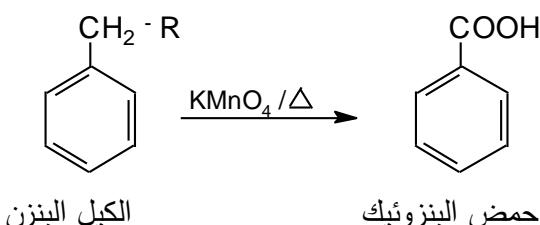
3-13 . أكسدة المركيبات العطرية

تقـاومـ الـحـلـقـةـ الـعـطـرـيـ الـعـوـافـلـ الـمـؤـكـدـةـ الـعـادـيـةـ الـتـيـ تـؤـكـدـ الـأـلـكـنـاتـ بـسـهـولةـ فـيـ الشـرـوـطـ الـعـادـيـةـ ،ـ وـمـعـ ذـلـكـ يـمـكـنـ أـكـسـدـ الـبـنـزـنـ فـيـ شـرـوـطـ قـاسـيـةـ جـداـ (ـ بـوـاسـطـةـ الـأـكـسـجـيـنـ عـنـدـ درـجـةـ عـالـيـةـ مـنـ الـحرـارـةـ 400°C ،ـ وـبـوـجـودـ حـفـازـ مـثـلـ خـامـسـ أـكـسـيدـ الـقـانـدـيـوـمـ V_2O_5)ـ إـلـىـ بـلـامـاءـ حـمـضـ الـمـالـيـكـ ،ـ حـيـثـ يـنـطـلـقـ أـيـضـاـ ثـنـائـيـ أـكـسـيدـ الـكـربـونـ وـبـخـارـ الـمـاءـ .



بلاماء حمض الماليك

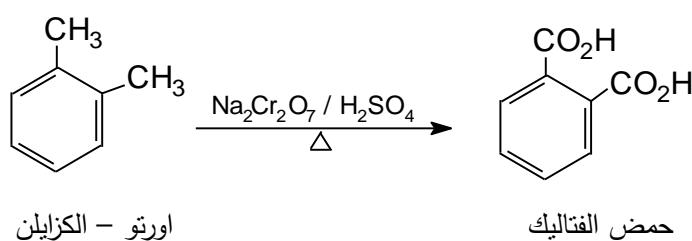
على الرغم من أن الحلقة البنزينية تقاوم الكواشف المؤكسدة الكلاسيكية (فوق منغفات البوتاسيوم أو ثاني كرومات الصوديوم) نجد أن هذه المؤكسدات تؤكسد جميع السلسل الالكيلية الجانبية المرتبطة بالحلقة مهما كان طولها وعددتها وتحولها إلى زمرة كربوكسيلية مرتبطة مباشرة بالحلقة ، ويعني ذلك فصم السلسلة الجانبية بين الذرتين الأولى والثانية فيها .



الكيل البنزن

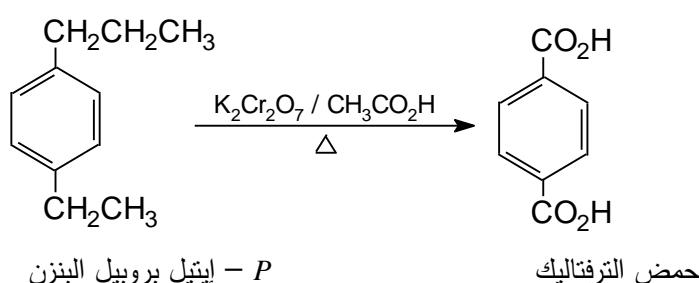
حمض البنزوئيك

وتحضر حموض الفتاليك وايزو الفتاليك والتترفتاليك من ألكيلات البنزن الموافقة :



اورتو - الكزايلن

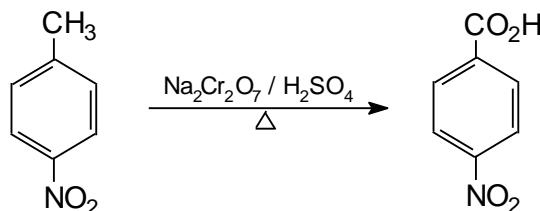
حمض الفتاليك



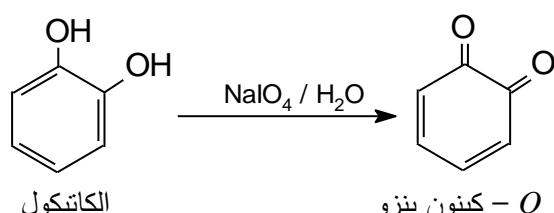
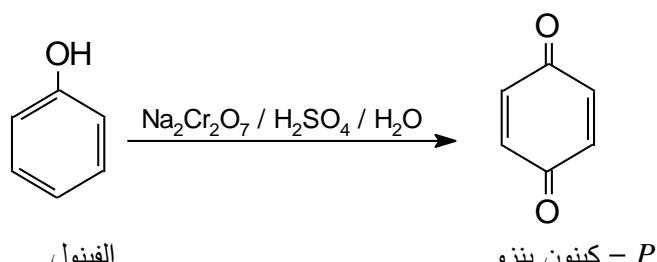
- إيتيل بروبيل البنزن P

حمض التترفتاليك

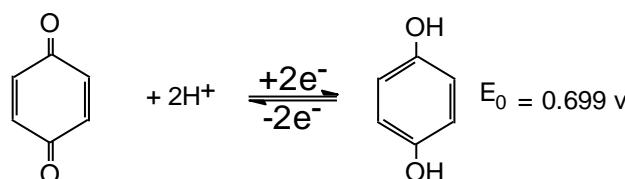
يمكن تحضير مشتقات حمض البنزوئيك بسهولة مثل بارا - نترو حمض البنزوئيك الذي يحضر من أكسدة بارا - نترو التولوين .



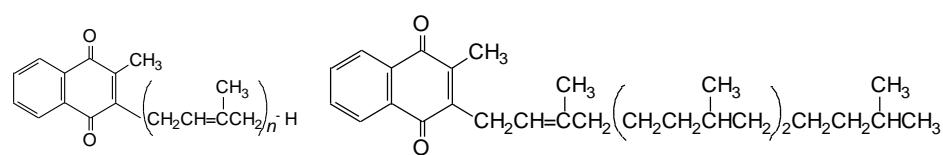
لابد من الإشارة إلى أن أكسدة الفينولات بثاني كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم في حمض الكبريت أو فوق يودات الصوديوم (Na IO4) تعطي الكينونات (لا تعد الكينونات من المركيبات العطرية) .



يتأكسد الهيدروكينون (1،4-ثنائي هيدروكسي البنزن) في شروط الأكسدة ، فيتحول بسهولة إلى بارا - كينون بنزو . يمثل الثنائي كينون - هيدرو كينون جملة مهمة جداً في تفاعلات الأكسدة - إرجاع ولها تطبيقات واسعة .



بعد كل من الفيتامين K_1 والفيتامين K_2 من مشتقات النفوتكينون ، وهما منتشران في النباتات بصورة شائعة .



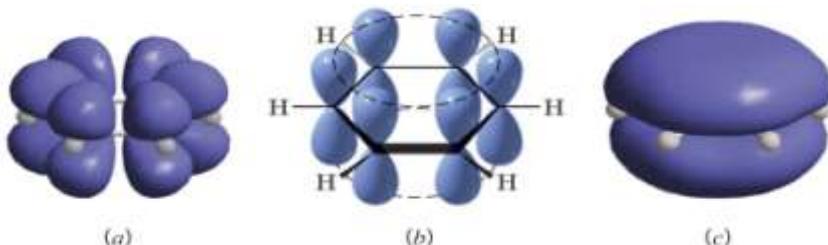
الفيتامين K1

الفيتامين K2

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)



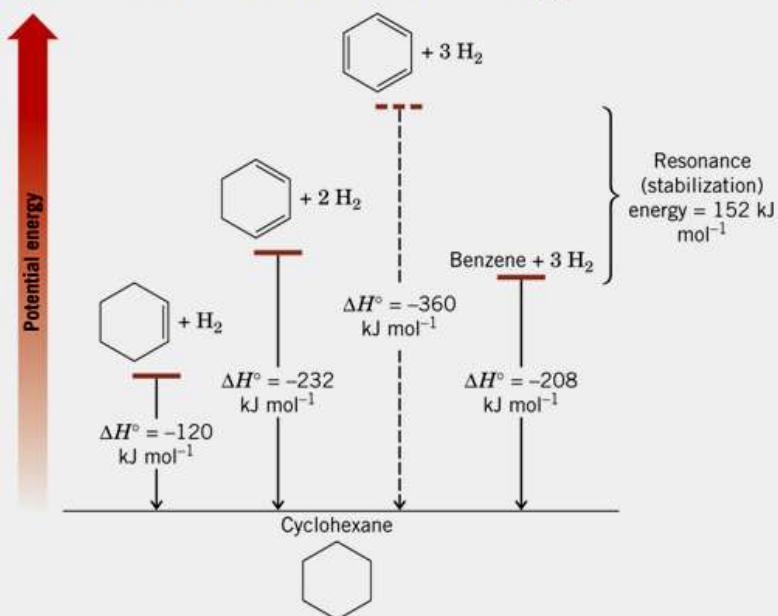
There are six p molecular orbitals for benzene

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

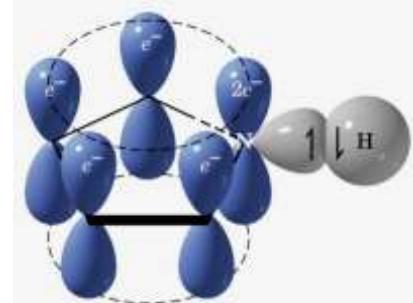
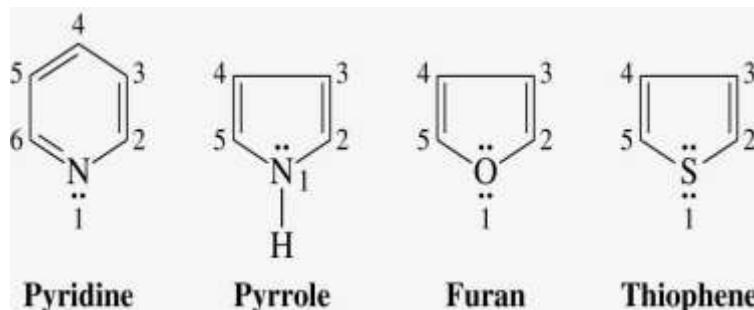
قاعدة هيكل Huckel's Rule: The $4n+2 \pi$ Electron Rule

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

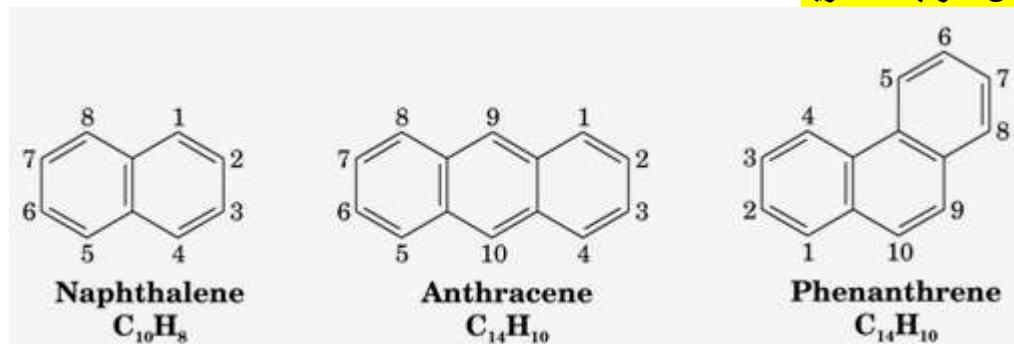
Aromatic compounds have substantial resonance stabilization

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

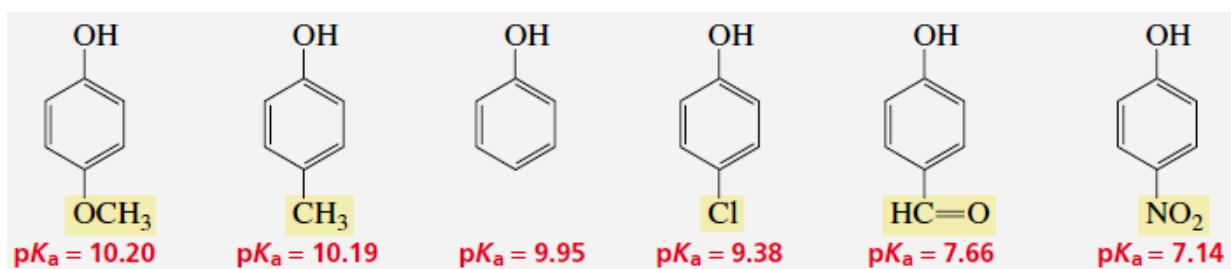
وبالتالي يعد كل من الآتي هو مركب حلقي غير متجانس وعطري (حيث الأزواج الإلكترونية الحرة) مثل البيرول



الحدود الدنيا من المركبات العطرية

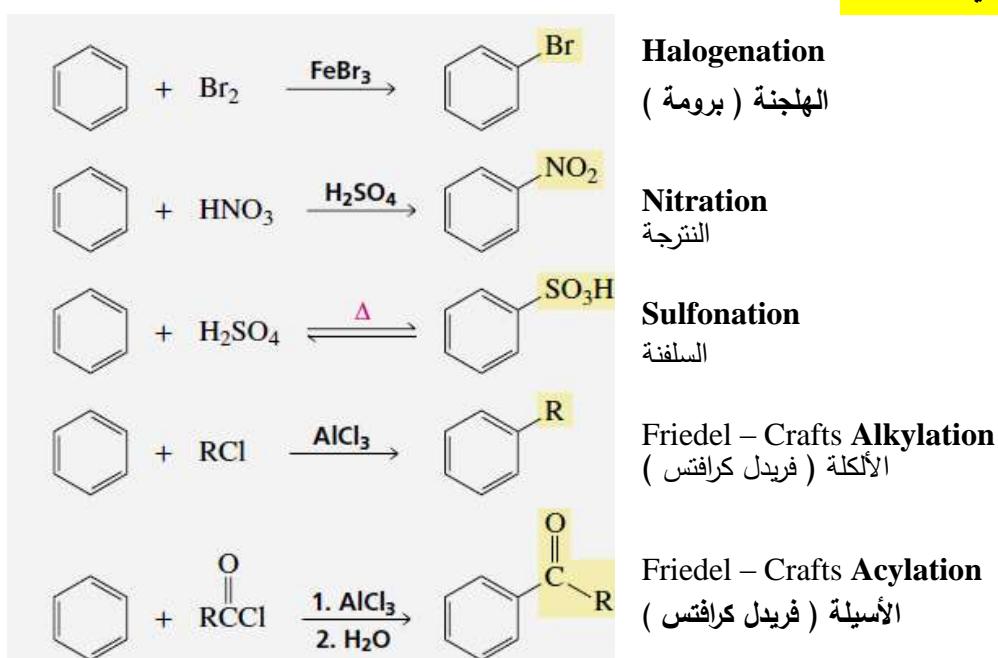


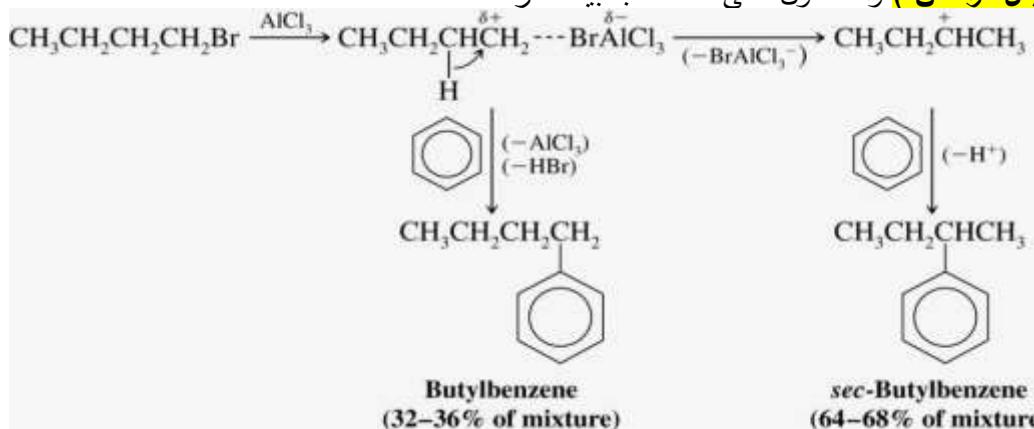
حموضة الفينول وبعض مشتقاته راجع الفقرة 3-4. الطنين في مشتقات البنزن من المحاضرة النظرية



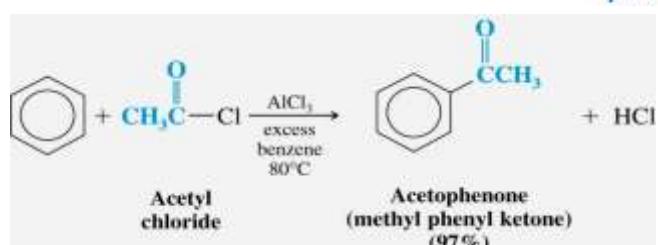
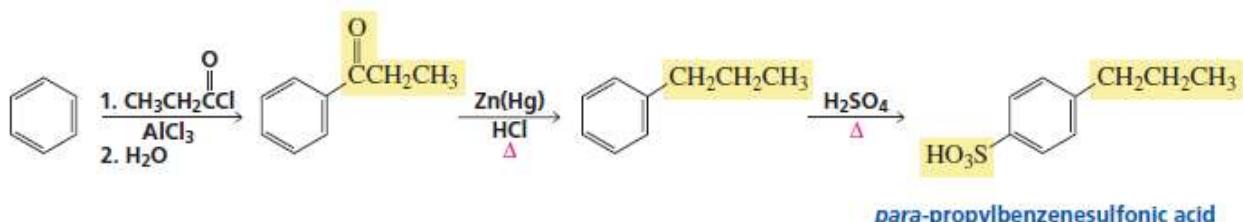
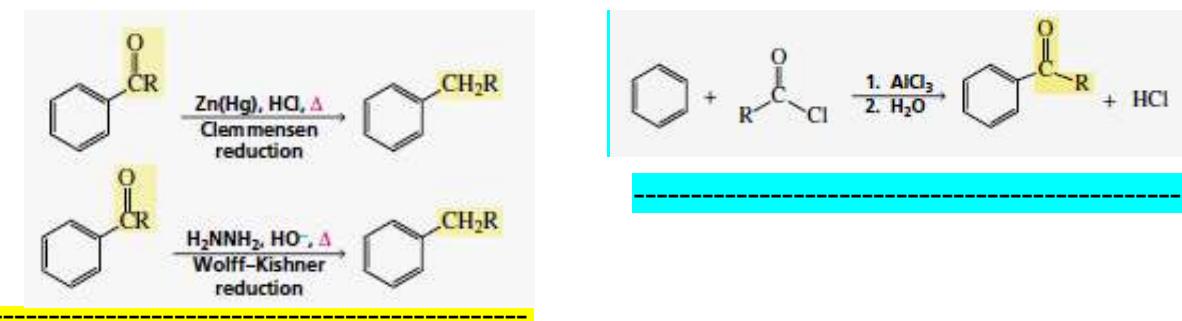
لا حظ اثر ارتباط الفينول بزمرة ساحة للاكتير ونات أو زمرة مانحة للاكتير ونات

تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية

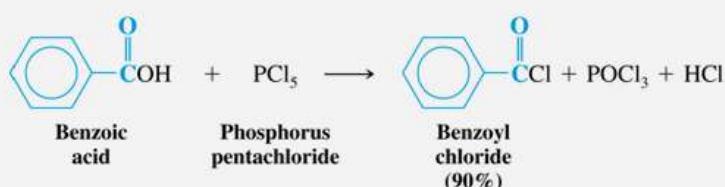
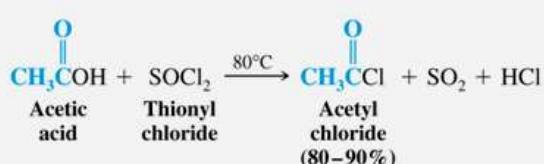


الألكلة (فريدل كرافتس) والحصول على سلسلة جانبية متفرعة

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

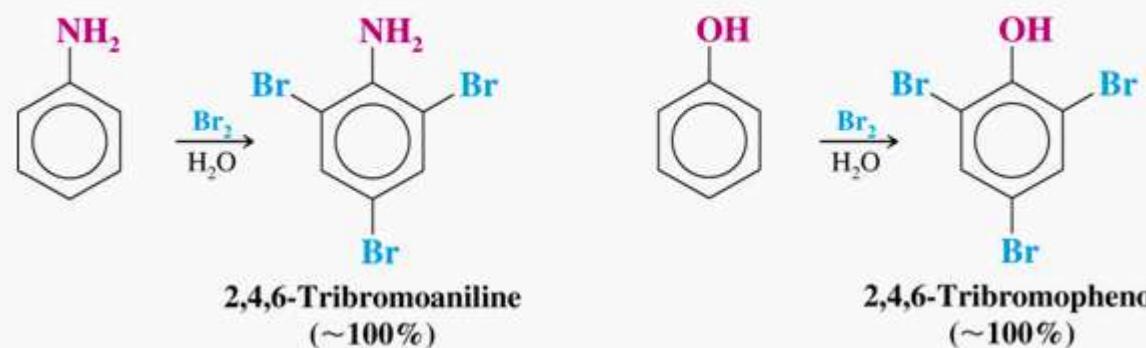
التجيئ	معدل التنشيط	الزمرة
P , O	شديدة التنشيط	- NH ₂ , - NHR , - NR ₂ , - OH , - O ⁻
P , O	متوسطة التنشيط	- NHCOCH ₃ , NHCOR , - OCH ₃ , - OR
P , O	ضعيفة التنشيط	- R , - Ar
	مرجع المقارنة	H
P , O	متوسطة التنشيط	- F , - Cl , - Br , - I ,
m	متوسطة التنشيط	- C≡N , - SO ₃ H , - CO ₂ H , - CO ₂ R , - COR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

◆ Classification of Substitutents

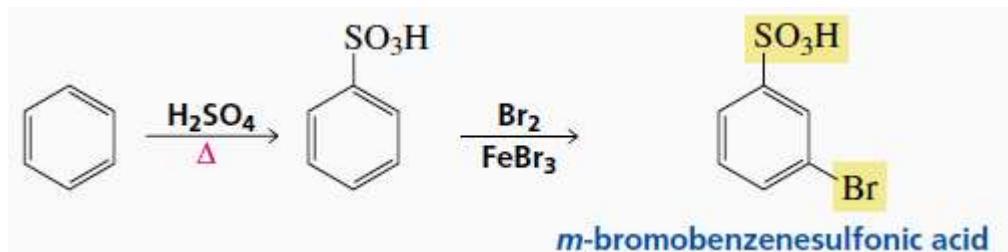
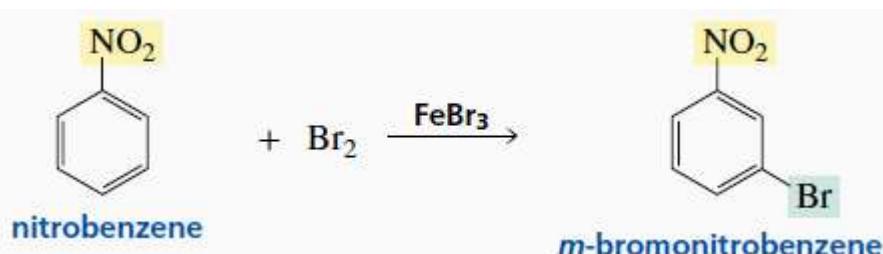
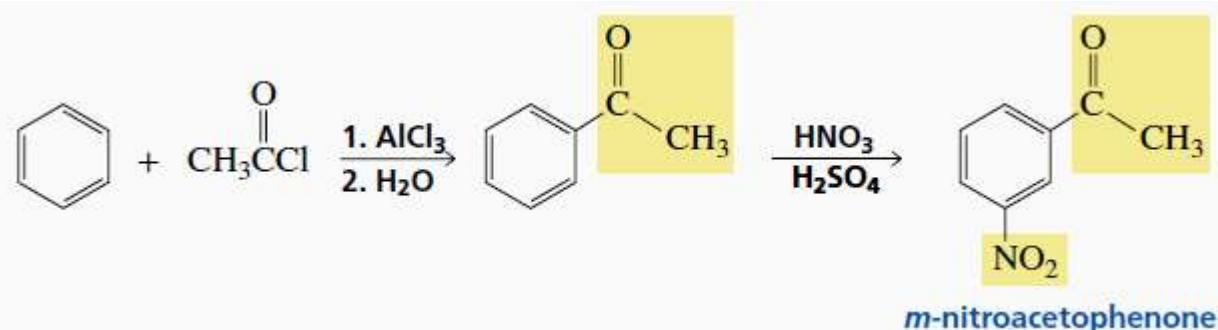
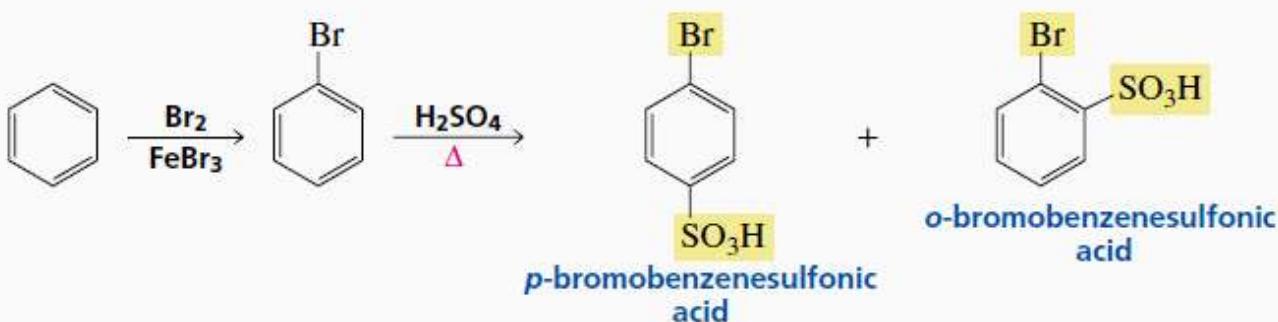
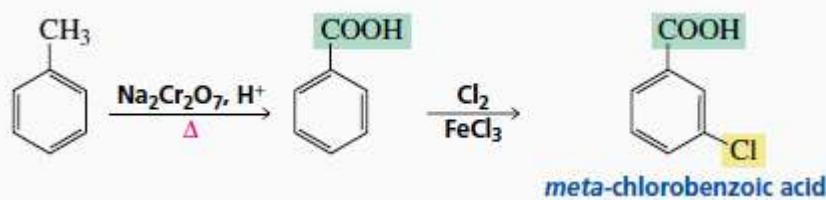
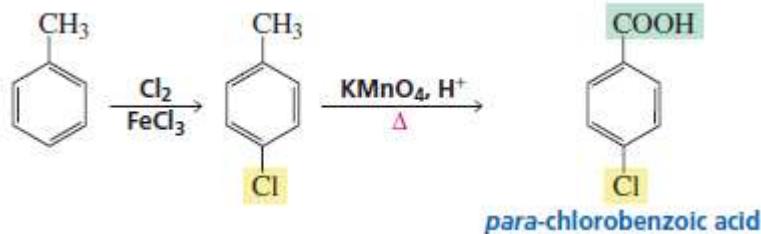
Ortho–Para Directors	Meta Directors
Strongly Activating —NH ₂ , —NHR, —NR ₂ —OH, —O ⁻	Moderately Deactivating —C≡N —SO ₃ H —CO ₂ H, —CO ₂ R —CHO, —COR
Moderately Activating —NHCOCH ₃ , —NHCOR —OCH ₃ , —OR	Strongly Deactivating —NO ₂ —NR ₃ ⁺ —CF ₃ , —CCl ₃
Weakly Activating —CH ₃ , —C ₂ H ₅ , —R —C ₆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



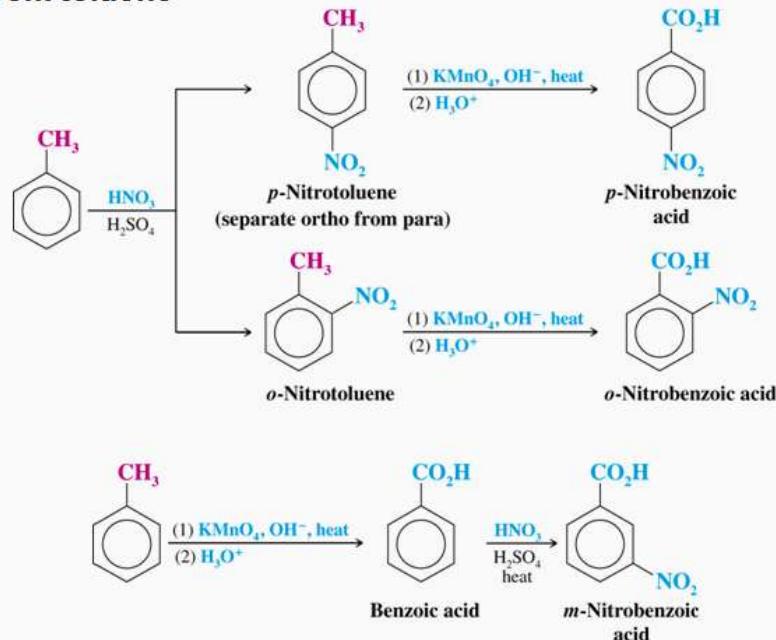
ناقش التفاعلات الآتية



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

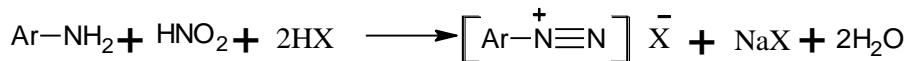


تحضير أصبغة الأزو

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

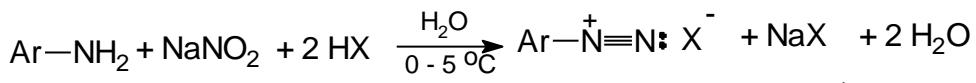
Diazotization Reaction تفاعل الديازة

نقاء الديازة عبارة عن تشكيل ملح الديازونيوم نتيجة التأثير المتبادل بين الأمينات العطرية الأولية وحمض الأزوتني 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):



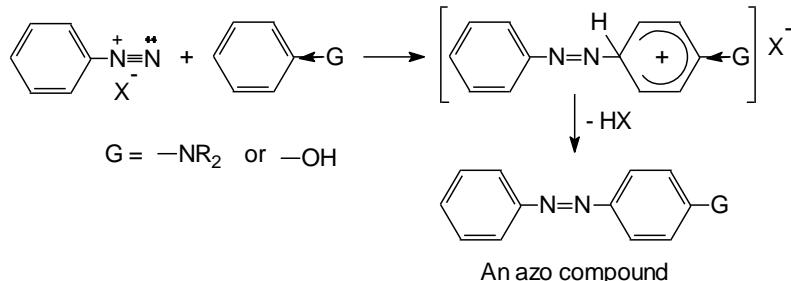
ملح أرين الديازونيوم (Arenediazonium)

تفاعل التزاوج Coupling Reaction

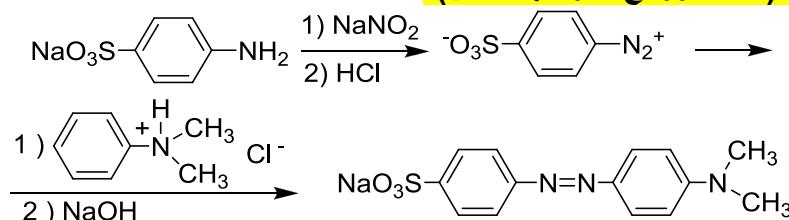
تحضر مركبات الأزو من تفاعل ازدواج (تزاوج) أحد أملاح الديازونيوم العطرية مثل الفينولات أو الأمينات العطرية تفاعلات التزاوج هي تلك التفاعلات التي تحدث بين أحد أملاح الديازونيوم العطرية (وهو كاشف إلكتروفيلي ضعيف) مع المركبات العطرية المنشطة والغنية بالكتافنة الإلكترونية (المركبات العطرية المشتقة من البنزن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

ينتمي تفاعل التزاوج إلى تفاعلات التبادل الإلكتروني-فيلاية العطرية ويؤدي هذا التفاعل إلى تشكيل أصبغة الأزويدى الأمين الذى يتشكل منه مركب الديايزو (الكافش الفعال) بمكون الديايزو أما المركب الذى يتفاعل معه مركب الديايزو ليعطى مركز الأزو ويفيد بمكون الأزو (الكافش الخاملى أو القاعدة).

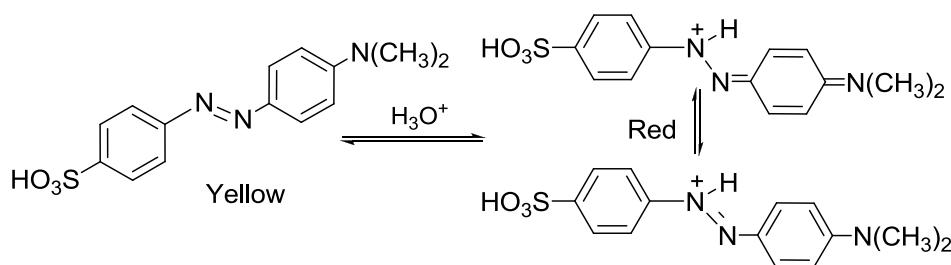
وصف البنز وبعض تفاعلاتة والتطبيقات التفاعلية



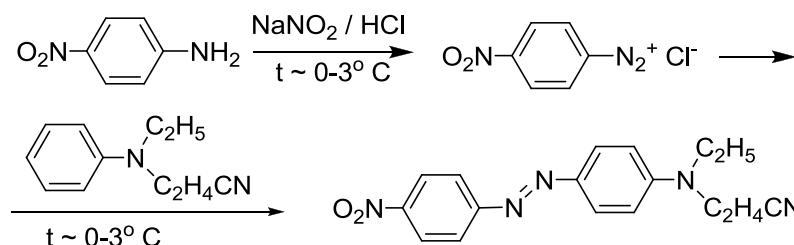
تحضير برتقالي الميتيل (ميتييل أورانج ، أو الـهليـاتـتـينـ):



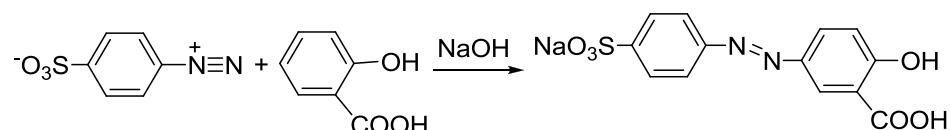
يستخدم الهليانتين (برنولي الميتيل) كمشعر في الكيماء التحليلية لأن التحول آزو - هيذرازون يتزافق مع تغيير اللون :



تحضير الصباغ البرتقالي المعلق:

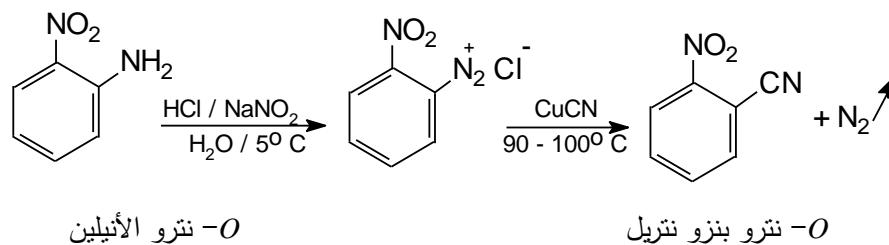


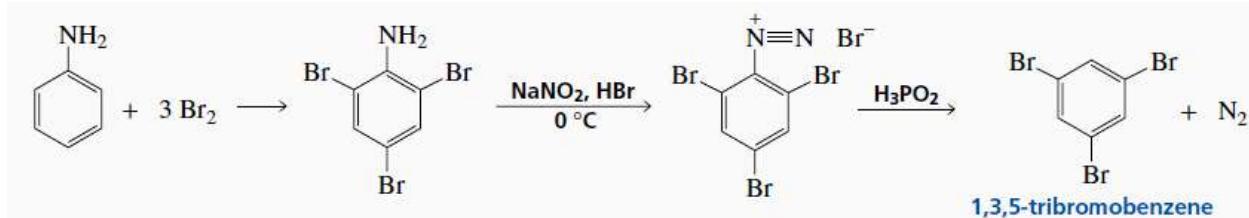
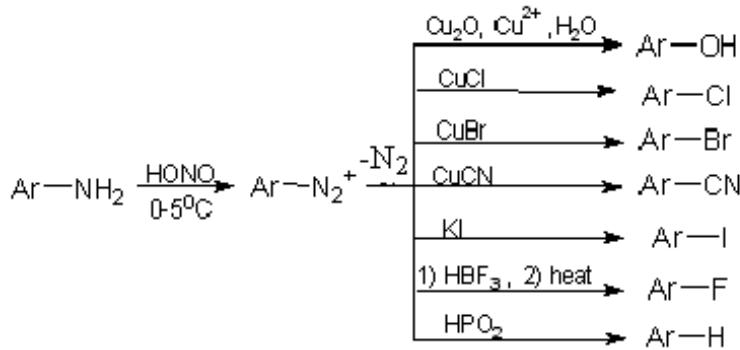
تحضير الصياغ الأصفر الكرومي:



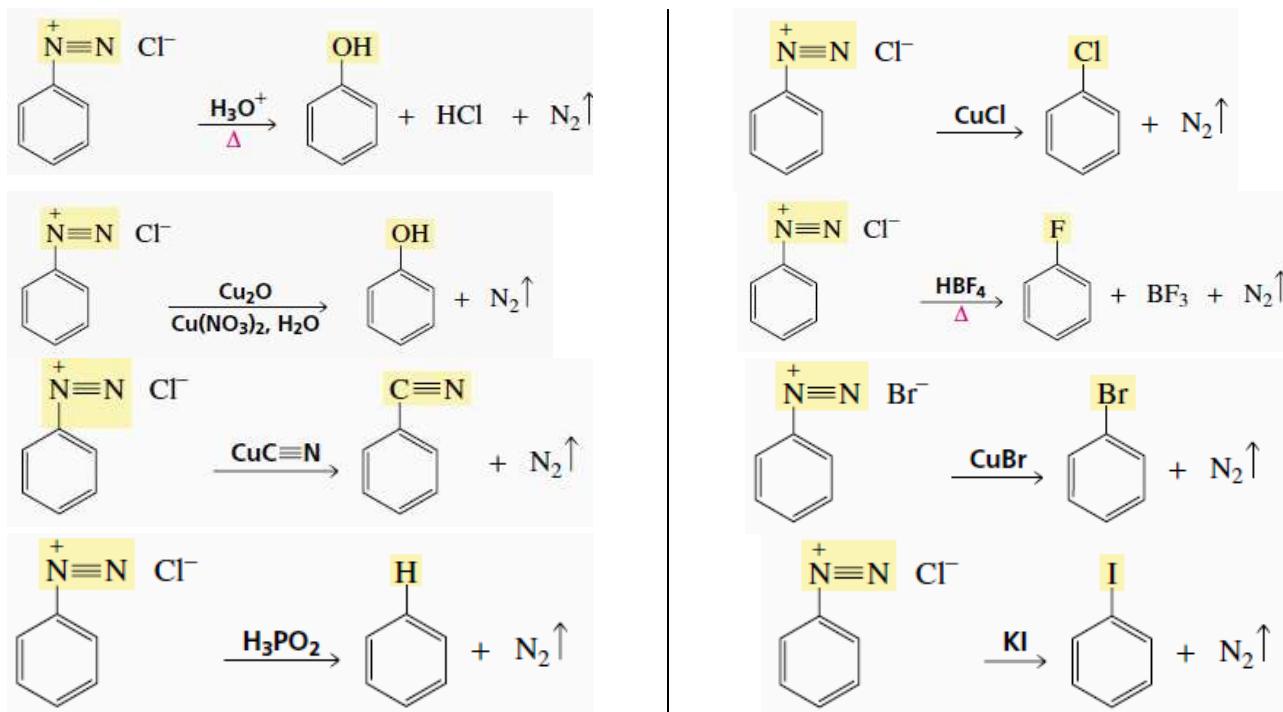
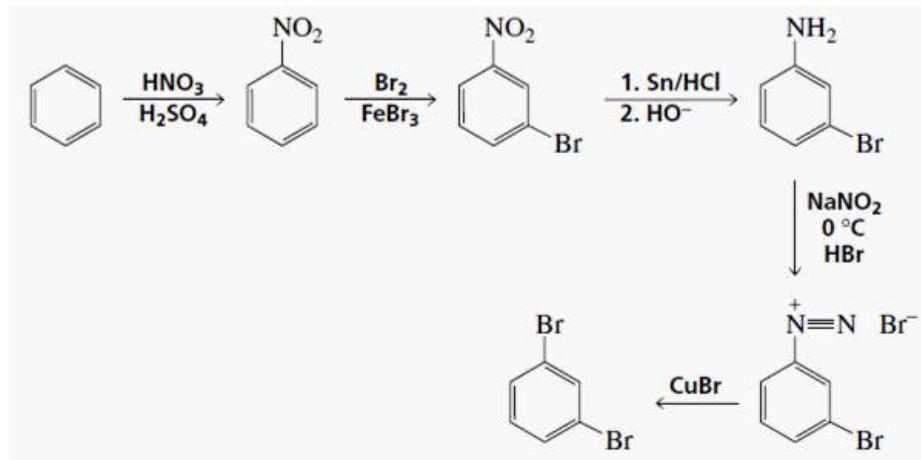
لتحضير ١،٣،٥- ثلاثي بروم البنزن **وتدمر بأن :** **راجع تفاعل الديازة**

تتمثل تفاعلات الديازة للأمينات العطرية الأولية أهمية صناعية ، وذلك بسب إمكانية استبدال مجموعة الأزو⁺ -N⁺ بمجموعات وظيفية أو ذرات أخرى مثل -F, -Cl, -I, , -CN, -OH, -H, -CN. يرافق هذه التفاعلات فقدان الأزو⁻ . ونبين فيما يلى أهم الاصطناعات التي تتم باستخدام أملاح الديازونيوم :

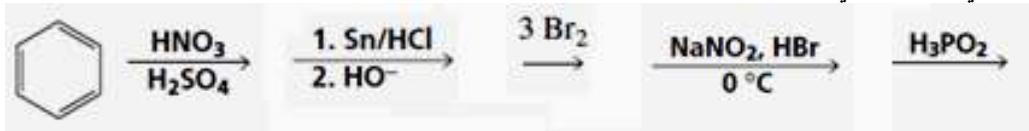




A hydrogen will replace a diazonium group if the diazonium salt is treated with hypophosphorous acid (H_3PO_2). This is a useful reaction if an amino group or anitro group is needed for directing purposes and subsequently must be removed. It would be difficult to envision how 1,3,5-tribromobenzene could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



41: الناتج النهائي المتشكل في نهاية سلسلة التفاعلات الآتية هو:



1,3,5 - ثلاثي بروم البنزن $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ (A)

. 2,4,6 -- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$ - NH_2 (B)

. 4- $\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ (C) بارا - نترو الأنيلين

2,4,6 - (NO_2)₃- C_6H_2 - NH_2 (D) 6-نترو الأنيلين

