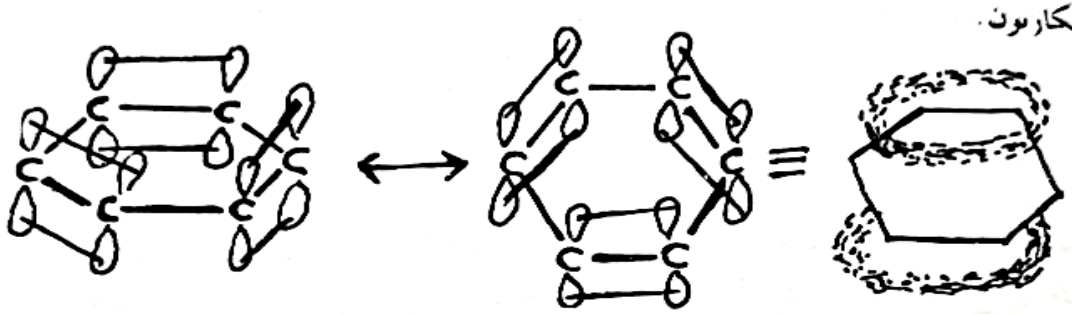
المركبات الاورماتية- هاليدات الاريل

تركيب جزيئة البنزين وطاقة الرزونانس

Structure of Benzene and Resouance energy :

ترتبط ذرات الكاربون في حلقه البنزين بأواصر احادية من نوع σ (سيكما) نتيجة تداخل اوربيتالات من نوع SP^2 بين كل ذرتين متجاورتين وكذلك مع ذرة هيدروجين . وفي نفس الوقت تحوي ذرة الكاربون على اوربيتال من نوع P يتداخل مع الاوربيتال P لاحدى ذرتي الكاربون المجاورتين لتلك الذرة وعلى الجهتين لتكوين ثلاث اواصر من نوع π (باي) والنتيجه تكوّن غيمتين الكترونيتين على شكل حلقتين تقعان فوق واسفل مستوي ذرات الكاربون.



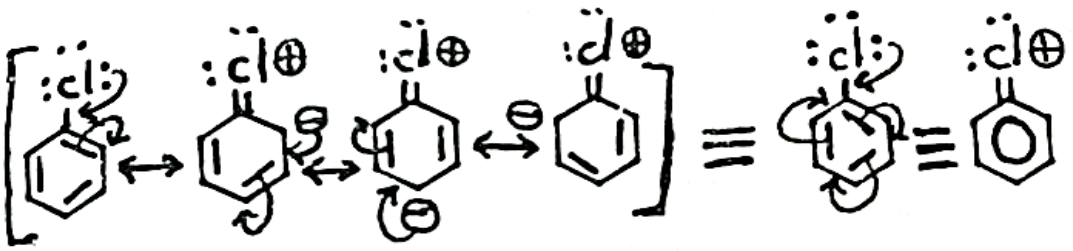
ان عملية تداخل اوربيتالات P في جزيئة البنزين من الجهتين وفي اكثر من موقع على الجزيئة وتكوين التراكيب الكانونيكية لتلك الجزيئة تسمى عملية التموضع delocalization التي تؤدي الى زيادة قوة الآصرة (قلة فعاليتها) وبالنتيجة زيادة استقراريتها . أما المحتوي الطاقي لهذه التراكيب فان طاقة التركيب الحقيقي الهجيني لجزيئة البنزين الناتج من محصلة طاقات التراكيب الكانونيكية المساهمة هي اقل من طاقة أي من هذه التراكيب لوحده. ان هذا الفرق في الطاقة يسمى بطاقة الرزونانس Resonance energy

الرزونانس : Resonance

لغرض التعبير عن الصيغة الحقيقية لجزيئة ماتحتوي على اواصر متموضعة Delocalized bonds ينبغي رسم عدة تراكيب لهذه الجزيئة مع افتراض ان التركيب الحقيقي هو الهجين لهذه التراكيب . عند كتابة هذه التراكيب يجب اتباع القواعد التالية :-

١- يجب ان تبقى ذرة الكاربون في جميع الصيغ رباعية التكافؤ.

٢- يجب ان لاتتغير مواقع نوى الذرات في جميع الصيغ والذي يتغير فقط هو مواقع الالكترونات كما في كلوروبنزين.



٣- جميع الذرات التي تساهم في الرزونانس يجب ان تقع في مستوي واحد ليكون بالامكان حصول اكبر مدى من التداخل بين الاوربيتالات P.

٤- يجب ان تحتوي جميع تراكيب الرزونانس على عدد متساوي من الالكترونات المفردة فالتركيب $CH_2 - CH = CH - CH_2$ لايساهم في تركيب ألبيوتادايين.

٥- طاقة الجزيئة الحقيقية يجب ان تكون اقل من اي من تراكيب الرزونانس وهذا يعني ان عملية الرزونانس تؤدي الى استقرارية الجزيئة.

٦- لاتساهم جميع التراكيب بصورة متساوية للتركيب الحقيقي فكل منها يساهم بمقدار استقراريته والاكثر استقراراً يساهم اكثر من غيره.

الصفة الاروماتية Aromatic Charecter

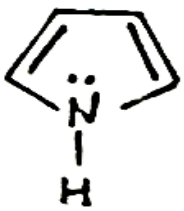
المركبات الاروماتية هي تلك المركبات التي تشبه البنزين في صفاتها ولكن ماهي هذه الصفات التي يجب ان يتصف بها المركب ليصبح اروماتياً ؟

اضافة الى المركبات التي تحوي على حلقة بنزين هنالك مركبات عديدة تسمى اروماتية لكنها لاتشبه البنزين كلياً . من وجهة النظر التجريبية فالمركبات الاروماتية هي التي لها درجة عالية من عدم التشبع والتي تتفاعل تفاعلات تعويض من النوع الالكتروفيلي وتقاوم تفاعلات الاضافة وتتميز باستقرارية جزيئاتها المتمثلة بانخفاض حرارات الهدرجة . اما من الوجهة النظرية فالمركب الاروماتي يحوي على غيمة الكترونية حلقية فوق واسفل مستوي الجزيئة تحتوي على $(4n+2)$ من الالكترونات حيث n تاخذ القيم الصحيحة او الصفر وتعرف هذه بقاعدة (هيوكل $4n+2$) .

فلكي تكون الجزيئة أو الايون اروماتياً وجب ان يحتوي على عدد من الالكترونات يساوي ٢ ، ٦ ، ١٠ ، ١٤ .... الخ حتى يصبح اروماتياً ومستقراً . ويعرف قانون هيوكل $4n+2$ كمايلي : الجزيئات احادية الحلقة والمستوية والمتكونة كاربوناتها على شكل trigonal تكون اكثر استقراراً عندما تحتوي على $4n+2$ من الكترونات (باي) π .

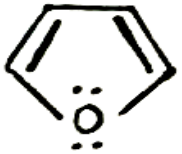
يمكن تصنيف المركبات الاروماتية الى : -

أ- ذات الحلقة الخماسية : وهي التي تحتوي على آصرتين ثنائيتين وزوج أو اكثر من الالكترونات الغير مرتبطة non-bonding pairs of electrons على ذرة غير كاربونية ضمن الحلقة Heteroatom)مثل ذرة نايتروجين كما في البايرول او ذرة كبريت كما في الثايوفين أو ذرة اوكسجين كما في الفيوران .



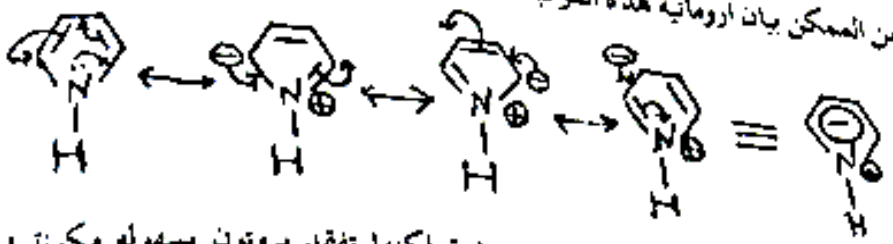
Pyrrole
بايرول

Thiophene
ثايوفين

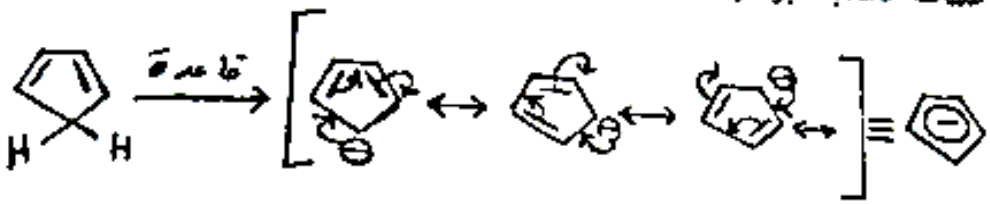


Furan
فيوران

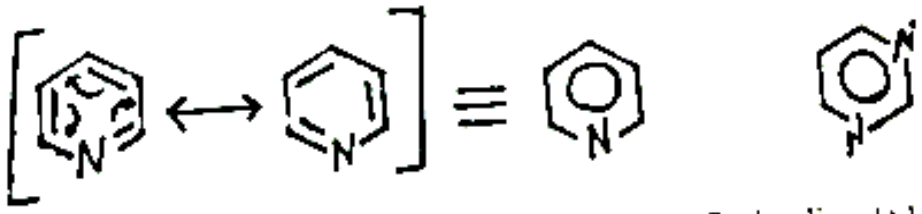
ومن الممكن بيان اروماتية هذه المركبات من خلال كتابة الصيغ الكانونيكية للبايرول :-



اما جزيئة سايكلو بنتادايين فهي غير اروماتية لكنها تفقد بروتون بسهوله مكونة ايون السايكلوبنتادايل السالب الاروماتي والمستقر جداً بواسطة الرزونانس .ولهذا فللمركب صفات حامضية غير متوقعة .



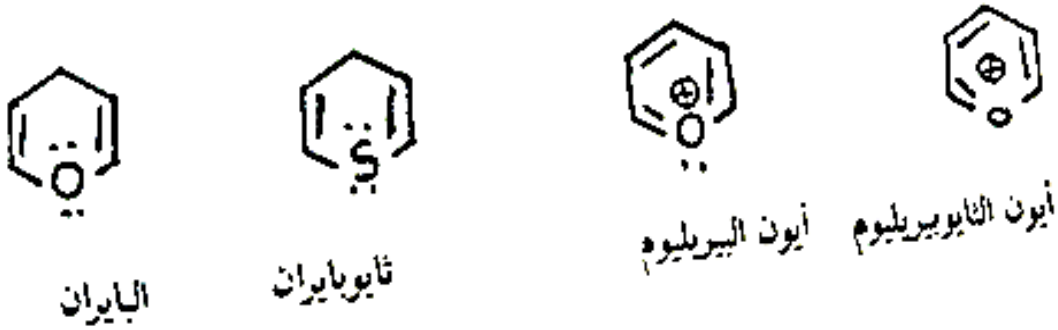
ب- ذات الحلقة السداسية : ليست حلقة البنزين هي الجزيئة السداسية الاروماتية الوحيدة وانما هنالك جزيئات اوأيونات سداسية الحلقة تتضمن حلقتها ذرة او اكثر من ذرات النايتروجين كما في البيريدين والبيريميدين وغيرها .



Pyridine بيريدين

بيريميدين Pyrimidine

أما اذا كانت الذرة اوكسجين كما في البايران أو ذرة كبريت كما في ثايوبايران فهذه الجزيئات ليست اروماتية لكن الأيون الموجب المشتق منها اروماتياً مثل أيون البيريليوم و الثايوبريليوم



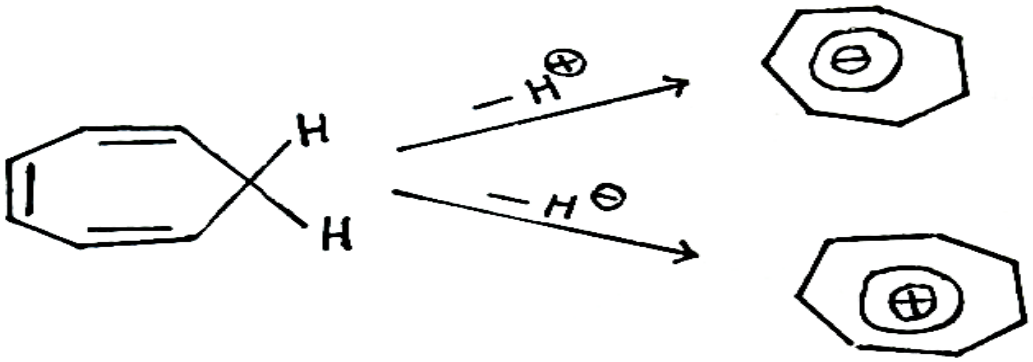
البايران

ثايوبايران

أيون البيريليوم

أيون الثايوبيريليوم

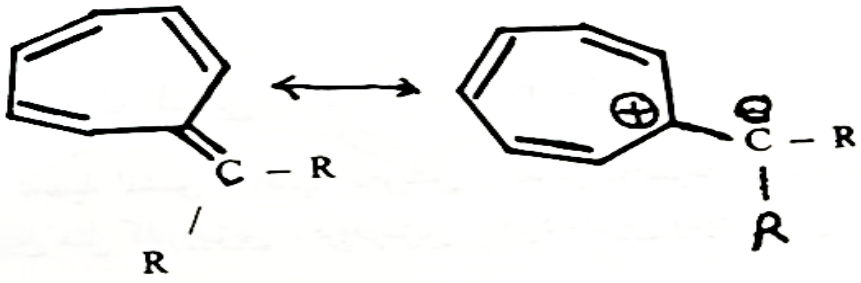
جـ– ذات الحلقة السباعية : بينا سابقا ان السايكلوهبتاترايين له صفات حامضية غير متوقعة نتيجة لاستقرار الايون السالب الناتج عند فقد ان ايون الهيدروجين . لكن السايكلوهبتاترايين اقل حامضية منه بالرغم من ان الاول يعطي الايون السالب الذي يستقر بسبعة تراكيب كانونيكية بينما يستقر الاخير بخمسة تراكيب . أما عند فقد ان ايون الهيدريد فالناتج هو الايون الموجب لايون السايكلو هبتاترايين المسمى بايون التروبيليوم الاروماتي Trophylium ion والمستقر بسبعة تراكيب كانونيكية .



ايون التروبيليوم Tropylium ion

وقد حضر ايون التروبيليوم على هيئة بروميد التروبيليوم ووجد بانه يحتوي على خواص اروماتية حسب قاعدة هيوكل .

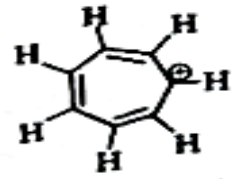
ومن المركبات الاروماتية السباعية الهبتافولفين R = H



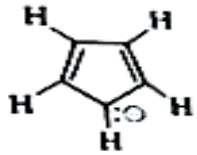
من الناحية النظرية يجب أن تحتوي جزيئة المركب الاروماتي على سحابة من الكترونات π منتشرة فوق الجزيئة باكملها ، وسحابة π هذه يجب ان تحتوي على عدد كلي من الكترونات π يساوي $(4n + 2)$ حيث ن تمثل عدد صحيح مثل صفر ، ١ ، ٢ ، ... الخ اي انه بغية الوصول الى درجة الاستقرار التي تميز المركبات الاروماتية ، فاللاموقعية وحدها لا تكفي ، ولكن يجب ان يكون هناك عدد معين من الكترونات π مثل ٢ أو ٦ أو ١٠ ... الخ هذه المتطلبات تدعى قاعدة $(4n + 2)$ أو قاعدة هيكل (Hukle rule) وهي تعتمد على ميكانيك الكم وتهتم بملأ المدارات المختلفة التي تكّون سحابة

من المركبات الاروماتية التي تتفق مع هذه القاعدة مثلاً البنزين ، يحتوي على ستة الكترونات π ، وهذا العدد هو من ضمن اعداد هيكل (عندما ن = ١) فالنفثالين يحتوي على عشرة الكترونات π ، هذا العدد ايضاً هو من اعداد هيكل (ن = ٢) كذلك هذه القاعدة تنطبق على عدد آخر من المركبات الاروماتية وبعض منها تكون من المركبات الحلقية غير المتجانسة .

امثلة اخرى مثل انيون البنتادايينيل الحلقي وكاتيون هيبتاترايينيل الحلقي كل منها يحتوي على ستة الكترونات π وبذلك فهما مركبات اروماتيان مما سبق يمكن ان نستخلص ان المتطلبات للصفة الاروماتية هي .



Cycloheptatrienyl cation
(Tropylium ion)
Six π electrons
Aromatic



Cyclopentadienyl anion
Six π electrons
Aromatic

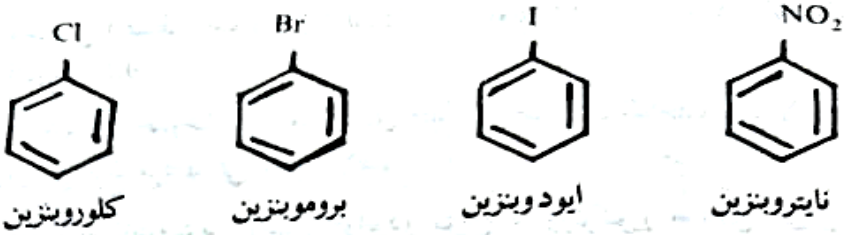
١ ـ يجب ان يكون المركب الاروماتي أو في الأقل الجزء الاروماتي من المركب حلقياً ومستوياً .

٢ ـ يجب أن يكون لكل ذرة كاربون في الحلقة الاروماتية مدار P لكي يمكن أن يحدث تداخل مستمر لمدارات P المتوازية . من المهم معرفة عدد الالكترونات المتواجدة في مدارات P هذه . لكل ذرة كاربون في الآصرة المزدوجة مدار P واحد يحتوي على الكترون واحد ، اما النتروجين والاوكسجين والكبريت الذين لايدخلون في اواصر مزدوجة يساهمون بمدار P واحد يحتوي على الكترونين ويكون موازياً للبقية .

٣ ـ قاعدة هيكل (٤ن + ٢) : انسحابة الالكترونية لمدارات P المتوازية يجب أن تحتوي على ٤ن + ٢ من الكترونات π (حيث ن = عدد صحيح ، صفر ، ١ ، ٢ ، ٣ ...) بكلمة اخرى يجب أن يكون هناك ٢ ، ٦ ، ١٠ ، ١٤ ... الكترون π .

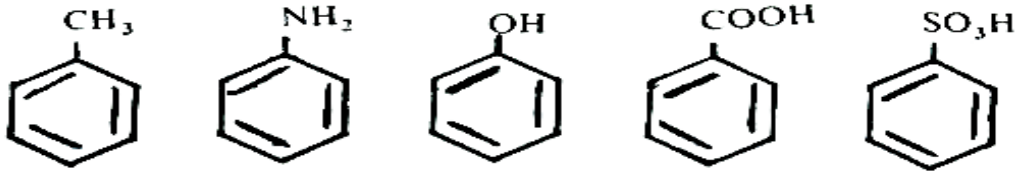
تسمية مشتقات البنزين : Nomenclature

١ – تسمية المشتق احادي التعويض : تذكر المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ثم تتبع بكلمة بنزين مثل كلوروبنزين ، بروموبنزين ، ايود وبنزين ونايتروبنزين .



كلوروبنزين　　بروموبنزين　　ايودوبنزين　　نايتروبنزين

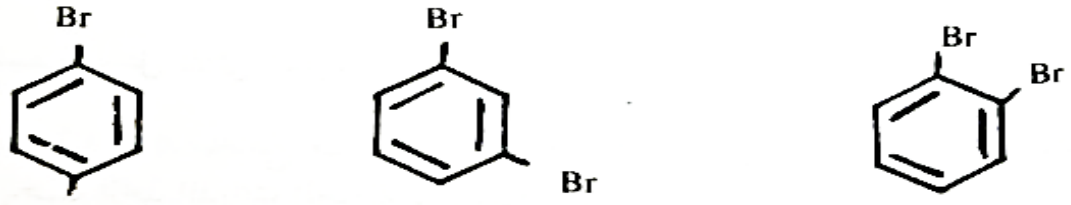
وهنالك مشتقات احادية التعويض تعرف باسماء خاصة اخر ى مثل مثيل بنزين الذي يعرف بالتلوين Toluene واميبوبنزين الذي يعرف بالانيلين Aniline والهيدروكس بنزين ويعرف بالفينول Phenol



تولوين أنيلين فينول حامض البنزويك حامض بنزين سلفونيك

(هيدروكسي بنزين) (امينر بنزين) (مثيل بنزين)

٢ – تسمية المشتق ثنائي التعويض : عند وجود مجموعتين على حلقة البنزين فلا يكفي ذكر اسماء المجموعتين وانما يجب ذكر موقعهما على حلقة البنزين . فترقم ذرات الكاربون لحلقة البنزين وتأخذ المجموعتين اصغر الارقام فمثلا 2,1 ثنائي بروميد البنزين و 3,1 . و 4,1 . ثنائي بروميد البنزين



ا ر2- ثنائي بروميد البنزين (اورثو)

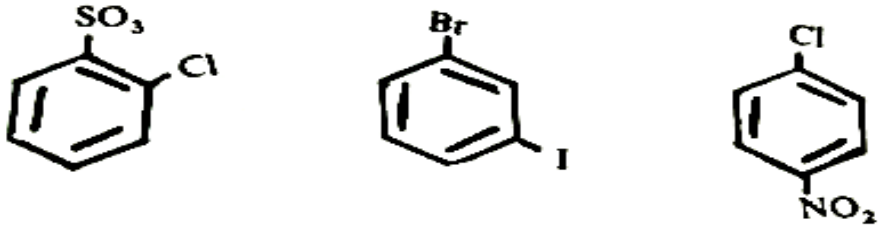
3,1 – ثنائي بروميد البنزين (ميتا)

1 ر4 – ثنائي بروميد البنزين (بارا

وقد تستعمل المصطلحات (اورثو) للدلالة على موقع 2,1 – أو (ميتا) للموقع 3,1 – و (بارا) للموقع 4,1 –

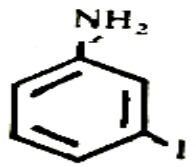
اما اذا كانت المجموعتان غير متشابهتين فتذكر المجموعتان الواحدة بعد الاخرى وتتبع بكلمة بنزين مع ذكر موقعها في بداية الاسم.

مثل بارا كلورونايتروبنزين وميتابرومويودو بنزين و اورثوكلورو حامض السلفونيك .

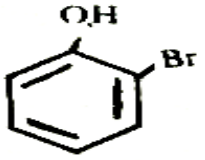


اورثوكلورو حامض السلفونيك ميتابرومويودوبنزين باراكلورونايتروبنزين

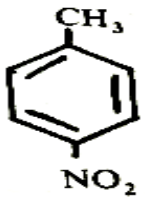
واذا اعطت احدى المجموعتان اسماً خاصاً لمركب احادي التعويض فيكون الاسم مشتق منه مثل بارانايتروتلوين واورثو بروموفينول وميتاايودو انيلين



ميتاايودوانيلين



اورثوبروموفينول

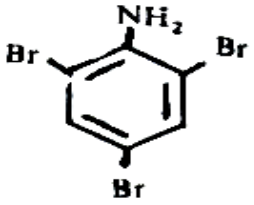


بارانايتروتلوين

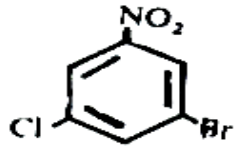
٣- تسمية المشتق ثلاثي التعويض او اكثر :-

عند وجود ثلاثة مجاميع متشابهة او اكثر على حلقة البنزين فترقم ذرات الكربون على حلقة بحيث تأخذ الذرات الحاملة للمجاميع اصغر الارقام.

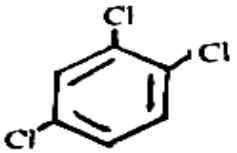
اما اذا كانت المجاميع مختلفة فاسم المجموعة الاخيرة يأخذ الرقم (١) دون ذكره رقم بقية المجموعات ابتداءاً منه كما في الامثلة التالية :-



6,4,2 - ثلاثي بروميد الانيلين



3 - برومو 5 - كلورونايتروبنزين

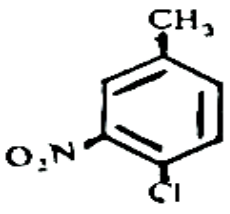


4,2,1- ثلاثي كلوريد البنزين

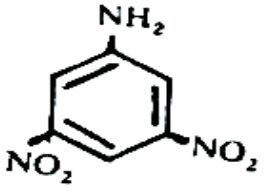
1,2,4 - Trichlorobenzene

3-Bromo-5-Chloronitrobenzene 2,4,6- Tribromo-Tribromoaniline

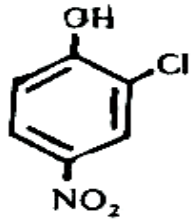
واذا امكن اشتقاق اسم خاص من احدى المجموعات فتعطى هذه المجموعة الرقم (1) ايضاً وتذكر بقية المجموعات بارقام متسلسلة كما في الامثلة التالية



4 كلورو - 5 - نايتروتولين



5,3 - ثنائي انيلين



2-كلورو - 4- نايتروفينول

4-Chloro - 5 nitro toluene 3,5 dinitroaniline 2-Chloro-4- nitrophenol

هاليد الأريل Aryl Halides (المعروف أيضًا باسم هالويرين) هو مركب بنزين يتم فيه استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر مرتبطة مباشرة بحلقة بنزين بهاليد.

طرق تحضير هاليدات الاريل

فلوريدات الأريل تستخدم فلوريدات الأريل كوسيطات صناعية، على سبيل المثال لإعداد المستحضرات الصيدلانية والمبيدات الحشرية والبلورات السائلة. إن تحويل أملاح الديازونيوم هو طريق لإنتاج فلوريدات الأريل. وبالتالي، فإن الأنيلينات هي مواد أولية لإنتاج فلوريدات الأريل. في تفاعل شيمان الكلاسيكي Schiemann reaction ، يكون رباعي فلورو البورات هو المانح للفلوريد:

$$[C_6H_5N_2^+]BF_4^- \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

في بعض الحالات يتم استخدام ملح الفلورايد:

$$[C_6H_5N_2^+]F^- \rightarrow C_6H_5F + N_2$$

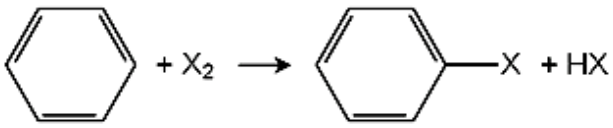
يتم إنتاج العديد من فلوريدات الأريل التجارية من كلوريدات الأريل بواسطة عملية هاليكس. تُستخدم هذه الطريقة غالبًا لكلوريدات الأريل التي تحمل أيضًا مجموعات سحب الإلكترون. ومن الأمثلة على ذلك تخليق 2-فلورونيتروبنزين من 2-نيتروكلوروبنزين

$$O_2NC_6H_4Cl + KF \rightarrow O_2NC_6H_4F + KCl$$

كلوريدات الأريل تستخدم كلورو البنزين بشكل أساسي كمذيبات. تعتبر هالوجينات فريدل-كرافت أو "الكلورة المباشرة" هي طريق التخليق الرئيسي. تحفز أحماض لويس، مثل كلوريد الحديد (III)، التفاعلات. يتم إنتاج هاليد الأريل الأكثر وفرة، كلورو البنزين، بهذه الطريقة:

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

يصاحب كلورة البنزين تكوين مشتقات ثنائي كلورو البنزين. تتفاعل الأرينات ذات المجموعات المانحة للإلكترون مع الهالوجينات حتى في غياب أحماض لويس .على سبيل المثال، تتفاعل الفينولات والأنيلينات بسرعة مع الكلور وماء البروم لإنتاج منتجات متعددة الهالوجينات. تتوفر العديد من الإجراءات المعملية التفصيلية. بالنسبة لمشتقات ألكيل بنزين، مثل التولوين، تميل مواضع الألكيل إلى الهالوجين بواسطة ظروف الجذور الحرة، في حين أن الهالوجين الحلقي مفضل في وجود أحماض لويس. يتم استخدام إزالة لون ماء البروم بواسطة أرينات غنية بالإلكترونات في اختبار البروم.



يمكن أيضًا استخدام تفاعل جاترمان Gatterman reaction لتحويل أملاح الديازونيوم إلى كلورو بنزين باستخدام الكواشف القائمة على النحاس. ونظرًا للتكلفة العالية لأملاح الديازونيوم، فإن هذه الطريقة مخصصة للكلوريدات المتخصصة.

بروميدات الأريل إن بروميدات الأريل الرئيسية هي أنهيدريد رباعي البروموفثاليك، وديكابروميوديفينيل إيثر، ورباعي البروم ثنائي الفينول. تُستخدم هذه المواد كمثبطات للهب. يتم إنتاجها عن طريق البرومة المباشرة للفينولات وإيثرات الأريل. وان أنهيدريد الفثاليك ضعيف التفاعل تجاه البروم، مما يستلزم استخدام الوسائط الحمضية.

يمكن أيضًا استخدام تفاعل جاترمان لتحويل أملاح الديازونيوم إلى بروموبنزين باستخدام الكواشف القائمة على النحاس. ونظرًا لارتفاع تكلفة أملاح الديازونيوم، فإن هذه الطريقة مخصصة للبروميدات المتخصصة.

يوديدات الأريل يمكن تحضير يوديدات الأريل عن طريق معالجة أملاح الديازونيوم بأملاح اليوديد. تتفاعل الأرينات الغنية بالإلكترونات مثل الأنيلينات ومشتقات ثنائي الميثوكسي مباشرة مع اليود. تتفاعل كواشف أريل الليثيوم وأريل غرينيارد مع اليود لإعطاء هاليد الأريل

$$ArLi + I_2 \rightarrow ArI + LiI$$

هذه الطريقة قابلة للتطبيق على تحضير جميع هاليدات الأريل. أحد القيود هو أن معظم، ولكن ليس كل كواشف أريل الليثيوم وغرينيارد يتم إنتاجها من هاليدات الأريل.

تفاعلات هاليد الأريل The reactions of Aryl halides

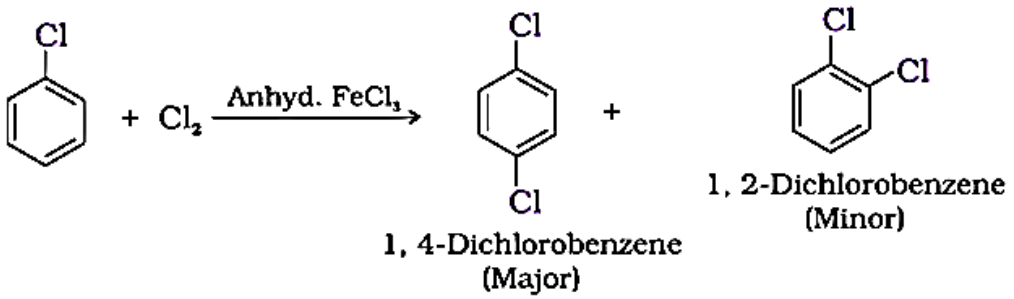
تفاعلات التعويض الالكتروفيلي Electrophilic Substitution Reactions

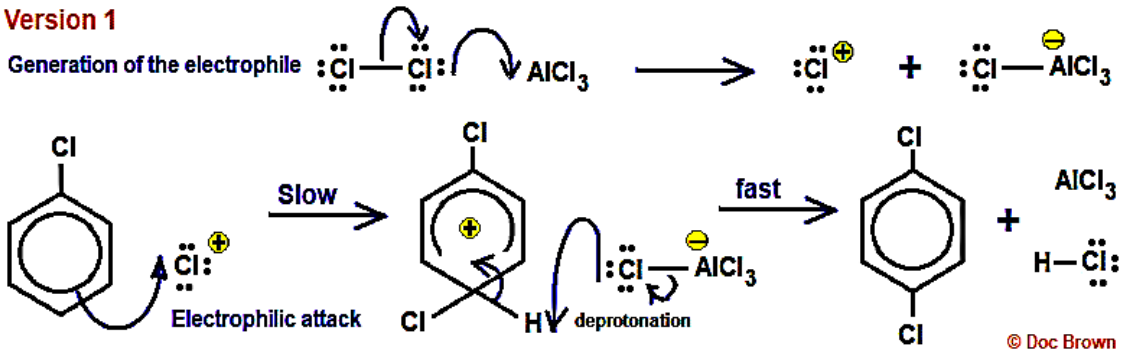
يشير مصطلح محب **الالكتروفيل** إلى نوع يبحث عن الإلكترونات. وبالتالي، يشير تفاعل التعويض الإلكتروني إلى التفاعل الذي يحل فيه **الالكتروفيل** محل **الالكتروفيل** آخر في مركب عضوي. يخضع هاليد الأريل للتفاعلات **التعويض الالكتروفيلي** المعتادة لحلقة البنزين مثل الهالوجينات والنترتة والسلفنة وتفاعلات فريدل-كرافت.

ولكن دعونا أولاً نفهم سلوك هاليد الأريل تجاه هجوم **الالكتروفيل** للهالوجين، يتم إبطال نشاط حلقة البنزين إلى حد ما تجاه تفاعل التعويض الالكتروفيلي .نظرًا لهياكلها الرنين المتنوعة، يوجد فائض من الإلكترون أو الشحنة السالبة على المواضع الأورثو والبارا للحلقة أكثر من الموضع الميتا. وبالتالي، يكون هاليد الأريل موجهًا نحو تفاعل التعويض الالكتروفيلي في موقع الأورثو والبارا لذلك يكون هاليد الأريل أكثر نشاطًا إلى حد ما من حلقة البنزين العادية تجاه تفاعل التعويض الالكتروفيلي. وبالتالي، تحدث هذه التفاعلات ببطء وتتطلب ظروفًا أكثر صرامة مقارنة بتلك الموجودة في البنزين.

1-الهلجنة Halogenation

عندما يقترب هاليد الأريل من الكلور في وجود كلوريد الحديديك كمذيب، فإن جزيئة الكلور يطور قطبية داخل نفسه، ويعمل الكلور ذو الشحنة الموجبة قليلاً كمحب للإلكترون (باحث عن الإلكترونات) ويهاجم مواضع أورثو وبارا الغنية بالإلكترونات في هاليد الأريل. ويتكون كل من مركبات أورثو وبارا، حيث يكون أيزومر بارا هو المنتج الرئيسي وأيزومر أورثو هو المنتج الثانوي.

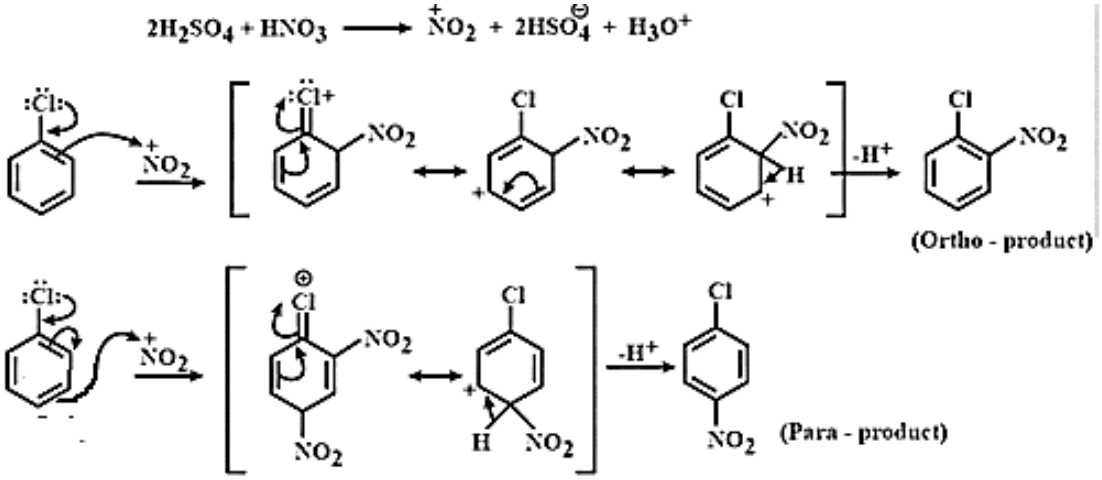




Nitration

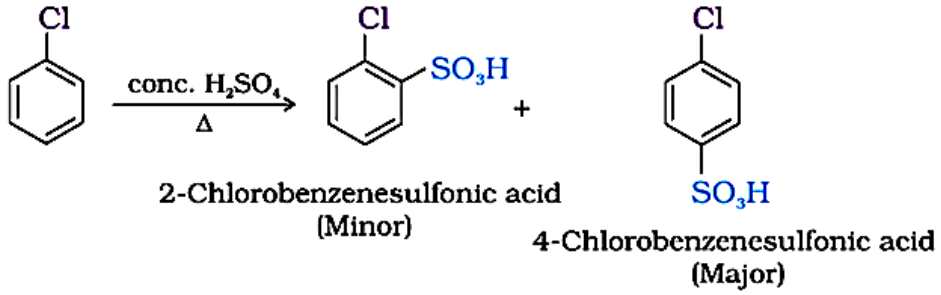
2-النترنة

في هذا التفاعل ، يتم تكوين مجموعة NO_2 من حامض النيتريك ، والذي يتكون وجود حامض الكبريتيك .حيث ان مجموعة NO_2 لديها مركز كهربائي على N بسبب وجود ذرتين الأكسجين ساحبة في الجزيئة حيث يهاجم NO_2 مواقع Ortho و Para الغنية بالإلكترون ، ونحصل على أيزومر Para كمنتج رئيسي وأيزومر Ortho كمنتج ثانوي.



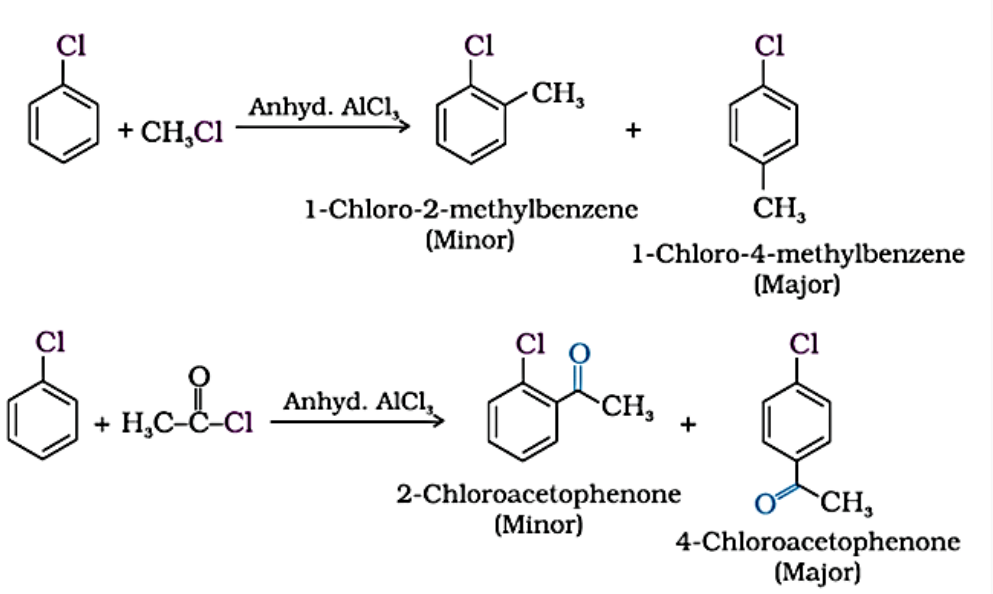
3-السلفنة

في هذا التفاعل ، فإن SO_3 يتكون من حمض الكبريتيك يعمل عمل الكتروفيل .تهاجم SO_3 مواقع Ortho و Para الغنية بالإلكترون في هاليد أريل ، وبالتالي يتم الحصول على أيزومر Para كمنتج رئيسي وأيزومر Ortho كمنتج ثانوي.



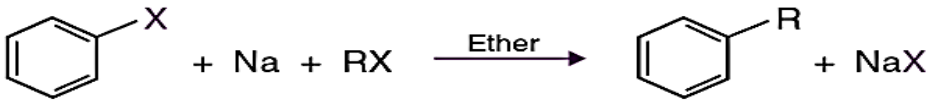
4-تفاعل فريدل كرافتس Friedel-Crafts reaction

في هذا التفاعل ، تعمل مجموعة الألكيل أو الكاربونيل كالكتروفيل بسبب وجود شحنة إيجابية على ذرة الكربون .تهاجم هذه المجموعات مواقع Ortho وPara الغنية بالإلكترون في هاليد أريل حيث يتم الحصول على أيزومر Para للمنتج كمنتج رئيسي وOrtho كمنتج ثانوي.



5-تفاعلات هاليد أريل مع العناصر

تفاعل :Wurtz-Fittig عندما يتم علاج مزيج من هاليد الألكيل وهاليد الأريل مع الصوديوم في الأثير الأثير الجاف .يُعرف هذا التفاعل باسم تفاعل وورتز.



وايضا تفاعل :Fittig عندما يتم التعامل مع 2 مول من هاليد الاريل مع الصوديوم في الأثير الجاف ، يتم الانضمام إلى مجموعتين أريل معًا .يُعرف هذا التفاعل باسم تفاعل.Fittig