



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : السابعة / نظري /

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

17

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

البنزن والمركبات العطرية

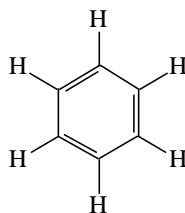
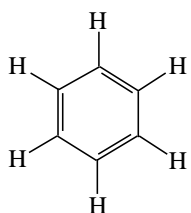
مقدمة

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°C (قريبة جداً من درجة غليان حلقي الهكسان C_6H_{12} 80.7°C) وهو أبسط حد في مجموعة المركبات العطرية (الأرنات) ، والتي يصنف بعضها باسم المركبات الحلقية غير المتجانسة¹ العطرية .

تبين أن تفاعلات الضم المعتادة التي تتصف بها الألكانات لا تلاحظ عادة مع البنزن أو مشتقاته ،

وإنما تدخل هذه المركبات (أي المركبات العطرية) بسهولة في تفاعلات التبادل .

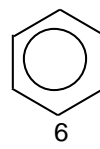
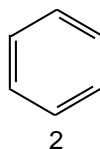
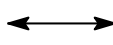
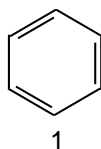
أهم الصيغ التي اقترحت للبنزن ، هي صيغ كيكوليه : حلقي الهكساترين 1،3،5.



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

1-3. طاقة الطنين resonance energy في البنزن

لا زالت صيغة البنزن تكتب حتى الآن كما اقترحها كيكوليه (1 أو 2) ، حيث تظهر فيها الروابط الأحادية متناوبة مع الروابط الثنائية . إن هذه الصورة ليست صورة حقيقية تماماً للجزء ، وإن كانت تفسر لنا كيفية حدوث تفاعلات الضم التي تحدث إلى الحلقة أحياناً .



دلت الدراسات والقياسات المطيافية بواسطة الأشعة السينية أن لجزء 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 الهجينة sp^2 (148 بيكومتر) وطول الرابطة C=C الثنائية (133 بيكومتر) .

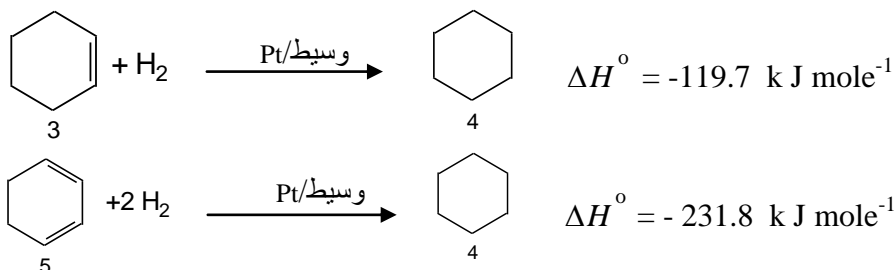
أي يمكن أن نفهم صيغتي كيكوليه للبنزن (1) و (2) على أساس الطنين ، فهما لا تمثلان جزيئين مختلفين منفصلين في وضع التوازن .

إن صيغة الجزء الحقيقية للبنزن هي صيغة هجينة لهاتين الصيغتين ، وتمثل الصيغة الهجينة برسم دائرة داخل الشكل السداسي المنتظم (الصيغة 6) .

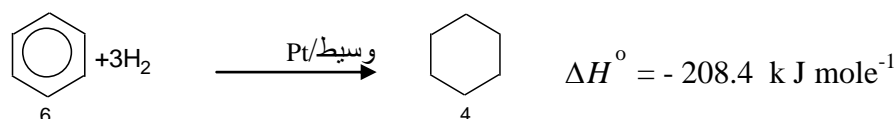
من الممكن تقدير الثباتية النسبية للبنزن تجريبياً عند مقارنة حرارة هدرجته مع قيمة حرارة هدرجة حلقي الهكساترين الافتراضي . يعرف الفرق بين طاقة الجزء الحقيقي وقيمة الطاقة المفترضة لأفضل بنية طنينية باسم طاقة الطنين .

¹ المركبات الحلقية غير المتجانسة هي المركبات التي استبدلت فيها ذرة مغايرة للكربون بإحدى ذرات (أو أكثر) الحلقة الكربونية .

من المعروف أن حرارة الهدرجة ΔH° يمكن أن تكون مقياساً لثباتية الجزيء النسبية . تتطرق عند هدرجة الرابطة الثنائية $C=C$ في حلقي الهكسن (3) كمية من الحرارة تساوي 119.7 ك جول مول⁻¹ عندما يتحول إلى حلقي الهكسان (4) . في ضوء ذلك يمكن أن نتوقع أن تكون ΔH° لتفاعل هدرجة حلقي الهكساديين 1،3 (5) ضعف هذه القيمة أي 239.4 ك جول مول⁻¹، إلا أن التجربة تثبت أنها تساوي 231.8 ك جول مول⁻¹ ، وهي قريبة جداً من القيمة المتوقعة بالحساب . ومع ذلك يمكن أن نعلل هذا الفرق على أساس أن المركبات التي تحتوي روابط ثنائية مترافقة تكون عادة ذات ثباتية أعلى نسبياً من المركبات التي تحتوي روابط ثنائية غير مترافقة (راجع فقرة الديينات) .

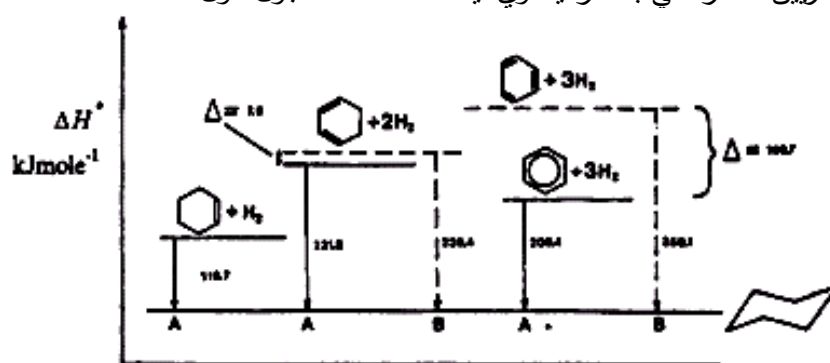


إذا تابعنا التحليل في الاتجاه نفسه ، وانتقلنا إلى البنزن ، بعد أن نعدده نظرياً حلقي الهكساترين (1،3،5) (1 أو 2) ، ينبغي أن تكون حرارة هدرجة الروابط الثنائية الثلاث في صيغة كيكولييه تساوي $3 \times 119.7 = 359.1$ ك جول مول⁻¹ ، إلا أن حرارة هدرجة البنزن (6) الفعلية تساوي 208.4 ك جول مول⁻¹ ، أي أنها أقل 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 الهكساترين 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 فعالية) من حلقي الهكساترين 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 الهكساترين 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)

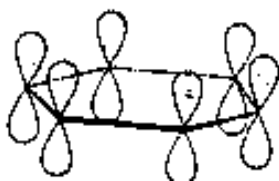
يعرف الفرق بين قيمة حرارة الهدرجة الحقيقية المنتشرة وقيمة حرارة الهدرجة المحسوبة على أساس صيغة كيكولييه باسم طاقة الطنين resonance energy

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

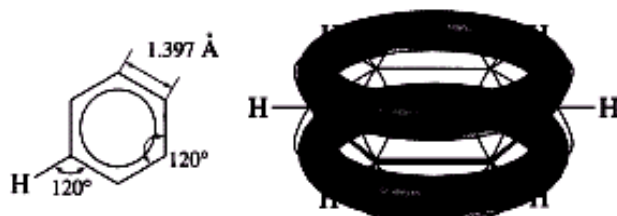
- * أن يكون الجزيء مستوياً ، ليسمح بحدوث التداخل الحلقي للمدارات p .
- * وأن تكون جميع المدارات الرابطة مملوءة بصورة كاملة .
- * وأن يكون عدد إلكترونات π يساوي $4n + 2$ ، حيث أن $n = 1, 2, 3, \dots$ واستناداً لهذه القاعدة نجد أن المركبات الحلقية التي تحوي 6 ، 10 ، 14 ، 18 إلكترونات من النمط π يجب أن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

2-3. المدارات الجزيئية في البنزن

توحي البنية المستوية لجزيء البنزن بوجود التهجين sp^2 ، إلى جانب المدارات الذرية p في ذرات الكربون الست التي تشكل مع مستوي 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 المستوي 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 مستوي الهيكل السداسي المنتظم .

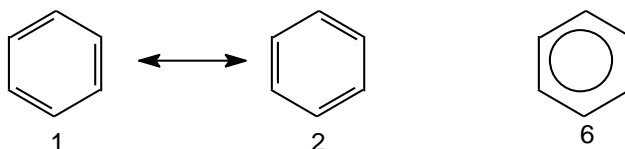


من المنطقي أن نقبل بأن التداخل بين المدارات p الخاصة بذرات الكربون $2p_1$ و $3p_2$ و $4p_3$ و $5p_4$ و $6p_5$ يؤدي إلى صيغتين متطابقتين مع صيغتي كيكولييه (1) و (2) . وعلى أن تكون النتيجة النهائية لعملية التداخل عبارة عن سحابة إلكترونية حلقية تقع فوق مستوى الحلقة وأسفله .



يسبب توزيع الإلكترونات p الستة على ذرات كربون الحلقة أن تكون أطوال الروابط كربون - كربون في جزيء البنزن متساوية معاً ، ويعني ذلك بالطبع أن البنزن يعد مضلعاً سداسياً منتظماً ، وتكون الروابط فيه ذات قيمة وسطى تقريباً بين أطوال الروابط الأحادية وأطوال الروابط الثنائية .

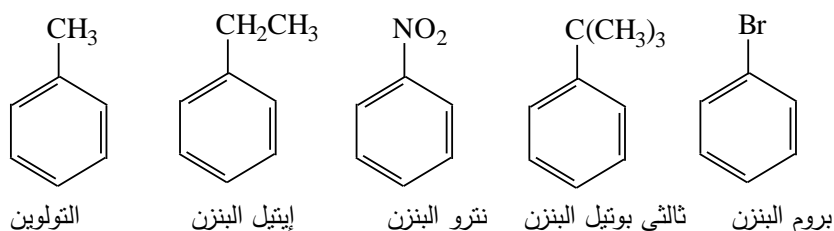
سنستخدم الصيغتين (1) و (2) لتمثيل البنزن وهما مما اقترحه كيكولييه ،



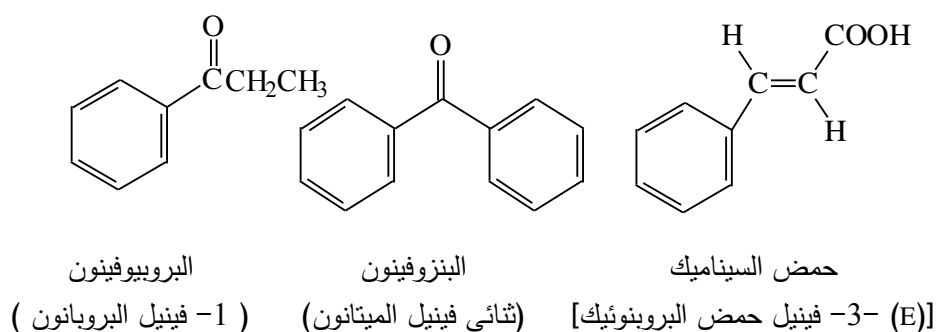
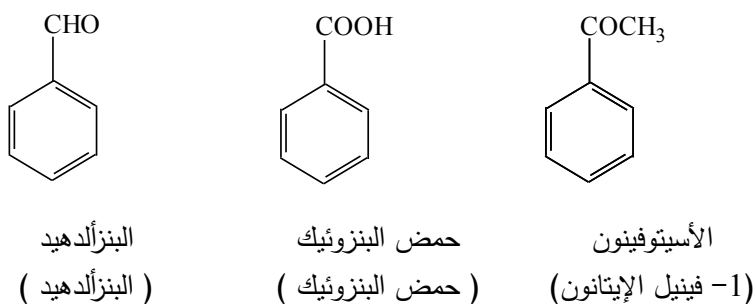
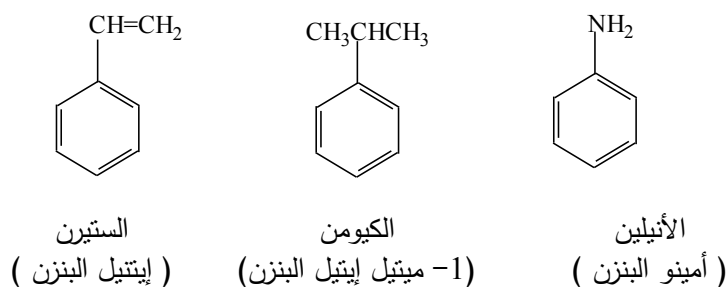
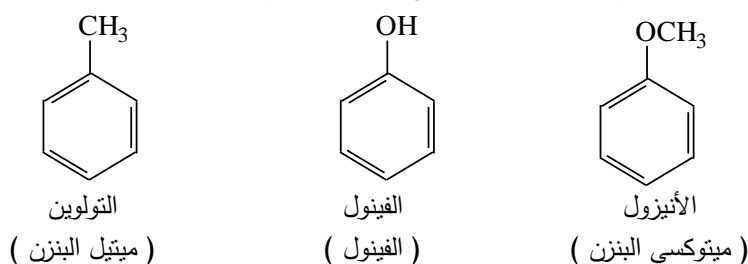
كما أن الشكل السداسي المنتظم الذي يحوي ثلاث روابط ثنائية تتناوب مع ثلاث روابط أحادية ، يفسر تفاعلات ضم تحدث أحياناً وفي شروط خاصة في المركبات العطرية . أما الصيغة (6) فهي توضح لنا أن هذه الروابط الثنائية ليست متمركزة وهي بالتالي تفسر لنا كثيراً من خواص المركبات العطرية .


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 المتناظرة في المشتقات الأحادية .

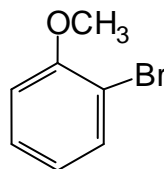
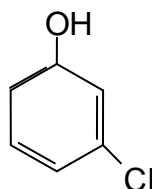
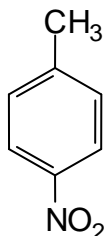


يعرف عدد من مشتقات البنزن الأحادية بأسماء شائعة خاصة ، ولكنها معتمدة وفق قواعد التسمية النظامية ، ولهذا من الضروري معرفتها جيداً ، بالرغم من أنها أصبحت تصنف منذ عام 1978 في مجلة الخلاصات الكيميائية CA وفق نمط جديد في التسمية (وهذا الاسم موضوع بين قوسين) .



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

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



بارا . نيتروالتولين

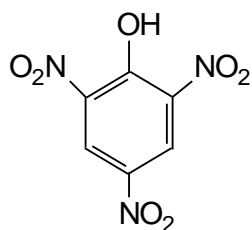
ميثا . كلورالفينول

أورتو . بروم الأنيزول

يدعى إيتنيل البنزن بالاسم الشائع الستيرن وهو يستخدم بصورة واسعة في الصناعة البلاستيكية ، كما تسمى المجموعة $C_6H_5CH_2-$ بالمجموعة البنزيلية وهكذا يدعى $C_6H_5CH_2OH$ الغول البنزيلي .

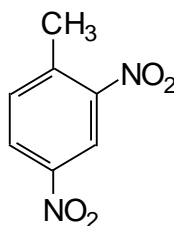
يوجد الفينول عندما يحوي كمية قليلة من الماء في الحالة السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة ، وهو يعرف في علم تركيب الأدوية تحت اسم حمض الكاربوليك .

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



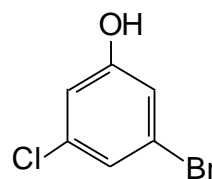
2،4،6. ثلاثي نيترو

الفينول (حمض البيكريك)



2،4. ثنائي

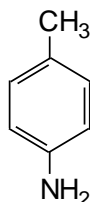
نيتروالتولين



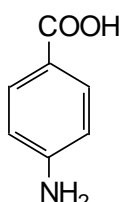
3. بروم . 5. كلور

الفينول

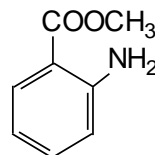
يعرف مشتق البنزن الأميني باسم الأنيلين ، ويسمى المركب الأميني الذي يوافق التولون باسم التولويدين ، يدعى كل من مأكبي حمض البنزويك الأميني: المماكب بارا والمماكب أورتو باسم حمض الأنترانيليك ، وهما من المركبات الوسيطة الهامة من الناحية البيوكيميائية . أضف إلى ذلك أنترانيلات الميثيل الذي يعد كمكون رئيس في رائحة العنب الطبيعية ، ويستخدم صناعياً لإعطاء نكهته ورائحته .



بارا . التولويدين



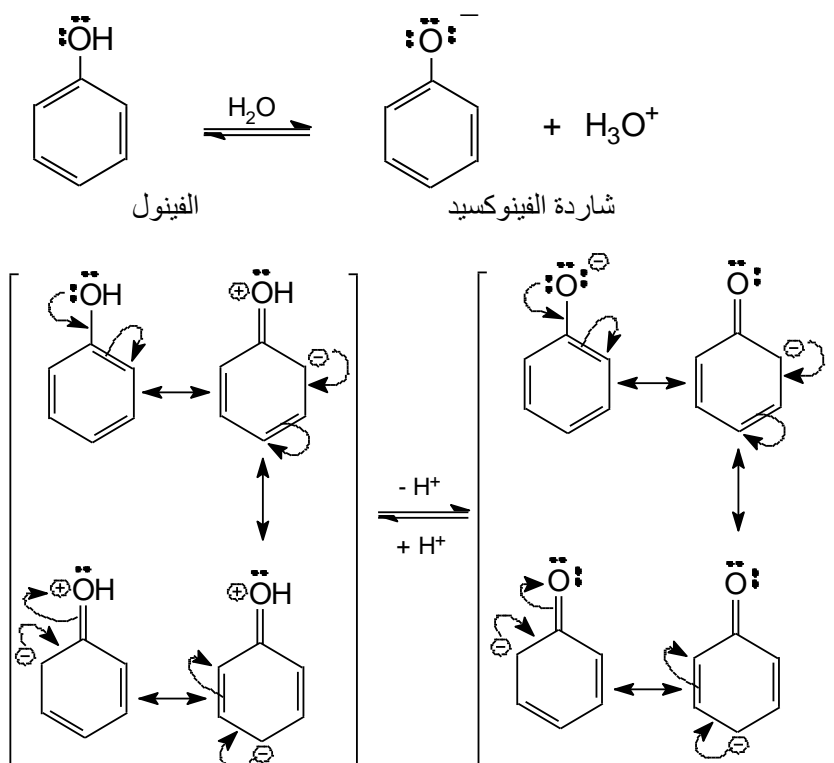
بارا . أمينو حمض البنزويك



أنترانيلات الميثيل

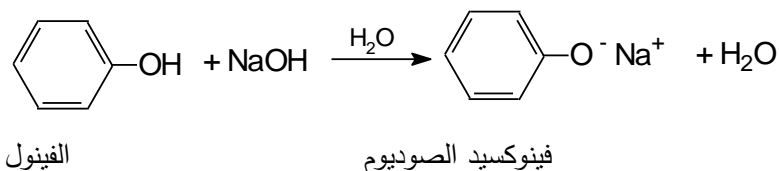
4-3. الطنين في مشتقات البنزن

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

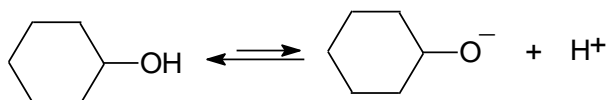


الشكل (2-3) الأشكال الطنينية للفينول وشاردة الفينوكسيد

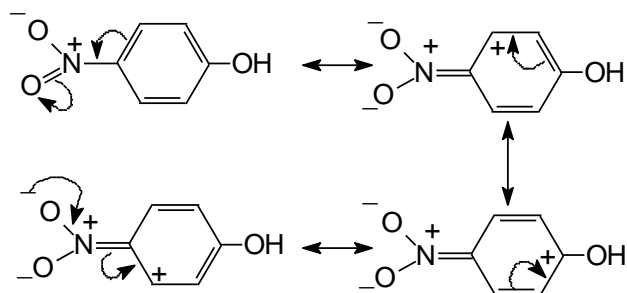
تسبب الأشكال الطنينية لجزيء الفينول وشاردته نوعاً من الثبات ، ولكنها تجعل الشاردة أكثر ثباتاً ، لأن الشحنة السالبة الناتجة بعد رحيل البروتون تنتزع على كامل الحلقة دون الحاجة إلى طاقة مقابلة لفصل الشحنة، وبذلك يعد الفينول حمضاً يتأثر بسهولة مع المحاليل المائية للقلويات وتعطي فينوكسيدات المعادن القلوية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



تشير صيغ الشكل (2-3) 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 . بالتالي . أكثر حموضة ، وعكس ذلك صحيح .

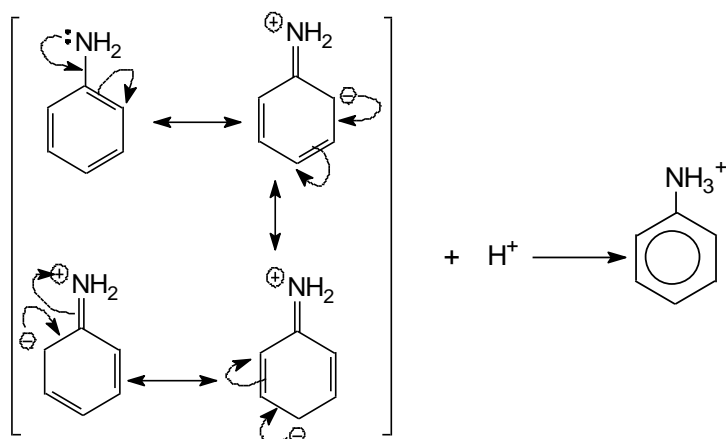


يحتوي الجدول (3-1) قيم pK_a لبعض الفينولات المبدلة ، من الواضح أن وجود مجموعة تعطي الإلكترونات (مجموعة الميثيل مثلاً) إلى حلقة الفينول يخفض حموضة الفينول المقابل ، بينما يعمل وجود المجموعات الساحبة للإلكترونات (مجموعة النترو مثلاً) على رفع الحموضة .

الجدول (3-1) حموضة بعض الفينولات

المركب	pK_a	المركب	pK_a
2,4,6-ثلاثي نترو الفينول	0.38	ميثا - بروم الفينول	9.11
4,2-ثنائي نترو الفينول	4.00	الفينول	10.00
بارا - نترو الفينول	7.14	بارا - ميثيل الفينول	10.26
ميثا - نترو الفينول	8.39	بارا - ميتوكسي الفينول	10.21

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

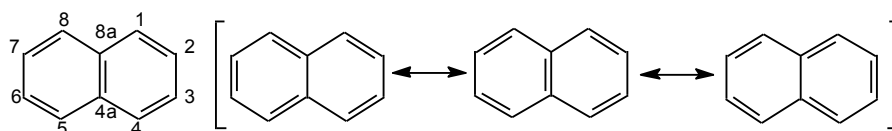


الشكل (3-3) الأشكال الطنينية في الأنيلين

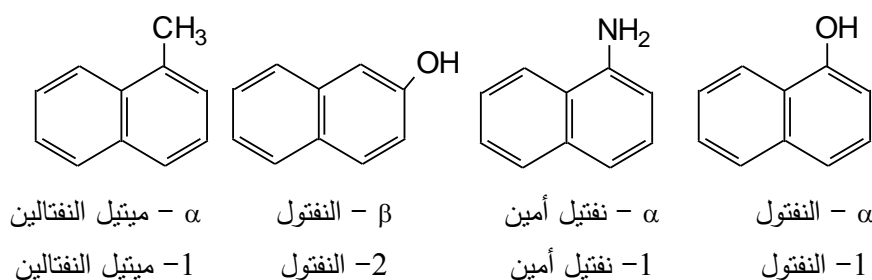
بالرغم من أن الطنين يجعل من الفينول أكثر حموضة من حلقي الهكسانول ، إلا أنه يجعل الأنيلين ($pK_b = 9.37$) أقل قلوية من حلقي الهكسيل أمين ($pK_b = 3.34$) ، ويفسر ذلك في أن عدم التوضع الإلكتروني في الأنيلين يجعل وصول البروتون إلى زوج إلكترونات الأزوت أكثر صعوبة مما هي الحال في أزوت الأمينات الأليفاتية ، كما يعمل الطنين على تثبيت الشكل الحر من الأساس لأن التفاعل مع الحمض سيفقد الجملة زوج الإلكترونات اللارابط . وهكذا فالطين 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 .

5-3 . المركبات العطرية متعددة الحلقة

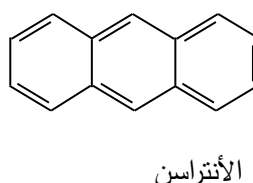
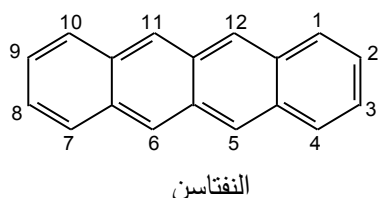
يعد النفثالين $C_{10}H_8$ أبسط حد في البنى الحلقية العطرية المتكاثفة ، وهو يفصل من القطارة المستخلصة من قطران الفحم الحجري ، ويوجد أيضاً بكميات صغيرة في بعض الأنواع من النفط ، وإن كان لا يفصل منه بكميات تجارية .



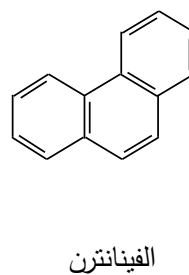
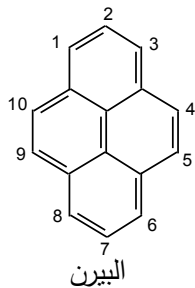
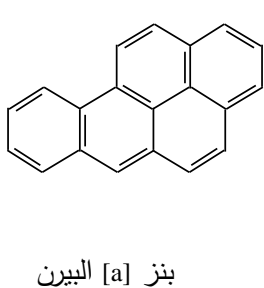
من الواضح جداً مدى العلاقة بين النفثالين والبنزن ، حيث تظهر الأشكال السابقة وجود ثلاث صيغ كيكوليه للنفثالين ، وهو ذو ثباتية طنين أكبر من البنزن. توضح الأمثلة التالية الطريقة العددية المتبعة في تسمية مشتقات النفثالين:



وبعد النفثالين والمركبات ذات الحلقات المتكاثفة الأخرى أكثر فعالية من البنزن . تتكون نواتج استبدال النفثالين بسرعة كبيرة ، وتستخدم بعض مشتقات النفثالين الهيدروكسيلية والأمينية كمواد أولية في صناعة الأصبغة (ولقد توقف استخدام 2-نفتيل أمين نهائياً لأنه من المواد المسرطنة) .
من الممكن أن تتكاثف أكثر من حلقتين في مستوٍ واحد وعلى استقامة واحدة مثل الأنتراسن والنفثاسن (التتراسن) والبنثاسن (خمس حلقات عطرية) .

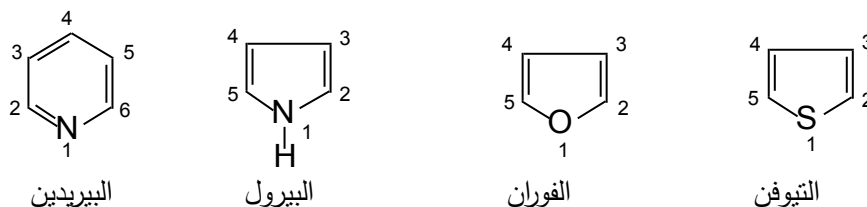


هناك نوع آخر من المركبات العطرية ، تتكاثف فيه الحلقات ليس على استقامة واحدة ، وإنما تتكاثف في جميع الاتجاهات مثل الفينانترن والبيرن و 3،4 - بنزالبيرن (بنز [a] البيرن) .

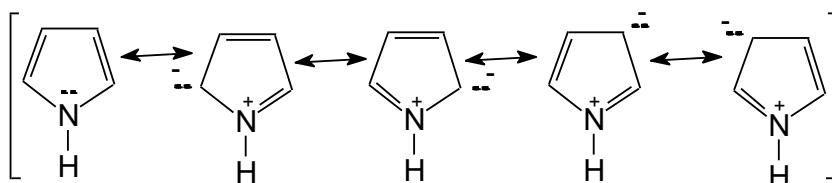


3-6. المركبات الحلقية غير المتجانسة العطرية

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



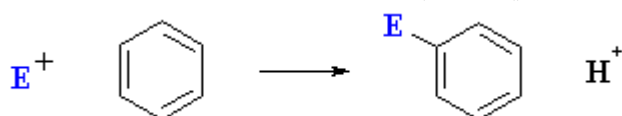
يعد البيروول مثلاً نموذجياً للحلقات غير المتجانسة العطرية خماسية الحد ، ويمكن كتابة صيغة واحدة غير مشحونة ، وعدد من الأشكال الطنينية المشحونة للبيروول . وهناك كثير من المركبات ذات الحلقات غير المتجانسة الخماسية التي تشبه البيروول مثل الفوران والتيوفن .



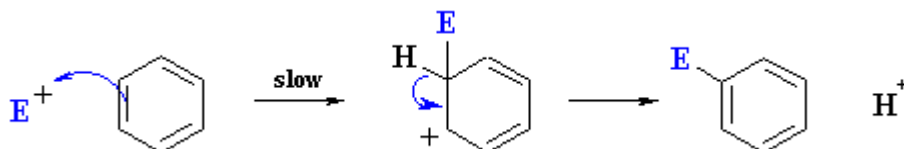
3-7. فعالية البنزن وآلية التبادل العطرية الإلكتروفيلية Electrophilic Aromatic Substitution:

إن احتواء الحلقة البنزنية على إلكترونات π الستة المكشوفة غير المتوضعة يجعلها مركزاً مفضلاً لهجوم الكواشف الإلكتروفيلية (E^+) . وهكذا يدخل البنزن وجميع المركبات العطرية في تفاعلات كثيرة ومتنوعة تشترك 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 الألكانات (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 تشكل (المعقد π) والثانية انفصام البروتون من المعقد.

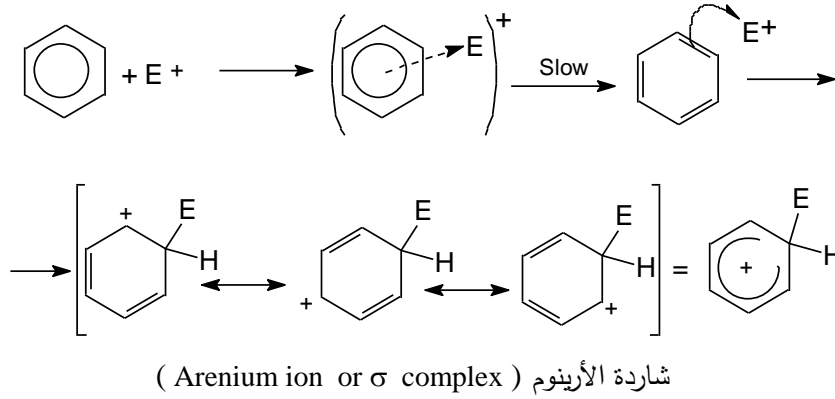


تتم الآلية وفق الخطوات التالية (بعد تشكل الإلكتروفيل الفعال E^+ من الكواشف) :

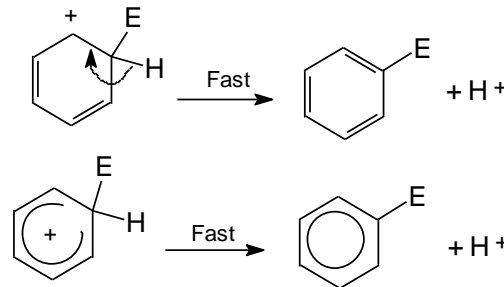
- تفاعل بطيء للرابطة $C=C$ مع الإلكتروفيل E^+ لإعطاء كربوكاتيون مستقر بالطنين (Arenium ion or σ complex)

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

في الخطوة الأولى يقوم الكاشف الإلكتروفيلي E^+ بالهجوم على الغمامة الإلكترونية للنواة العطرية بنتيجة التأثير الكهربائي الساكن مشكلاً اتحاداً انتقالياً ضعيفاً يطلق عليه اسم المعقد π (يتشكل هذا المعقد بسرعة) ، ثم لا يلبث الكاشف (الإلكتروليل) 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 الأربعة المتبقية على خمس ذرات كربون في النواة العطرية وتتشكل بذلك شاردة الأرينيوم (المعقد σ)

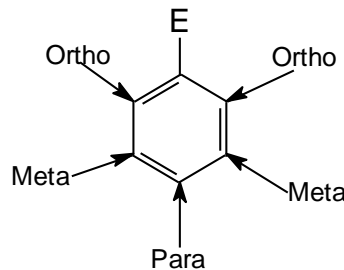


غير أن الإخلال بالصفة العطرية غير مريح طاقياً ولذلك فإن بنية شاردة الأرينيوم تكون قليلة الثباتية ولذلك وبخطوة سريعة (الخطوة الثانية) يخرج بروتون ذرة الكربون المرتبطة بالإلكتروليل (حذف إلكتروليل) وهذا ما يؤدي بالتالي إلى عودة الصفة العطرية .



8-3. تأثير المتبادلات : التوجيهية والتنشيطية .

يمكن لتفاعل التبادل الإلكتروليلي على الحلقة العطرية أن يستمر في معظم الأحيان ليشمل أكثر من ذرة هيدروجين واحدة في الجزيء ، وتتشكل ثلاث متماكبات مختلفة (أورثو - ، ميتا - ، بارا -) من مشتقات البنزن ثنائية التبادل ، إلا أن النتائج التجريبية لمختلف تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروليلية 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 الإلكتروليلية في ثلاث مجموعات مختلفة :

1 - مجموعة موجهة إلى أورثو - و بارا - ومنشطة :

- OH , - OR , - NH₂ , - NR₂ , - OCOR , - NHCOR , - R

2 - مجموعة موجهة إلى ميتا - ومنشطة :

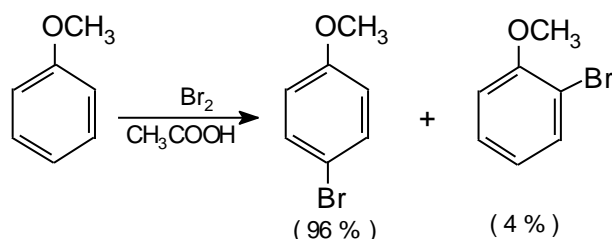
- NO₂ , - SO₃H , - COOOH , - COOR , - CHO , - COR , - CX₃ .

3 - مجموعة موجهة إلى أورثو - وبارا - ومنشطة : - F , - Cl , - Br , - I

3-8-1 . المجموعات الموجهة إلى أورثو - و بارا - والمنشطة

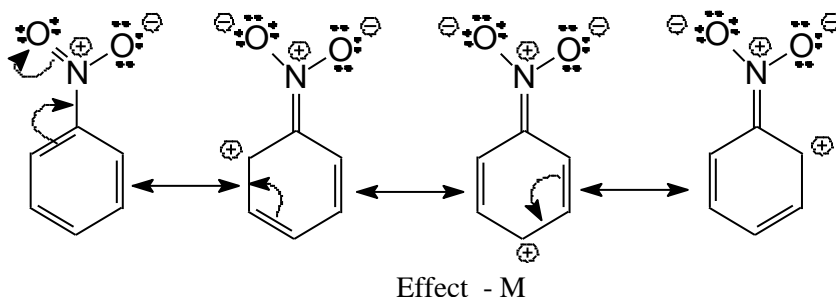
مجموعات هذا الصنف هي زمر مانحة للإلكترونات إما بالفعل التحريضي (ألكيلات البنزن) وإما بالفعل الطنيني (تلك الزمر التي تحوي على الأقل زوجاً حراً على الذرة المرتبطة بالحلقة البنزنية) أي تزيد الكثافة الإلكترونية في الحلقة وتؤدي بالتالي إلى جعل اقتراب الكاشف الإلكتروفيلي الثاني أكثر سهولة والتفاعل أكثر سرعة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

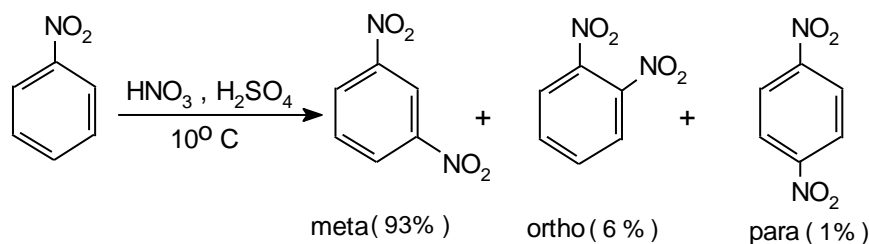
من الضروري الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات الفراغية التي يسببها وجود مجموعة كبيرة مرتبطة بالحلقة (أو الحجم الفراغي للإلكتروفيل الداخل أحياناً) كما هو واضح من تفاعل برومات ميتوكسي البنزن .



3-8-2 . المجموعات الموجهة إلى ميتا - والمنشطة

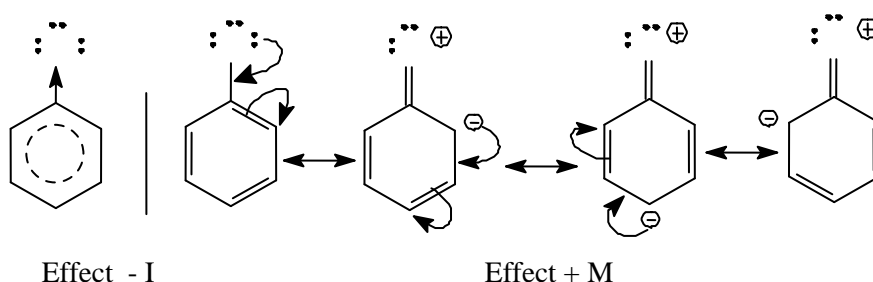
مجموعات الصنف الثاني هي زمر ساحبة للإلكترونات إما بالفعل التحريضي I أو الميزوميري M وهي تؤدي إلى إفقار (نقصان) الحلقة بالإلكترونات . مما يسبب والحالة هذه صعوبة اقتراب الكاشف الإلكتروفيلي الثاني من الحلقة البنزنية وبالتالي إبطاء التفاعل مقارنة مع البنزن . أضف إلى ذلك أن الفعل الجاذب للإلكترونات يؤدي إلى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



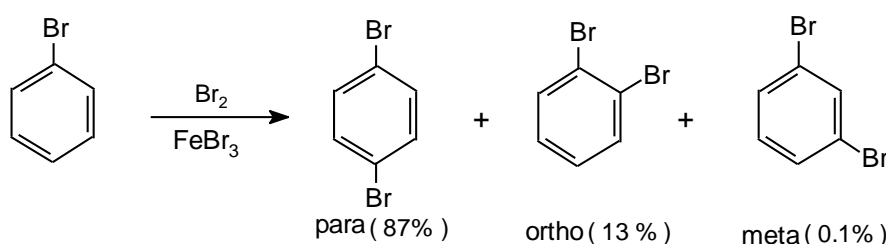


3-8-3. المجموعات الموجهة إلى أورثو - وبارا - والمنشطة

في حالة الهالوجينات (الصنف الثالث) يتعاكس الفعل التحريضي للهالوجينات مع فعلها الميزوميري . فبينما يؤدي الفعل التحريضي (الساحب للإلكترونات ، نتيجة الكهرسلبية العالية عند الهالوجينات) القوي إلى إفقار الحلقة البنزنية بالإلكترونات وبالتالي إلى إبطاء في سرعة التفاعل ، نجد أن الفعل الميزوميري يسهل التبادل ويوجهه إلى المواقع أورثو - وبارا -



من الضروري الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات الفراغية التي يسببها وجود مجموعة كبيرة مرتبطة بالحلقة



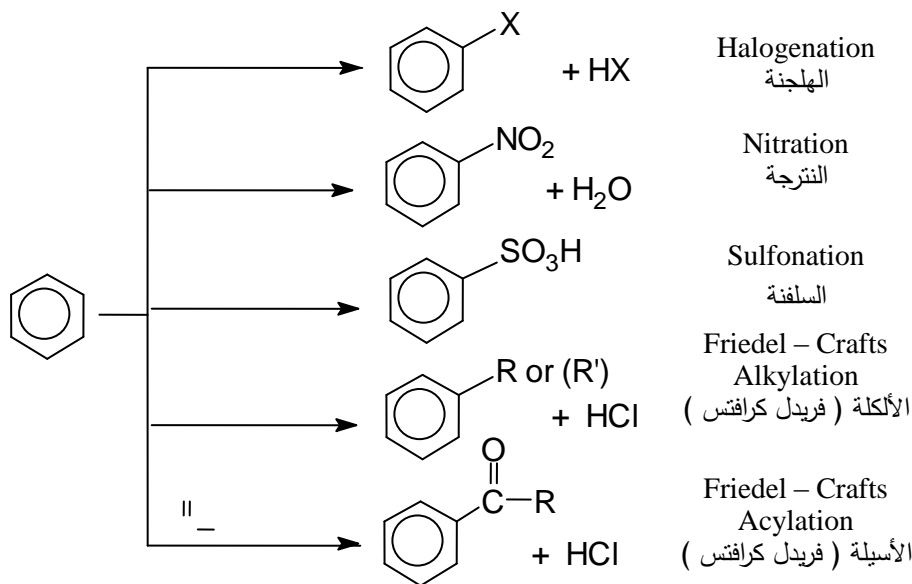
تؤكد النتائج التجريبية المختلفة لتفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية صحة جميع الاستنتاجات النظرية التي أتينا على ذكرها ، هذا ويجمع الجدول (3-2) بعض الزمر المؤثرة في سرعة تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية ، والتي يمكن تصنيفها كمتبادلات منشطة (مخملة) أو منشطة : وموجهة أورثو - وبارا - أو ميتا -

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

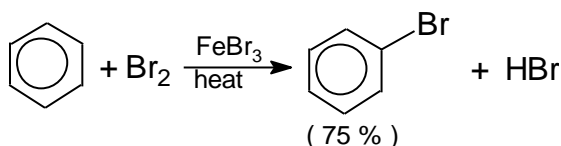
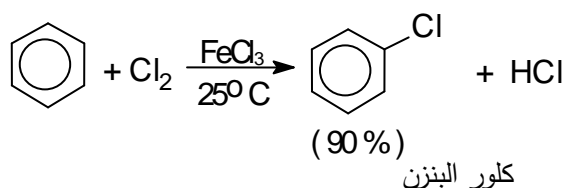
التوجيه	معدل التنشيط	الزمرة
P, O	شديدة التنشيط	- NH ₂ , - NHR , - NR ₂ , - OH , - O ⁻
P, O	متوسطة التنشيط	- NHCOCH ₃ , NHCOR , - OCH ₃ , - OR
P, O	ضعيفة التنشيط	- R , - Ar
	مرجع المقارنة	H
P, O	متوسطة التنشيط	- F , - Cl , - Br , - I ,
m	متوسطة التنشيط	- C≡N , - SO ₃ H , - CO ₂ H , - CO ₂ R , - COR
m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

9-3. تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية

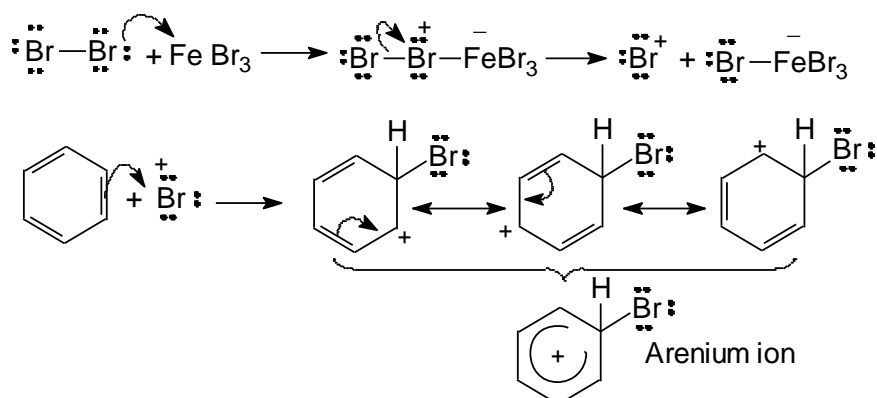
تستخدم تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي لإنتاج العديد من مشتقات البنزن المهمة صناعياً ، ويبين المخطط التالي أهم تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي عند البنزن :

**9-3-1 . هجنة البنزن**

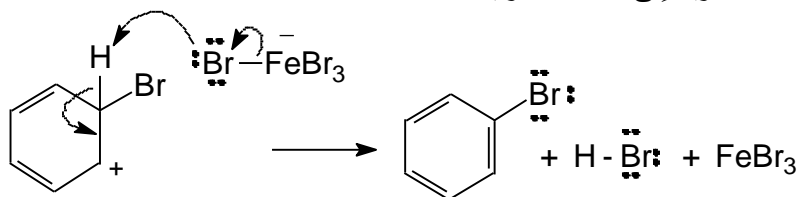
لا يتفاعل البنزن مع البروم أو الكلور في الشروط العادية إلا بوجود أحد حموض لويس مثل $FeCl_3$, $AlCl_3$...
 $AlBr_3$ ويعطي البنزن مع الكلور أو البروم بوجود حمض لويس كلور البنزن أو بروم البنزن بمرودود جيد .



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

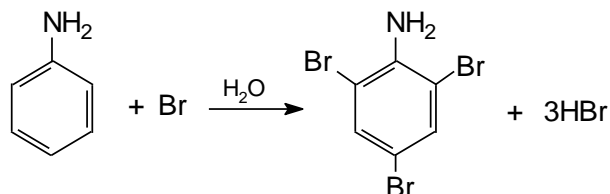


لا تتضمن الخطوة التالية من خطوات تفاعل البروم مع البنزن ضم شاردة Br^- إلى المركب الوسطي (شاردة الأرينيوم) كما يحدث في حالة الألكانات ، بل تتضمن هذه الخطوة حذف بروتون من الحلقة (حذف إلكتروفيل) وهذا ما يؤدي إلى عودة الصفة العطرية إلى الحلقة البنزنية :



يستخدم تفاعل الهلجنة لتحضير وإنتاج المشتقات العطرية الكلورية والبرومية ، ويكون تفاعل الهلجنة بالفلور شبه انفجاري بسبب فعالية الفلور العالية أما تفاعلات الهلجنة باليود فتكون عادة بطيئة إلى حد كبير . وذلك بسبب الفعالية المنخفضة ، غير أنها تكون مفيدة في حالة المركبات المنشطة جداً (الفينول مثلاً) أما في الأحوال العادية ، فالمركبات العطرية اليودية كما هي الحال في المركبات الفلورية تحضر جميعها بطرائق غير مباشرة .

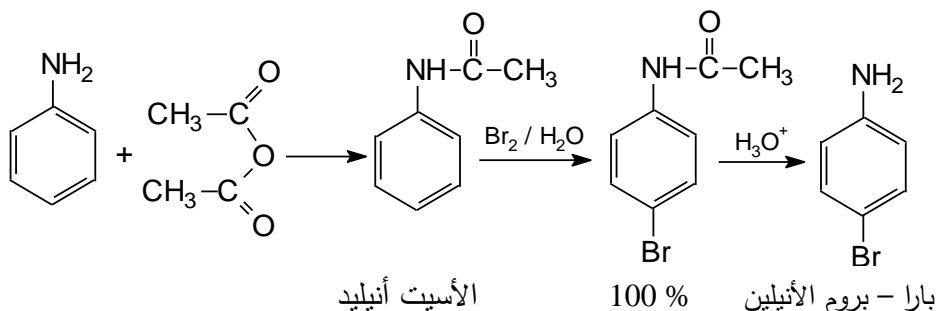
تتفاعل الحلقات العطرية المنشطة جداً (كالفينول أو الأنيلين) بسرعة مع الهالوجين دون استخدام وسيط ، ولا يمكن في معظم الأحيان إيقاف التفاعل عند المشتق أحادي الهالوجين .



الأنيلين

6،4،2- ثلاثي بروم الأنيلين

من الممكن تحويل زمرة الأمين إلى زمرة أميد (وهي أقل تنشيطاً للحلقة العطرية) من خلال تفاعل أسيلة الأمينات ، وذلك قبل تفاعل الهلجنة ومن ثم إجراء تفاعل الهلجنة ، وأخيراً تجري تفاعل حلمهة ، وذلك لتحرير الزمرة الأمينية من الزمرة الأميدية .



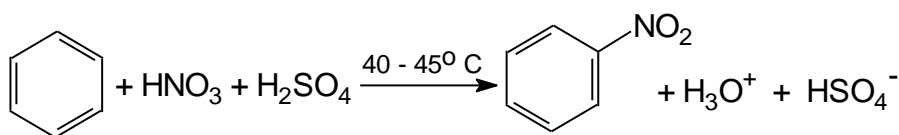
الأسيت أنيليد

100 %

بارا - بروم الأنيلين

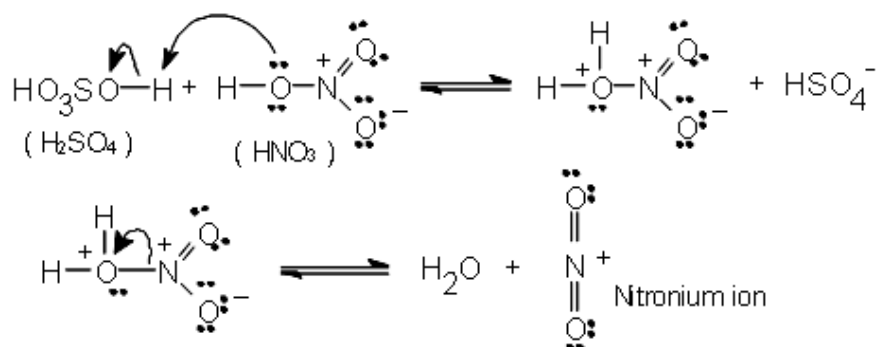
3-9-2 . النتزجة

يعد تفاعل النتزجة 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 المركبات العطرية تقريباً في تفاعل النتزجة ، حيث يتم هذا التفاعل عادة باستخدام مزيج من حمض الآزوت المركز وحمض الكبريت المركز .

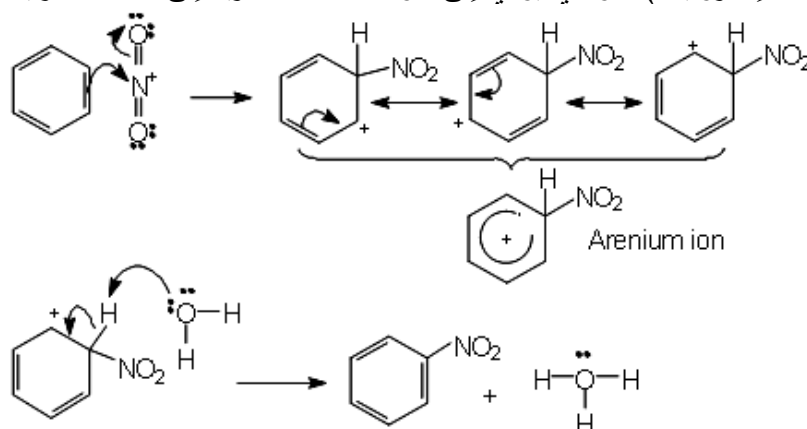


نترو البنزن

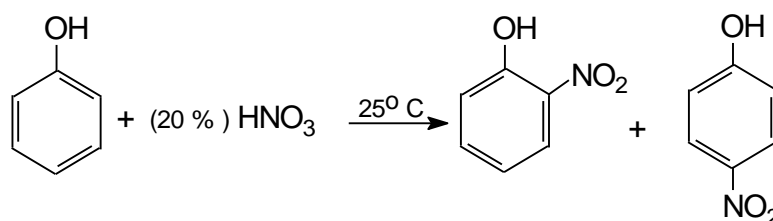
يعمل مزيج حمضي الآزوت والكبريت على توليد الإلكتروفيل المُنْتَج (شاردة النيترونيوم NO_2^+) وفق التالي:



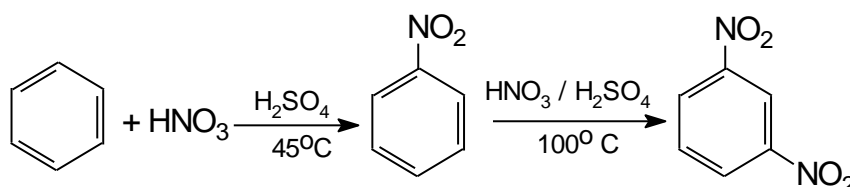
تقدم الحلقة البنزنية زوجاً إلكترونياً لشاردة النيترونيوم ، ويتشكل المركب الوسيطى (شاردة الأرينيوم) ومن يحذف بروتون من الحلقة (حذف إلكتروفيل) ، والذي يؤدي إلى عودة الصفة العطرية إلى الحلقة البنزنية :



من الممكن نترجة المركبات 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 النيترونيوم NO_2^+ تلقائياً من حمض الآزوت ولكنها كافية لإحداث تفاعل النترجة :



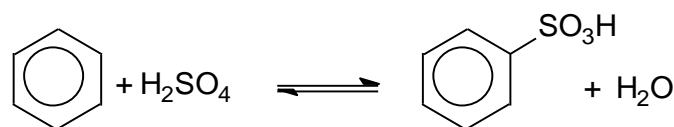
وفي حالة المركبات العطرية قليلة الفعالية نسبياً تجاه التبادل الإلكتروفيلي (نيترو البنزن ، ثنائي نيترو البنزن) ينبغي استخدام حمضي الآزوت الدخاني والكبريت الدخاني لإنجاز النترجة، حيث تثبط زمرة النيترو الحلقة البنزنية تجاه التبادل الإلكتروفيلي إلى درجة لا تسمح للوسط بنترجتها مرة ثانية إذا أنجز التفاعل بين 25° و 45° س، ويمكن الحصول على ميتا - ثنائي نيترو البنزن عندما ينجز التفاعل في حدود 100° س :



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

3-9-3. السلفنة

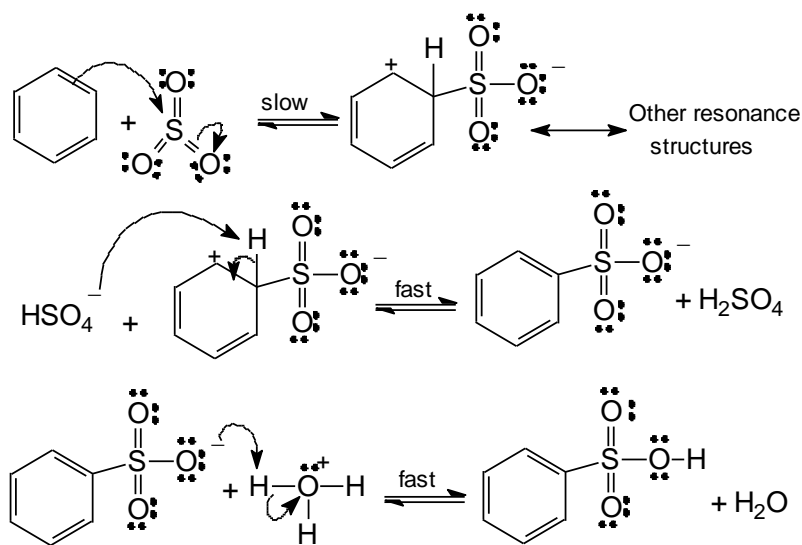
يتفاعل البنزن ببطء مع حمض الكبريت عند درجة عالية من الحرارة ، فيعطي حمض بنزو السلفونيك .



يحتوي حمض الكبريت المركز نسبة لا بأس بها من ثلاثي أكسيد الكبريت (SO_3) والذي ينتج حسب التوازن التالي:

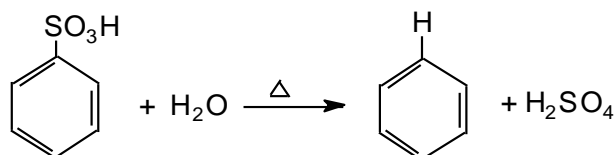
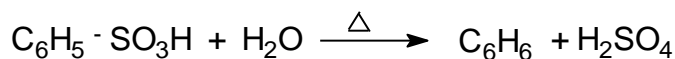


يعد (SO_3) مجموعة الكتروفيلية قوية نسبياً بسبب نقص الكثافة الإلكترونية لذرة الكبريت ويهاجم الـ SO_3 الحلقة البنزنية بالطريقة المعتادة ويتم التفاعل بعد ذلك وفق الآلية العامة التالية:

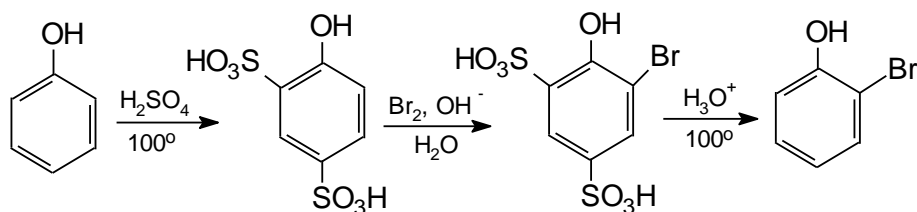


حمض بنزو السلفونيك

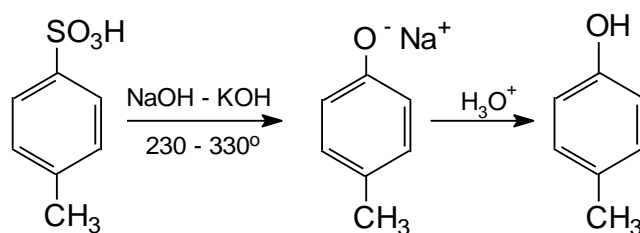
يختلف تفاعل سلفنة المركبات العطرية عن تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية الأخرى - كما هو واضح من معادلة آلية تفاعل السلفنة - بأنه تفاعل عكوس في درجات الحرارة المرتفعة ، وأما التفاعلات الأخرى فهي غير عكوسة . يفقد حمض بنزو السلفونيك $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ، مجموعة السلفون ، ويتحول إلى البنزن C_6H_6 عند معالجته بالبخار المحمص، ويعد 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 أورثو - بروم الفينول وفق التالي :

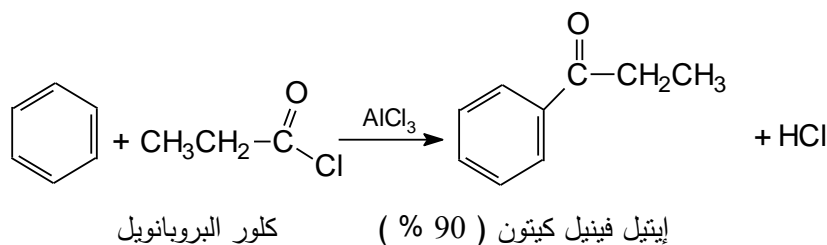
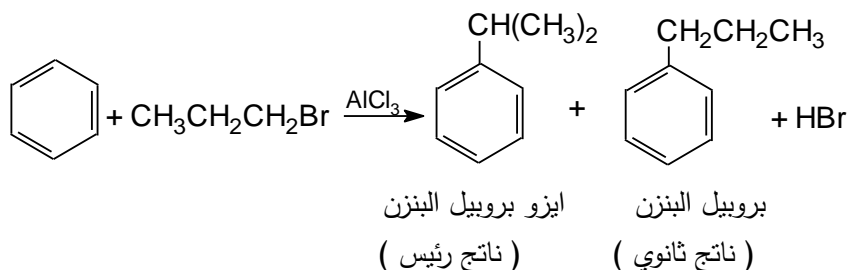


ويمكن استبدال الزمرة الهيدروكسيلية (أو أية مجموعة أخرى) بمجموعة السلفو في تفاعل تبادل عطري نيكليوفيلي بطريقة الصهر القلوي :

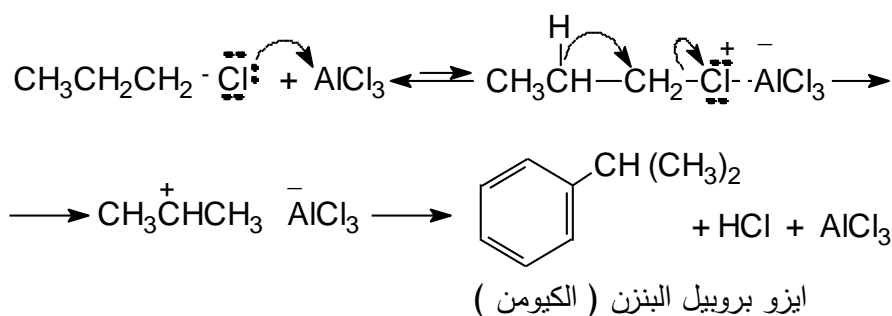
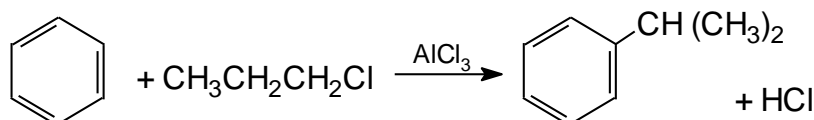


3-9-4. تفاعلات فريدل - كرافت

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



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

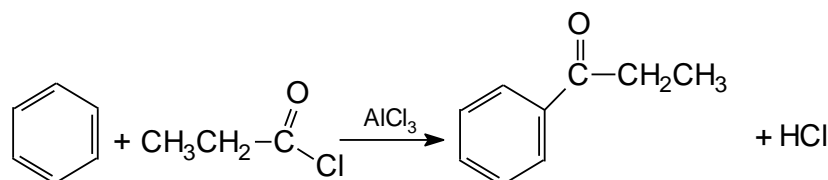


إن إعادة ترتيب الكربوكاتيون المتشكل في وسط التفاعل يجعل من تفاعلات ألكلة فريدل- كرافت في بعض الأحيان تفاعلات محدودة التطبيقات .

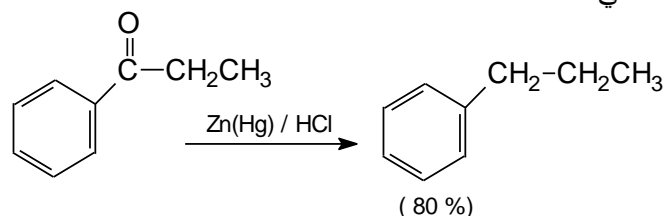
ويكون من المفيد استخدام تفاعلات أسيلة فريدل- كرافت ، فهذا النمط من التفاعلات يتجاوز الصعوبات الكثيرة التي أشرنا إلى بعضها.

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 Ar-COR ،

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



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

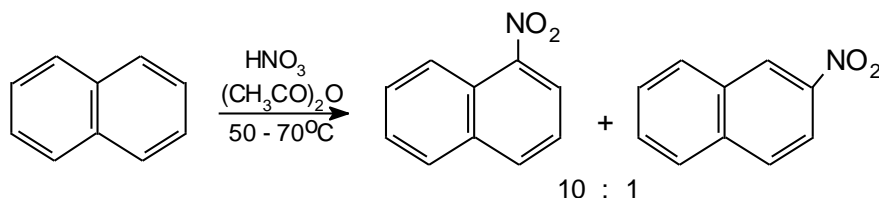


يتجاوز تفاعل أسيلة فريدل- كرافت الصعوبات التي رأيناها في تفاعلات الألكلة (إعادة ترتيب الكربوكاتيون ، وفعالية ألكيل البنزن الناتج الذي قد يتأكل مرة ثانية في وسط التفاعل) ، لأن شاردة الأسيليوم المتشكلة في الخطوة الأولى لاتعاني تفاعل إعادة الترتيب ، كما أن كلور الألومنيوم يحمي المركب الكربونيلي الناتج الذي يمكن الحصول عليه نقياً وبمردود جيد بعد تفكيك المعقد بالماء .

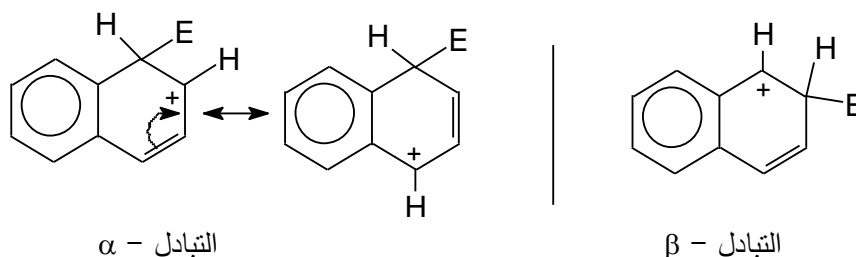
البنزن والمركبات العطرية

3-10. تفاعلات المركبات العطرية متعددة الحلقة

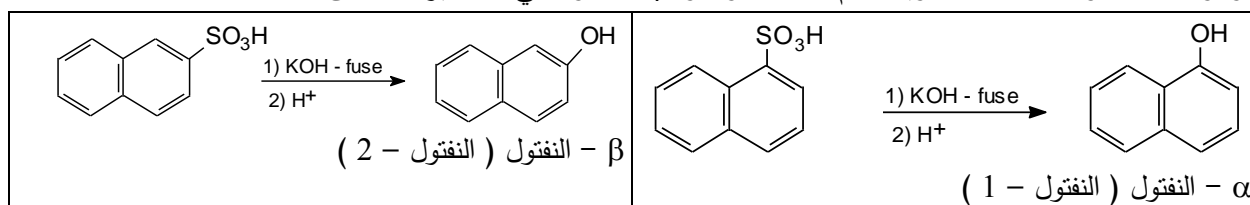
يتفاعل النفتالين مع معظم الكواشف الالكتروفيلية كما هو الحال في معظم مشتقات البنزن والمركبات العطرية الأخرى ، ويلاحظ حدوث التبادل (الهلجنة ، النترجة ، السلفنة ،) في أحد المركزين الجاهزين لاستقبال الالكتروفيل .



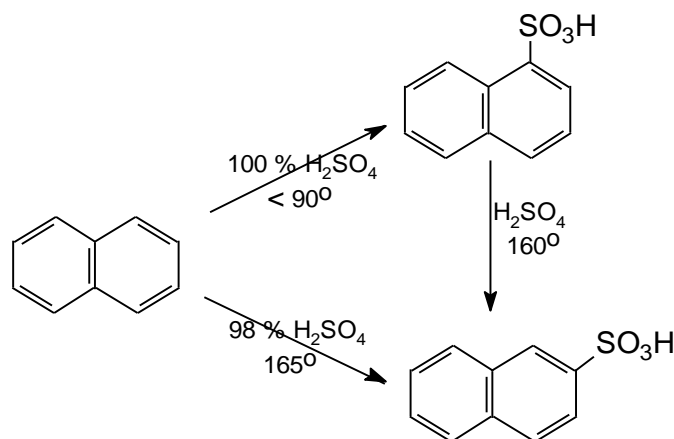
من الممكن تفسير ميل النفتالين إلى تشكيل المنتجات α - عوضاً عن المنتجات β - عند دراسة طاقة المركبات الوسيطة (الحالات الانتقالية) . حيث إن طاقة المركبات الوسيطة الناتجة عن التبادل في الموقع α - أقل من تلك الخاصة بالمركبات الوسيطة الناتجة عن التبادل β - ، والأشكال الطينية لكل حالة توضح ذلك:



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

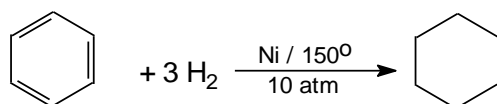


تتم سلفنة النفتالين في الموضع β - عند درجة عالية من الحرارة ، ويعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل عكوس ، ولأن المماكب β هو الأكثر استقراراً من الناحية الترموديناميكية ، على الرغم من أن الموقع α أكثر فعالية ،

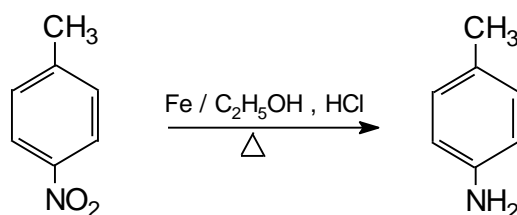


3-11. إرجاع المركبات العطرية

يتم إرجاع البنزن في المركبات العطرية بشكل عام بواسطة الهيدروجين بوجود حفاز مناسب بصورة بطيئة جداً بالنسبة إلى تفاعل إرجاع الألكانات ، 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 .

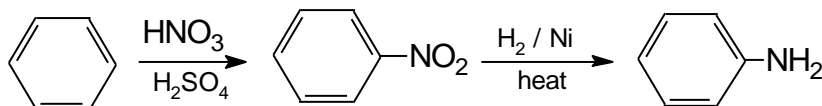


من المفيد الإشارة إلى تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية بسبب أهميته ، إذ إنه يعمل على تحويل هذه المركبات إلى الأمينات العطرية المقابلة ذات الأهمية ، خاصة أنها تعطي أملاح الديازونيوم .

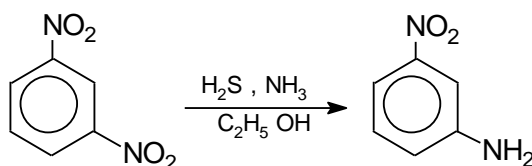


4 - أمينو التولوين (بارا - التولويدين)

يعطي تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية الأمينات العطرية الموافقة ، ويعد 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 التوتياء 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 المختبر غالباً كلور القصدير مع حمض كلور الماء أو الهدرجة الحفزية ، وفي الصناعة يستخدم الحديد مع كمية تحفيزية (وسيطية) من حمض معدني .



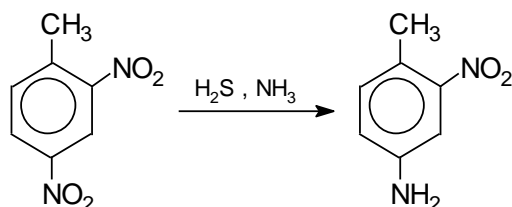
تتم عملية إرجاع انتقائية لمجموعة نترو واحدة في المركب ثنائي النترو ، وذلك باستخدام كبريت الهيدروجين في محلول النشادر (أو الغول المائي) ، ويجب أن تكون كمية H_2S مأخوذة بدقة ، لأن استخدام زيادة منه يؤدي إلى إرجاع مجموعة النترو الثانية



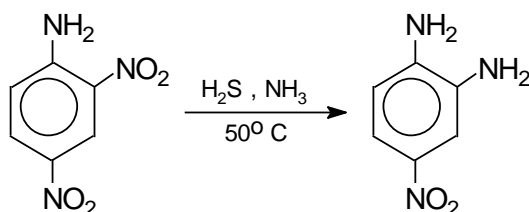
m - ثنائي نترو البنزن

m - نترو الأنيلين

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

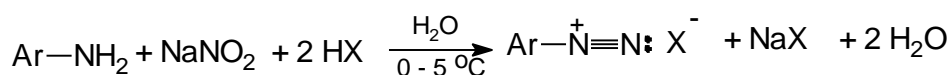


من جهة أخرى يؤدي الإرجاع الأحادي لـ 4,2 - ثنائي نيترو أنيلين إلى إرجاع مجموعة النيترو في الموقع 2 - بالنسبة لمجموعة الأمينو



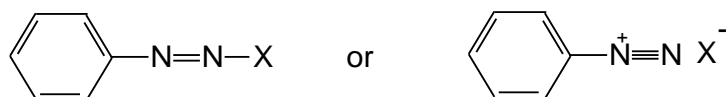
3-12. تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حمض الآزوتي (ديأزة الأمينات العطرية) :

تتفاعل الأمينات العطرية الأولية أيضاً مع حمض الآزوتي وتعطي أملاح الديازونيوم العطرية ، وهي مركبات قليلة الثبات ، ولكنها أكثر ثباتاً من أملاح الديازونيوم الأليفاتية ، فهي ثابتة عند درجة حرارة أقل من 5°C ، وهي مركبات بلورية تتحطم بشكل متفجر ، لذلك من الضروري استخدامها وهي في المحلول .

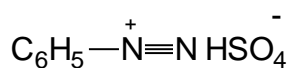


ملح أرين الديازونيوم

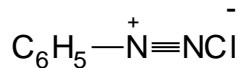
تحتوي أملاح الديازونيوم على الزمرة الوظيفية ثنائية الآزوت ، وتكون هذه الزمرة مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية من جهة ومرتبطة بشرسبة معاكسة من جهة أخرى ، وذلك وفق صيغتين إحداها قطبية والأخرى تشاركية :



تتصف أملاح الديازونيوم بأنها أملاحاً لشرحية الديازونيوم ، لذلك نضع أولاً اسم الشاردة السالبة ثم اسم الفحم العطري متبوعاً بكلمة ديازونيوم :



كبريتات بنزن الديازونيوم الحامضية

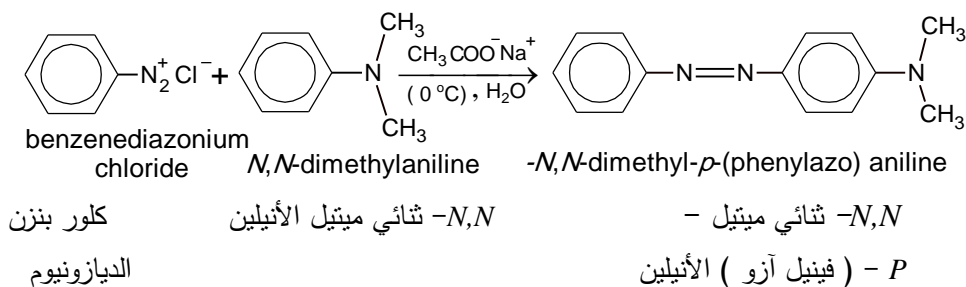
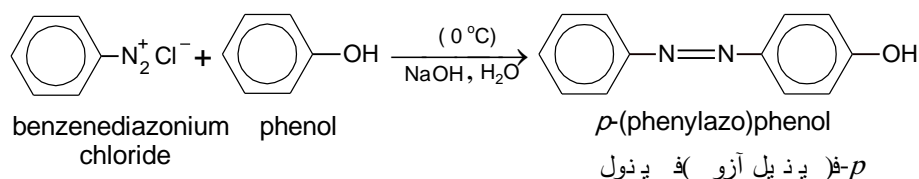


كلور بنزن الديازونيوم

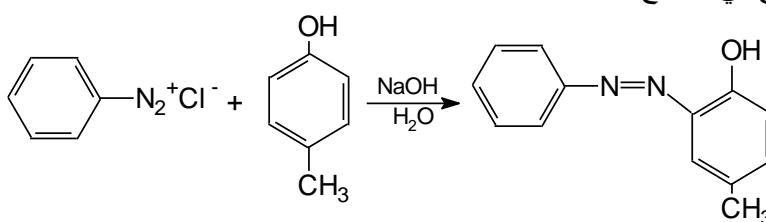
يتميز حمض الآزوتي الحر بأنه غير ثابت ، لذلك لا يستخدم مباشرة في التفاعل وإنما يستخدم حمض الآزوتي المتحرر في الوسط التفاعلي من تفاعل نترت الصوديوم أو البوتاسيوم مع الحموض المعدنية (H_2SO_4 , HCl) . تتصف أملاح الديازونيوم بأنها غير ثابتة وتتفكك بالماء عند ارتفاع درجة الحرارة ، لذلك يجري تفاعل الديأزة عند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

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

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



يحدث تفاعل التزاوج عادة في الموقع (الأقل إعاقة) p- بالنسبة للزمرة المنشطة، وفي حال كان مشغولاً بأحد المتبادلات يحدث التزاوج في الموقع o-.



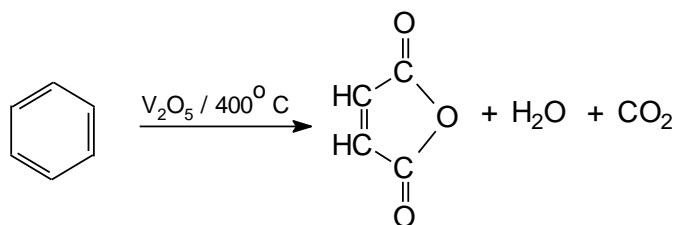
4-ميثيل 2-فينيل أزو (الفينول)

تتعلق هذه التفاعلات وبدرجة كبيرة بـ pH الوسط ، لأنه يؤثر على سلوك الجملة العطرية وعلى سلوك مركب الديازونيوم . ففي حالة التفاعل مع الفينول يؤدي الوسط القلوي إلى تنشيطه ، لأنه يؤدي إلى تشكيل شرسبة الفنوكتسيد الأكثر فعالية من الفينول ، ولكن بنفس الوقت يجب عدم استخدام وسط قلوي شديد ، وذلك لكي يسمح ببقاء قسم من مركب الديازونيوم على شكل شرجبة فعالة .

يتم التفاعل مع الأمين العطري في الوسط الحمضي الضعيف، فبينما يسمح الوسط الحمضي بحل الأمين العطري مؤدياً إلى تثبيط النواة العطرية بسبب برتنة الأزوت نجد أنه على العكس يساعد على وجود شرجبة الديازونيوم .

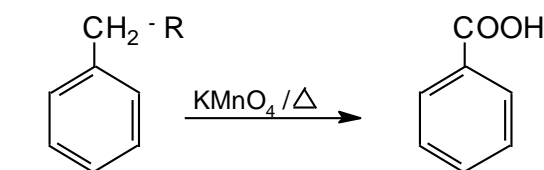
3-13 . أكسدة المركبات العطرية

تقاوم الحلقة العطرية العوامل المؤكسدة العادية التي تؤكد الألكانات بسهولة في الشروط العادية ، ومع ذلك يمكن أكسدة البنزن في شروط قاسية جداً (بواسطة الأكسجين عند درجة عالية من الحرارة 400°C ، وبوجود حفاز مثل خامس أكسيد الفانديوم V₂O₅) إلى بلاماء حمض المالنيك ، حيث ينطلق أيضاً ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء .



بلاماء حمض المالبيك

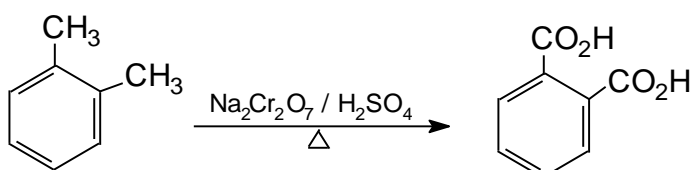
على الرغم من أن الحلقة البنزنية تقاوم الكواشف المؤكسدة الكلاسيكية (فوق منغناات البوتاسيوم أو ثاني كرومات الصوديوم) نجد أن هذه المؤكسدات تؤكد جميع السلاسل الالكليلية الجانبية المرتبطة بالحلقة مهما كان طولها وعددها وتحولها إلى زمر كربوكسيلية مرتبطة مباشرة بالحلقة ، ويعني ذلك فصم السلسلة الجانبية بين الذرتين الأولى والثانية فيها.



الكيل البنزن

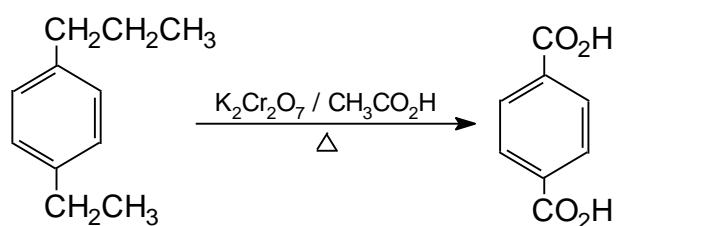
حمض البنزويك

وتحضر حموض الفثاليك وايزو الفثاليك والترفتاليك من ألكيلات البنزن الموافقة :



اورتو - الكزيلين

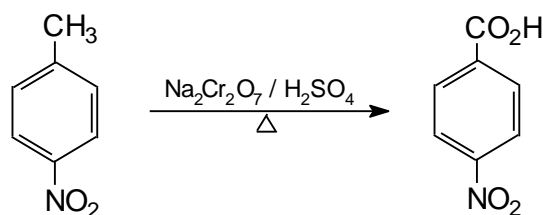
حمض الفثاليك



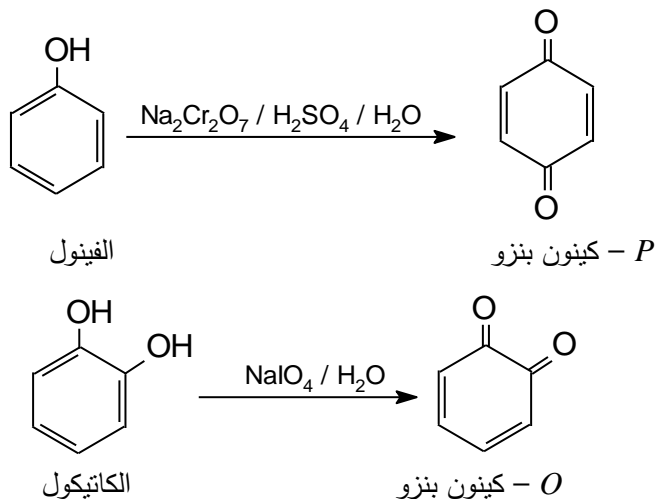
P - إيتيل بروبيل البنزن

حمض الترفتاليك

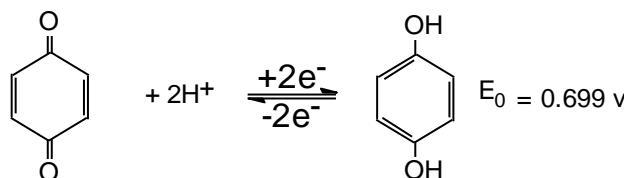
يمكن تحضير مشتقات حمض البنزويك بسهولة مثل بارا - نيترو حمض البنزويك الذي يحضر من أكسدة بارا - نيترو التولوين .



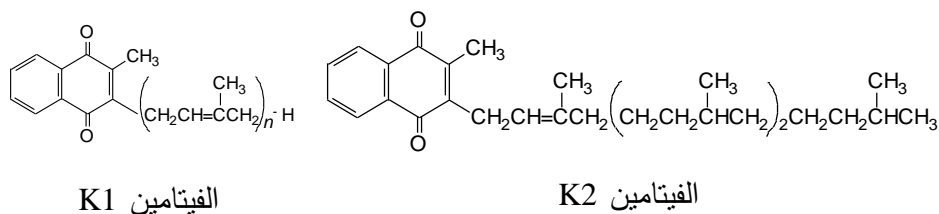
لابد من الإشارة إلى أن أكسدة الفينولات بثاني كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم في حمض الكبريت أو فوق يودات الصوديوم (Na IO₄) تعطي الكينونات (لا تعد الكينونات من المركبات العطرية) .



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 .



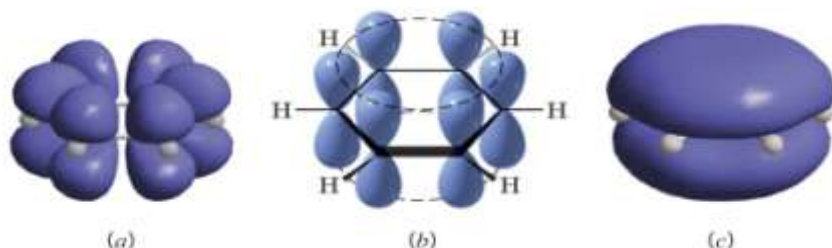
يعد كل من الفيتامين K₁ والفيتامين K₂ من مشتقات النفثوكينون ، وهما منتشران في النباتات بصورة شائعة .



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)



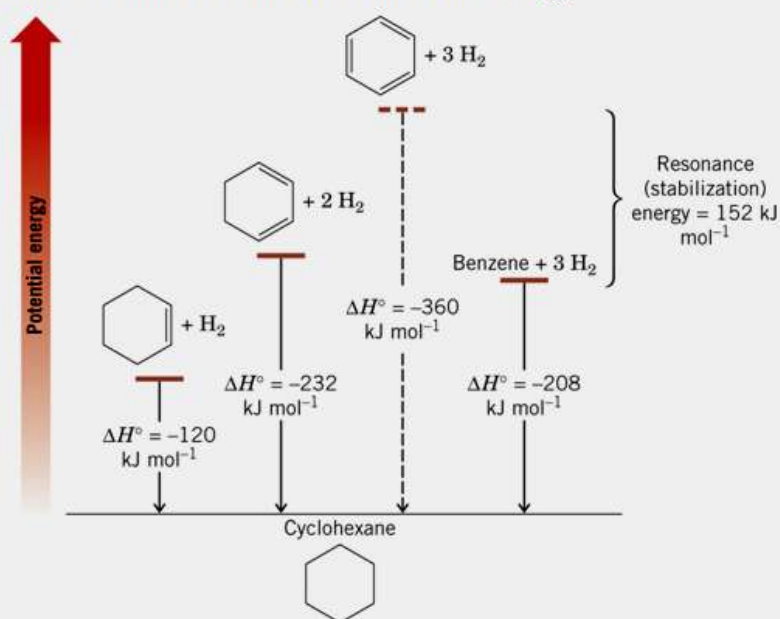
There are six p molecular orbitals for benzene

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 -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.

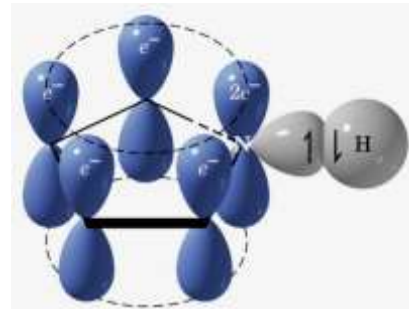
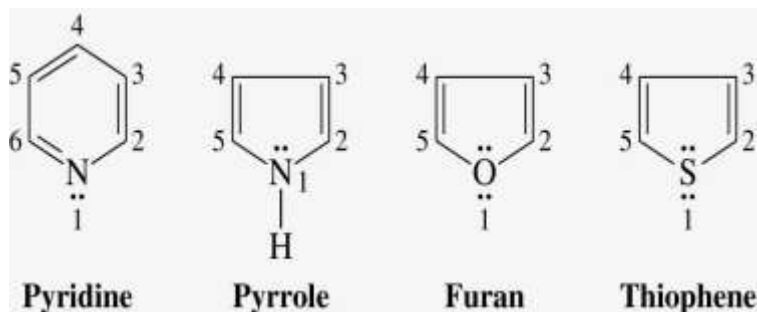
قاعدة هيكل Huckel's Rule: The $4n+2 \pi$ Electron Rule

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

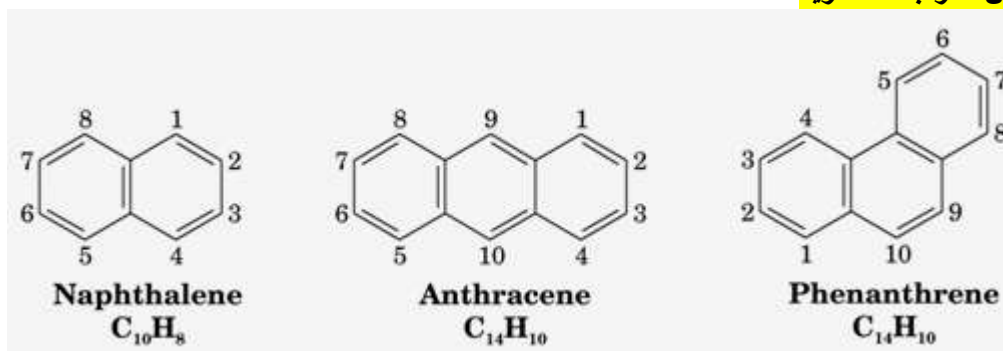
Aromatic compounds have substantial resonance stabilization

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

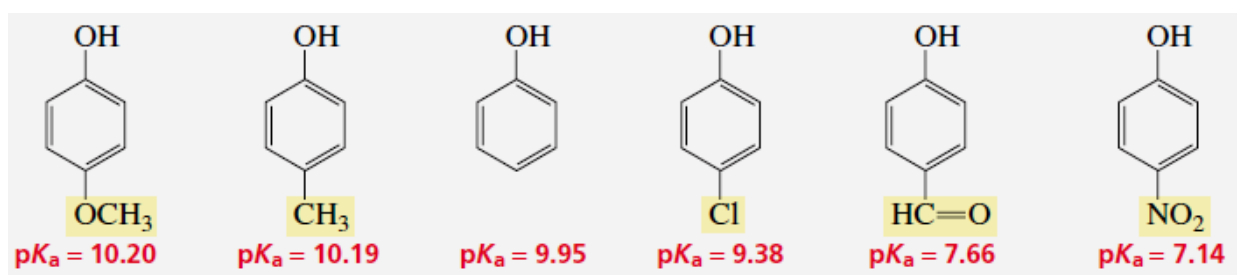
وبالتالي يعد كل من الآتي هو مركب حلقي غير متجانس وعطري (حيث الأزواج الإلكترونية الحرة) مثل البيرول



الحدود الدنيا من المركبات العطرية

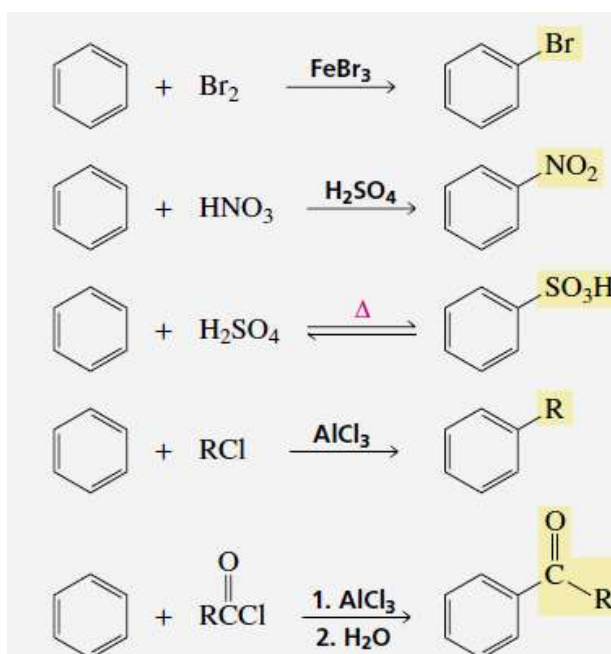


حموضة الفينول وبعض مشتقاته راجع الفقرة 3-4. الطنين في مشتقات البنزن من المحاضرة النظرية



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

تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية



Halogenation

الهجنة (برومة)

Nitration

النترجة

Sulfonation

السلفنة

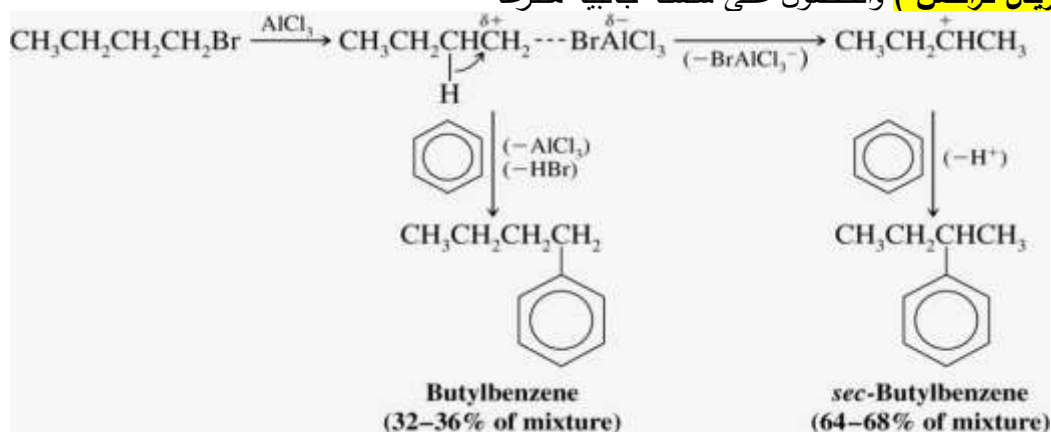
Friedel – Crafts Alkylation

الألكلة (فريدل كرافتس)

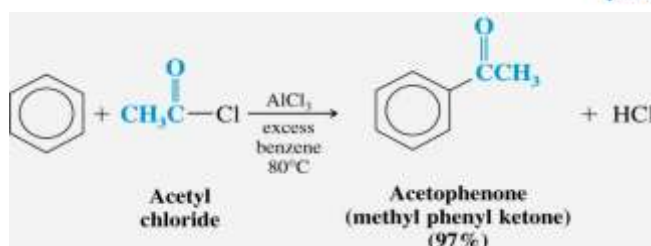
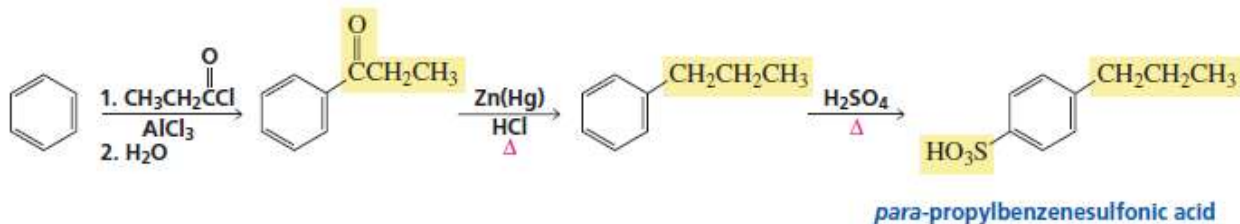
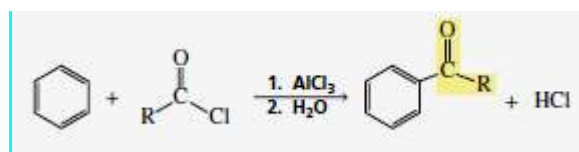
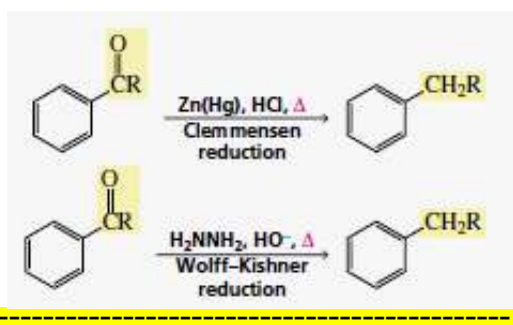
Friedel – Crafts Acylation

الأسيلة (فريدل كرافتس)

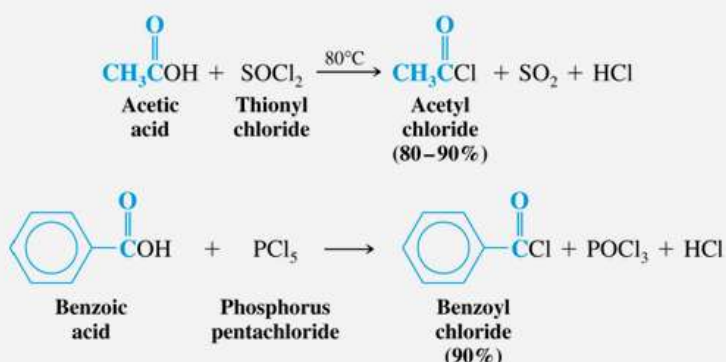
الألكلة (فريدل كرافتس) والحصول على سلسلة جانبية متفرعة



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

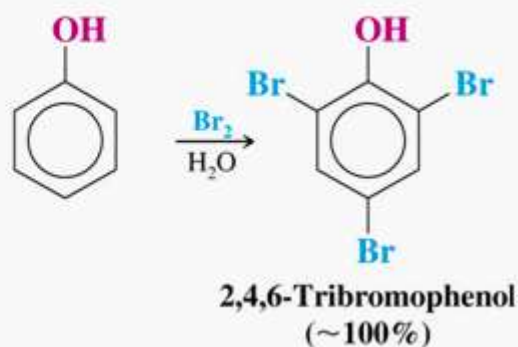
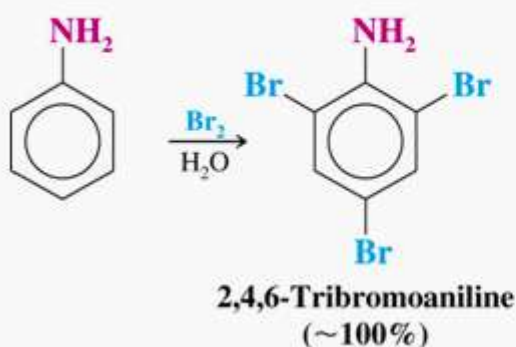
الزمرة	معدل التنشيط	التوجيه
- NH ₂ , - NHR , - NR ₂ , - OH , - O ⁻	شديدة التنشيط	P , O
- NHCOCH ₃ , NHCOR , - OCH ₃ , - OR	متوسطة التنشيط	P , O
- R , - Ar	ضعيفة التنشيط	P , O
H	مرجع المقارنة	
- F , - Cl , - Br , - I ,	متوسطة التثبيط	P , O
- C≡N , - SO ₃ H , - CO ₂ H , - CO ₂ R , - COR	متوسطة التثبيط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

♦ Classification of Substituents

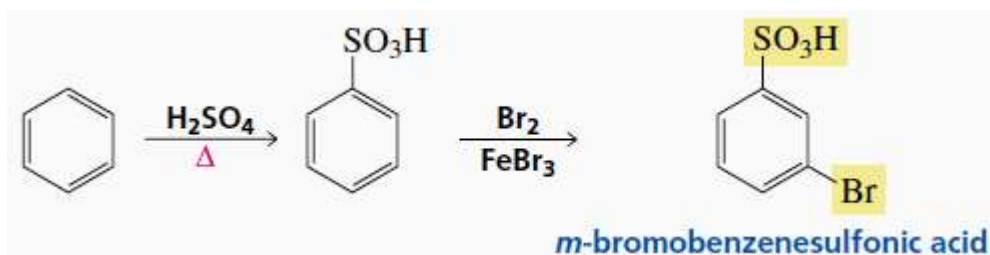
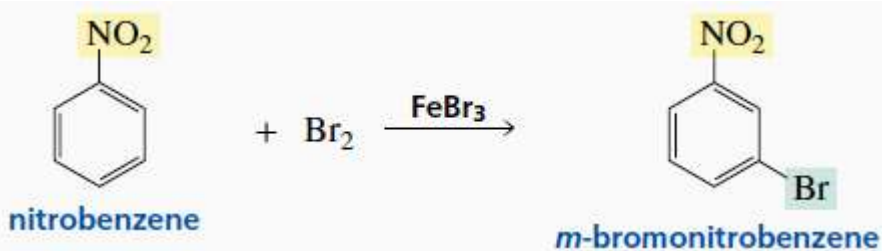
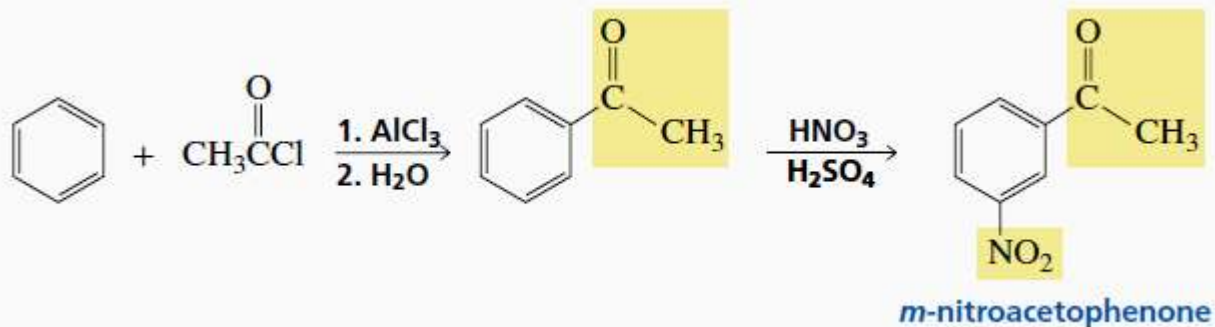
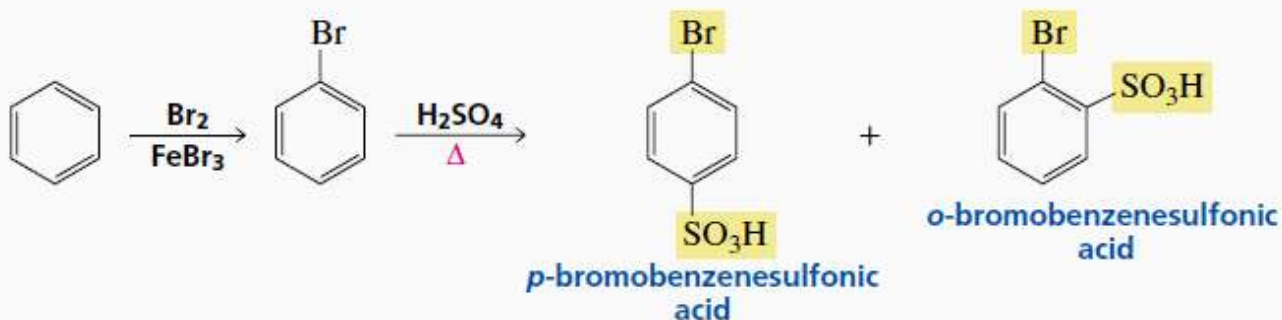
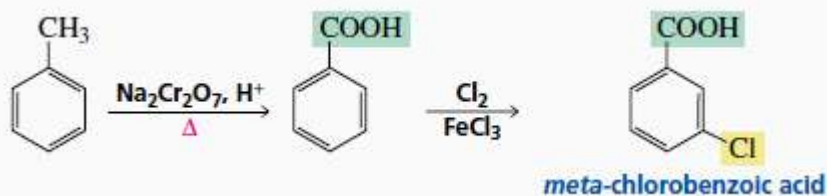
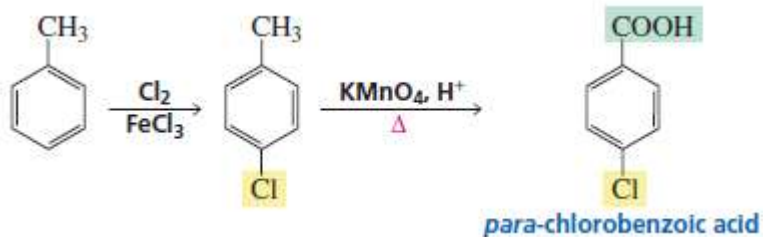
Ortho-Para Directors	Meta Directors
Strongly Activating $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2, \text{—}\ddot{\text{N}}\text{HR}, \text{—}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{H}, \text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$ Moderately Activating $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3, \text{—}\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$ $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{CH}_3, \text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$ 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 $\text{—}\ddot{\text{F}}\text{:}, \text{—}\ddot{\text{Cl}}\text{:}, \text{—}\ddot{\text{Br}}\text{:}, \text{—}\ddot{\text{I}}\text{:}$	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



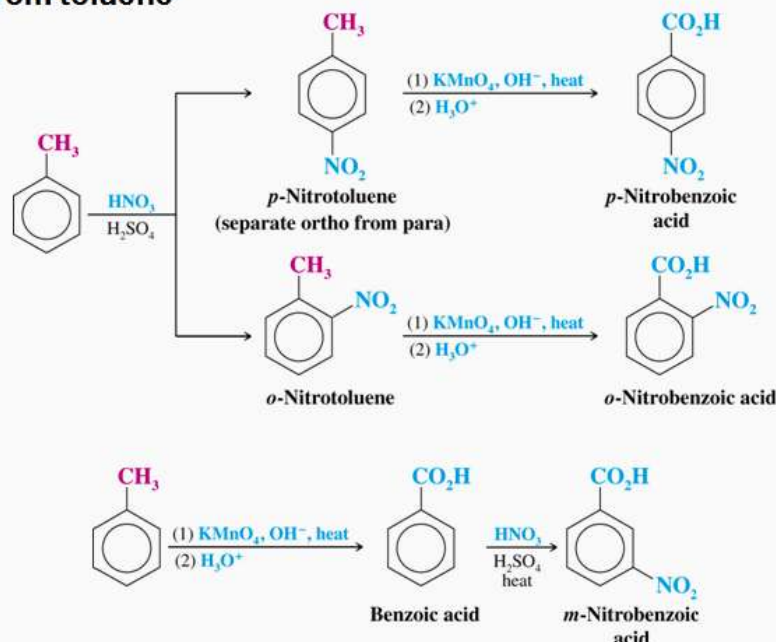
ناقش التفاعلات الآتية



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

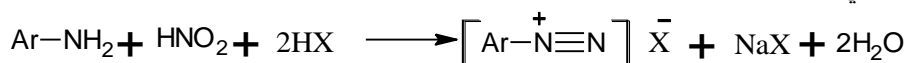


تحضير أصبغة الآزو

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

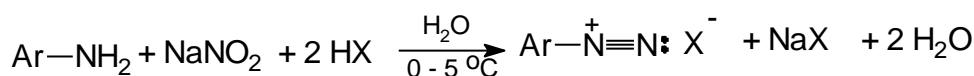
Diazotization Reaction تفاعل الديأزة

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



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

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

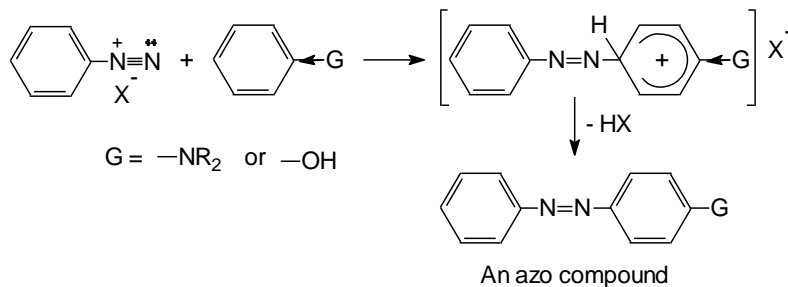


ملح آرين الديازونيوم (Arenediazonium)

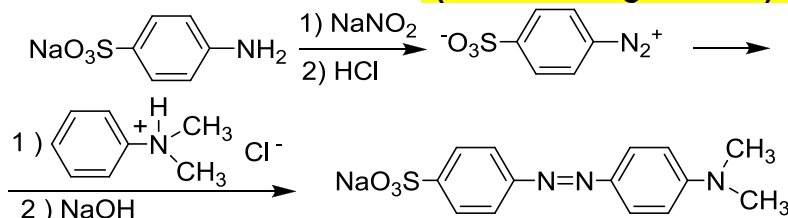
Coupling Reaction تفاعل التزاوج

تحضر مركبات الآزو 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 :

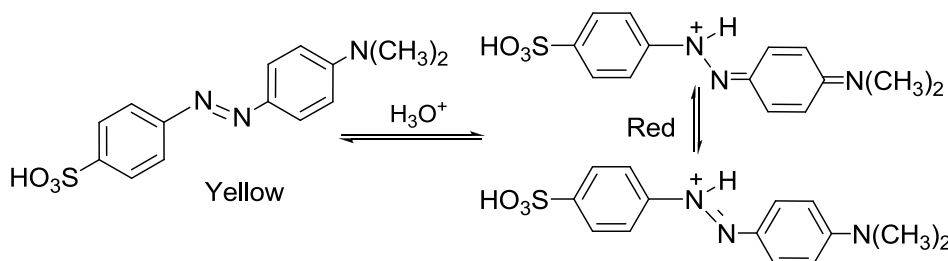
ينتمي تفاعل التزاوج إلى تفاعلات التبادل الإلكتروفيلية العطرية ويؤدي هذا التفاعل إلى تشكل أصبغة الآزو يدعى الأمين الذي يتشكل منه مركب الديأزو (الكاشف الفعال) بمكون الديأزو أما المركب الذي يتفاعل معه مركب الديأزو ليعطي مركز الآزو فيدعى بمكون الآزو (الكاشف الخامل أو القاعدة) .



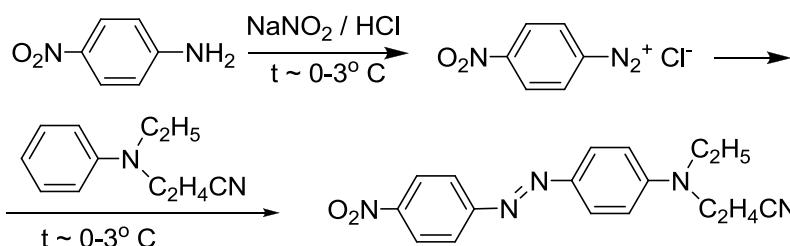
تحضير برتقالي الميثيل (ميثيل أورنج ، أو الهليانتين):



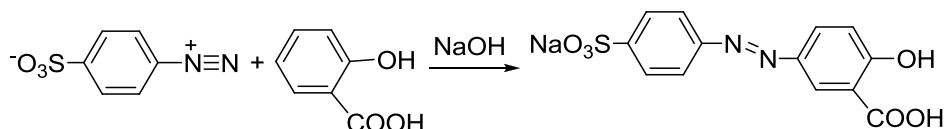
يستخدم الهليانتين (برتقالي الميثيل) كمشعر في الكيمياء التحليلية لأن التحول أزو- هيدرازون يترافق مع تغيير اللون :



تحضير الصباغ البرتقالي المعلق:

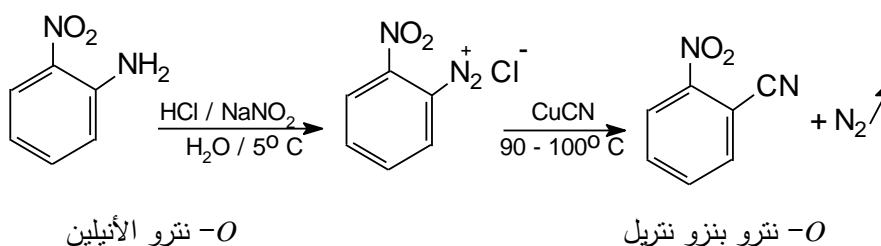


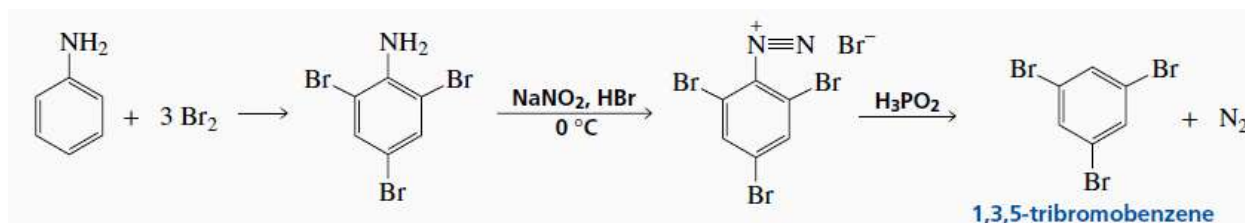
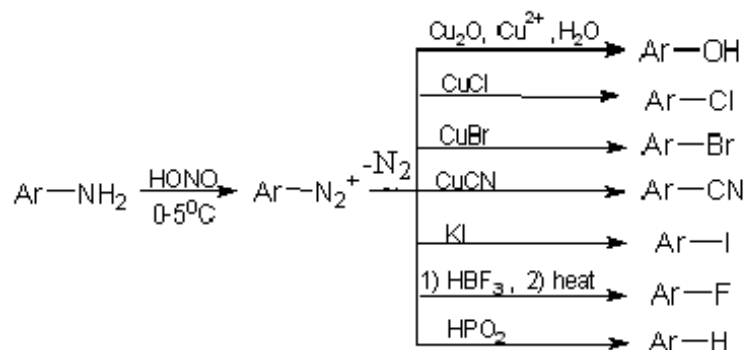
تحضير الصباغ الأصفر الكرومي:



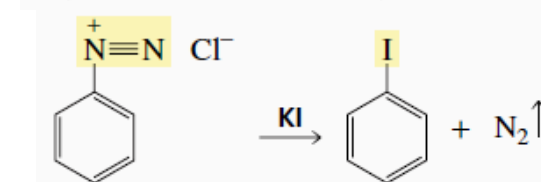
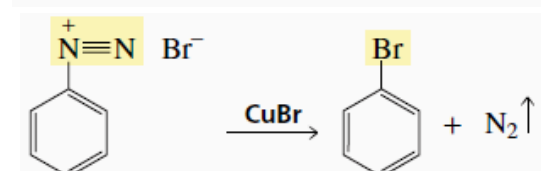
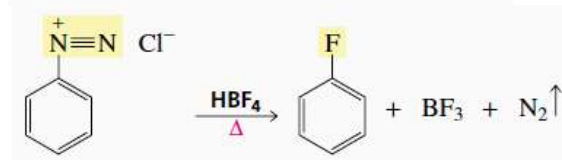
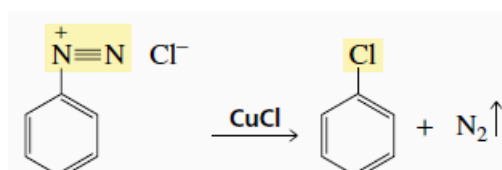
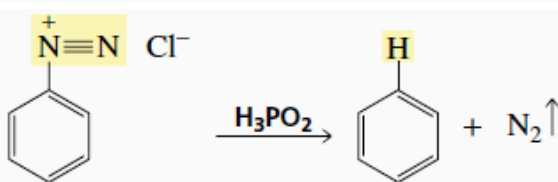
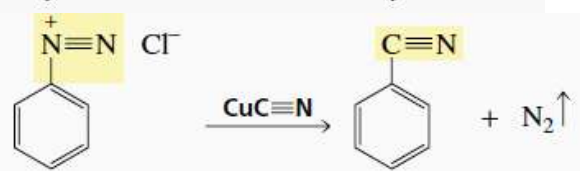
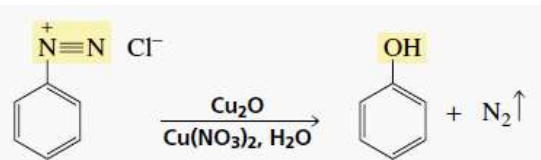
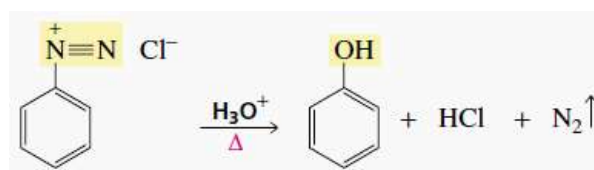
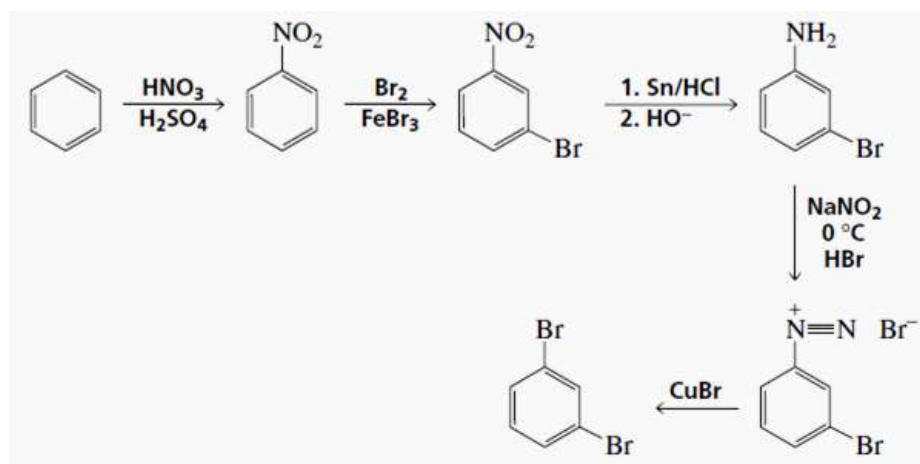
لتحضير 1،3،5- ثلاثي بروم البنزن راجع تفاعل الديازة وتذكر بأن :

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 :

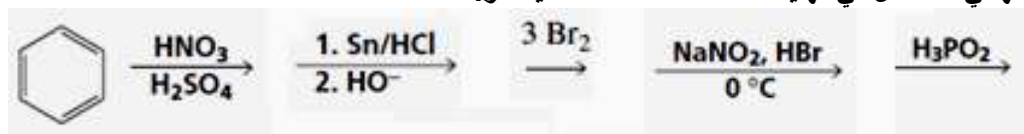




A hydrogen will replace a diazonium group if the diazonium salt is treated with hypophosphorous acid (H_3PO_2). This is a useful reaction if an amino group or anitro group is needed for directing purposes and subsequently must be removed. It would be difficult to envision how 1,3,5-tribromobenzene could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



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



- (A) 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$ - ثلاثي بروم البنزن
 (B) 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2$ - ثلاثي بروم الأنيلين
 (C) بارا - نيترو الأنيلين $4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$
 (D) 2,4,6- ثلاثي نيترو الأنيلين $2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{-NH}_2$

