كلية التربية للعلوم الصرفة

القسم: الكيمياء

المرحلة: الاولى

أستاذ المادة: د. محمد غنام مخلف العبيدي

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء العضوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Organic Chemistry

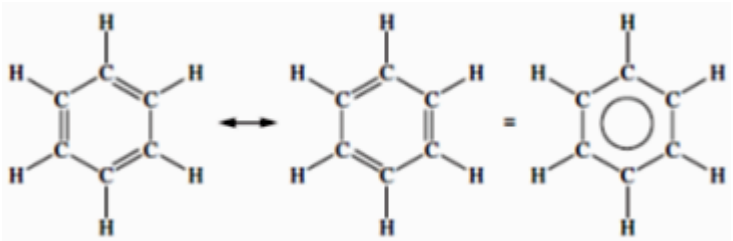
اسم المحاضرة التاسعة باللغة العربية: الهيدروكاربونات الاروماتية

اسم المحاضرة التاسعة باللغة الإنكليزية: Aromatic Hydrocarbons

الهيدروكاربونات الأروماتية (العطرية) *Aromatic Hydrocarbons*

مركبات هيدروكاربونية تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين واحدة على الاقل حيث يعتبر البنزين المركب الام لهذه العائلة (m.p=5.5 C º , b.p =80.1 Cº) . 0.88 density =gcm^{-3}).

يتكون البنزين من حلقة سداسية الكاربون غير مشبعة تتكون من ستة ذرات كاربون و 3 أواصر مزدوجة متبادلة مع اواصر مفردة .(جميع أواصر *C-H* فيه بنفس الطول)



تحتوي المركبات الأروماتية على حلقة بنزين واحدة على الاقل ولها نظام متبادل من الأواصر المزدوجة . الا أن المركبات الأروماتية تدخل تفاعلات تعويض (استبدال)الكتروفيلية مع كواشف باحثة عن الإلكترونات (باعتبار حلقة البنزين تحتوي على سحابة الكترونية فوق وتحت الحلقة) عكس الألكينات *C=C* التي تدخل تفاعلات الاضافة الألكتروفيلية مع كواشف باحثة عن الالكترونات .، وهي صفة تتميز بها الاصرة المزدوجة لاحتوائها على الكترونات π .

ومن الجدير بالذكر ان البنزين لا يعطي الكشوفات الخاصة بالآصرة المزدوجة الألكينية . فهو لا يزيل اللون البنفسجي لـ *$KMnO_4$* المخفف ولا يتفاعل مع محلول *Br_2/CCl_4* واذا ما تفاعل مع البروم فأن التفاعل سيكون تعويض *Br* بدل *H* بدون ان يتطلب هذا التفاعل حرارة عالية أو وجود البيروكسيد .

الخاصية الأروماتية *Aromaticity*

ان الثبات العالي لنظام البنزين الأروماتي تجاه الكواشف الخاصة بالإضافة الى الاصرة المزدوجة الأوليفينية ودخوله تفاعلات تعويض (استبدال) أيونية الكتروفيلية تمثلان الخاصية الأروماتية لهذا النظام .

وتنشأ الخاصية الأروماتية من الأوربتالات اللاموضعية الحلقية الحاوية على 6 الكترونات π . حيث ان ذرات الكاربون الستة للبنزين ذات تهجين نوع sp^2 لكل منها أوربتال p غير مهجن تتداخل جانبيا مع أوربتالات p لذرات الكاربون المجاورة لها لتكون حلقة فوق وتحت مستوى ذرات الكاربون. وجود هذه الالكترونات غير المستقرة يعطي استقرارية نسبية للبنزين.

شروط الأروماتية

يعتبر المركب اروماتي اذا توفرت فيه الشروط التالية :

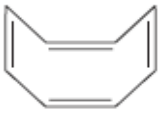
1. **ان يكون المركب حلقي *Cyclic* (يؤمن استمرارية نظام التبادل) .**
2. **ان يكون شكل الجزيئة مستوي *Planer* (لكي تتشابك أوربتالات p) .**
3. **يحتوي على نظام متبادل Conjugation من الاواصر المزدوجة(بما في ذلك الشحنة الموجبة ، السالبة او الالكترون المنفرد اذا كانت تؤمن حالة التبادل لان المهم ان يكون تهجين جميع ذرة الكاربون المتعاقبة sp^2 ولديها أوربتال p غير مهجن لغرض التداخل Overlap) .**
4. **يحتوي على (4n + 2) من الكترونات π المتعاقبة (قاعدة هوكل Huckel Rule) , حيث ان n تمثل عدد الحلقات بحيث يكون عدد الكترونات π المتعاقبة مساوياً الى اعداد هوكل وكما يأتي :**

n =	0	1	2	3
4n+2	2	6	10	14

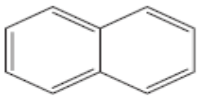
أمثلة لمركبات أروماتية

cyclobutadiene

benzene



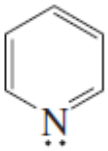
cyclooctatetraene



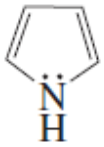
naphthalene

4n +2 = 6 **6** **6** **10**

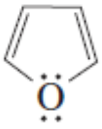
كما يمكن ان تكون المربان الحلقية غير المتجانسة *Heterocyclic* أروماتية مثل :



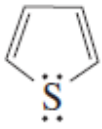
pyridine



pyrrole



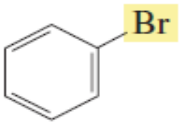
furan



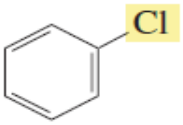
thiophene

4n +2 = 6 **6** **6** **6**

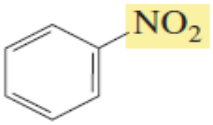
كما يمكن أن تكون مركبات البنزين المعوضة أروماتية ايضاً :



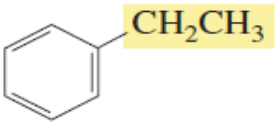
bromobenzene



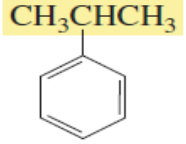
chlorobenzene



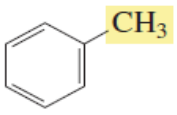
nitrobenzene



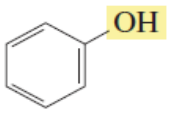
ethylbenzene



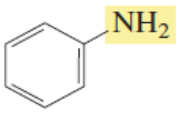
isopropylbenzene
cumene



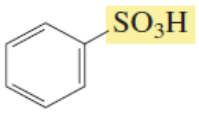
toluene



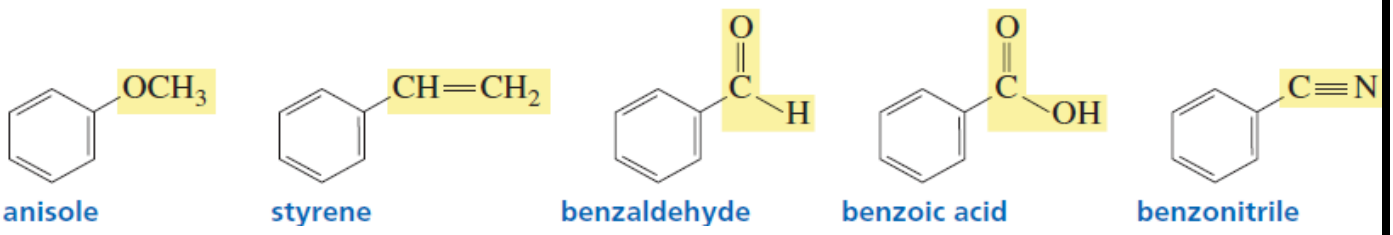
phenol



aniline

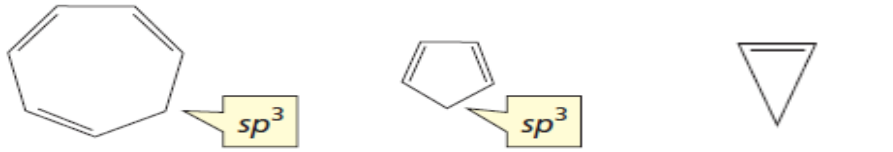


benzenesulfonic acid



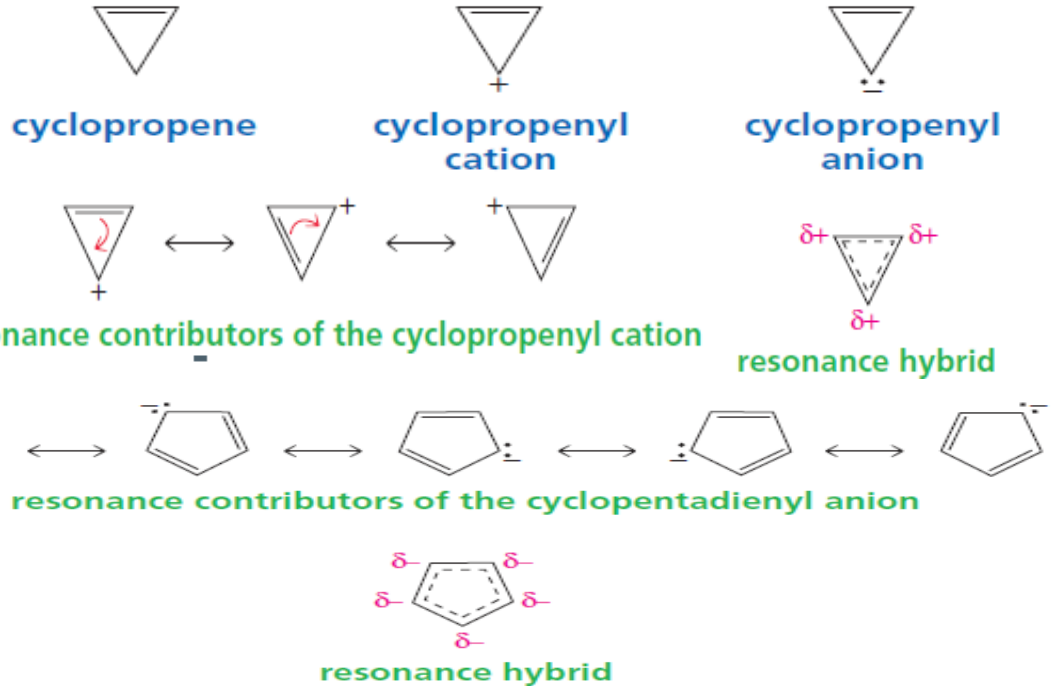
anisole styrene benzaldehyde benzoic acid benzonitrile

بعض المركبات الحلقية لاتكون أروماتية لكونها لا تؤمن نظام التبادل مثل Cyclopropene , Cyclopentadiene و Cycloheptatriene



cycloheptatriene cyclopentadiene cyclopropene

الا ان أيوناتها (Carbonium , Carbanion or Free Radicals) تكون أروماتية لان الشحنة الموجبة ، السالبة أو الالكترون المنفرد يؤمن نظام التبادل باعتبار كاربونه أصبح ذو تهجين sp^2 وليه أوربتال p غير مهجن جاهز للتداخل وتأمين التبادل .



س : أي من المركبات التالية تعتبر أروماتية . ولماذا ؟

c. cycloheptatrienyl cation

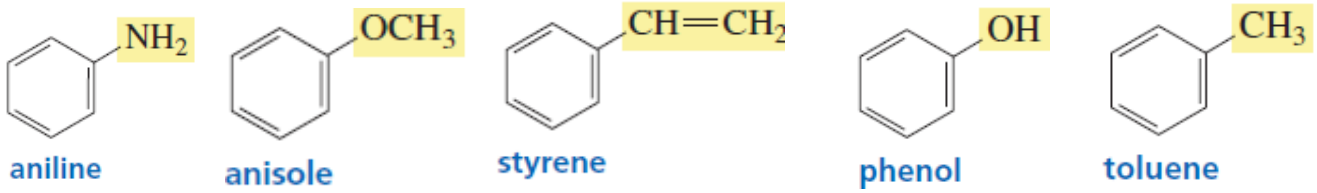
d.

g. cyclononatetraenyl anion

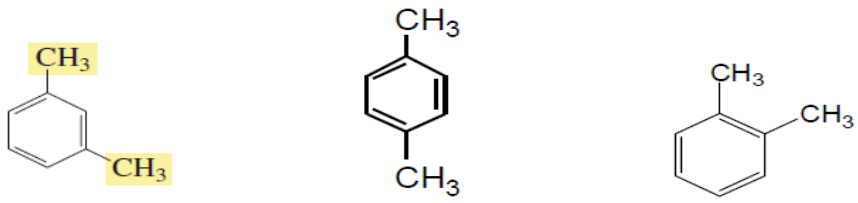
h. $CH_2=CHCH=CHCH=CH_2$

تسمية المركبات الأروماتية

تمتلك الكثير من الهيدروكربونات الأروماتية أسماء اعتيادية شائعة بالإضافة الى أسماؤها وفق نظام التسمية العام *IUPAC* مثلاً :-



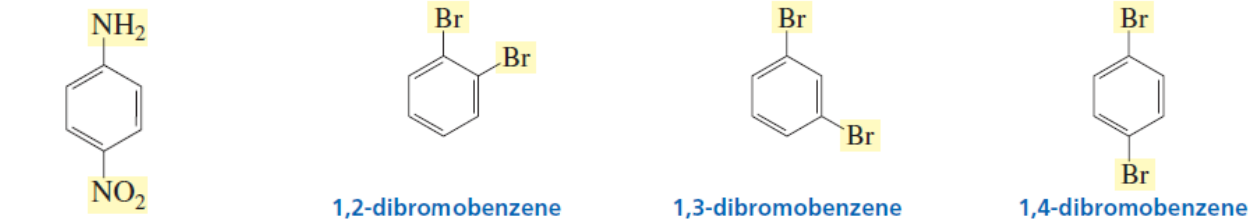
aniline anisole styrene phenol toluene



m-xylene **p-xylene** **o-xylene**

تشير الحروف (o, p , m) الى المواقع النسبية(أورثو ، بارا وميتا) لمجاميع المثيل في الزايلين .

اذا كان البنزين معوضاً فتعطى كل مجموعة معوضة اسماً ورقماً، ويستعمل الاسم الاعتيادي للبنزين كأسم أم للهيدروكاربون الأروماتي وترقم ذرات كاربون الحلقة بحيث تستخدم أوطأ الأرقام الممكنة لتعيين المجاميع المعوضة وتأخذ المجموعة الاخيرة في المركب الرقم (1) دون ذكر الرقم (1) في حالة وجود مجموعة المثيل في البنزين مع مجاميع معوضة اخرى فتأخذ ذرة كاربون الحلقة التي تحمل مجموعة المثيل رقم (1) دون الاشارة اليه .



4-nitroaniline
para-nitroaniline

1,2-dibromobenzene
ortho-dibromobenzene
o-dibromobenzene

1,3-dibromobenzene
meta-dibromobenzene
m-dibromobenzene

1,4-dibromobenzene
para-dibromobenzene
p-dibromobenzene

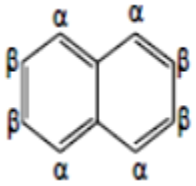
عندما تكون المجاميع المعوضة متماثلة فيجب ذكر الرقم (1) .

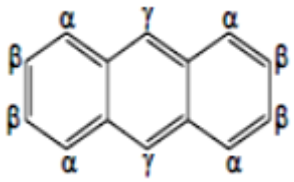
تنشأ من مجموعة الأريل **Aryl** من حذف ذرة هيدروجين من المركب الأروماتي (بنزين نقي أو معوض) ويرمز لها بالرمز **Ar** أما مجموعة الاريل الناشئة عن رفع ذرة هيدروجين من حلقة البنزين النقية فتعرف حينها بمجموعة الفنيل **phenyl** ويرمز لها بالرمز **ph** . وتنشأ من مجموعة البنزايل **benzyl** من حذف ذرة هيدروجين من كاربون التولوين خارج الحلقة .

a phenyl group a benzyl group

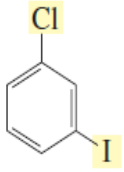
وعندما توجد على الحلقة مجموعتان معوضتان نستعمل المقاطع (أورثو - o- ortho) (ميتا- m – Meta) و (بارا – p – Para) للدلالة على الموقعين النسبيين للمجموعتين ortho –تعني مجموعتين متجاورتين على الحلقة ، Meta –تعني مجموعتين متبادلتين على الحلقة

أما Para فتعني وجود مجموعتين متقابلتين على الحلقة وفي هذا النظام يتم الاستغناء عن استعمال الارقام .

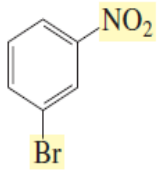




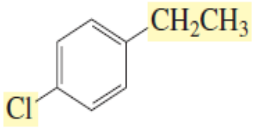
1,2→ ortho , 1,3→ meta , 1,4→ para
1,5→ ana , 1,6→ epi , 1,7→ kata
1,8→ peri , 2,6→ amphi , 2,7→ pros



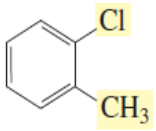
1-chloro-3-iodobenzene
meta-chloroiodobenzene



1-bromo-3-nitrobenzene
meta-bromonitrobenzene

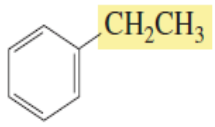


1-chloro-4-ethylbenzene
para-chloroethylbenzene

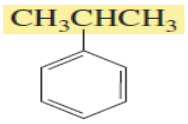


2-chlorotoluene
ortho-chlorotoluene

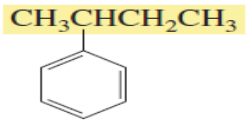
أما اذا وجدة اكثر من مجموعتين على الحلقة فيجب استعمال الارقام . ويمكن تعويض مختلف المجاميع الأليفاتية على الحلقة الأروماتية لتكوين سلسلة متشاكلة (متجانسة) مثلاً :-



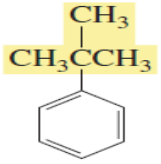
ethylbenzene



isopropylbenzene
cumene



sec-butylbenzene

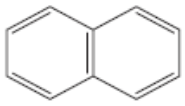


tert-butylbenzene

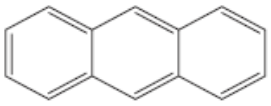
وتتكون سلسلة اخرى من المركبات الأروماتية بتعويض مجموعة phenyl : مثل مركب الـ

(*biphenyl ph-ph*)

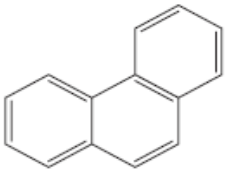
وهناك سلسلة من المركبات الأروماتية تنشأ من التحام الحلقات الأروماتية وتسمى بـ الحلقات الملتحمة Fused Rings



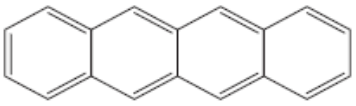
naphthalene



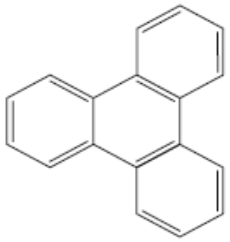
anthracene



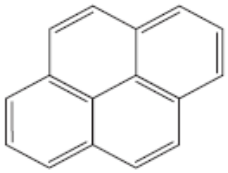
phenanthrene



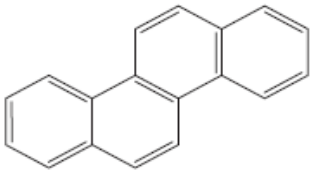
tetracene



triphenylene



pyrene



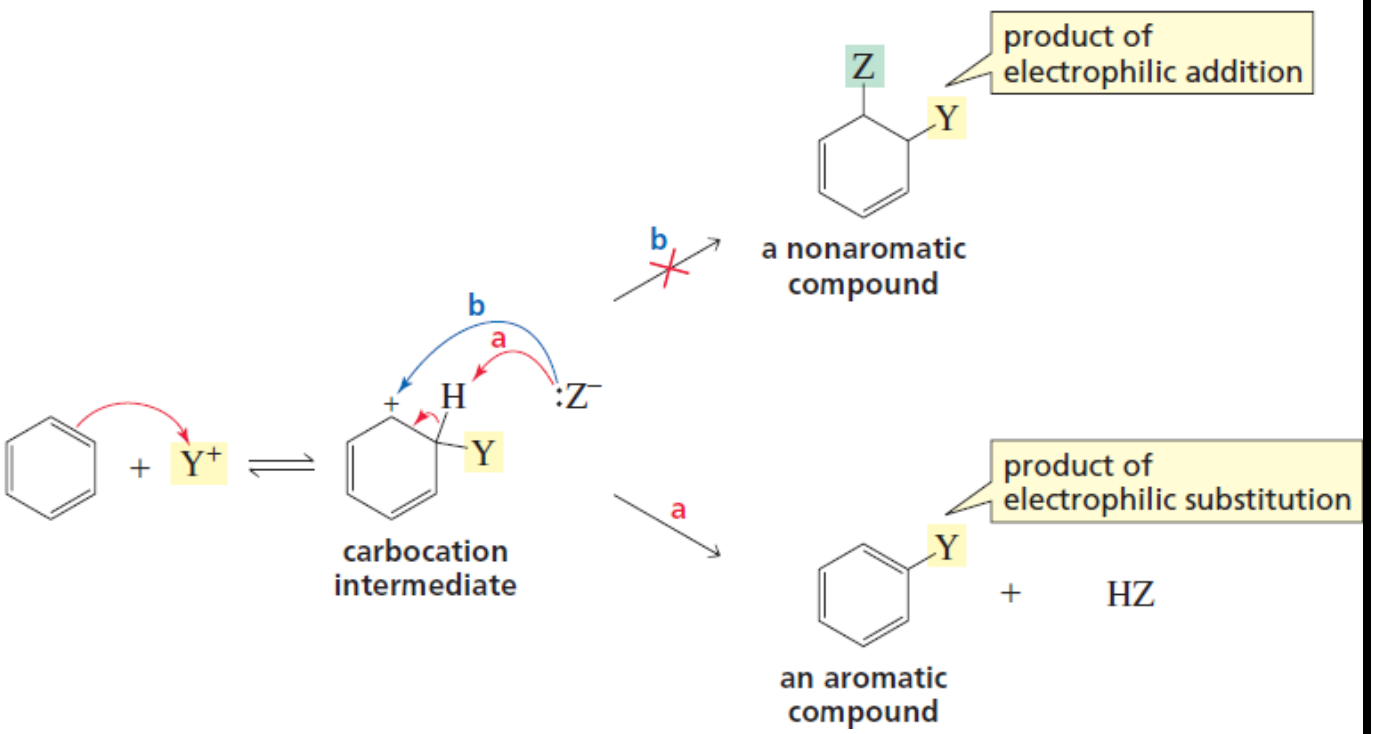
chrysene

الخواص الفيزيائية للمركبات الأروماتية *Physical Properties*

تقترب درجات غليان المركبات الأروماتية من درجات غليان السايكلوالكانات المقابلة . وهي مركبات عديمة أو ضعيفة القطبية (حيث تنجذب الاصرة القطبية للجزيئات الخرى قليلاً من قبل الكترونات π للحلقات الأروماتية . لذلك فان بعض المركبات الأروماتية التي لا تذوب في الألكانات غير القطبية تذوب في المركبات الأروماتية .

الخواص الكيميائية للمركبات الأروماتية (التفاعلات)

تدخل المركبات الاروماتية (وعلى رأسها البنزين)تفاعلات التعويض (الاستبدال) الالكتروفيلي مع كواشف باحثة عن الالكترونات (كواشف موجبة Y^+) لوجود اواصر مزدوجة وسحابة الكترونية فوق وتحت حلقة البنزين فالبنزين مقاوم لتفاعلات الاضافة لان ذلك يتطلب كسر آصرة الرنين π وفقدان الأروماتية والأستقرارية.

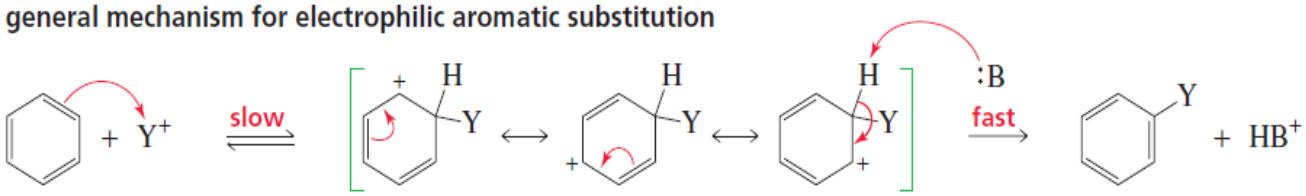


وشروط تفاعل التعويض الالكتوفيلي هي:

- وجود أو تكوين كواشف باحثة عن الالكترونات Y^+ .
- احلال (تعويض) الكاشف الباحث عن الالكترونات بدل ذرة هيدروجين على الحلقة الأروماتية

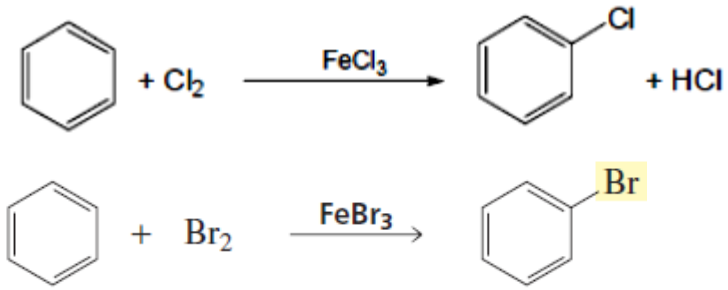
ويتم تفاعل الاضافة الألكتروفيلية وفق الميكانيكية التالية :

general mechanism for electrophilic aromatic substitution



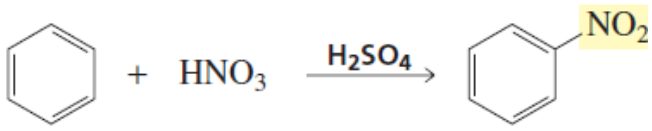
1 . تفاعل الهلجنة Halogenation

يتفاعل البروم Br_2 أو الكلور Cl_2 بوجود عامل مساعد $AlCl_3$ أو $FeCl_3$ مع البنزين مكوناً مشتق الهالوجين للبنزين مع تحرر HX .



2 . تفاعل النترجة (النيترة) Nitration

يتفاعل البنزين مع حامض النتريك بوجود حامض الكبريتيك (خليط النترجة) ليعطى Nitro benzene بصورة رئيسية .



3 . تفاعل السلفنة Sulfonation

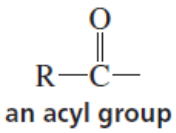
يتفاعل البنزين مع حامض حامض الكبريتيك المركز (الداخن) Fuming H_2SO_4 مكوناً Benzene sulfonic acid .

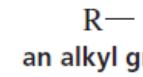
علماً بان هذا التفاعل عكسي اي انه بالتحلل المائي للـ Benzene sulfonic acid نسترجع حلقة البنزين وهذه الخطوة مفيدة في التحضيرات العضوية Organic Synthesis ، وتسمى هذه العملية بـ ازالة مجموعة السلفونيك Desulfonation .

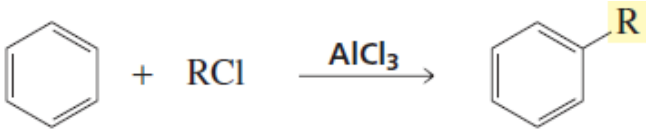
4 . تفاعل الالكلة بطريقة (فريدل – كرافت)سلفنة Friedel-Crafts Alkylation

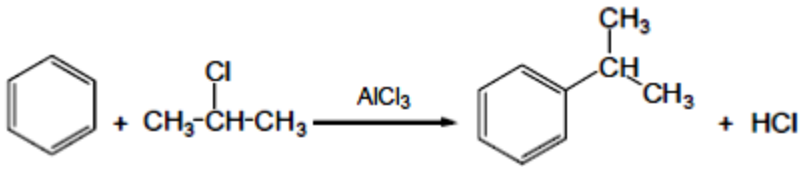
يتفاعل البنزبن مع هاليد الكيل R-X بوجود عامل مساعد $AlCl_3$ حيث يتم اخال مجموعة الألكيل R الى الحلقة الأروماتية عندما يكون R^+ أيون كاربونيوم فيتكون الكيل بنزين . يعمل العامل المساعد $AlCl_3$ على سحب الـ X من R-X محرراً R^+ .

$$R\text{-}X + AlCl_3 \rightarrow R^+ + AlCL_4^-$$



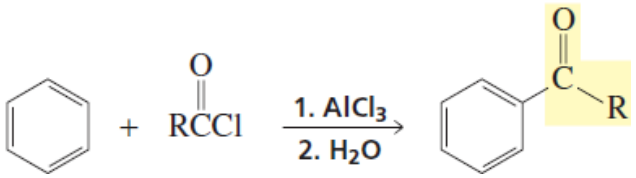






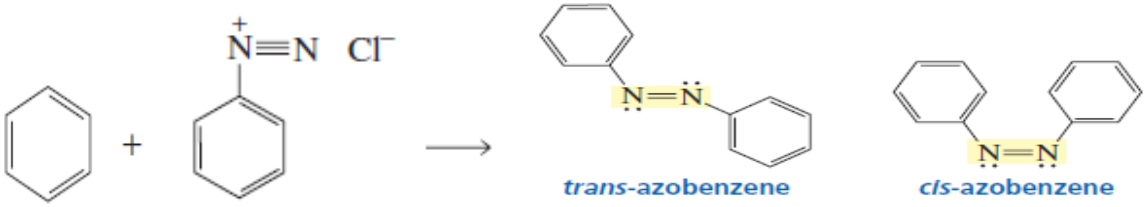
5 . تفاعل الاسيلة بطريقة (فريدل – كرافت)سلفنة Friedel-Crafts Acylation

يتم ادخال مجموعة الأسيل acyl group الى حلقة البنزين بنفس طريقة فريدل – كرافت للألكلة بتفاعل البنزين مه هاليدات الاسيل (الحامض) acyl halides بوجود عامل مساعد $AlCl_3$(له نفس التأثير) :



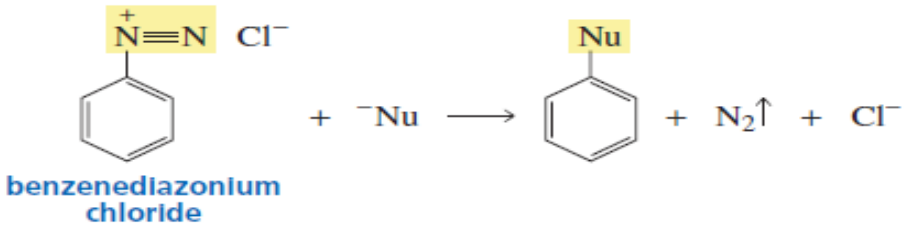
6 . تفاعل الازدواج مع املاح الديازونيوم Coupling with Diazoiun ions

تتفاعل املاح الديازونيوم مع البنزين أو أحد مشتقاته مكونة اصباغ الازو بنزين Azobenzene Dyes



Diazonium salt

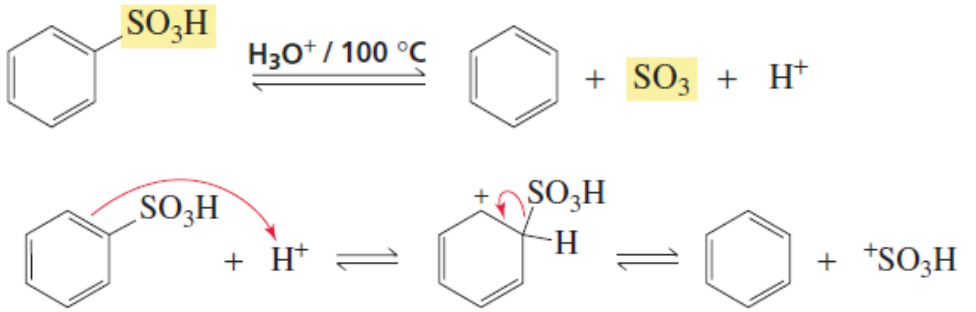
يمكن لملح الديازونيوم ان يعاني تفاعل تعويض نيوكليوفيلي مع Nu^- مثل (I , OH , ph , Br , CN) او ان يتفاعل مع H_3PO_2 فيفقد N_2 وترجع حلقة البنزين .



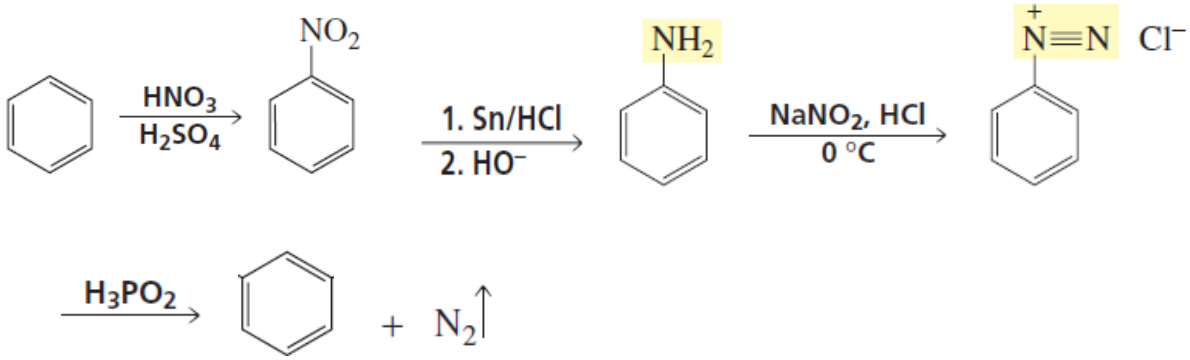
7 . ارجاع حلقة البنزين .

يتم الحاجة لإرجاع حلقة البنزين من احدى المجاميع المعوضة عليها لأغراض التحضير العضوي Organic Synthesis ومن هذه الطرق :

أ. عملية ازالة مجموعة السلفونيك Desulfonation



ب. عبرسلسلة تفاعلات (النترجة ثم الاختزال وتكوين الأمين بعدها تحويله الى ملح دايازونيوم ومن ثم التخلص من N_2 بواسطة حامض H_3PO_2 Hypophosphorous .



التعويض الثنائي في حلقة البنزين Disubstitution

ان تفاعلات التعويض الألكتروفيلي التي تستطيع ان تدخلها حلقة البنزين ينتج عنها امكانية ادخال عدد محدود من المجاميع على الحلقة الأروماتية مباشرة مثل مجاميع (NO_2 ,R, X , SO_3H , $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) . اما المجاميع الاخرى مثل (COOH , CN , OH , NR_2 , NH_2) فلا يمكن ادخالها مباشرة على حلقة البنزين ، لذلك يجب اتباع طرق غير مباشرة يمكن من خلالها ادخال مجموعتين أو أكثر في حلقة البنزين والحصول على مشتق ثنائي أو ثلاثي :