

البنزن والمركبات العطرية

مقدمة

في عام ١٨٢٥ تمكن العالم فارادي (Michael Faraday) لأول مرة من فصل مركب جديد من زيت الإضاءة عرف فيما بعد بالبنزن (Benzene) ، والذي تبين أنه يملك الصيغة C_6H_6 وهو عبارة عن فحم هيدروجيني سائل قابل للتطاير درجة غليانه " ٨٠.١° س (قريبة جداً من درجة غليان حلقي الهكسان C_6H_{12} " ٨٠.٧° س) وهو أبسط حد في مجموعة المركبات العطرية (الأرنات) ، والتي يصنف بعضها باسم المركبات الحلقية غير المتجانسة^١ العطرية .

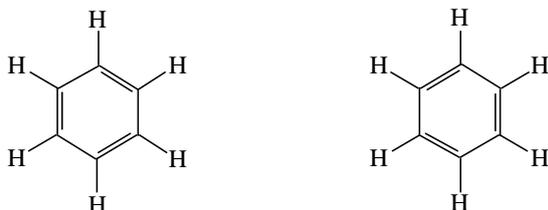
تتميز هذه المركبات بأنها تميل إلى الدخول في تفاعلات التبادل دون تفاعلات الضم بالرغم من أنها تحوي عدة مراكز غير مشبعة ، هذا ولقد وصفت في ذلك الوقت بأنها عطرية ، لأن معظمها يبدي رائحة طيبة مميزة ، أما الآن فإن تعبير الصفات العطرية يعني مجموعة من الخواص الفيزيائية والكيميائية المميزة ، وليس لها علاقة إطلاقاً برائحة هذه المركبات .

لقد كانت مشكلة بنية البنزن بالنسبة لكيميائي القرن التاسع عشر من المشاكل المعقدة والغامضة فعلاً ، إذ تُظهر الصيغة الجزيئية C_6H_6 نسبة عالية من الكربون إلى الهيدروجين ، مما يدل على وجود بنية غير مشبعة إلى حد كبير .

وبالرغم من ذلك يتفاعل البنزن مع الكواشف الإلكتروفيلية بشكل أبطأ بكثير من تفاعل هذه الكواشف مع الألكينات أو متعددات الأوليفين . أضف إلى ذلك أن تفاعلات الضم المعتادة التي تتصف بها الألكينات لا تلاحظ عادة مع البنزن أو مشتقاته ، وإنما تدخل هذه المركبات بسهولة في تفاعلات التبادل .

لن نتعرض هنا لجميع الصيغ التي اقترحت سابقاً للبنزن ، وإنما سنتوقت عند صيغ كيكوليه المقترحة :

حلقي الهكساترين ١،٣،٥ .

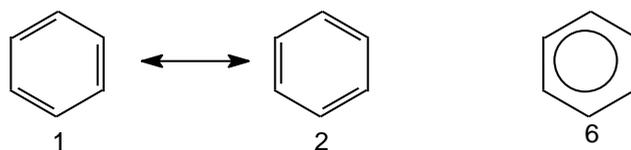


بالرغم من أن هذه الصيغة استطاعت تفسير بعض خواص البنزن مثل الهدرجة، إلا أنها لم تتمكن من تقديم التفسير الكامل لمعظم خواصه مثل عدم فعاليته الشديدة التي تتصف بها الألكينات ، ووجود عدد من الماكبات لمشتقات البنزن أقل من العدد الذي تقتضيه الصيغ المشار إليها .

٣-١ . طاقة الطنين في البنزن

لا زالت صيغة البنزن تكتب حتى الآن كما اقترحها كيكوليه (١ أو ٢) ، حيث تظهر فيها الروابط الأحادية متناوبة مع الروابط الثنائية . إن هذه الصورة ليست صورة حقيقية تماماً للجزء ، وإن كانت تفسر لنا كيفية حدوث تفاعلات الضم التي تحدث إلى الحلقة أحياناً .

^١ المركبات الحلقية غير المتجانسة هي المركبات التي استبدلت فيها ذرة مغايرة للكربون بإحدى ذرات (أو أكثر) الحلقة الكربونية .

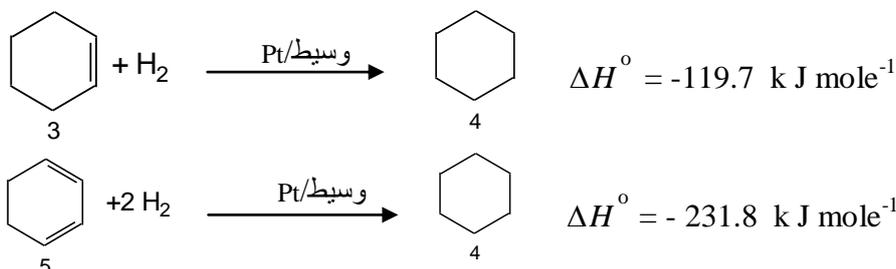


دللت الدراسات والقياسات المطيافية بواسطة الأشعة السينية أن لجزيء البنزن " فعلاً " شكل سداسي منتظم ، وأن جميع الروابط كربون - كربون فيه متساوية الطول تماماً (٤٠ أيكومتر) ، وهي قيمة وسطى بين طول الرابطة الأحادية الهجينة sp^2 (١٤٨ بيكومتر) وطول الرابطة $C=C$ الثنائية (١٣٣ بيكومتر) . أي يمكن أن نفهم صيغتي كيكوليه للبنزن (١) و (٢) على أساس الطنين ، فهما لا تمثلان جزيئين مختلفين منفصلين في وضع التوازن ، بل هما أقرب ما يمكن أن نتوصل إليه ضمن حدود المعلومات التي بين أيدينا حول الصيغ البنوية وقواعد التكافؤ التقليدية .

إن صيغة الجزيء الحقيقية للبنزن هي صيغة هجينة لهاتين الصيغتين ، وتمثل الصيغة الهجينة برسم دائرة داخل الشكل السداسي المنتظم (الصيغة ٦) ، إلا أن الحاجة تبرز في كثير من الأحيان لبيان عدد الإلكترونات p ، ولهذا الهدف نعلم إحدى صيغ كيكوليه لأن عدد الإلكترونات فيها واضح . تقترض نظرية الطنين أيضاً أن الصيغة الهجينة تكون أكثر ثباتاً بكثير من أية صيغة طنينية منفردة إذا ما كان لها وجود فعلي .

من الممكن تقدير الثباتية النسبية للبنزن تجريبياً عند مقارنة حرارة هدرجته مع قيمة حرارة هدرجة حلقي الهكساترين الافتراضي . يعرف الفرق بين طاقة الجزيء الحقيقي وقيمة الطاقة المفترضة لأفضل بنية طنينية باسم طاقة الطنين .

من المعروف أن حرارة الهدرجة ΔH° يمكن أن تكون مقياساً لثباتية الجزيء النسبية . تنطلق عند هدرجة الرابطة الثنائية $C=C$ في حلقي الهكسن (٣) كمية من الحرارة تساوي ١١٩.٧ ك جول مول^{-١} عندما يتحول إلى حلقي الهكسان (٤) . في ضوء ذلك يمكن أن نتوقع أن تكون ΔH° لتفاعل هدرجة حلقي الهكساديين ٣،١ (٥) ضعف هذه القيمة أي ٢٣٩.٤ ك جول مول^{-١} ، إلا أن التجربة تثبت أنها تساوي ٢٣١.٨ ك جول مول^{-١} ، وهي قريبة جداً من القيمة المتوقعة بالحساب . ومع ذلك يمكن أن نعلم هذا الفرق على أساس أن المركبات التي تحتوي روابط ثنائية مترافقة تكون عادة ذات ثباتية أعلى نسبياً من المركبات التي تحتوي روابط ثنائية غير مترافقة (راجع فقرة الديينات) .

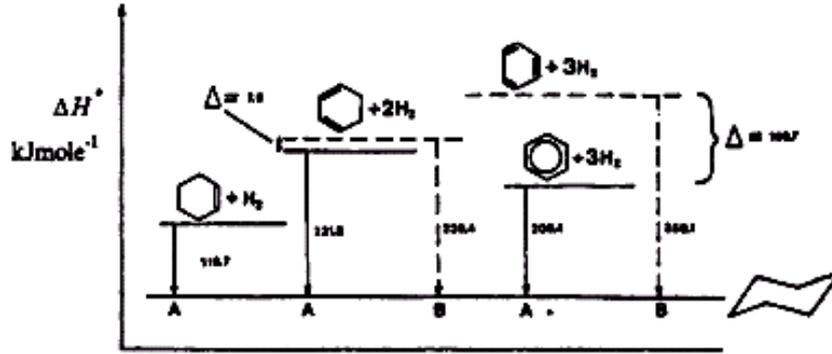


إذا تابعنا التحليل في الاتجاه نفسه ، وانتقلنا إلى البنزن ، بعد أن نعده نظرياً حلقي الهكساترين ٥،٣،١ (١ أو ٢) ، ينبغي أن تكون حرارة هدرجة الروابط الثنائية الثلاث في صيغة كيكوليه تساوي $3 \times 119.7 = 359.1$ ك جول مول^{-١} ، إلا أن حرارة هدرجة البنزن (٦) الفعلية تساوي ٢٠٨.٤ ك جول مول^{-١} ، أي أنها أقل من القيمة المتوقعة بـ ١٥٠.٧ ك جول مول^{-١} .



يُظهر الشكل (٣-١) ، الذي يحوي النتائج السابقة ، بوضوح أن جزيء البنزن أكثر ثباتاً من حلقي الهكساترين الافتراضي بمقدار ١٥٠.٧ ك جول مول^{-١} ، ويدل انتشار كمية من الحرارة أقل مما هو متوقع عند درجة البنزن على أنه يحتوي من الطاقة أقل مما يجب وفق الصيغة غير المشبعة الافتراضية ، أي أن البنزن أكثر ثباتاً (أقل فعالية) من حلقي الهكساترين الافتراضي بـ ١٥٠.٧ ك جول مول^{-١} .

تدل الدراسات والقياسات التجريبية الخاصة بحرارة احتراق البنزن وحلبي الهكساديين على أن المركب الأول أكثر ثباتاً من حلبي الهكساترين الافتراضي بمقدار يساوي أيضاً ١٥٠.٧ ك جول مول^{-١} .



الشكل (٣-١) حرارة هدرجة حلبي الهكسن وحلبي الهكساديين والبنزن
(A : قيم مقاسة تجريبياً ، B : قيم محسوبة)

يعرف الفرق بين قيمة حرارة الهدرجة الحقيقية المنتشرة وقيمة حرارة الهدرجة المحسوبة على أساس صيغة كيكوليه باسم **طاقة الطنين** .

من الممكن فهم ثبات البنزن غير المتوقع وسلوكه الكيميائي في ضوء المعلومات التي يقدمها لنا الميكانيك الكوانتي ، فهذه المعلومات تسمح لنا أن نفهم الروابط في الجزيئات على أساس نظرية الطنين ونظرية المدارات الجزيئية .

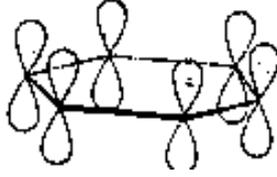
توصل العالم الألماني هيكل E. Hückel عام ١٩٣١ إلى بعض الاستنتاجات التي تبين أن المركبات الحلقية ذات الروابط الثنائية هي مركبات عطرية إذا توافرت فيها جميع الخواص التالية :

- * أن يكون الجزيء مستوياً ، ليسمح بحدوث التداخل الحلقي للمدارات p .
- * وأن تكون جميع المدارات الرابطة مملوءة بصورة كاملة .
- * وأن يكون عدد إلكترونات π يساوي ٤n + ٢ ، حيث أن n = ١، ٢، ٣ ، ... واستناداً لهذه القاعدة نجد أن المركبات الحلقية التي تحوي ٦ ، ١٠ ، ١٤ ، ١٨ إلكترونات من النمط π يجب أن يكون لها طاقة طنين (طاقة عدم التوضع) ، ويعني ذلك أنها عطرية كالبنزن ومشتقاته والنفثالين والأنتراسن والنفثاسن (أو البيرن أو).

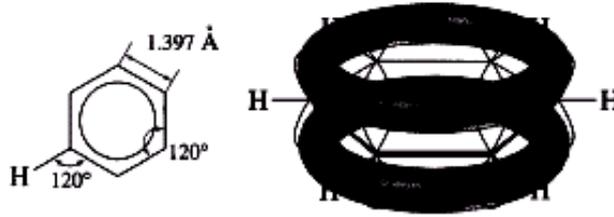
٣-٢ . المدارات الجزيئية في البنزن

توحي البنية المستوية لجزيء البنزن بوجود التهجين sp² ، إلى جانب المدارات الذرية p في ذرات الكربون الست التي تشكل مع مستوي الحلقة زوايا قائمة . تتصل كل ذرة كربون في جزيء البنزن بثلاث ذرات أخرى (ذرتا كربون وذرة هيدروجين) ، ويكون هذا الارتباط مع الكربون المجاور من النوع sp² ، وأما الزوايا C-C-C

فتساوي ١٢٠° ، وتكون جميعها بالطبع في المستوى نفسه ، وترتبط كل ذرة كربون بذرة الهيدروجين من تداخل المدار sp^2 مع المدار $1s$ (رابطة σ) . تتوافق هذه المعطيات مع متطلبات التناظر في المزلع المنتظم ، ويبقى لكل ذرة كربون إلكترون واحد في المدار p ، وتكون هذه المدارات الستة عمودية على مستوى الهيكل السداسي المنتظم .



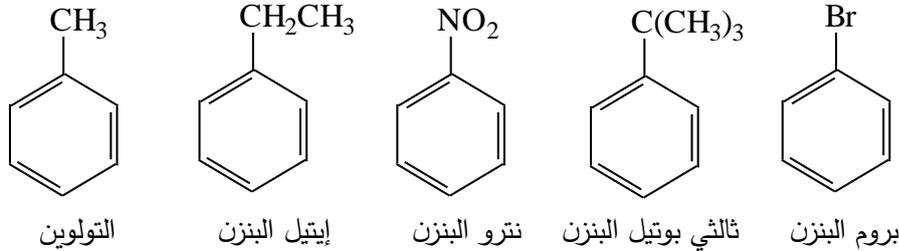
من المنطقي أن نقبل بأن التداخل بين المدارات p الخاصة بذرات الكربون ٢،١ و ٤،٣ و ٦،٥ أو بين ٦،١ و ٥،٤ و ٣،٢ يؤدي إلى صيغتين متطابقتين مع صيغتي كيكوليه (١) و (٢) . وعلى أن تكون النتيجة النهائية لعملية التداخل عبارة عن سحابة إلكترونية حلقة تقع فوق مستوى الحلقة وأسفله .



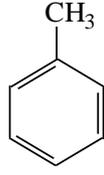
يسبب توزع الإلكترونات p الستة على ذرات كربون الحلقة أن تكون أطوال الروابط كربون - كربون في جزيء البنزن متساوية معاً ، ويعني ذلك بالطبع أن البنزن يعد مزلعاً سداسياً منتظماً ، وتكون الروابط فيه ذات قيمة وسطى تقريباً بين أطوال الروابط الأحادية وأطوال الروابط الثنائية . سنستخدم في كتابنا هذا الصيغتين (١) و (٢) لتمثيل البنزن وهما مما اقترحه كيكوليه ، وسنستخدم أيضاً الصيغة (٦) . في الحقيقة نجد أن الشكل السداسي المنتظم الذي يحوي ثلاث روابط ثنائية تتناوب مع ثلاث روابط أحادية ، يفسر تفاعلات ضم تحدث أحياناً وفي شروط خاصة في المركبات العطرية ، مثلها كمثل المركبات الأوليفينية . أما الصيغة (٦) فهي توضح لنا أن هذه الروابط الثنائية ليست متمركزة وهي بالتالي تفسر لنا كثيراً من خواص المركبات العطرية .

٣-٣ مشتقات البنزن

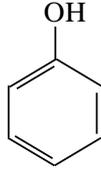
يعرف كثير من مشتقات البنزن بأسماء تشير إلى المجموعات المرتبطة بالحلقة العطرية مع الكلمة " بنزن " ، وليس هناك ضرورة لتحديد موقع المجموعة على الحلقة المتناظرة في المشتقات الأحادية .



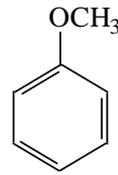
يعرف عدد من مشتقات البنزن الأحادية بأسماء شائعة خاصة ، ولكنها معتمدة وفق قواعد التسمية النظامية ، ولهذا من الضروري معرفتها جيداً ، بالرغم من أنها أصبحت تصنف منذ عام ١٩٧٨ في مجلة الخلاصات الكيمياوية CA وفق نمط جديد في التسمية (وهذا الاسم موضوع بين قوسين) .



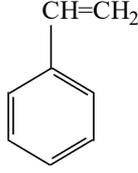
التولوين
(ميتيل البنزن)



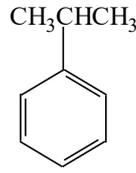
الفينول
(الفينول)



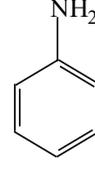
الأنيزول
(ميتوكسي البنزن)



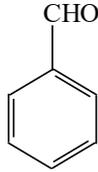
الستيرين
(إيتيل البنزن)



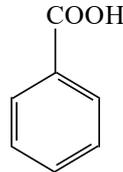
الكيومن
(١. ميتيل إيتيل البنزن)



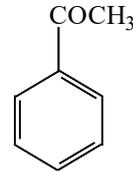
الأنيلين
(البنزن أمين)



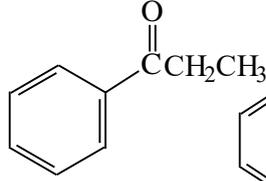
البنزالدهيد
(البنزالدهيد)



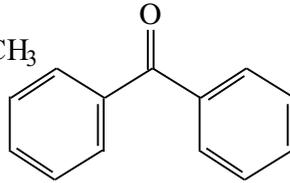
حمض البنزويك
(حمض البنزويك)



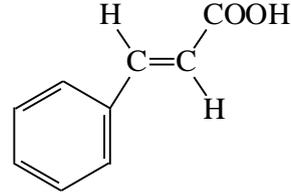
الأسيتوفينون
(١. فينيل الإيتانول)



البروبيوفينون
(١. فينيل البروبانول)



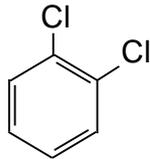
البنزوفينون
(ثنائي فينيل الميثانول)



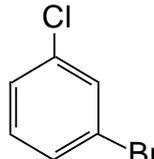
حمض السيناميك
(٣. فينيل حمض البرونويك] (E))

تدعى المجموعة  إذن باسم مجموعة فينيل ، ويرمز لها أحياناً بـ : Φ ، ph ، C_6H_5- ، كما يستخدم الرمز Ar للدلالة على أية مجموعة عطرية .

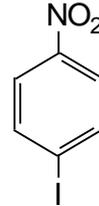
تسمى الماكبات الناتجة عند استبدال مجموعتين في حلقة بنزينية بذرتي هيدروجين بالوادي الإغريقية أورتو (o) وميتا (m) وبارا (p) وذلك لوصف العلاقة بين هذه المتماكبات .



اورتو. ثنائي كلورالبنزن



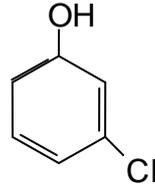
ميتا . بروم كلورالبنزن



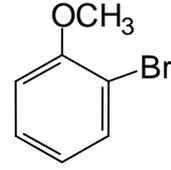
بارا . يود نترولبنزن



بارا . نترتولوين

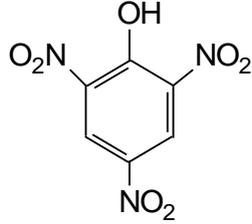


ميتا . كلورالفيينول

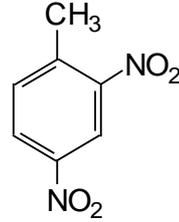


اورتو . بروم الأنيزول

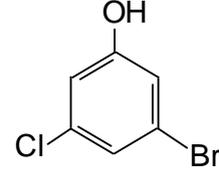
يدعى ايتنيل البنزن بالاسم الشائع الستيرن وهو يستخدم بصورة واسعة في الصناعة البلاستيكية ، كما تسمى المجموعة $C_6H_5CH_2-$ بالمجموعة البنزيلية وهكذا يدعى $C_6H_5CH_2OH$ الغؤل البنزيلي . يوجد الفينول عندما يحوي كمية قليلة من الماء في الحالة السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة ، وهو يعرف في علم تركيب الأدوية تحت اسم حمض الكاربوليك ، ويستخدم الفينول حالياً كمادة أولية في صناعة البلاستيك بعد أن استخدم قديماً بصورة واسعة كمادة مطهرة ومعقمة . تتبع الطريقة العددية في تسمية الحلقات التي استبدل فيها أكثر من ذرتي هيدروجين ، وبحيث أن يكون الترقيم بالجهة التي تعطي المتبادلات أصغر الأرقام ، وتوضح الأمثلة التالية هذه الطريقة .



٦،٤،٢ . ثلاثي نترو
الفيينول (حمض البيكريك)

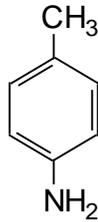


٤،٢ . ثنائي
نترتولوين

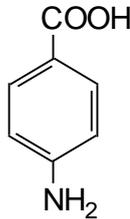


٣ . بروم . ٥ . كلور
الفيينول

يعرف مشتق البنزن الأميني باسم الأنيلين ، ويسمى المركب الأميني الذي يوافق التولون باسم التولويدين ، ويعد هذا الأخير مع الأنيلين من المركبات الأولية المهمة في صناعة الأصبغة والاصطناع العضوي . يدعى كل من مأكبي حمض البنزويك الأميني: الماكب بارا والماكب أورتو باسم حمض الأنترانيليك ، وهما من المركبات الوسطية الهامة من الناحية البيوكيميائية . أضف إلى ذلك أنترانيلات الميثيل الذي يعد كمكون رئيس في رائحة العنب الطبيعية ، ويستخدم صناعياً لإعطاء نكهته ورائحته .



بارا . التولويدين



بارا . أمينو حمض البنزويك

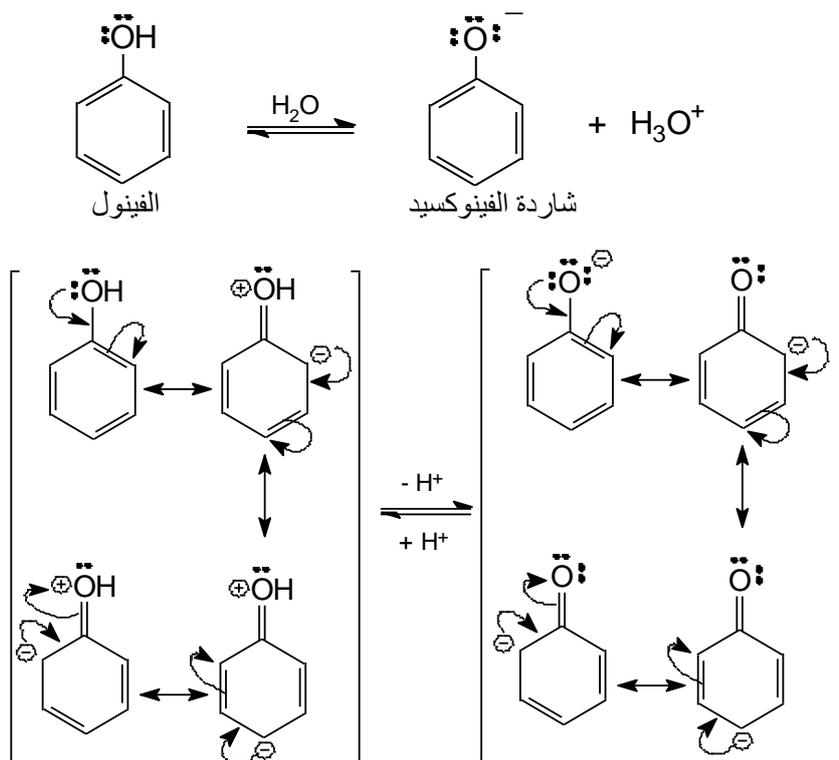


أنترانيلات الميثيل

٣-٤ . الطنين في مشتقات البنزن

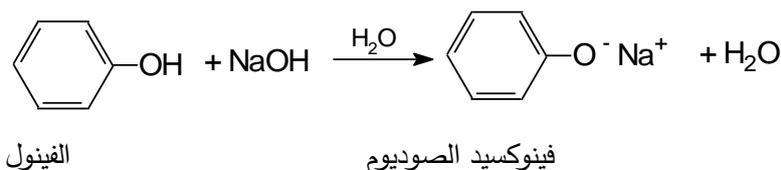
تُظهر بعض مشتقات البنزن بسبب الطنين بعض الخواص غير المتوقعة ، نرى من الضروري الإشارة إليها . يلاحظ الطنين في جزيء الفينول بين زوج الإلكترونات اللارابط لذرة الأكسجين والحلقة البنزونية ، ويبين

الشكل (٢-٣) الصيغ الطنينية الممكنة للفينول . عندما يتشرد هذا المركب العطري معطياً شاردة الفينوكسيد ، تستطيع الحلقة البنزونية في هذه الشاردة المساهمة في تحمل الشحنة السالبة الناتجة عن رحيل البروتون .

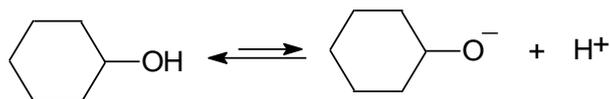


الشكل (٢-٣) الأشكال الطنينية للفينول وشاردة الفينوكسيد

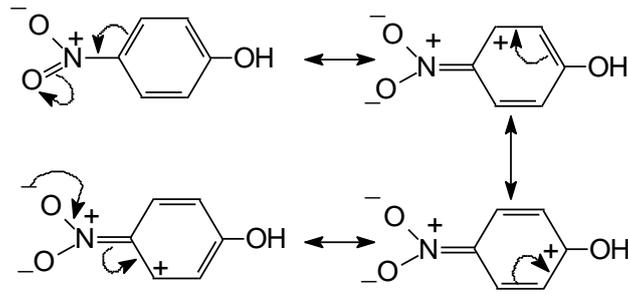
تسبب الأشكال الطنينية لجزيء الفينول وشاردته نوعاً من الثبات ، ولكنها تجعل الشاردة أكثر ثباتاً ، لأن الشحنة السالبة الناتجة بعد رحيل البروتون تتوزع على كامل الحلقة دون الحاجة إلى طاقة مقابلة لفصل الشحنة ، وبذلك يعد الفينول حمضاً يتأثر بسهولة مع المحاليل المائية للقلويات وتعطي فينوكسيدات المعادن القلوية الموافقة ، غير أن هذه الحموضة غير كافية لأن يتفاعل مع بيكربونات الصوديوم .



إذا أردنا أن نقارن حموضة الفينول مع حموضة حلقي الهكسانول ، فمن المتوقع أن يجعل الطنين في الحلقة العطرية شاردة الفينوكسيد أكثر ثباتاً واستقراراً من الفينول ذاته (وطبعاً لا يلاحظ هذا الطنين في حلقي الهكسانول والشاردة المقابلة) . ولذلك يبدي الفينول حموضة أعلى من حلقي الهكسانول :



تشير صيغ الشكل (٢-٣) إلى أن توزع الشحنة السالبة على الحلقة البنزونية في حالة الشاردة أهم من توزع الشحنة في الفينول الحر ، ولذا تعمل المجموعات المرتبطة بالحلقة البنزونية التي تستطيع زيادة ثباتية وجود الشحنة السالبة ، على زيادة ثباتية شاردة الفينول بالنسبة للفينول الموافق ، ويصبح هذا الفينول . بالتالي . أكثر حموضة ، وعكس ذلك صحيح .

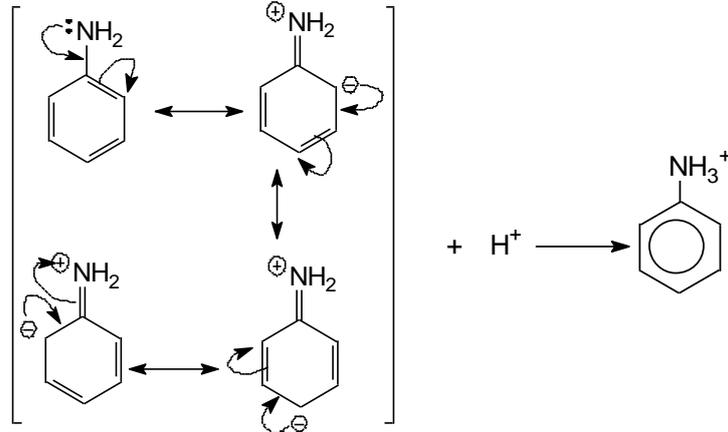


يحتوي الجدول (٣-١) قيم pK_a لبعض الفينولات المبدلة ، من الواضح أن وجود مجموعة تعطي الإلكترونات (مجموعة الميثيل مثلاً) إلى حلقة الفينول يخفض حموضة الفينول المقابل ، بينما يعمل وجود المجموعات الساحبة للإلكترونات (مجموعة النترو مثلاً) على رفع الحموضة .

الجدول (٣-١) حموضة بعض الفينولات

المركب	pK_a	المركب	pK_a
٦،٤،٢ - ثلاثي نترو الفينول	٠.٣٨	ميثا - بروم الفينول	٩.١١
٤،٢ - ثنائي نترو الفينول	٤.٠٠	الفينول	١٠.٠٠
بارا - نترو الفينول	٧.١٤	بارا - ميثيل الفينول	١٠.٢٦
ميثا - نترو الفينول	٨.٣٩	بارا - ميتوكسي الفينول	١٠.٢١

تلاحظ ظاهرة الطنين أيضاً في مشتقات الأنيلين ، حيث يحدث ذلك بين زوج إلكترونات الأزوت والحلقة البنزونية (الشكل ٣-٣) . من المعلوم أن الأنيلين والمركبات الأمينية عموماً تصنف ضمن أسس لويس ، وهي تتفاعل مع الحموض مشكلة الأملاح المقابلة .



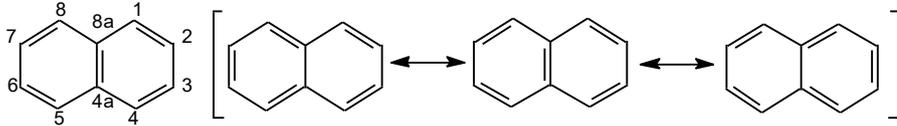
الشكل ٣-٣ (الأشكال الطنينية في الأنيلين

بالرغم من أن الطنين يجعل من الفينول أكثر حموضة من حلقي الهكسانول ، إلا أنه يجعل الأنيلين ($pK_b = ٩.٣٧$) أقل قلوية من حلقي الهكسيل أمين ($pK_b = ٣.٣٤$) ، ويفسر ذلك في أن عدم التوضع الإلكتروني في الأنيلين يجعل وصول البروتون إلى زوج إلكترونات الأزوت أكثر صعوبة مما هي الحال في أزوت الأمينات الأليفاتية ، كما يعمل الطنين على تثبيت الشكل الحر من الأساس لأن التفاعل مع الحمض سيفقد الجملة زوج الإلكترونات للرابط . وهكذا فالطنين مع ازاحة التوازن في معادلة الشكل (٣-٣) إلى اليسار .

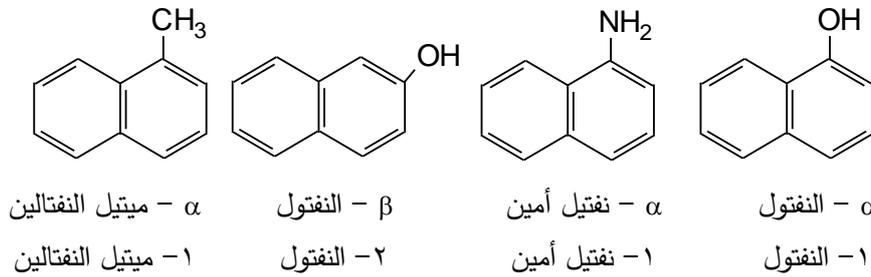
تعمل المجموعات المرتبطة بالحلقة العطرية الساحبة للإلكترونات (مجموعة النترو مثلاً) على تخفيض قلوية الأمينات العطرية ، وهكذا تكون قلوية بارا . نترو الأنيلين ($pK_b = ١٣$) أقل من قلوية الأنيلين ذاته .

٣-٥ . المركبات العطرية متعددة الحلقة

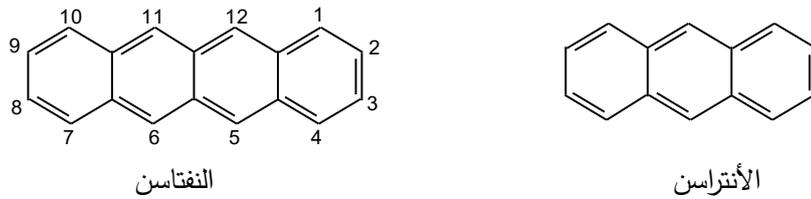
يعد النفثالين $C_{10}H_8$ أبسط حد في البنى الحلقية العطرية المتكافئة ، وهو يفصل من القطارة المستخلصة من قطران الفحم الحجري ، ويوجد أيضاً بكميات صغيرة في بعض الأنواع من النفط ، وإن كان لا يفصل منه بكميات تجارية .



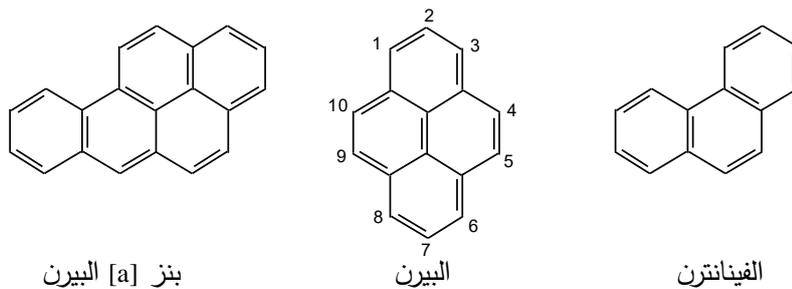
من الواضح جداً مدى العلاقة بين النفثالين والبنزن ، حيث تُظهر الأشكال السابقة وجود ثلاث صيغ كيكوليه للنفثالين ، وهو ذو ثباتية طنين أكبر من البنزن. توضح الأمثلة التالية الطريقة العددية المتبعة في تسمية مشتقات النفثالين:



ويعد النفثالين والمركبات ذات الحلقات المتكافئة الأخرى أكثر فعالية من البنزن . تتكون نواتج استبدال النفثالين بسرعة كبيرة ، وتستخدم بعض مشتقات النفثالين الهيدروكسيلية والأمينية كمواد أولية في صناعة الأصبغة (ولقد توقف استخدام ٢- نفتيل أمين نهائياً لأنه من المواد المسرطنة) .
من الممكن أن تتكاثف أكثر من حلقيتين في مستوٍ واحد وعلى استقامة واحدة مثل الأنتراسن والنفثاسن (التتراسن) والبنثاسن (خمس حلقات عطرية) .

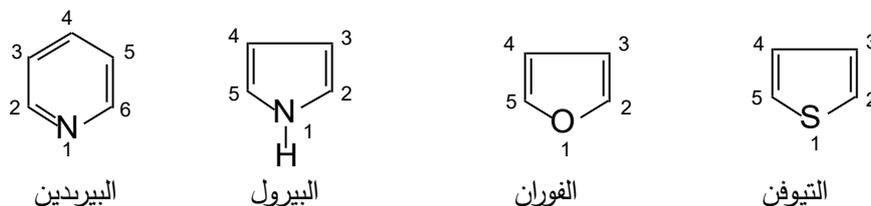


هناك نوع آخر من المركبات العطرية ، تتكاثف فيه الحلقات ليس على استقامة واحدة ، وإنما تتكاثف في جميع الاتجاهات مثل الفينانترن والبيرن و ٣،٤ - بنزالبيرن (بنز [a] البيرن) .

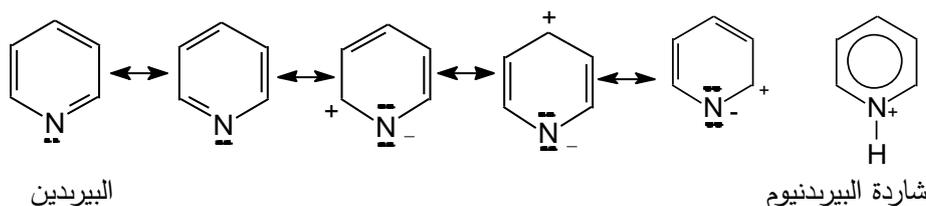


٣-٦. المركبات الحلقية غير المتجانسة العطرية

تعرف المركبات الحلقية العطرية التي استبدلت فيها ذرة مغايرة (O ، N ، S) بإحدى ذرات (أو أكثر) الحلقة الكربونية باسم المركبات الحلقية غير المتجانسة ، وهي قد تكون لا عطرية (مشبعة) أو عطرية ، هذا ويصنف البيريدين والبيروول والفوران والتيوفن ضمن المركبات الحلقية غير المتجانسة العطرية والتي يمكن تصنيفها في نمطين مختلفين : الحلقات ذات الخاتم السداسي والحلقات ذات الخاتم الخماسي .



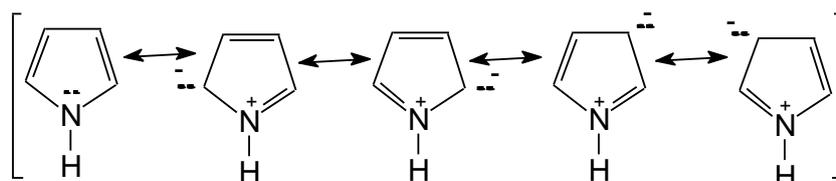
يمكن أن يُدرس البيريدين مثلاً للنمط الأول من هذه المركبات ، ويمكن اعتبار أن جزيء هذا المركب قد تشكل بعد استبدال ذرة أزوت واحدة من السلسلة الكربونية في البنزن بذرة كربون . يُمثل البيريدين عادة كالبنزن بإحدى صيغتي كيكوليه ، علماً أن الاختلاف الكبير في كهربية الأزوت والكربون ، والطين ، يؤديان إلى توزيع شحنة سالبة جزئية على الأزوت وشحنة جزئية موجبة على الكربون . وهكذا نجد عدة أشكال طنينية مهمة للبيريدين ، وتقدر طاقة الطنين في البيريدين بحوالي ١١٠ ك جول مول^{-١} .



يكون جزيء البيريدين مستوياً ، ويحوي ثلاثة أزواج من الإلكترونات π وزوج إلكترونات الأزوت اللرابطي sp^2 الذي يتوضع في مستوي الحلقة . من الممكن برتنة البيريدين بسهولة ، فتشكل شاردة البيريدينوم التي تبقى مع ذلك ذات صفات عطرية .

يشغل زوج الإلكترونات الحر اللرابط المدار sp^2 في ذرة أزوت البيريدين، ولذا نجده أقل جاهزية للترابط من زوج الإلكترونات sp^3 لذرة أزوت الأمينات الأليفاتية .

بعد البيروول مثلاً نموذجياً للحلقات غير المتجانسة العطرية خماسية الحد ، ويمكن كتابة صيغة واحدة غير مشحونة ، وعدد من الأشكال الطنينية المشحونة للبيروول . وهناك كثير من المركبات ذات الحلقات غير المتجانسة الخماسية التي تشبه البيروول مثل الفوران والتيوفن .

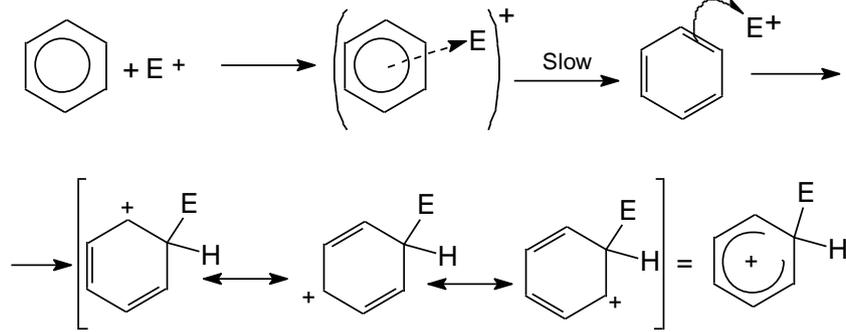


٣-٧. فعالية البنزن وآلية التبادل العطرية الإلكتروفيلية

إن احتواء الحلقة البنزنية على إلكترونات π الستة المكشوفة غير المتوضعة يجعلها مركزاً مفضلاً لهجوم الكواشف الإلكتروفيلية (E^+). وهكذا يدخل البنزن وجميع المركبات العطرية في تفاعلات كثيرة ومتنوعة تشترك جميعها في أنها تحافظ على الصفة العطرية لهذه المركبات وتكون هذه التفاعلات من نمط تفاعلات التبادل الإلكتروفيلي، أي يتم استبدال ذرة (أو مجموعة) بذرة هيدروجين من الحلقة. لا تدخل الحلقة البنزنية تفاعل الضم التي تتميز بها الألكينات (لأنه يؤدي إلى تحطيم الصفة العطرية).

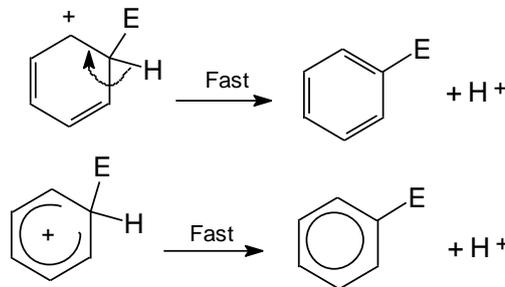
يتم التبادل الإلكتروفيلي بخطوتين أساسيتين: الأولى تشكيل شاردة الأرينيوم (معدد سيكما σ) وذلك عبر تشكل (المعدد π) والثانية انفصام البروتون من المعدد.

في الخطوة الأولى يقوم الكاشف الإلكتروفيلي E^+ بالهجوم على الغمامة الإلكترونية للنواة العطرية بنتيجة التأثير الكهربائي الساكن مشكلاً اتحاداً انتقالياً ضعيفاً يطلق عليه اسم المعدد π (يتشكل هذا المعدد بسرعة) ، ثم لا يلبث الكاشف (الإلكتروفيل) أن يأخذ زوجاً إلكترونياً من النواة العطرية لتشكيل رابطة σ بينه وبين إحدى ذرات الكربون في البنزن (بخطوة بطيئة وهي المحددة لسرعة التفاعل) الشكل (٣-٤). يرافق ذلك تحول إحدى ذرات الكربون من حالة التهجين sp^2 إلى التهجين sp^3 وتختل بذلك الصفة العطرية وتتنوع الإلكترونات π الأربعة المتبقية على خمس ذرات كربون في النواة العطرية وتتشكل بذلك شاردة الأرينيوم (المعدد σ)

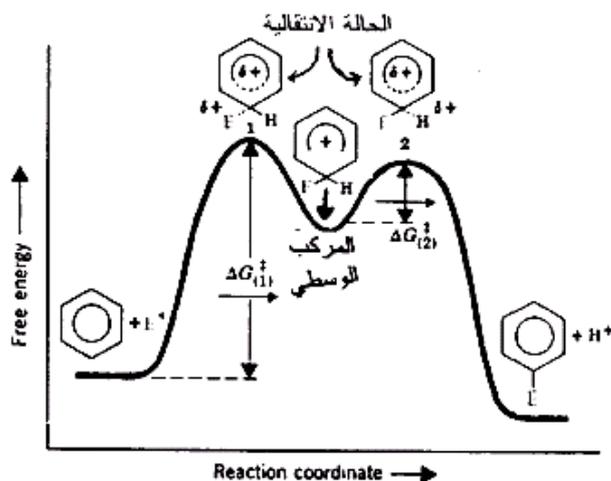


شاردة الأرينيوم (Arenium ion or σ complex)

غير أن الإخلال بالصفة العطرية غير مريح طاقياً ولذلك فإن بنية شاردة الأرينيوم تكون قليلة الثباتية ولذلك وبخطوة سريعة (الخطوة الثانية) يخرج بروتون ذرة الكربون المرتبطة بالإلكتروفيل (حذف إلكتروفيل) وهذا ما يؤدي بالتالي إلى عودة الصفة العطرية.



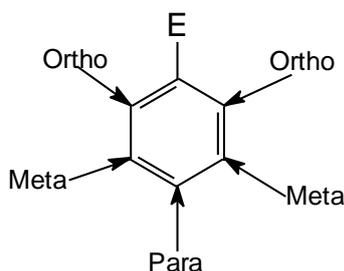
ويبين الشكل (٣-٤) منحني الطاقة لتفاعل التبادل الإلكتروفيلي في البنزن حيث خطوة ضم الإلكتروفيل (الخطوة الأولى) هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل الإجمالي.



الشكل (٣ - ٤) منحنى الطاقة لتفاعل التبادل الإلكتروفيلي عند البنزن .

٣-٨ . تأثير المتبادلات : التوجيهية والتنشيطية .

يمكن لتفاعل التبادل الإلكتروفيلي على الحلقة العطرية أن يستمر في معظم الأحيان ليشمل أكثر من ذرة هيدروجين واحدة في الجزيء ، وتتشكل ثلاث متماكبات مختلفة (أورثو - ، ميتا - ، بارا -) من مشتقات البنزن ثنائية التبادل ، إلا أن النتائج التجريبية لمختلف تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية أثبتت أن نسبة المتماكبات المختلفة الناتجة لا تكون عادة واحدة في تفاعل ما ، بل تتوقف على طبيعة المتبادل الذي أدخل مسبقاً (E) .



تصنف الزمر (E) المرتبطة بالحلقة العطرية من حيث تأثيراتها التوجيهية والتنشيطية في تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية في ثلاث مجموعات مختلفة :

١ - مجموعة موجهة إلى أورثو - و بارا - ومنشطة :

- OH , - OR , - NH₂ , - NR₂ , - OCOR , - NHCOR , - R

٢ - مجموعة موجهة إلى ميتا - ومنشطة :

- NO₂ , - SO₃H , - COOOH , - COOR , - CHO , - COR , - CX₃ .

٣ - مجموعة موجهة إلى أورثو - و بارا - ومنشطة : - F , - Cl , - Br , - I

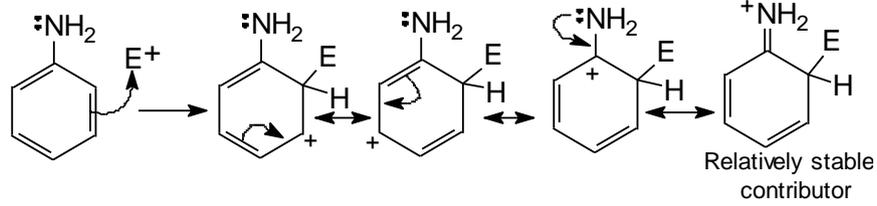
٣-٨-١ . المجموعات الموجهة إلى أورثو - و بارا - والمنشطة

مجموعات هذا الصنف هي زمر مانحة للإلكترونات إما بالفعل التحريضي (ألكيلات البنزن) وإما بالفعل الطيني (تلك الزمر التي تحوي على الأقل زوجاً حراً على الذرة المرتبطة بالحلقة البنزنية) أي تزيد الكثافة الإلكترونية في الحلقة وتؤدي بالتالي إلى جعل اقتراب الكاشف الإلكتروفيلي الثاني أكثر سهولة والتفاعل أكثر سرعة وتسمى بالمجموعات المنشطة ، إضافة إلى أن الفعل المانح للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الكثافة

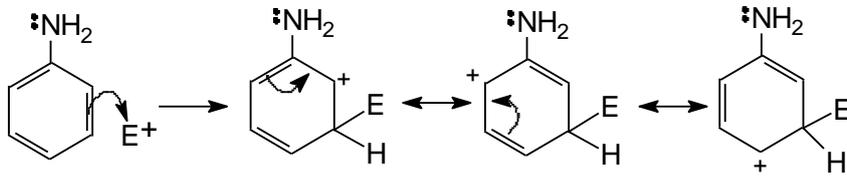
الإلكترونية على المواقع أورثو - وبارا - أو إلى ظهور شحنات سالبة على نفس المواقع ، كما هو موضح في الأشكال الطينية للفينول وشاردة الفينوكسيد (الفقرة ٣-٥ و الشكل ٣-٢) .

يمكن توضيح الأثر الطيني أيضاً لهذا الصنف من خلال كتابة الصيغ الطينية لشاردة الأرينيوم الناتجة عن الهجوم الإلكتروني على المواقع أورثو - وبارا - وميتا - عند الأنيلين (مثلاً) ، ومناقشة أي هذه الصيغ لديها القدرة على التكيف مع الشحنة الموجبة المتشكلة في شاردة الأرينيوم (المعقد σ) .

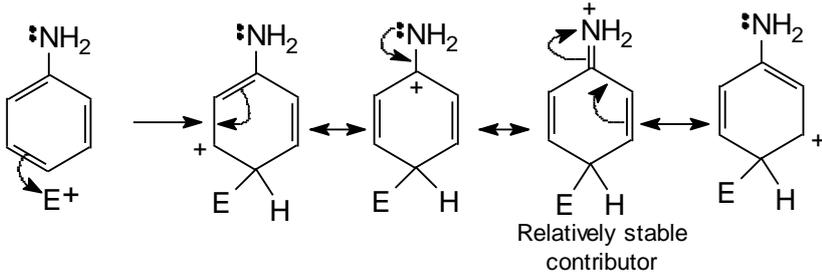
Ortho attack



Meta attack



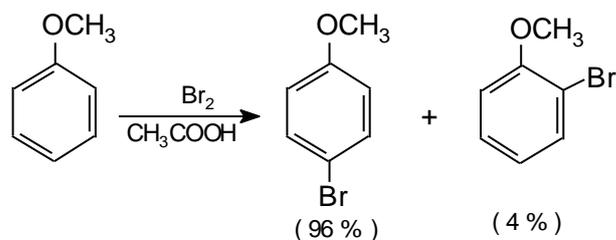
Para attack



نلاحظ أنه يمكن كتابة أربع صيغ طينية لشوارد الأرينيوم في حالة الهجوم على المواقع أورثو - وبارا - ، بينما هي ثلاثة فقط في حالة - ميتا - ، وبما أن ازدياد عدد الصيغ الطينية يرافقه ازدياد في الثباتية ، أي أن شوارد الأرينيوم في حالة الهجوم على المواقع أورثو - وبارا - أكثر ثباتية بالمقارنة من حالة الهجوم على ميتا - ، أضف إلى ذلك أن الصيغة الطينية الأكثر ثباتاً من بين جميع الصيغ الطينية هي تلك التي يساهم فيها الزوج الإلكتروني الحر الموجود على ذرة الأزوت لتشكيل رابطة تساندية مع كربون الحلقة البنزنية ، وبذلك ينتج تحقيق الثمانية الإلكترونية عند جميع ذرات كربون الحلقة البنزنية ، مما يؤدي إلى ازدياد ثباتية هذه الصيغة مقارنة مع بقية الصيغ الطينية .

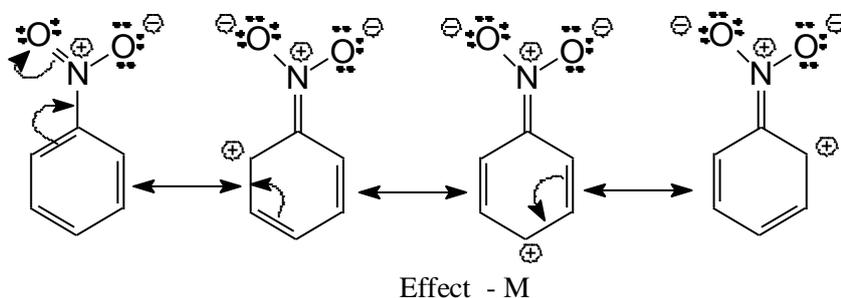
وبالتشابه عند كتابة الصيغ الطينية لشوارد الأرينيوم الناتجة عن الهجوم الإلكتروني على التولوين ، نلاحظ الصيغة الأكثر ثباتاً هي التي يكون فيها الكربون الحامل للشحنة الموجبة هو نفسه المرتبط بزمرة الميثيل (المانحة للإلكترونات) موجودة فقط في حالة الهجوم على المواقع أورثو - وبارا - . نستنتج مما سبق أن الزمر المانحة للإلكترونات توجه للموقعين أورثو - وبارا .

من الضروري الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات الفراغية التي يسببها وجود مجموعة كبيرة مرتبطة بالحلقة (أو الحجم الفراغي للإلكتروفيل الداخل أحياناً) كما هو واضح من تفاعل برومات ميتوكسي البنزن .

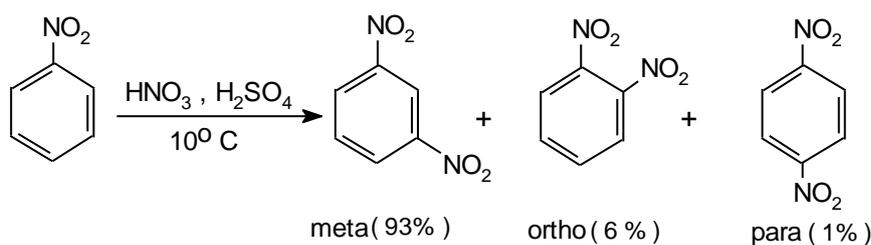


٣-١-٢ . المجموعات الموجهة إلى ميتا - والمثبثة

مجموعات الصنف الثاني هي زمر ساحبة للإلكترونات إما بالفعل التحريضي أو الميزوميري وهي تؤدي إلى إفقار (نقصان) الحلقة بالإلكترونات . مما يسبب والحالة هذه صعوبة اقتراب الكاشف الإلكتروني الثاني من الحلقة البنزنية وبالتالي إبطاء التفاعل مقارنة مع البنزن . أضف إلى ذلك أن الفعل الجاذب للإلكترونات يؤدي إلى خفض الكثافة الإلكترونية على المواقع أورثو - و بارا - وهذا ما يؤدي إلى أن يكون هجوم الكاشف الإلكتروني على الموقعين ميتا أسهل حيث الكثافة الإلكترونية الأعلى مقارنة مع بقية المواقع (أورثو وبارا)

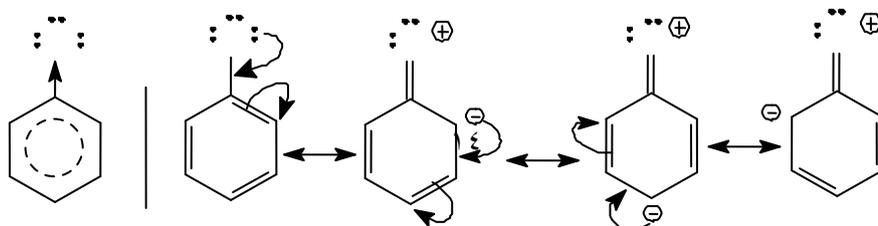


عند كتابة الصيغ الطنينية لشوارد الأرينيوم الناتجة عن الهجوم الإلكتروني على ثلاثي فلور ميتيل البنزن ، نلاحظ أن الصيغة الأقل ثباتاً هي التي يكون فيها الكربون الحامل للشحنة الموجبة هو نفسه المرتبط بزمرة ثلاثي فلور الميتيل (الساحبة للإلكترونات) موجودة فقط في حالة الهجوم على المواقع أورثو - وبارا - ، وليس لها أي وجود في حالة الهجوم على ميتا - ، أي أن شاردة الأرينيوم الأكثر ثباتية هي تلك الناتجة عن الهجوم على ميتا ، ونتيجة لذلك يحدث الاستبدال الإلكتروني بشكل رئيسي على الموقع ميتا .



٣-١-٣ . المجموعات الموجهة إلى أورثو - وبارا - والمثبثة

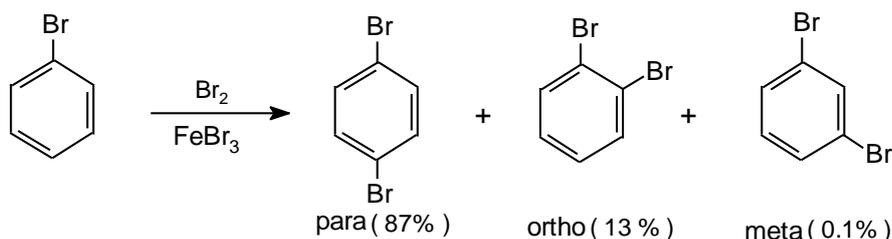
في حالة الهالوجينات (الصنف الثالث) يتعاكس الفعل التحريضي للهالوجينات مع فعلها الميزوميري . فبينما يؤدي الفعل التحريضي (الساحب للإلكترونات ، نتيجة الكهربية العالية عند الهالوجينات) القوي إلى إفقار الحلقة البنزنية بالإلكترونات وبالتالي إلى إبطاء في سرعة التفاعل ، نجد أن الفعل الميزوميري يسهل التبادل ويوجهه إلى المواقع أورثو - وبارا -



Effect - I

Effect + M

وعند كتابة الصيغ الطينية لشوارد الأرينيوم الناتجة عن الهجوم الإلكتروني على هالوجين البنزن ، نلاحظ أننا نستطيع كتابة ثلاث صيغ طينية فقط في حالة الهجوم على الموقع ميتا - ، بينما يمكن أن نكتب أربع صيغ في حالة الهجوم على المواقع أورثو - وبارا - وذلك نتيجة إمكانية مشاركة أحد الأزواج الإلكترونية الحرة الموجودة عند الهالوجينات في إحدى الصيغ ، أي شوارد الأرينيوم في حالة الهجوم على المواقع أورثو - وبارا - أكثر ثباتية بالمقارنة من حالة الهجوم على ميتا - .



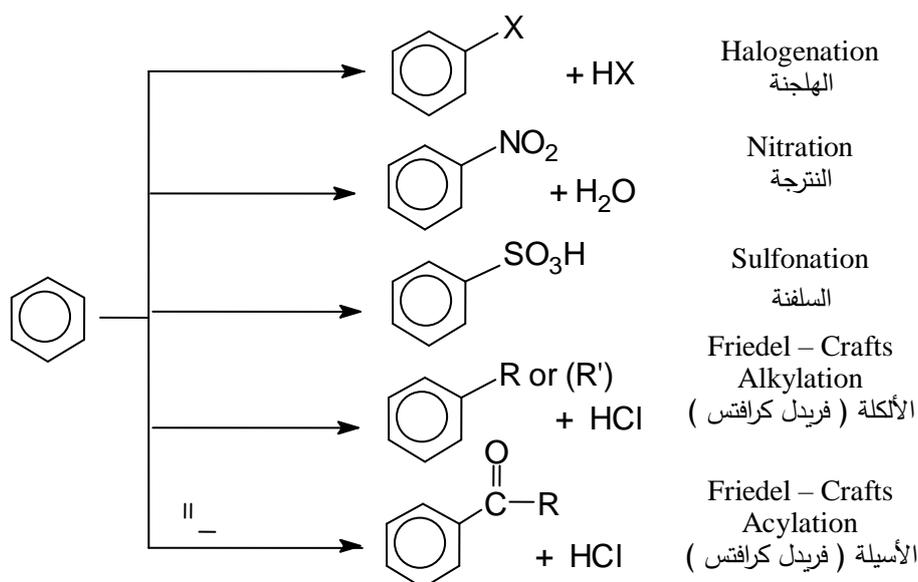
تؤكد النتائج التجريبية المختلفة لتفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية صحة جميع الاستنتاجات النظرية التي أتينا على ذكرها ، هذا ويجمع الجدول (٣ - ٢) بعض الزمر المؤثرة في سرعة تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية ، والتي يمكن تصنيفها كمتبادلات مثبثة (مخملة) أو منشطة : وموجهة أورثو - وبارا - أو ميتا -

الجدول (٣ - ٢) بعض الزمر المؤثرة في سرعة التبادل العطري الإلكتروني

التوجيه	معدل التنشيط	الزمرة
<i>P, O</i>	شديدة التنشيط	- NH ₂ , - NHR , - NR ₂ , - OH , - O ⁻
<i>P, O</i>	متوسطة التنشيط	- NHCOCH ₃ , NHCOR , - OCH ₃ , - OR
<i>P, O</i>	ضعيفة التنشيط	- R , - Ar
	مرجع المقارنة	H
<i>P, O</i>	متوسطة التثبيط	- F , - Cl , - Br , - I ,
<i>m</i>	متوسطة التثبيط	- C≡N , - SO ₃ H , - CO ₂ H , - CO ₂ R , - COR
<i>m</i>	شديدة التثبيط	- NO ₂ , - NR ₃ ⁺ , - CX ₃

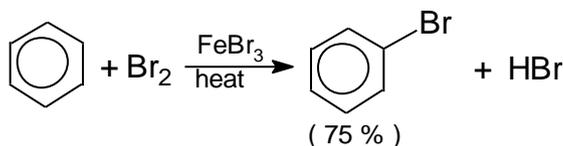
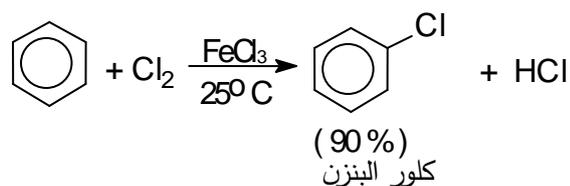
٩-٣ . تفاعلات التبادل العطرية الإلكترونية

تستخدم تفاعلات التبادل الإلكتروني لإنتاج العديد من مشتقات البنزن المهمة صناعياً ، وبين المخطط التالي أهم تفاعلات التبادل الإلكتروني عند البنزن :

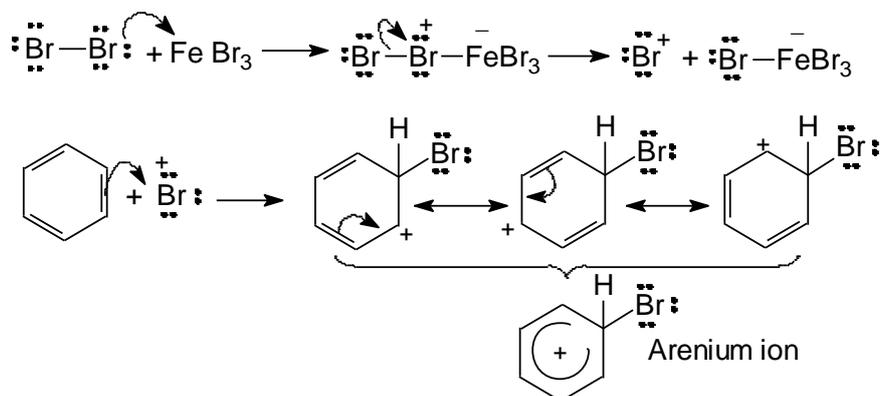


٣-٩-١ . هجنة البنزن

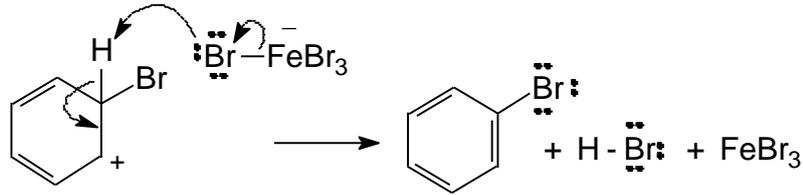
لا يتفاعل البنزن مع البروم أو الكلور في الشروط العادية إلا بوجود أحد حموض لويس مثل $FeCl_2$...
 $AlCl_3$, $AlBr_3$ ويعطي البنزن مع الكلور أو البروم بوجود حمض لويس كلور البنزن أو بروم البنزن بمردود جيد .



فمثلاً في تفاعل البرومة يقوم حمض لويس وليكن $FeBr_3$ بتحويل البروم $Br-Br$ من إلكتروفيل ضعيف إلى إلكتروفيل أقوى Br^+ (شاردة البرومونيوم) يستطيع مهاجمة الإلكترونات π في الحلقة العطرية فيتشكل المركب الوسيط للتفاعل (خطوة ضم الإكتروفيل) .

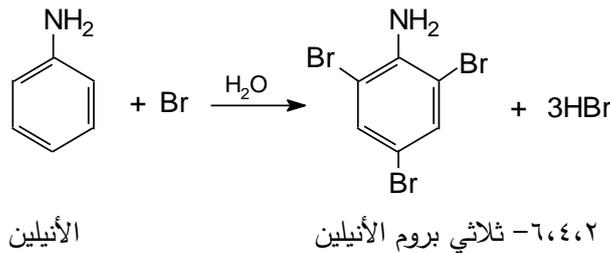


لا تتضمن الخطوة التالية من خطوات تفاعل البروم مع البنزن ضم شاردة Br^- إلى المركب الوسيطى (شاردة الأرينيوم) كما يحدث في حالة الألكينات ، بل تتضمن هذه الخطوة حذف بروتون من الحلقة (حذف إلكتروفيل) وهذا ما يؤدي إلى عودة الصفة العطرية إلى الحلقة البنزنية :

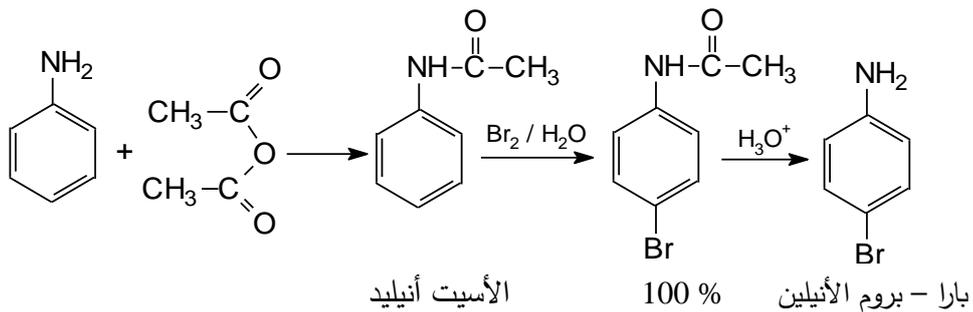


يستخدم تفاعل الهلجنة لتحضير وإنتاج المشتقات العطرية الكلورية والبرومية ، ويكون تفاعل الهلجنة بالفلور شبه انفجاري بسبب فعالية الفلور العالية أما تفاعلات الهلجنة باليود فتكون عادة بطيئة إلى حد كبير . وذلك بسبب الفعالية المنخفضة ، غير أنها تكون مفيدة في حالة المركبات المنشطة جداً (الفينول مثلاً) أما في الأحوال العادية ، فالمركبات العطرية اليودية كما هي الحال في المركبات الفلورية تحضر جميعها بطرائق غير مباشرة .

تتفاعل الحلقات العطرية المنشطة جداً (كالفينول أو الأنيلين) بسرعة مع الهالوجين دون استخدام وسيط ، ولا يمكن في معظم الأحيان إيقاف التفاعل عند المشتق أحادي الهالوجين .

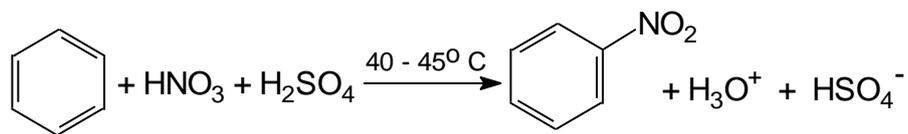


من الممكن تحويل زمرة الأمين إلى زمرة أميد (وهي أقل تنشيطاً للحلقة العطرية) من خلال تفاعل أسيلة الأمينات ، وذلك قبل تفاعل الهلجنة ومن ثم إجراء تفاعل الهلجنة ، وأخيراً نجري تفاعل حلمهة ، وذلك لتحرير الزمرة الأمينية من الزمرة الأميدية .



٣-٩-٢ . النتزجة

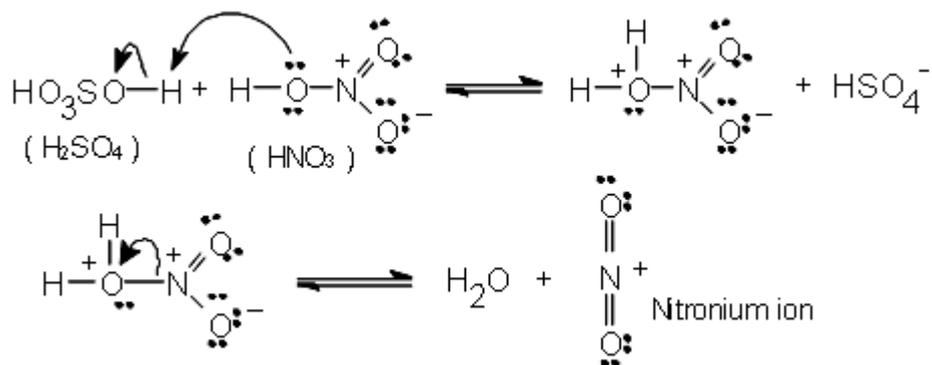
يعد تفاعل النتزجة من أهم تفاعلات التبادل في السلسلة العطرية ، حيث من الممكن تحويل الزمرة NO_2 بسهولة إلى الزمرة الأمينية NH_2 ، والتي تتحول بعد ذلك إلى زمرة وظيفية أخرى . تدخل جميع المركبات العطرية تقريباً في تفاعل النتزجة ، حيث يتم هذا التفاعل عادة باستخدام مزيج من حمض الآزوت المركز وحمض الكبريت المركز .



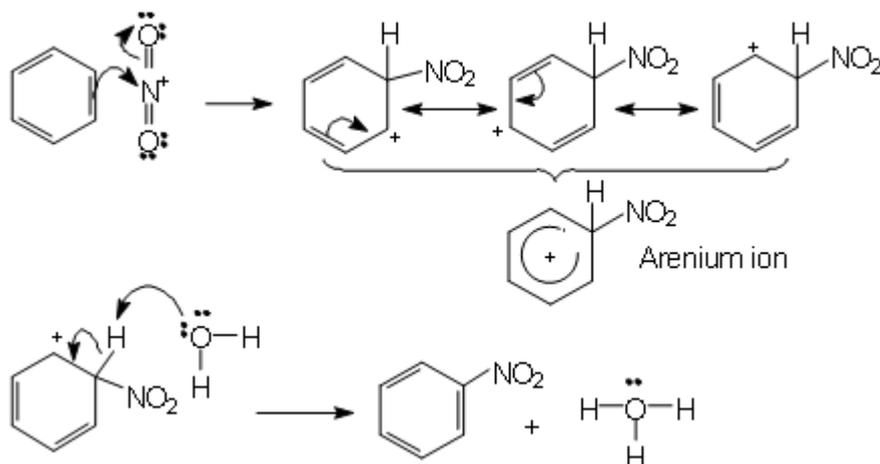
نترو البنزن

يعمل مزيج حمضي الآزوت والكبريت على توليد الإلكتروفيل المُنتَج (شاردة النترونيوم NO_2^+) في الوسط

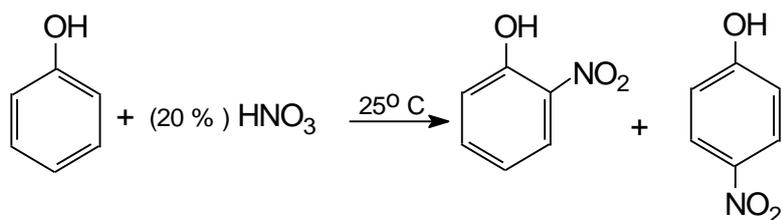
وفق التالي:



تقدم الحلقة البنزنية زوجاً إلكترونياً لشاردة النترونيوم ، ويتشكل المركب الوسيطى (شاردة الأرينيوم) ومن يحذف بروتون من الحلقة (حذف إلكتروفيل) ، والذي يؤدي إلى عودة الصفة العطرية إلى الحلقة البنزنية :

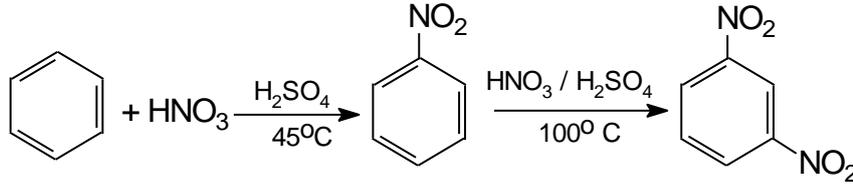


من الممكن نترجة المركبات العطرية ذات الفعالية الشديدة تجاه التبادل الإلكتروفيلي (كالفينول) ، بحمض الآزوت في الماء أو في مذيب عضوي وفي غياب حمض الكبريت ، وفي هذه الحالة تتحرر كمية قليلة من شاردة النترونيوم NO_2^+ تلقائياً من حمض الآزوت ولكنها كافية لإحداث تفاعل النترجة :



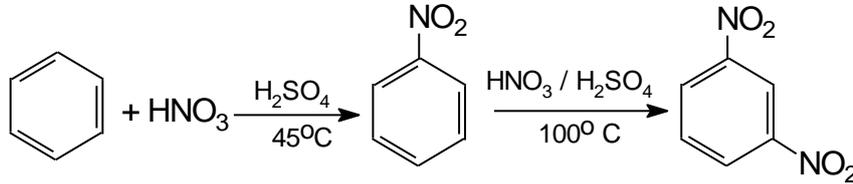
وفي حالة المركبات العطرية قليلة الفعالية نسبياً تجاه التبادل الإلكتروفيلي (نترو البنزن ، ثنائي نترو البنزن) ينبغي استخدام حمضي الآزوت الدخاني والكبريت الدخاني لإنجاز النترجة، حيث تثبط زمرة النترو

الحلقة البنزنية تجاه التبادل الإلكتروفيلى إلى درجة لا تسمح للوسط بنترجتها مرة ثانية إذا أنجز التفاعل بين ٢٥° و ٤٥° س ، ومع ذلك يمكن الحصول على ميتا - ثنائى نثرو البنزن عندما ينجز التفاعل في حدود ١٠٠° س :



إن لتفاعل نترجة المركبات العطرية بما فيها البنزن أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي ، فزمرة النثرو NO_2 - موجهة إلى ميتا عندما تكون مرتبطة بالحلقة العطرية، وعندما ترجع إلى زمرة أمينية - NH_2 تصبح زمرة موجهة إلى أورثو - وبارا - . وسندرس هذه النقطة بشيء من التفصيل في فصل لاحق.

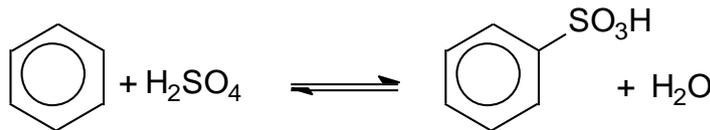
وفي حالة المركبات العطرية قليلة الفعالية نسبياً تجاه التبادل الإلكتروفيلى (نثرو البنزن ، ثنائى نثرو البنزن) ينبغي استخدام حمضي الأزوت الدخاني والكبريت الدخاني لإنجاز النترجة، حيث تثبط زمرة النثرو الحلقة البنزنية تجاه التبادل الإلكتروفيلى إلى درجة لا تسمح للوسط بنترجتها مرة ثانية إذا أنجز التفاعل بين ٢٥° و ٤٥° س، ويمكن الحصول على ميتا - ثنائى نثرو البنزن عندما ينجز التفاعل في حدود ١٠٠° س :



إن لتفاعل نترجة المركبات العطرية بما فيها البنزن أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي ، فزمرة النثرو - NO_2 موجهة إلى ميتا عندما تكون مرتبطة بالحلقة العطرية، وعندما ترجع إلى زمرة أمينية NH_2 - تصبح زمرة موجهة إلى أورثو - وبارا - . وسندرس هذه النقطة بشيء من التفصيل في فصل لاحق.

٣-٩-٣ . السلفنة

يتفاعل البنزن ببطء مع حمض الكبريت عند درجة عالية من الحرارة ، فيعطي حمض بنزو السلفونيك .

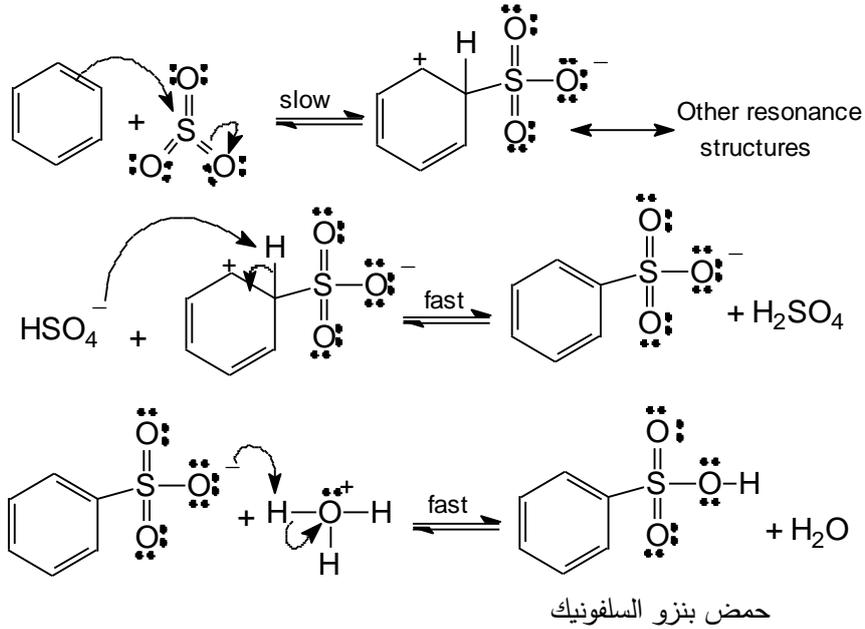


يحتوي حمض الكبريت المركز نسبة لا بأس بها من ثلاثى أكسيد الكبريت (SO_3) والذي ينتج حسب

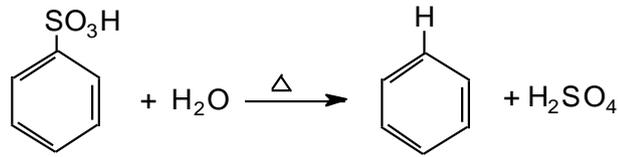
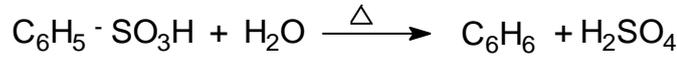
التوازن التالي :



يعد (SO_3) مجموعة الكتروفيلية قوية نسبياً بسبب نقص الكثافة الإلكترونية لذرة الكبريت ويهاجم الـ SO_3 الحلقة البنزنية بالطريقة المعتادة ويتم التفاعل بعد ذلك وفق الآلية العامة التالية:

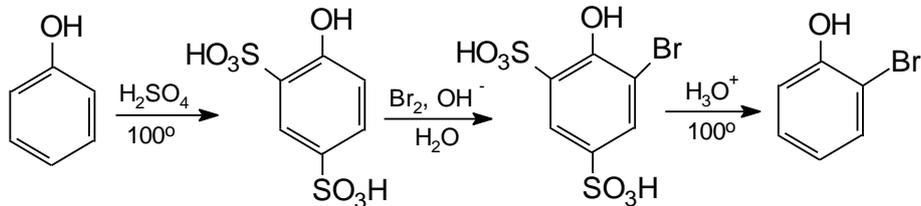


يختلف تفاعل سلفنة المركبات العطرية عن تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية الأخرى - كما هو واضح من معادلة آلية تفاعل السلفنة - بأنه تفاعل عكوس في درجات الحرارة المرتفعة ، وأما التفاعلات الأخرى فهي غير عكوسة . يفقد حمض بنزو السلفونيك $C_6H_5-SO_3H$ ، مجموعة السلفون ، ويتحول إلى البنزن C_6H_6 عند معالجته بالبخار المحمص، ويعد هذا التفاعل تفاعل تبادل عطري ، له آلية تشبه تماماً تفاعل سلفنة البنزن إلا أنه في الاتجاه المعاكس .

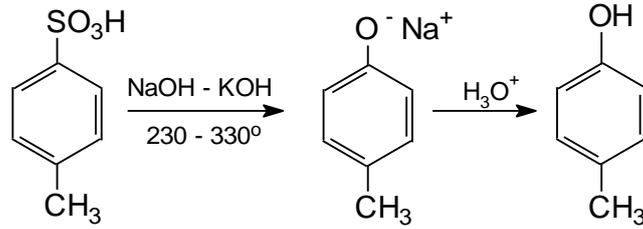


يستفاد من ميزة تفاعل السلفنة بأنه تفاعل عكوس في تطبيقات مهمة جداً في الاصطناع العضوي ، فمثلاً

يمكن تحضير أورتو - بروم الفينول وفق التالي :

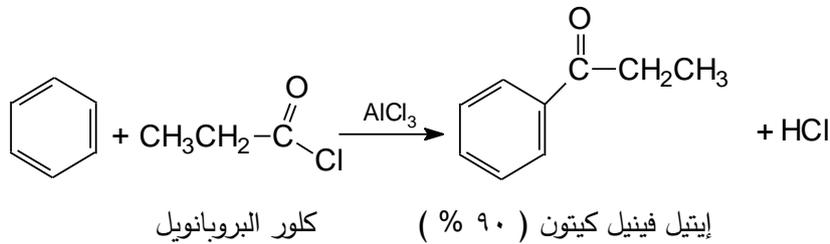
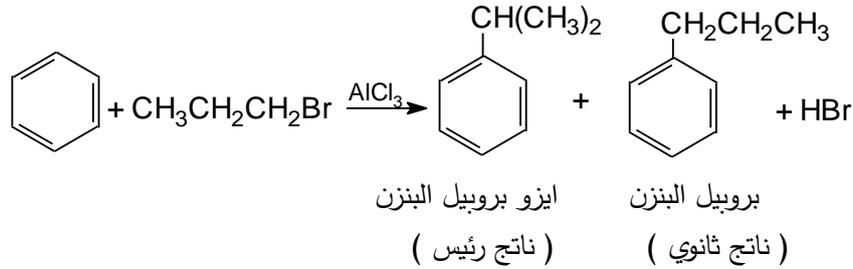


ويمكن استبدال الزمرة الهيدروكسيلية (أو أية مجموعة أخرى) بمجموعة السلفو في تفاعل تبادل عطري نيكليوفيلي بطريقة الصهر القلوي :

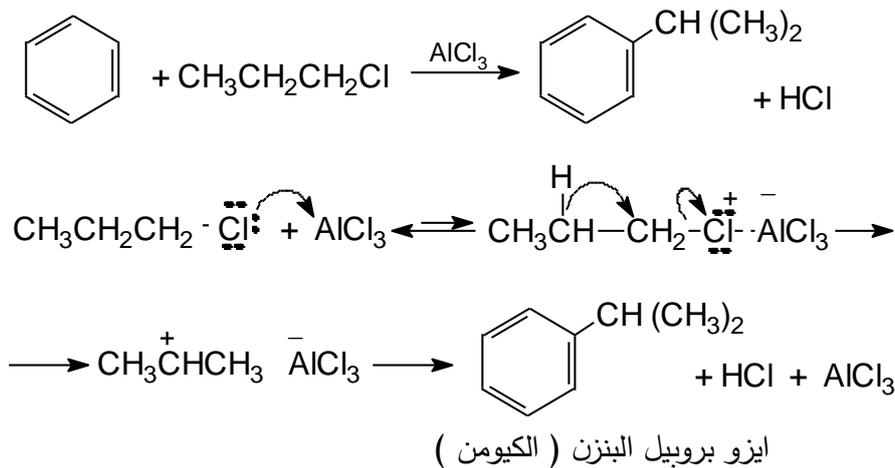


٣-٩-٤ . تفاعلات فريدل - كرافت

تصنف تفاعلات فريدل - كرافت ضمن تفاعلات التبادل العطرية الإلكتروفيلية، وهي ذات أهمية كبيرة جداً ، إذ إنها تستخدم كثيراً لتشكيل رابطة بين كربون حلقة عطرية وكربون أليفاتي ، ويمكن أن تؤدي هذه التفاعلات إلى ألكلة الحلقة البنزنية وينتج Ar-R (تفاعلات ألكلة) أو إلى أسيلتها ويتشكل Ar-CO-R (تفاعلات أسيلة) ، ويعتمد ذلك على نوعية المشتق الهالوجيني المستخدم .

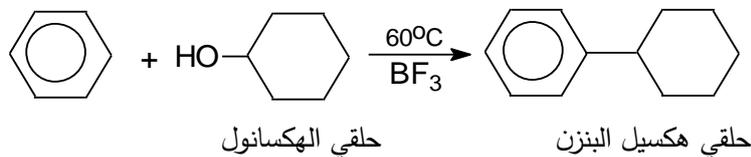
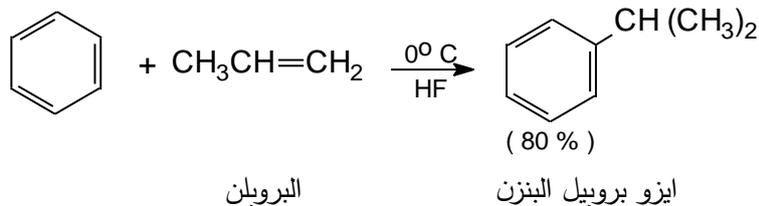


يتشكل الكربوكاتيون اللازم لتفاعلات ألكلة فريدل - كرافت عادة من مشتق هالوجيني عند معالجته بحمض مناسب من حموض لويس (كلور الألمنيوم أو كلور الحديد III) ، ثم يقترّب الكربوكاتيون المتشكل (وهو إلكتروفيل قوي) من الحلقة العطرية بالطريقة المعتادة ، ويحصل أثناء التفاعل إعادة ترتيب بنية الكربوكاتيون. فمثلاً يتفاعل كلور إيزوبروبيل مع البنزن بالطريقة ذاتها التي يتفاعل بها ١ - كلور البروبان في حضور حمض من حموض لويس ، ويتشكل إيزو بروبيل البنزن (الكيومن) .



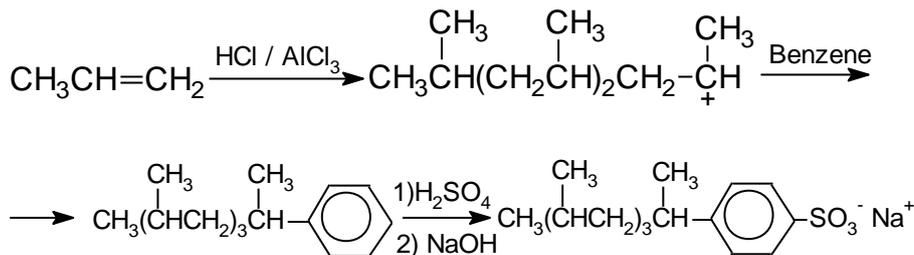
إن إعادة ترتيب الكربوكاتيون المتشكل في وسط التفاعل يجعل من تفاعلات ألكلة فريدل- كرافت في بعض الأحيان تفاعلات محدودة التطبيقات .

من الممكن - كما هو واضح - اتباع طرائق عدة للعمل على توليد الكربوكاتيون اللازم لتفاعل الألكلة (R-X مع FeCl₃ أو R-OH مع حمض ، أو من أوليفين مع حمض) .

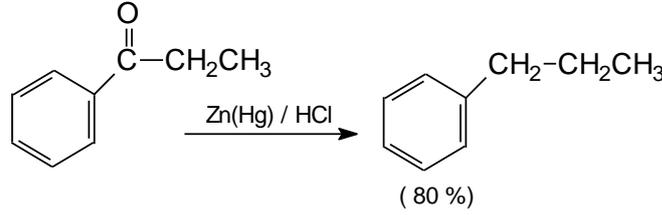


قد يعاني الكربوكاتيون المتشكل في الوسط التفاعلي تفاعل إعادة ترتيب ، ولذا لا يمكن في كثير من الأحيان استخدام تفاعلات الألكلة هذه ، بل قد يكون من المفيد استخدام تفاعلات أسيلة فريدل- كرافت ، فهذا النمط من التفاعلات يتجاوز الصعوبات الكثيرة التي أشرنا إلى بعضها .

تعد نواتج جميع تفاعلات الألكلة العطرية ذات فعالية أكبر من فعالية البنزن ذاته ، لأن المجموعات الألكيلية مجموعات مانحة للإلكترونات ، وهكذا تتعرض هذه النواتج للتبادل مرة ثانية بسهولة في وسط التفاعل ، فمثلاً تحضر أملاح حموض ألكيلات البنزن (تستخدم كمنظفات) وفق تفاعل الألكلة لفريدل - كرافت أولاً ، ثم تعالج وفق تفاعل السلفنة ، وأخيراً تعادل بالأساس المناسب .

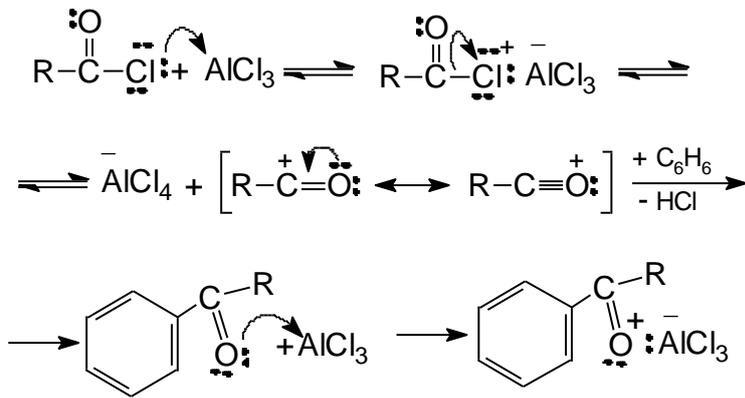


يشبه تفاعل أسيلة فريدل - كرافتس تفاعل الألكلة ، لأنه يتضمن استخدام هاليد حمض أو بلا ماء حمض وحمض لويس كحفاز (عادة يكون $AlCl_3$) واستخدام مركب عطري كمادة متفاعلة ، ولهذا يكون الناتج في تفاعل الأسيلة عبارة عن كيتون عطري $Ar-COR$ ، يمكن تحويله - إذا رغبتنا - إلى ألكيل البنزن المقابل $Ar-CH_2R$ (بتفاعل كلمنسون مثلاً) ، ويمكن الحصول على ن - بروبييل البنزن وفق الآتي :

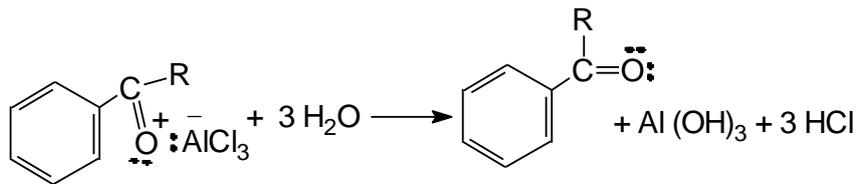


يتجاوز تفاعل أسيلة فريدل- كرافتس الصعوبات التي رأيناها في تفاعلات الألكلة (إعادة ترتيب الكربوكاتيون ، وفعالية ألكيل البنزن الناتج الذي قد يتأكل مرة ثانية في وسط التفاعل) ، لأن شاردة الأسيليوم المتشكلة في الخطوة الأولى لاتعاني تفاعل إعادة الترتيب ، كما أن كلور الألمنيوم يحمي المركب الكربونيلي الناتج الذي يمكن الحصول عليه نقياً وبمردود جيد بعد تفكيك المعقد بالماء .

إن الإلكتروفيل المهاجم في معظم تفاعلات الأسيلة هو عبارة عن شاردة الأسيليوم والتي تتشكل ابتداءً من هاليد الأسيل كما يلي :

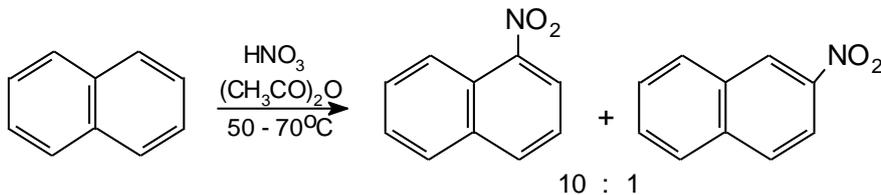


يشكل كلور الألمنيوم أخيراً معقداً مع الكيتون ، وبعد انتهاء التفاعل يعالج هذا المعقد بالماء لتحرير الكيتون .

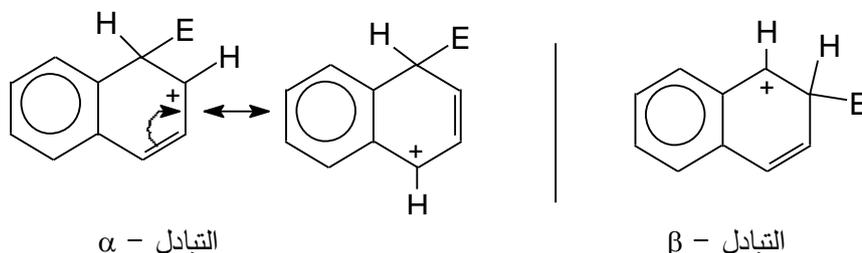


٣-١٠ . تفاعلات المركبات العطرية متعددة الحلقة

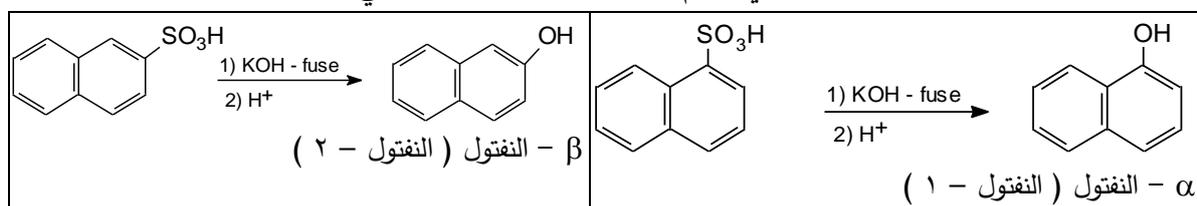
يتفاعل النفثالين مع معظم الكواشف الإلكتروفيلية كما هو الحال في معظم مشتقات البنزن والمركبات العطرية الأخرى ، ويلاحظ حدوث التبادل (الهلجنة ، النترة ، السلفنة ،) في أحد المركزين الجاهزين لاستقبال الإلكتروفيل .



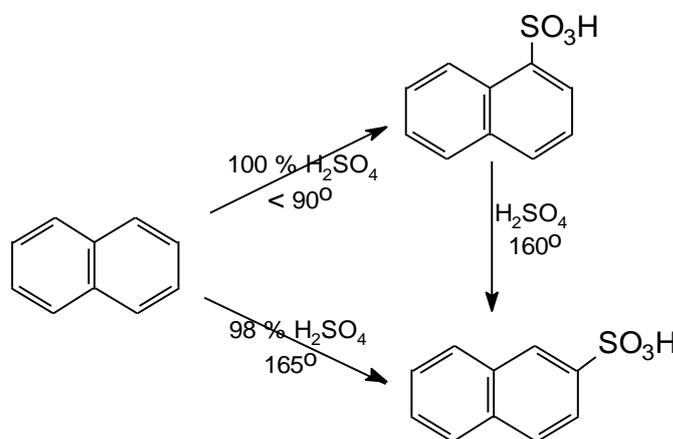
من الممكن تفسير ميل النفثالين إلى تشكيل المنتجات α - عوضاً عن المنتجات β - عند دراسة طاقة المركبات الوسيطة (الحالات الانتقالية) . حيث إن طاقة المركبات الوسيطة الناتجة عن التبادل في الموقع α - أقل من تلك الخاصة بالمركبات الوسيطة الناتجة عن التبادل β -، والأشكال الطينية لكل حالة توضح ذلك:



تتميز الحموض السلفونية العطرية بأهمية خاصة ، لأنها تتحول بسهولة إلى الفينولات المقابلة وذلك عند صهرها بوجود KOH أو NaOH، هذا ويستخدم α - النفثول و β - النفثول في تحضير عدد من الأصبغة.



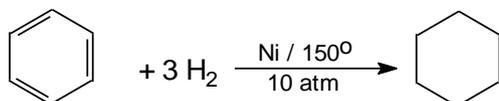
تتم سلفنة النفثالين في الموقع β - عند درجة عالية من الحرارة ، ويعود السبب في ذلك إلى أن التفاعل عكوس ، ولأن المماكب β هو الأكثر استقراراً من الناحية الترموديناميكية ، على الرغم من أن الموقع α - أكثر فعالية ، الشكل (٣-٥) .



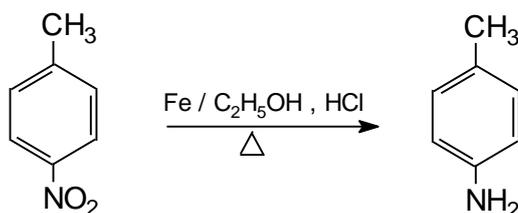
الشكل (٣-٥) منحنى الطاقة لتفاعل سلفنة النفثالين

٣-١١. إرجاع المركبات العطرية

يتم إرجاع البنزن في المركبات العطرية بشكل عام بواسطة الهيدروجين بوجود حفاز مناسب بصورة بطيئة جداً بالنسبة إلى تفاعل إرجاع الألكينات ، ويعود السبب في ذلك إلى أن إرجاع البنزن باستخدام حفاز معدني شديد الفعالية (كالبلاتين) يجري في شروط عادية من الحرارة والضغط ، ولكن من الضروري إنجاز التفاعل عند درجة عالية من الحرارة وضغط مرتفع إذا كان الحفاز المعدني أقل فعالية كالنيكل .

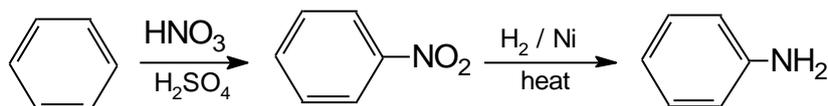


من المفيد الإشارة إلى تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية بسبب أهميته ، إذ إنه يعمل على تحويل هذه المركبات إلى الأمينات العطرية المقابلة ذات الأهمية ، خاصة أنها تعطي أملاح الديازونيوم .

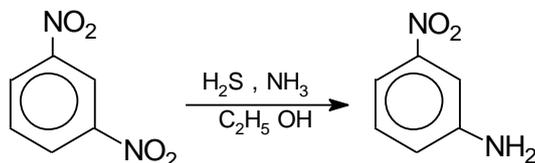


٤ - أمينو التولوين (بارا - التولويدين)

يعطي تفاعل إرجاع مركبات النترو العطرية الأمينات العطرية الموافقة، ويعد هذا التفاعل من أهم الطرق لتحضير الأمينات العطرية . وهناك كواشف عدة يمكن أن تقوم بعملية الإرجاع هذه . تضم هذه الكواشف الهيدروجين بوجود وسيط (Pd, Pt, Ni) ، والحديد أو القصدير أو التوتياء بوجود حمض معدني (HCl مثلاً) ، أو كلور القصدير بحضور حمض كلور الماء . ويمكن استخدام الهيدرازين بوجود البالاديوم كحفاز أو كبريت أو بولي كبريت الأمونيوم أو الصوديوم ، ونستخدم في المخبر غالباً كلور القصدير مع حمض كلور الماء أو الهدرجة الحفزية ، وفي الصناعة يستخدم الحديد مع كمية تحفيزية (وسيطية) من حمض معدني .



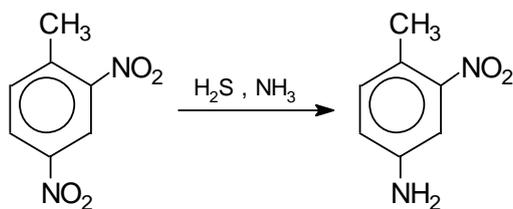
تتم عملية إرجاع انتقائية لمجموعة نترو واحدة في المركب ثنائي النترو، وذلك باستخدام كبريت الهيدروجين في محلول النشادر (أو الغول المائي) ، ويجب أن تكون كمية H_2S مأخوذة بدقة ، لأن استخدام زيادة منه يؤدي إلى إرجاع مجموعة النترو الثانية



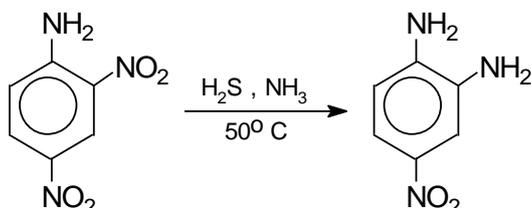
m - ثنائي نترو البنزن

m - نترو الأنيلين

من غير الممكن التنبؤ دوماً بمجموعة النترو التي سيتم إرجاعها، فعند معالجة ٤،٢ - ثنائي نترو التولوين بكبريت الهيدروجين والنشادر فإنه يتم إرجاع مجموعة النترو في الموقع ٤،٢ - بالنسبة لمجموعة الميتيل

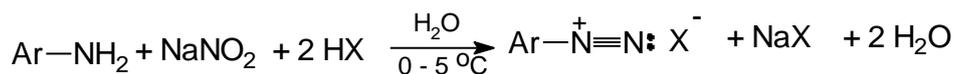


من جهة أخرى يؤدي الإرجاع الأحادي لـ ٤،٢١ - ثنائي نيترو أنيلين إلى إرجاع مجموعة النيترو في الموقع ٢ - بالنسبة لمجموعة الأمينو



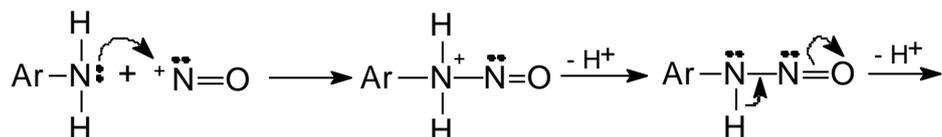
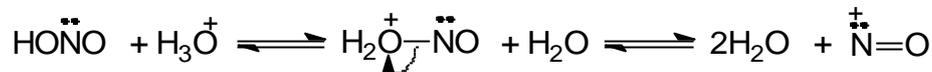
٣-١٢. تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حمض الآزوتي (ديأزة الأمينات العطرية) :

تتفاعل الأمينات العطرية الأولية أيضاً مع حمض الآزوتي وتعطي أملاح الديازونيوم العطرية ، وهي مركبات قليلة الثبات ، ولكنها أكثر ثباتاً من أملاح الديازونيوم الأليفاتية ، فهي ثابتة عند درجة حرارة أقل من 5 °C ، وهي مركبات بلورية تتحطم بشكل متفجر ، لذلك من الضروري استخدامها وهي في المحلول .



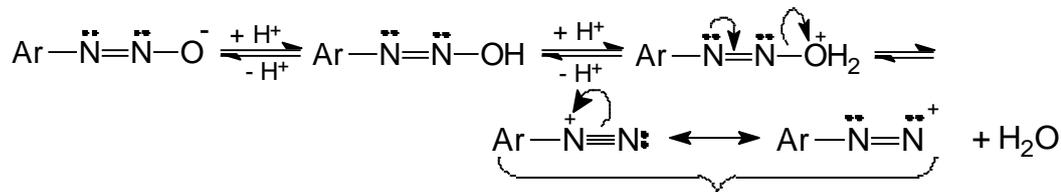
ملح أرين الديازونيوم

يتم تفاعل الديأزة وفق الآلية التالية :



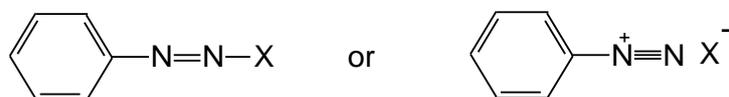
N - نترزو شاردة الأمونيوم

N - نترزو أمين



Diazonium ion شاردة الديازونيوم

تحتوي أملاح الديازونيوم على الزمرة الوظيفية ثنائية الآزوت ، وتكون هذه الزمرة مرتبطة مباشرة بالحلقة العطرية من جهة ومرتبطة بشرسبة معاكسة من جهة أخرى ، وذلك وفق صيغتين إحداها قطبية والأخرى تشاركية :

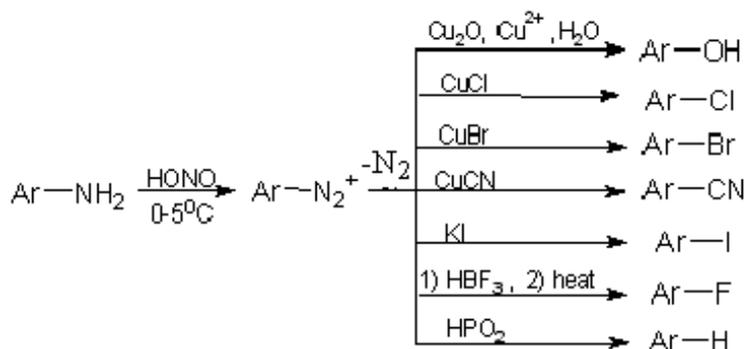
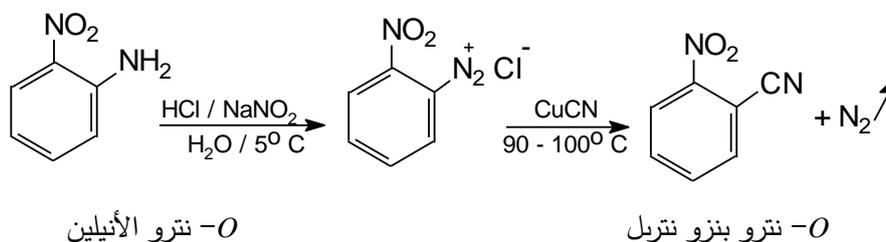


تتصف أملاح الديازونيوم بأنها أملاحاً لشرجبة الديازونيوم ، لذلك نضع أولاً اسم الشاردة السالبة ثم اسم الفحم العطري متبوعاً بكلمة ديازونيوم :

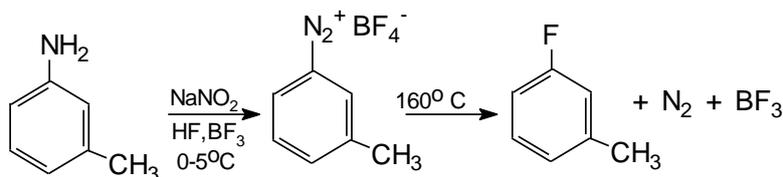


يتميز حمض الآزوتي الحر بأنه غير ثابت ، لذلك لا يستخدم مباشرة في التفاعل وإنما يستخدم حمض الآزوتي المتحرر في الوسط التفاعلي من تفاعل نترت الصوديوم أو البوتاسيوم مع الحموض المعدنية ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$). تتصف أملاح الديازونيوم بأنها غير ثابتة وتتفكك بالماء عند ارتفاع درجة الحرارة ، لذلك يجري تفاعل الديازنة عند درجات منخفضة ($0-5^\circ\text{C}$).

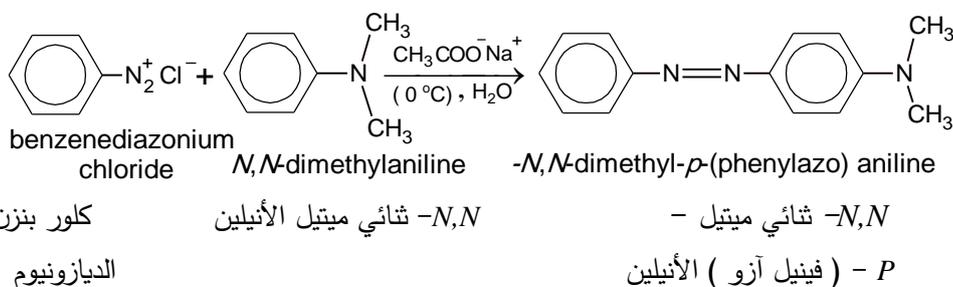
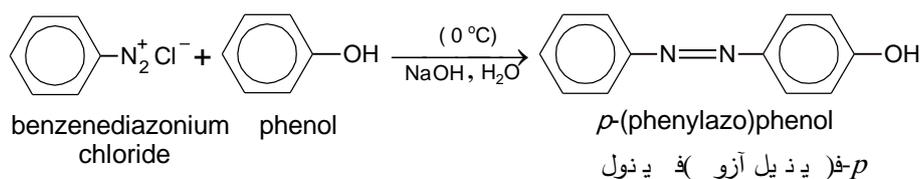
تمتلك تفاعلات الديازنة للأمينات العطرية الأولية أهمية صناعية ، وذلك بسبب إمكانية استبدال مجموعة الآزو $-\text{N}\equiv\text{N}^+$ بمجموعات وظيفية أو ذرات أخرى مثل $-\text{H}, -\text{OH}, -\text{CN}, -\text{I}, -\text{Cl}, -\text{F}$. يرافق هذه التفاعلات فقدان الآزوت . ونبين فيما يلي أهم الاصطناعات التي تتم باستخدام أملاح الديازونيوم :



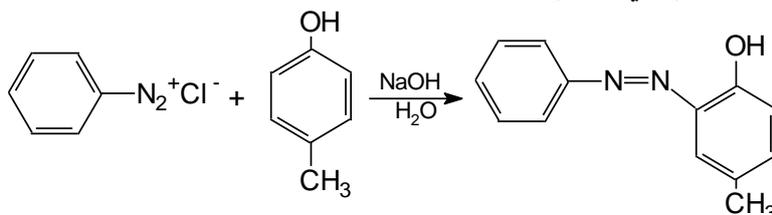
تتصف معظم أملاح الديازونيوم العطرية بأنها غير ثابتة بدرجات حرارة أعلى من $10 - 5^\circ\text{C}$ وتتفجر بالحالة الجافة ، ويتميز أغلب تفاعلات الاستبدال بأنها لا تتطلب فصلاً للأملاح الديازونيوم ، حيث تضاف الكواشف مثل ($\text{KI}, \text{CuCl}, \text{CuBr}$ الخ) إلى المزيج، ويتم بعدها تسخين المحلول بشكل لطيف. أما عند استبدال مجموعة الديازونيوم بـ $-\text{F}$ فإنه من الضروري فصل ملح الديازونيوم ويتم ذلك بإضافة HBF_4 إلى المزيج فتتشكل فلورو بورات أريل الديازونيوم الثابتة $\text{Ar}-\text{N}_2\text{BF}_4^-$ ، والذي يتفكك بالتسخين الهادي في غياب أي مذيب متحولاً إلى فلور الأريلات المقابلة (تفاعل شايمن) ، تترافق جميع هذه التفاعلات مع انطلاق الآزوت .



تتميز أملاح الديازونيوم أيضاً بأنها تعطي تفاعلات لا تتوافق مع انطلاق الأزوت هي تفاعلات التزواج. حيث تعد شوارد اريل الديازونيوم من الكواشف الإلكترونية الضعيفة ، فهي تتفاعل مع المركبات العطرية ذات الفعالية الكبيرة (الغنية بالكثافة الإلكترونية) تجاه التبادل الإلكتروني العطري مثل الفينولات والأمينات العطرية وتعطي مركبات أزو ملونة ، حسب التفاعل الآتي :



يحدث تفاعل التزواج عادة في الموقع (الأقل إعاقة) *p*- بالنسبة للزمرة المنشطة، وفي حال كان مشغولاً بأحد المتبادلات يحدث التزواج في الموقع *o*-.



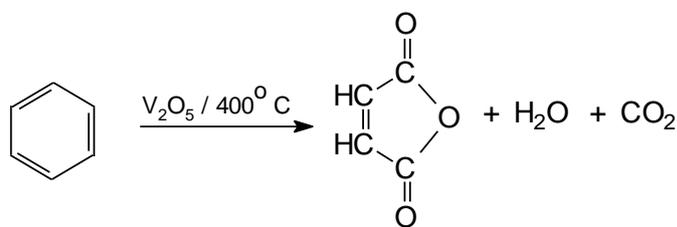
٤- ميثيل -٢- (فينيل أزو) الفينول

تتعلق هذه التفاعلات وبدرجة كبيرة بـ *pH* الوسط ، لأنه يؤثر على سلوك الجملة العطرية وعلى سلوك مركب الديازونيوم . ففي حالة التفاعل مع الفينول يؤدي الوسط القلوي إلى تنشيطه ، لأنه يؤدي إلى تشكيل شرسبة الفنوكتسيد الأكثر فعالية من الفينول ، ولكن بنفس الوقت يجب عدم استخدام وسط قلوي شديد ، وذلك لكي يسمح ببقاء قسم من مركب الديازونيوم على شكل شرجبة فعالة .

يتم التفاعل مع الأمين العطري في الوسط الحمضي الضعيف، فبينما يسمح الوسط الحمضي بحل الأمين العطري مؤدياً إلى تثبيط النواة العطرية بسبب برتنة الأزوت نجد أنه على العكس يساعد على وجود شرجبة الديازونيوم .

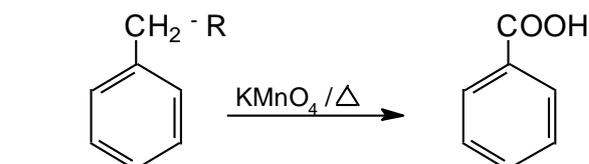
٣-١٣ . أكسدة المركبات العطرية

تقاوم الحلقة العطرية العوامل المؤكسدة العادية التي تؤكسد الألكانات بسهولة في الشروط العادية ، ومع ذلك يمكن أكسدة البنزن في شروط قاسية جداً (بواسطة الأوكسجين عند درجة عالية من الحرارة 400°C ، وبوجود حفاز مثل خامس أكسيد الفانديوم V_2O_5) إلى بلاماء حمض المالبيك ، حيث ينطلق أيضاً ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء .



بلاماء حمض المالبيك

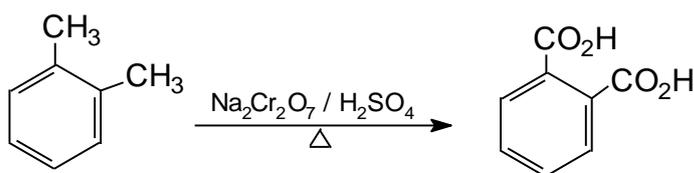
على الرغم من أن الحلقة البنزنية تقاوم الكواشف المؤكسدة الكلاسيكية (فوق منغناات البوتاسيوم أو ثاني كرومات الصوديوم) نجد أن هذه المؤكسيدات تؤكسد جميع السلاسل الألكيلية الجانبية المرتبطة بالحلقة مهما كان طولها وعددها وتحولها إلى زمر كربوكسيلية مرتبطة مباشرة بالحلقة ، ويعني ذلك فصم السلسلة الجانبية بين الذرتين الأولى والثانية فيها.



الكيل البنزن

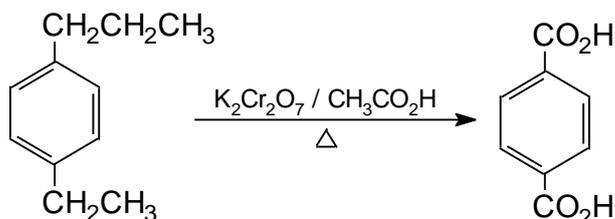
حمض البنزويك

وتحضر حموض الفثالبيك وايزو الفثالبيك والترفثالبيك من ألكيلات البنزن الموافقة :



اورتو - الكزابلن

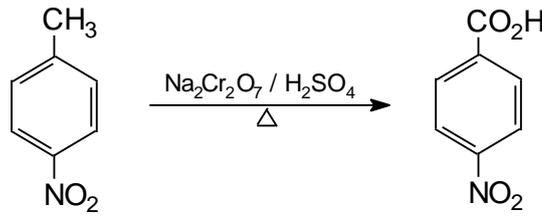
حمض الفثالبيك



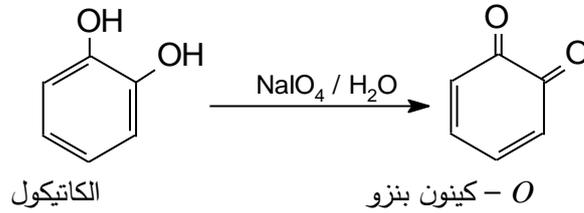
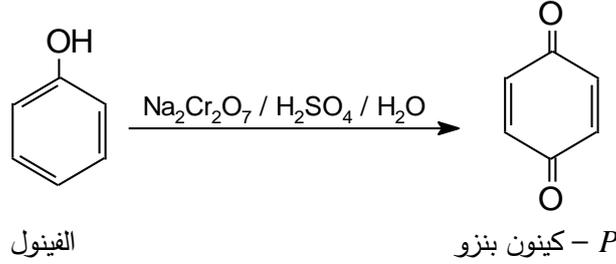
P - إيتيل بروبييل البنزن

حمض الترفثالبيك

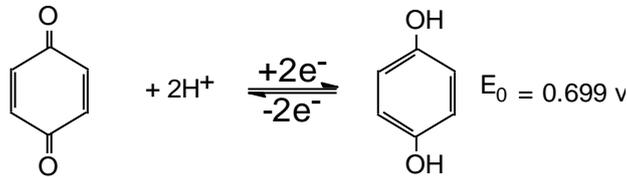
يمكن تحضير مشتقات حمض البنزويك بسهولة مثل بارا - نيترو حمض البنزويك الذي يحضر من أكسدة بارا - نيترو التولوين .



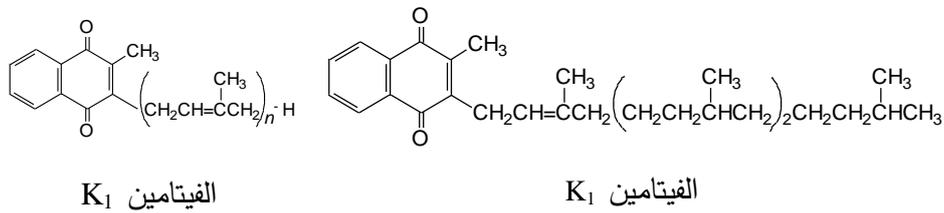
لابد من الإشارة إلى أن أكسدة الفينولات بثاني كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم في حمض الكبريت أو فوق يودات الصوديوم (Na IO₄) تعطي الكينونات (لا تعد الكينونات من المركبات العطرية) .



يتأكسد الهيدروكينون (١،٤-ثنائي هيدروكسي البنزن) في شروط الأكسدة ، فيتحول بسهولة إلى بارا - كينون بنزو . يمثل الثنائي كينون - هيدرو كينون جملة مهمة جداً في تفاعلات الأكسدة - إرجاع ولها تطبيقات واسعة .



يعد كل من الفيتامين K₁ والفيتامين K₂ من مشتقات النفثوكينون ، وهما منتشران في النباتات بصورة شائعة .



المصادر الطبيعية والاستعمالات

يوجد البنزن وأقرانه في بعض أنواع النفط ، وكذلك في غازات الكوك وراتنج الفحم الحجري . وتستحصل من المصدر الأخير على مقياس صناعي . ويصنف البنزن مركباً وسطياً صناعياً هاماً ، فهو أساسي في صناعة حلقي الهكسان والأنيلين والفينول والستيرين (فينيل البنزن) وبلأماء حمض المالنك ، ويعد مذيب هام . ويعد التولوين مادة أولية في صناعة البوليميرات والمنتجات الصيدلانية ، كما أنه مذيب هام .