الكيمياء العضوية

الفصل السابع

المركبات الاروماتية

تعريف المركبات الاروماتية:

كان يطلق قديما لفظ اروماتي (عطري)علي مشتقات البنزين التي لها رائحة عطرية مثل الايثيرات والالدهيدات الاروماتية.
بعد اكتشاف العديد من مشتقات البنزين عديمة الرائحة لم تعد هذه التسمية ذات معني.لذاأصبحت المركبات الاروماتية تشمل كل المركبات الحلقية التي تشابه البنزين في خواصه الكيميائية خاصة الثبات الكيميائي مقارنة بالالكينات.

اكتشاف البنزين:

*اكتشف العالم (فاراداي) عام ١٨٢٥م البنزين كأحد مكونات زيت متكثف وجد في أنابيب غاز الإضاءة .
*أطلق علية بنزين لإمكانية تحضيره من حمض البنزويك الذي يستخرج من صمغ البنزوين.
*اكتشف العالم " لي" عام ١٨٤٢م وجود البنزين في قطران الفحم .
*تمكن العالم "هوفمان" عام ١٨٤٥م من فصله من الفحم .

البنزين Benzene

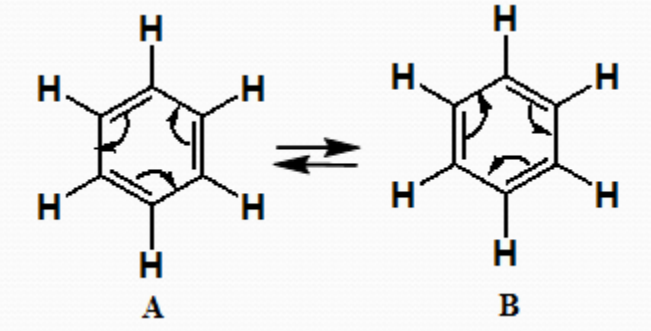
إن البنزين عبارة عن مركب غير مشبع يحتوي على ثلاث روابط غير مشبعة , إلا انه لا يتفاعل بالإضافة كالاوليفينات وإنما يتفاعل عن طريق الاستبدال **وذلك للثبات** غير العادي للبنزين .

تركيب البنزين

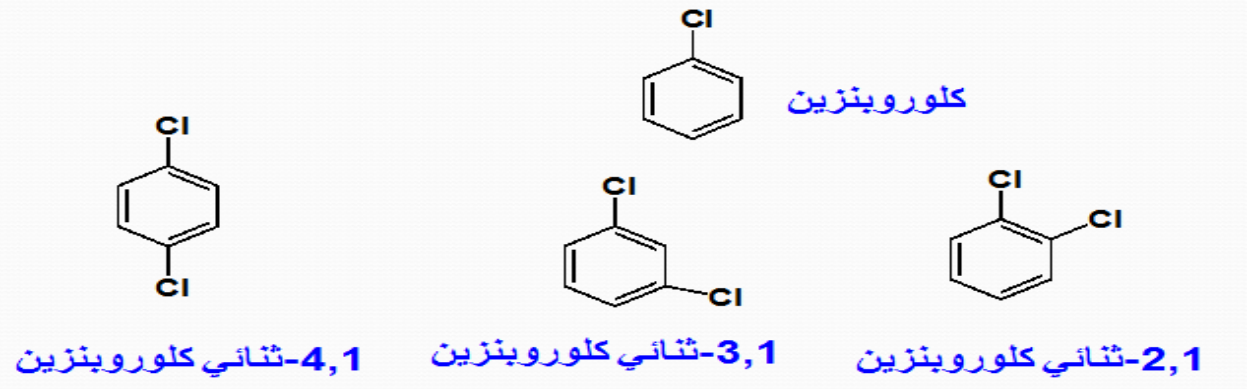
وضع العلماء عدة صيغ تركيبية للبنزين تتفق مع صيغته الجزيئية C_6H_6 كان أصحها صيغة كيكولي.

اقتراح كيكولي لتركيب جزئ البنزين:

1. اقترح كيكولي إن البنزين حلقة سداسية تتكون من ستة ذرات كربون متصلة بستة ذرات هيدروجين وتحتوي علي ثلاث روابط ثنائية.
2. تتحرك الروابط الثنائية بسرعة إلي الأمام والخلف لتكون الأشكال A, B والتي لا يمكن فصلها



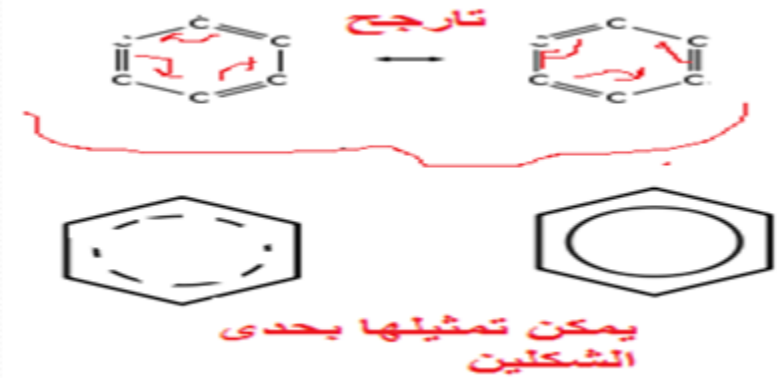
3. هذا الاقتراح فسر وجود مركب واحد فقط لكلوروبنزين ووجود ثلاث ايزومرات فقط لثنائي كلورو بنزين وهذا يعتبر دليل علي تكافؤ ذرات الهيدروجين الستة.



التأرجح (الرنين) فى حلقة البنزين:

تنص نظرية التأرجح على (كلما أمكن تمثيل مادة بشكلين (أو أكثر) متكافئين أو قريبين للتكافؤ في التركيب مختلفين فقط في موقع إلكترونات التكافؤ دون المساس بهيكل المجموعة، فأن الجزء الأصلي لا يمثل أياً منهما. ولكنه عبارة عن هجين تأرجحي لجميع الأشكال التأرجحية)

ولقد ثبت من القياسات الفيزيائية تساوي الروابط بين ذرات الكربون في البنزين وتساوي 1.4 انجستروم وهي قيمة متوسطة بين طول الرابطة الأحادية 1.54 والثنائية 1.34 انجستروم .



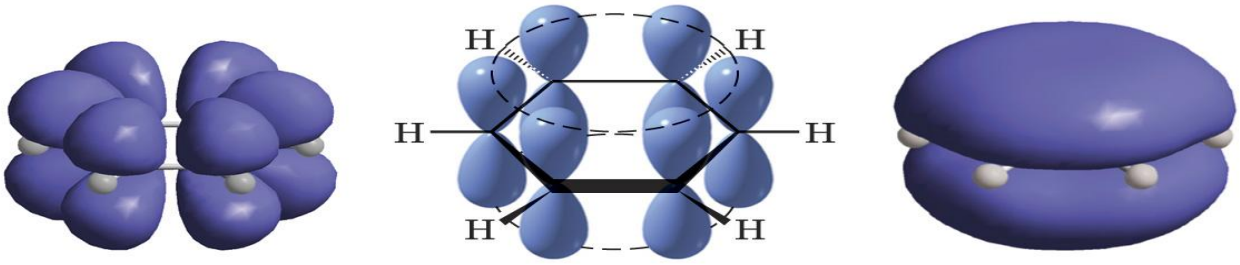
نظرية المدارات الجزيئية لتفسير تركيب البنزين:

تهجين ذرات الكربون في البنزين SP2 لذلك تقع في مستوي واحد مرتبطة ببعضها علي هيئة سداسي متساوي الاضلاع(الزوايا 120^0).

كل ذرة كربون تحتوي علي مدار 2Pعمودي علي مستوي الحلقة به الكترون واحد.

التداخل المتماثل بين مدارات P يكون مدار باي لاموضعي وبالتالي تكون كثافة الكترونات باي متماثلة حول الحلقة وتكون سحابة الكترونية فوق وأسفل الحلقة تؤدي الي ثبات جزئ البنزين.

نتيجة لذلك تكون جميع الروابط بين ذرات الكربون متساوية وتأخذ قيم متوسطة بين الروابط الأحادية والثنائية.



(a) (b) (c)

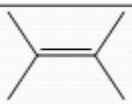
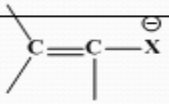
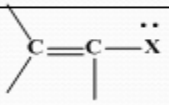
الخاصية الاروماتية:

➢ قانون هوكيل Huckel Rule لحساب الأروماتية والخصائص العطرية:

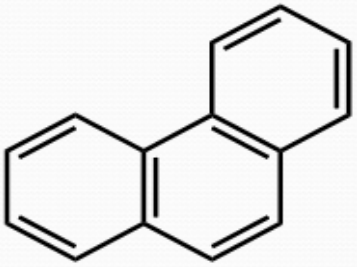
حسب قاعدة هيوكل :لكي يكون المركب اروماتي يجب ان تتوفر به الشروط التالية:

1. ان يكون حلقي
2. ان يكون مستوي (أي تهجين جميع الذرات في الحلقة SP^2): أي ان كل ذرة في الحلقة تملك مدار $2p$
3. ان تكون روابط باي متبادلة.
4. ان يكون عدد إلكترونات باي يساوي $4n+2$ ، حيث : n= عدد صحيح موجب ... n=0, 1,2,3,..

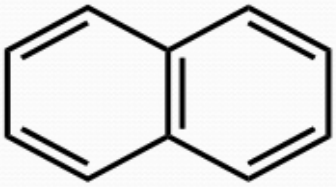
الذرات ذات التهجين SP^2:

الذرات ذات التهجين SP_2	مثال	عدد الكترونات باي
الذرات التي ترتبط برابطة ثنائية		2 الكترون لكل رابطة ثنائية كل ذرة تساهم بإلكترون باي واحد
ذرات الكربون التي تحمل شحنة موجبة		صفر الكترون علي الذرة التي تحمل شحنة موجبة
ذرات تحمل شحنة سالبة بجوارها رابطة ثنائية		2 الكترون علي الذرة التي تحمل شحنة سالبة
ذرات تحمل زوج الكتروني حر بجوارها رابطة ثنائية		2 الكترون علي الذرة التي تحمل زوج الكتروني حر

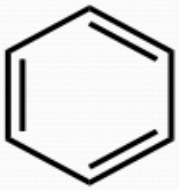
تطبيق قاعدة هوكيل على بعض المركبات العضوية



- حلقي
- مستوي
- روابط ثنائية متبادلة
- عدد الكترونات باي = 14
- 14= 4n+2
- n= 3
- يتفق مع هوكيل
- إذا المركب اروماتي



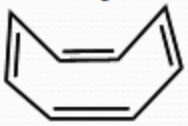
- حلقي
- مستوي
- روابط ثنائية متبادلة
- عدد الكترونات باي = 10
- 10= 4n+2
- n= 2
- يتفق مع هوكيل
- إذا المركب اروماتي



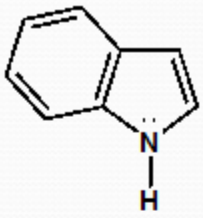
- حلقي
- مستوي
- روابط ثنائية متبادلة
- عدد الكترونات باي = 6
- 6= 4n+2
- n= 1
- يتفق مع هوكيل
- إذا المركب اروماتي

- حلقي
- مستوي
- روابط ثنائية متبادلة
- عدد الكترونات باي = 4
- 4= 4n+2
- n= 0.5
- لا يتفق مع هوكيل
- إذا المركب غير اروماتي

- حلقي
- غير مستوي
- روابط ثنائية متبادلة
- عدد الكترونات باي = 8
- 8= 4n+2
- n= 1.5
- لا يتفق مع هوكيل
- إذا المركب غير اروماتي



المركبات غير المتجانسة الاروماتية



الاندول

ثيوفين

بيرول

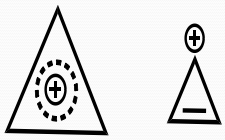
فيوران

- حلقي
- مستوي
- روابط ثنائية متبادلة
- عدد الكترونات باي = 10
- تساهم الذرة الغير متجانسة بزوج الكتروني
- 10= 4n+2
- n= 2
- يتفق مع هوكيل
- إذا المركب اروماتي

- حلقي
- مستوي
- روابط ثنائية متبادلة
- عدد الكترونات باي = 6
- تساهم الذرة الغير متجانسة بزوج الكتروني
- 6= 4n+2
- n= 1
- يتفق مع هوكيل
- إذا المركب اروماتي

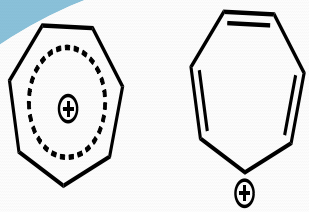
الذرات التي تحمل زوج الكتروني حر تغير تهجينها من sp^3 الي sp^2 عندما تكون مجاورة لرابطة ثنائية.

المركبات الاروماتية الأيونية موجبة الشحنة:



كاتيون سيكلوبروبينيل

- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات باي = 2
- تحتوي ذرة الكربون الموجبة علي مدار p فارغ.
- 2= 4n+2
- n= 0
- يتفق مع هوكبل
- إذا المركب اروماتي



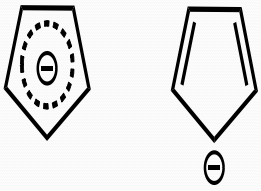
كاتيون سيكلوهبتنبل

- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات باي = 6
- تحتوي ذرة الكربون الموجبة علي مدار p فارغ.
- 6= 4n+2
- n= 1
- يتفق مع هوكبل
- إذا المركب اروماتي

ذرات الكربون موجبة الشحنة تهجينها Sp^2 تحتوي علي مدار p فارغ عدد الالكترونات به = صفر

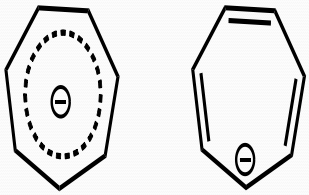
14

المركبات الاروماتية الأيونية سالبة الشحنة :



أنيون سيكلوبنتاداييينيل

- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات باي = 6
- تحتوي ذرة الكربون السالبة علي مدار p به زوج الكتروني.
- 6= 4n+2
- n= 1
- يتفق مع هوكبل
- إذا المركب اروماتي



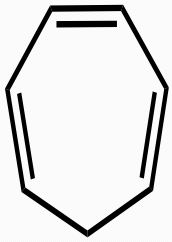
أنيون سيكلوهبتاترابينبل

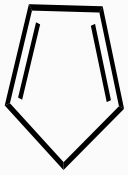
- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات باي = 8
- تحتوي ذرة الكربون السالبة علي مدار p به زوج الكتروني..
- 8= 4n+2
- n= 1.5
- لا يتفق مع هوكبل
- إذا المركب غير اروماتي

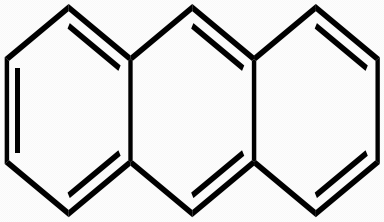
ذرات الكربون سالبة الشحنة تهجينها Sp2 تحتوي علي مدارp
عدد الالكترونات به = 2الكترون

15

أي من المركبات التالية اروماتي وأيها غير اروماتي؟







المحاضرة الخامسة 16

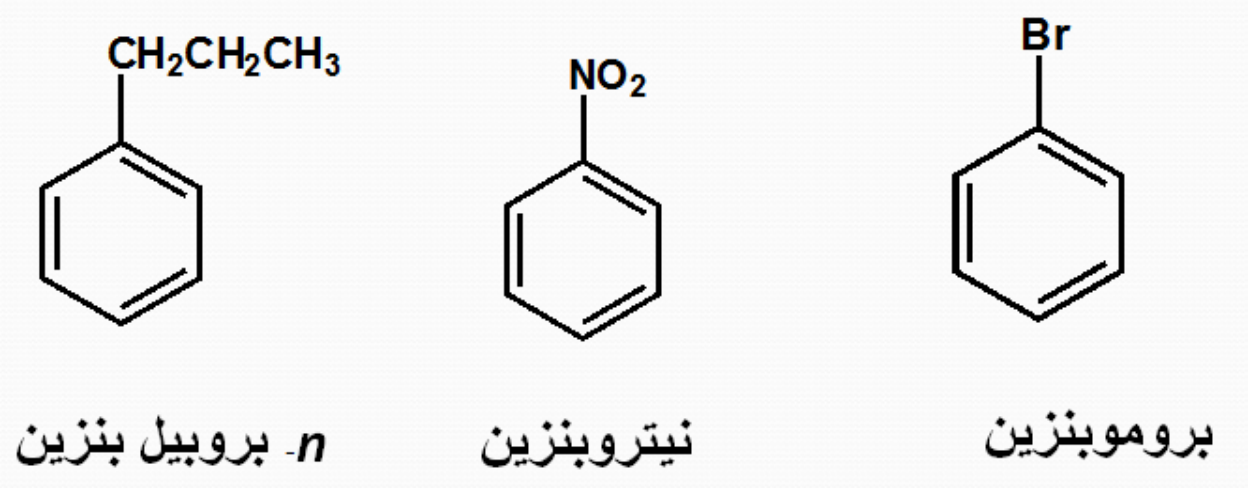
الخواص الفيزيائية للبنزين

1- سائل عديم اللون
2- ذو رائحة عطرية مميزة
3- يغلى عند 80 درجة مئوية ويتحول إلى بلورات شفافة عند تبريده تنصهر عند 4,5 درجة مئوية
4- شحيح الذوبان في الماء , لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية لأنه مركب غير قطبي , إلا انه نسبيا أعلى قطبية من الهيدروكربونات المشبعة لاحتوائه على الكترونات باي

تسمية مشتقات البنزين

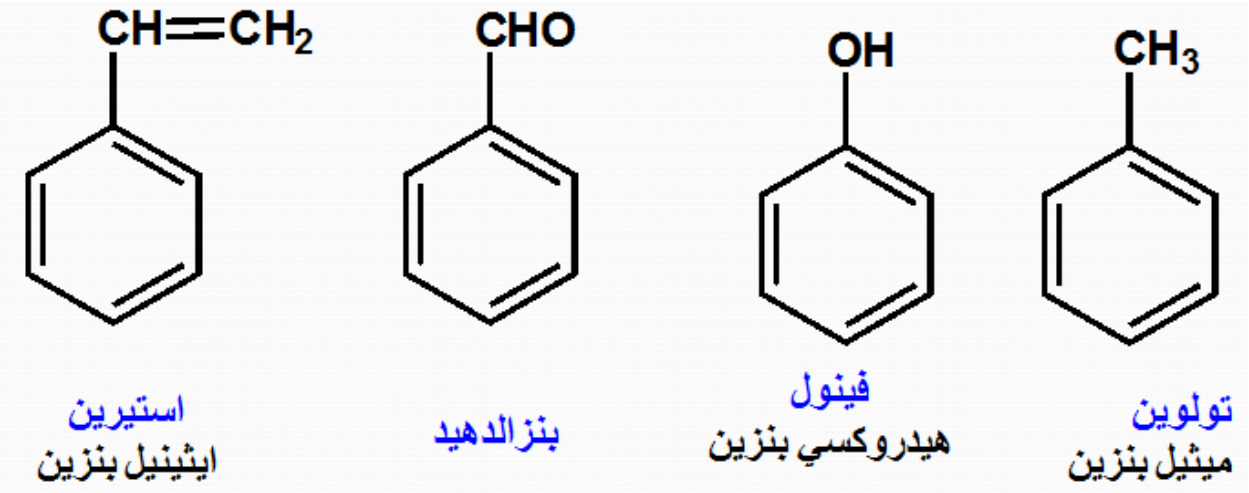
قاعدة 1

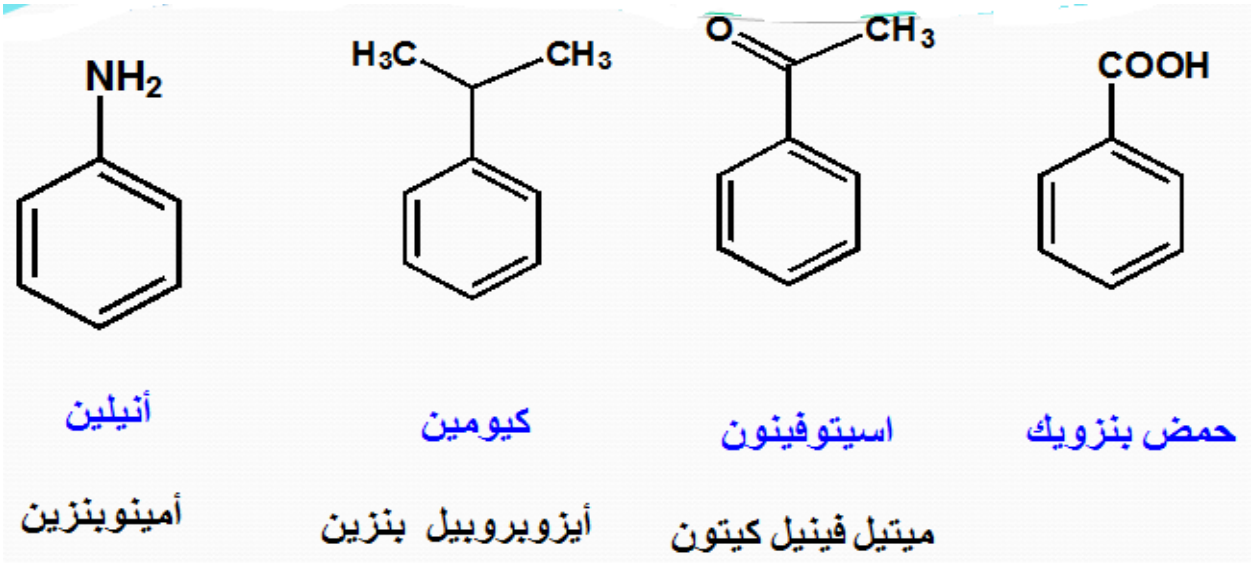
عند استبدال احدي ذرات الهيدروجين في حلقة البنزين بمجموعة ما يذكر اسم المجموعة البديلة متبوعة بكلمة بنزين التي تعتبر المركب الأم.

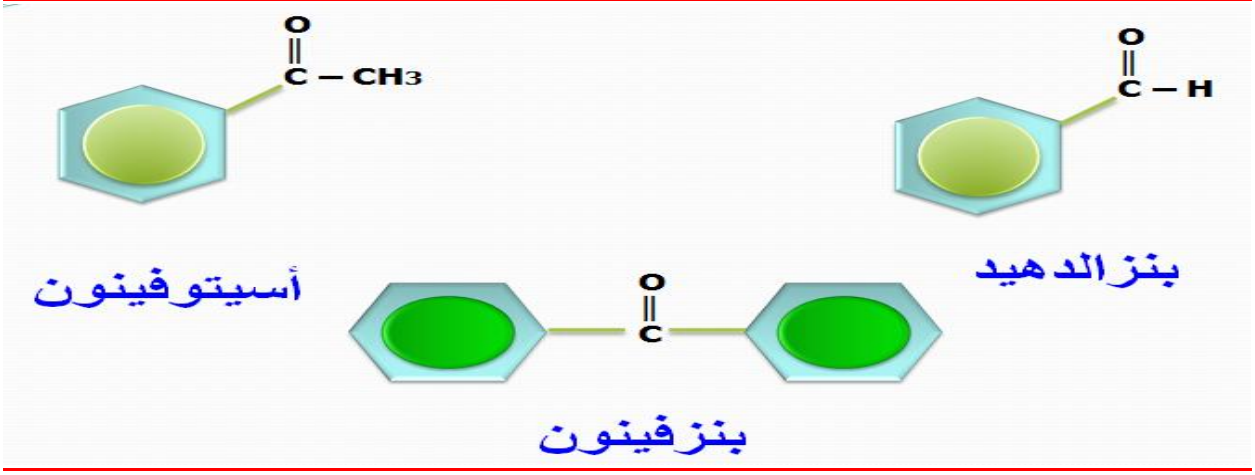


قاعدة 2

بعض مشتقات البنزين لها أسماء شائعة تم قبولها بنظام الايوباك ولها أفضلية على الأسماء النظامية.

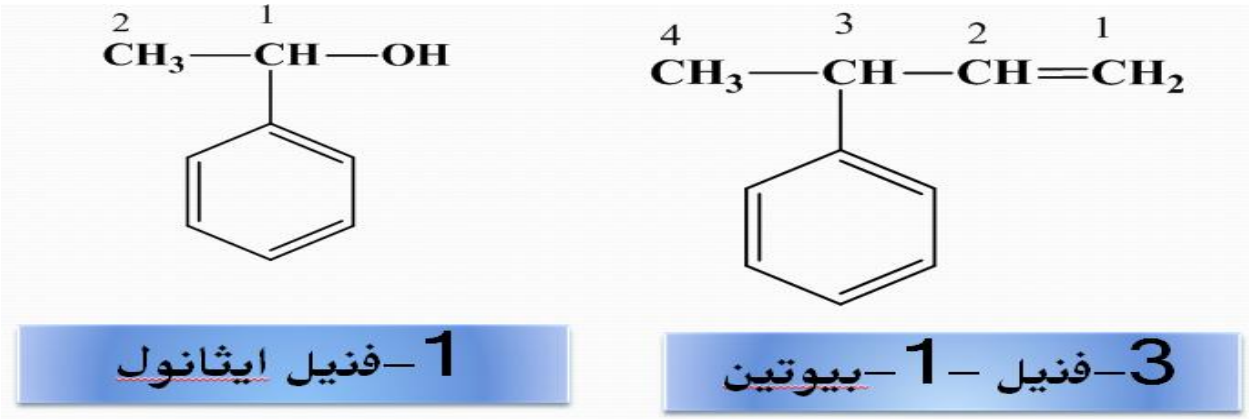

CH=CH2
CHO
OH
CH3
استيرين
ايثينيل بنزين
بنزالدهيد
فينول
هيدروكسي بنزين
تولوين
ميثيل بنزين


NH2
H3C
CH3
O
CH3
COOH
أنيلين
أمينوبنزين
كيومين
أيزوبروبيل بنزين
اسيتوفينون
ميتيل فينيل كيتون
حمض بنزويك


O
C — CH3
C — H
أسيتوفينون
بنزالدهيد
بنزفينون

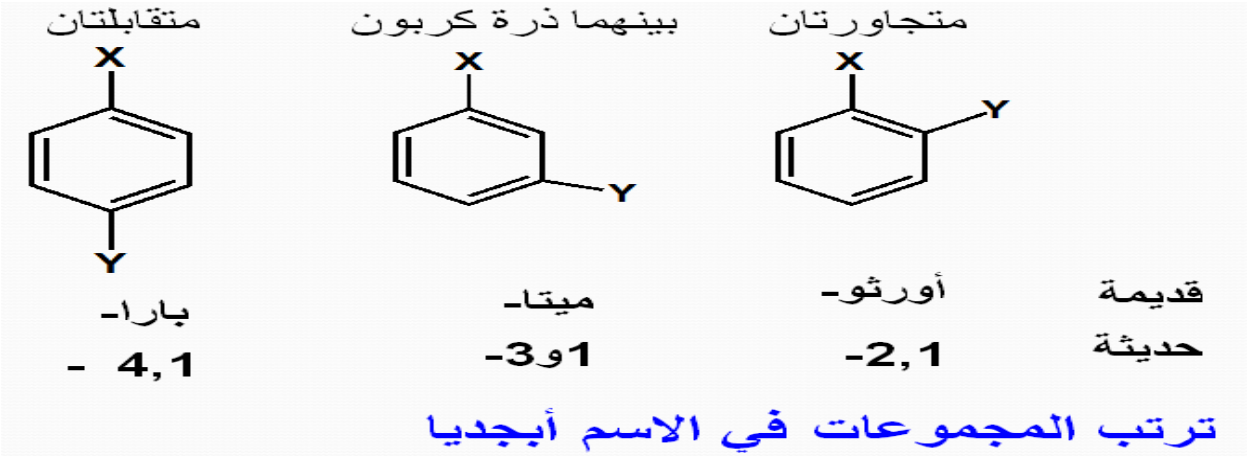
قاعدة3

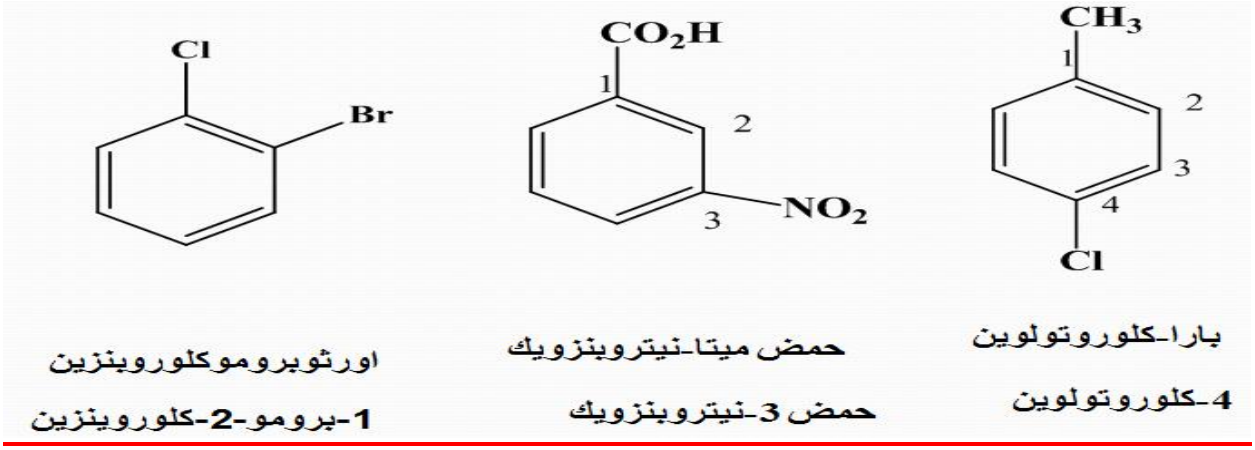
عند احتواء السلسلة الجانبية حلقة البنزين تسمى كمجموعة بديلة يطلق عليها مجموعة فنيل phenyl



قاعدة 4

عند وجود مجموعتين بديلتين علي حلقة البنزين فهناك ثلاث احتمالات:





اورثوبروموكلوروبنزين

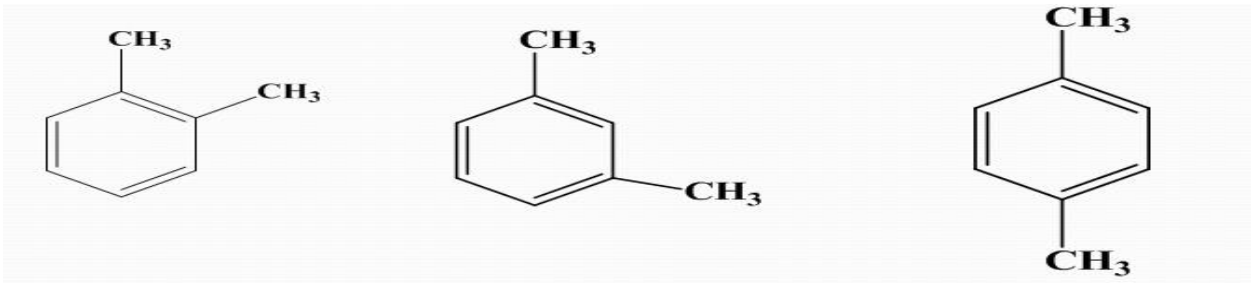
1-برومو-2-كلوروبنزين

حمض ميتا-نيتروبنزويك

حمض 3-نيتروبنزويك

بارا-كلوروتولوين

4-كلوروتولوين



2,1-ثنائي ميثيل بنزين

3,1-ثنائي ميثيل بنزين

4,1-ثنائي ميثيل بنزين

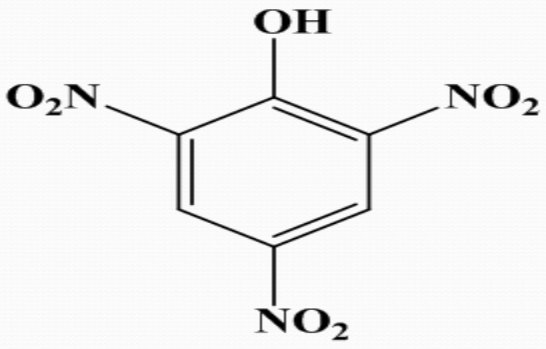
أورثو-زيلين

ميتا- زيلين

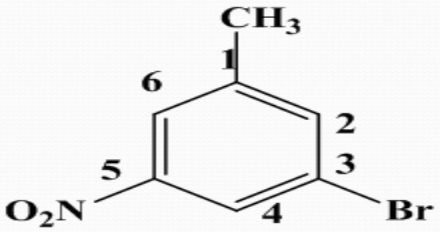
بارا-زيلين

قاعدة 5

- عند وجود أكثر من مجموعتين بديلتين علي حلقة البنزين يمكن تحديد أماكنهم بترقيم ذرات الكربون في حلقة البنزين بحيث تأخذ هذه المجموعات البديلة اقل رقم ممكن .
- المجموعات الشهيرة تأخذ دائما رقم 1.



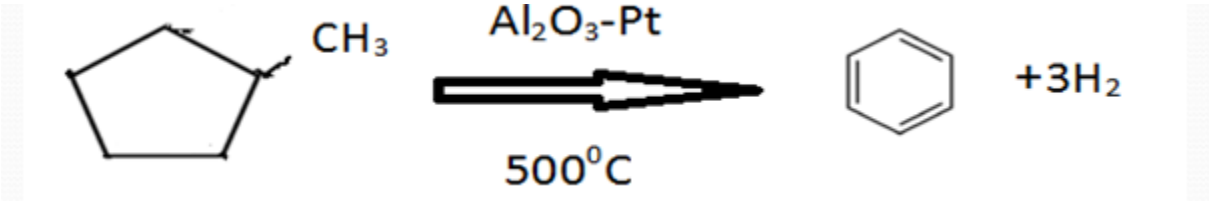
6,4,2-ثلاثي نيترو فينول
حمض البكريك



3-برومو -5-نيترو تولوين

مصدر المركبات الاروماتية

- يوجد البنزين وغيره من المركبات الاروماتية في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الاتلافي للفحم الحجري
- كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من من المركبات الاليفاتية المستخلصة من البترول :

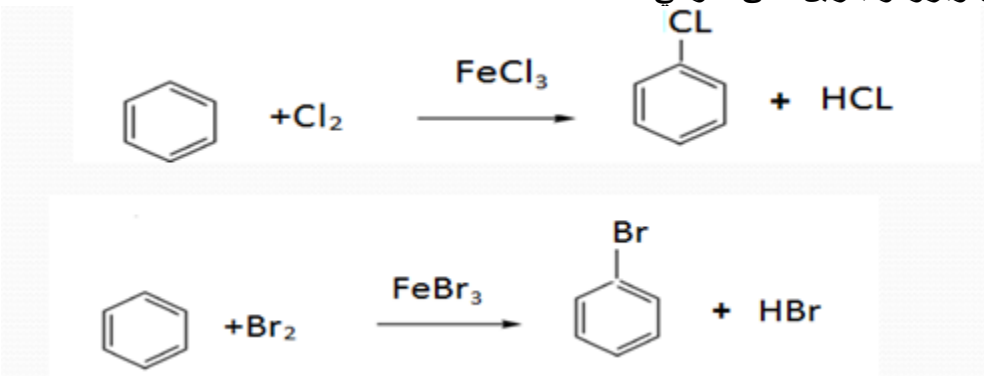


تفاعلات البنزين

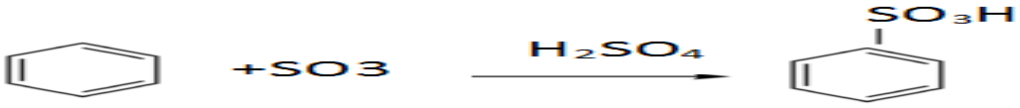
التعويض الاكتروفيلي:

لان حلقة البنزين غنية بالالكترونات لذلك يتوقع بان تتفاعل مع المركبات التي لديها نقص في الالكترونات (الكتروفيلات) , ومن هذه التفاعلات :-

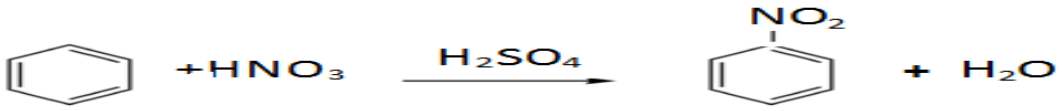
1. الهلجنة : يتفاعل الكلور و البروم مع حلقة البنزين في وجود عامل مساعد مثل هاليدات الحديديك ليعطي كلوروبنزين وبرومو بنزين على التوالي



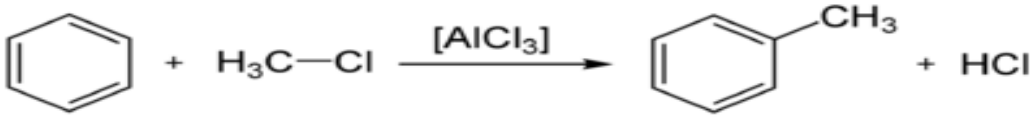
2. السلفنة : يتفاعل البنزين مع حمض الكبريتيك المركز الغني بثالث أكسيد الكبريت ليعطي حمض بنزين سلفونيك.



3. النيترة : يتفاعل البنزين مع حمض النتريك في وجود حمض الكبريتيك المركز كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزين



4. الكلة فريدل- كرافت : يتفاعل البنزين مع هاليد الالكيل في وجود كلوريد الالمونيوم كعامل مساعد ليعطي الكيلات البنزين



5. **أسيلة فريدل ــكرافت :** عبارة عن تفاعل البنزين مع هاليد الاسيل بلا عن هاليد الالكيل للحصول على كيتون

اكسدة مجموعة الاكيل في مركبات الكيلات البنزين

تتم اكسدة أي مجموعة الكيل بواسطة $KMNO_4$ الى مجموعة كاربوكسيل كما في التفاعل التالي: