الكيمياء العضوية
Organic Chemistry

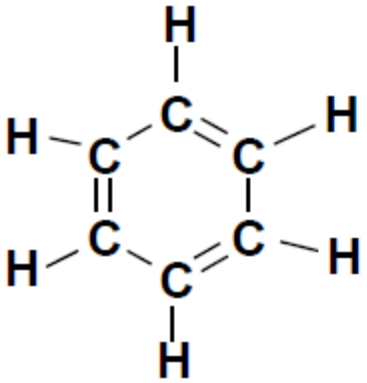
دكتور / حازم محمد ربيع
مدرس المبيدات
بقسم وقاية النبات

المركبات العطرية
Aromatic compounds

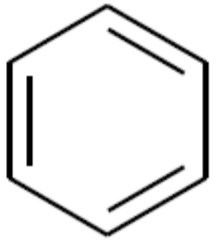
- مجموعة الهيدروكربونات الحلقية غير المشبعة ـ بصفة عامة ـ تعرف بالمركبات العطرية Aromatic compounds
- والجزىء أوالمركب الأروماتى يكون له ثبات خاص وصفات تعود أصلاً الى حلقة الألكترونات المغلقة Closed loop of electrons ، ومن الواجب أن نعلم أن كل الجزيئات ذات العقدة الحلقية ليست عطرية ـ بمعنى أن كل الجزيئات العضوية الحلقية ليست كلها عطرية وإنما كل المركبات العطرية من الضروري أن تكون ذات جزيئات حلقية :

Not all molecules with ring (loop) structures are aromatic

ويعتبر البنزين Benzene النموذج الأصلى Prototypical لتلك المركبات وجزيئه عبارة عن ست ذرات كربون (يتصل بها ست ذرات هيدروجين) ترتبط مع بعضها بروابط فردية وزوجية (وتشكل حلقة) دائمة التبادل أى متأرجحة ـ أى أنها ليست ثابتة الموقع . وهذا الشكل عرف بتركيب كيكيولى Kekule structure



تركيب البنزين لكيكيولى



تمثيل الروابط الخطيه للبنزين فى تركيب كيكيولى

تركيب البنزين : Structure of benzene

تتألف حلقة البنزين من ٦ ذرات كربون و٦ ذرات هيدروجين ورمزه الجزيئى C_6H_6 - ويبدو رمزه البنائى تركيب حلقى غير مشبع حيث يتضمن الجزىء ثلاثة روابط زوجية وثلاث فردية - وتختلف الروابط الزوجية فى البنزين عن الروابط الزوجية فى المركبات الأليفاتية - ويعزى الى هذا الاختلاف الخصائص العطرية التى تميز البنزين وباقى عائلته.

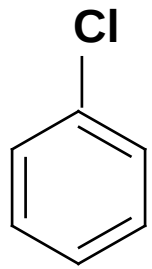
وقد تم الاستدلال على الروابط الزوجية الثلاث فى جزىء البنزين من التفاعلات التالية :

- ١ - يمكن اضافة عدد من ذرات الهالوجين الى جزىء البنزين لايتجاوز الست ذرات.
- ٢ - يمكن هدرجة البنزين (فى وجود عوامل محفزة) وتحوله إلى السيكلوهكسان ويعنى هذا إضافة ست ذرات هيدروجين على الأكثر الى الجزىء.
- ٣ - البنزين يكون ثلاثى الأوزونيد Benzene forms triozonide أما برمنجنات البوتاسيوم القاعدية فلاتؤثر على البنزين - كما لايمكن اضافة الأحماض الهالوجينية إليه.

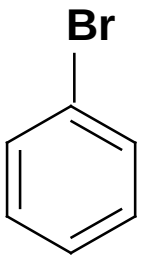
تسمية مشتقات البنزين :
Nomenclature of benzene derivatives

أولا : تستخدم طريقتين عند تسمية مركبات البنزين احادية الاستبدال
Mono substituted benzenes

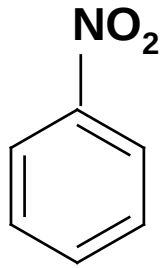
أ ـ **فى** مركبات معينة ـ تعتبر كلمة benzene هى أساس التسمية مثل :



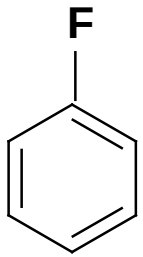
Chlorobenzene



Bromobenzene



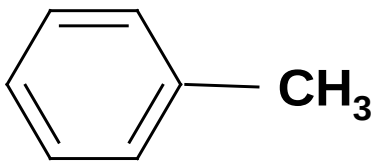
Nitrobenzene



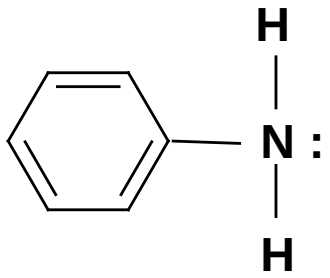
Fluorobenzene

ب ـ فى بعض المركبات الآخرى تأخذ حلقة البنزين والمستبدل Substituent معاً اسما آخرا جديدا مثل :

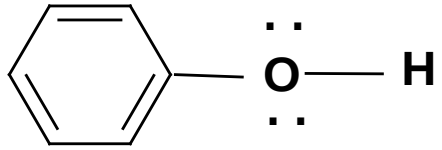
- مركب الميثايل بنزين Methylbenzene ويعرف عادة بالطولوين Toluene
- وأيضاً الهيدروكسى بنزين Hydroxybenzene ويعرف دائماً بالفينول Phenol
- كما أن الامينوبنزين Aminobenzene يسمى انيلين Aniline.



Toluene

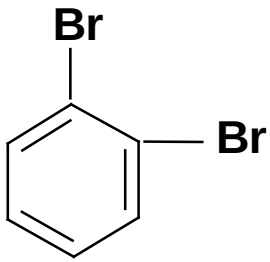


Aniline

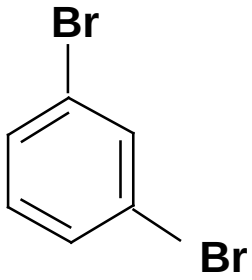


Phenol

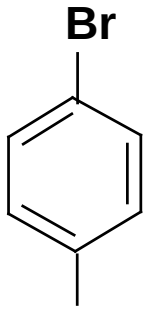
ثانياً : وعند تسمية المركبات العطرية ذات الاستبدالين two substituent's فانه لابد من ايجاد علاقة بين المواقع وتعرف بـ Ortho, Meta and Para (وتختصر بـ - o - , m - , and p) وهذه الطريقة لاتستخدم إلا عند وجود استبدالين - لا أكثر من ذلك وبالطبع لا أقل – علي حلقة البنزين و مثال ذلك :



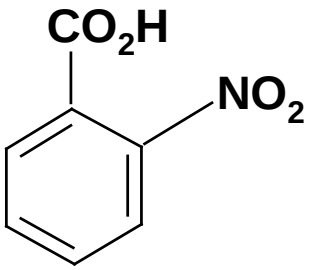
1,2- Dibromobenzene
(O- dibromobenzene)
ortho



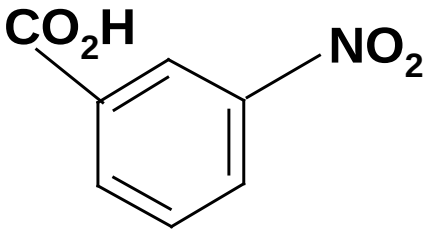
1,3- Dibromobenzene
(m- dibromobenzene)
meta



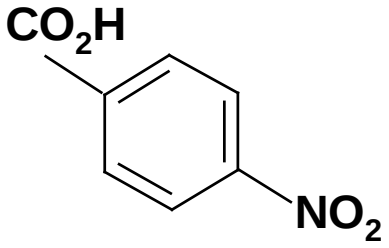
1,4- Dibromobenzene
(p- dibromobenzene)
para



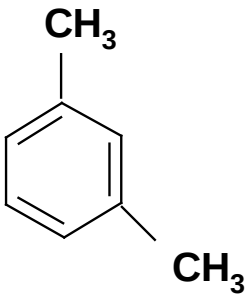
2- Nitrobenzoic acid
(O- nitrobenzoic acid)



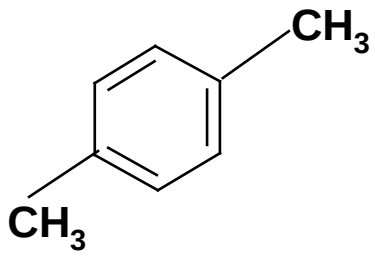
3- Nitrobenzoic acid
(m- nitrobenzoic acid)



4- Nitrobenzoic acid
(p- nitrobenzoic acid)



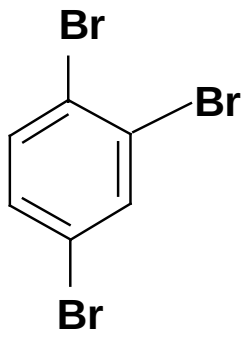
1,3- Dimethylbenzene
(m- xylene)



1,4- Dimethylbenzene
(p- xylene)

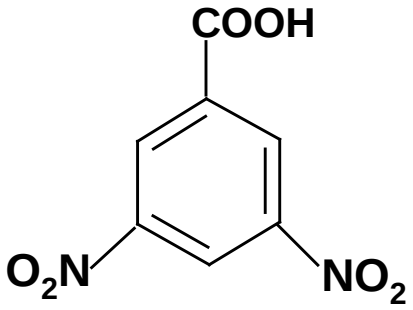
ثالثاً : تسمية المركبات العطرية التى توجد فيها حلقة بنزين واحدة ووعليها اكثر من مجموعتي إستبدال . وهنا لابد من الاشارة الى مواقع المجاميع الاستبدالية بالارقام على حلقة البنزين.

أ ـ اذا كانت الاستبدالات من نفس المجموعة مثل :



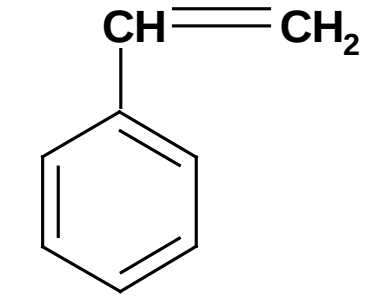
1,2,4- Tribromobenzene
(not 1,4,6- tribromobenzene)

ب ـ وعندما يكون للمركب اسما أساسياً عند الاستبدال و تختلف عنه المجموعتين الاستبداليتين الآخريين:

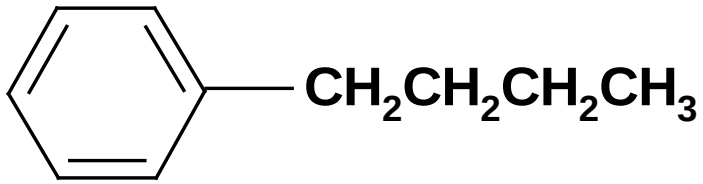


3,5- Dinitrobenzoic acid

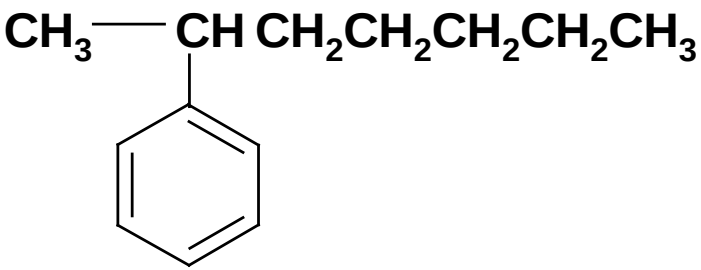
كما تعتبر مجموعة C_6H_5- مجموعة استبدالية تسمى مجموعة فينايل Phenyl group تكون التسمية عندما يجمع المركب الهيدروكربونى بين سلسلة مشبعة وحلقة بنزين فإنه يعتبر مشتق للمركب الأكبر ، ومن ناحية ثانية لو أن السلسلة غير مشبعة فان المركب يجوز تسميته كمشتق للسلسلة ـ ضاربين صفحا عن حجم الحلقة :



Phenylethene (Styrene)



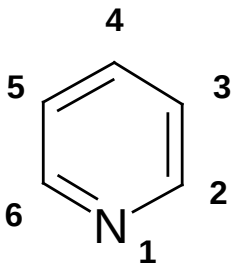
Butylbenzene



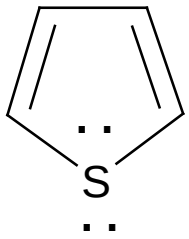
2- Phenylheptane

المركبات العطرية المختلطة :
Heterocyclic aromatic compounds (HAC)

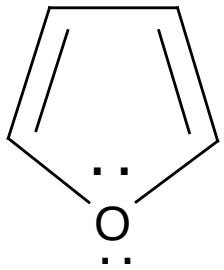
- مما سبق يتضح أن كل الجزيئات الحلقية العطرية تتألف كليةً من ذرات الكربون وكذلك الهيدروجين ـ ولكنه توجد أيضاً مركبات عطرية تتألف حلقاتها من الكربون وبعض العناصر الآخرى التى تدخل ضمن تركيب الحلقة وهذه تسمى المركبات العطرية مختلطة الحلقة "**HAC**"
- ويعتبر النيتروجين والاكسجين و الكبريت هى العناصر الأكثر تواجدا في المركبات العطرية المختلطة . ومن الأمثلة الهامة الأربعة التالية التى اقترحها كيكيولى وهى مركبات جميعها عطري.



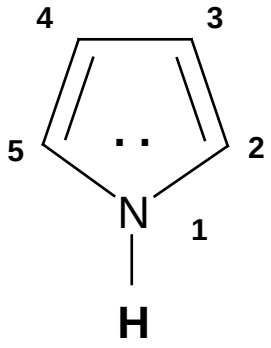
Pyridine



Thiophene

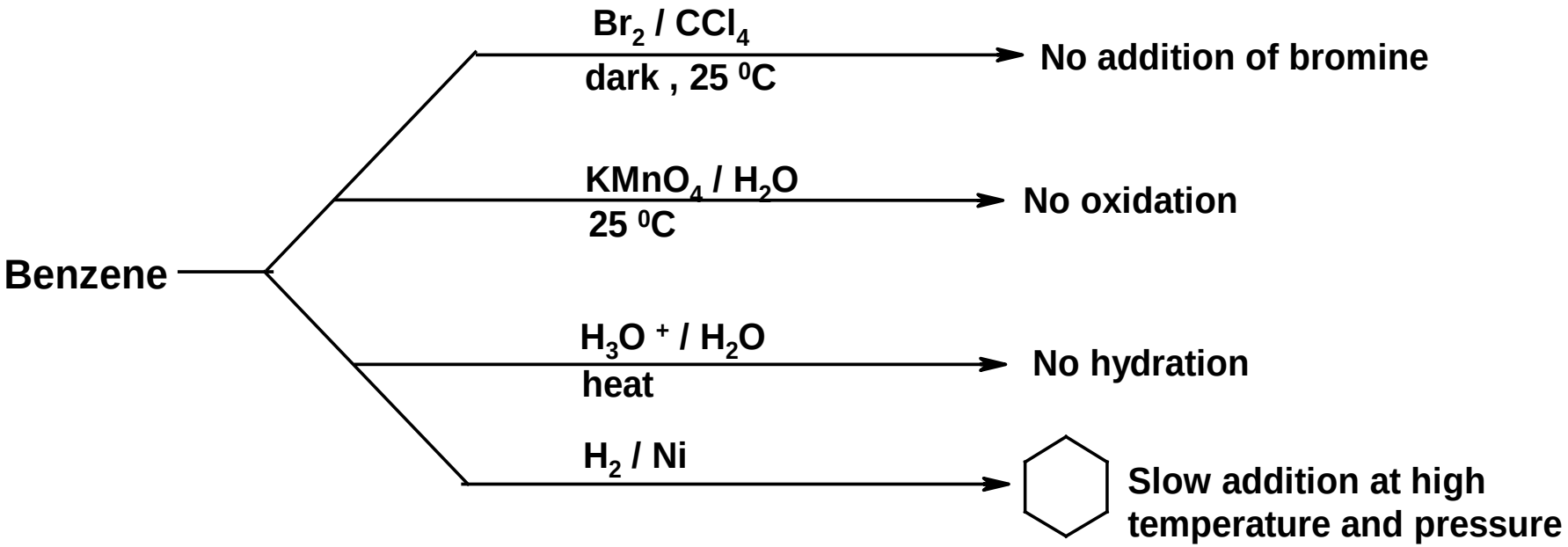


Furan



Pyrrol

Reactions of Benzene تفاعلات البنزين :



ويتم الاستبدال فى حلقات البنزين (مركب عطرى) عن طريق الميكانيكية الآتية

تفاعلات الاستبدال فى المركبات العطرية بين الجواهر المحبة للمراكز السالبة (E+):

Electrophilic Aromatic Substitution Reactions (EAS)

والـ Benzenoid هو مركب عطرى تحتوى حلقتة على سته ذرات كربون وهو إما حلقة بنزين واحدة أو أكثر من حلقة بنزين ملتحمة مع بعضها (Fused)

١ ـ الهلجنة : Halogenation

$$C_6H_6 \xrightarrow[(X = Cl, Br)]{X_2, \ Fe X_3} C_6H_5X + HX$$

٢ ـ النيترة : Nitration

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HO NO_2} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

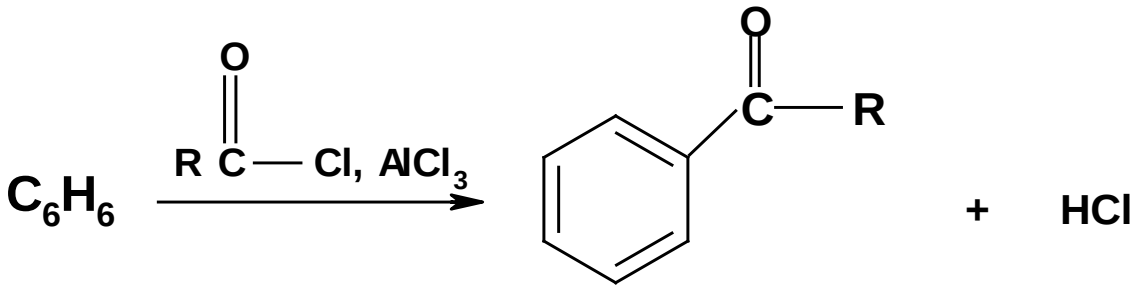
٣ ـ الكبرته : Sulphonation

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{SO_3} C_6H_5\,SO_3H$$

٤ ـ الألكله : Friedel – Crafts Alkylation's (ألكله فريدل ـ كرافتس)

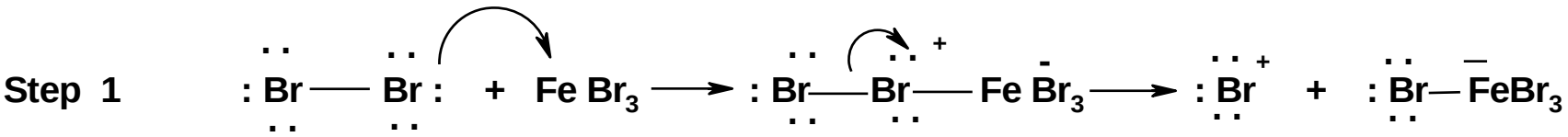
$$C_6H_6 \xrightarrow[\text{(R can rearrange)}]{RCl\ ,\ Al\,Cl_3} C_6H_5R + HCl$$

٥ ـ استبدال الاسيل : Friedel – Crafts Acylation

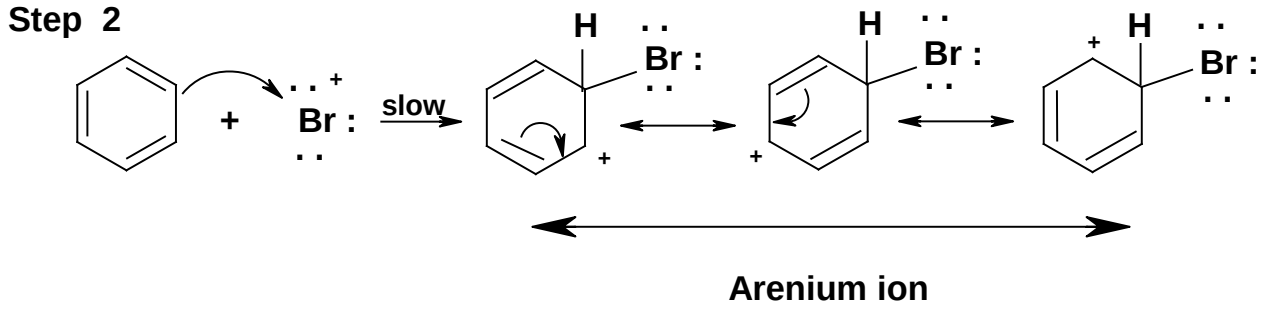


١ـ هلجنة البنزين : Halogenation of benzene

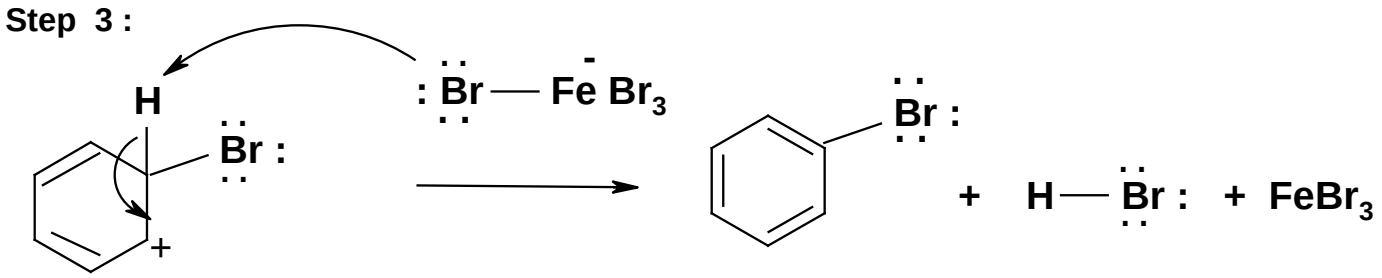
لايتفاعل البنزين مع الكلورين أو مع البرومين في غير وجود حامض لويس في الخليط ـ ففى وجود Lewis acids يتفاعل البنزين مسرعاً ومكوناً بروموبنزين أو كلوروبنزين :



في الخطوة الأولي يختلط البرومين Br_2 مع $FeBr_3$ ويتكون معقد يتحلل وتتكون ايونات برومين موجبة $FeBr_4$.



ايون البرومين الموجب يهاجم البنزين ويتكون Arenium ion

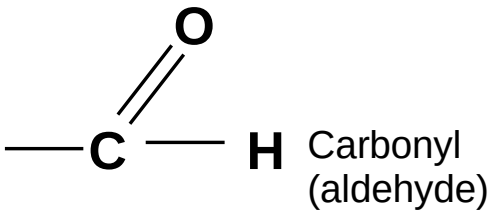


فى الخطوة الثالثة يفقد ايون الأرينيوم بروتون ويتكون البروموبنزين ، ويعاد تكون العامل المحفز وهو بروميد الحديديك.

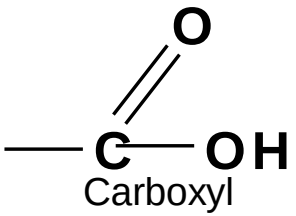
وأهم المجاميع الموجهة للأرثو والبارا :

- مجموعة الأمين – NH_2 (amino group)
- مجموعة الهيدروكسيل – OH (hydroxyl group)
- مجموعة الالكوكسى – OR (alkoxy group)
- الهاليدات – Cl , - Br (halides)
- مجموعة الألكيل – R (alkyl group)

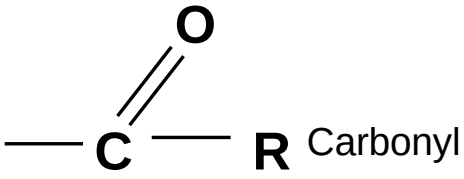
من أهم المجموعات التى توجه إلى موضع الميتا (أي الموضع 3 . 5 على الحلقة) :



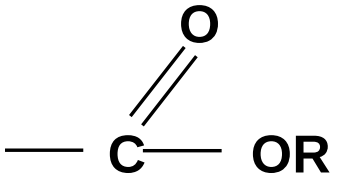
Carbonyl
(aldehyde)



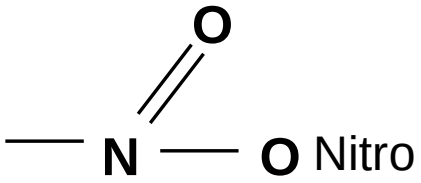
Carboxyl



Carbonyl



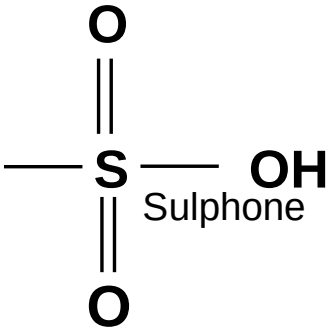
Ester



Nitro



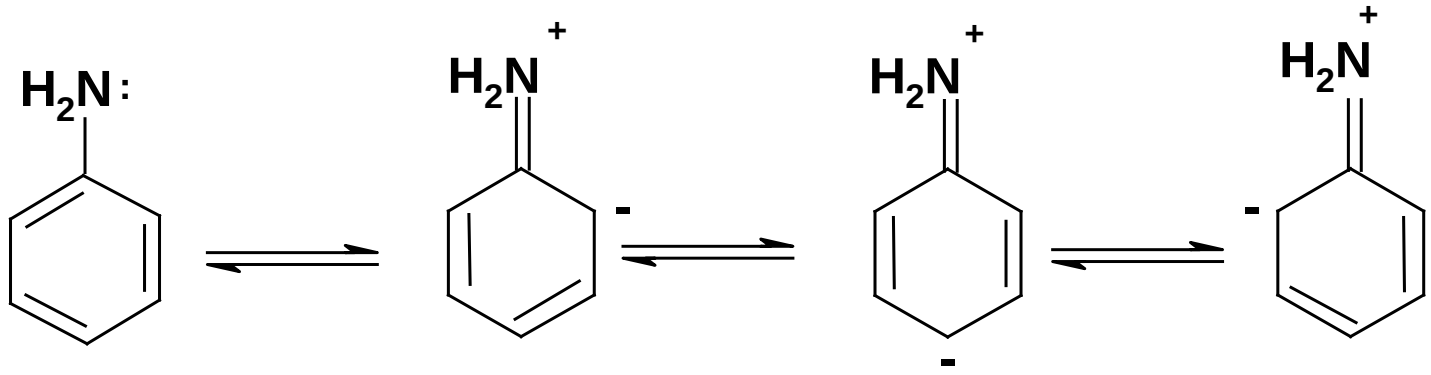
Cyanide
nitrile



Sulphone

التوجيه إلى الموضع أرثو والموضع بارا:

يمكن فهم ميكانيكية التوجية الى مواضع الأرثو والبارا الى أن المجاميع التى توجه اليهم هى مجاميع غنية بالالكترونات مما يمكنها من تكون روابط ممولة من جانب واحد على الحلقة تكون من نتيجتها تكوين شحنات سالبة فى المواضع أرثوا وبارا بينما يظل موضع الميثا كما هو ولذلك عندما تهاجم الحلقة بالكتروفيل (E^+) فإنه يدخل الى المواضع السالبة أو موضعى الأرثو أو إلي موضع البارا ولا يدخل الى موضع الميتا الغير مشحون وكمثال لذلك تأرجح مركب مثل الأنيلين aniline :



وعلى العكس من ذلك نجد ان المجاميع التى توجه الى موضع الميتا هى مجاميع فقيرة فى الالكترونات – تعمل على جذب الالكترونات من حلقة البنزين مما يؤدى الى تكوين شحنات موجبة على حلقة البنزين فى المواضع أرثو وبارا بينما يكون موضع الميتا غير مشحون ولكنه يكون أكثر سالبية من مواضع البارا والأرثو الموجبة. و عندما تهاجم الحلقة بالكتروفيل E^+ فإنه يدخل الى موضع الميتا فقط. وكمثال لذلك نعرض حالة تأرجح البنزالدهيد :

