ما هي الهيدروكربونات العطرية؟

يطلق اسم الهيدروكربونات الأروماتية /العطرية / على كل مركب يحقق قاعدة هوكل، أو هي غير متوضعة/π/مركبات حلقية تحتوي على روابط مزدجة متناوبة مترافقة /الكترونات

البنزن الوحدة البنائية الرئيسية لهذه المركبات

شروط الأروماتية :

1- أن يحتوي المركب على روابط مترافقة

2- أن يكون المركب مسطح و في مستوي واحد

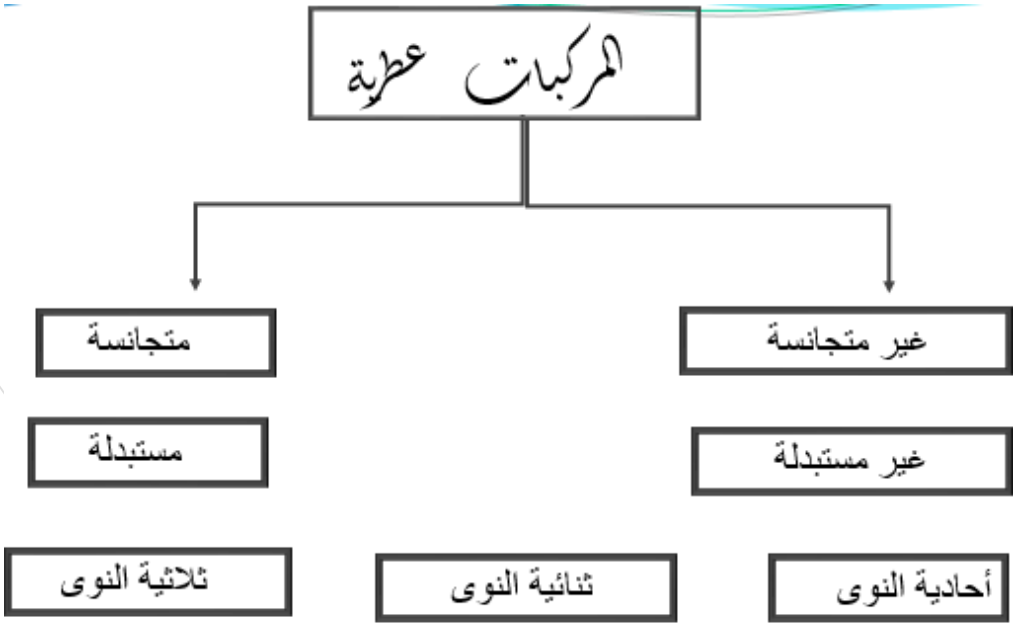
3- أن لا يخضع المركب لتفاعلات الإضافة بسهولة

4 – أن يتفاعل عن طريق الاستبدال الالكتروفيلي

5- يجب أن يحقق المركب قاعدة هوكل

اتسمى بالهيدروكربونات العطرية أو الارنات أو الاريلات العطرية أو المركبات الاروماتية رمزها Ar

نبين فيمايلي مخطط تصنيف الفحوم العطرية .



شكل (1) : مخطط تصنيف الفحوم الهيدروجينية العطرية

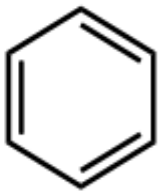
قاعدة هوكل :

قاعدة هوكل

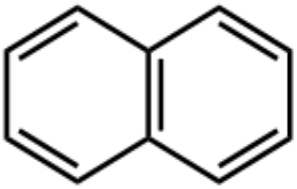
وضع الفيزيائي الألماني Erich Huckel سنة 1931م قاعدة للمركبات الأروماتية تعتمد على عدد إلكترونات بآي في المركب وأطلق عليه عدد هوكل ويساوي 4n+2 حيث n تساوي عدد صحيح (0,1,2,...) وعند التعويض بقيم n تنتج أعداد هوكل للأروماتية ولكي تنطبق القاعدة على المركب يجب أن يتساوى عدد إلكترونات بآي المتعاقبة في المركب مع أحد أعداد هوكل المحسوبة .

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

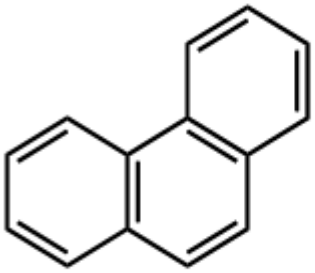
تطبيق قاعدة هوكل علي بعض المركبات العضوية العطرية المتجانسة :



- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات π = 6
- 6= 4n+2
- n= 1
- يتفق مع هوكل
- إذا المركب اروماتي

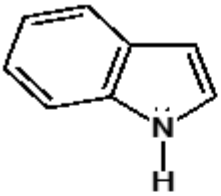


- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات π = 10
- 10= 4n+2
- n= 2
- يتفق مع هوكل
- إذا المركب اروماتي



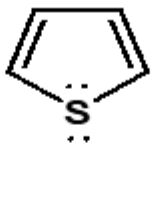
- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات π = 14
- 14= 4n+2
- n= 3
- يتفق مع هوكل
- إذا المركب اروماتي

تطبيق قاعدة هوكل علي بعض المركبات العضوية العطرية غير المتجانسة :

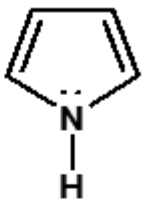


الاندول

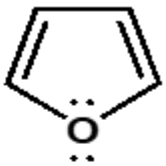
- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات π = 10
- تساهم الذرة الغير متجانسة بزوج الكتروني
- 10= 4n+2
- n= 2
- يتفق مع هوكل
- إذا المركب اروماتي



ثيوفن



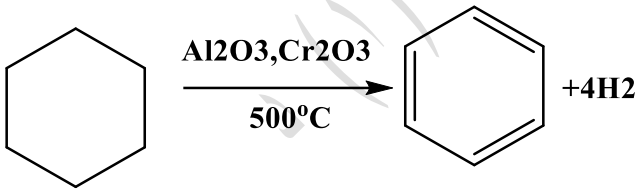
بيرول



فوران

- حلقي
- مستوي
- عدد الكترونات π = 6
- تساهم الذرة الغير متجانسة بزوج الكتروني
- 6= 4n+2
- n= 1
- يتفق مع هوكل
- إذا المركب اروماتي

يوجد البنزن وغيره من المركبات الاروماتية في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير التجزيئي للفحم الحجري كما يمكن تحضير البنزن ومشتقاته من المركبات الاليفاتية المستخلصة من البترول : /مثال /



حيث يتم تحويل الحصول على بنزن انطلاقاً من حلقي هكسان بتفاعل نزع هيدروجين

أول و أهم مركب عضوي عطري هو البنزن / البنزن C6H6 / حيث أن صيغة

جذر الفنيل / C6H5– / .التركيب الالكتروني للبنزن تركيب حلقي سداسي مكون من ست ذرات كربون وست ذرات هدروجن الروابط المزدوجة غير متمركزة داخل الحلقة

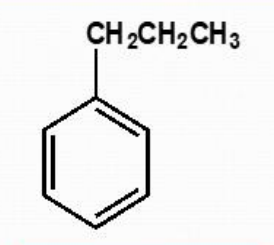
تسمية الهيدروكربونات العطرية ... البنزن و مشتقاته

يوجد عدة طرائق لتسمية المركبات العطرية .

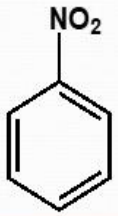
الطريقة الأولى :

يذكر اسم المجموعة البديلة متبوعة بكلمة بنزن التي تعتبر المركب الأم./

نحصل على المتبادلات من استبدال ذرة هيدروجين من الحلقة العطرية بمتبادل أو أكثر/



بروموبنزن



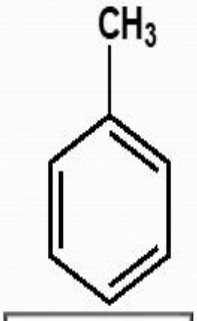
نيتروبنزن

n- بروبيل بنزن

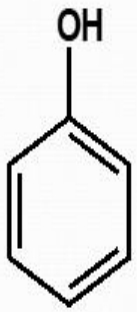
الطرية الثانية : التسميات الشائعة :

بعض مشتقات البنزن لها أسماء شائعة تم قبولها بنظام الايوباك وتُستخدم كمركب أم بالتسمية مثل البنزن تماماً.

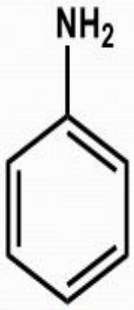
أمثلة :



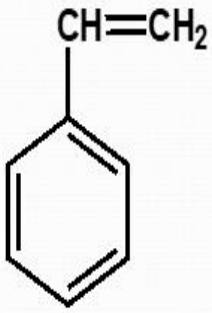
تولين
متيل بنزن



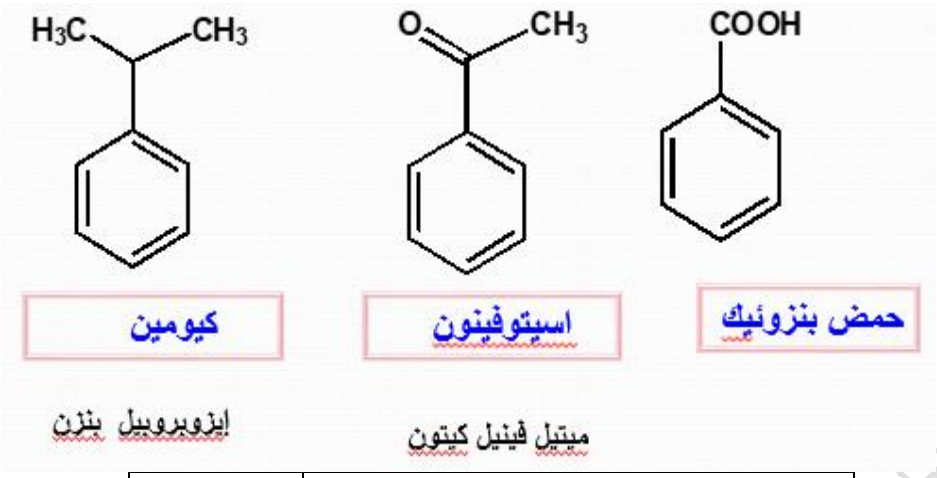
فينول
هيدروكسي بنزن

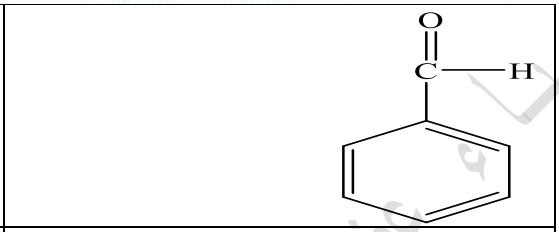
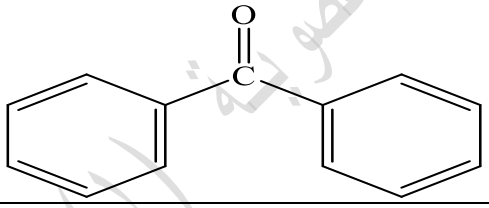


الأنلين
أمينو البنزن

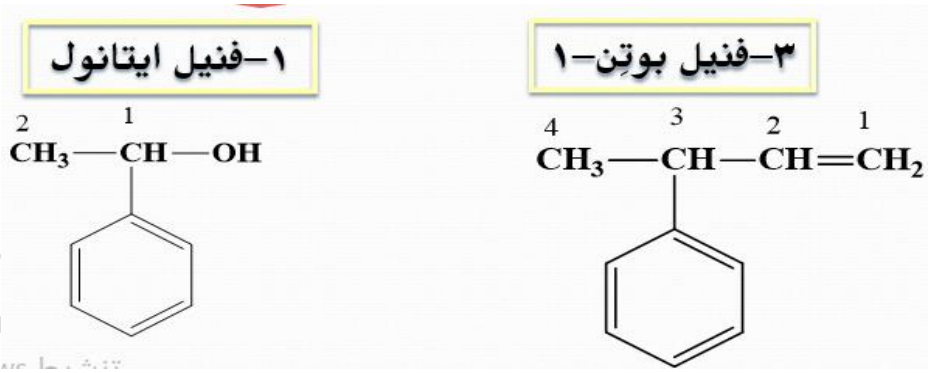


ستيارين
ايتينيل بنزن



بنز ألدهيد	
بنزوفينون	

الطريقة الثالثة :



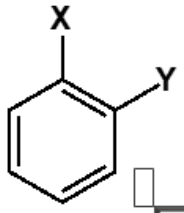
الطريقة الرابعة : وجود أكثر من متبادل :

عند وجود متبادل واحد نتبع نفس الأسلوب السابق بالتسمية

عند وجود مجموعتين بديلتين علي حلقة البنزن فهناك ثلاث احتمالات:

****

١ متجاورتان



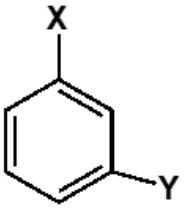
أورثو-

-1,2

قديمة

حديثة

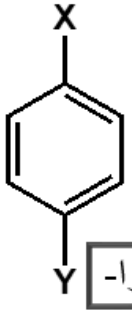
٢ بينهما ذرة كربون



ميتا-

-1,3

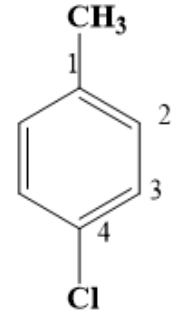
٣ متقابلتان



بارا-

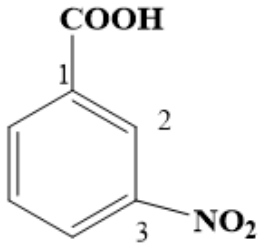
- 1,4

أمثلة :



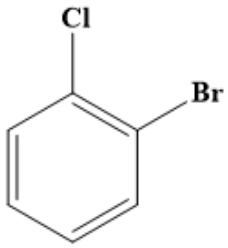
بارا-كلوروتولين

٤-كلوروتولين



حمض ميتا نيتروبنزوئيك

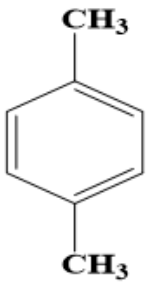
حمض ٣-نيتروبنزويك



اورتوبروموكلوروبنزن

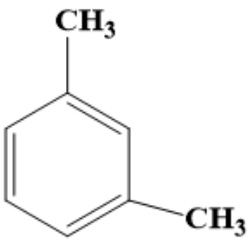
٢-بروموـ١-كلوروبنزن

***



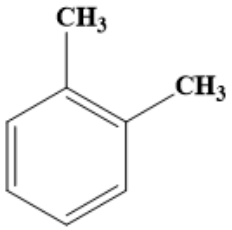
١,٤-ثنائي ميثيل بنزن

بارا-كزيلين



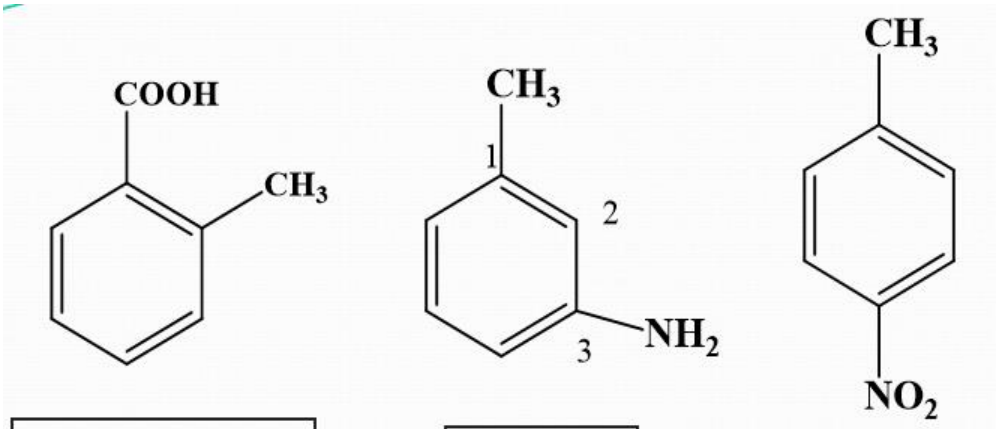
١,٣-ثنائي ميثيل بنزن

ميتا- كزيلين

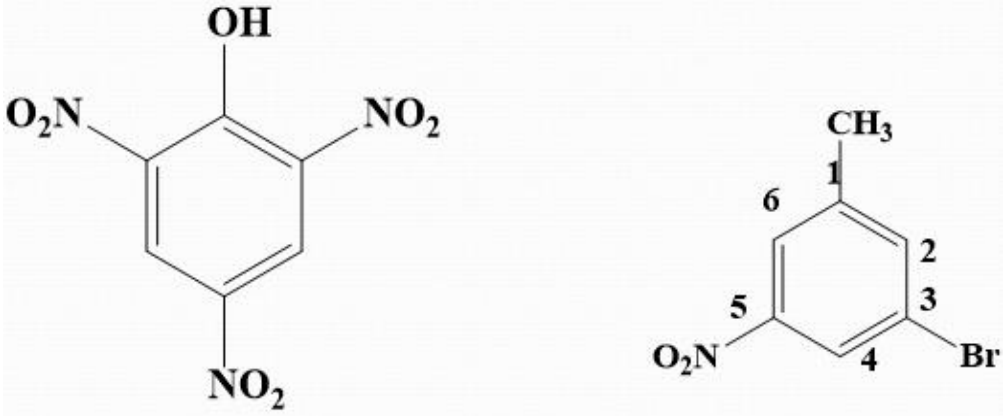


١,٢-ثنائي ميثيل بنزن

أورتو-كزيلين

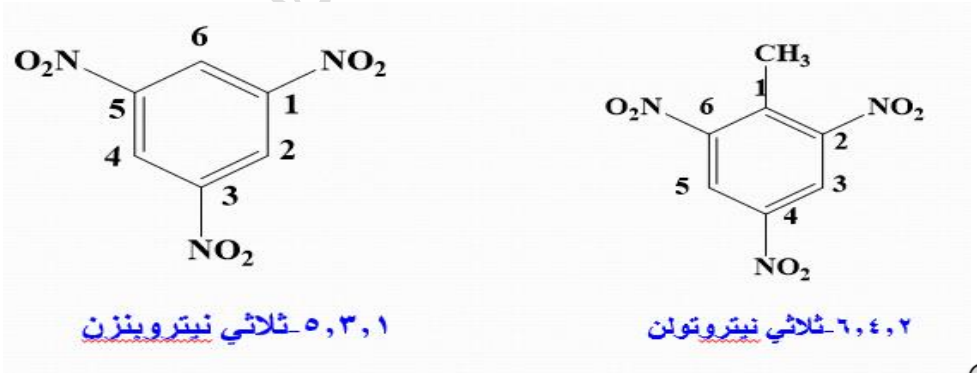


أورتو متيل حمض البنزوئيك | ميتا امينو تولين | بارا نترو تولين



٦,٤,٢-ثلاثي نيترو فينول
حمض البكريك

٣-برومو -٥-نيترو تولين



٥,٣,١-ثلاثي نيتروبنزن

٦,٤,٢-ثلاثي نيتروتولن

تفاعلات الهيدروكربونات العطرية

لمحة عن مفهوم التفاعلات الكيميائية العضوية :

مفهوم التفاعل الكيميائي العضوي : هو تفاعل تكون أحد المواد المتفاعلة فيه أو المواد الناتجة مادة عضوية

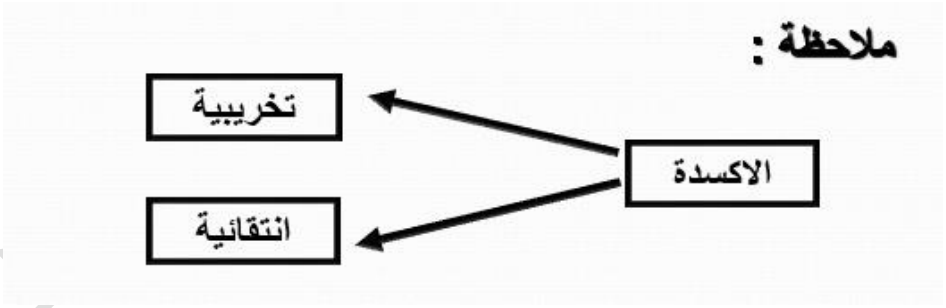
تصنف التفاعلات الغضوية بعدة طرق منها :

1 – أسماء العلماء الذين اكتشفوها : مثل تفاعل غرينيارد ، تفاعل فيتغ ، تفاعل باير ، تفاعل فيشر ....

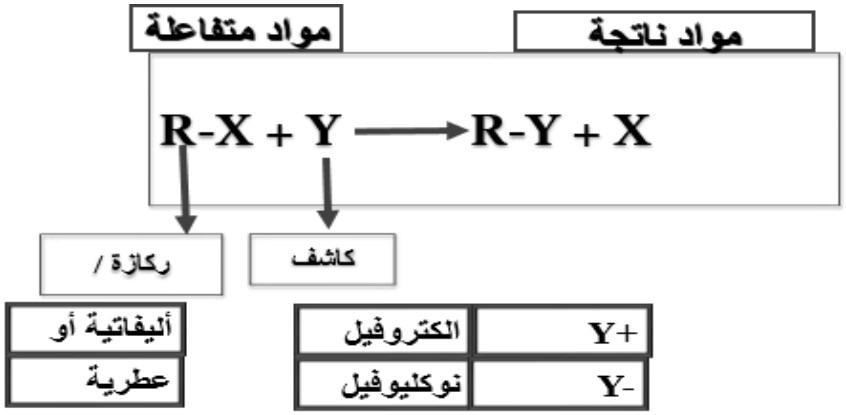
2 – **حسب المواد المتفاعلة/ ركازة /** : تفاعلات لركازات عضوية أليفاتية أو عطرية .

3 – حسب نوع الوسيط المستخدم : تفاعلات الصهر الحمضي او القلوي ، تفاعلات حلمهة حمضية و أساسية ....

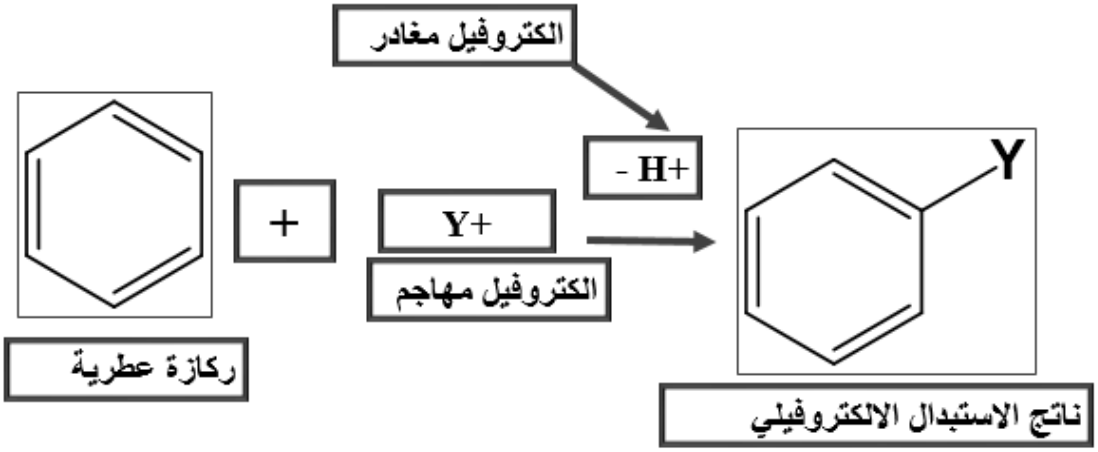
نذكر بعض أنواع التفاعلات بشكل عام :



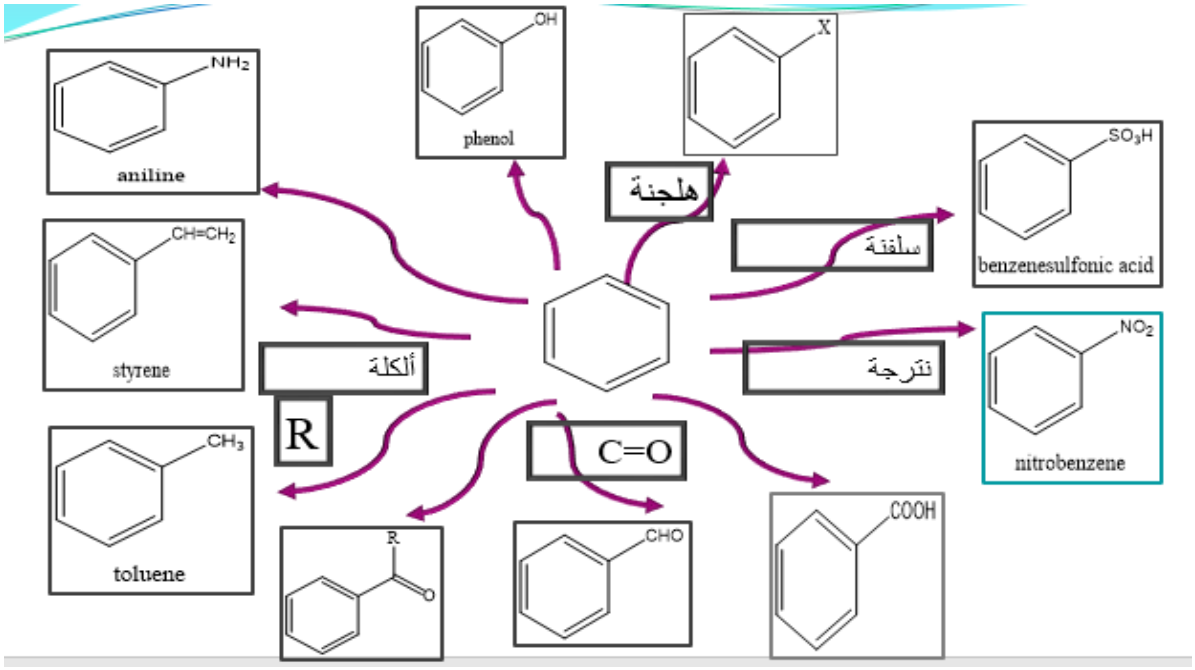
يمثل الشكل الآتي : تمثيل بسيط للتفاعل الكيميائي العضوي



كما يوضح المخطط الآتي : تمثيل لتفاعل الاستبدال الالكتروفيلي العطري .



حيث يوضح المخطط الآتي توضيحاً لمعظم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري



حيث تصنف التفاعلات التي تتم على المركبات العطرية التي سنتاول البنزن نموذجاً لتمثيل هذه التفاعلات إلى ثلاثة أصناف :

**تفاعلات السلسة الجانبية لحلقة البنزن .

**تفاعلات تتم على الحلة البنزنية غير المستبدلة

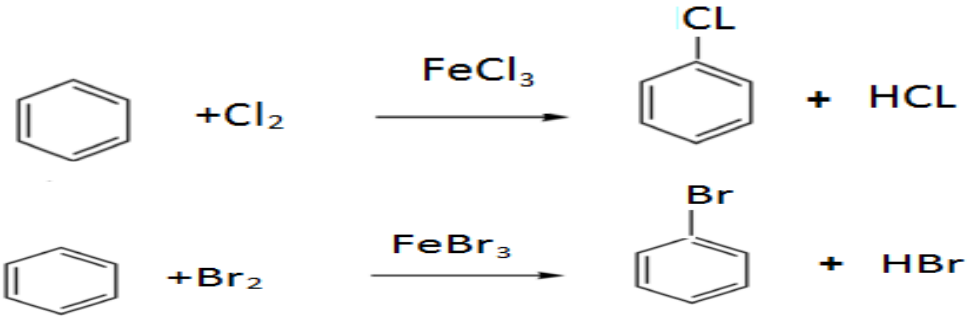
**تفاعلات تتم مشتقات البنزن / الحلقات المستبدلة/

حيث أن حلقة البنزن غنية بالالكترونات لذلك يتوقع بان تتفاعل مع المركبات التي لديها نقص في الالكترونات (الكتروفيلات) .

وتسمى هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري ومنها تفاعلات : الهلجنة و النترجة و السلفنة و الألكلة و الأسيلة .....

أولاً : الهلجنة :

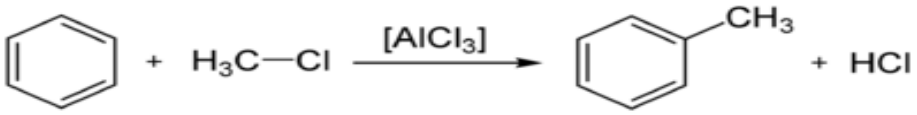
يتفاعل الكلور و البروم مع حلقة البنزن في وجود عامل مساعد / حمض لويس / ليعطي كلوروبنزن وبرومو بنزن على التوالي.أما تفاعل اليود بهذه الشروط بطيء جدا و لكي يتم لابد من إضافة شروط أخرى ، والفلور بسب فاعليته العالية يصعب التحكم بنواتج التفاعل لذلك يحصل على فلورو بنزن بطريقة غير مباشرة

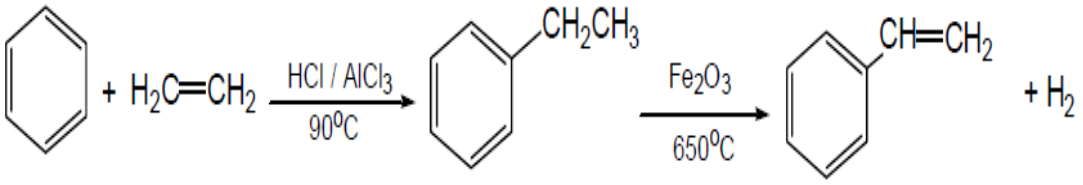


ثانياً : الألكلة :

الهدف اصطناع الكيلات البنزن تتم بعدة طرق منها الكلة فريدل-كرافت

يتفاعل البنزن مع هاليد الالكيل في وجود حفازات / حموض لويس/كعامل مساعد ليعطي الكيلات البنزن .



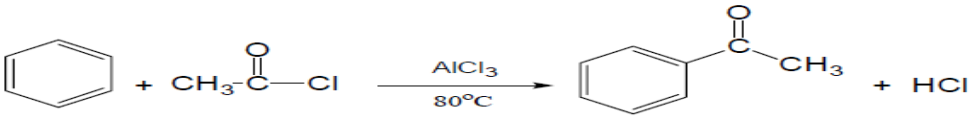


ثالثاً : **الأسيلة – أسيلة فريدل–كرافت**

تعريف الأسيلة : عبارة عن تفاعل استبدال الكتروفيلي يتم فيه استبدال بروتون بزمرة أسيل بوجود حموض لويس حيث يتم الحصول بنتيجته على الكيتونات العطرية ، يتم هذا التفاعل بوجود حموض لويس ويسمى اسيلة فريدل – كرافت

المعادلة العامة:

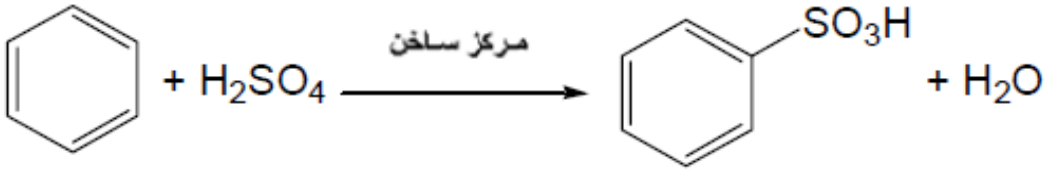
مثال :



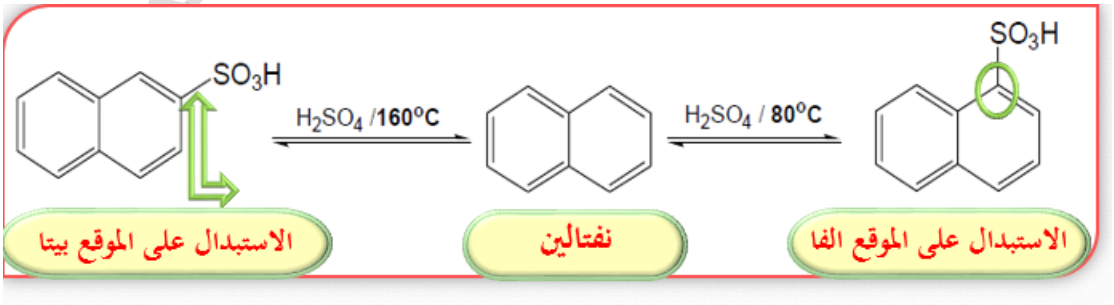
حيث يتفاعل البنزن مع كلوريد الأسيل بوجود كلورديد الألمنيوم / حمض لويس/ لينتج الأسيتوفينون .

رابعاً : **السلفنة :**

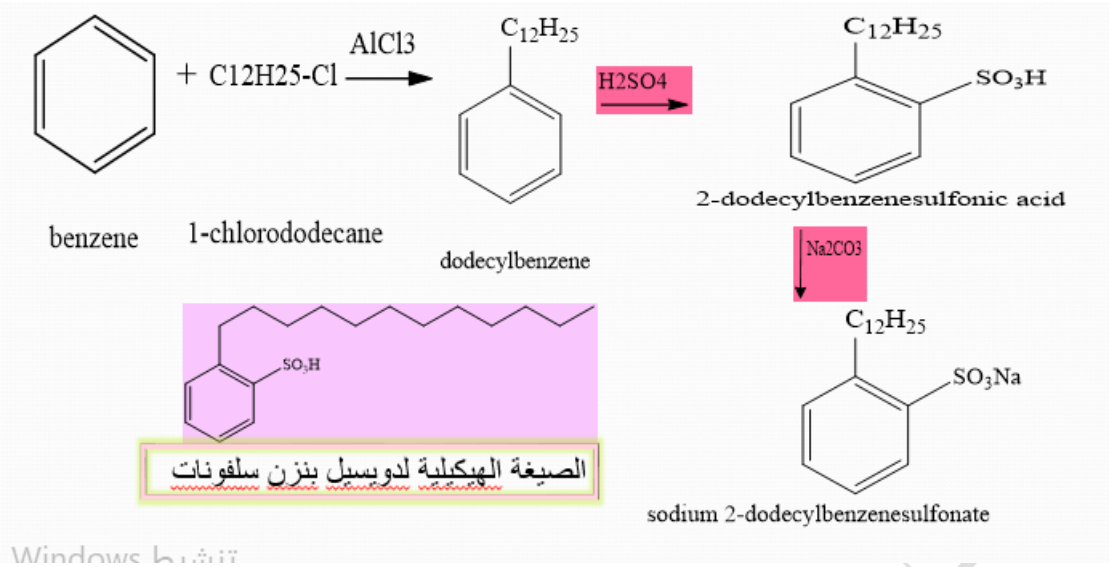
تفاعل البنزن مع حمض الكبريت المركز ليعطي حمض بنزن سلفونيك/ حيث يتم استبدال بروتون او اكثر من الحلقة العطرية بزمرة سلفونيك SO3H./



مثال : سلفنة النفتالين : يعتمد تفاعل سلفنة النفتالين /ونترجته كذلك/ على درجة الحرارة درجة الحرارة المنخفضة يكون المستبدل في الموقع ألفا (1)بارتفاع درجة الحرارة يكون في الموقع بيتا (2)

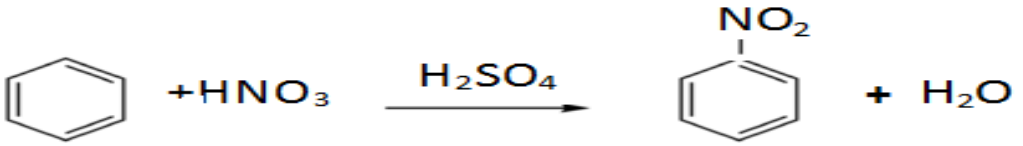


اكتب مخطط اصطناع دوديسيل بنزن سلفونات انطلاقا من البنزن، علماً أن صيغته المجملة $C_{18}H_{30}O_3S$



خامساً : النترجة :

يتفاعل البنزن مع حمض الآزوت في وجود حمض الكبريت المركز كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزن/ حيث يتم استبدال بروتون من الحلقة العطرية أو أكثر بزمرة نترو NO_2 / .



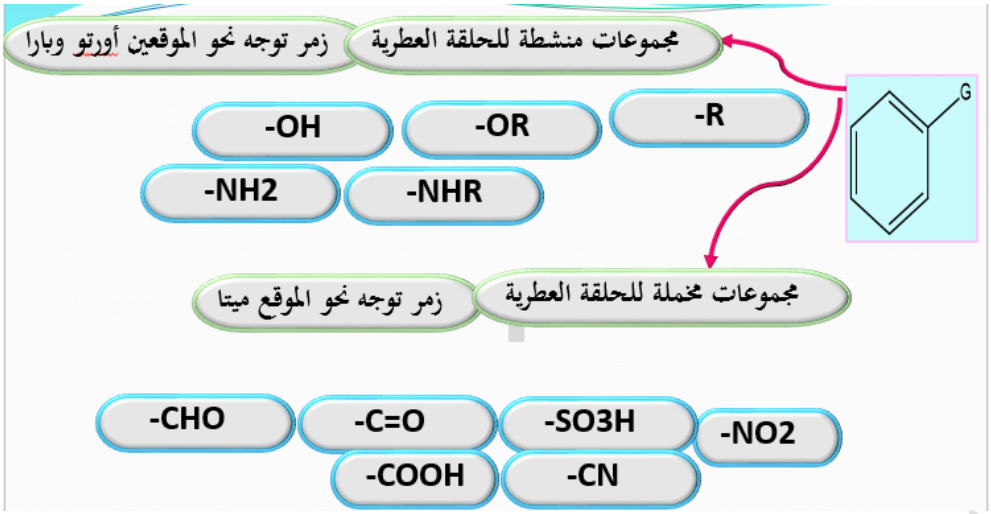
النوع الثاني من تفاعلات الاستبدال الاكتروفيلي العطري هو تفاعلات الاستبدال للحلقات العطرية المستبدلة .

هي تفاعلات تتم على مشتقات البنزن / الحلقات المستبدلة/ حيث أن الحلقات المستبدلة تقوم بنفس تفاعلات الحلقة العطرية غير المستبدلة ولكن الاختلاف في التوجيه / توجيه الزمرة المستبدلة/ حيث يمكن تصنيف الزمر حسب قابلية التوجيه إلى صنفين أساسين :

أ – زمر توجه نحو الموقع 2، أورتو و الموقع 4، بارا

ب – نحو الموقع 3، ميتا.

نوضح في المخطط الآتي تصنيف هذه الزمر حسب قابلية التوجيه .

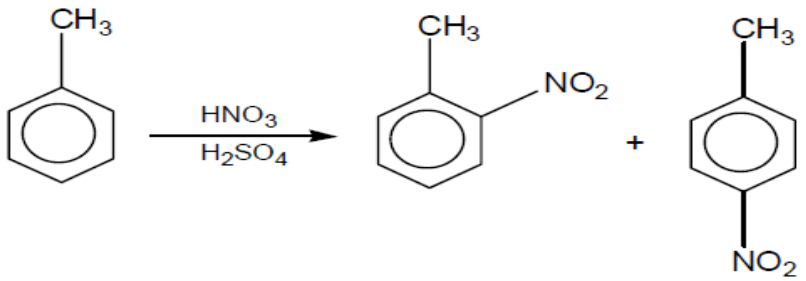


أولاً : تفاعلات الزمر المنشطة

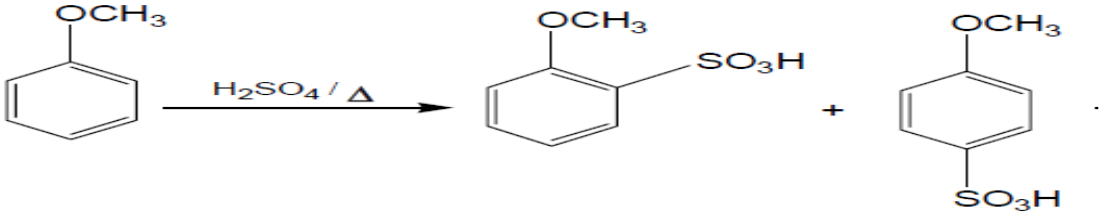
الزمر المنشطة : هي الزمر ذات التأثير المانح على الحلقة العطرية ، حيث تزيد الكثافة الالكترونية وتنشط الحلقة العطرية وتنشط تفاعل الاستبدال اكثر من المخملة و توجه نحو أورتو وبارا

مثل : تفاعلات الفنول ، تفاعلات الأنيلين ، تفاعلات التولن

1 – مثال : نترجة التولن

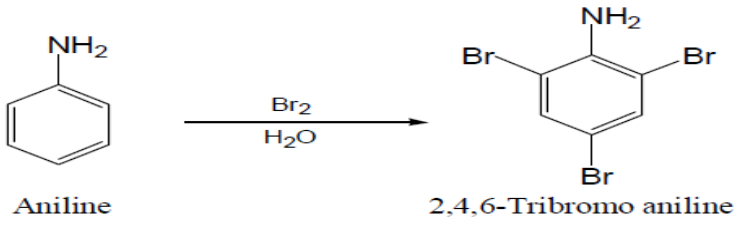


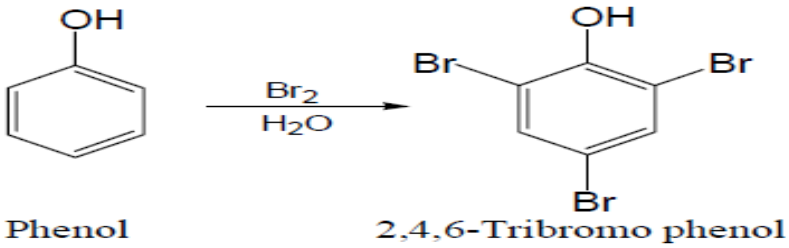
2 – تفاعلات ميتوكسي البنزن /الانيسول / :



3 – هلجنة الفنول و الانيلين

أ . **الهلجنة** : يتفاعل الفينول مع البروم في محلول مائي من دون الحاجة لحمض لويس لأن مجموعة الهيدروكسيل مجموعة منشطة قوية جداً ويعطي فينول ثلاثي الاستبدال بمردود 100% تقريباً .





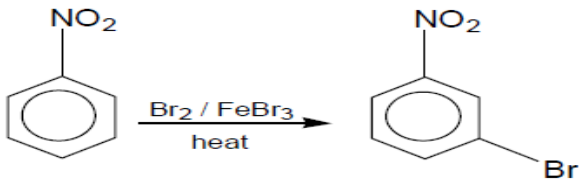
للتحكم في نواتج التفاعل منتج او اثنات يجب تغير شروط اجراء التفاعل

ثانياً : تفاعلات الزمر المخملة :

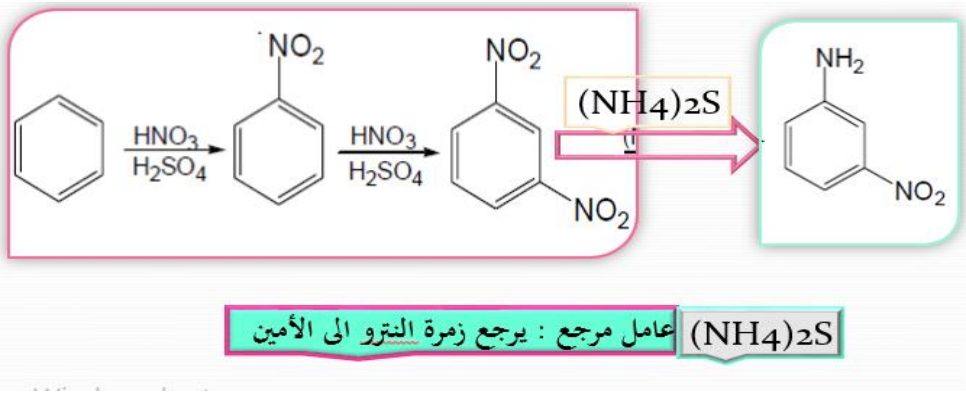
الزمر المخملة : هي الزمر ذات التأثير الساحب على الحلقة العطرية ، حيث تقلل الكثافة الالكترونية و تخمل الحلقة العطرية و تقلل سرعة تنشط تفاعل الاستبدال مقارنة مع الزمر المنشطة و توجه التفاعل نحو الموقع ميتا

تفاعلات حمض البنزوئيك ، تفاعلات حمض السلفونيك ، تفاعلات نترو البنزن ، تفاعلات اسيتوفينون

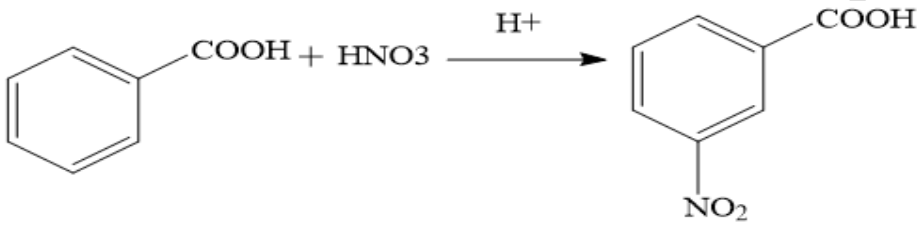
1 – هلجنة نترو بنزن



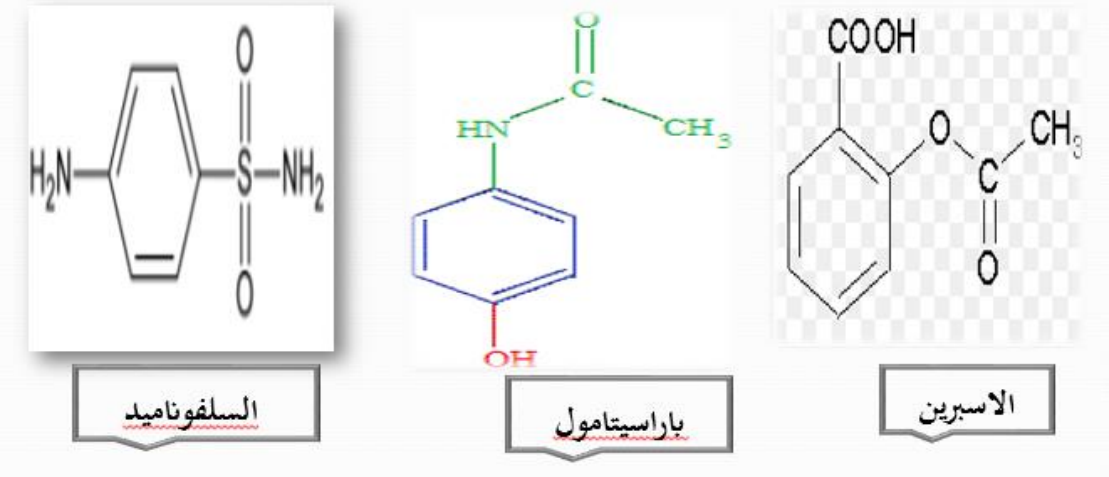
2–نترجة نترو بنزن



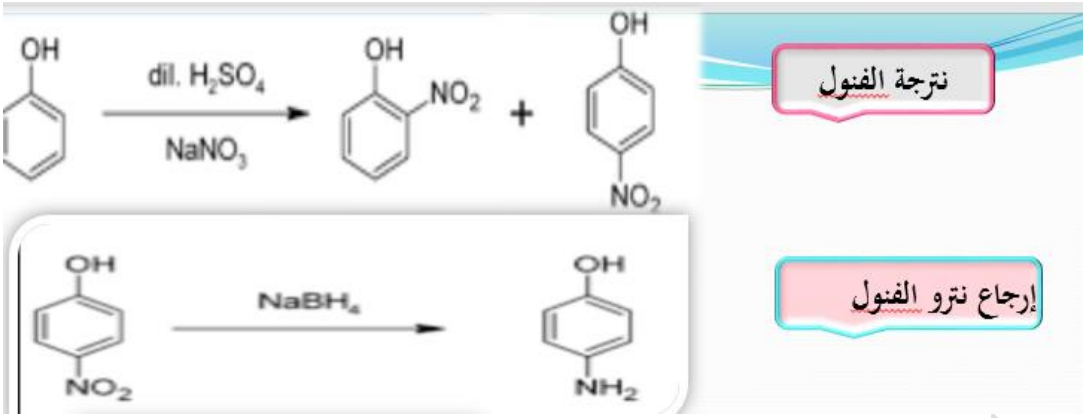
3- نترجة حمض البنزوئيك



** إن مئات المركبات الدوائية تصنع بطرائق الاصطناع العضوي المختلفة نذكر على سبيل المثال لا الحصر :

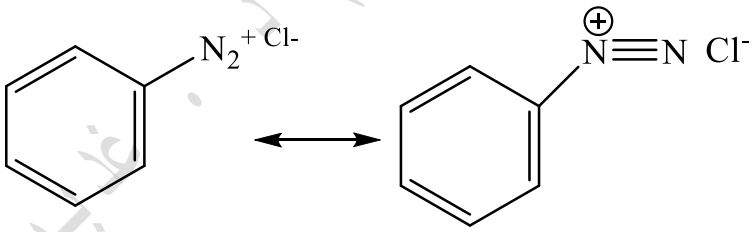


حيث نذكر فيمايلي مخطط اصطناع الباراسيتامول المعروف كمسكن ألم . حيث يصنع انطلاقاً من الفنول .



من التفاعلات العضوية الهامة جداً : تفاعلات الديأزة للحصو على أملاح الديازانيوم المستخدمة كمادة هامة في صناعة الأصبغة .

الديأزة : هي تفاعل الامينات الأولية مع حمض الأزوتي/أو نتريت الصوديوم / بوجود حمض كلور الماء للحصول على ملح ديازانيوم



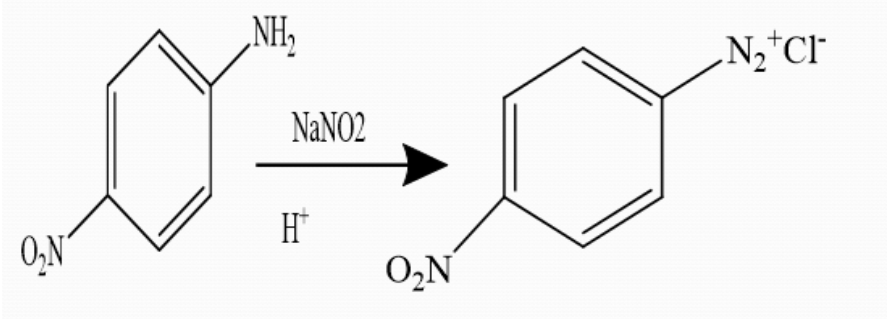
أهمية أملاح الديازاينوم :

إن أملاح الديازانيوم مهمة جداً في اصطناع العديد من مشتقات البنزن حيث يعتمد نوع المركب الناتج تبعا لطبيعة الكاشف المضاف.

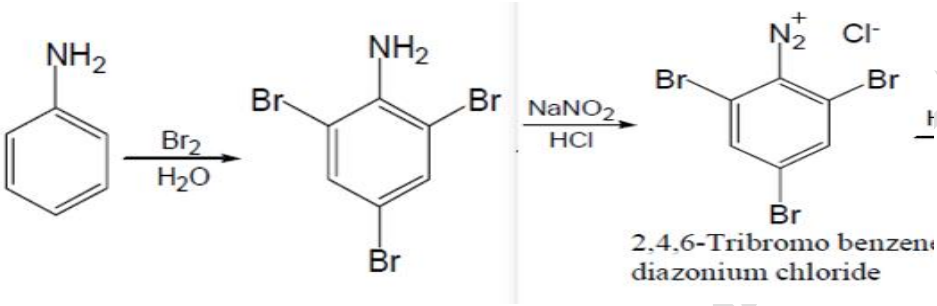
حيث تستخدم مثلا لاصطناع المشتقات الهالوجينية للبنزن

الاستخدام الأهم لها في اصطناع نوع هام من الاصبغة : اصبغة الازو

مثال ديأزة بارا نترو الانلين



الديأزة: ديأزة 2,4،6– ثلاثي برومو الانلين



تحضير صباغ الآزو :

مركبات الآزو مركبات ملونة تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي

مركبات تحتوي على المجموعة الوظيفية

R-N=N-R'

حيث R,R' الكيل او فنيل

المجموعة الوظيفية (N=N) تسمى مجموعة آزو

تحضر أصبغة الازو من خلال تفاعل / تفاعل التزاوج /بين املاح الديازانيوم و المركبات العطرية .

اذاً مراحل اصطناع صباغ الازو :

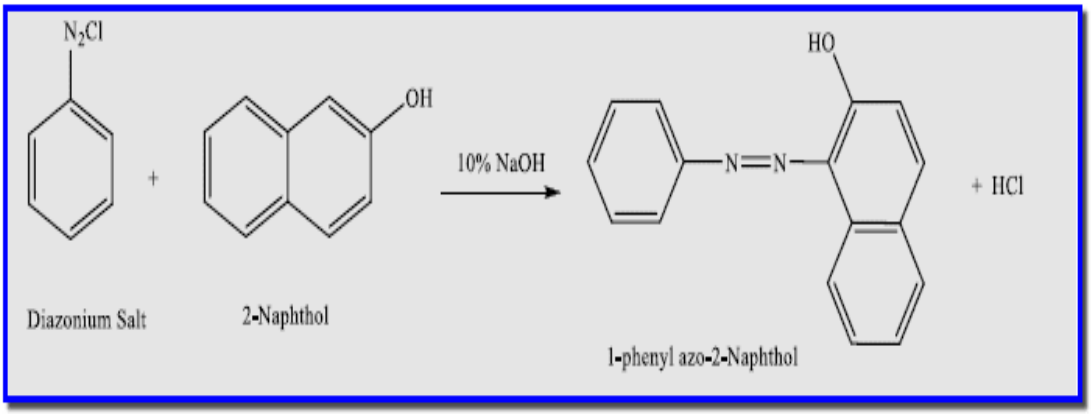
1– اصطناع ملح الديازانيوم

– تزاوج ملح الديازانيوم مع المركب العطري للحصول على الصباغ

المعادلة العامة :

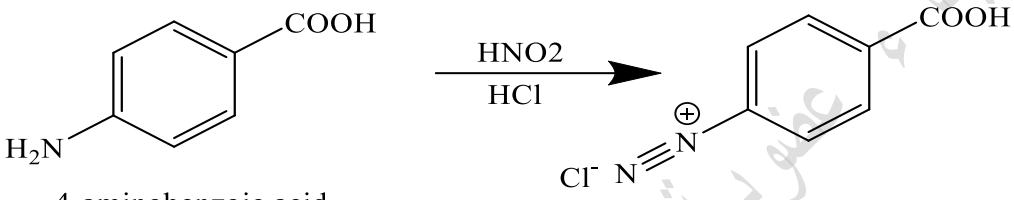
$$ArN2^{+} + Ar'H \longrightarrow Ar\text{-}N{=}N\text{-}Ar' + H^{+}$$

مثال1:

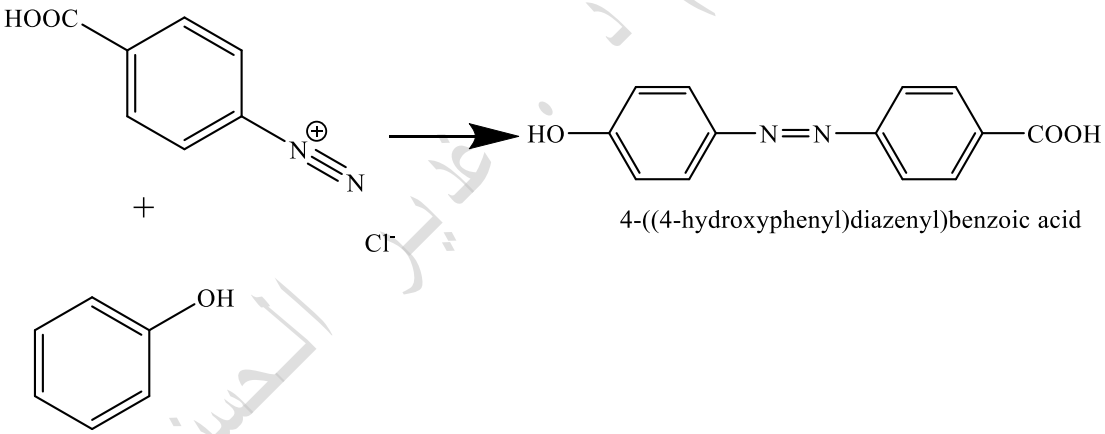


مثال2 :

مرحلة أولى : اصطناع ملح ديازانيوم :



مرحلة ثانية : مرحلة التزاوج بين ملح الديازاينوم و المركب العطري .



ما المقصود بالمصطلحات الآتية و ماهو تأثيرها على ظهور اللون أو الشدة اللونية

الترافق ، الطنين ،

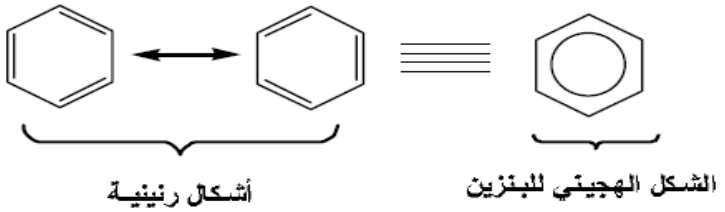
النظام المترافق أو النظام المقترن /: Conjugated system/ هو في الكيمياء نظام للذرات المرتبطة بروابط تشاركية بتبادل أو تعاقب / فردي زوجي :C=C–C=C/ و ينتج من هذا النظام المترافق حالة من عدم التوضع للالكترونات داخل الجزيء العضوي

حيث يؤدي وجود الترافق الى وجود حالة عدم التموضع للالكترونات مما يزيد ثبات الجزيء و يقلل من الطاقة الكلية له

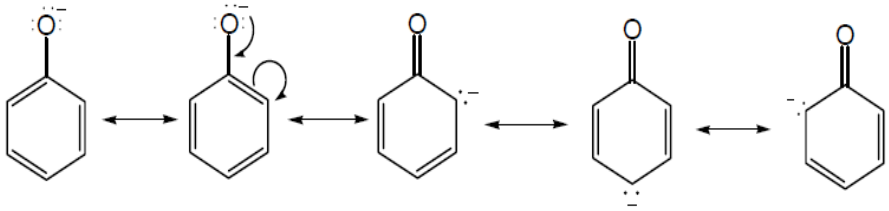
كما تكتسب البنى المترافقة خصائص عدة منها: أنها مركبات ملونة في كثير من الأحيان ، حيث أنه كلما ازداد عدد الزمر المترافقة في المركب العضوي تزداد الشدة اللونية لهذا المركب

وجود الترافق وحالة عدم التموضع للالكترونات تعطي ما يسمى بالطنين/ او الاشكال الطنينية / و المقصود به أن الالكترونات المشتركة بتشكيل الروابط لم تعد عائدة لذرة بل للجزيء ككل و كلما ازداد عدد الاشكال الطنينية ازداد استقرار و ثبات المركب

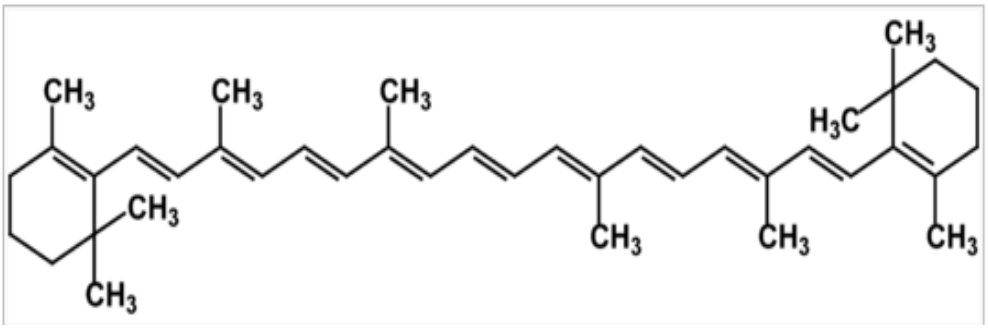
أشكال طنينية للبنزن :



أشكال طنينية للفينول:

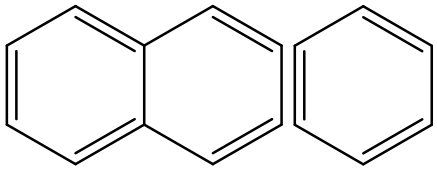


مثال عن الترافق/ للاطلاع بيتا كاروتين فيتامين Aموجود في الجزر



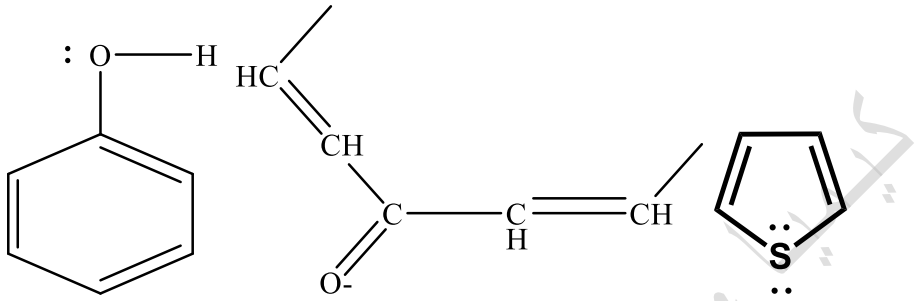
للنماذج المترافقة أنماط عدة ومن أهمها:

**الحلقات العطرية بكافة أنواعها



**الدينات المترافقة :

الأزواج الالكترونية الحرة المترافقة مع الروابط الثنائية



كيف يمكن التميز بين : البنزن و حلقي الهكسان / سايكلو هكسان ؟

من خلال التفاعل مع حمض الكبريت المركز : حيث يتفاعل البنزن و لا يتفاعل حلقي الهكسان

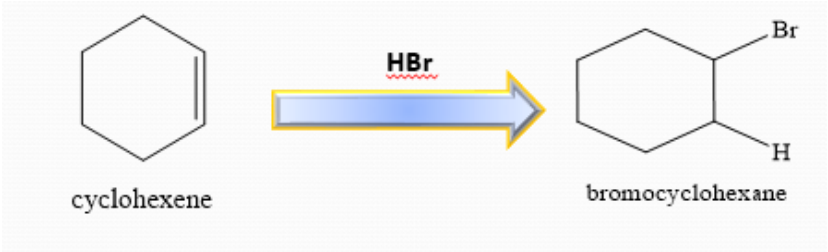
** أو التفاعل مع ماء البروم/ HBr/ بوجود حمض لويس : يتفاعل البزن و يزيل لزن ماء البروم و لا يتفاعل معه حلقي الهسان

كيف يمكن التميز بين :البنزن و حلقي الهكسِن ؟

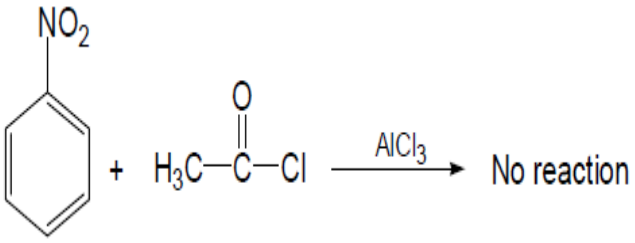
** من خلال التفاعل مع حمض الكبريت المركز : حيث يتفاعل حلقي الهكسن اسرع من البنزن .

** او من خلال إزالة لون برمغنات البوتاسيوم في وسط أساسي : حيث يستجيب له حلقي الهكسن و لا يتفاعل البنزن

** أو التفاعل مع ماء البروم/ HBr/ في رابع كلور الكربون: لا يستجيب البنزن له و يتفاعل حلقي الهكسن حيث يقوم بتفاعل ضم لماء ابروم لذلك يزول لونه



أجب عن مايلي : فسر عدم حدوث التفاعل الآتي



1) Aniline + CH_3Cl $\xrightarrow{AlCl_3}$ No reaction

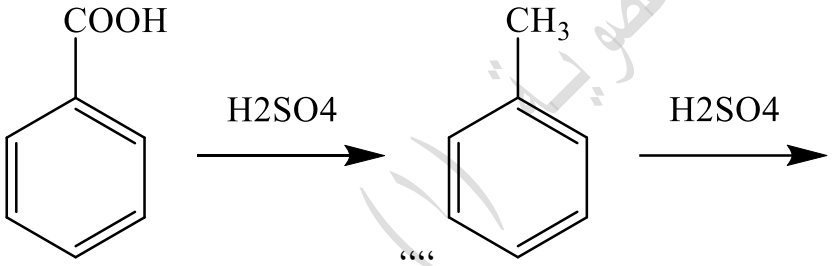
2) Benzene + Chloro benzene $\xrightarrow{AlCl_3}$ No reaction

مبتدئاً بالبنزن الحصول على المركبات الآتية :

**4 – كلورو بروبيل بنزن :

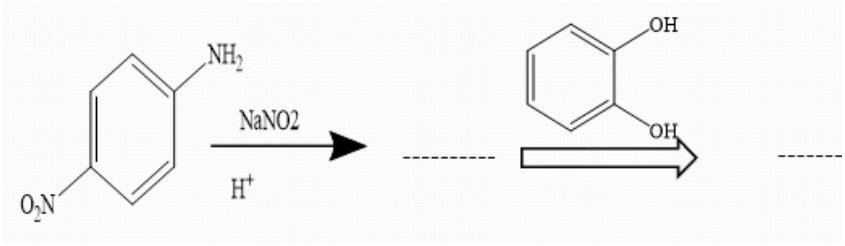
**ميتا كلورو نترو بنزن :

ما هي نواتج سلفنة كل من المركبات الاتية:التولن /الكيلات البنزن/ ، حمض البزوئيك، :

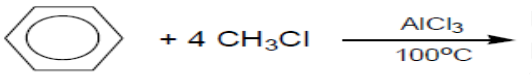


‘‘‘‘

** أكمل المخطط الآتي :



** أكمل المعادلة الاتية سم المركب الناتج .متذا يسمى هذا التفاعل ؟



** سم المركبات الآتية :