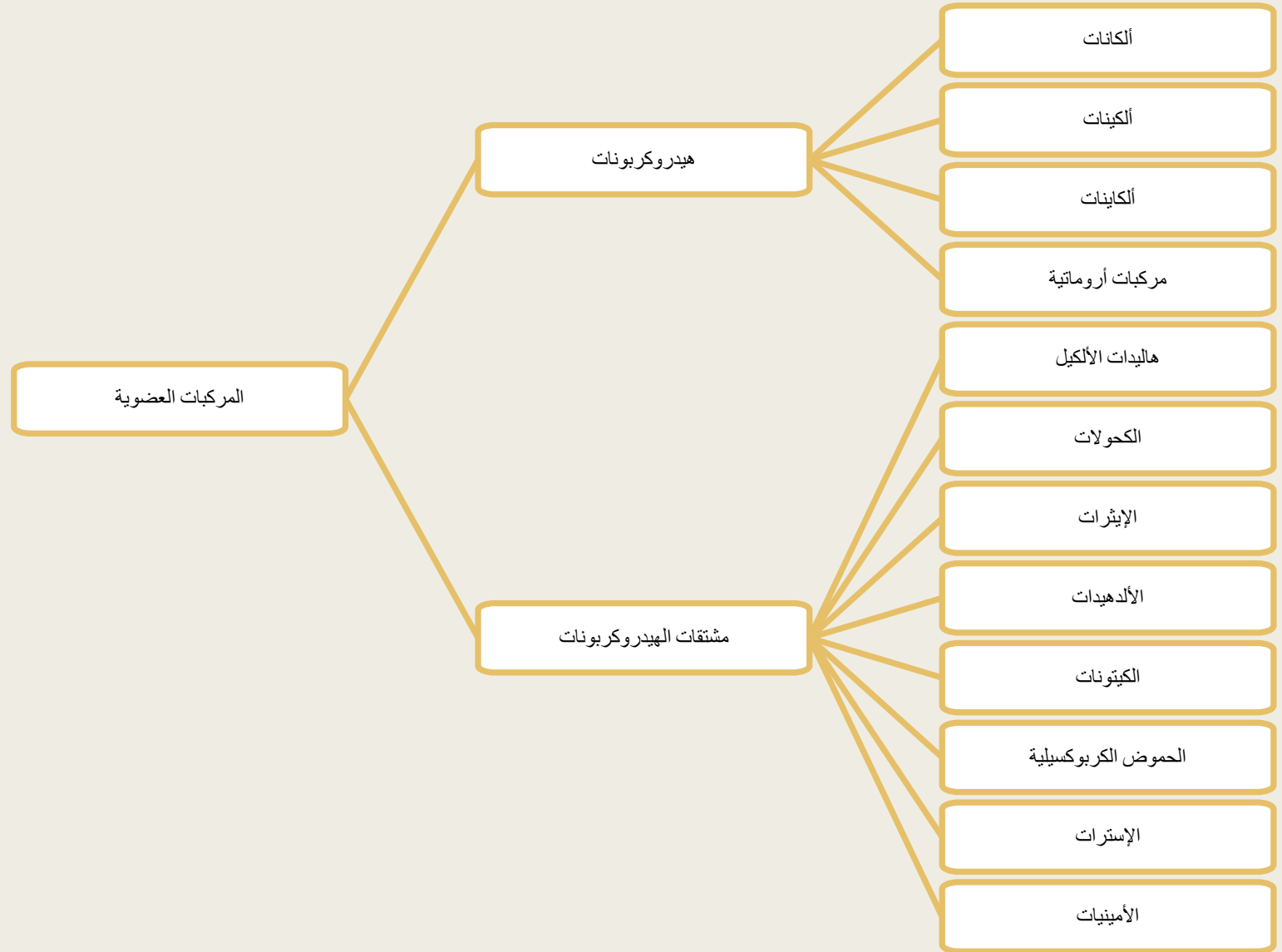
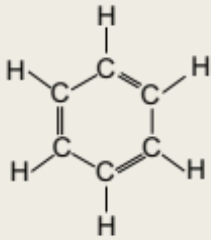
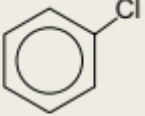
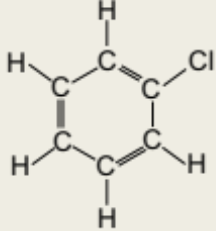
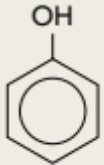
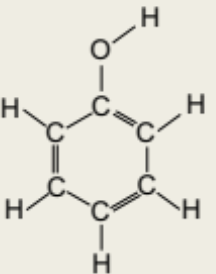
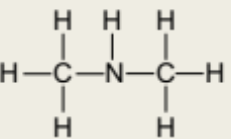


مشتقات الهيدروكربونات 2

أعداد: أ/ نعيمة الهنائي

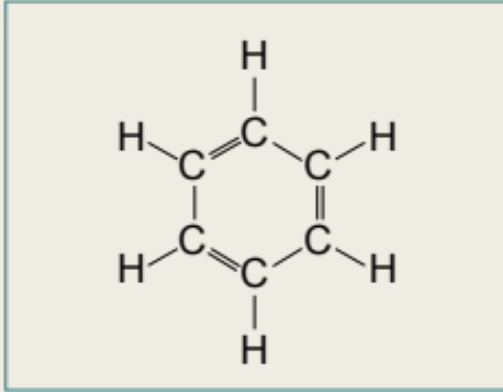


مثال			اسم المجموعة الوظيفية	السلسلة المتجانسة
الصيغة الهيكلية	الصيغة الموسعة	الاسم		
		البنزين	فينيل	الأرينات
		كلوروبنزين	هالوجين	الهالوجينوأرينات
		الفينول	هيدروكسيل	الفينولات
		ثنائي ميثيل أمين	أمين	الأمينات

الجدول ٨-١ الصيغ الكيميائية لبعض المركبات العضوية.

٨-١ حلقة البنزين

أقتراح ككيولي



الشكل ٨-٢ جزيء البنزين وفق ككيولي.

وقد اقترح العالم الألماني فريدريك أوغست ككيولي (أن جزيء البنزين يحتوي على ثلاث روابط ثنائية وثلاث روابط أحادية بين ذرات الكربون

ما رأي الكيميائيين في اقتراح ككيولي؟؟

الكيميائيين توصلوا إلى أن تركيب ككيولي غير صحيح، فلو كان هنالك في البنزين، لأدى ذلك إلى تفاعلات إضافة للبنزين $C=C$ ثلاث روابط ثنائية (بالطريقة نفسها لألكينات

ولكن ليس هذا ما يحدث؛ فعلى سبيل المثال، سوف يزيل الأيثين لون ماء البروم عند خلطهما معاً عند درجة حرارة الغرفة، أما البنزين فإنه يحتاج إلى ظروف خاصة



✓ قارن نموذج ككيولي مع النموذج المعتمد حالياً لحلقة البنزين ؟

النموذج المعتمد

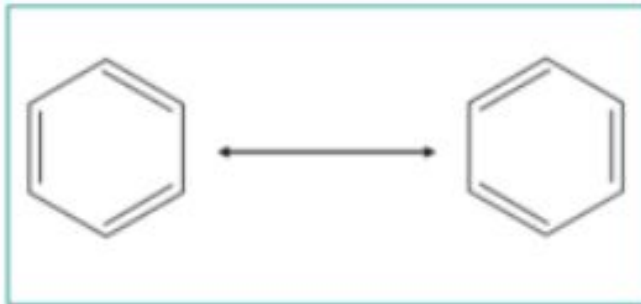
البنزين عبارة عن جزيء مستو متماثل تماماً

الروابط جميعها متطابقة

يحدث تبادل مستمر بين خواص الروابط
الأحادية وخواص الروابط الثنائية

الروابط بين ذرات الكربون غير متمركزة

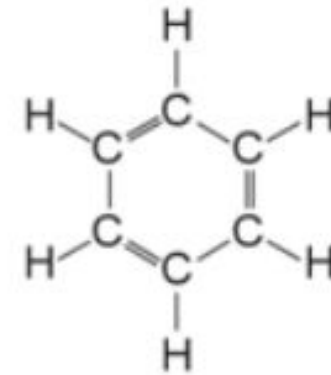
الرنين



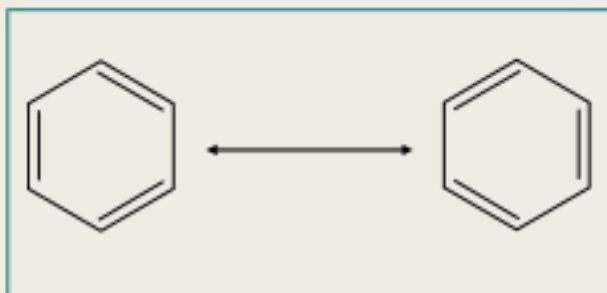
الشكل ٨-٣ الرنين في حلقة البنزين.

نموذج ككيولي

يحتوي جزيء البنزين على ثلاث روابط ثنائية وثلاث
روابط أحادية بين ذرات الكربون



الشكل ٨-٤ الصيغة الهيكلية للبنزين.



الشكل ٨-٣ الرنين في حلقة البنزين.

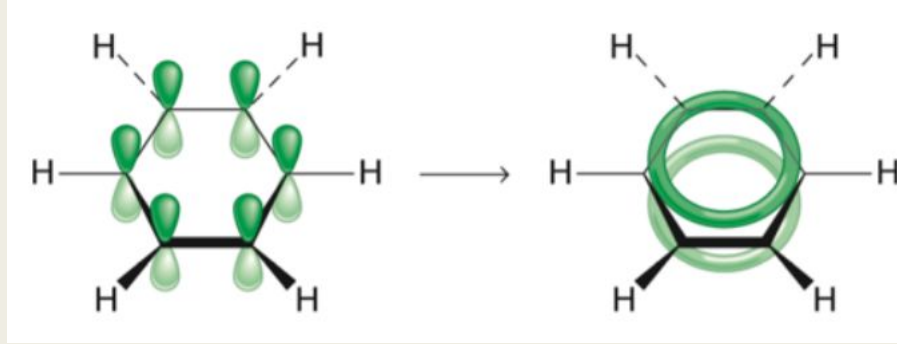


الشكل ٨-٤ الصيغة الهيكلية للبنزين.

- البنزين عبارة عن جزئ مستو متماثل تماما و أن الروابط جميعها متطابقة.
- يحدث تبادل مستمر بين خواص الروابط الأحادية و خواص الروابط الثنائية. و هذا يعني ان الروابط بين ذرات الكربون غير متمركزة. وتم تفسير ذلك بظاهرة الرنين.



تركيب جزئ البنزين وفقاً لنوع التهجين في كل ذرة كربون



كل ذرة كربون في الحلقة السداسية تمتلك تهجيناً من نوع sp^2

تكوّن كل ذرة كربون ثلاث روابط سيجما

كل واحدة من هذه الروابط التساهمية هي عبارة عن زوج من الإلكترونات بين نواتي الذرتين المرتبطتين

تساهم كل ذرة كربون بوساطة إلكتروناتها غير المرتبطة في تكوين رابطة باي (π)

سؤال

١

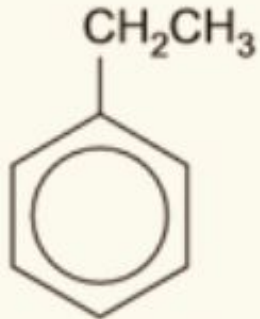
- أ. اذكر عدد الإلكترونات المكوّنة للروابط باي (π) في جزيء البنزين.
- ب. اذكر نوع الأفلاك الذرية الذي تأتي منه الإلكترونات المذكورة في الجزئية أ.
- ج. اشرح المقصود بالمصطلح "الإلكترونات غير المتمركزة" في البنزين.
- د. قارن من حيث تمركز الإلكترونات بين الروابط باي (π) في البنزين والرابطة باي (π) في 3-هكسين.

تسمية المركبات الأروماتية

الأرين Arene: هو هيدروكربون عضوي يحتوي على حلقة بنزين واحدة أو أكثر.

الأرينات

تُعرف مركبات البنزين بمركبات الأريل أو المركبات الأروماتية



إيثيل بنزين



كلورو بنزين



برومو بنزين



ميثيل بنزين

الشكل ٨-٦ صيغ بعض ألكيل أرين وهالوجينوأرين.

قواعد تسمية مركبات البنزين باتباع نظام الأيوباك (IUPAC) وفقاً لعدد المجموعات المستبدلة في حلقة البنزين

أ. مجموعة مستبدلة واحدة (تفرع واحد): نكتب [اسم التفرع + بنزين]



أمينو بنزين



هيدروكسي



برومو بنزين

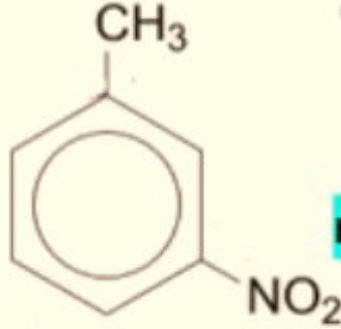


ميثيل بنزين

ب. مجموعتان مستبدلتان (تفرعان):

١. نبدأ الترقيم وفق ترتيب الحروف الأبجدية (اللغة الإنجليزية) في الاتجاه الأقرب للتفرع الثاني.

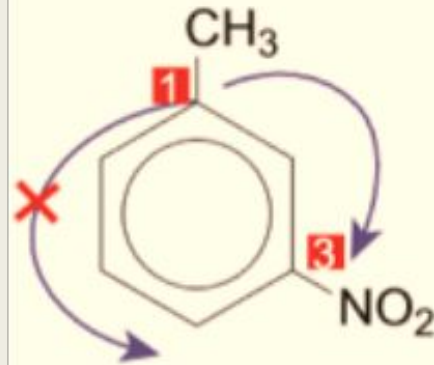
ميثيل / m



نترو / n

نبدأ الترقيم للجزء المقابل بدءاً من ذرة الكربون المرتبطة بـ CH_3 لأنها أسبق أبجدياً

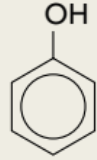
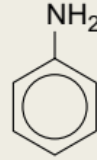
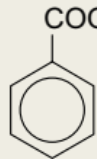
٢. تسمية التفرعات أبجدياً باللغة الإنجليزية يتبعها اللاحقة "بنزين" وبذلك يكون اسم المركب المقابل: 1 - ميثيل - 3 - نيتروبنزين بدلاً من 1 - ميثيل - 5 - نيتروبنزين.



يمكن استخدام الأسماء الشائعة الموجودة في الجدول (٣-٨) بحيث يبدأ الترقيم من المجموعة الشائعة

وعليه سيكون اسم المركب السابق 3 - نيترو تولوين

ويتضمن الجدول (٣-٨) أسماء بعض مركبات الأريل والاسم الشائع لها، والتي يتوجب عليك حفظها.

الاسم	الصيغة البنائية لمركب الأريل	الصيغة الهيكلية لمركب الأريل	الاسم الشائع
هيدروكسي بنزين	C_6H_5OH		فينول
ميثيل بنزين	$C_6H_5CH_3$		تولوين
أمينو بنزين	$C_6H_5NH_2$		فينيل أمين (أنيلين)
حمض البنزين الكربوكسيلي	C_6H_5COOH		حمض البنزويك

الجدول ٣-٨ أسماء بعض مركبات الأريل.

دائمًا ما تتم تسمية المجموعات الوظيفية الآتية ببادئات:

هاليدات	$-X$	بترتيب أبجدي حسب اللغة الإنجليزية : برومو- كلورو- فلورو- أيودو
ألكيل	$-C_nH_{2n+1}$	بترتيب أبجدي حسب اللغة الإنجليزية : بيوتيل، إيثيل، ميثيل، بروبيل
نيترو	$-NO_2$	نيترو

سؤال

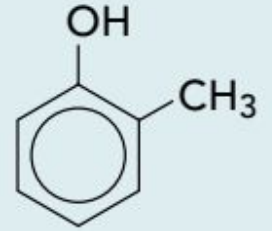
٢

أ. ارسم الصيغة الهيكلية لكل من:

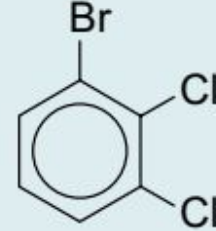
١. 5،3،1 - ثلاثي بروموبنزين

ب. سم كل من المركبات الآتية:

١.



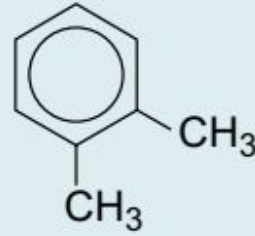
٢.



٣.

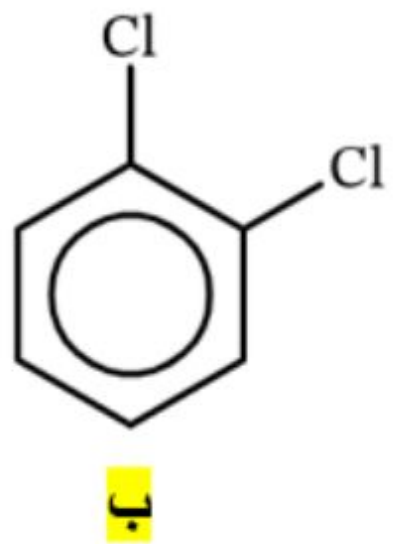


٤.



٢. ١،3 - ثنائي كلورو - 5 - نيتروبنزين

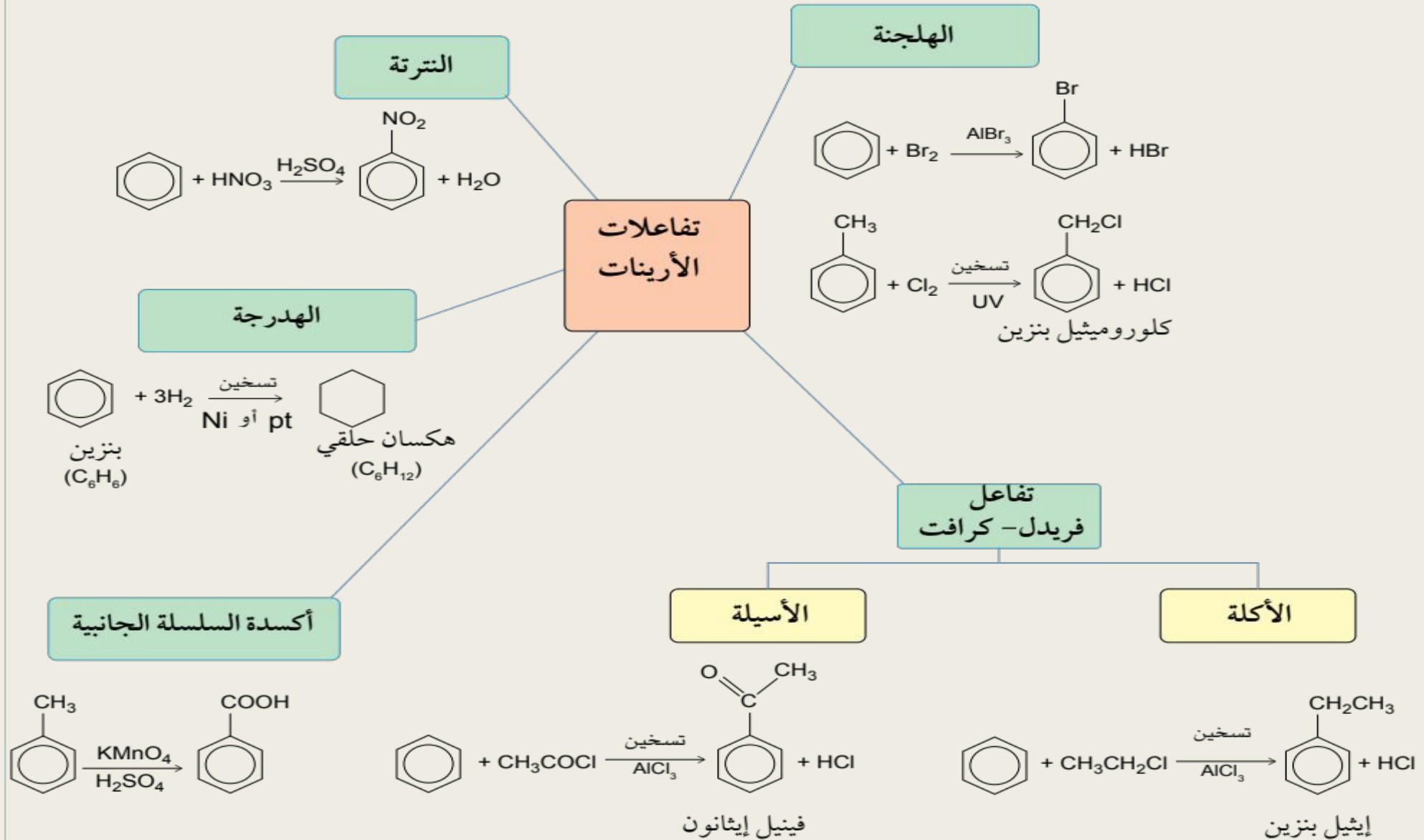
سم المركب التالي:



٢-٨ تفاعلات الأرينات

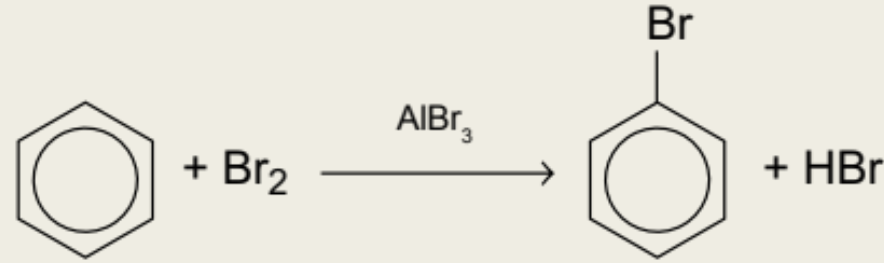
عادة ما تؤدي تفاعلات الإضافة إلى حلقة البنزين إلى تعطيل أو الإخلال بـ «الاستقرار الأروماتي» الذي يتحقق عن طريق عدم التمرکز التام للإلكترونات الروابط باي (π) في الحلقة، ولذلك تحدث معظم تفاعلات البنزين والأرينات عن طريق استبدال إلكتروفيلي لذرة أو مجموعة ذرات، محل ذرة هيدروجين أو أكثر تكون مرتبطة بحلقة البنزين. وعادة ما يحدث أيضاً الهجوم الابتدائي بوساطة إلكتروفيل ينجذب نحو الكثافة الإلكترونية المرتفعة حول حلقة البنزين.

٢-٨ تفاعلات الأرينات



الهلجنة بوساطة البروم أو الكلور

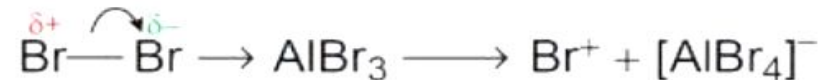
يتفاعل البنزين مع البروم بوجود بروميد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز، ويتم تفاعل الاستبدال وفق المعادلة الآتية:



مرحلة إنتاج الإلكتروفيل

الإلكتروفيل عبارة عن أيون يحمل شحنة موجبة أو جزيء قطبي يمتلك أحد طرفيه شحنة جزئية موجبة.

يتم إنتاج الإلكتروفيل في هذا التفاعل عندما يقوم بروميد الألومنيوم (AlBr₃) باستقطاب جزيء البروم (Br₂) لتكوين رابطة تناسقية والتي تتكون عندما تمنح إحدى ذرتي البروم زوجاً من الإلكترونات إلى الفلك الذري الفارغ (3p) الموجود في الألومنيوم. وبالتالي يتم سحب الإلكترونات من ذرة البروم الأخرى لتصبح أيون موجب (Br⁺)، وهذا الأيون الموجب هو الإلكتروفيل.



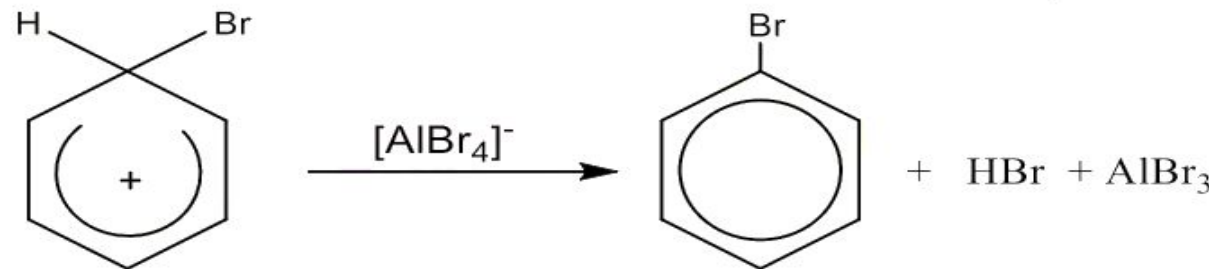
خطوات التفاعل

- الخطوة الأولى: تقوم حلقة البنزين الغنية بالإلكترونات بجذب الكاتيون (Br^+)، وذلك من خلال منحه زوج من الإلكترونات لتكوين الرابطة ($C-Br$):



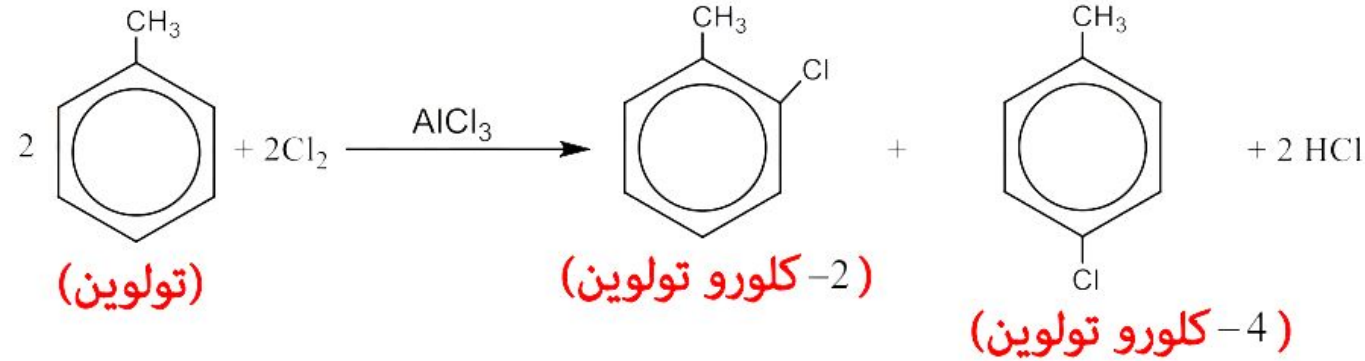
في هذه الخطوة تختل حلقة الإلكترونات غير المتمركزة في البنزين (يختل الاستقرار الكيميائي الأروماتي)، حيث يوجد أربعة إلكترونات لروابط باي (π) منتشرة على خمس ذرات كربون.

- الخطوة الثانية: استعادة الحلقة غير المتمركزة بشكل تام (استعادة الاستقرار الأروماتي) تتم استعادة حلقة الإلكترونات غير المتمركزة عندما تنكسر الرابطة ($C-H$) بشكل غير متجانس، فيتجه الإلكترونين الموجودين في الرابطة ($C-H$) إلى نظام الروابط باي (π) في البروموبنزين، ويتكون بروميد الهيدروجين (HBr).



هـلجنة أرينات الألكيل (ميثيل بنزين) بوساطة البروم والكلور

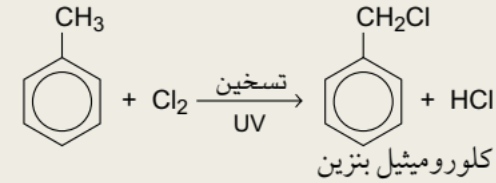
عند درجة حرارة الغرفة يتفاعل ميثيل بنزين (التولوين) مع الكلور (Cl_2) بوجود كلوريد الألومنيوم ($AlCl_3$) اللامائي كعامل حفاز، بحيث تحل ذرة الهالوجين محل ذرة الهيدروجين في الموقع (2) و (4). حيث يتم تنشيط هذين الموقعين عند وجود مجموعة مانحة للإلكترونات (مثل الميثيل $-CH_3$) مرتبطة بحلقة البنزين. وفي هذا التفاعل يتكون مخلوط من مادتين ناتجتين:



وإذا تم ضخ فائض كبير من غاز الكلور تحت نفس الظروف السابقة فمن المحتمل أن يتكون خليط من ثلاثة مركبات هي:



أما في حالة تم تمرير غاز الكلور في ميثيل بنزين عند درجة الغليان وبوجود الأشعة فوق البنفسجية (تفاعل استبدال بالجذر الحر)، فيحدث التفاعل وفق المعادلة الآتية:



المواد المتفاعلة	نوع التفاعل	الظروف	المواد الناتجة
كلور + ميثيل بنزين	استبدال بالجذور الحرة	أشعة UV + تسخين	كلوروميثيل بنزين (+ عمليات استبدال متتالية) HCl +
كلور + بنزين	استبدال إلكتروفيلي	غاز الكلور والعامل الحفاز كلوريد الألومنيوم اللامائي	كلوروبنزين + HCl
كلور + ميثيل بنزين	استبدال إلكتروفيلي	غاز الكلور والعامل الحفاز كلوريد الألومنيوم اللامائي	1 - كلورو - 4 - ميثيل بنزين + 1 - كلورو - 2 - ميثيل بنزين + HCl

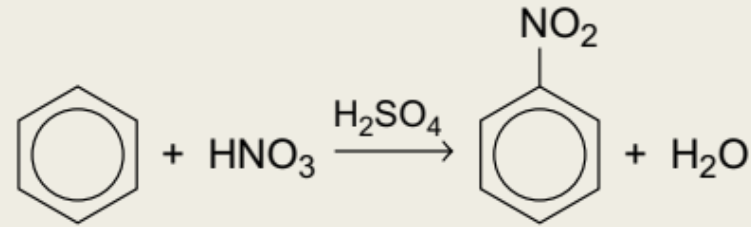
الجدول ٨-٤

يتفاعل غاز الكلور مع البنزين بوجود كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل حفاز:

- أ. اكتب معادلة التفاعل.
- ب. سمّ آلية حدوث التفاعل في الجزيئية أ.
- ج. ارسم آلية حدوث التفاعل في الجزيئية أ، حيث إن Cl^+ يمثل الجسيم المهاجم، وباستخدام أسهم منحنية لتوضيح حركة أزواج الإلكترونات.
- د. ارسم الصيغة الهيكلية للهالوجينوأرين "ثلاثي الاستبدال" الناتج عند إضافة فائض من البروم إلى ميثيل البنزين عند درجة حرارة الغرفة، وبوجود بروميد الألومنيوم اللامائي كعامل حفّاز.
- هـ. اقترح كيف يمكن أن يختلف التفاعل الذي حدث في الجزيئية د إذا تم تسخين ميثيل بنزين والبروم معاً إلى درجة الغليان بوجود الأشعة فوق البنفسجية (UV).
- و. سمّ آلية حدوث التفاعل في الجزيئية هـ.

النترتة (Nitration)

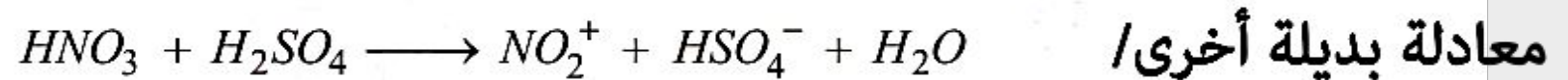
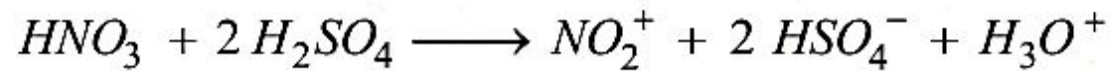
تُعدّ نترتة البنزين مثلاً آخر على تفاعل استبدال إلكتروفيلي، وتشير النترتة إلى إدخال مجموعة النيترو NO_2 في جزيء ما، بوجود مخلوط من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز عند درجات حرارة تتراوح ما بين 25°C و 60°C وفق التفاعل الآتي:



مرحلة إنتاج الإلكتروفيل

الإلكتروفيل في هذا التفاعل هو أيون النيترونيوم (NO_2^+).

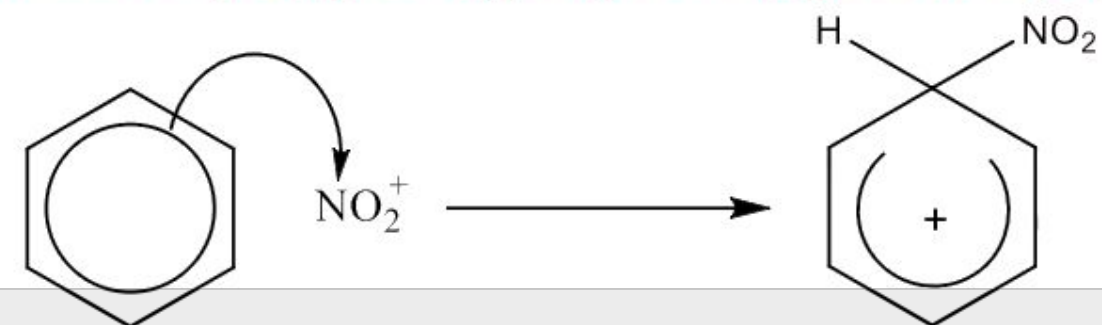
يتم تحضير الإلكتروفيل (NO_2^+) من خلط حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز لتكوين مخلوط النترة، وفق المعادلة الآتية:



ثم يتم إجراء عملية تقطير مرتد للبنزين مع مخلوط النترة عند درجات حرارة تتراوح ما بين $(25^\circ C)$ و $(60^\circ C)$ لتكوين النيترو بنزين.

خطوات التفاعل

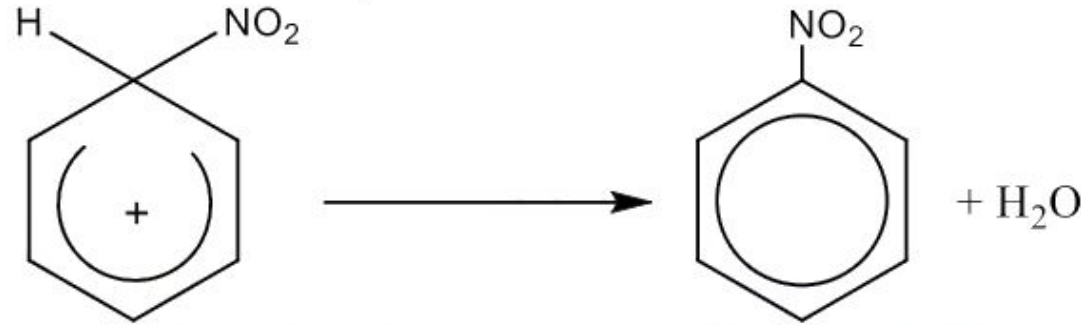
- الخطوة الأولى: تقوم حلقة البنزين الغنية بالإلكترونات بجذب الإلكتروفيل (NO_2^+)، وذلك من خلال منح زوج من الإلكترونات إلى ذرة النيتروجين لتكوين رابطة تساهمية جديدة:



في هذه الخطوة تختل حلقة الإلكترونات غير المتمركزة في البنزين (يختل الاستقرار الكيميائي الأروماتي)، حيث يوجد أربعة إلكترونات لروابط باي (π) منتشرة على خمس ذرات كربون.

● الخطوة الثانية: استعادة الحلقة غير المتمركزة بشكل تام (استعادة الاستقرار الأروماتي)

تم استعادة حلقة الإلكترونات غير المتمركزة عندما تنكسر الرابطة ($C-H$) بشكل غير متجانس، فيتجه الإلكترونين الموجودين في الرابطة ($C-H$) إلى نظام الروابط باي (π) في النيتروبنزين.



في هذه الخطوة تستعيد حلقة البنزين الاستقرار الكيميائي الأروماتي بسبب وجود ستة إلكترونات منتشرة على ست ذرات كربون.

وفي هذه الخطوة يتحد أيون الهيدروجين (H^+) الناتج مع أيون كبريتات الهيدروجين (HSO_4^-)



وهذا يعني أن العامل الحفاز يُعاد تكوينه خلال التفاعل.

مراحل الاستبدال الإلكتروفيلي

١- إنتاج الإلكتروفيل : النيترونيوم NO_2^+ (تنشط الإلكتروفيل)

يتم تحضيره عن طريق خلط حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز لتكوين مخلوط النترتة



٢- الاستبدال الإلكتروفيلي :

بوساطة عملية التقطير المرتد لمخلوط النترتة مع البنزين عند درجات حرارة تتراوح ما بين 25°C و 60°C يحدث تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي في الحلقة على النحو الآتي:

- ينجذب الإلكتروفيل NO_2^+ ، إلى الكثافة الإلكترونية المرتفعة لنظام الروابط باي (π) في البنزين فيتم منح زوج من الإلكترونات إلى ذرة النيتروجين الموجودة في NO_2^+

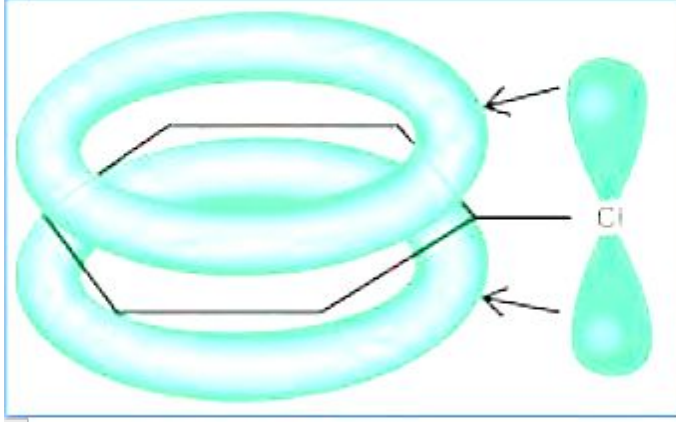
سؤال

٤ يمكن استخدام المعادلة أدناه لتوضيح عملية نترتة ميثيل البنزين:



ب. سمّ المواد الناتجة أحادية الاستبدال التي نتجت في الجزئية أ.

مقارنة النشاط الكيميائي للهالوجينوألكانات والهالوجينوأرينات

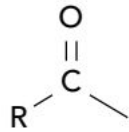


الهالوجينوأرينات مثل كلورو بنزين أقل نشاطاً كيميائياً من الهالوجينوألكانات مثل كلورو إيثان، والسبب في ذلك أن الرابطة (كربون - هالوجين) الموجودة في الهالوجينوأرينات أقوى من الرابطة (كربون - هالوجين) الموجودة في الهالوجينوألكانات. ففي حلقة البنزين فإن أحد أزواج الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة الهالوجين يتداخل قليلاً مع نظام الروابط باي (π)، الأمر الذي يعطي الرابطة كربون - هالوجين خاصية الرابطة الثنائية الجزئية.

الألكلة (Alkylation) والأسيلة (Acylation) (تفاعل فريدل-كرافت)

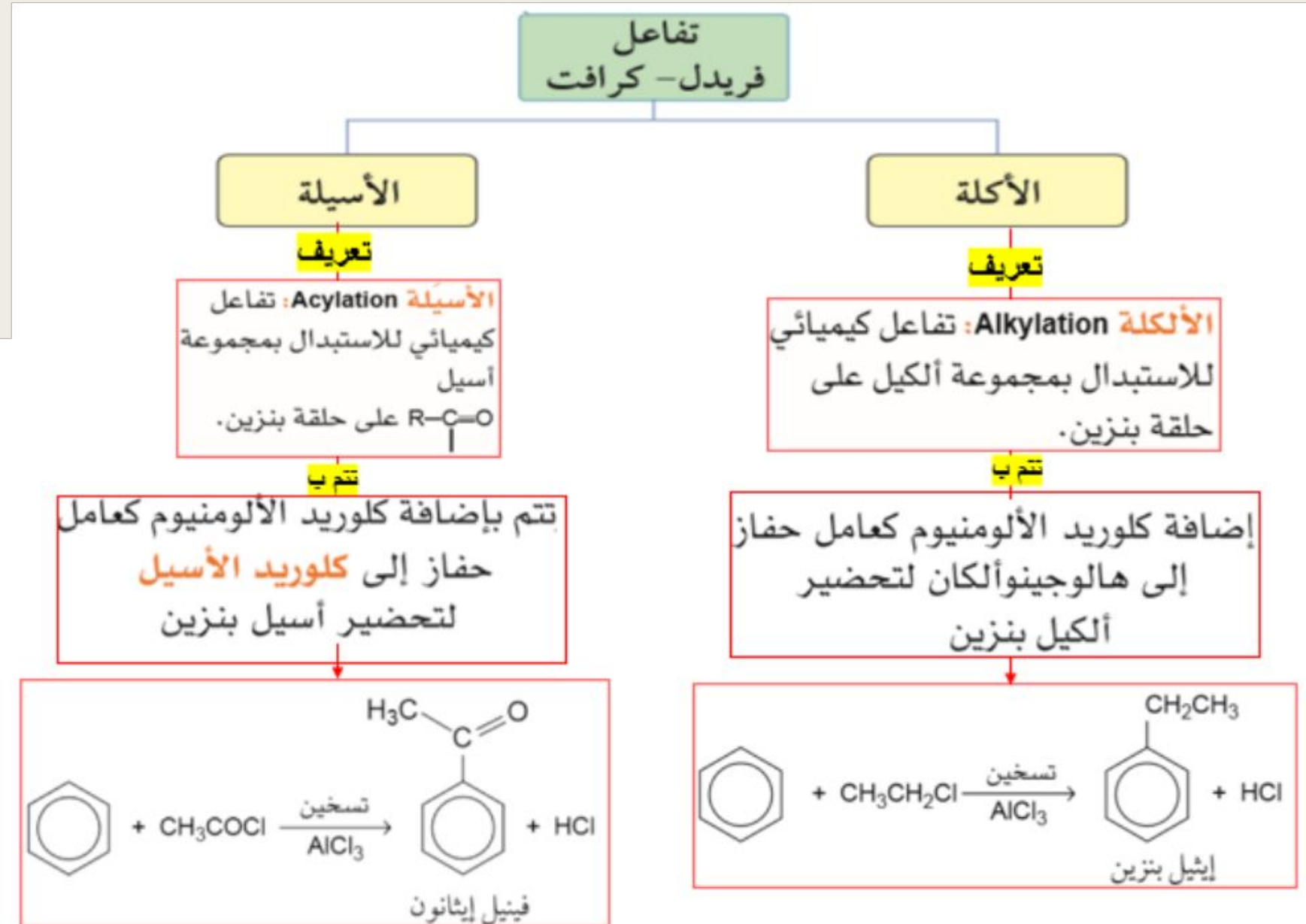
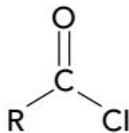
مجموعة الأسيل Acyl group:

تحتوي على مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة ألكيل.



كلوريد الأسيل Acyl chloride:

يحتوي على ذرة كلور مرتبطة بمجموعة أسيل.



- عندما تكون حلقة البنزين كتفرع يطلق عليها "فينيل".
- ينتج من تفاعلات فريدل-كرافت إدخال سلسلة جانبية على حلقة البنزين.

سؤال

٥ أ. أكمل المعادلتين الآتيتين، اللتين يمكن استخدامهما لتوضيح عمليتي أكلة وأسيلة البنزين لتكوين المواد الناتجة أحادية الاستبدال:

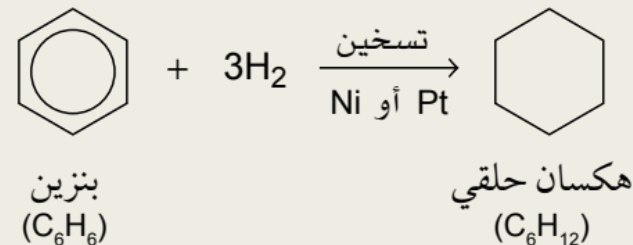


- ب. ١. سمّ المادة الناتجة العضوية أحادية الاستبدال في الجزئية أ (١).
٢. سمّ نوع المركب المتكوّن في الجزئية أ (٢).

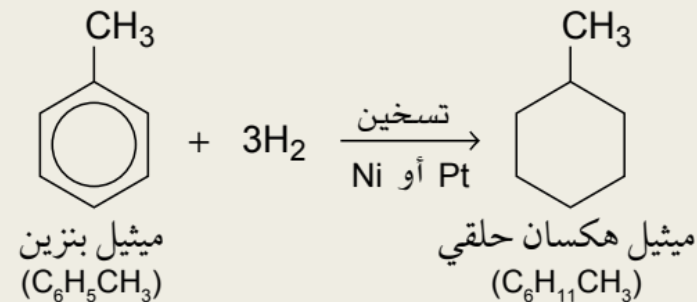
الهدرجة

يعتبر تفاعل هدرجة البنزين مشابه لتفاعل هدرجة الألكين لتحويله إلى ألكان، فعند تسخين الألكين غير المشبع مع غاز الهيدروجين وبوجود مسحوق النيكل أو البلاتين كعامل حفاز فإنه يتحول إلى ألكان مشبع، ولكن هدرجة البنزين تحتاج إلى ظروف خاصة من الضغط ودرجة الحرارة.

ويحدث التفاعل نفسه مع البنزين، حيث تتم هدرجته وتحويله إلى هكسان حلقي (سايكلوهكسان)، على النحو الآتي:

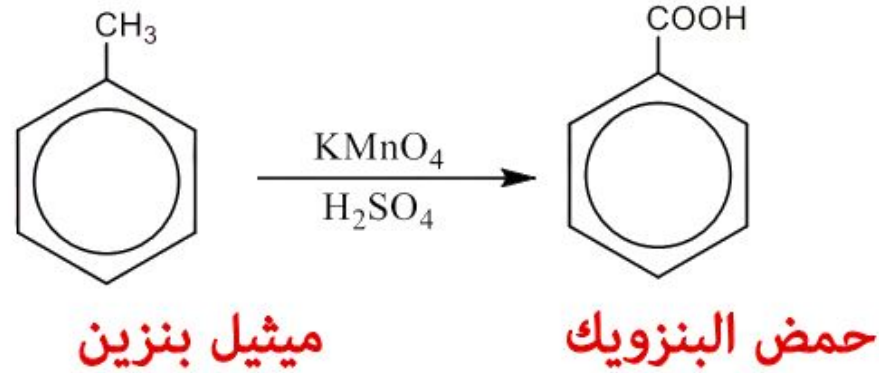


أما هدرجة ميثيل البنزين، فتنتج ميثيل هكسان حلقي (ميثيل سايكلو هكسان)، على النحو الآتي:



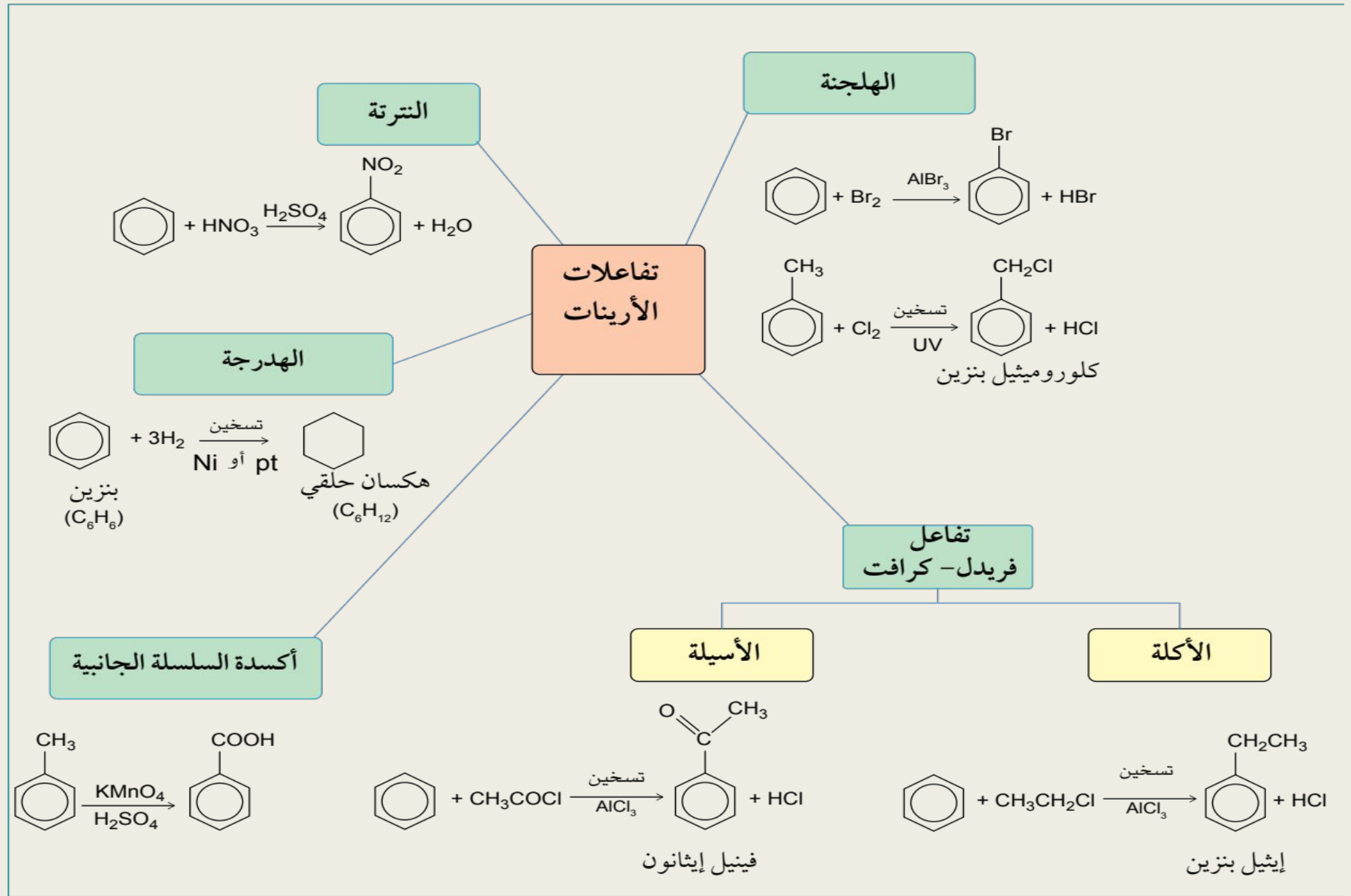
أكسدة السلسلة الجانبية

تحدث عملية أكسدة لسلسلة الألكيل الجانبية المرتبطة بحلقة البنزين لتكوين حمض كربوكسيلي عند إضافة عامل مؤكسد قوي مثل منجنات (VII) البوتاسيوم القلوية. فمثلاً للحصول على حمض البنزويك يلزم إجراء عملية تقطير مرتد للميثيل بنزين مع منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط قلوي، ثم إضافة حمض الكبريتيك المخفف لتحويل ملح البنزوات إلى حمض البنزويك وفق المعادلة الآتية:



أسئلة

٦. يتم إجراء عملية تقطير مرتد للهكسيل بنزين مع منجنات (VII) البوتاسيوم في وسط قلوي، وبعد ذلك إضافة حمض الكبريتيك المخفف. وقد تم إجراء التجربة نفسها ولكن باستخدام الهكسان والعامل المؤكسد. قارن ما يمكن أن يحدث في هاتين التجربتين.
٧. ١. اذكر المواد المتفاعلة والظروف اللازمة لتحويل البنزين إلى هكسان حلقي.
٢. ما نوع التفاعل الذي يُصنّف ضمنه التفاعل الوارد في الجزئية ١ أعلاه؟
أ. إضافة
ب. تكثيف
ج. حذف
د. استبدال



الشكل ٨-٨ خريطة مفاهيم لتفاعلات الأرينات .