

جامعة الأزهر
كلية العلوم - أسيوط
قسم الكيمياء

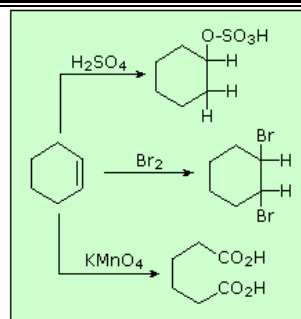
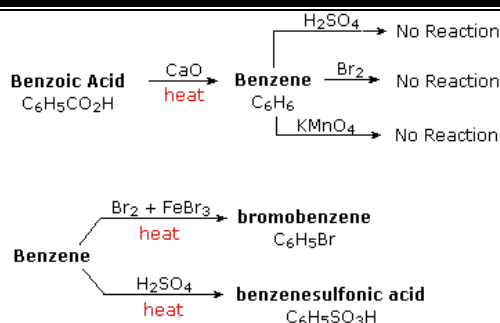
الكيمياء العضوية الأروماتية

الفرقة الثانية تربية
بنين - بنات

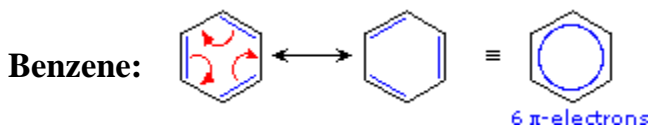
المركبات الاروماتيه

البنزين والمركبات العطرية الأخرى

يتم استخدام صفة "العطرية" من قبل الكيميائيين العضويين بطريقة مختلفة عن المعتاد. كان ان يكون أن بعض المواد موجوده في الطبيعية ، مثل لحاء القرفة ، أوراق شتائية ، والفانيليا وبذور اليانسون ، تحتوي على مركبات عطرة لها خصائص مشتركة ولكنها غير متوقعة. لحاء القرفة ، على سبيل المثال ، أسفرت عن مركبات ذو رائحة لطيفة ، ذو الصيغة C_9H_8O ، المسمى سينامالديهيد. بسبب انخفاض نسبة الهيدروجين إلى الكربون في هذا المركب والمركبات العطرية الأخرى ، توقع الكيميائيون أن تحتوي صيغهم الهيكلية على عدد كبير من الروابط الثنائية أو الثلاثية. بما أن الروابط المزدوجة تشق بسهولة بواسطة الكواشف المؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم أو الأوزون ، وتضيف البروم والكلور بسرعة ، فإن هذه التفاعلات تم تطبيقها على هذه المركبات العطرية. والمثير للدهشة أنه تم الحصول على منتجات ظهرت للاحتفاظ بالعديد من الروابط الثنائية ، وأظهرت هذه المركبات درجة عالية من الاستقرار الكيميائي مقارنة بالألكينات المعروفة والمركبات الأليفاتية (cycloalkane). في المعالجة باستخدام محلول برمنغنات ساخن ، أعطى سينامالدهيد مركب $C_7H_6O_2$ مستقر ، يسمى الآن حمض البنزويك. نسبة $H: C$ في حمض البنزويك هي أقل من 1 ، مما يشير مرة أخرى إلى وجود العديد من الروابط الثنائية. في نهاية المطاف تم تحويل حمض البنزويك إلى بنزين هيدروكربون مستقر ، C_6H_6 ، والذي أثبت أيضا أنه غير فعال للتحويلات المشتركة للروابط الثنائية ، كما هو موضح أدناه. للمقارنة ، تظهر أيضا ردود فعل cyclohexene ، ألكين نموذجي ، مع هذه الكواشف (الصندوق الأخضر). كما تم الحصول على دليل تجريبي على مجموعة واسعة من المركبات ، تلك التي تدمج هذه الكتلة الست ذات الكربون الاستثنائي أصبحت تسمى "العطرية"

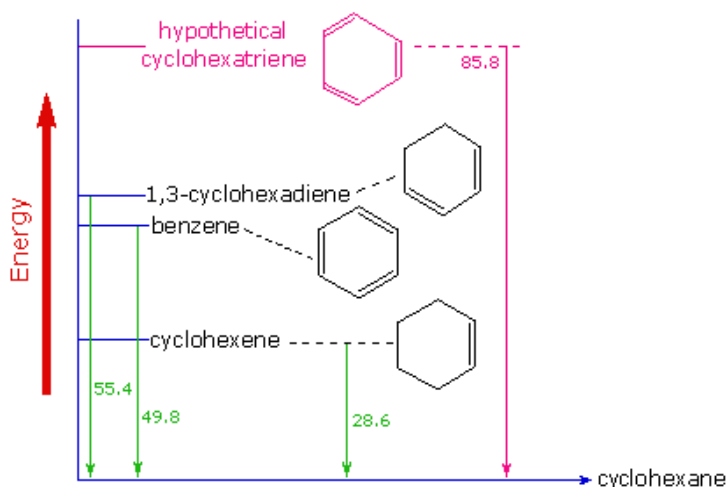


" إذا اضطرب البنزين للتفاعل عن طريق زيادة درجة الحرارة و / أو بإضافة عامل حفاز ، فإنه يمر بتفاعلات استبدال بدلاً من تفاعلات الإضافة التي تكون نموذجية للألكينات. وهذا يؤكد كذلك على الإشارة السابقة إلى أن حلقه البنزين ستة ذرات كربون مستقر بشكل غير عادي إلى التعديل. ظل التناقض المفاهيمي الذي قدمته درجة عالية من عدم التشبع (نسبة H: C منخفضة) والثبات الكيميائي العالي للبنزين والمركبات ذات الصلة لغزاً لم تحل لسنوات عديدة. في النهاية ، تم تبني البنية المقبولة حالياً لحلقة مستوية سداسية الشكل من ذرات الكربون ، ويعزى الاستقرار الثيرموديناميكي والكيميائي الاستثنائي لهذا النظام إلى تثبيت الرنين في حلقه سداسيه ذو ثلاث روابط مزدوجة متبادله.

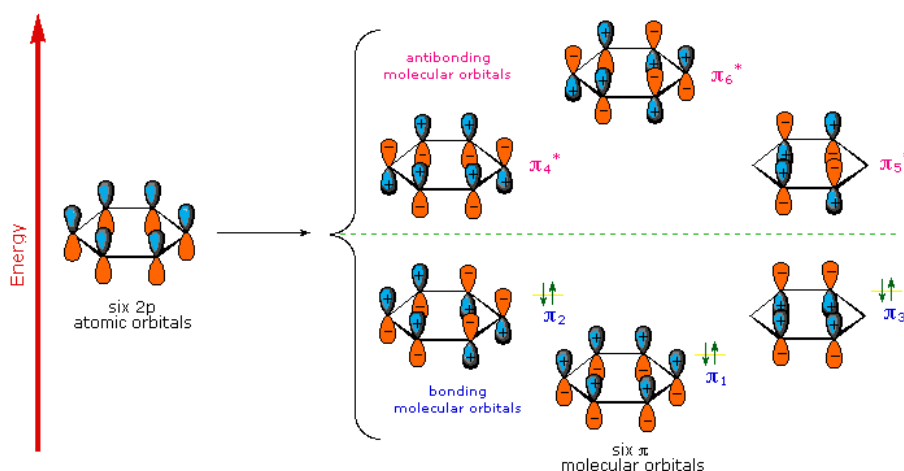


هنا يتم كتابة بنائين إلكترونيين مكافئين بنيوياً وتنشيطياً لمركب ثابت ، ولكن لا توجد بنية واحدة تقدم تمثيلاً دقيقاً أو حتى مناسباً للجزيء الحقيقي. الحلقه ذات الستة أضلاع في البنزين هي سداسي كامل (جميع روابط الكربون لها طول مماثل 1.40 Å). من اطوال الروابط من المتوقع في الالمتوقع أن تظهر الروابط في cyclohexatriene أطول ، وتكون الروابط الثنائية أقصر (1.34 Å) من الروابط المفردة (1.54 Å). يؤكد التمثيل البديل للبنزين (الدائرة ضمن سدس) على التحديد الإلكتروني pi-electron في هذا الجزيء ، وله ميزة كونه مخططاً واحداً. في مثل هذه الحالات ، فإن تحديد الإلكترون الموصوف بالرنين يعزز استقرار الجزيئات ، والمركبات التي تتكون من هذه الجزيئات غالباً ما تظهر استقراراً استثنائياً وخصائص ذات صلة. تم الحصول على أدلة على الاستقرار الديناميكي الحراري المعزز من قياسات الحرارة المنطلقة عندما تكون الهدنات المزدوجة في حلقة سداسية

الكربونات مهدرجة (يضاف الهيدروجين بشكل تحفيزي) لإعطاء هكسان الحلقي كمنتج مشترك. في الرسم البياني التالي يمثل سيكلو هيكسان (هكسان حلقي) نقطة مرجعية منخفضة الطاقة. إضافة الهيدروجين إلى سيكلوهيكسين تنتج سيكلو هيكسان (هكسان حلقي) وتطلق حرارة تصل إلى 28.6 سعر حراري لكل مول. إذا أخذنا هذه القيمة لتمثيل تكلفة الطاقة لإدخال رابطة مزدوجة واحدة في حلقة سداسية الكربون ، فإننا نتوقع أن يطلق سيكلوهيكساداين 57.2 سعر حراري لكل مول على الهدرجة الكاملة ، و 1،3،5 - سيكلوهيكساتراين لإطلاق 85.8 كيلو سعر لكل خلد. هذه الحرارة من الهدرجة تعكس الاستقرار الحراري الديناميكي النسبي للمركبات. من الناحية العملية ، 1،3 - سيكلوهيكساداين أكثر استقرارًا بقليل من المتوقع ، بمقدار 2 سعرة حرارية ، على الأرجح بسبب اقتران الروابط المزدوجة. البنزين ، ومع ذلك ، هو غير عادية 36 kcal / mole أكثر استقرارا من المتوقع. هذا النوع من تعزيز الاستقرار مقبول الآن كخاصية مميزة لجميع المركبات العطرية



يوفر وصف المدارات الجزيئية للبنزين علاجا أكثر إرضاءً وأكثر عمومية للمركبات الاروماتيه "العطرية". نحن نعلم أن للبنزين بنية سداسية مستوية تكون فيها جميع ذرات الكربون مهجنة ، كما أن جميع روابط الكربون والكربون متساوية الطول. كما هو مبين أدناه ، تتكون المجموعة الحلقية المتبقية من ست مدارات p واحد على كل كربون) تتراكب لتوليد ست مدارات جزيئية ، وثلاثة أوربيتالات مرتبطة وثلاثة أوربيتالات غير مرتبطة. لا تمثل الإشارات الموجبة والسالبة الموضحة في الرسم البياني شحنة إلكتروستاتية ، ولكنها تشير إلى علامات الطور في المعادلات التي تصف هذه المدارات (في الرسم التخطيطي ، تكون المراحل أيضًا مشفرة بالألوان). عندما تتطابق الاشارات تتداخل المدارات لتوليد المدارات الجزيئية الجديدة ، مع وجود تلك المدارات ذات التراكب الأكبر (على سبيل المثال π_1) تكون أدنى في الطاقة. ثم تحتل إلكترونات كربون التكافؤ المتبقية هذه المدارات الجزيئية في أزواج ، مما يؤدي إلى مجموعة (6 إلكترونات) مشغولة بالكامل من المدارات الجزيئية الرابطة. هذه المجموعة المعبأة بالكامل من مدارات الترابط ، أو المدارات القريبه ، التي تعطي حلقة البنزين استقرارها الديناميكي الحراري والكيميائي تمامًا كما يعطي ثبات غلاف التكافؤ الثماني الاستقرار للغازات الخاملة.



The Molecular Orbitals of Benzene

لقد لاحظنا أن البنزين والعديد من المركبات الأخرى ذات الصلة هيكليا تظهر خصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة بوضوح مقارنة بالمركبات الأليفاتية. هذه المركبات البنزويدية على الرغم من أنها غير مشبعة للغاية وتمتلك روابط باي ، تقاوم تفاعلات الاضافة والاكسدة ، وتعطي تفاعلات الاستبدال. على الرغم من أن حلقة البنزين تظهر استقرارًا غير عادي ، إلا أن المستبدلات مثل CI أو OH أو NH_2 ترتبط مباشرة بالحلقة وتتصرف بشكل مختلف تمامًا عن نظرائها في السلسلة الأليفاتية. وهكذا تم تبني المصطلح خصائص عطرية أو مركبات اروماتيه للدلالة على السلوك الفيزيائي والكيميائي المميز للبنزين والمركبات ذات الصلة.

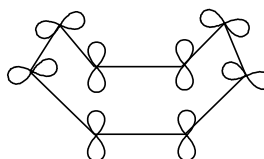
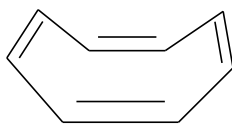
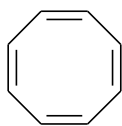
في الأصل كانت تعزى الخصائص العطرية إلى وجود مستوي ، نظام رابطة متبادل من الروابط باي كما في البنزين. وهكذا تبين أن polyenes الحلقية التي تمتلك روابط مزدوجة ومفردة متبادله ، مع هيكل كربون مسطح مستوي ، لها طابع عطري.

كان روبنسون هو أول من أشار إلى أن وجود روابط متبادله مزدوجة ومفردة قد أعطت رائحة عطرية على حلقة البنزين بسبب إزالة الإلكترونات الستة على ذرات الكربون الستة. ولذلك كانت تنسب بنية البنزين إلى مستوي سداسي من ذرات الكربون تتوزع به ستة الإلكترونات فوق واسفل مستوي الحلقة مكونا سحابه الكترونيه مستمره

النظرية الحديثة في تفسير الاروماتيه:

تم تطوير النظرية الحديثة في تفسير الاروماتيه من قبل إريك هوكل في عام 1931. واستند في ذلك إلى الحسابات المدارية الجزيئية ، مما وسع نطاق النظرية إلى حلقات أكبر أو أصغر من بنزين. تشتمل النظرية الحديثة في تفسير الاروماتيه على مركبات متعددة الانويه ، وأيونات حلقية ، وأنظمة حلقية غير متجانسة. المفاهيم الأساسية لهذه النظرية هي:

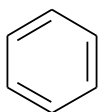
1. إن الإضفاء الكامل على الإلكترونات لأنظمة الحلقة يجعلها عطرية بالكامل. كما يتضح في حالة البنزين ، يحدث تخليق (π باي) الإلكترون عن تداخل جانبي من جانب المدارات p (تحتوي كل واحدة منها على إلكترون واحد) موجودة على الكربون التي تشكل الحلقة.
2. لا يمكن أن يكون التحديد الهائل للإلكترونات فقط ممكنا إلا إذا كانت الحلقة مسطحة أو متسلسلة ، وذلك للسماح بالتراكب الدوري للمدارات p. وبالتالي ، فإن البنزين الذي يحتوي على حلقة مكونة يكون عطريًا ، في حين أن 7،5،3،1-سيكلو اوكتايتيرين كونها غير مستويه يجعلها تفقر الخصائص العطرية.



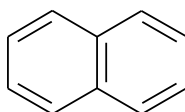
Cyclooctatetrene is nonpolar and hence complete side-side overlap is not possible, which makes it non-aromatic

بشكل عام ،الحلقات المكونه من خمس وستة وسبعة ذرات كربون يتم إظهارها بشكل مسطح ولها خصائص اروماتيه.

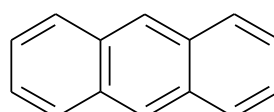
3- يجب ملء مدارات الترابط في نظام متبادل في الحلقة بالكامل. يمكن تحقيق هذا الشرط بواسطة قاعدة هوكل أو القاعدة $4n + 2$ وفقاً لهذه القاعدة ، في النظام الحلقية للمدارات المتداخلة p إذا كان عدد الإلكترونات هو $4n + 2$ ، سيكون للنظام طابع عطري ، وإلا لن يكون. هنا $n = 0, 1, 2, 3$ ولذلك: البنزين والنفثالين والأنثراسين الذي يحتوي على 6 و 10 و 14 π إلكترونياً على التوالي يحقق قاعده هوكل وهي عطرية.



benzene
6 π electrons
($n = 1$; $4 \times 1 + 2 = 6$)
 $4n + 2$ rule satisfied
AROMATIC

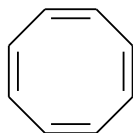


naphthalene
10 π electrons
($n = 2$; $4 \times 2 + 2 = 10$)
 $4n + 2$ rule satisfied
AROMATIC



anthracene
14 π electrons
($n = 3$; $4 \times 3 + 2 = 14$)
 $4n + 2$ rule satisfied
AROMATIC

(أ) 1,3-سيكلوبيوتاديين و 1,3,5,7-سيكلواوكتاتيتيرين تحتوي على 4π إلكترونات و 8π إلكترونات على التوالي لا ترضي قاعدة هوكل وهي غير اروماتيه.

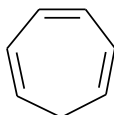


1,3,5,7-cyclooctatetrene
8 π electrons
($4n + 2$ rule not satisfied)
NONAROMATIC



1,3-cyclobutadiene
4 π electrons
($4n + 2$ rule not satisfied)
NONAROMATIC

الأنظمة الحلقية التي تتكون بفقدان البروتون ، والتي هي تكون فيها أيونية تمتثل لـ قاعدة هوكل ، تظهر أيضًا خصائص عطرية. وبالتالي ، فإن سيكلو هيبنتا ترايين كاتيون ، و سيكلو بنتا داينيل انيون ، وكلاهما يحتويان على 6π إلكترون ($n = 1$) ، يكونان عطريين. حتى سيكلو بروبيل كاتيون التي لديها 2π الإلكترونات ($n = 0$) يعطي اروماتيه.



+

cycloheptatrienyl cation

6 π electrons

($n = 1$; $4 \times 1 + 2 = 6$)

AROMATIC



H

cyclopentadienyl anion

6 π electrons

($n = 1$; $4 \times 1 + 2 = 6$)

AROMATIC



+

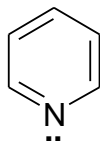
cyclopropenyl cation

2 π electrons

($n = 0$; $4 \times 0 + 2 = 2$)

AROMATIC

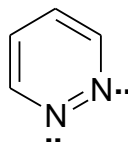
توسيع هوكل في تطبيق القاعده وذلك لاحتضان نظام حلقة غير متجانسة الحلقة كذلك. وهكذا بالنسبة للبيريدين والبيريدازين ، $n = 1$. لديهم ستة إلكترونات لكل واحدة وترضي قاعدة مخالب وهي عطرية.



pyridine

(6 π electrons)

AROMATIC

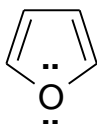


pyridiazine

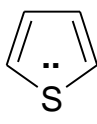
(6 π electrons)

AROMATIC

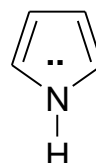
توسع هوكل في تطبيق القاعده على أنظمة اروماتية غير متجانسة الحلقة اروماتيه أيضا مع بعض التعديل. وهكذا ، بالنسبة للفيوران والثيوفين والبيرول ، $n = 1$. هنا ، تساهم الذرات غير المتجانسة في زوج مداري غير ثابت من الإلكترونات الواقعة داخل الحلقة التي تحسب نحو تحديد درجة الاروماتيه هذه المركبات.



furan



thiophene



pyrrole

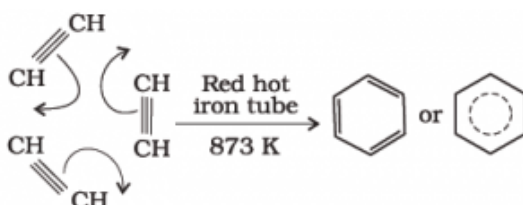
تجدر الإشارة إلى أنه يوجد في كل من المركبات المذكورة أعلاه أربعة إلكترونات واثنين من إلكترونات p على ذرة مغايرة داخل الحلقة. لذلك هنا تظهر الطبقة العطرية بواسطة المركبات التي يظل فيها نظام الإلكترونات باي دون تغيير.

البنزين

بعض الطرق لتحضير البنزين

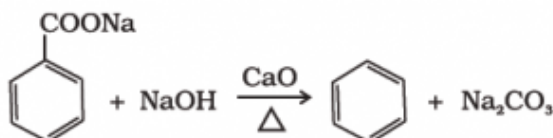
1- من الاستيلينات:

يتم تحضير البنزين من الاستيلين بواسطة عملية البلمرة الحلقية. في هذه العملية ، يتم تمرير الاستيلين من خلال أنبوب الحديد الأحمر الساخن في 873 K. ثم يخضع جزيء الاستيلين إلى بلمرة دورية لتكوين البنزين.



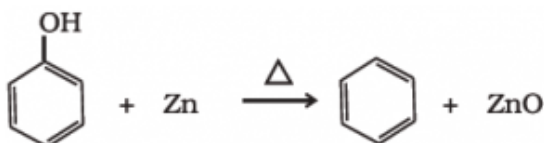
2- من الأحماض العطرية:

يمكن تحضير البنزين من الأحماض العطرية من خلال نزع الكربوكسيل. في هذه العملية يتم تسخين ملح الصوديوم لحمض البنزويك (بنزوات الصوديوم) مع سوداليم لإنتاج البنزين مع كربونات الصوديوم.



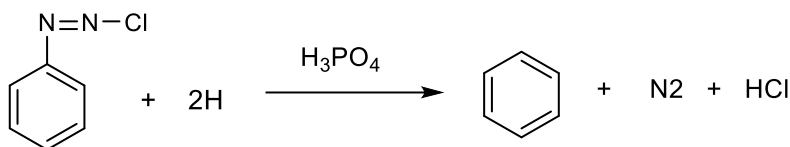
3 - من الفينول:

يمكن تحضير البنزين من الفينول أيضًا من خلال عملية الاختزال. في هذه العملية يتم تمرير أبخرة الفينول على غبار الزنك الساخن. ليختزال غبار الزنك الابخره الي البنزين.



4- من املاح الديازونيوم:

كلوريد بنزين ديازونيوم عند الاختزال مع ستانيت الصوديوم أو حامض الفوسفور يعطي البنزين.

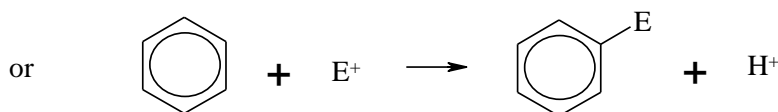
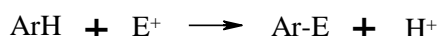


التفاعلات الكيميائية للبنزين

(أ) تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلى:

تعرف الهيدروكربونات العطرية عموماً باسم الارينات. مجموعة الاريل مشتقة من الارين عن طريق إزالة ذرة الهيدروجين ورمزها هو Ar —. ولذلك يعتبر رمز الارين ArH تماماً كما يتم تعيين الالكان RH.

التفاعلات الأكثر تميزاً من للبنزينويد ارين هي تفاعلات الاستبدال التي تحدث عندما تتفاعل مع الكواشف الالكتروفيليه. هذه التفاعلات من النوع العام الموضح أدناه.



تسمح لنا تفاعلات الإحلال العطرية الالكتروفيليه بادخال مجموعة واسعة من المجموعات إلى الحلقات العطرية ، وبسبب هذا فهي تعطينا الوصول الصناعي إلى عدد كبير من المركبات العطرية التي لن تكون متاحة على خلاف ذلك. في هذا الفصل ، سنرى كيف يمكننا استخدام تفاعلات الاستبدال الالكتروفيليه العطرية لإدخال:

1- هالوجين ، — X

2 - مجموعة نيترو ، — NO₂

3- مجموعة حمض السلفونيك ، — SO₃H

4- مجموعة الكيل ، — R

5- مجموعة أسيل ، — COR

كل هذه التفاعلات تتطوي على هجوم على حلقة البنزين بنوع به نقص في الكثافة الإلكترونية يسمى إلكتروفيل.

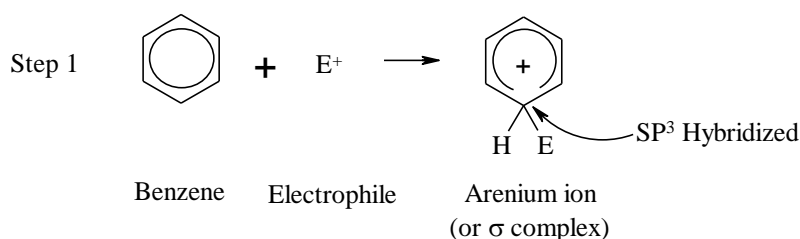
آلية عامة للإحلال العطري الألكتروفيلى:

أيونات الأرينيوم

البنزين هو عرضة للهجوم الألكتروفيلى في المقام الأول بسبب الكثروناتها باي المكشوفة. في هذا الصدد ، يشبه البنزين الألكين ، لأنه في تفاعل هذا الألكين مع إلكتروفيل ، فإن موقع الهجوم هو الرابطة باي المكشوفة.

ومع ذلك ، فإن هذا البنزن يختلف عن الألكين بطريقة بالغة الأهمية. إن غلاف البنزين المغلق من ستة إلكترونات يعطيها ثباتًا خاصًا. لذلك عندما يكون البنزين عرضة للهجوم الألكتروفيلى ، فإنه يخضع لتفاعلات الاستبدال (الإحلال) وليس تفاعلات الإضافة. تسمح تفاعلات الاستبدال بتجميع الروابط العطرية للإلكترونات بعد حدوث الهجوم من قبل الألكتروفيل. يمكننا أن نرى كيف يحدث هذا إذا درسنا آلية عامة للإحلال العطري الألكتروفيلى.

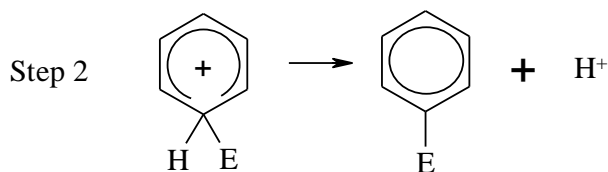
تشير مجموعة كبيرة من الأدلة التجريبية إلى أن الإللكتروفيل يهاجم الروابط باي في البنزين ليشكل كاربون كاتيون غير عطري يعرف باسم أيون الأرينيوم (أو أحيانًا σ معقد).



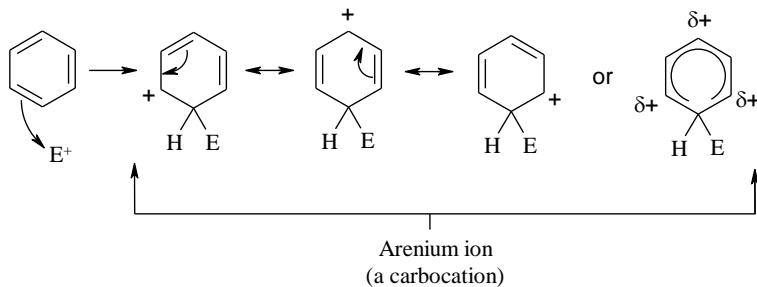
في الخطوة 1 ، يأخذ الإللكتروفيل إلكترونين من النظام باي لتشكيل رابطة σ بينه وبين ذرة كربون واحدة من حلقة بنزين. هذا يقطع النظام الدوري للإلكترونات باي ، لأنه في تكوين

أيون الأرينيوم يصبح التهجين لأحد الكربون هو تهجين SP^3 ، وبالتالي لم يعد له مدار P متوفرًا. الإلكترونات الأربعة باي المتبقية من أيون الأرينيوم يتم تفكيكها على ذرات الكربون SP^2 - المتبقية الخمسة.

في الخطوة 2 يفقد ايون الارنيوم بروتونًا من ذرة الكربون التي تحمل الإلكترونات. يصبح الإلكترونان اللذان يربطان هذا البروتون بالكربون جزءًا من النظام باي. وتتحول ذرة الكربون التي تحمل الإلكترونات إلى تهجين SP^2 مرة أخرى ويتم تشكيل مشتق للبنزين مع ستة إلكترونات باي غير محددة تمامًا.

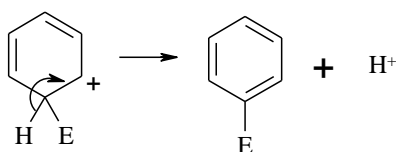


يمكننا تمثيل خطوتين من هذه الآلية مع أحد معادلات كيكولا للبنزين. عندما نفعل ذلك يصبح من الأسهل بكثير حساب الإلكترونات باي. يمكن أن تمثل الخطوة الأولى بالطريقة التالية:



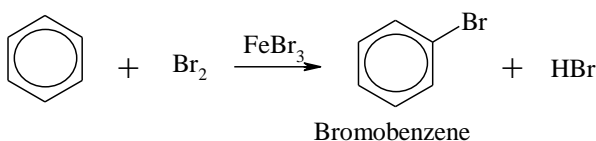
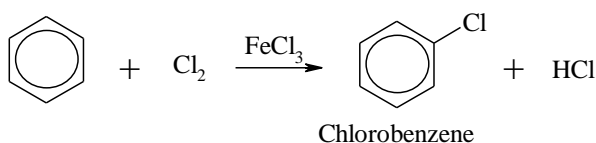
باستخدام هيكل كيكولا، يمكننا أن نرى أيضًا أن أيون الأرينيوم هو مزيج من ثلاثة تراكيب من نوع الرنين ، وكل منها له شحنة موجبة على كربون أورثو أو بارا من موقع الهجوم الإلكتروني.

يمكننا تمثيل الخطوة الثانية ، وفقدان البروتون ، مع أي واحد من هياكل الرنين لأيون الأرينيوم.



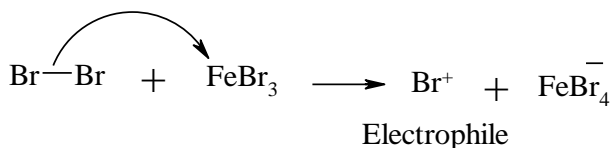
1- الهلجنة في البنزين:

يتفاعل البنزين مع الكلور أو البروم في وجود محفز هو حمض لويس مثل كلوريد الألومنيوم أو كلوريد الحديد أو بروميد الحديد. عندما يحدث الاستبدال في الحلقة يتم فقدان البروتون مثل حمض الهيدروكلوريك أو حمض الهيدروبروميك.

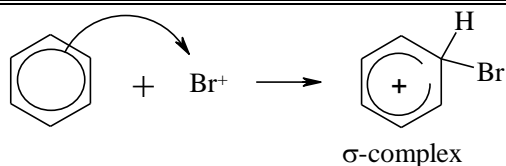


الآلية:

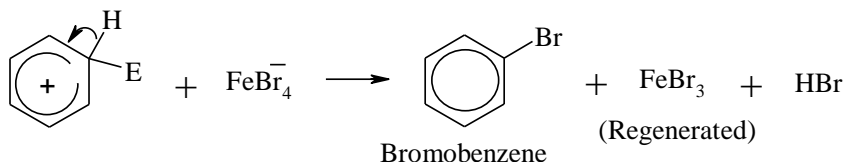
1- توليد الألكتروفيل Br^+



2- تكوين معقد σ :

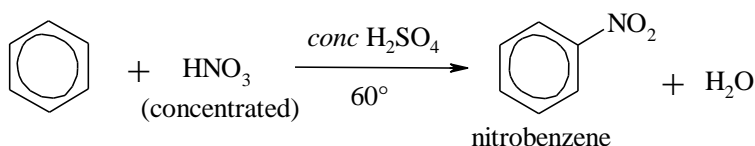


3- إزالة البرتون:



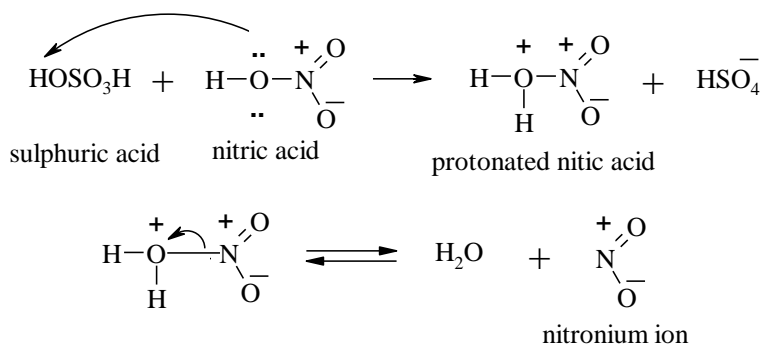
2 - نيترة البنزين:

يتفاعل البنزين مع حمض النيتريك في وجود حامض الكبريتيك لتشكيل نيترو بنزين.

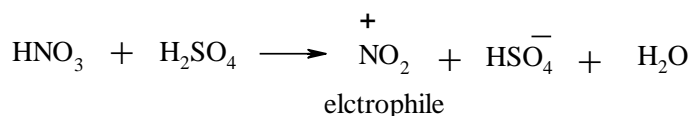


الآلية:

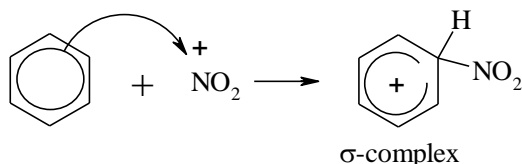
(1) توليد أيون النترونيوم بواسطة بروتونات حمض النيتريك المركز بمساعدة حمض الكبريتيك.



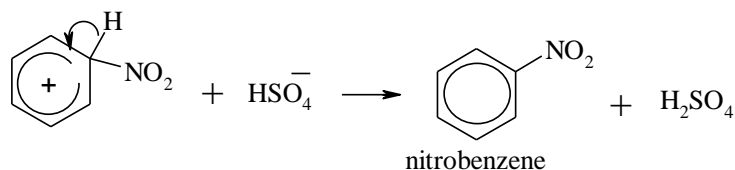
ناتج التفاعل الكلي



(2) تشكيل معقد σ



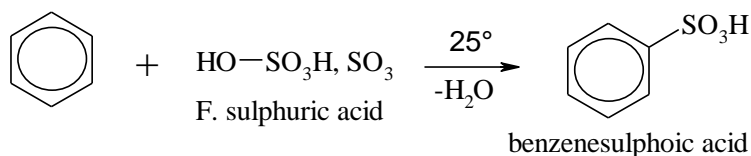
(3) ازاله البروتون من معقد σ



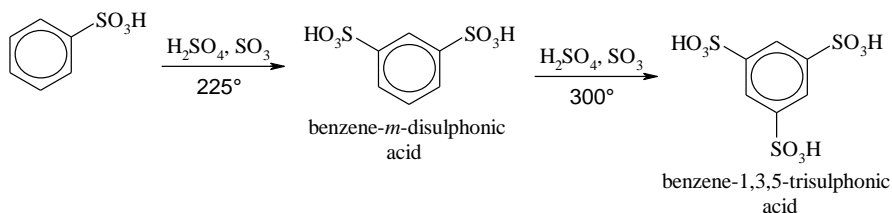
في المعالجة المطولة من خليط النيترة وعند درجات حرارة أعلى يمكن الحصول على ثنائي و ثلاثي نيتروالبنزين تظل آلية التفاعل كما هو موضح أعلاه ، وتشغل مجموعة النيترو الجديد الوضع ميتا.

3 - سلفنة البنزين

يمكن أن يتم سلفنه البنزين عن طريق معالجته بحمض الكبريتيك المركز أو حمض الكبريتيك المدخن ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{SO}_3$)



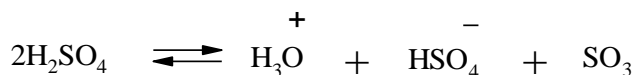
باستخدام درجات حرارة أعلى يمكن إدخال مجموعتين أو ثلاث من SO_3H في الحلقة



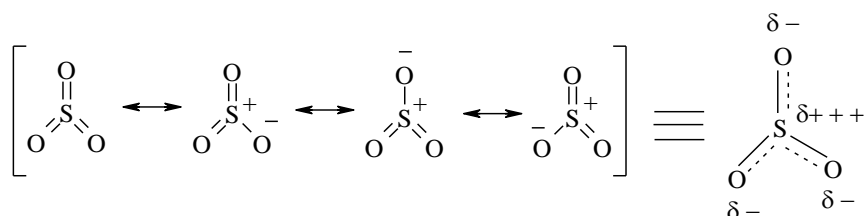
الآلية:

سلفة البنزين ممكن ان تتم حسب الخطوات الاتية:

(i) تكوين الالكتروفيل (SO_3)

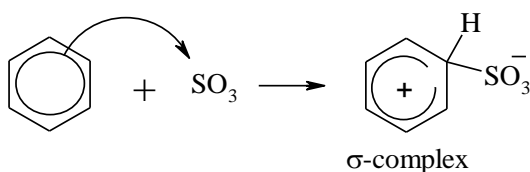


على الرغم من أن SO_3 عبارة عن جزيء محايد ، تحمل ذرة الكبريت شحنة موجبة بسبب رنين الجزيء.

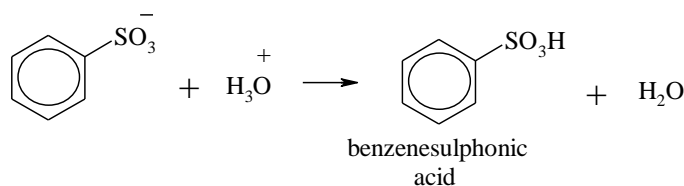
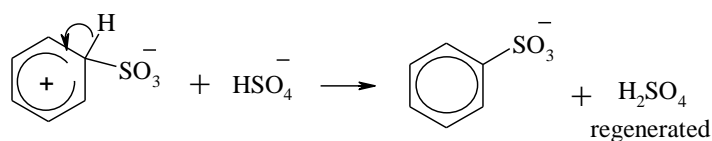


ولذلك (SO_3) يعمل كالكتروفيل

(ii) تشكيل معقد σ



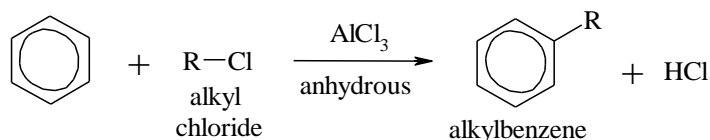
(iii) ازالة البروتون (H^+)



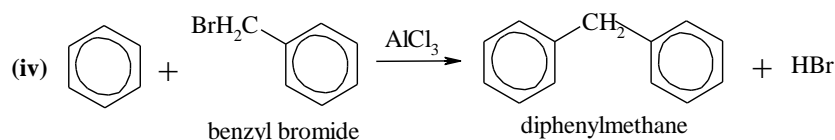
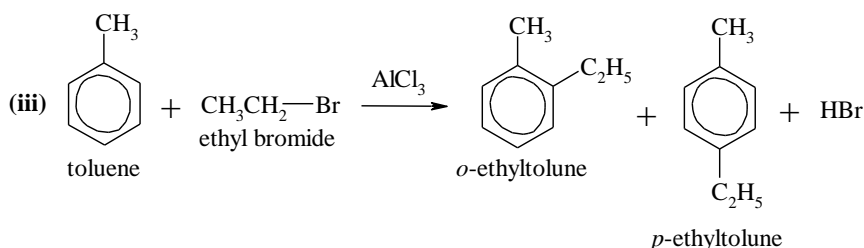
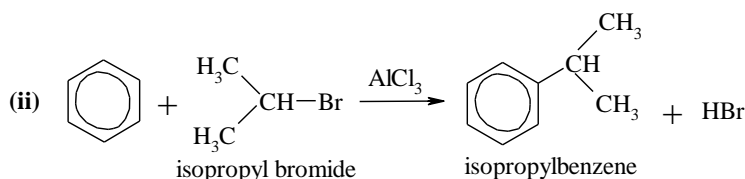
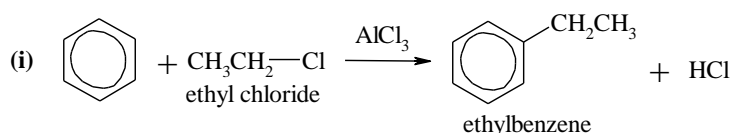
تنطبق الآليات المشابهة على ثنائي وثلاثي السلفنة.

4 - ألكلة فريدل كرافت

يتضمن هذا التفاعل إدخال أي مجموعة ألكيل في حلقة بنزين لتكوين ألكايل بنزين التي تكون غير متوفرة طبيعياً. للتوضيح ، عندما يتفاعل البنزين مع هاليد ألكيل (HBr OR HCl) في وجود $AlCl_3$ (ثالث كلوريد الألمونيوم المائي) كمحفز ، يتم استبدال أحد ذرات الهيدروجين في الحلقة بمجموعة ألكيل R.



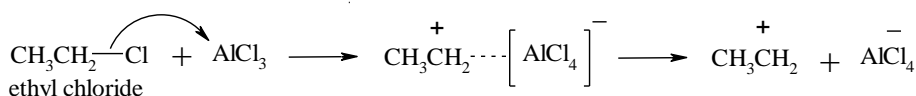
عامل الألكلة المستخدم في ألكلة فريدل كرافت هو هاليد ألكيل. وعامل التحفيز المستخدم هو حمض لويس والذي قد يكون $AlCl_3$ ، BF_3 ، $FeCl_3$ ، HF . بعض الأمثلة التي توضح التفاعل:



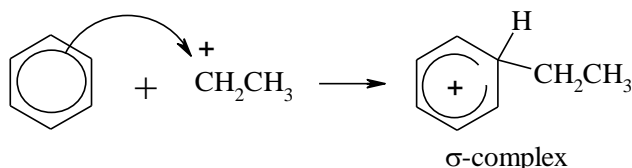
الآلية:

الكلية فريدل كرافت هو تفاعل استبدال الكتروفيلي ويمكن ان يتم بالخطوات الآتية

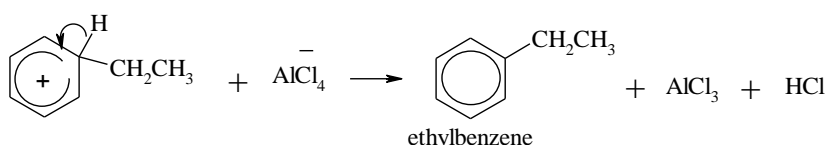
(1) تكوين الإلكتروفيل وهو أيون الكربانيوم:



(2) تكوين معقد σ



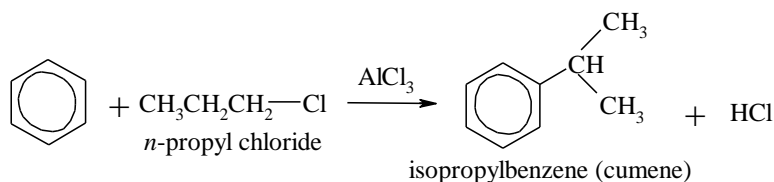
3- ازاله البروتون من معقد σ



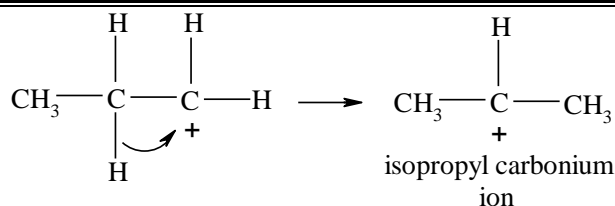
عيوب الكله فريدل كرافت:

على الرغم من أن الكله فريدل كرافت مفيد للغاية لادخال مجموعة ألكيل إلى حلقة أروماتية ، إلا أنه يعاني من القيود التالية.

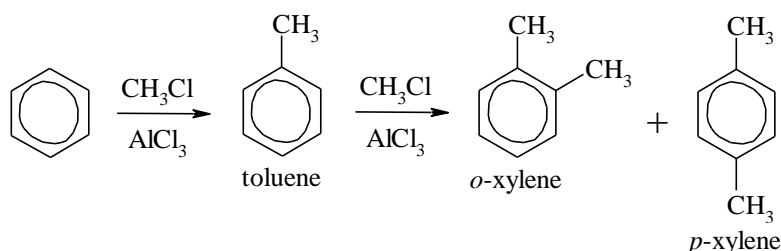
- 1- إعادة ترتيب مجموعة ألكيل. من الصعب إدخال مجموعة ألكيل أعلى من مجموعة (الايثيل) لأنها تميل إلى الخضوع لإعادة ترتيب الهيكل الكربوني. على سبيل المثال ، تعطى ألكلة البنزين التي تحتوي على ن كلوريد البروبيل أيزوبروبيل بنزين وليس ن بروبيل بنزين.



ويرجع ذلك إلى حقيقة أن أيون ن بروبيل الكربونيوم الذي ينتج عن التفاعل مع كلوريد الألومنيوم ، لأنه يخضع لإعادة ترتيب لإعطاء أيون أيزوبروبيل كربونيوم أكثر ثباتاً ، ثم يهاجم الإلكتروفيل البنزين كالمعتاد لتكوين الأيزوبروبيل بنزين.



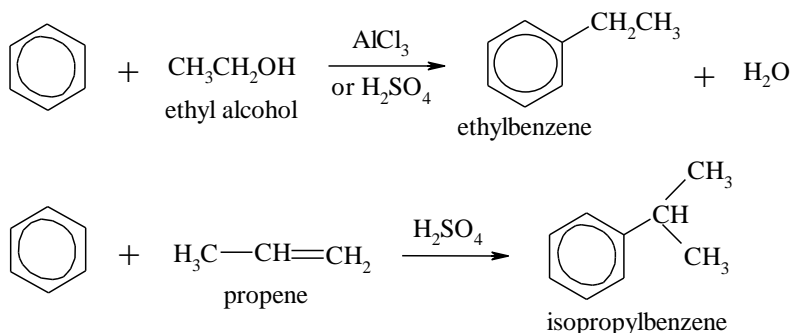
Polymethylation(2): يعمل إدخال مجموعة ألكيل في البنزين على تنشيط الحلقة لمزيد من الإحلال الإلكتروني. وهكذا يتم مهاجمة أكثر من مجموعة ألكيل إلى الحلقة العطرية.



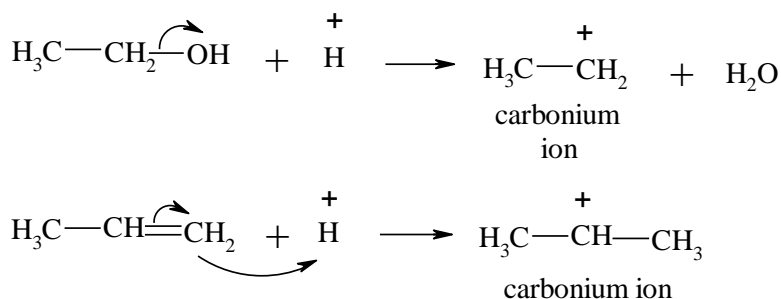
الممناعة الفراغية: إن وجود مجموعة توجيهية في الحلقة العطرية للوضع ميتا يقلل ألكلة فريدل كرافت حيث تقل هذه المجموعة كثافة الإلكترون في الحلقة. وهكذا لا يستجيب النيتروبنزين إلى تفاعل فريدل-كرافت.

توسع ألكلة فريدل كرافت:

كما تستخدم الكواشف مثل الألكينات والكحوليات في مكان هاليد الألكيل.

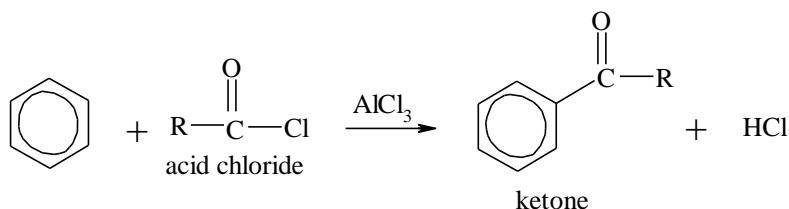


يوفر الكحول أو الألكين أيون الكربونيوم الذي يعمل بمثابة إلكتروفيلى لبدء آلية استبدال الإلكتروليفيل.

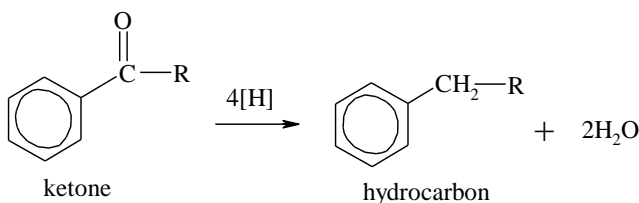


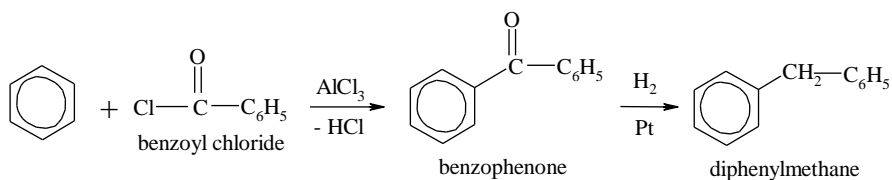
تفاعل فريدل - كرافت للأسيلة:

ينطوي هذا التفاعل على إدخال مجموعة أسيل (RCO) في وجود AlCl_3 لا مائي (أو غيرها من محفزات حمض لويس BF_3 ، FeCl_3 ، ZnCl_2)
العوامل المؤكسدة المستخدمة هي كلوريد الحمض ، أنهيدريدات الحمض وإسترات



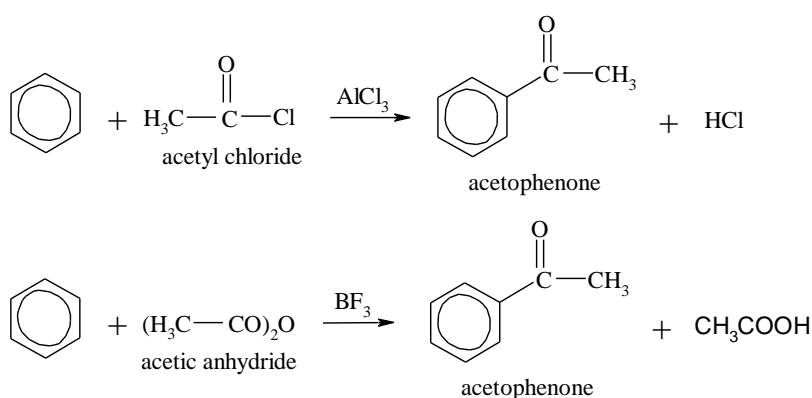
يمكن استخدام تفاعل الأسيلة في فريدل-كرافت في الأفضلية على ألكلة فريدل-كرافت لأنها خالية من العائقين الرئيسيين للآخر: إعادة ترتيب الهيكل الكربوني و عديدة الاستبدال .
ويمكن تقليل كمية الكيتون التي يتم الحصول عليها بسهولة بالاختزال للحصول علي الهيدروكربون المطلوب.



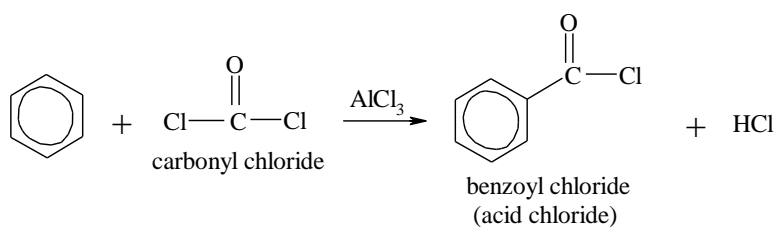


فيما يلي بعض الأمثلة التي تشير إلى التطبيق الاصطناعي لتفاعل أالاسيله لفريدل-كرافت

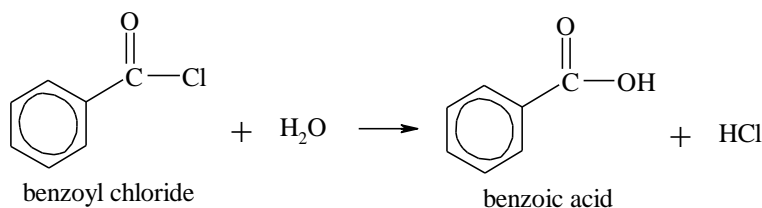
a. تخليق الكيتونات:



تخليق كلوريد الأحماض والأحماض الكربوكسيلية

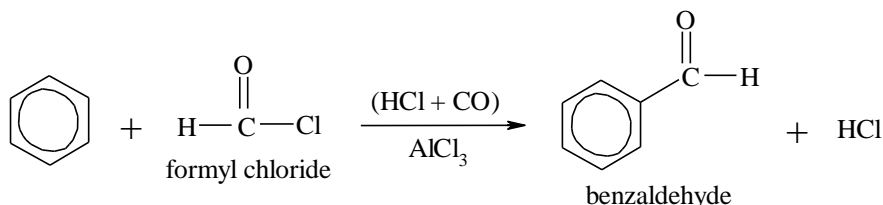


كلوريد الحمض عند التحلل المائي ينتج عنه حمض الكربوكسيلي المقابل.



تخليق الالدهيد:

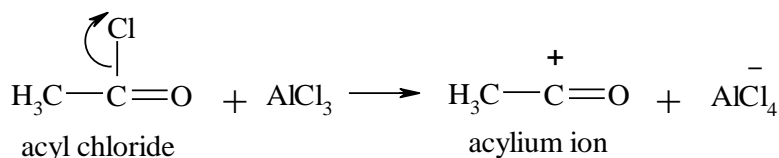
هنا يتم تعامل الارينات مع كلوريد الهيدروجين وأول أكسيد الكربون في وجود كلوريد الالومنيوم ، عند تكوين مجموعة الفورميل.



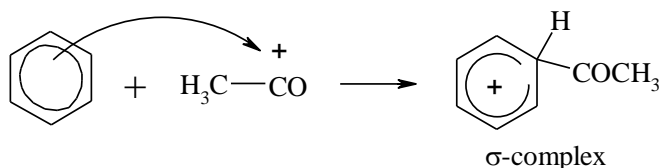
آلية:

إن اسيلة فريدل-كرافت هو تفاعل استبدال الكتروفيلي وتتبع المسار المبين أدناه.

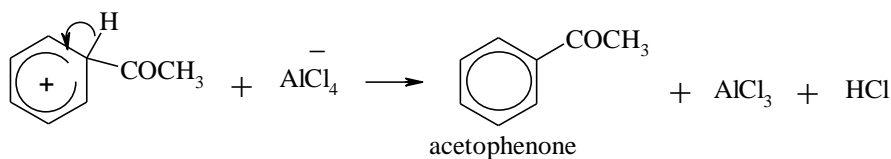
1- توليد الالكتروفيل وهو ايون الاسيليوم (acylium ion):



2- تكوين معقد σ:



3- ازاله البروتون من معقد σ:

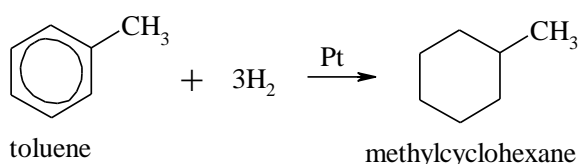
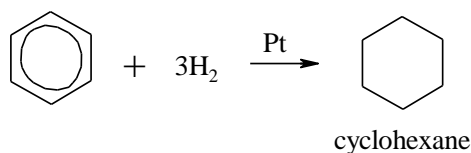


تفاعلات الاضافة

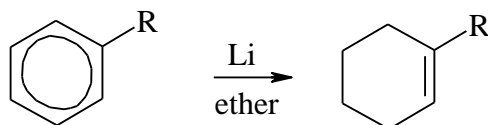
والبنزين ومشتقاته أقل عرضة لتفاعلات الإضافة من الألكينات أو الألكينيات. وذلك بسبب فقدان الاستقرار الخاص الذي ينشأ من العطرية في عملية الإضافة. ومع ذلك ، تخضع arenes الاضافة الاتية.

1 - الهدرجة التحفيزية:

البنزين في وجود هيدروجين جزئي والبلاتين المطحون جيدا يعطي سيكلو هكسان.

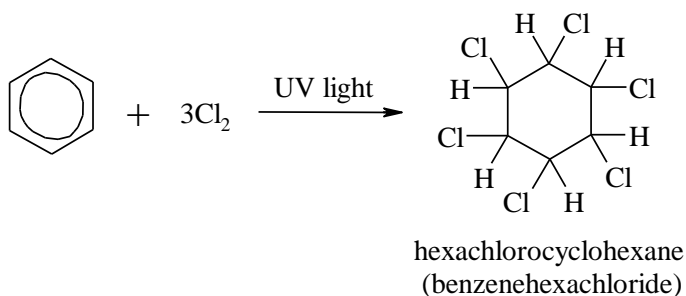


تقنية حديثة لهدرجه جزئية للحلقات العطرية ، هي مع معدن الليثيوم في خليط كحول الأمونيا. فمثلا،



إضافة الهالوجينات

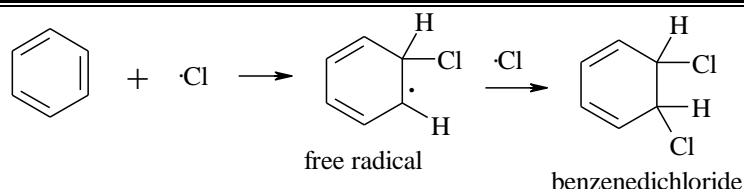
تحت تأثير الضوء فوق البنفسجي ، تضيف الارينات ثلاثة جزيئات من الكلور (أو البروم) لتشكيل سداسي كلور حلقي الهكسان.



الآلية:

تعتبر إضافة الهالوجين إلى حلقة البنزين لمتابعة الآلية الواردة أدناه. بميكانيكية الشقوق الحرة

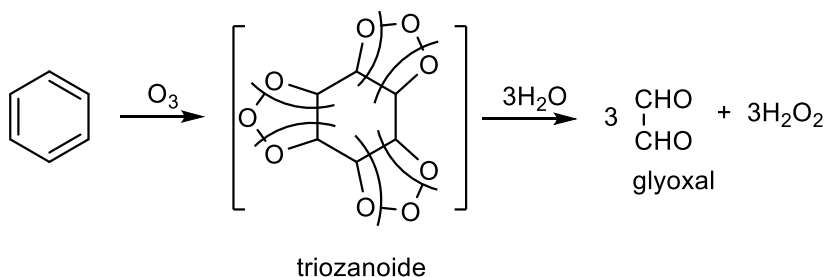




تتكرر الخطوات المذكورة أعلاه مرتين مرة أخرى لإعطاء مادة سداسي كلوريد البنزين

تشكيل الاوزونويد

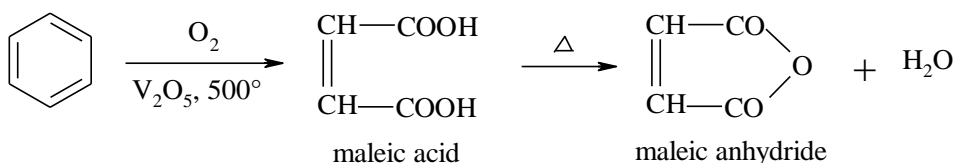
يمكن اضافة البنزين ومشتقاته لثلاث جزيئات من الأوزون لتشكيل triozonides الذي يكون غير مستقر والذي بالتحلل المائي ينتج ثلاث جزيئات من الجليوكسال.



تفاعلات اخرى هامة

1- تفاعلات الأكسدة:

البنزين مستقر للغاية للعوامل المؤكسدة مثل برمنغنات البوتاسيوم الساخن وثنائي كرومات الصوديوم بالإضافة إلى H_2SO_4 ومع ذلك ، فإن أكسدة مرحلة البخار للبنزين يتم إحضارها بسرعة عن طريق تمرير بخارها الممزوج بالأكسجين فوق خامس أكسيد الفاناديوم عند 500 درجة مئوية. يحصل تمزق حلقة لانتاج انهيدريد المالك.

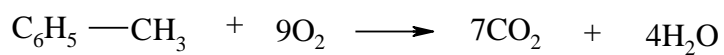
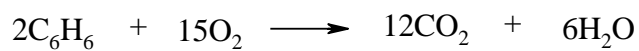


يستخدم هذا التفاعل لصناعة انهيدريد المالك.

(ب) الكيل بنزين

2- الاحتراق

تحترق الارينات لتعطي ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء.



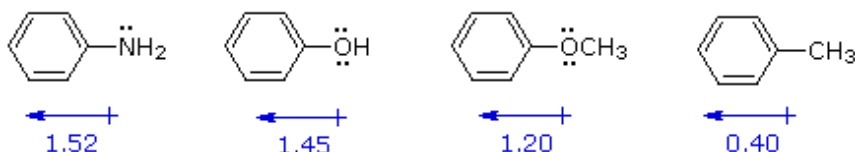
التوجيه في المركبات ثنائية الاستبدال

عندما تخضع مركبات البنزين المستبدلة لتفاعلات استبدال الإلكتروليفيلي ، يجب النظر في اثنين من السمات ذات الصلة:

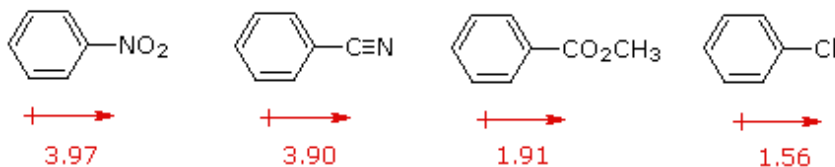
1. الأول هو التفاعل النسبي للمركب مقارنة بالبنزين نفسه.

أظهرت التجارب أن البدائل في حلقة بنزين يمكن أن تؤثر على التفاعل بطريقة عميقة على سبيل المثال ، يزيد الهيدروكسيل أو الميثوكسي معدل الاستبدال الإلكتروليفيلي حوالي عشرة آلاف ضعف ، كما يتضح من حالة anisole في العرض الظاهري (أعلاه). وعلى النقيض من ذلك ، فإن استبدال نيترو يقلل من تفاعل الحلقة بنحو مليون. قد يكون هذا التنشيط أو التسييط لحلقة البنزين نحو استبدال الإلكتروليفيل متلازمًا باعطاء الكترولونات أو سحبها للبدائل ، وفقًا لحظات الثنائي الجزيئي. في الرسم البياني التالي ، نرى أن الإلكترولونات التي تتبرع بالتبادل (ثنائي القطب الأزرق) تنشط حلقة البنزين تجاه الهجوم الإلكتروليفيلي ، وتقوم المستبدلات التي تسحب الإلكترولون (ثنائيات الأقطاب الحمراء) بإبطال عمل الحلقة (مما يجعلها أقل تفاعلًا مع الهجوم الإلكتروليفيلي).

Activating Substituents



Deactivating Substituents



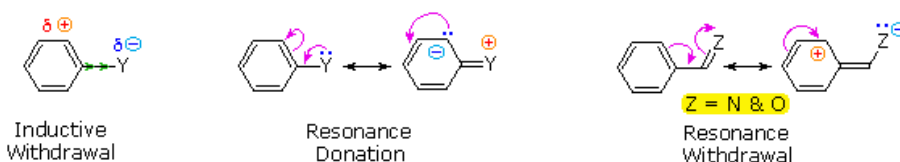
يمكن تفسير التأثير الذي يمارسه المستبدل على تفاعل حلقة بنزين بالتفاعل بين

تأثيرين:

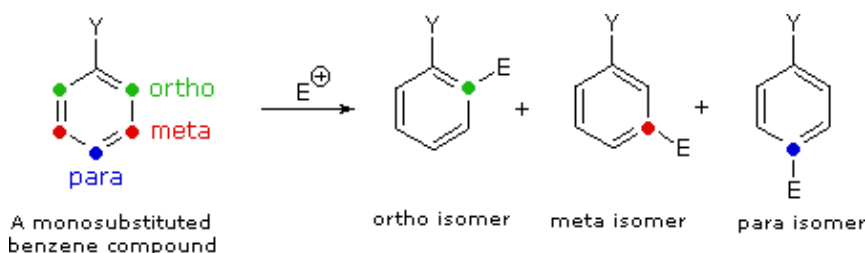
الأول هو **التأثير الحثي** للبدائل. تحتوي معظم العناصر الأخرى غير المعادن والكربون على قدر من السالبية الكهربائية أكبر من الهيدروجين. وبالتالي ، فإن البدائل التي تشكل فيها ذرات النيتروجين والأكسجين والهالوجين روابط سيجما مع الحلقة العطرية تمارس سحب الإلكترون باتجاهها ، الذي يبسط عمل الحلقة (الرسم البياني الأيسر أدناه).

التأثير الثاني هو نتيجة تبادل الاستبدال مع الحلقة العطرية. ويسهل هذا التبادل دفع أو سحب الإلكترونات من أو إلى حلقة البنزين ، بطريقة أخرى تختلف عن التأثير الحثي. إذا كان للذرة الرابطة في الحلقة زوج أو أكثر من أزواج الإلكترون غير التزاوجية ، مثل النيتروجين والأكسجين والهالوجينات ، فقد تتدفق الإلكترونات إلى الحلقة العطرية عن طريق تبادل الكترونات $p-\pi$ (الرنين) ، كما في الرسم التخطيطي الأوسط. أخيراً ، قد تسحب الروابط القطبية المزدوجة والثلاثية التبادلية بحلقة البنزين الإلكترونات ، كما في الرسم البياني الأيمن. لاحظ أنه في أمثلة الرنين لا يتم عرض جميع المساهمين. في كلتا الحالتين ، يكون توزيع الشحنة في حلقة البنزين أعظم في المواقعين ارثو وبارا للمستبدلات.

في حالة التنشيط بالنيتروجين والأكسجين المعروضة في الصف العلوي من الرسم التخطيطي السابق ، يهيمن التبرع بالإلكترون بواسطة الرنين على التأثير الحثي وتظهر هذه المركبات تفاعلاً استثنائياً في تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي. على الرغم من أن ذرات الهالوجين لها أزواج إلكترون غير مرتبطة برباط والتي تشارك في الاقتران ، إلا أن تأثيرها الحثي هو السائد ، والمركبات مثل كلورو بنزين أقل تفاعلية من البنزين. الأمثلة الثلاثة على يسار الصف السفلي (في نفس الرسم التخطيطي) هي أمثلة على سحب الإلكترون عن طريق الروابط المتبادلة إلى الروابط القطبية المزدوجة أو الثلاثية ، وفي هذه الحالات يعزز التأثير الحثي من تبسيط حلقة البنزين. تعمل مستبدلات الألكيل مثل الميثيل على زيادة النواة الخلوية للحلقات العطرية بنفس الطريقة التي تعمل بها على الروابط الثنائية.



II. العامل الثاني الذي يصبح مهماً في تفاعلات المواد المستبدلة للبنزين يتعلق بالمكان الذي يحدث فيه الإحلال الالتروفيلي. وبما أن حلقة بنزين أحادية الاستعاضة لها موقعان متساويان أورثو وميتا وهما موقعان مكافئان وموقع واحد بارا ، يمكن تشكيل ثلاثة ايزومرات دستورية محتملة في مثل هذا الاستبدال. في حالة حدوث تفاعل متساوٍ في جميع المواقع المتاحة ، فإن الخليط الإحصائي المتوقع من المنتجات الايزوميرية سيكون 40٪ أورثو و 40٪ ميتا و 20٪ بارا. مرة أخرى نجد أن طبيعة البدائل تؤثر على نسبة المنتجات هذه بطريقة دراماتيكية. الهلجنة (بالبروم) ميثوكسي بنزين (anisole) سريع جدا ويعطي أساسا ايزومير بارا برومو ، يرافقه 10 ٪ من ايزومير أورثو وفقط قليل من الايزومير ميتا. المعالجة بالبروم للنيتروبنزين تتطلب تدفئة قوية وتنتج ايزومر ميتا برومو كمنتج رئيسي.



بعض الأمثلة الإضافية لتوزيع الايزومرات الناتجة في مستبدلات الكتروفيلية أخرى مبينة في الجدول أدناه. من المهم أن نلاحظ هنا أن ظروف التفاعل لتفاعلات الاستبدال أو الاحلال ليست هي نفسها ، ويجب تعديلها لتلائم تفاعل المادة C_6H_5-Y المتفاعلة. على سبيل المثال تتطلب فاعلية anisole (الانيزول) العالية ، إجراء أول تفاعلين في ظروف معتدلة جداً (درجة حرارة منخفضة ومحفز قليل أو بدون). إن تفاعل النيتروبنزين في المثال الثالث غير متفاعل للغاية ، لذا يجب استخدام شروط التفاعل القاسية لإنجاز هذا التفاعل.

Y in C ₆ H ₅ - Y	التفاعل	ناتج % اورثو	ناتج % ميتا	ناتج % بارا
-O-CH ₃	Nitration	30-40	0-2	60-70
-O-CH ₃	F-C Acylation	5-10	0-5	90-95
-NO ₂	Nitration	5-8	90-95	0-5
-CH ₃	Nitration	55-65	1-5	35-45
-CH ₃	Sulfonation	30-35	5-10	60-65
-CH ₃	F-C Acylation	10-15	2-8	85-90
-Br	Nitration	35-45	0-4	55-65
-Br	Chlorination	40-45	5-10	50-60

وقد أدت هذه الملاحظات ، والعديد من الملاحظات الأخرى إلى قيام الكيميائيين بتصنيف تجريبي للمجموعات البديلة المختلفة الشائعة في تفاعلات الاستبدال العطرية. وهكذا فإن البدائل التي تنشط حلقة البنزين تجاه الهجوم الالكتروفيلي بشكل عام تحل بشكل مباشر مواقع أورثو والبارا. مع بعض الاستثناءات ، مثل الهالوجينات التي تقوم بتسييط الاستبدال ويتوجه نحو الموضع ميتا مباشرةً. ويلخص الجدول التالي هذا التصنيف.

التوجيه وتأثير النشاط على الخلقه المستبدلة

العناصر المثبطة والتوجيه نحو اورثو وبارا	العناصر المسببة والتوجيه نحو الموضع ميتا	العناصر المنشطة والتوجيه نحو اورثو وبارا
-F	-CO ₂ H	-O ⁽⁻⁾
-Cl	-CO ₂ R	-OH
-Br	-CONH ₂	-OR
-I	-CHO	-OC ₆ H ₅
-CH ₂ Cl	-COR	-
-CH=CHNO ₂	-CN	OCOCH
	-SO ₂ R	-R
	-SO ₃ H	H ₃
	-NR ₃ ⁽⁺⁾	-NR ₂
	-PR ₃ ⁽⁺⁾	-
	-NO ₂	-NH ₂
		-C ₆ H ₅

المعلومات التي تم تلخيصها في الجدول أعلاه مفيدة جداً لترشيد وتوقع مسار تفاعلات الاستبدال العطرية ، ولكن في الممارسة العملية ، يجد معظم الكيميائيين أنه من المستحسن فهم المبادئ الفيزيائية الأساسية التي تسهم في هذا التصنيف التجريبي. لقد قمنا بالفعل بتحليل خصائص تنشيط أو إلغاء تنشيط البدائل من حيث التأثيرات الحثية والرنينية ، ويمكن استخدام هذه العوامل نفسها للتدليل علي تأثيرها على اتجاه الاستبدال.

اول شيء يجب إدراكه هو أن نسب الاستبدال في الأورتو والميتا والبارا في حالة معينة تعكس المعدلات النسبية للإحلال في كل موقع من هذه المواقع. إذا استخدمنا نيترو البنزين كمرجع ، يمكننا تعيين معدل التفاعل في أحد الكربونات ليكون 1.0. نظراً لوجود ستة كربونات مكافئة في البنزين ، فإن المعدل الإجمالي سيكون 6.0. إذا قمنا بفحص نواتج التولوين ، ثالثي بوتيل بنزين ، كلورو بنزين وإيثيل بنزوات بنفس الطريقة ، يمكننا تعيين معدلات نسبية إلى مواقع ortho ، meta و para في كل من هذه المركبات. وتظهر هذه المعدلات النسبية في الرسم التوضيحي التالي ، ويعكس المعدل الإجمالي الوارد أسفل كل هيكل نسبة 2 إلى 1 من مواقع ortho و meta إلى موضع بارا. يتم حساب المعدلات النسبية الإجمالية للتفاعل ، المشار إليها بالبنزين 1.0 ، بالقسمة على ستة. من الواضح أن مستقلبات

الألكيل تقوم بتفعيل حلقة البنزين في تفاعل النيترة ، وتقوم كل من بدائل الكلور وإستر بإبطال الحلقة.

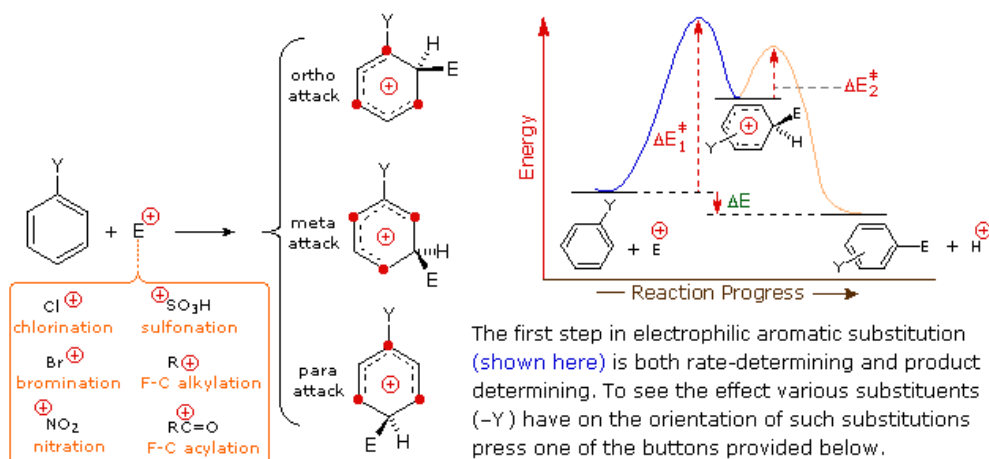
Rates of Nitration at Sites on the Benzene Ring

Total Rate	6.0	147	99	0.20	0.022
Relative Rate	1.0	24.5	16.5	0.033	0.004

من معدلات هذا النوع ، فمن مسألة بسيطة لحساب نسب الأيزومرات الاستبدال الثلاثة. التولوين يعطي 58.5% أورثو نيتروتولوين و 37% بارا نيتروتولوين و 4.5% فقط من الأيزومر ميتا نيتروتولوين. كبر حجم مجموعة ثلاثي البيوتيل يُعيق الهجوم في مواقع أورثو، حيث يكون خليط المنتج الإجمالي 16% أورثو ، و 8% ميتا و 75% بارا نيترو. وعلى الرغم من أن كلورو بنزين أقل تفاعلاً بكثير من البنزين ، فإن معدل الاستبدال بين أورثو وبارا يتجاوز إلى حد كبير ذلك الاستبدال لموضع ميتا ، ويعطي مزيجاً من المنتج بنسبة 30% من أورثو و 70% بارا من النيترو كلورو بنزين. وأخيراً ، أعطى إستر البنزويك غالباً منتج ميتا نيترو (73%) مصحوباً بأيزومو أورثو (22%) وبارا (5%) ، كما هو موضح في النسب النسبية. وتؤدي الدراسات المعادلة ومعدلات الإنتاج الخاصة برود الفعل البديلة الأخرى إلى استنتاجات مماثلة. على سبيل المثال ، تحدث كلورة التولوين الكهربائية في المولات مئات المرات أسرع من الكلورة للبنزين ، ولكن المعدلات النسبية تكون بحيث تكون المنتجات 60% أورثو كلورو بنزين و 39% بارا و 1% ميتا كلورو بنزين ، وهي نسبة مشابهة لتلك التي لوحظت في النيترة.

يظهر في الرسم التفاعلي التالي الطريقة التي تؤثر بها بدائل معينة على اتجاه الاستبدال اللكتروفيلي لحلقة بنزين. كما هو موضح في الرسم التوضيحي التالي، فإن الخطوة التي تحدد المنتج في آلية الاستبدال هي الخطوة الأولى ، وهي أيضاً الخطوة البطيئة أو تحديد المعدل. لذلك ليس من المستغرب أن يكون هناك علاقة عكسية بين التأثير المعزز لسعر بديل وتأثير توجيه الموقع. من الأفضل رؤية التأثير الدقيق لبدائل معينة من خلال النظر إلى

تفاعلاته مع الشحنة الموجبة الموزعة على مركبات وسيطة بنزينيوم المتولدة من الترابط مع الإلكتروفيل في كل موقع من مواقع الاستبدال الثلاثة. علي سبيل المثال يمكن القيام بذلك من أجل سبع بدائل تمثيلية موجودة أسفل الرسم التخطيطي.



Y— CH₃ Cl or Br NO₂ RC=O SO₃H OH NH₂

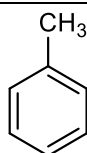
في حالة بدائل الألكيل ، يكون تثبيت الشحنة أكبر عندما تكون مجموعة الألكيل مرتبطة بأحد الكربونات الموجبة الشحنة في البنزينيوم ايون (كاتيون) الوسيطة. يحدث هذا فقط في هجوم الإلكتروفيلي لمواقع أورثو وبارا، لذلك تفضل هذه البدائل تشكيل هذه النواتج. ومن المثير للاهتمام ، أن بدائل الألكيل الأولية ، خاصة الميثيل ، توفر استقراراً أكبر في الشحنة المجاورة مقارنة بالمجموعات المستبدلة (لاحظ زيادة تفاعل التولوين مقارنة مع ثالثي-بيوتيل بنزين).

تحتوي النيتروز مجموعة النيترو (2NO) وحمض السلفونيك (H₂SO₄) و carbonyl (C = O) على شحنة موجبة كلياً أو جزئية على الذرة المرتبطة للحلقة العطرية. ولذلك ان الاستبدال في الوضع ميتا اكبر بكثير من أورثو وبارا.

كل الهالوجين (X) ، او NR2 جميعها تمارس تأثير حثي مثبت للاستقرار على شحنة موجبة متجاورة ، بسبب الإرتداد الكهربائي العالي للذرات البديلة. في حد ذاته ، هذا من شأنه أن يحل محل الاستبدال ميتا ؛ ومع ذلك ، فإن هذه الذرات المستبدلة لها جميعها أزواج إلكترون غير مرتبطة برباط والتي تعمل على تثبيت شحنة موجبة متجاورة من خلال الرابطة pi ، مما يؤدي إلى خلع الشحنة. وبالتالي ، فإن كل هذه المستبدلات تقوم باستبدالها مباشرة بمواقع ortho و para. إن التوازن بين التأثير الحثي والتبادل بين الروابط المزدوجة من p-p في مستبدلات النيتروجين والأكسجين له تأثير شامل على مستوى البنزينونيوم وسيزيد من معدل الإحلال بشكل ملحوظ. في حين أن بدائل هالوجين لها تأثير مزعزع للاستقرار.

الكيل بنزين

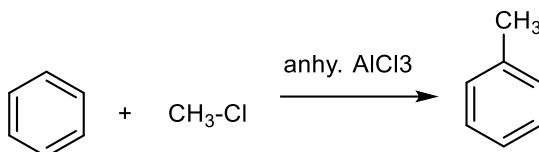
الطولوين



الطولوين هو سائل عديم اللون مع رائحة مميزة ، درجة الغليان 111°C

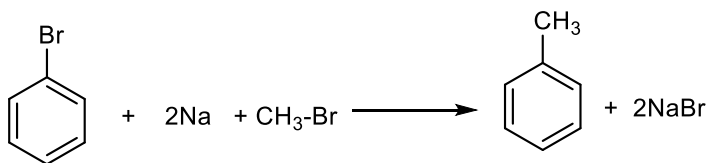
طرق التحضير

1- باستخدام تفاعل الكيل فريدل كرافت

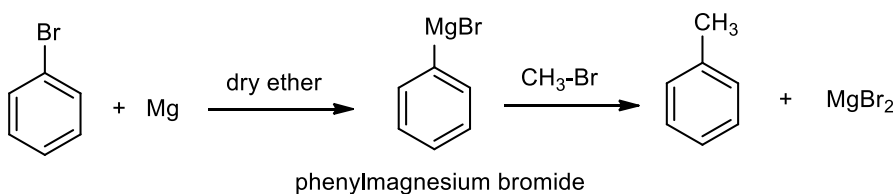


2- تفاعل فورتز فيتج:

بتأثير معدن الصوديوم على خليط من بروموبنزن وبروميد الميثيل



3- باستخدام كاشف جرينيارد:

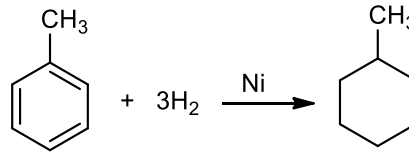


التفاعلات الكيميائية للطولوين:

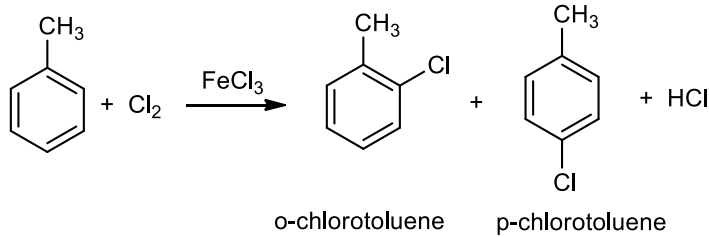
1- تفاعلات الحلقة

1- الهدرجة:

الهدرجة الحفازة للتولوين تنتج ميثيل سيكلو هكسان.

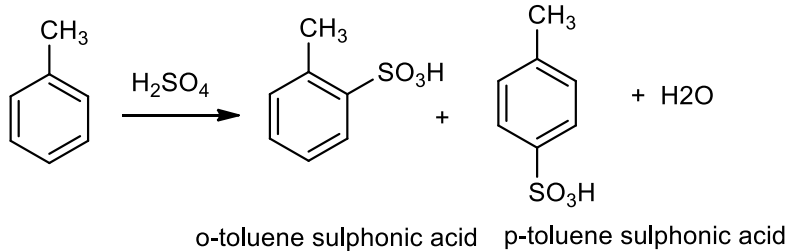


2- الهالجنة: في وجود حامض لويس الكلور أو البروم يهاجم الحلقة لإعطاء مزيج من أورثو والبارا كلوروتولين.



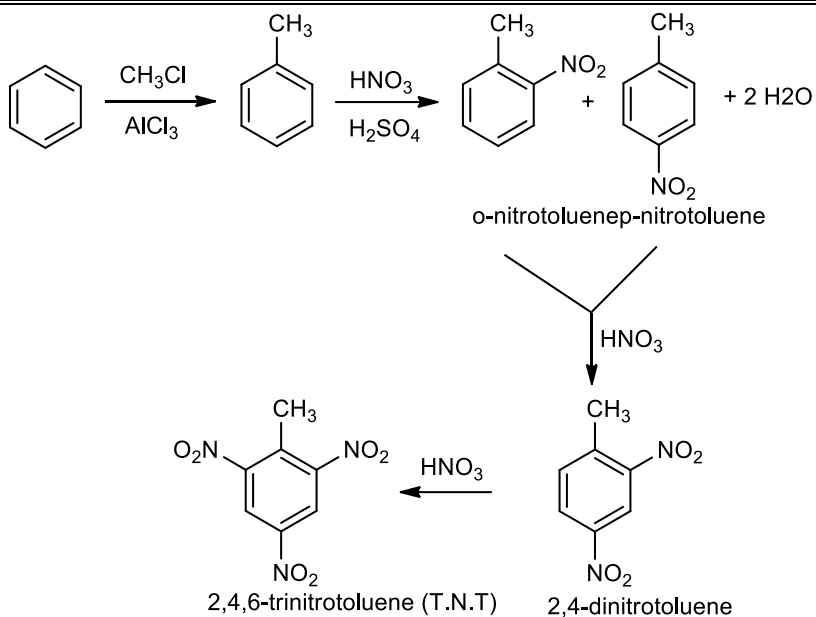
3- السلفنة:

يمكن سلفنة التولوين بفعل تركيز H_2SO_4 المركز لإعطاء خليط من أورثو وبارا حمض الطولين سلفونك في درجات الحرارة المنخفضة (أقل من 100 درجة مئوية) مفضلا تشكيل الأيزومر أورثو ، بينما في درجة الحرارة العالية يفضل الأيزومر بارا.



4- النيترة:

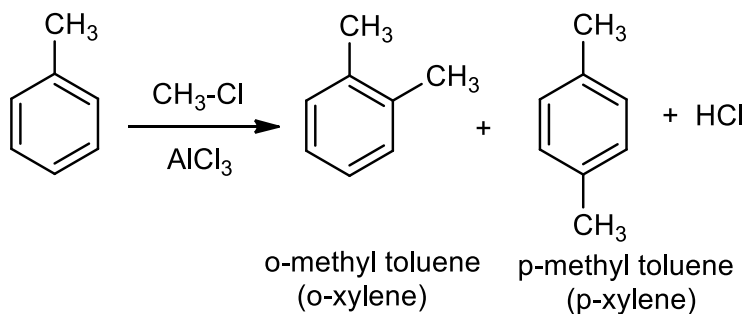
عند تفاعل الطولين مع خليط من حمض النيتريك المركز وحمض السلفونك المركز يعطي خليط من أورثو وبارا نيترو طولين. النيترة مره اخري تؤدي الي تكوين (T.N.T) تراي نيترو طولين



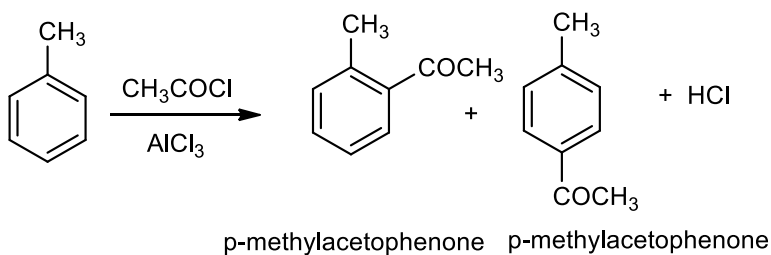
5- تفاعل فريدل كرافت:

1- الالكه: تفاعل الطولين مع كلوريد الميثيل في وجود كلوريد الالومنيوم تعطي

خليط من ايزوميرات الزيلين



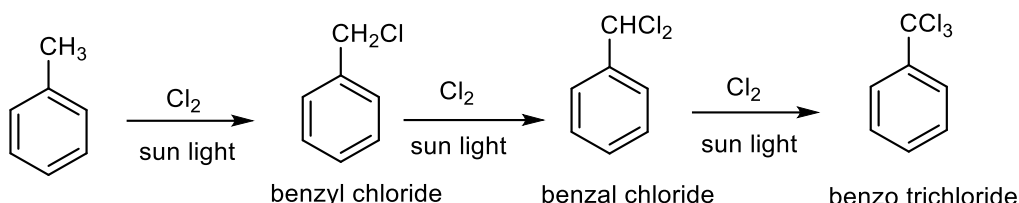
2- **الاسيلة:** اسيله الطولين تعطي مشتق بارا وارثو.



(A) تفاعلات السلسلة الجانبية:

1- الهلجنة: فوجود ضوء الشمس المباشر ودرجات الحرارة العالية يتم التفاعل

حصريا علي السلسلة فقط.

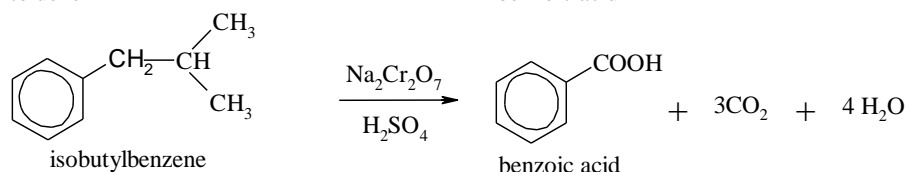
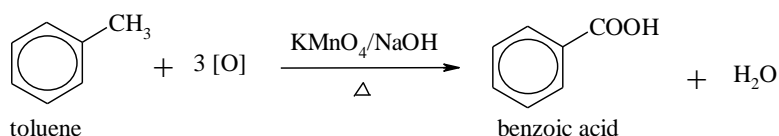


2- الاكسدة:

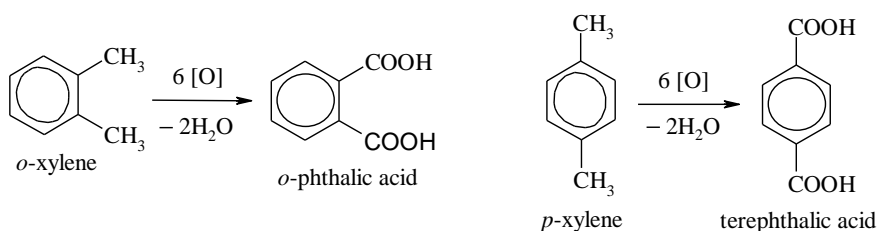
يتأكسد تحت شروط اكسدة قوية مثل (لاكسدة: يتأكسد تحت شروط اكسدة قوية

مثل (KMnO₄/NaOH : NaCr₂O₇/H₂SO₄) تتأكسد السلسلة الجانبية

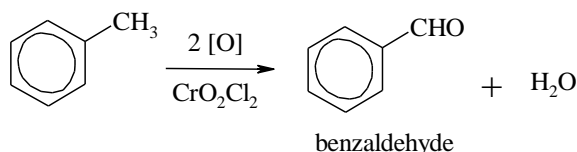
بتكسيها وتحولها لمجموعه COOH



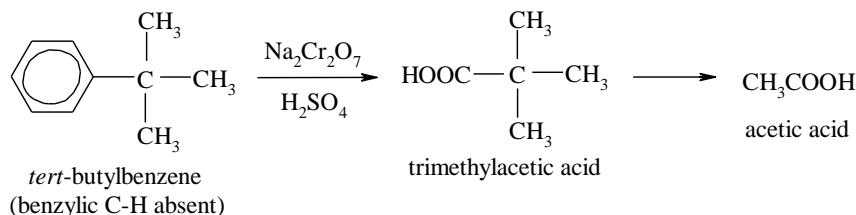
الايزوميرات الثلاثة للزيلين تعطي حمض الفثاليك المقابل



الطولوين عند الاكسدة الضعيفة مثل كلوريد الكروميل يعطي البنزالدهيد



يشير تحويل ألكيل بنزين إلى حمض البنزويك مع أكسدة قوية كما هو مذكور أعلاه ، إلى أن حلقة البنزين أكثر استقرارًا من السلاسل الجانبية. هذا هو الصحيح كلما تحتوي السلسلة الجانبية على الأقل ذرة كربون. اما إذا كانت السلسلة الجانبية لا تحتوي على رابطة $H - C$ عند الكربون الجذر ، فإنها أكثر مقاومة للانحطاط التأكسدي ، ولا يتشكل حمض البنزويك.

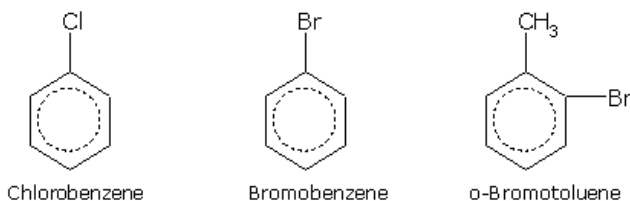


يوضح مظهر مجموعة COOH على الحلقة العطرية بواسطة أكسدة قوية علي موضع النقطة أو النقاط التي تم إرفاق السلسلة الجانبية بها.

هاليدات الأريل (Aryl Halides)

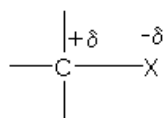
مقدمة:

تسمى مشتقات الهالوجينات الأروماتية ب (هالوآرين) ويمكن الحصول عليها من استبدال ذرة هيدروجين في الحلقة بذرة هالوجين (F, Cl, Br and I) وتكون الصيغة العامة لها: ArX حيث Ar تعني آرين X تعني الهالوجين ومن أمثلتها:



طبيعة الرابطة C-X:

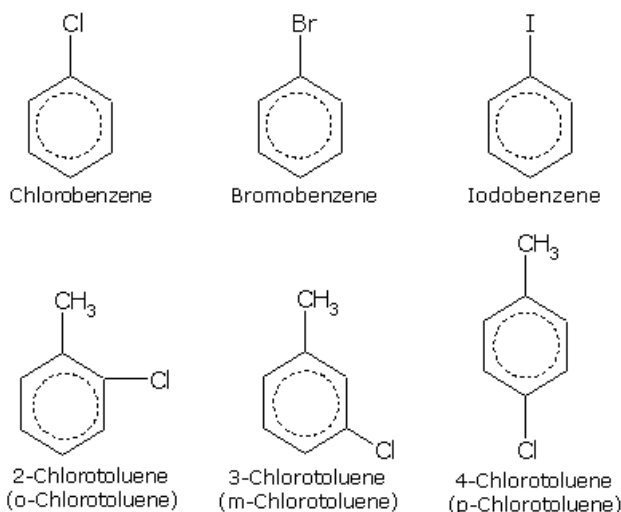
تعتبر مركبات الهالوجين من أنشط المركبات وذلك نتيجة وجود قطبية فى الرابطة بين الكربون والهالوجين لفرق السالبية الكهربية بين الكربون والهالوجين.



ومركبات الفلوريد أعلى فى النشاطية من الكلوريد من البروميد ثم اليوديد وذلك لأن الفلور أعلاهم فى السالبية الكهربية وبالتالي يزيد الاستقطاب.

تسمية الهاليدات الأروماتية:

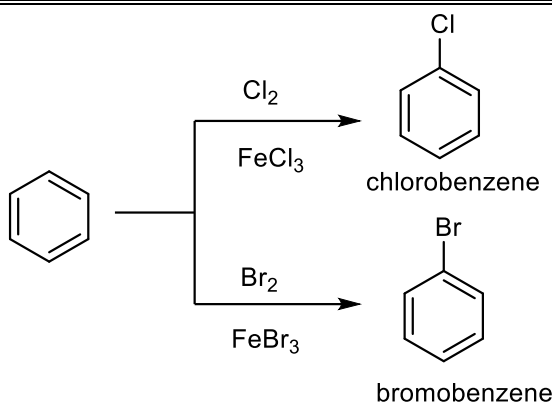
تسمى هاليدات الأريل بإضافة مقطع "هالو" (فلورو , كلورو , برومو , ايودو) متبوعا بإسم المركب الأروماتى كما فى الأمثلة اتالية:



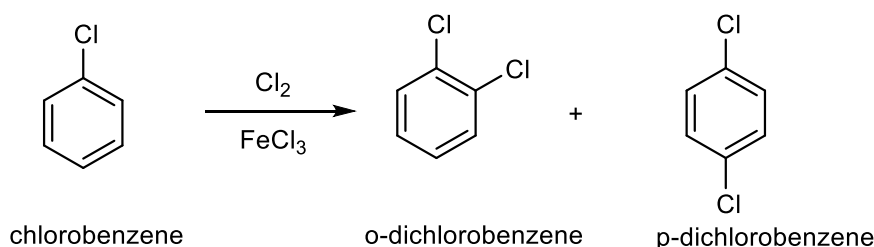
تحضير الهاليدات الأروماتية:

1- الهلجنة المباشرة للحلقة الأروماتية:

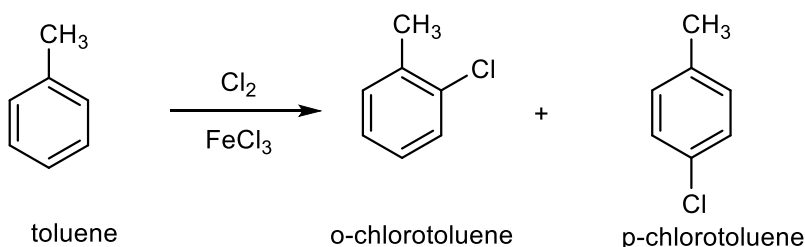
فى هذه الطريقة تتم الهلجنة مباشرة بإضافة الهالوجين للمركب الأروماتية فى وجود أحد احماض لويس مثل (FeCl₃, FeBr₃, AlCl₃) كعامل حفاز.



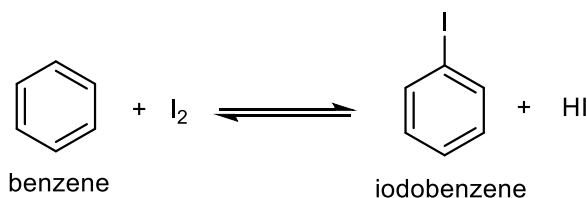
يعتبر تفاعل الهلجنة تفاعل استبدال الكتروليفي وقد سبق شرح ذلك في هجئة البنزين.



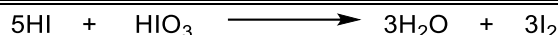
وبالمثل هجئة الطولين ليعطى مخلوط من الأورثو والبارا هالوطنولين.



وتصلح طريقة الهلجنة المباشرة مع الكلوريد والبروميد ولكن لا تصلح في تحضير الفلوريد لأنه تفاعل عنيف ولا يمكن السيطرة عليه وكذلك لا يصلح للأليوديد وذلك بسبب ان التفاعل يكون عكسيا بسبب وجود غاز يوديد الهيدروجين في التفاعل.



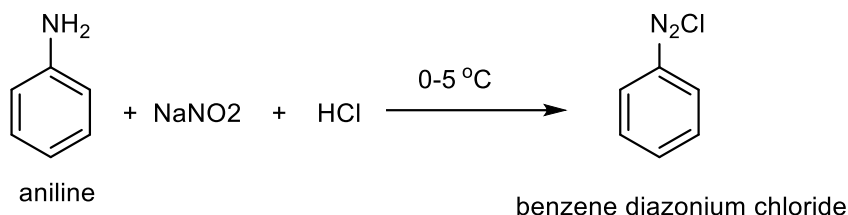
ولكن يمكن تحضير أيودوبنزين في وجود عامل مؤكسد مثل حمض يوديك او حمض النيتريك والذي يؤكسد غاز يوديد الهيدروجين المنبعث من التفاعل.



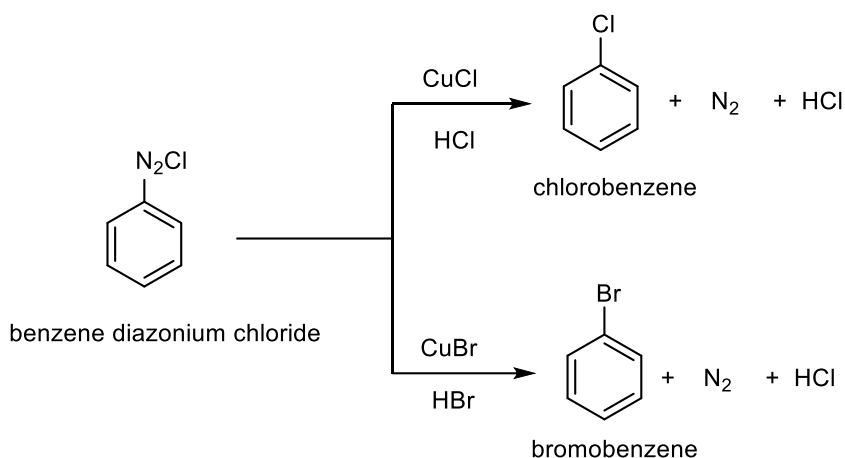
2- تفاعل ساندماير:

فى هذه التفاعل يضاف أملاح الدايازونيوم المحضرة حديثاً مع كلوريد النحاسوز أو بروميد النحاسوز فى وجود حمض (HCl or HBr).

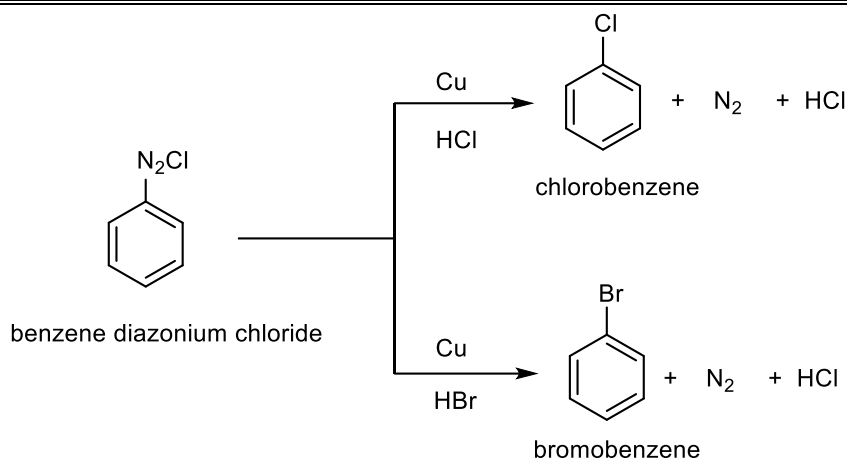
ويتم تحضير أملاح الدايازونيوم عن طريق إضافة HCl ونيتريت الصوديوم على الأنيلين فى درجة حرارة 0-5°C.



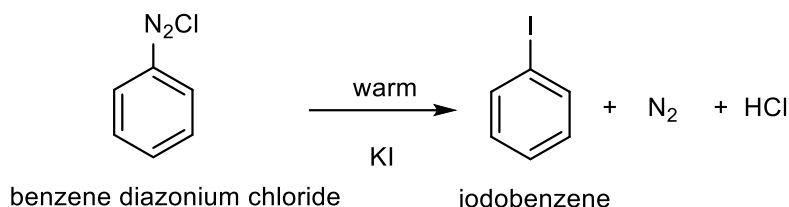
ثم يستخدم ملح الدايازونيوم الناتج لتحضير الهالوبنزين كما يلى:



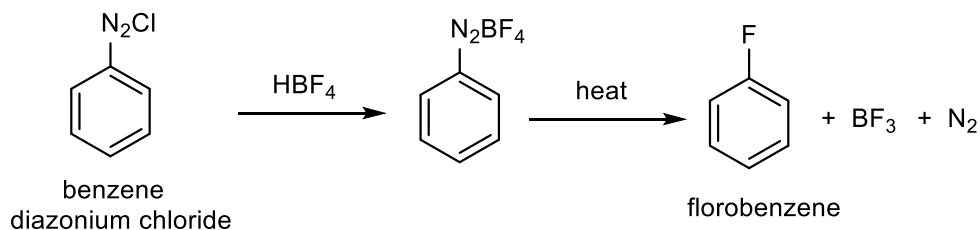
قام العالم جيتزمان (Gattermann) بتعديل طريقة ساندماير وذلك باستبدال كلوريد النحاسوز أو بروميد النحاسوز بفلز النحاس وفى وجود (HCl or HBr) أيضاً.



ويمكن تحضير أيodobenzين من تدفئة كلوريد الدايازونيوم وفي وجود يوديد البوتاسيوم.

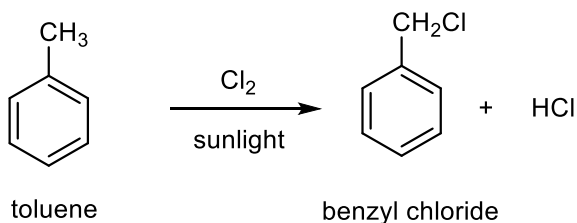


وكذلك يمكن تحضير الفلوروبنزين من تفاعل كلوريد الدايازونيوم مع حمض الفلوروبوريك

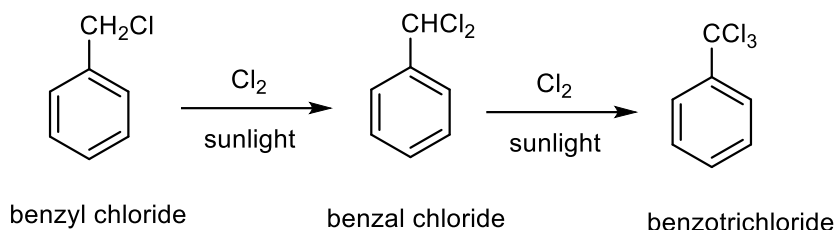


تحضير هاليد الأريل ألكيل:

يمكن تحضيرها من الهلجنة المباشرة للهيدروكربونات الأروماتية وعلى سبيل المثال عند امرار غاز الكلور على الطولين في وجود ضوء الشمس يعطى كلوريد البنزيل.



ويمكن عمل استبدال لذرة هيدروجين ثانية وثالثة بنفس الطريقة بزيادة معدل امرار غاز الكلور.



الخواص الفيزيائية لهاليدات الأريل:

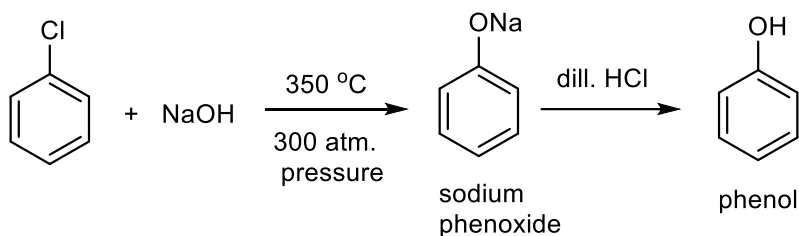
- تكون سائل عديم اللون ويمكن تكون بلورات صلبة
- أثقل من الماء ولا تذوب في الماء ولكن تذوب في المذيبات العضوية
- درجة الغليان ودرجة الانصهار لهاليدات الأريل تكون قريبة من درجة هاليدات الألكيل المحتوى على نفس عدد ذرات الكربون.

الخواص الكيميائية لهاليدات الأريل:

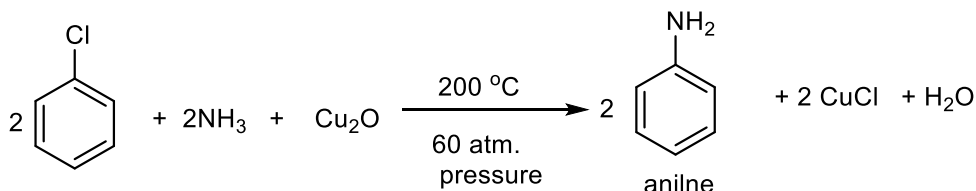
تعتبر هاليدات الأريل أقل نشاطا من هاليدات الألكيل ويمكن اجراء التفاعلات الآتية:

1- تفاعلات استبدال الهالوجين: وتشمل كلا من:

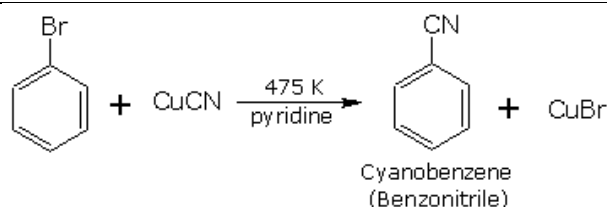
أ. الاستبدال بمجموعة هيدروكسيل لتكوين الفينول:



ب. الاستبدال بمجموعة أمين لتكوين الأنيلين:

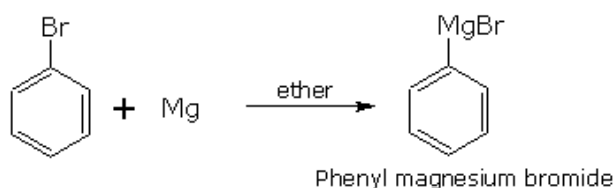


ج. الاستبدال بمجموعة سيانيد:

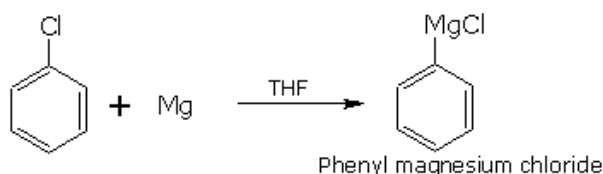


2- التفاعل مع الماغنسيوم:

يتفاعل هاليد الأريل من الماغنسيوم في وجود الأثير الجاف لتكون كواشف جرينيارد وهي كواشف مهمة جدا لتحضير العديد من المركبات العضوية

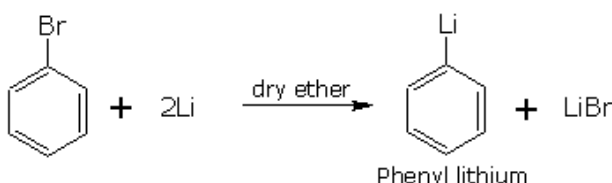


يمكن للكلوروبنزين ان يتفاعل مع الماغنسيوم في وجود رباعي هيدروفيوران (THF) كمذيب بديل للإثير.



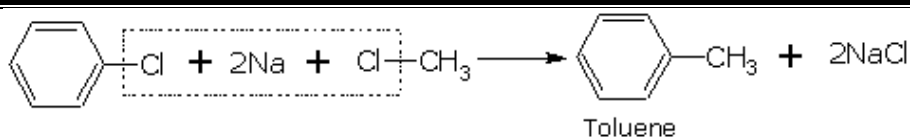
3- التفاعل مع الليثيوم:

البرومو والأليودوبنزين يتفاعل مع الليثيوم في وجود الإثير الجاف لتكوين مركبات عضوية معدنية.

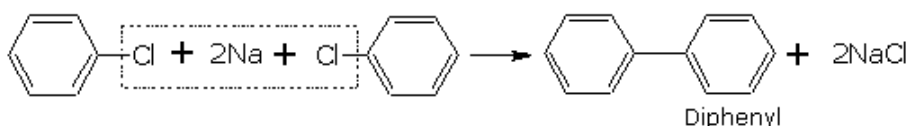


4- التفاعل مع الصوديوم (تفاعل فورتنز):

عند تسخين هاليد الأريل مع هاليد الألكيل في وجود فلز الصوديوم وإثير يستبدل ذرة الهالوجين بمجموعة الألكيل.

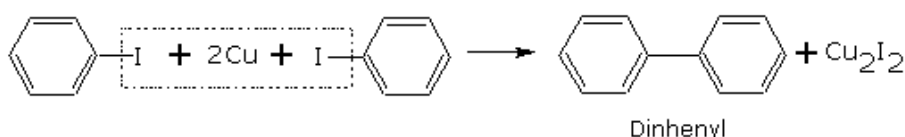


أيضا يمكن ان يتفاعل هاليد الأريل مع الصوديوم ليعطى ثنائى الفينيل



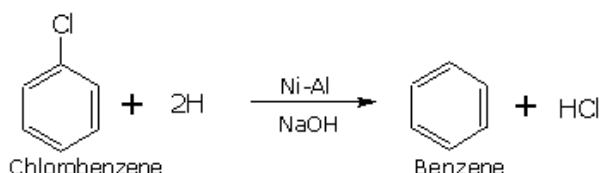
5- التفاعل مع فلز النحاس (تفاعل وولمان):

يوديد البنزين عند تسخينه مع بودرة النحاس يعطى ثنائى الفينيل



6- الاختزال:

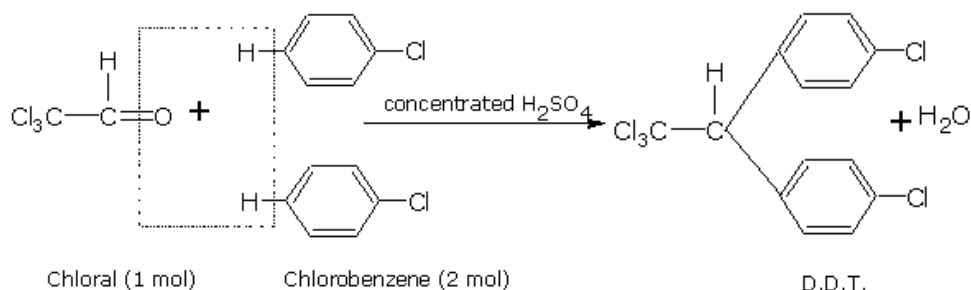
يتم الاختزال بهيدريدالليثيوم أليومنيوم LiAlH_4 أو بإستخدام سبيكة النيكل أليومنيوم (Ni-Al) ويتم الاختزال عن طريق هيدروجين محضر حديثا



7- تحضير الديى دى تى D.D.T (2,2-ثنائى (بارا كلوروفينيل)-1,1,1-ثلاثى

كلوروايثان):

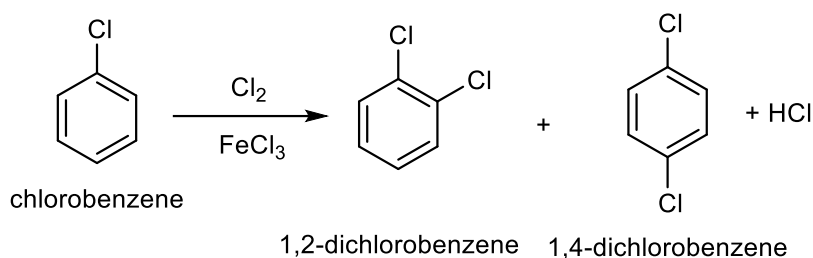
يحضر من تسخين الكلورال مع كلوريد البنزين فى وجود حمض الكبريتيك المركز. وهو مركب يستخدم كمبيد حشرى.



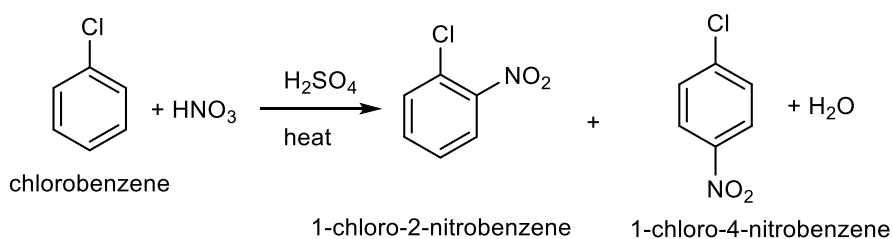
8- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي في الحلقة:

الهالوجينات توجه للمواضع أورثو وبارا ومن تفاعلات الاستبدال الألكتوفيلي:

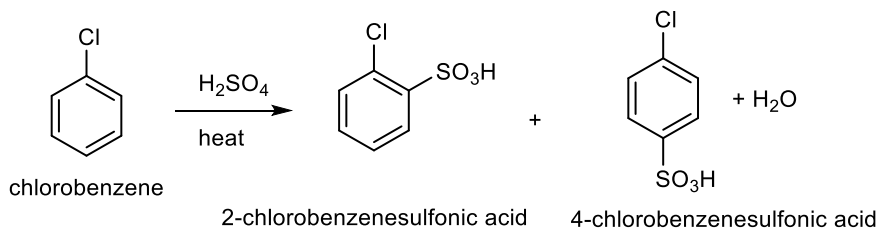
أ. الهلجنة:



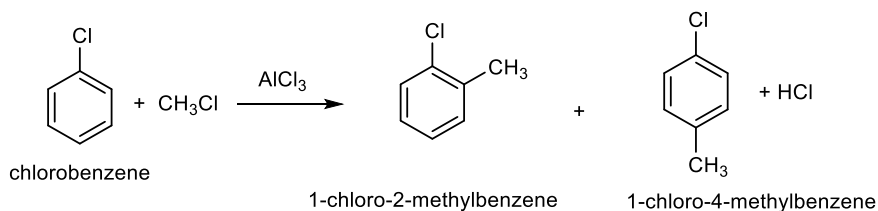
ب. النيترة:

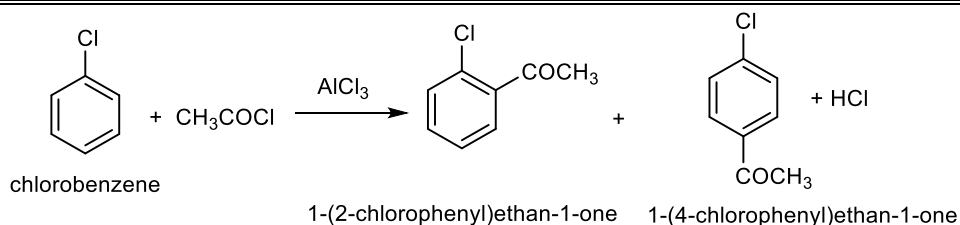


ج. السلفنة:



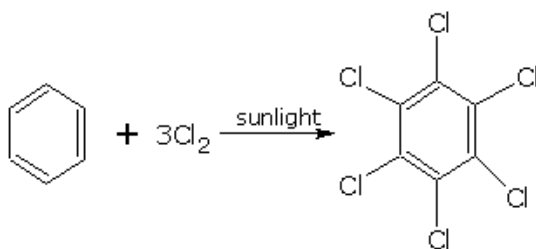
د. فريدل كرافت الكلة وأسيلة:





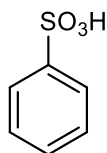
9- تحضير الجامكسان (سداسى كلوريد البنزين): BHC

ينتج من كلورة البنزين فى وجود ضوء الشمس وهو يستخدم كمبيد للآفات الزراعية.

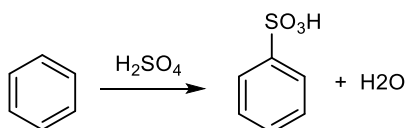


أحماض السلفونيك الأروماتية

1- حمض السلفونيك بنزين



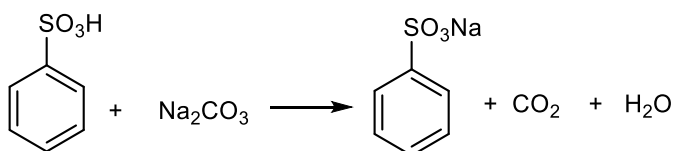
يمكن تحضيره من السلفنة للبنزين باستخدام حمض الكبريتيك المركز



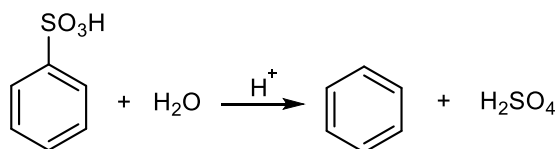
الخواص الكيميائية:

1- الحامضية: حمض السلفونيك بنزين يتفاعل كحمض ولذلك فهو يعطى فوران

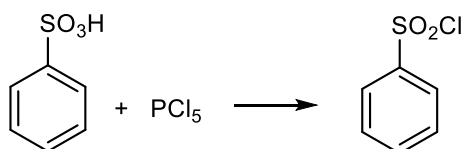
وتساعد ثانى أكسيد الكربون عند اضافة كربونات الصوديوم.



2- نزع مجموعة السلفونيك: ويمكن نزعها عن طريق إضافة حمض هيدروكلوريك مخفف عند درجة حرارة عالية وتحت ضغط عالي

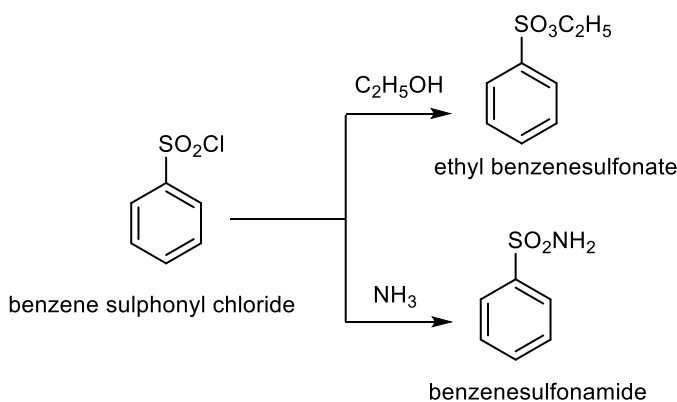


3- مع خامس كلوريد الفوسفور: يتفاعل ليعطى كلوريد السلفونيل البنزين

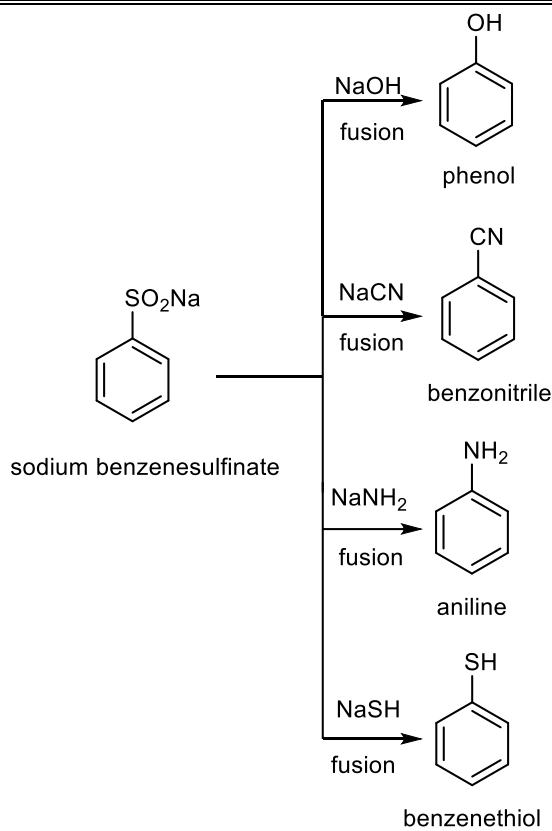


benzene sulphonyl chloride

كلوريد السلفونيل البنزين يتفاعل مع الحكولات والأمونيا والأمينات ليعطى استرات والسلفوناميد.

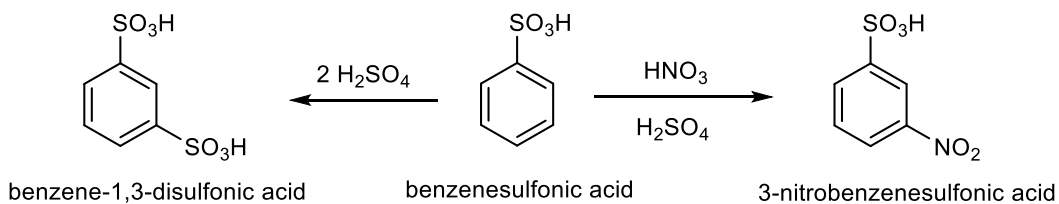


4- استبدال مجموعة السلفونيك: عند صهر ملح صوديوم سلفات البنزين مع بعض الأملاح القلوية يحدث استبدال لمجموعة السلفونيك.



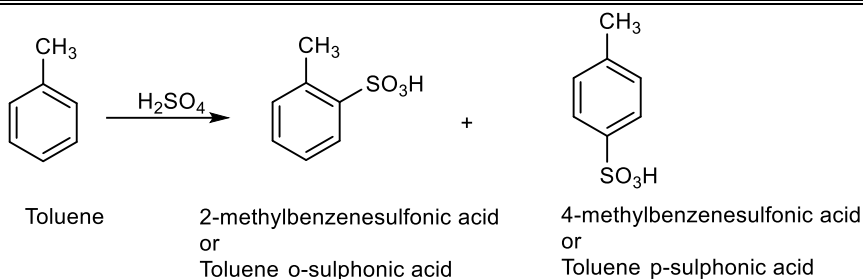
5- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي للحلقة:

مركبات السلفونيك توجه للموضع ميتا ونظرا لقوة السحب لمجموعة السلفونيك فإن الحلقة تكون أقل نشاطا تجاه الاستبدالات الإلكتروفيلية ولذلك نجد صعوبة في تفاعلات الهلجنة والنيترة والسلفنة ولا يمكن إجراء تفاعل فريدل كرافت.



2- حمض سلفونيك الطولوين

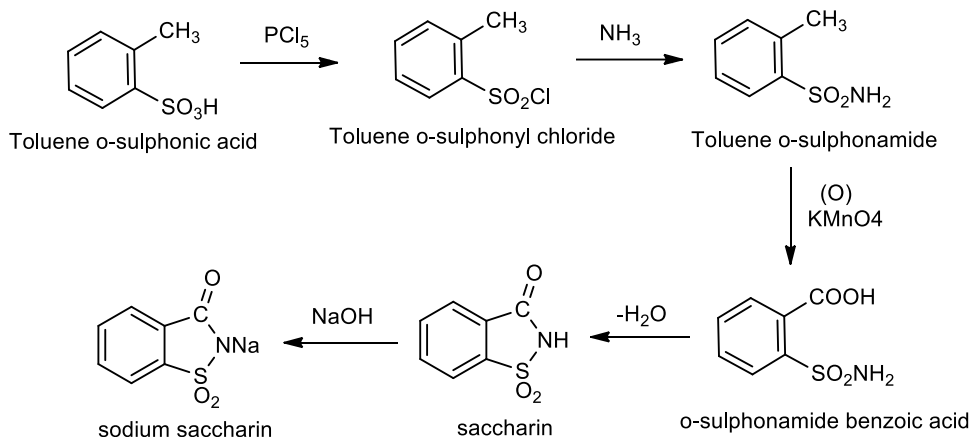
سلفنة الطولوين عن طريق حمض الكبريتيك المركز يعطى أورثو وبارا سلفونيك الطولوين



التطبيقات الصناعية لمركبات حمض سلفونيك الطولين:

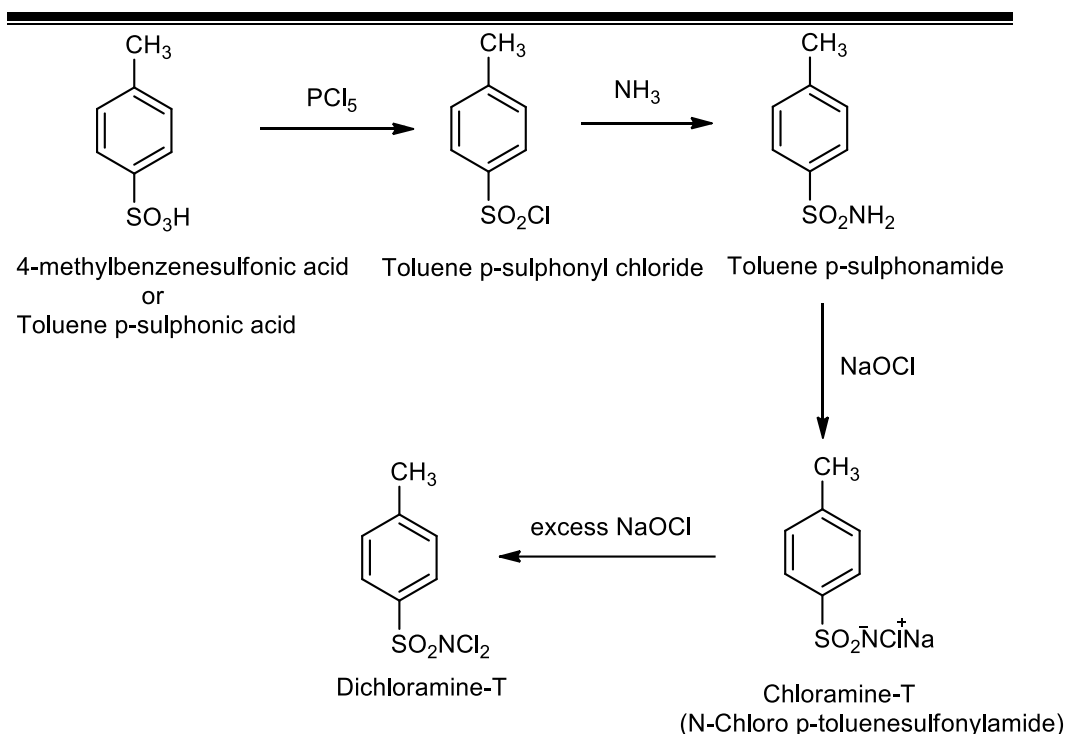
1- تحضير السكرين: السكرين هو مادة بلورية عديمة اللون , درجة انصهاره 224 درجة سيلوزية وذات طعم حلو ولذلك فهو يستخدم بديل السكر لمرضى السكر والراغبون في التخسيس ويعرف بسكر الدايت.

ويمكن تحضير السكرين من أورثو سلفونيك طولين:



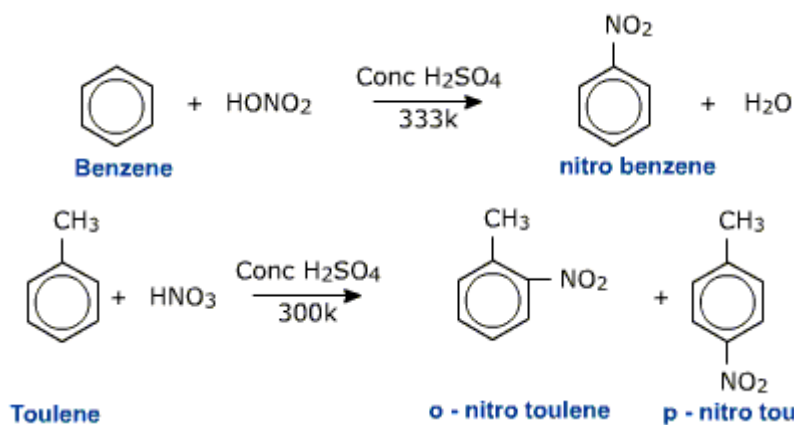
2- تحضير الكلورامين تى:

وهو مادة بيضاء ودرجة الانصهار 130 درجة سيلوزية ويستخدم كمطهرات ويمكن تحضيره من بار سلفونيك الطولين.



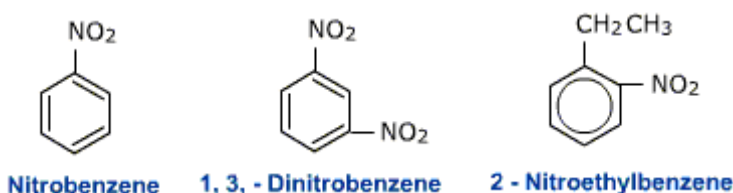
مركبات النيترو الأروماتية

يمكن تحضيرها من نيترة المركبات الأروماتية باستخدام حمض الكبريتيك والنيتريك المركزين وهو تفاعل استبدال إلكتروفيلى.



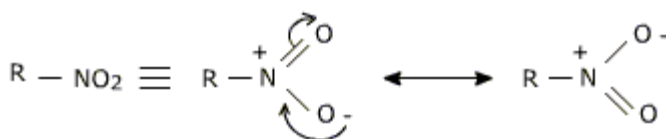
تسمية مركبات النيترو:

يمكن تسمية مركبات النيترو عن طريقة اضافة مقطع نيترو قبل إسم المركب الأروماتى.



التركيب الإلكتروني لمركبات النيترو:

الصيغة الكيميائية لمجموعة النيترو تكتب كرنين بين شكلين ايونيين.



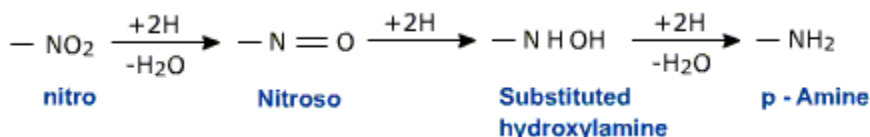
الخواص الفيزيائية:

- مركبات النيترو كمثال لها النيتروبنزين لها رائحة اللوز المر
- مركبات النيترو لا تذوب فى الماء ولكن تذوب فى المذيبات العضوية.

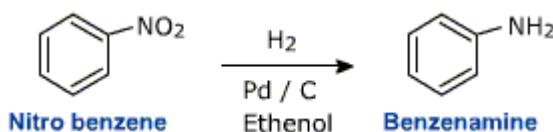
الخواص الكيميائية:

1- الاختزال:

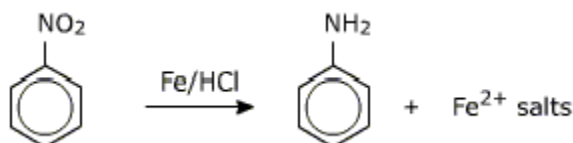
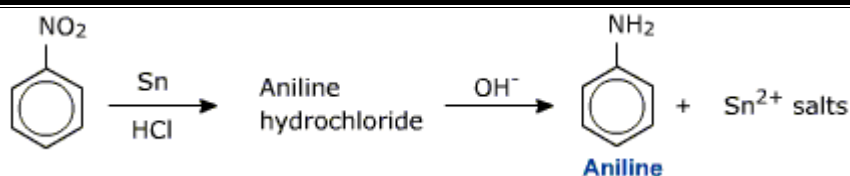
مجموعة النيترو يمكن ان تختزل بعوامل مختلفة ويمر بمراحل مختلفة حيب قوة العامل المختزل



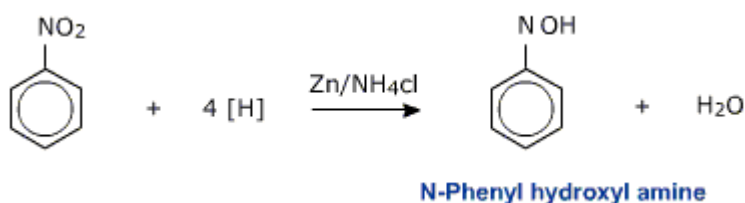
أ - **الاختزال الحفرى:** ويتم الاختزال الى الأمين المقابل فى وجود فلز مثل البلاتينيوم كربون أو النيكل كعامل حفاز ووجود الإيثانول كمذيب.



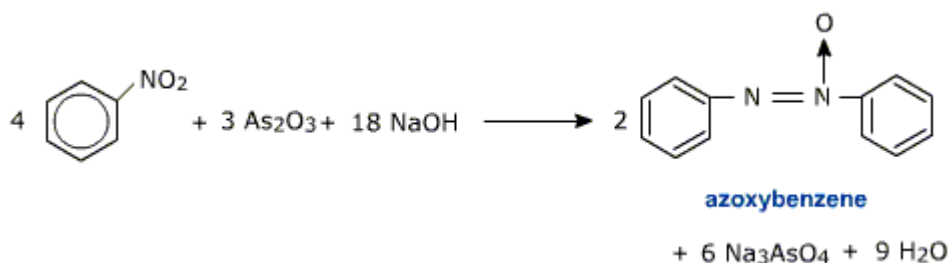
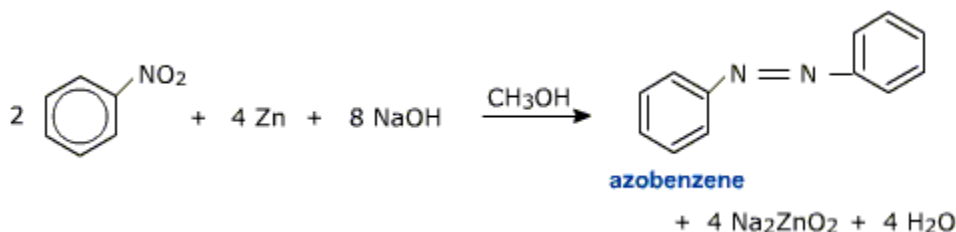
ب- **الاختزال بفلز فى وسط حامضى:** الفلزات مثل الحديد أو القصدير أو الزنك (Fe, Sn and Zn) يمكن أن تختزل مجموعة النيترو فى وجود حمض الهيدروكلوريك HCl ليعطى الأمين المقابل.



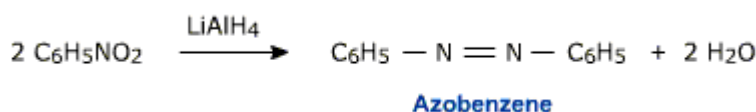
ج- الأختزال في وسط متعادل: يتم الأختزال عن طريق تراب الزنك وفي وجود كلوريد الأمونيوم ليعطى الهيدروكسيل الأمين المقابل.



د- الأختزال في الوسط القاعدي: ويتوقف الناتج على طبيعة العامل المختزل:

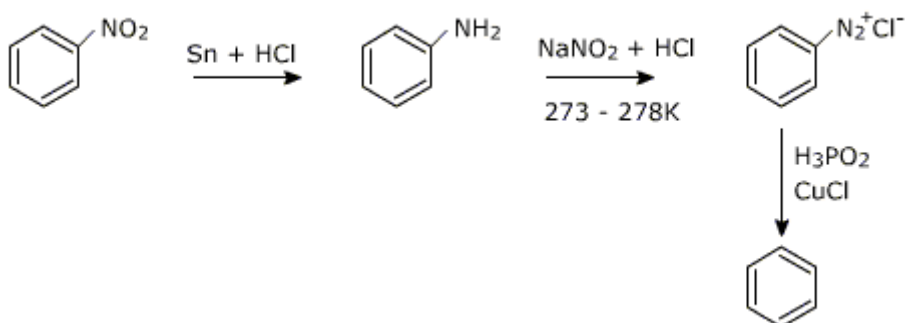


هـ- الأختزال بواسطة هيدريد الليثيوم ألومنيوم: يعطى مركبات الأزو.



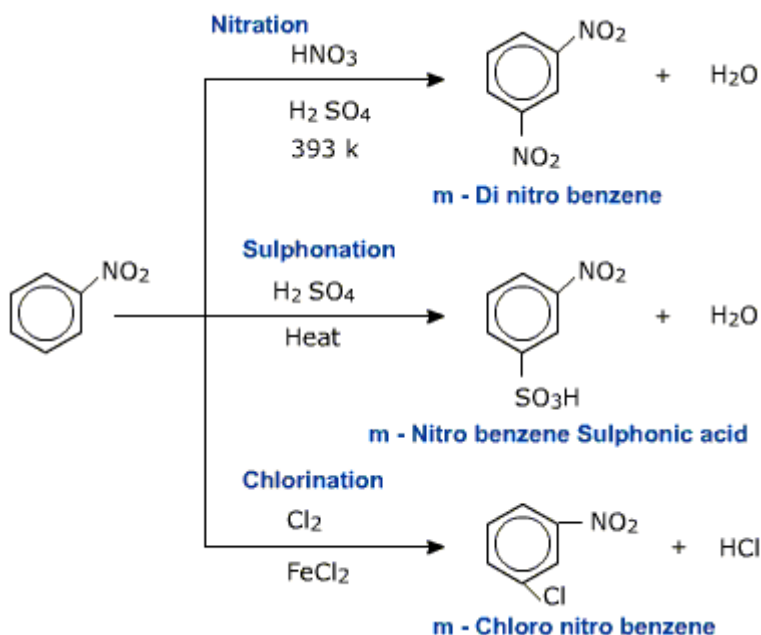
2- ازالة مجموعة النيترو: يمكن ازالة مجموعة النيترو بالخطوات الآتية:

1. اختزال مجموعة النيترو الى أمين.
2. تفاعل الأمين مع حمض النيتروزو ليعطى أملاح الدايازونيوم.
3. ازالة مجموعة الأزو عن طريق مخلوط حمض الفوسفوريك وكلوريد النحاسوز.



3- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي للحلقة:

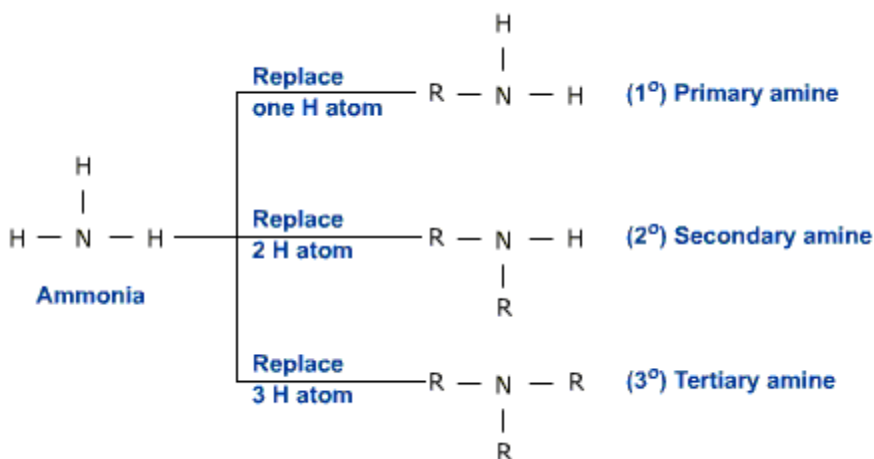
توجه مجموعة النيترو الى الموضع ميتا ونظرا لقوة سحب مجموعة النيترو فقد نجد صعوبة فى اجراء تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي مثل الهلجنة والسلفنة والنيترة ولا يمكن اجراء فريدل كرافت.



الأمينات الأروماتية

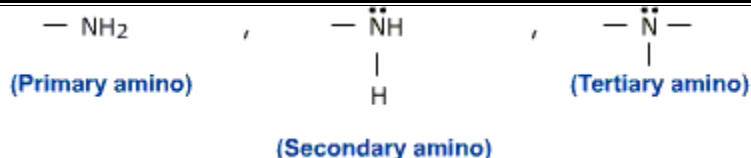
مقدمة:

يمكن اعتبار الأمينات كمشتقات الألكيل أو الأريل للأمونيا. يتم الحصول عليها عن طريق بدائل واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين من الأمونيا بواسطة مجموعات الألكيل أو الأريل. ويمكن تصنيفها إلى أمينات أولية أو ثانوية أو ثالثة حسب ما إذا كان قد تم استبدال ذرتين أو ثلاث ذرات من الأمونيا بمجموعة الألكيل أو الأريل .



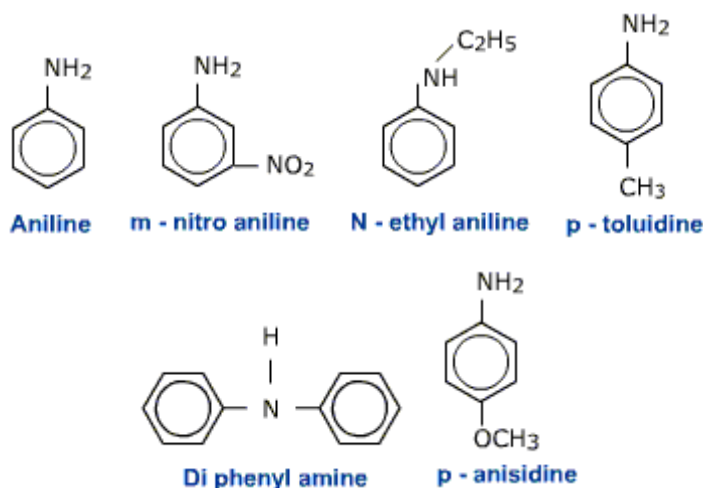
بالتالي فإن المجموعات الوظيفية المميزة للأمينات الأولية والثانوية والثالثة هي:

:



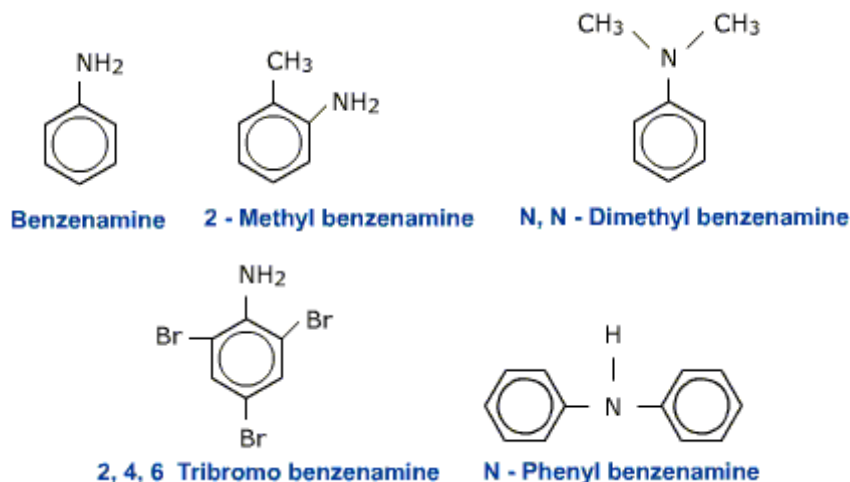
تسمية الأمينات الأروماتية:

1- التسمية الشائعة: وتتم بإضافة مقطع أمين الى أسم مجموعة الأريل أو ممكن تكون التسمية كمشتق للأنيلين.

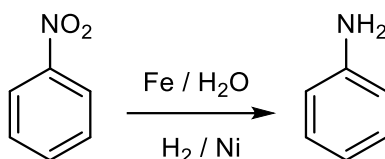


2- تسمية الأيوباك: IUPAC

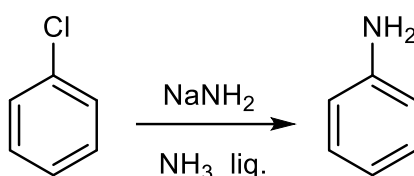
أبسط أمين أروماتى هو أمين البنزين وتسمى الأمينات الأخرى منسوبة الى أمين البنزين.



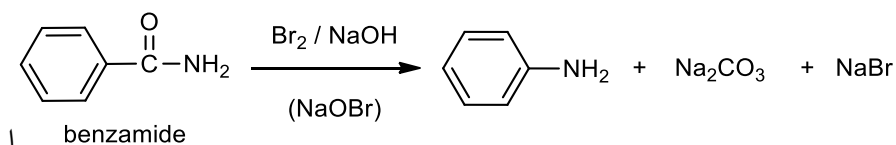
1- اختزال مركبات النيترو:



2- من مركبات الهاليد الأروماتية:

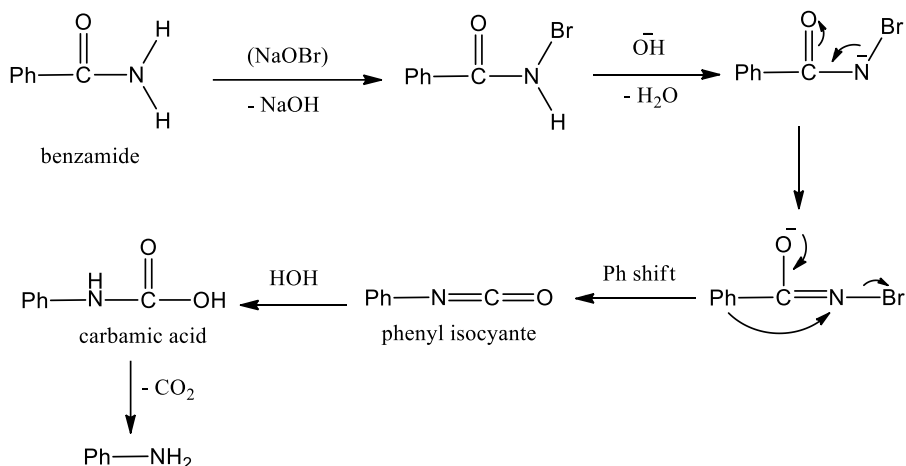


3- تفاعل هوفمان: يتفاعل الأميدات مع البروم وفى وجود قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم.

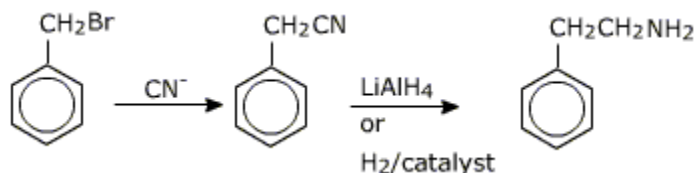


لأمين المحضر بهذه الطريقة يكون أقل ذرة كربون من المتفاعل الأساسى.

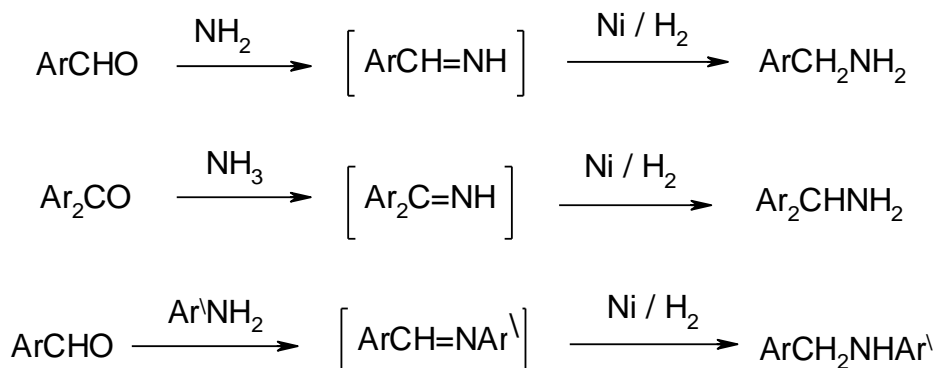
Mechanism



4- اختزال مركبات النيترايل:

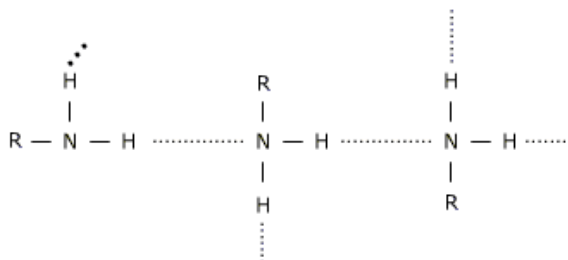


5- من المركبات الكربونيلية:

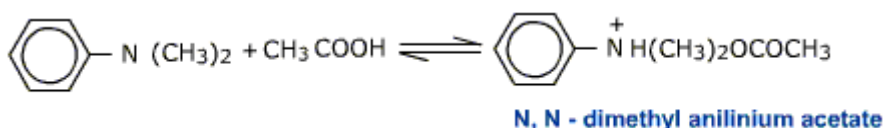
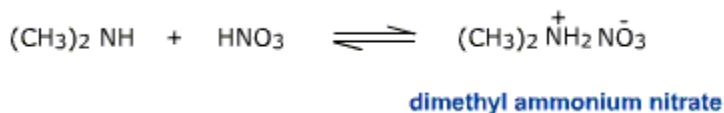
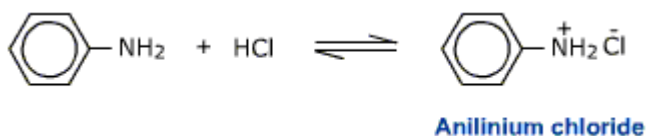


الخواص الفيزيائية:

- الأمينات البسيطة سوائل وعالية مواد صلبة.
- معظم الأمينات الأروماتية عديمة اللون في الصورة النقية ولكن تتحول إلى ملونة نتيجة الأكسدة بالهواء الجوى.
- درجة غليان الأمينات الأروماتية عالية نتيجة الاستقطاب الموجود في الجزيء , فجميع الأمينات يمكن أن تكون روابط هيدروجينية فيما بينها وذلك يعمل على ارتفاع درجة الغليان أو درجة الانصهار في الأمينات الصلبة.

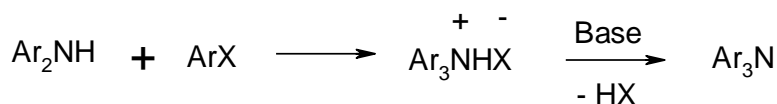
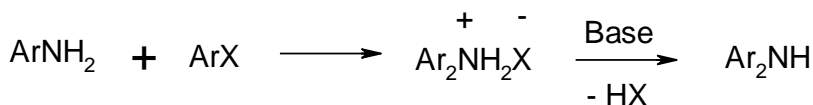


- **تكوين الملح:** الأمينات جميعها تسلك سلوك القلويات ولذلك فهي تتفاعل مع الأحماض وتكون أملاح.

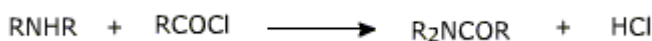
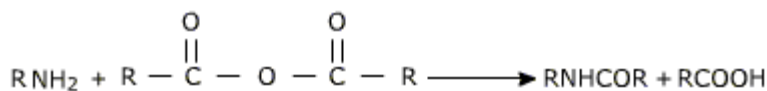
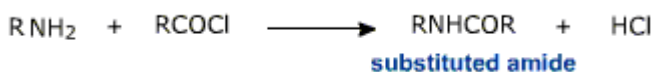


الخواص الكيميائية:

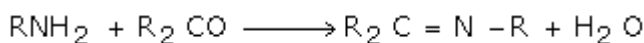
- 1- **الألكلة:** هاليدات الأريل تتفاعل مع الأمينات الأولية والثانوية كنيكلوفيل وتحول الأمين الأولى الى ثانوى والثانوى الى ثالثى.



- 2- **الأسيلة:** الأمينات الأولية والثانوية تتفاعل مع هاليدات الأحماض أو انهيدريدات الأحماض لتعطى الأميدات.

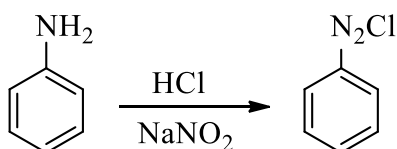


- 3- **التفاعل مع المركبات الكربونيلية:** يتفاعل الأمينات الأولية مع الألدهيد أو الكيتون ليعطى الإيمين ويسمى قواعد شيف.

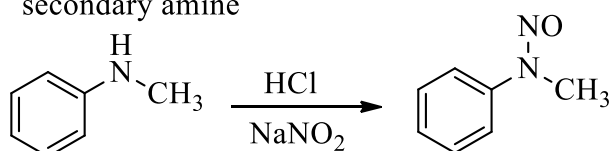


4- التفاعل مع حمض النيتروزو: الثلاث أنواع من الأمينات الأولية والثانوية والثالثية يتفاعلوا مع حمض النيتروزو بطرق مختلفة.

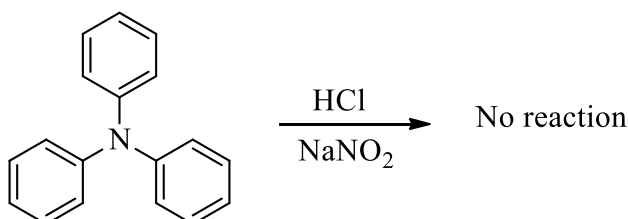
primary amine



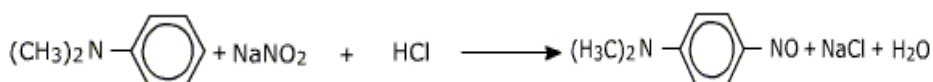
secondary amine



tertiary amine



ويمكن أيضا للأمين الثالثي ان يتفاعل بالإستبدال الإلكتروفيلي مع نيتريت الصوديوم وفي وجود حمض الهيدروكلوريك.

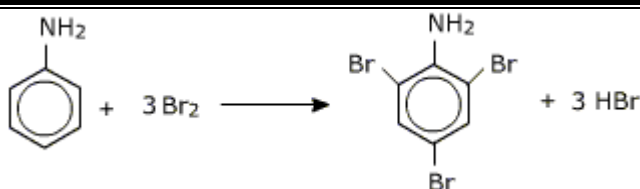


5- تفاعلات الإستبدال الإلكتروفيلي على الحلقة:

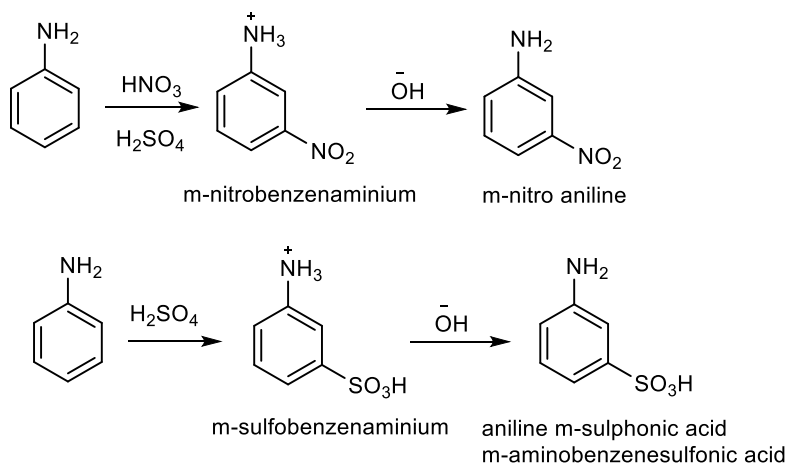
جميع الأمينات توجه الى المواضع أورثو وبارا ويمكن اجراء تفاعلات الأستبدال

الإلكتروفيلي مثل:

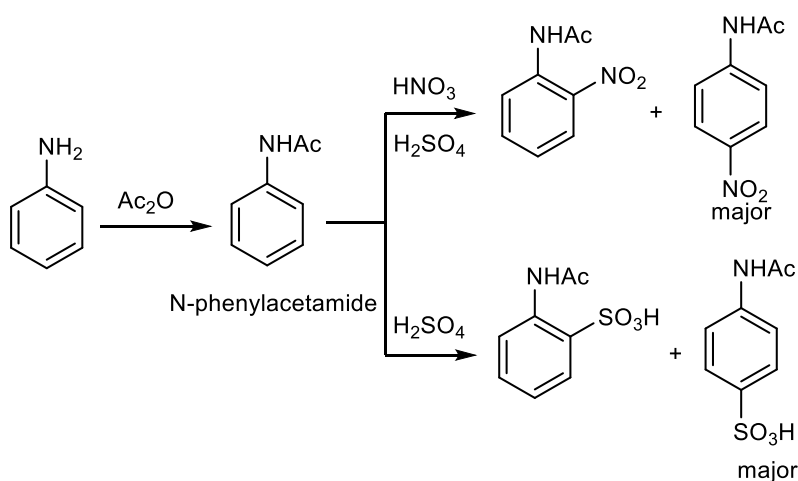
أ. الهلجنة:



ب. **النيترة والسلفنة:** تعطى مركبات ميتا وذلك بسبب ان النيترة والسلفنة تتم في وجود أحماض قوية فتحول مجموعة الأمين الى مجموعة أمونيوم عليها شحنة موجبة ساحبة للإلكترونات فتقلل الكثافة الإلكترونية في الحلقة وبذلك توجه الى الموضع ميتا بدلا من الأورثو والبارا.



أسيلة الأنيلين تقلل من النشاط النيكلوفيلي للأمين وبذلك يمكن تحضير مركبات الأورثو والبارا أنيلين

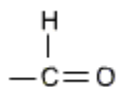


الألدهيدات والكي-tonات الأروماتية

مقدمة:

يحتوي هذا الفصل على مركبات الأكسجين التي يرتبط فيها الأكسجين بذرة كربون من خلال رابطة مزدوجة. المجموعة الوظيفية $C=O$ ، الموجودة في هذه المركبات تسمى مجموعة كربونيل.

عند اتصال ذرة هيدروجين بذرة الكربون في مجموعة الكربونيل يسمى المركب ألدهيد

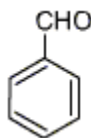


أما الكي-tonات فتتصل ذرة الكربون بمجموعات ألكيل أو أريل.

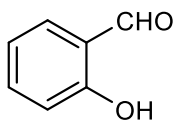
التسمية:

عندما تكون مجموعة ألدهيد مرتبطة بحلقة ، يبدأ ترقيم ذرات الكربون الحلقية من ذرة الكربون الملحقة بمجموعة الألدهيد. تضاف الديهيد لاحقة بعد الاسم الكامل للهيدروكربون.

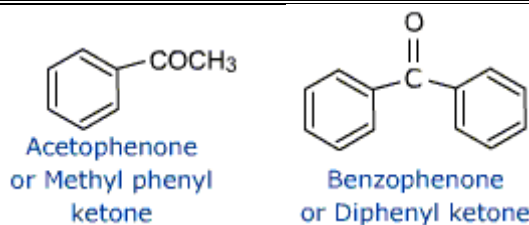
أبسط ألدهيد العطري يحمل مجموعة ألدهيد على حلقة بنزين هو بنزالدهيد



الاستبدال في الحلقة فيسمى بمشتقات البنزالدهيد مثل أورثو-هيدروكسي بنزالدهيد.

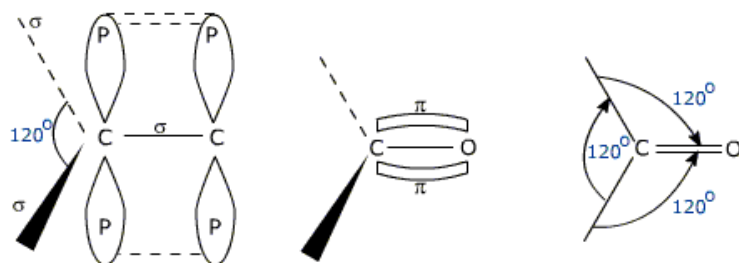


الكي-tonات المتصلة بمجموعة كربونيل تسمى بالأليوباك "فينون" مثل بينزوفينون والأسيتوفينون.

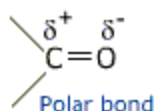


تركيب مجموعة الكربونيل:

تحتوي الألدهيدات والكيونات على مجموعة كربونيل كمجموعة وظيفية. يتم تهجين الكربون sp^2 وبالتالي له ثلاثة مدارات هجينة sp^2 ومدار p غير مهجن. فلاتلات مدارات الهجينة تكون ثلاث روابط سيجما والأوربيتال الغير مهجن يكون رابطة باى مع الأكسجين.



ونظرا لفارق السالبيية الكهربائية بين الأكسجين والكربون فإن الكثافة الألكترونية حول الأكسجين أكبر من الكربون وبالتالي تكون هناك قطبية وتكون هناك شحنة جزئية سالبة (δ^-) على الأكسجين وموجبة جزئية على الكربون (δ^+).

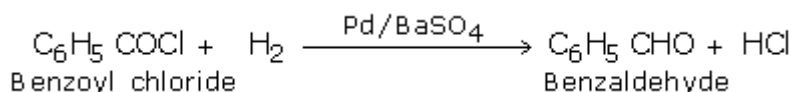


الخواص الفيزيائية:

- تحتوي الألدهيدات السفلى على روائح نفاذة حادة. كلما زاد حجم الجزيء ، تصبح الرائحة أقل وحيّة وأكثر عطرة. الكيونات العطرية هي عادة المواد الصلبة مع رائحة طيبة.
- تحتوي الألدهيدات والكيونات على درجة غليان عالية نسبيا مقارنة بالهيدروكربونات ذات الكتل الجزيئية المماثلة. وذلك لأن الألدهيدات والكيونات تحتوي على مجموعة كربونيل القطبية وبالتالي لها تفاعلات ثنائية القطب ثنائية القطب أقوى بين النهايات المقابلة من ثنائيات القطب $\text{C}=\text{O}$.

الطرق العامة للتحضير:

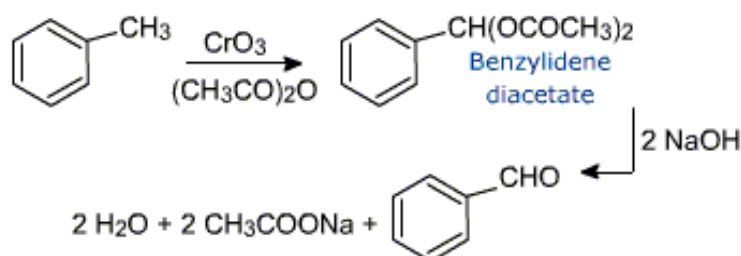
1- من كلوريد الحمض:



تحضر الألهيدات من تفاعل كلوريد الحمض مع الهيدروجين في وجود البالاديوم وكبريتات الباريوم كعامل حفاز.

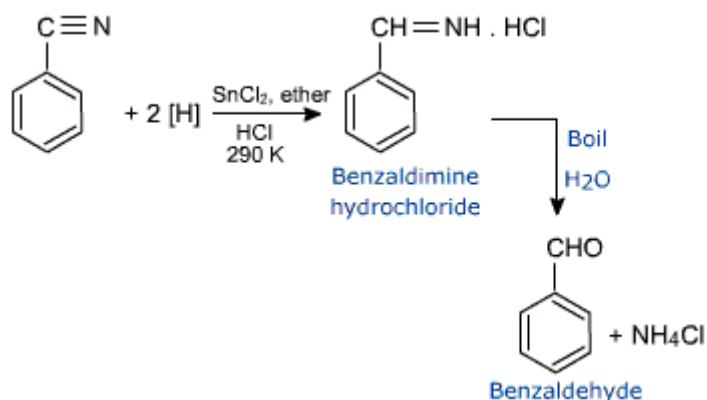
2- أكسدة الهيدروكربونات: (أكسدة ميثيل بنزين)

تتم أكسدة مجموعة الميثيل في وجود أكسيد الكروم CrO_3 في وجود أنهيدريد حمض الأسيتك متبوعا بالتحلل المائي ليعطي البنزالدهيد.



3- من النيتريلات: "اختزال ستيفن"

الاختزال الجزئي للنيتريلات بواسطة كلوريد القصدير المحمض بـ SnCl_2/HCl يعطي مركبات الإيمين متبوعا بالتحلل المائي بماء مغلي يعطي ألدهيد.

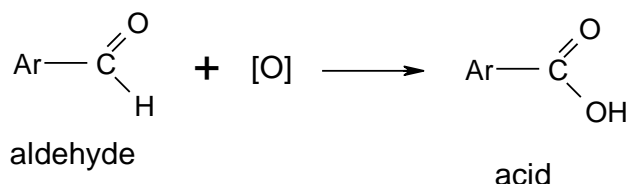


الخواص الكيميائية:

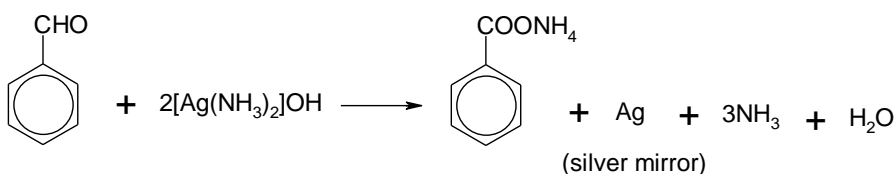
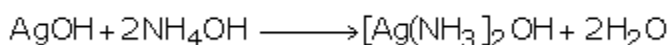
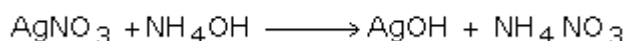
1- تفاعلات الأكسدة:

يختلف الألدهيدات عن الكيتونات في تفاعلات الأكسدة لديهم. تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى أحماض كربوكسيلية عند المعالجة بعوامل مؤكسدة شائعة مثل حامض النيتريك وبرمنغنات البوتاسيوم وبكرومات البوتاسيوم الخ.

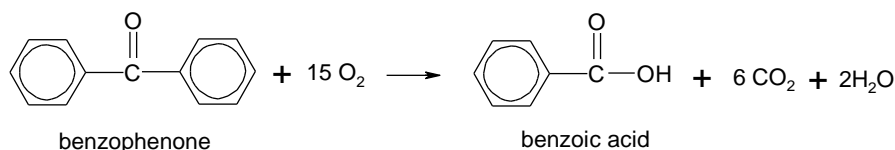
تتأكسد الألدهيدات بسهولة إلى أحماض كربوكسيلية تحتوي على نفس عدد ذرات الكربون ، كما هو الحال في الألدهيد الأم. لا تتأكسد الكيتونات بسهولة.



يمكن استخدام تفاعلات الأكسدة هذه لتمييز الألدهيدات من الكيتونات. يعطي ألدهيدات اختبار تولن في تسخين ألدهيد مع محاليل نترات الفضة النشوية الطازجة (كاشف تولن) في أنبوب اختبار نظيف في حمام مائي ، ويتم إنتاج مرآة فضية مشرقة بسبب ترسب المعدن الفضي على جوانب أنبوب الاختبار. يحدث التفاعل في وسط قلوي. لا تستجيب الكيتونات لهذا الاختبار.



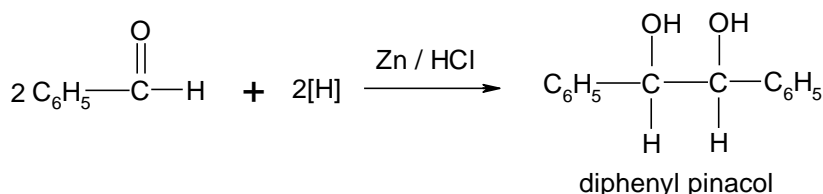
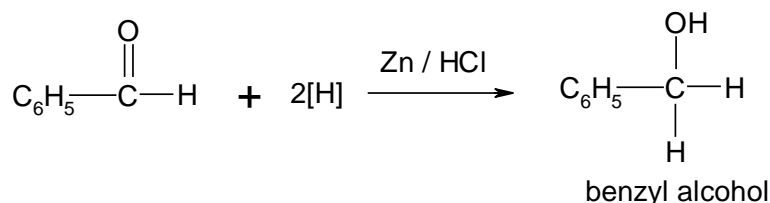
تنتج الأكسدة من الكيتونات حمض كربوكسيلي ، بحيث أن أكسدة البنزوفينون تنتج حمض البنزويك ، فإن حلقة بنزين واحدة مؤكسدة بالكامل.



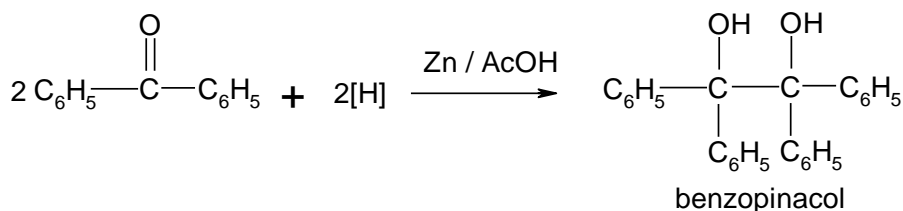
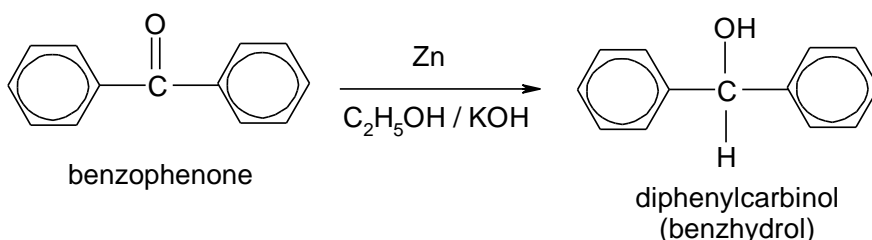
2- تفاعلات الاختزال:

أ. الاختزال الى كحولات:

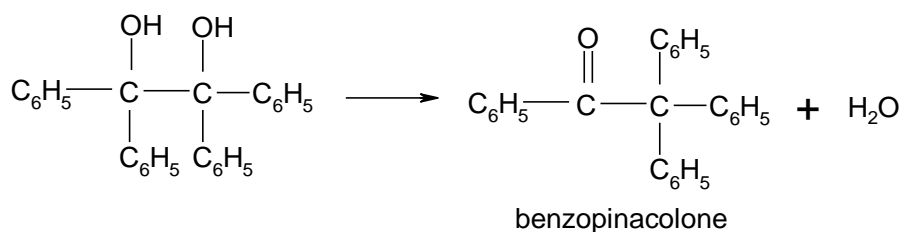
عندما يختزل البنزالديهيد مع الزنك وحمض الهيدروكلوريك ، أو ملح الصوديوم والماء أو الكحول ، يتم إنتاج الكحول البنزيل مع البيناكول.



البنزوفينون عندما يختزل مع هيدروكسيد البوتاسيوم والزنك الإيثانولي ، فإنه يعطي ثنائي فينيل كاربينول أو بنزجيرول ، ولكن عندما ينخفض مع الزنك وحمض الخليك ، فإنه ينتج بنزوبيناكول.

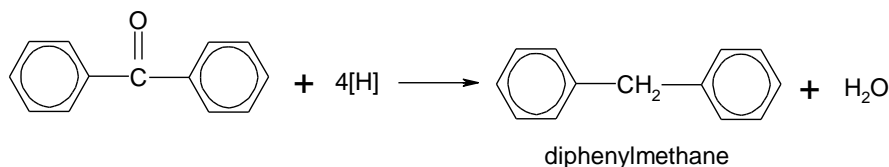


يخضع بنزوبيناكول لعملية إعادة ترتيب pinacol-pinacolone عند تسخينه في حمض الأسيتيك وفي وجود اليود كمحفز.



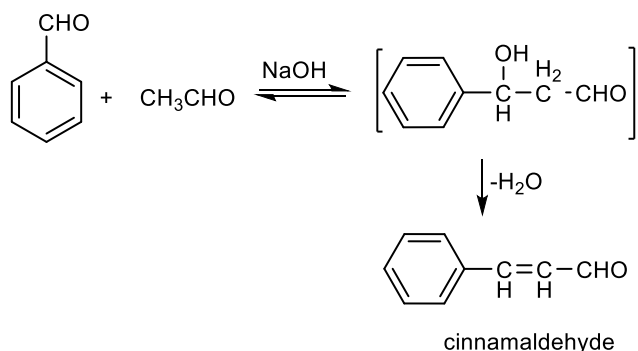
ب. الاختزال الى هيدروكربونات:

عند الاختزال مع يوديد الهيدروجين ، أو بمزيج من هيدريد ألومنيوم الليثيوم وكلوريد الألومنيوم ، ينتج البنزوفينون ثنائي فينيل ميثان.



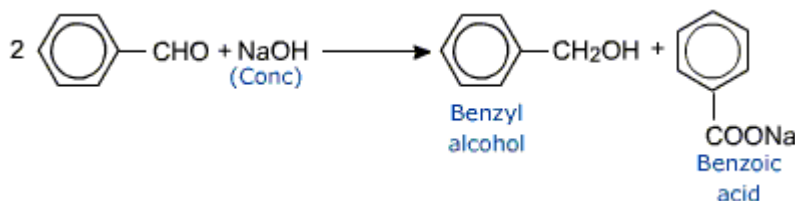
3- تكاثف ألدول:

يتم تكاثف مخلوط من الألد依يدات أو الكيتونات المختلفة في وجود قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم بشرط أحد الجزئين يحتوى على ذرات هيدروجين مجاورة لمجموعة الألدريد.



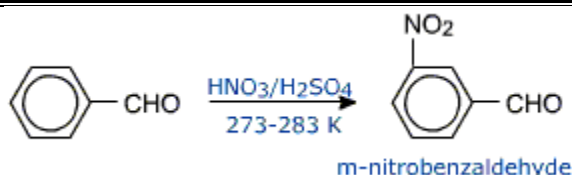
4- تفاعل كانيزارو:

عند تفاعل الدهيدات لا تحتوى على ذرات هيدروجين مجاورة لمجموعة الألدريد في وجود قاعدة قوية فإن أحد الجزئين يختزل ويعطى كحول والآخر يتأكسد ويعطى حمض.



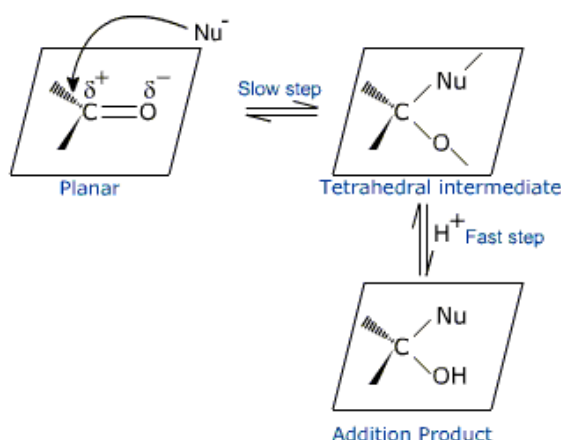
5- تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في الحلقة:

مجموعة الألدريد مجموعة ساحبة للإلكترونات وبالتالي فهي تعمل على تثبيط الحلقة ولذلك فهي توجه الى الموضع ميتا.



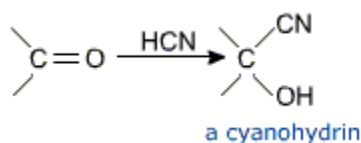
6- تفاعلات الأضافة النيوكوفيلية:

نتيجة الاستقطاب الموجود في مجموعة الكربونيل فتكون ذرة الكربون الكتروفيل وتتفاعل مع النيوكوفيل وذرة الأكسجين نيوكوفيل وتتفاعل مع الإلكتروفيل. وتعتبر محصلة التفاعل هو اضافة نيوكوفيلي.

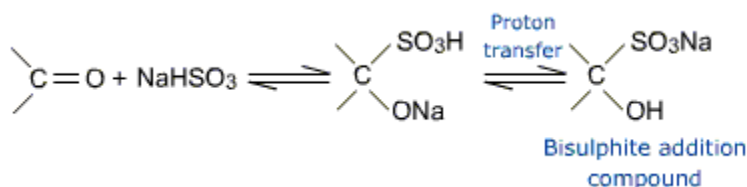


ومن أمثلة تفاعلات الأضافة النيوكوفيلية:

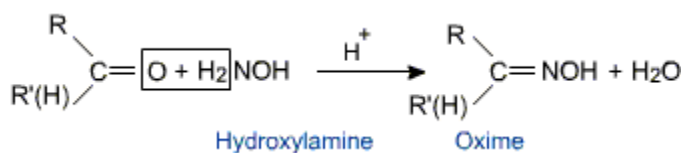
أ. أضافة سيانيد الهيدروجين: (HCN) تتم اضافته على الألهيد أو الكيتون ليعطى سيانو هيدرين.



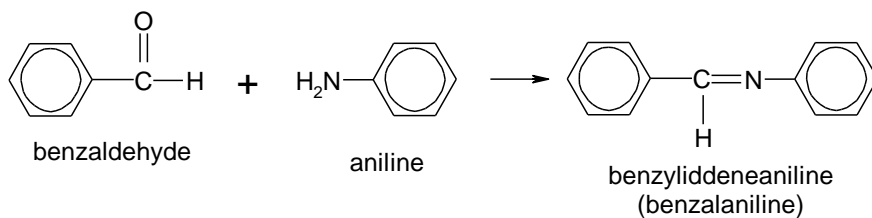
ب- اضافة كبريتيت الصوديوم: (NaHSO₃)



ج. التكاثف مع هيدروكسيل أمين: يتكاثف الأدهيد أو الكيتون مع هيدروكسيل الأمين ليعطى الأوكزيم.



د. تكوين قواعد شيف: يتفاعل الأدهيد والكيتون مع الأمينات الأولية ليعطى مركبات الإيمين.



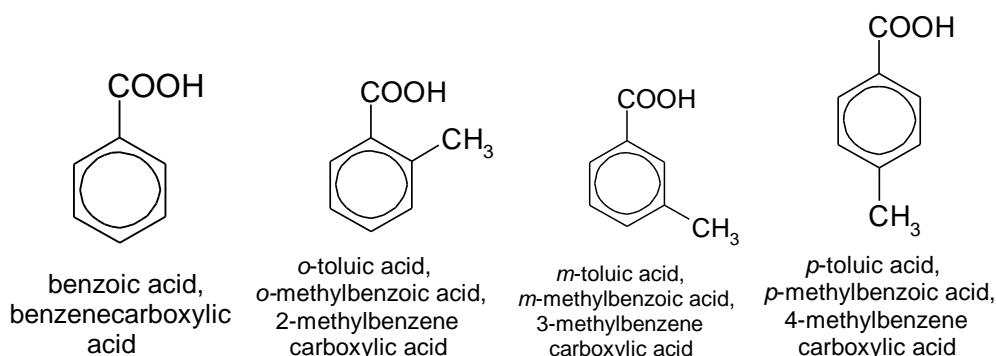
الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية ومشتقاتها

مقدمة:

تسمى مركبات الكربون التي تحتوي على مجموعة وظيفية للكربوكسيل - COOH الأحماض الكربوكسيلية. تتكون مجموعة الكربوكسيل من مجموعتين - مجموعة كربونيل ومجموعة هيدروكسيل -OH. يمكن أن تكون الأحماض الكربوكسيلية أليفاتية (R-COOH) أو أروماتية (Ar-COOH) اعتمادًا على ما إذا كانت مجموعة COOH مرتبطة بسلسلة ألكيل الأليفاتية أو مجموعات الأريل على التوالي.

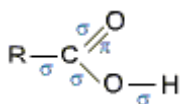
التسمية:

تسمى الأحماض الكربوكسيلية العطرية بأسمائها الشائعة أو بعد اسم الهيدروكربون الأم يضاف مقطع يك حسب نظام الأيوباك (IUPAC).

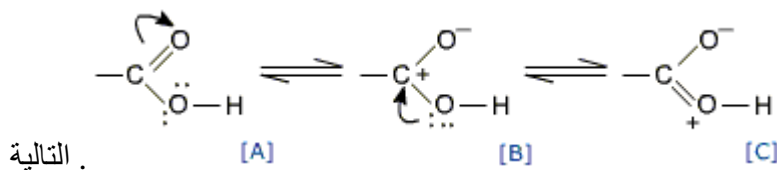


التركيب الإلكتروني لمجموعة الكربوكسيل:

تبين دراسات حيود الإلكترون والنيوترون أن مجموعة الكربوكسيل لديها بنية مستوية. وبذلك يكون التهجين في كربون الكربوكسيل وذرات الأكسجين في المجموعة الكربوكسيلية هو sp^2 .



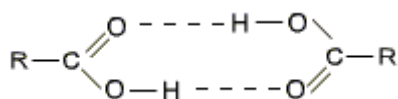
مجموعة الكربوكسيل لديها هياكل الرنين



التالية .

الخواص الفيزيائية:

- حمض البنزويك يكون كرسنالات صلبة وايضا الأحماض الأعلى.
- الأحماض لها درجة غليان أعلى من الألهيد والكيتون وحتى الكحولات وذلك بسبب تكوين الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات

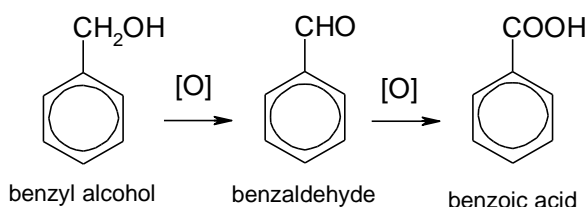


- لا تذوب الأحماض العضوية فى الماء ولكن ممكن أن تذوب فى المذيبات الأقل قطبية من الماء مثل الكحول والأثير.

طرق تحضير الأحماض الكربوكسيلية:

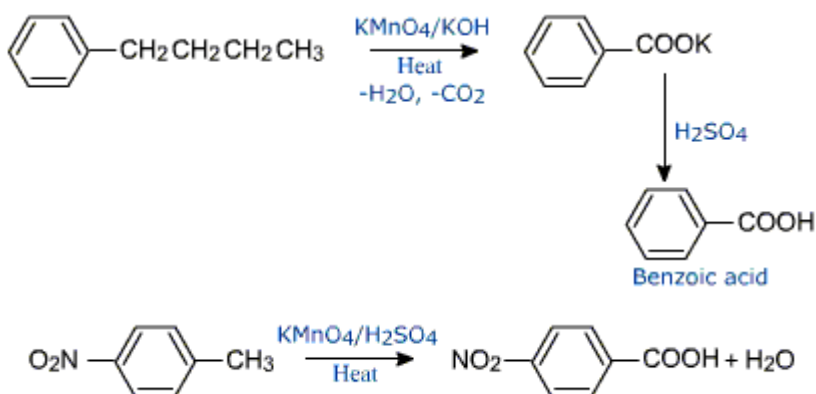
1- من الكحولات الأولية ومن الألهيدات:

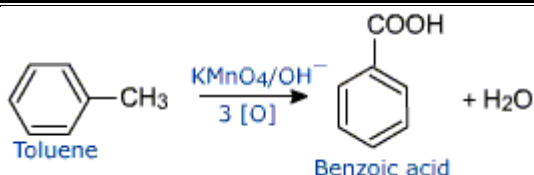
تتأكسد الكحولات الأولية والألهيدات بعوامل مؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4) الى أحماض كربوكسيلية.



2- من الألكيل بنزين:

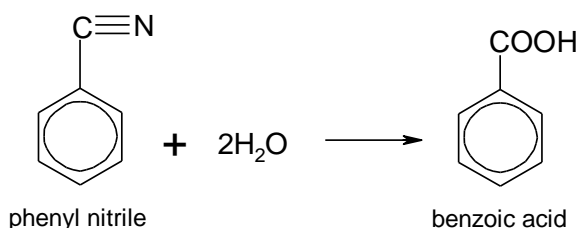
تتأكسد الألكيل بنزين الى أحماض كربوكسيلية بعوامل مؤكسدة مثل حمض الكروميك أو برمنجنات البوتاسيوم.





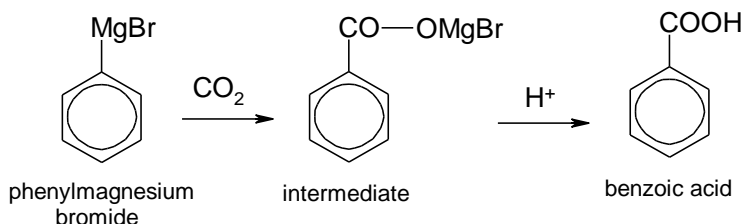
3- التحلل المائي للنيتريل:

التحلل المائي للنيتريلات في وسط حامضي أو قاعدي يعطي الأحماض.



4- من كواشف جرينيارد:

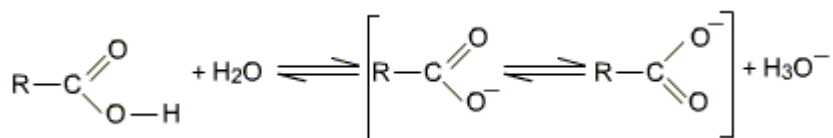
يتفاعل كاشف جرينيارد مع ثاني أكسيد الكربون ليعطي أملاح الأحماض الكربوكسيلية التي تحمض لتعطي الحمض المقابل.



التفاعلات الكيميائية:

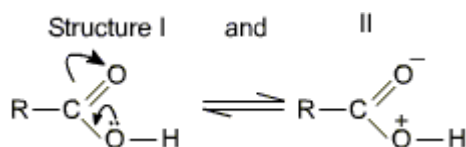
1- الحامضية:

ينحل المحلول المائي ، أحماض الكربوكسيل على النحو التالي:



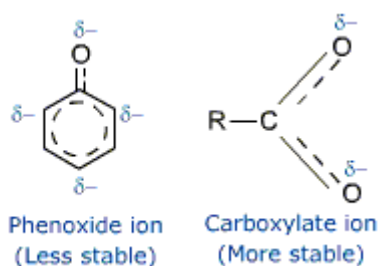
لأنها تحرر أيونات الهيدروجين في المحلول ، فهي حمضية. ومع ذلك فهي أضعف من الأحماض المعدنية ، ولكن الأحماض أقوى من الكحول والفينولات. تعد المركبات الكربوكسيلية من أكثر المركبات العضوية الحمضية التي درسناها حتى الآن. ويمكن تفسير ذلك على النحو التالي:

الأحماض الكربوكسيلية وكذلك أيون الكربوكسيل يستقران بالرنين. ومع ذلك ، فإن أيون الكربوكسيل أكثر ثباتًا من خلال الرنين لأن هياكله المساهمة متطابقة تمامًا. هياكل المساهمة من حمض الكربوكسيل تنطوي على فصل الشحنة.



نظرًا لأن أيونات الكربوكسيل أكثر ثباتًا من الرنين أكثر من حمض الكربوكسيل ، فإن التوازن في التفاعل أعلاه يكمن إلى حد كبير في الاتجاه الأمامي ، أي لصالح الشكل المتأين. وبالتالي يتصرف حمض الكربوكسيل كأحماض قوية.

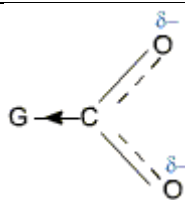
الأحماض الكربوكسيلية هي أحماض أقوى من الفينولات. يمكن فهمه من خلال مقارنة الهياكل الهجينة لأيونات الكربوكسيل وأيونات الفوكسيد. في أيون الكربوكسيل ، يتم توزيع الشحنة السالبة بالتساوي على ذرتين كهربائيتين (ذرات الأكسجين) بينما في أيون فينوكسيد ، لا توجد إلا في أكسجين واحد. وبالتالي ، فإن أيون الكربوكسيل أكثر استقرارًا مقارنةً بأيون الفوكسيد. وبالتالي ، فإن الأحماض الكربوكسيلية تتأين بدرجة أكبر من الفينولات التي توفر تركيز أعلى من أيونات H^+ لذلك تتصرف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض أقوى من الفينولات.



تأثير البدائل على حموضة الأحماض الكربوكسيلية

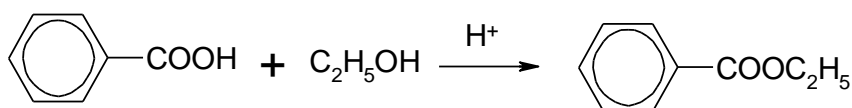
العوامل التي تزيد من استقرار أيون الكربوكسيل أكثر من الأحماض الكربوكسيلية ، تزيد من قوة الحمضية والعوامل التي تقلل من استقرار أيون الكربوكسيل تقلل من قوة الحمض.

تزيد المجموعات المنسحبة للإلكترون مثل مجموعة هالة ، NO_2 ، CN - وغيرها من حموضة الأحماض الكربوكسيلية. تعمل مجموعات سحب الإلكترون هذه على تثبيت أنيون الكربوكسيل من خلال تثبيت الشحنة السالبة وزيادة قوة الحمض.



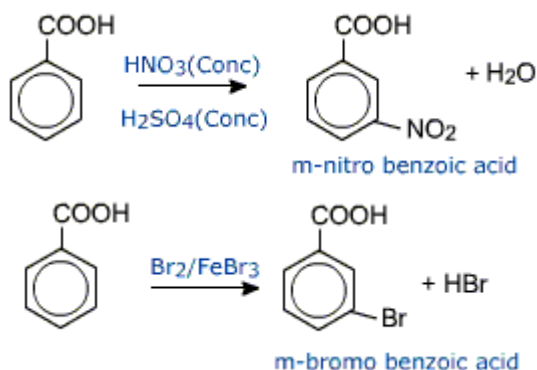
تتسبب مجموعات إطلاق الإلكترون مثل مجموعات الألكيل في تركيز شحنة سالبة ، وإزالة شلل الكربونات من أنيون الكربوكسيل وتقليل قوة الحمض.

2- الأسترة:



3- تفاعلات الاستبدال في الحلقة:

تخضع الأحماض الكربوكسيلية العطرية لتفاعلات الإحلال الكهربية التي تكون فيها مجموعة الكربوكسيل عبارة عن مجموعة تعمل على تثبيت الحلقة وتوجه الى الموضع ميتا.

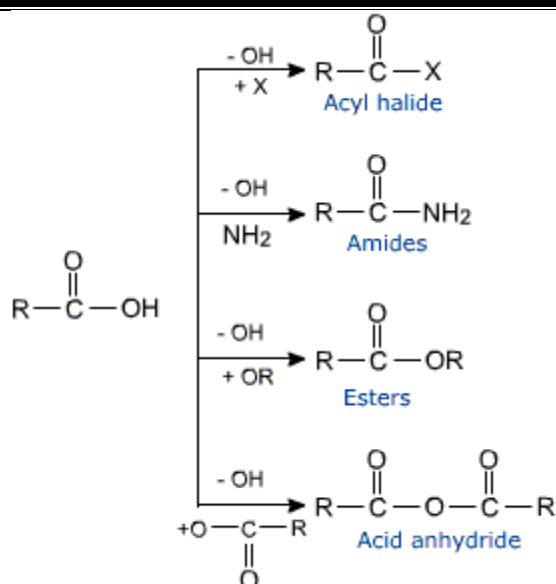


الأحماض الكربوكسيلية لا يتم فيها تفاعلات فريدل كرافت.

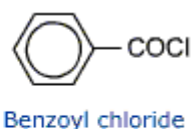
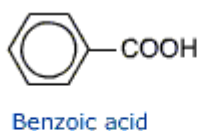
المشتقات الوظيفية لأحماض الكربوكسيل

مقدمة:

استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الأحماض الكربوكسيلية مع مجموعة هالوجين ، كربوكسيل ، ألكسي أو أميني يعطي مشتقات وظيفية من حمض الكربوكسيل المعروف باسم هاليدات الأسيل ، أنهيدريد الحمض ، استرات أو أميدات على التوالي.



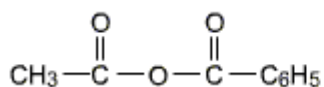
Common
name



IUPAC
name

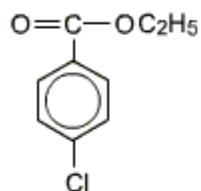
Benzene carboxylic
acid

Benzene carbonyl
chloride



Common name: Acetic benzoic anhydride

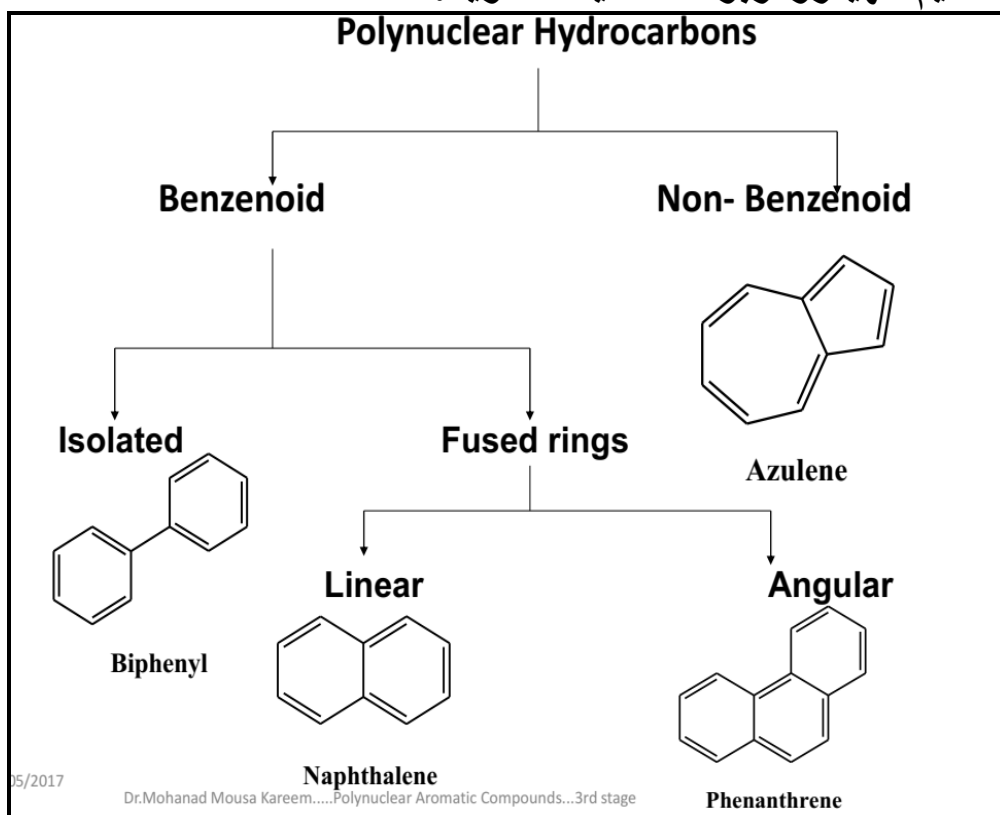
IUPAC name: Benzoic ethanoic anhydride



Ethyl 4-chloro
benzoate

الهيدروكربونات عديدة الانوية الاروماتية

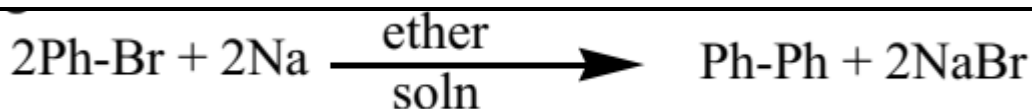
تقسيم الهيدروكربونات عديدة الانوية:



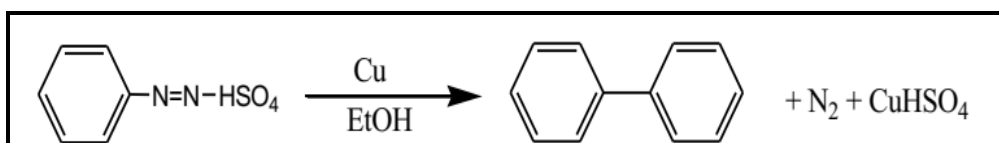
هيدروكربونات عديدة الانويه مفصوله الحلقات

اولا- طرق تحضير داي فنيل (diphenyl) **Biphenyl**

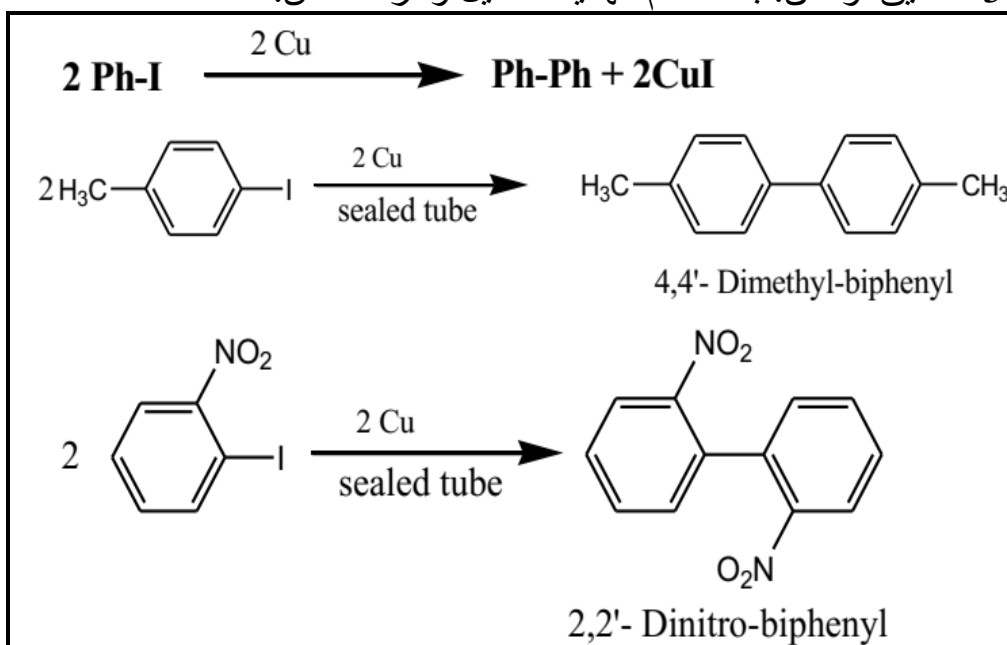
1- تفاعل فيتج: باستخدام هاليد الالكيل وفلز الصوديوم في وجود الاثير كمذيب.



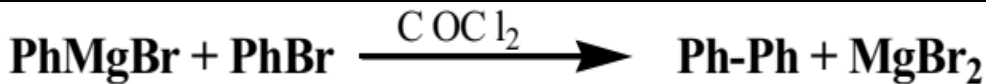
2- من املاح الديازونيوم: باستخدام فلز النحاس في وجود الكحول الايثيلي.



3- تخليق اولمان: باستخدام الهاليد الالكيل وفلز النحاس.

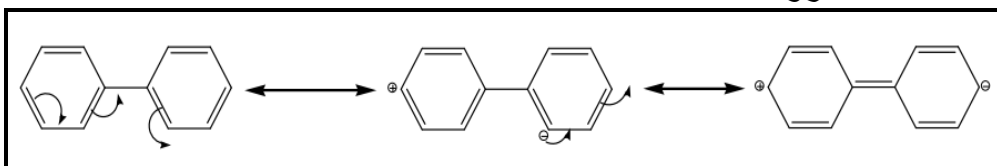


4- باستخدام كاشف جرينارد (أريل مغناسيوم هاليد).



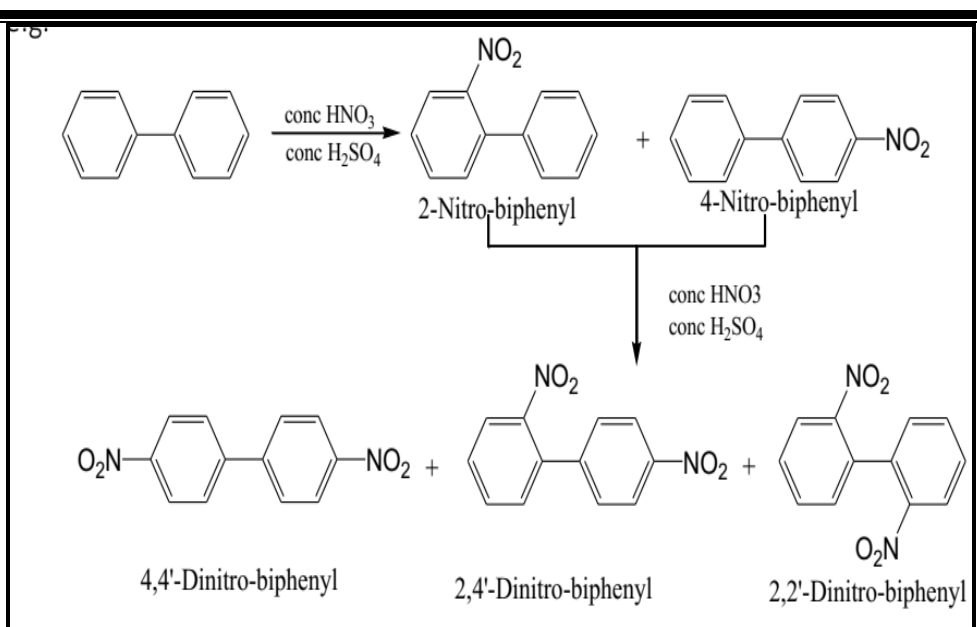
التفاعلات الكيميائية:

عند تفاعلات الاستبدال تتصرف حلقة كمعطيه للالكترونات واخري مستقبله للالكترونات.



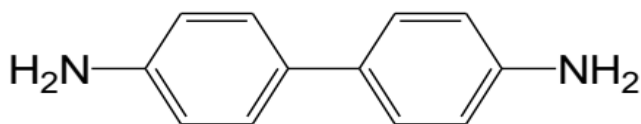
فمن الرنين نجد ان الموضعين ارثو وبارا اكثر نشاطا اتجاه الكواشف المحبه للالكترونات: ولذلك يحدث الاستبدال المحب للشحنة السالبة في وضع 4 (رئيسي) و وضع (2) (ثانوي) بسبب التأثير الاستاتيكي لحلقة البنزين الأخرى. والاستبدال الثاني يحدث في الحلقة الفارغة في الموضعين 2, 4.

اولا – النيترة:

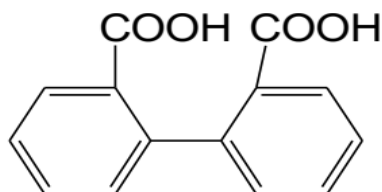


مشتقات ثنائي فينيل:

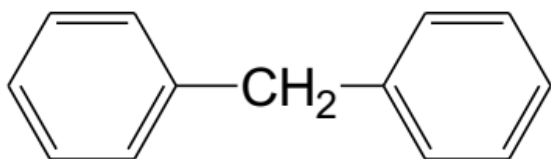
1- البنزيدين (4 ، 4 ، ديامين ثنائي الفينيل): Benzidine



2- حمض ديفينيك: Diphenic acid

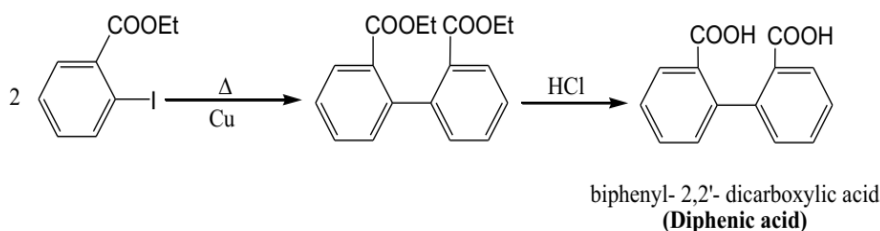


ثنائي فينيل الميثان: Diphenylmethane

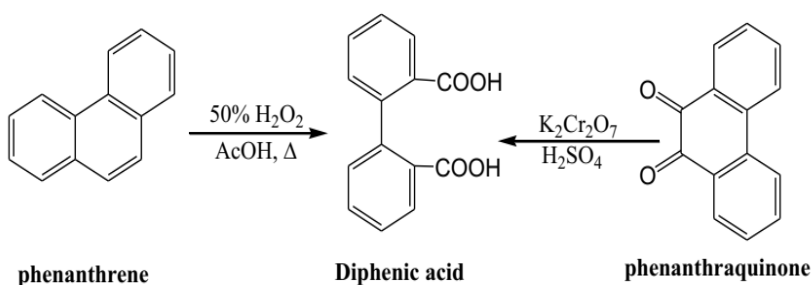


تخليق اولمان لثنائي الاريل:

1- حمض ديفينيك: بالتسخين في وجود فلز النحاس ثم الاختزال بحمض الهيدروكلوريك المركز

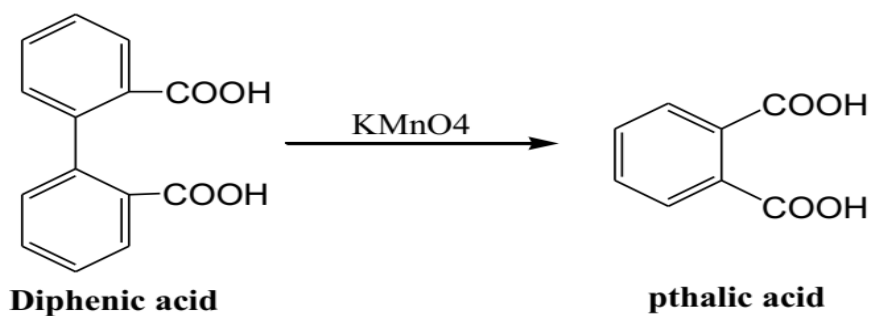


2- أكسدة فينانترين أو فينانتراكوينون



تفاعلات هامه لحمض داي فينيك:

1- الأكسدة باستخدام برمنجانات البوتاسيوم: ليعطي حمض الفيثالك



2- مع الجير الصودي (sodalim): يعطي مع الجير الصودي باي فينيل

