

البنزن والمركبات العطرية Benzene & Aromatic Compounds

يطلق اسم الهيدروكربونات الأروماتية /العطرية / أو الارينات أو الاريلات العطرية أو المركبات الاروماتية والتي رمزها Ar على كل مركب يحقق شروط وقواعد العطرية

ويعتبر البنزن الوحدة البنائية الرئيسية لهذه المركبات

شروط الأروماتية :

- 1- أن يكون المركب حلقي و يحتوي 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 الاكتروفيلي
- 5- يجب أن يحقق المركب قاعدة هوكل

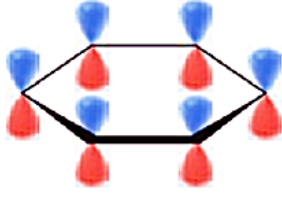
❖ الخاصة العطرية وقاعدة هوكل *Hückel's Rule*:

يجب أن يحقق المركب ٤ شروط حتى يكون عطرياً: مركب حلقي، ذو بنية مستوية، روابطه مترافقة بشكل كامل، يملك عدداً محدداً من الإلكترونات π .

▪ مركب حلقي:

حتى يكون المركب عطرياً فإنه يجب أن يتداخل أي محط من المحطات p مع المحطين p للذرتين المجاورتين وبالتالي يجب أن يكون المركب حلقياً.

مركب حلقي



benzene

تتداخل جميع المحطات p
مع محطتين p مجاورين

عطري

مركب غير حلقي



لا يحدث تداخل

1,3,5-hexatriene

لا يمكن أن تتداخل المحطات p
للمحطتين p على ذرات C الطرفية

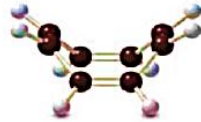
غير عطري

▪ مركب مستوي:

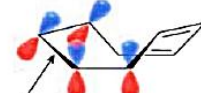
يجب أن تكون جميع المدارات p في الذرات المتجاورة في وحدة حال، مما يسمح للإلكترونات π بعدم التوضع.



حلقي الأوكتاتراين
مركب غير عطري

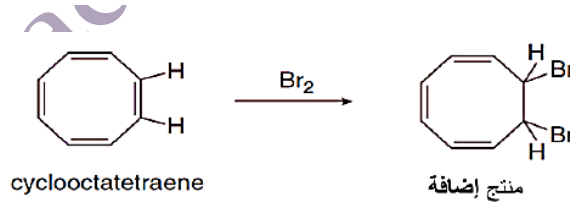


حلقة ثمانية
على شكل مجرة *tub*



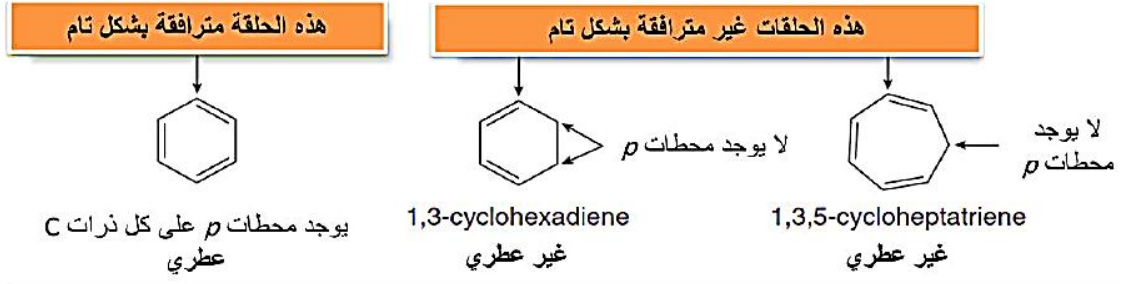
لا يمكن للمحطات p المتجاورة أن تتداخل
لا يمكن للإلكترونات من عدم التوضع

يخضع حلقي الأوكتاتراين *Cyclooctatetraene* إلى تفاعلات الضم (مثل بقية الألكينات) بدلاً من تفاعلات الاستبدال.



▪ جميع الروابط مترافقة بشكل كامل:

أي أن المركبات العطرية يجب أن تملك محطات p على كل الذرات الداخلة في تركيب الحلقة العطرية.

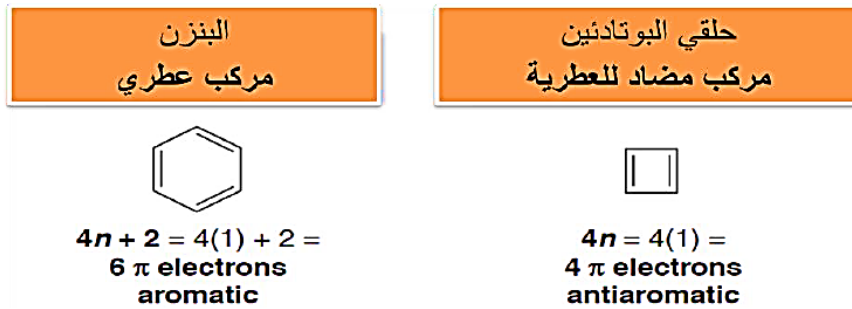


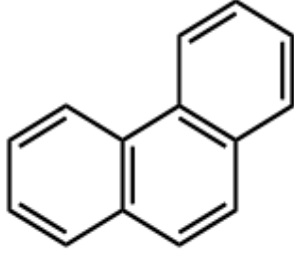
• يجب أن يحقق قاعدة هوكل أي أن يملك عدداً محدداً من الإلكترونات π :

يجب أن يملك المركب العطري $2 + 4n$ الكترون π (n عدد صحيح ٠، ١، ٢، ...). إن المركبات الحلقية، ومستوية الحلقة، والتي تحتوي على روابط مترافقة بشكل كامل (تحقق الشروط ٣ السابقة)، وتملك $4n$ الكترون π هي مركبات غير ثابتة يطلق عليها المركبات المضادة للعطرية *antiaromatic*.

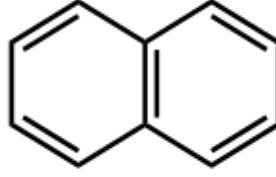


يمكن القول أن المركبات الحلقية المستوية التي تملك ٢، ٦، ١٠، ١٤، ١٨... الكترون π مترافقة بشكل كامل هي مركبات عطرية.

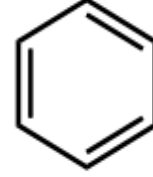




حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 14$
 $14 = 4n+2$
 $n = 3$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي

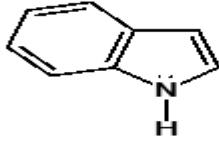


حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 10$
 $10 = 4n+2$
 $n = 2$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي



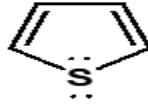
حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 6$
 $6 = 4n+2$
 $n = 1$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي

تطبيق قاعدة هوكل علي بعض المركبات العضوية العطرية غير المتجانسة :

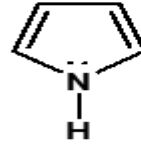


الاندول

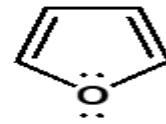
حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 10$
تساهم الذرة الغير متجانسة بزوج الكثروني
 $10 = 4n+2$
 $n = 2$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي



ثيوفن



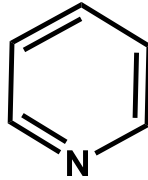
بيرول



فوران

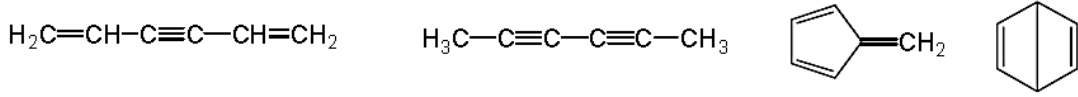
حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 6$
تساهم الذرة الغير متجانسة بزوج الكثروني
 $6 = 4n+2$
 $n = 1$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي

كما يعتبر البيريدين من الحلقات العطرية سداسية الحلقة غير المتجانسة



البنزين Benzene

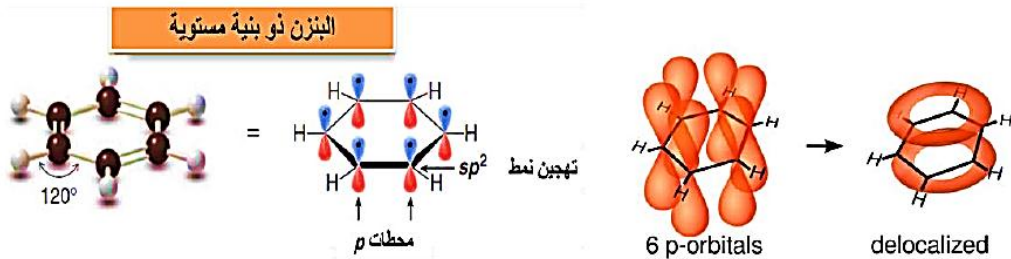
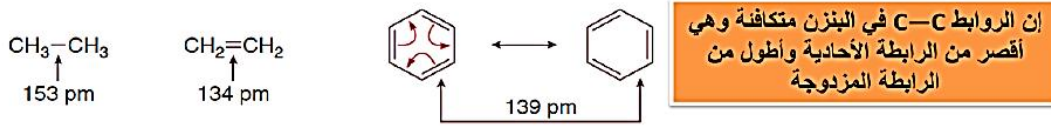
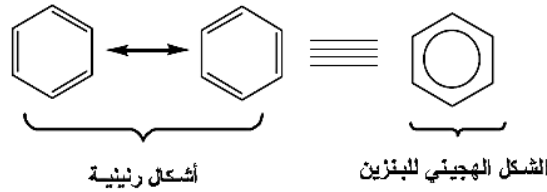
البنزين أهم وأول أفراد عائلة الهيدروكربونات الأروماتية ولقد أكتشفه لأول مرة Michael Faraday سنة 1825م في زيت الحوت المتحلل حراريا وبعد اكتشافه بدأ الكيميائيون في دراسة خواصه وعندها بدأت الصعوبات التي تمثلت في وضع التركيب البنائي له حيث أظهر تحليل البنزين أنه يتكون من عنصرى الكربون والهيدروجين فقط وأن الصيغة الجزيئية له هي C_6H_6 وهذا يعني أنه على درجة عالية من عدم التشبع فتم اقتراح عدة تراكيب مختلفة منها ما يلي :-



لقد تم استبعاد كل هذه التراكيب لأن البنزين لا يخضع لتفاعلات الإضافة وهذه التراكيب تتفاعل بالإضافة وكذلك يعطي بعض منها خليط من النواتج عند الهلجنة بسبب وجود أكثر من نوع من الهيدروجين ولقد اقترح Kekule تركيب حلقي سداسي يحتوي على ثلاث روابط زوجية وأفترض أنه في حالة اتزان بين المركبين التاليين :-

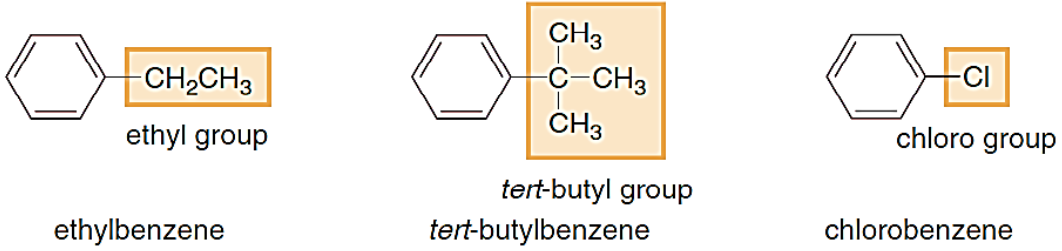


لقد أثبتت الدراسات أن جميع روابط C-C متساوية في الطول تبلغ 1.39 \AA تقريباً أي أنها أقصر من روابط C-C الأحادية وأطول من روابط C=C الزوجية وهذا ما تعارض مع تراكيب Kekule فلو كان المركبين في حالة اتزان لكانت روابط C-C الفردية أطول من روابط C=C الزوجية كما في الألكانات والألكينات ولكن تم التوصل أخيراً إلى أن الروابط الزوجية غير متمركزة داخل الحلقة بل في حالة تبادل مستمر مع الروابط الفردية نتيجة للرنين Resonance الذي يسبب الثبات العالي لحلقة البنزين ومقاومتها لتفاعلات الإضافة وأصبح يمثل البنزين بدائرة داخل الحلقة إلا أنه حتى الآن تستخدم تراكيب Kekule للبنزين .

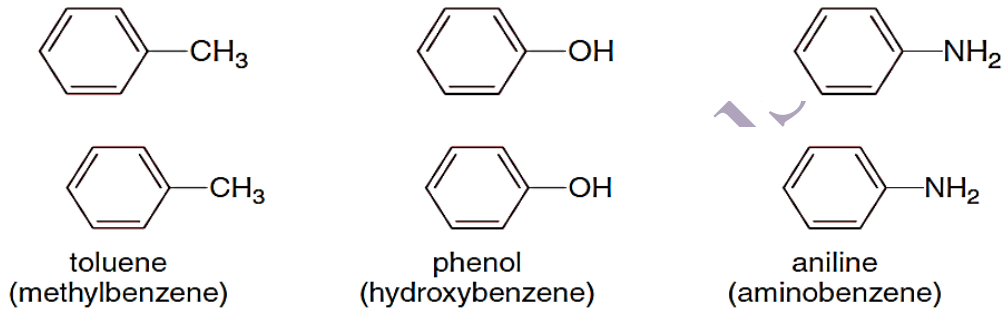


❖ تسمية مشتقات البنزن أحادية الاستبدال:

نذكر اسم المتبادل مضافاً له كلمة بنزن.

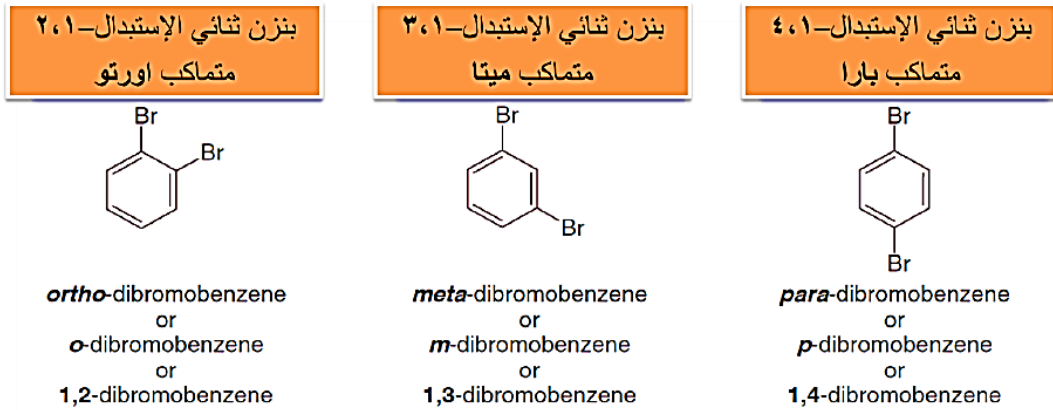


بعضها ذو أسماء شائعة والتي يجب معرفتها أيضاً.

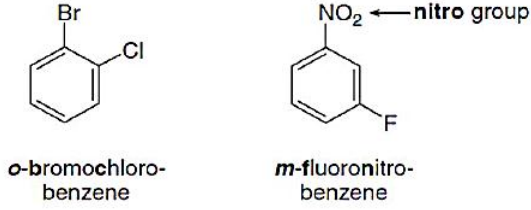


▪ تسمية مشتقات البنزن ثنائية الاستبدال:

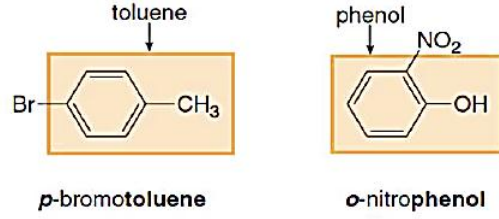
هناك ٣ طرق لتوضع متبادلين على حلقة البنزن، تُستعمل البادئة اورتو -ortho-، ميتا -meta-، بارا -para- للدلالة على المواضع النسبية للمتبادلات الثنائية. كما يمكن اختصارها بالأحرف o، m، p على الترتيب.



رتب المتبادلات المختلفة ترتيباً أبجدياً



باستخدام الاسم الشائع



في حال كانت المتبادلات مختلفة عندها رتب اسماء المتبادلات ترتيباً أبجدياً ثم أضف اللاحقة بنزن.

في حال كان أحد المتبادلات يمثل جزءاً من اسم شائع، عندها يمكن تسمية الجزيء كمشتق أحادي الاستبدال للاسم الشائع.

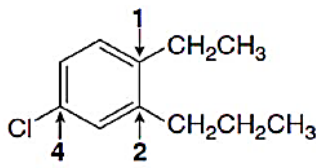
تسمية مشتقات البنزن متعددة الاستبدال:

في حال تواجد ٣ متبادلات أو أكثر عندها نتبع القواعد التالية:

- يتم ترقيم الحلقة بحيث نحصل على أقل أرقام ممكنة حول الحلقة

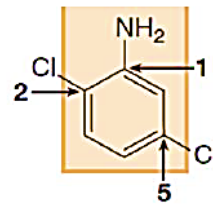
- رتب المتبادلات بحسب أسمائها ترتيباً أبجدياً

- في حال كانت المتبادلات كجزء من اسم شائع، عندها سمي الجزيء كمشتق للمركب البنزني الشائع، وفي هذه الحالة يعطى المتبادل المسؤول عن إعطاء الاسم الشائع الرقم ١.



أعط المتبادلات أصغر الأرقام
رتب المتبادلات أبجدياً

4-chloro-1-ethyl-2-propylbenzene



سم المركب كمشتق للاسم الشائع الأنيلين
اعط لمجموعة NH₂ الرقم ١ ثم تابع بإعطاء الرقم
الأقل للمتبادلات الباقية

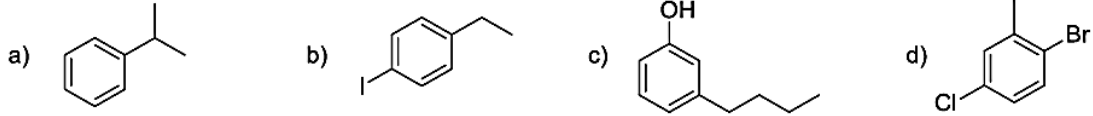
2,5-dichloroaniline

❖ تسمية الحلقات العطرية كمتبادلات:

تتشكل مجموعة الفينيل C_6H_5- من حذف ذرة هيدروجين من البنزين C_6H_6 .



تمرين: سم المركبات التالية بحسب الـ IUPAC:



الحل:

a. ايزوبروبيل البنزن Isopropylbenzene

b. 1-ethyl-4-iodobenzene

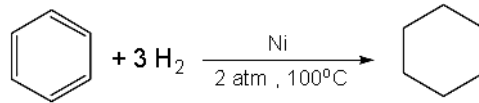
c. 3-butylphenol

d. 1-bromo-4-chloro-2-methylbenzene

تفاعلات البنزين Reactions of benzene

1- تفاعل الاحتراق Combustion reaction : يحترق البنزين في وجود الهواء الجوي ويعطي ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء ويشتعل بلهب مدخن في كمية محددة من الأوكسجين نظرا لارتفاع نسبة الكربون فيه .

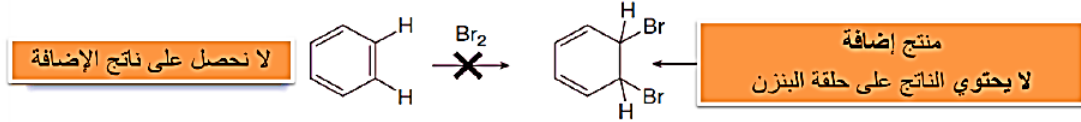
2- تفاعل الهدرجة Hydrogenation : يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالإضافة تحت ظروف خاصة جدا من الضغط ودرجة الحرارة في وجود فلز النيكل أو البلاتين الساخن فيتحول إلى هكسان حلقي وكذلك عندما يتفاعل مع الكلور تحت نفس الظروف في ضوء الشمس ينتج Hexachloro cyclohexane ،
(ص 240-)



تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري

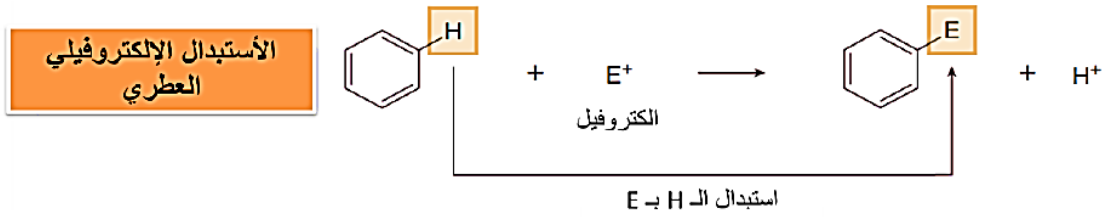
Electrophilic Aromatic Substitution

لا يخضع البنزن لتفاعلات الضم المميزة للمركبات غير المشبعة بما في ذلك الدينيات المترافقة، إنما يخضع لتفاعلات استبدال.

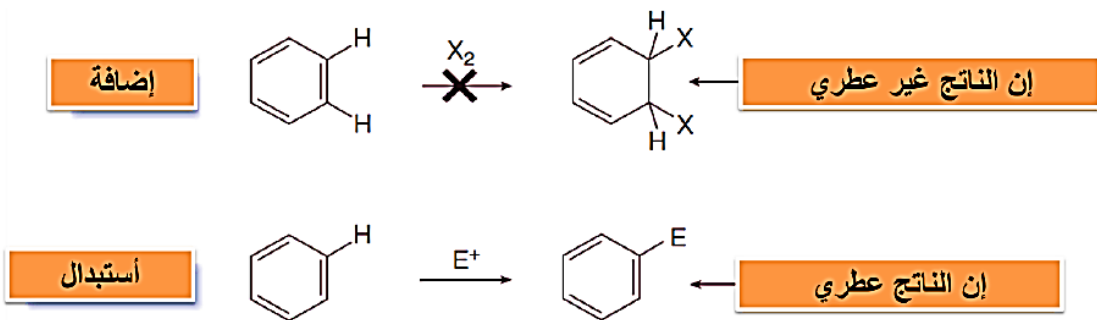


إن التفاعلات المميزة للبنزن هي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري حيث يتم استبدال ذرة الهروجين بواسطة الكتروليل.

تتوزع الإلكترونات π الستة فوق وتحت حلقة البنزن المستوية، مما يجعل حلقة البنزن غنية بالإلكترونات وبالتالي تتفاعل مع الكتروليلات.



لا يخضع البنزن لتفاعلات الإضافة كبقية الفحوم الهروجينية غير المشبعة، وذلك لأن تفاعلات الإضافة تؤدي للحصول على منتج تفاعل غير عطري. في حين أن استبدال ذرة الـ H يُبقي على عطرية الحلقة. هناك 5 أمثلة أساسية حول تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطرية.

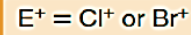
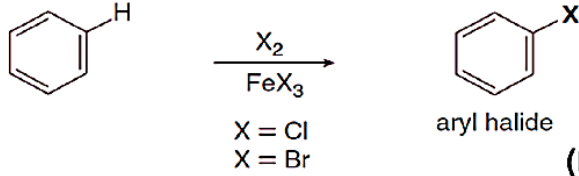


❖ أنواع تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية العطرية:

تفاعل الاستبدال

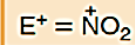
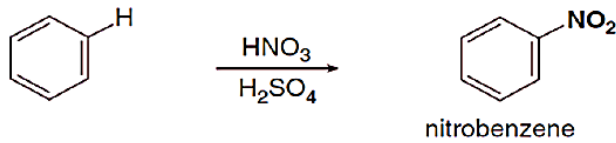
الإلكتروليف

[1] Halogenation—Replacement of H by X (Cl or Br)



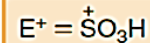
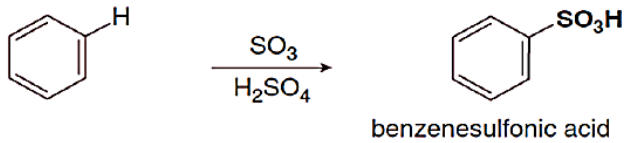
[1] الهلجنة - استبدال H بـ X (Cl أو Br)

[2] Nitration—Replacement of H by NO₂



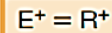
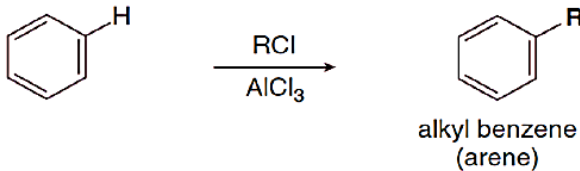
[2] النترة - استبدال H بـ NO₂

[3] Sulfonation—Replacement of H by SO₃H



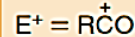
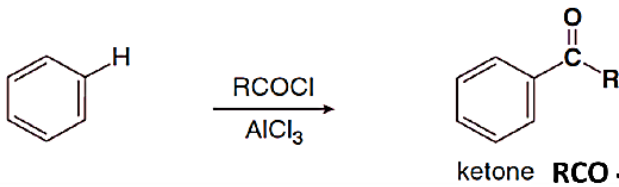
[3] السلفنة - استبدال H بـ SO₃H

[4] Friedel-Crafts alkylation—Replacement of H by R



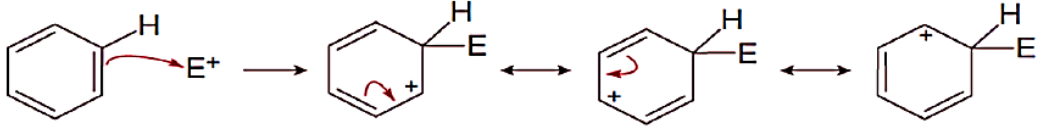
[4] ألكلة فريدل-كرافت - استبدال H بـ R

[5] Friedel-Crafts acylation—Replacement of H by RCO



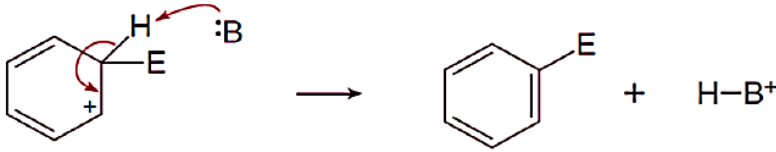
[5] ألكلة فريدل-كرافت - استبدال H بـ RCO

❖ الآلية:

الخطوة [1]. إضافة الألكتروفيل E^+ لتشكيل الكربوكاتيون

يعمل الطنين على تثبيت الكربوكاتيون المتشكل

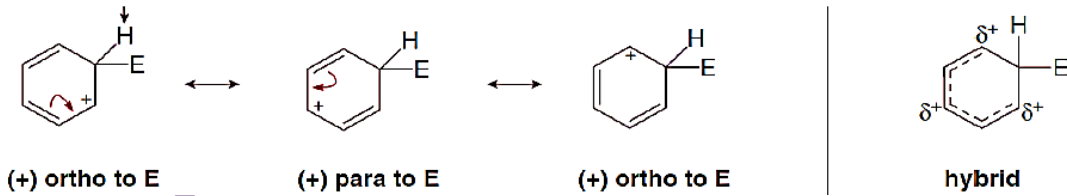
الخطوة [2]. خسارة البروتون لإعادة تشكيل الحلقة العطرية



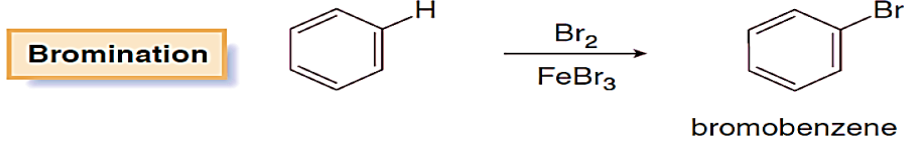
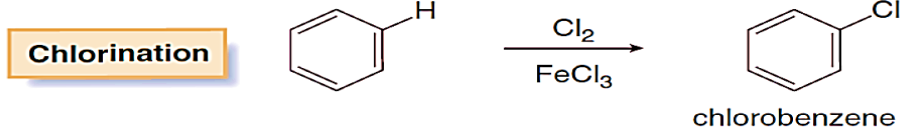
إن الخطوة الأولى في تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلي العطري هي تشكيل الكربوكاتيون، والذي يمكن رسم 3 بنى طنينية له، مما يسمح بتتبع أماكن وجود الشحنة الموجبة.

لاحظ أن الشحنة الموجبة تتوضع ضمن البنى الطنينية دوماً في المواقع أورثو وبارا بالنسبة للرابطة الجديدة $C-E$. لذلك نلاحظ أن الهجين الطيني يحمل شحنة جزئية موجبة غير متوضعة على 3 ذرات من الحلقة العطرية.

إن محصلة إضافة الإلكتروفيل E^+ متبوعاً بنزع بروتون H^+ هي استبدال E بدل H .

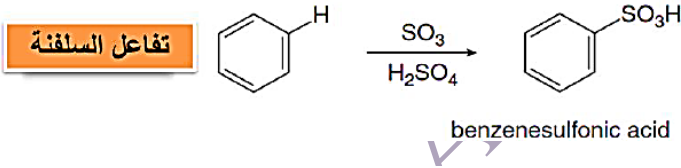
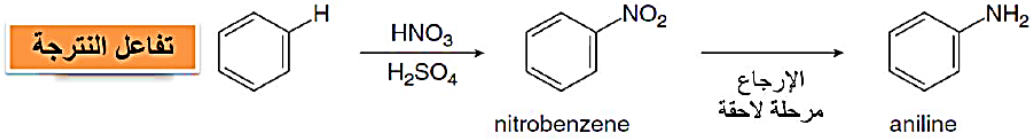


في تفاعلات الهلجنة يتفاعل كل من Cl_2 أو Br_2 بوجود حمض لويس كمحفز مع البنزن مشكلة هاليدات الأريل (كلورو أو برومو بنزن على الترتيب). إن التفاعل مع الهالوجينات الأخرى كـ I_2 و F_2 ليست ذات فائدة لأن التفاعل مع I_2 بطيء جداً في حين أن التفاعل مع F_2 عنيف جداً.



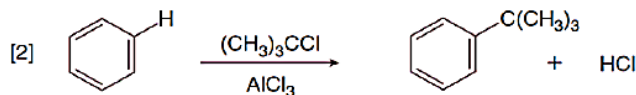
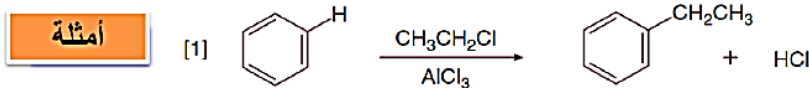
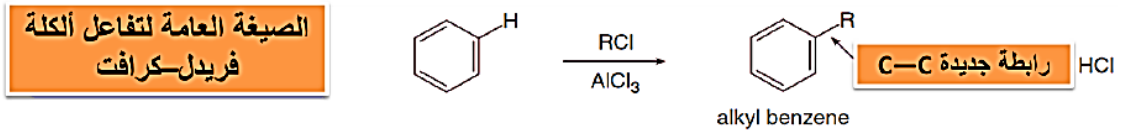
■ النترجة والسلفنة:

تؤدي عملية النترجة والسلفنة إلى إدخال مجموعة نيترو أو سلفونيل إلى الحلقة العطرية. يفيد تفاعل النترجة بشكل عام في إدخال زمرة النيترو والتي يمكن إرجاعها في مرحلة لاحقة إلى زمرة أمينية عطرية.



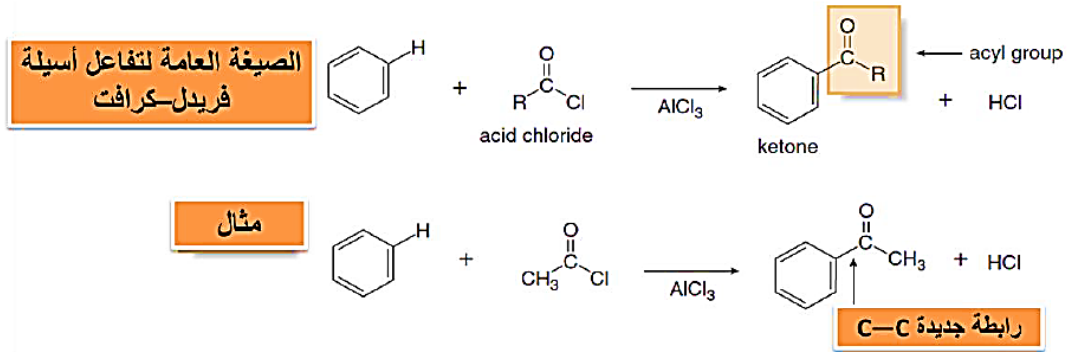
■ ألكلة فريدل-كرافت:

تتم ألكلة فريدل-كرافت عند معالجة البنزن بهاليد ألكيل بوجود حموض لويس مما يؤدي إلى تشكل الكيل البنزن.

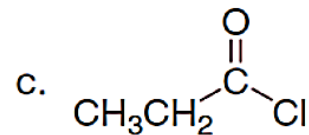
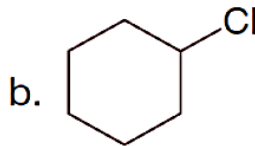
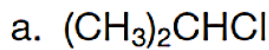


■ أسيلة فريدل-كرافت:

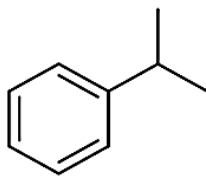
تتم أسيلة فريدل-كرافت عند معالجة البنزن بكلوريد الحمض RCOCl بوجود حموض لويس AlCl_3 مما يؤدي إلى تشكل كيتون.



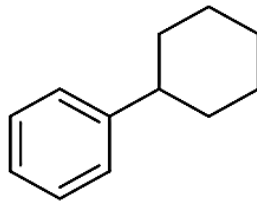
تمرين: ما هو ناتج معالجة البنزن مع كل من الهاليدات العضوية التالية بوجود AlCl_3 ؟



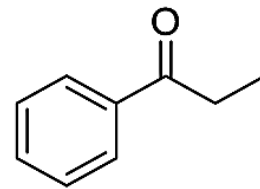
• الحل:



a



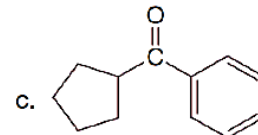
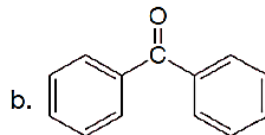
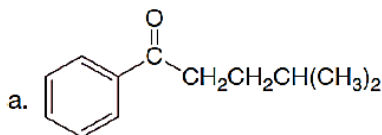
b



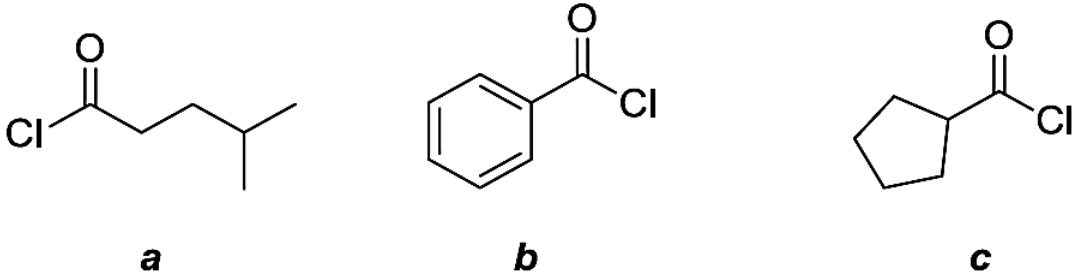
c

تمرين: ما هو كلوريد الحمض اللازم لتحضير كل من الكيتونات التالية انطلاقاً من البنزن

باستخدام أسيلة فريدل-كرافت؟

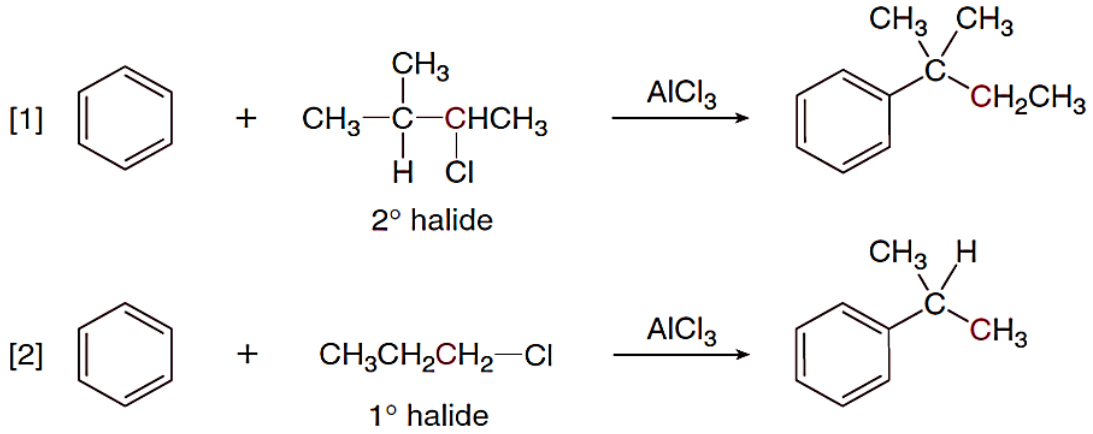


• الحل:

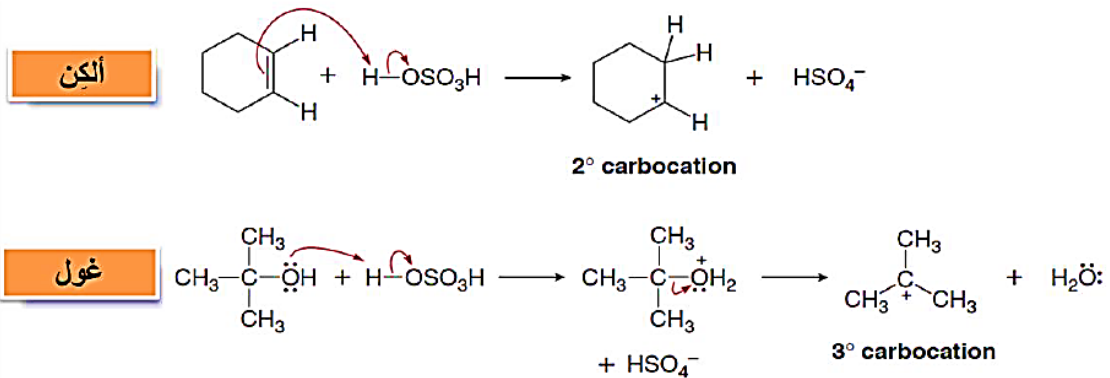


• خصائص تفاعلات ألكلة فريدل-كرافت:

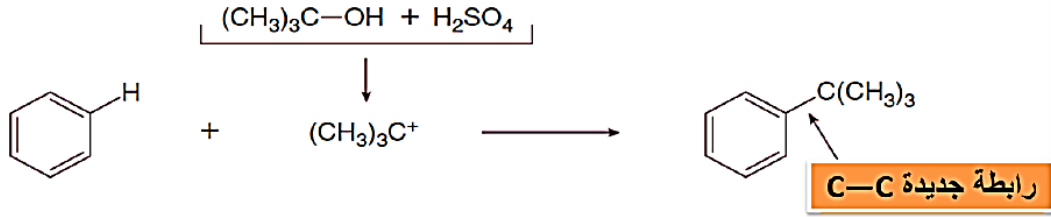
١- من الممكن حدوث إعادة ترتيب للهيكال الكربوني عندما يكون هاليد الألكيل أولي أو ثانوي. تحدث إعادة الترتيب لأن الكربوكاتيون الأولي أو الثانوي المتشكل هو أقل ثباتاً من الكربوكاتيون الثالثي الناتج عن إعادة الترتيب.



٢- من الممكن استخدام مواد أخرى قادرة على تشكيل الكربوكاتيونات. فمثلاً برتنة ألكن يؤدي إلى تشكيل كربوكاتيون قادر على العمل كالكتروفيل في تفاعلات ألكلة فريدل-كرافت. من الممكن أيضاً برتنة الأغوال ومن ثم حذف جزيئة ماء مما يؤدي إلى تشكيل كربوكاتيونات.

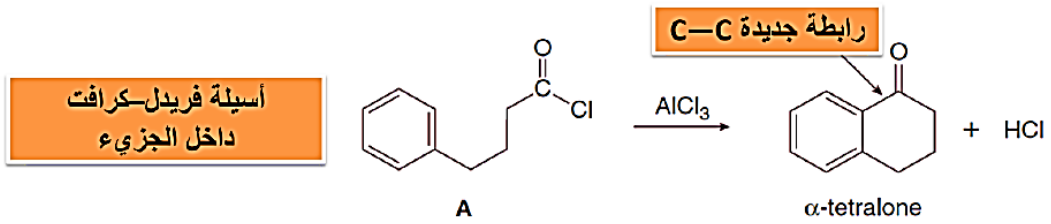


يمكن لأي كربوكاتيون أن يتفاعل مع البنزن لتشكل منتج استبدال الكتروليفي عطري. مثال:

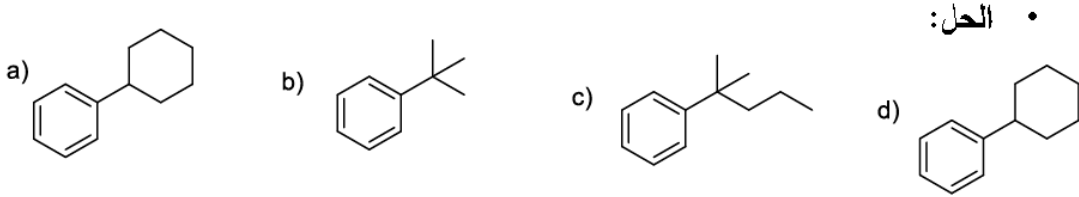
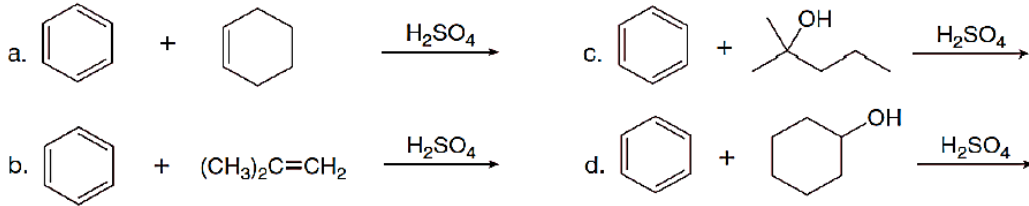


في حال كانت المواد الداخلة في التفاعل تحوي على كل من حلقة بنزن والكتروليفل عندها ستكون قادرة على الدخول في تفاعل فريدل-كرافت ضمن أو داخل الجزيء *intramolecular*

.Friedel-Crafts reactions



تمرين: ما هو ناتج كل من التفاعلات التالية؟



❖ حلة البنات البنزن المُسَبَّلة

:Substituted Benzenes

تخضع العديد من حلقات البنزن المُسَبَّلة لتفاعلات الاستبدال الإلكتروليفي العطري. حيث يعمل كل مُسَبَّلة إما على زيادة أو إنقاص الكثافة الإلكترونية على حلقة البنزن مما يؤثر بالنتيجة على تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية العطرية.

تعمل المجموعات المانحة للإلكترونات على زيادة الكثافة الإلكترونية على حلقة البنزن.

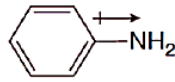
تعمل المجموعات الساحبة للإلكترونات على إنقاص الكثافة الإلكترونية عن حلقة البنزن جاعلة البنزن أقل غنى بالإلكترونات.

تعمل الذرات الأشد كهرسلبية من الكربون (N، O، X) على دفع الكثافة الإلكترونية بعيداً عن الكربون وبالتالي تبدي فعلاً تحريضياً *Inductive Effects* ساحباً للإلكترونات.

تعمل مجموعات الألكيل القابلة للاستقطاب على منح الكثافة الإلكترونية للحلقة وبالتالي تبدي تأثيراً تحريضياً مانحاً للإلكترونات.

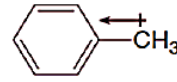
■ الفعل التحريضي:

فعل تحريضي ساحب للإلكترونات



- تعد ذرة N أشد كهرسلبية من C
- تملك ذرة N فعلاً تحريضياً ساحباً للإلكترونات

فعل تحريضي مانح للإلكترونات



- تعد مجموعة الألكيل قابلة للاستقطاب
- هذا ما يجعلها مجموعات مانحة للإلكترونات

■ الفعل الطيني:

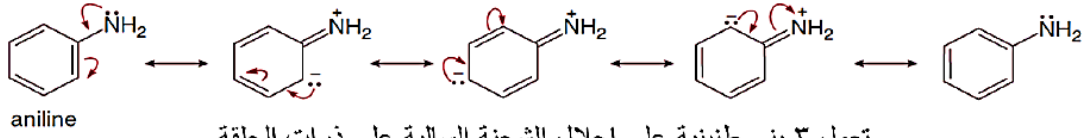
نشاهد الفعل الطيني فقط عندما تحمل حلقة البنزن متبادلات ذات أزواج الكترونية أو روابط π .

يعد الفعل الطيني فعلاً مانحاً للإلكترونات عندما يؤدي هذا الفعل الطيني إلى توزيع شحنات سالبة على الحلقة العطرية.

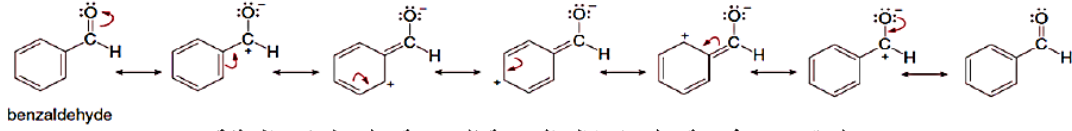
يعد الفعل الطيني فعلاً ساحباً للإلكترونات عندما يؤدي هذا الفعل الطيني إلى توزيع شحنات موجبة على حلقة البنزن.

يُشاهد الفعل الطيني المانح للإلكترونات عندما تكون الذرة Z (الحاملة لزوج إلكتروني) مرتبطة بشكل مباشر مع حلقة البنزن (صيغتها العامة: C_6H_5-Z).

يُشاهد الفعل الطيني الساحب للإلكترونات عندما ترتبط مجموعة من الشكل $C_6H_5-Y=Z$ مع حلقة البنزن حيث أن Z أشد كهرسلبية من Y.



تعمل ٣ بنى طنينية على إحلال الشحنة السالبة على ذرات الحلقة
 فعل طنيني مانح
 بنيتها العامة: C_6H_5-Z



تعمل ٣ بنى طنينية على إحلال الشحنة الموجبة على ذرات الحلقة
 فعل طنيني ساحب
 بنيتها العامة: $C_6H_5-Y=Z$

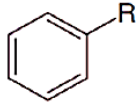
تقييم الفعلين التحريضي والطيني:

إن وجود مجموعة ألكيلية R كمتبادل على حلقة البنزن يجعل من الحلقة أكثر غنى بالإلكترونات لأن المجموعات R هي مجموعات مانحة للإلكترونات.

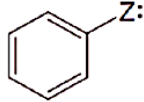
في حال وجود ذرة N أو O غير مشحونة ومرتبطة مباشرة بحلقة البنزن، عندها يكون التأثير الطيني هو المسيطر (أكبر من التأثير التحريضي) وتكون المحصلة تأثيراً مانحاً للإلكترونات.

عند ارتباط هالوجين X بحلقة البنزن، عندها يكون التأثير التحريضي هو المسيطر (أكبر من التأثير الطيني) وتكون المحصلة سحب الإلكترونات.

مجموعات مانحة للإلكترونات

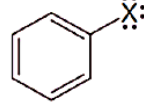


R = alkyl

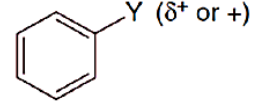


Z = N or O

مجموعات ساحبة للإلكترونات



X = halogen



تفاعلات الاستبدال الإلكتروني العطري على مشتقات البنزن (متبادلات البنزن):

يؤثر المتبادل الموجود على حلقة البنزن على تفاعلات الاستبدال الإلكتروني العطري بطريقتين:

١. يؤثر على سرعة التفاعل:

تتفاعل حلقات البنزن الحاوية على متبادلات إما بشكل أسرع أو أبطأ من البنزن وذلك بناء على فعلها المنشط أو المخمل للحلقة.

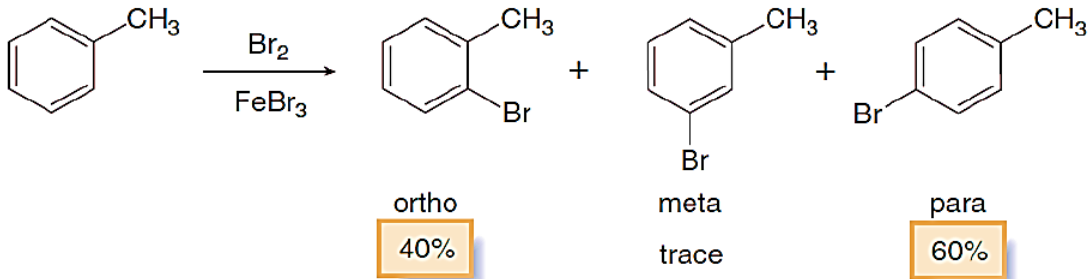
٢. التوجيه:

يتفاعل المتبادل الجديد إما في الموقع اورتو، أو ميتا، أو بارا بالنسبة للمتبادل الموجود مسبقاً على الحلقة. حيث أن هوية المتبادل الأول الموجود مسبقاً على الحلقة تحدد موضع الاستبدال بالنسبة للمتبادل الجديد.

■ التولوين:

يخضع التولوين بشكل أسرع من البنزن لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي. تقوم مجموعة المتيل المانحة للإلكترونات بتنشيط الحلقة تجاه الاستبدال الإلكتروفيلي.

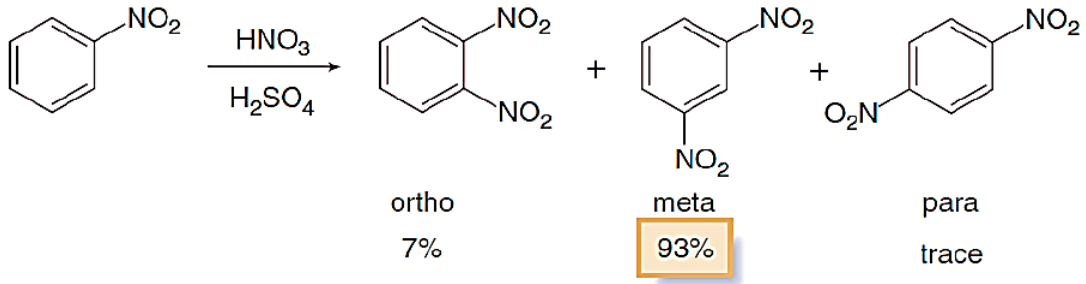
يفضل التفاعل الحصول على نواتج الاستبدال أورتو وبارا، لذلك تدعى مجموعة المتيل بالمجموعة الموجهة نحو اورتو وبارا.



■ نترو البنزن:

يخضع نترو البنزن بشكل أبطأ من البنزن لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي. تقوم مجموعة النترو الساحبة للإلكترونات بتخميل الحلقة تجاه الاستبدال الإلكتروفيلي.

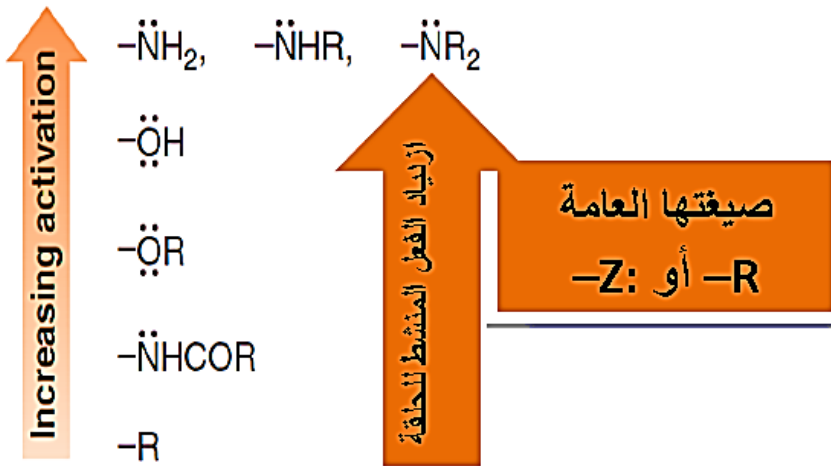
يفضل التفاعل الحصول على نواتج الاستبدال ميتا، لذلك تدعى مجموعة النترو بالمجموعة الموجهة نحو ميتا.



❖ تصنيف المتبادلات:

- تقسم المتبادلات إلى ٣ أقسام:

١. المتبادلات الموجهة نحو أورثو وبارا والمنشطة للحلقة.



٢. المتبادلات الموجهة نحو أورثو وبارا والمخملة للحلقة.



٣. المتبادلات الموجهة نحو ميتا (مخملة للحلقة).

ازدياد الفعل المخمل للحلقة ↓	-CHO	
	-COR	
	-COOR	
	-COOH	
	-CN	
	-SO ₃ H	
	-NO ₂	
	-NR ₃ ⁺	
	صيغتها العامة -Y (δ ⁺ or +)	

❖ تفسير تنشيط أو تخميل الحلقة

تفسير سبب الانتقائية في التوجيه:

كلما ازداد ثبات الكربوكاتيون المتشكل، كلما انخفضت طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل، وكلما كان التفاعل أسرع.

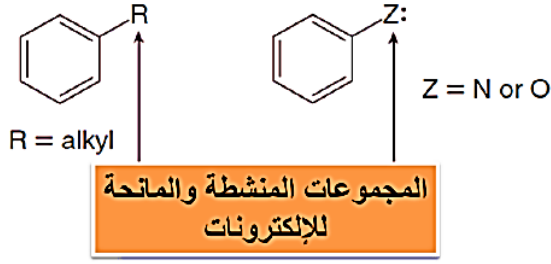
تعمل المجموعات المانحة لل- e على تثبيت الكربوكاتيون وتنشيط حلقة البنزن تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (محب للإلكترونات).

تعمل المجموعات الساحبة لل- e على تقليل ثباتية الكربوكاتيون وتخميل حلقة البنزن تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (المحب للإلكترونات).

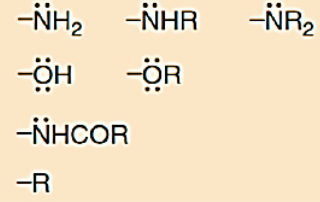
جميع الزمر المنشطة هي إما زمر الكيلية R أو أنها تملك ذرة أزوت N أو ذرة أوكسجين O مع زوج الكتروني حر مرتبطة بشكل مباشر مع حلقة البنزن.

جميع الزمر المخملة هي إما هالوجينات أو أنها تملك ذرة ذات شحنة جزئية أو كلية موجبة مرتبطة مباشرة مع حلقة البنزن.

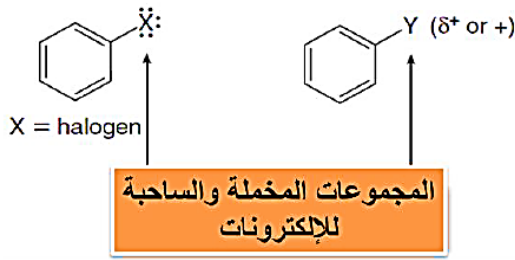
فيما يلي الزمر المانحة لل- e :



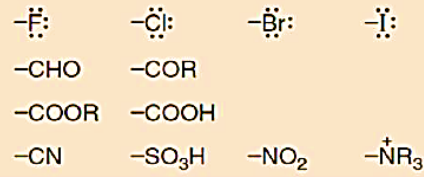
المجموعات المنشطة للحلقة العطرية



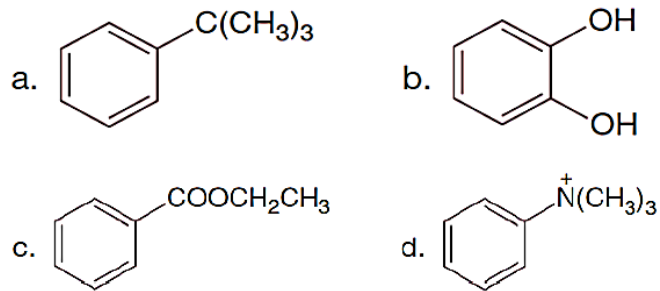
فيما يلي الزمر الساحبة لل- e :



المجموعات المخملة للحلقة العطرية



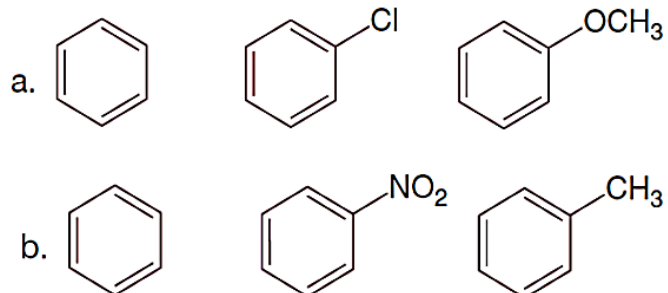
تمرين: أي المركبات التالية أكثر تفاعلية من البنزن تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي العطرية؟



• الحل:

يعتبر المركب a، و b أشد تفاعلية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي العطرية.

تمرين: رتب المركبات التالية في كل مجموعة بحسب تفاعليتها تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي العطري؟



• الحل:

a. ميتوكسي البنزن هو الأشد تفاعلية يليه البنزن وفي النهاية كلور البنزن

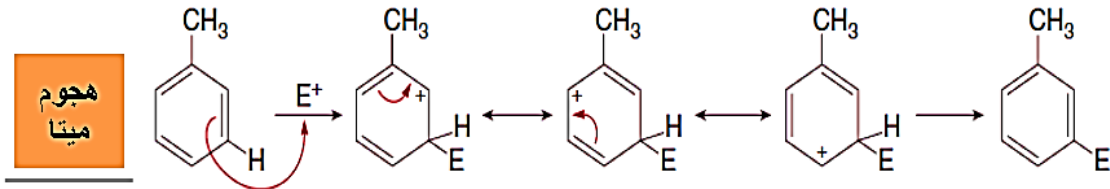
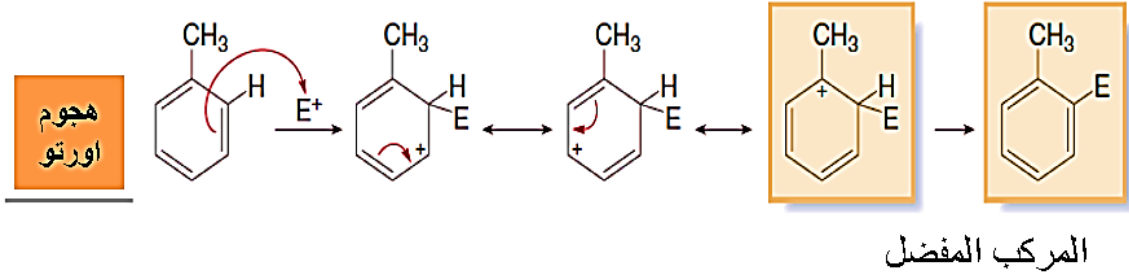
b. متيل البنزن هو الأشد تفاعلية يليه البنزن وفي النهاية نetro البنزن

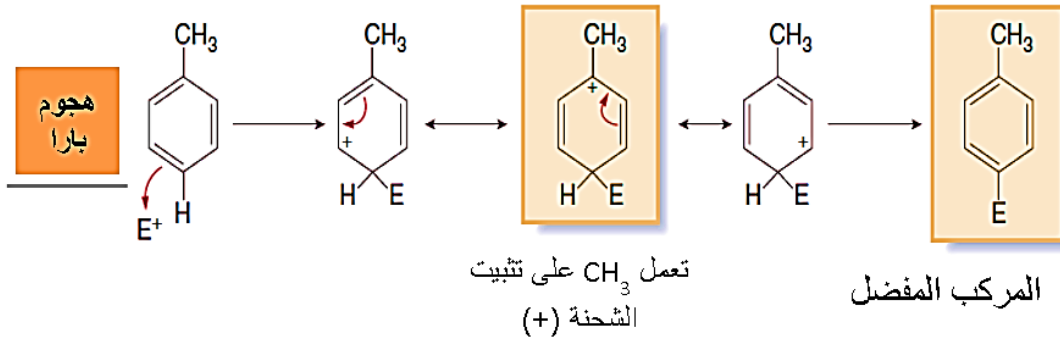
❖ تحديد التأثير الموجه لمتبادل معين:

الخطوة [١]. ارسم جميع البنى الطينية للكربوكاتيون المتشكل من إضافة الألكتروفيل E^+ على المواقع أورثو، ميتا، بارا بالنسبة لحلقة البنزن المستبدلة. هناك على الأقل ٣ صيغ طينية لكل موقع تفاعل (o, p, m). نحصل ضمن كل صيغة طينية على شحنة موجبة تتوضع على المواضع بارا وأورثو بالنسبة للرابطة الجديدة C-E.

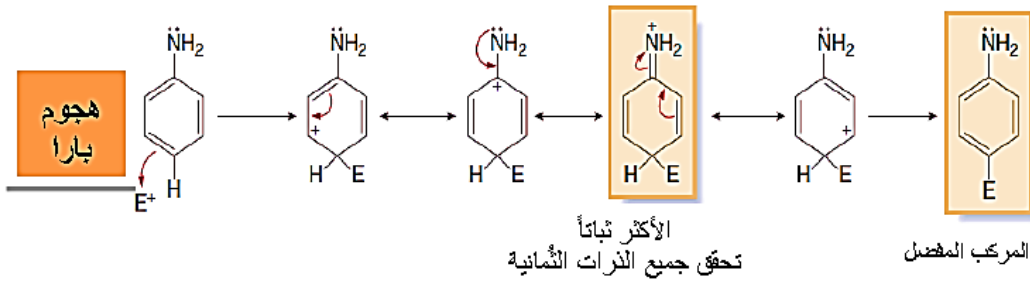
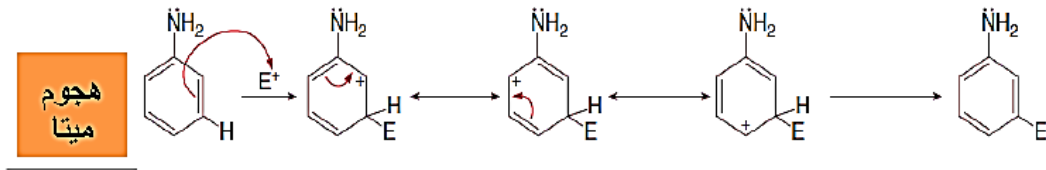
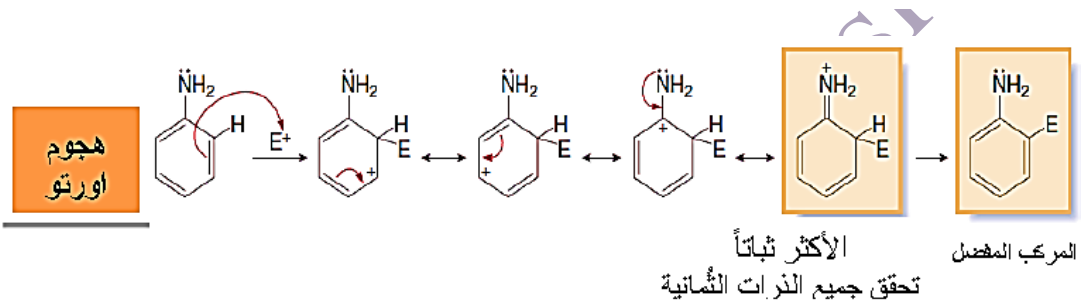
الخطوة [٢]. تقييم ثباتية البنى الطينية، حيث يضاف الألكتروفيل إلى المواقع التي تؤدي إلى تشكل الكربوكاتيون الأكثر استقراراً.

توجه مجموعة المتيل (جذر R) للاستبدال الألكتروفيلي على المواقع أورثو وبارا بالنسبة لمجموعة المتيل نفسها لأنها ذات فعل تحريضي مانح للإلكترونات يعمل على تثبيت الكربوكاتيون الواسطي.



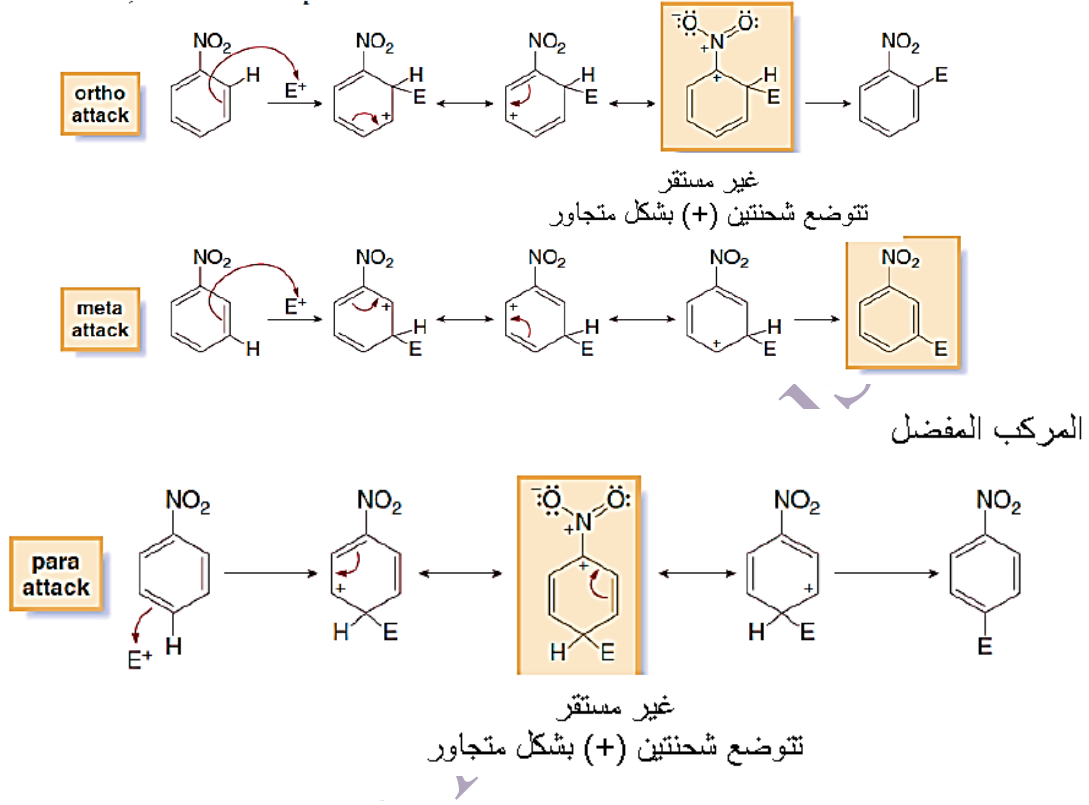


توجه مجموعة الأمين NH_2 الاستبدال الالكتروفيلي نحو المواقع أورثو وبارا بالنسبة لمجموعة الأمين نفسها لأن الكربوكاتيون الوسيطى يملك صيغة طنينية إضافية تزيد من ثباتيته.



Di

توجه مجموعة النيترو NO_2 (وجميع المتبادلات الموجهة نحو ميتا) الاستبدال الالكتروفيلى نحو الموقع ميتا بالنسبة لمجموعة النيترو نفسها وذلك لأن الاستبدال على المواقع أورثو وبارا يؤدي إلى تشكل مركبات كربوكاتيونية وسطية غير ثابتة.

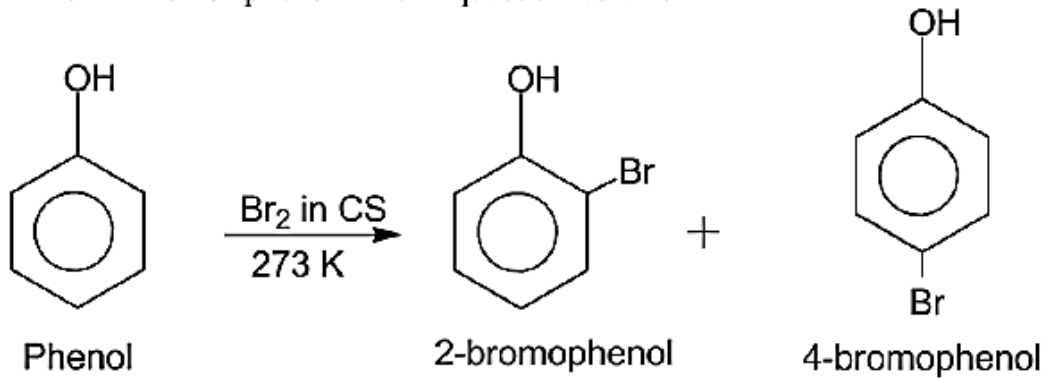


❖ هلجنة الحلقات المُنشَّطة:

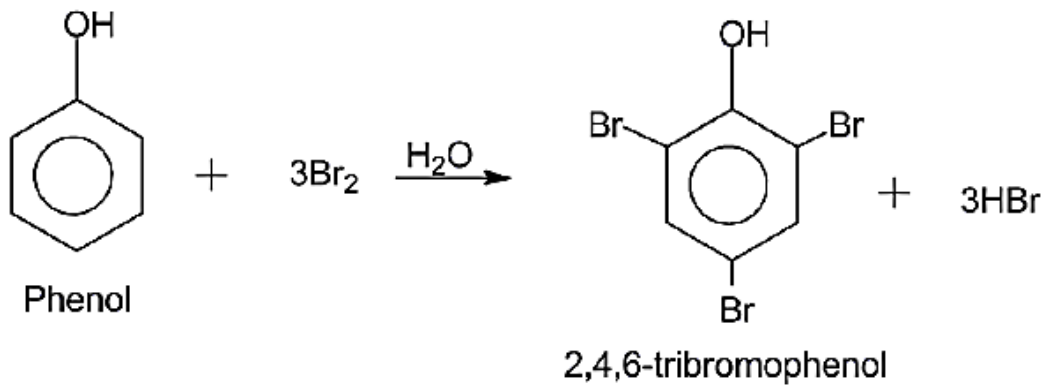
تخضع حلقة البنزن المُنشَّطة بواسطة الزمر القوية المانحة للإلكترونات مثل $-\text{OH}$ ، $-\text{NH}_2$ ومشتقاتها ($-\text{NR}_2$ ، $-\text{NHR}$ ، $-\text{OR}$) إلى هلجنة أحادية أو متعددة عند معالجتها بهالوجين X_2 ينتج عن معالجة الفينولات في محاليل مائية من البروم استبدالاً لكل الهيدروجينات في المواضع أورثو وبارا

في حين تحدث هلجنة أحادية عندما تحدث الهلجنة في مذيبات منخفضة القطبية مثل الكلوروفورم أو ثنائي كبريت الكربون، حيث نحصل على مزيج من المنتج وحيد الاستبدال في الموقع أورثو أو بارا.

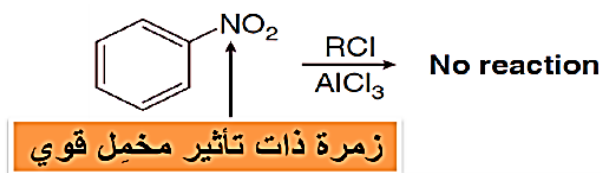
Bromination of phenol in non-aqueous medium:



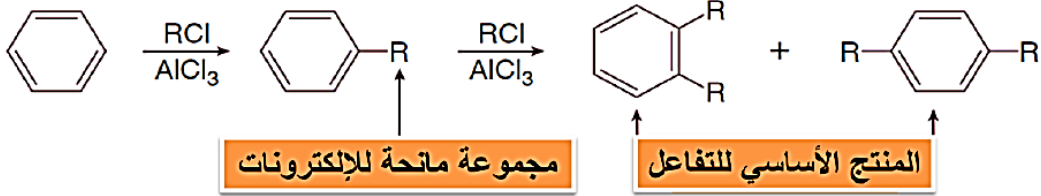
Bromination of phenol in aqueous medium:



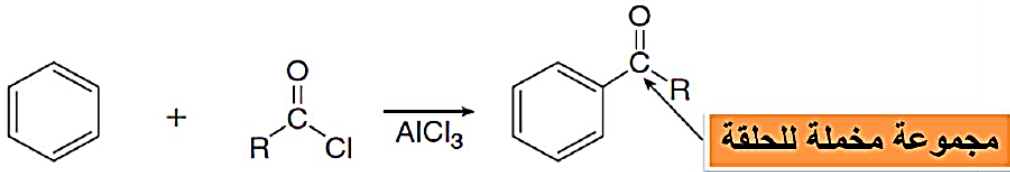
تعد حلقة البنزن المخمّلة بواسطة مجموعة قوية ساحبة للإلكترونات (أي متبادل يوجه نحو ميتا) بأنها فقيرة بالإلكترونات وبالتالي لا يمكنها الخضوع لتفاعلات فريدل-كرافت.



إن معالجة البنزن بهاليد الألكيل و $AlCl_3$ يؤدي إلى ألكلة الحلقة العطرية. بما أن الزمرة الألكيلية تنشط الحلقة العطرية، يكون المركب الناتج C_6H_5R أكثر تفاعلية من البنزن تجاه استمرار تفاعل الإضافة وبالتالي يتفاعل بدوره مع RCl لإعطاء ناتج تفاعل متعدد الألكلة *polyalkylation*.



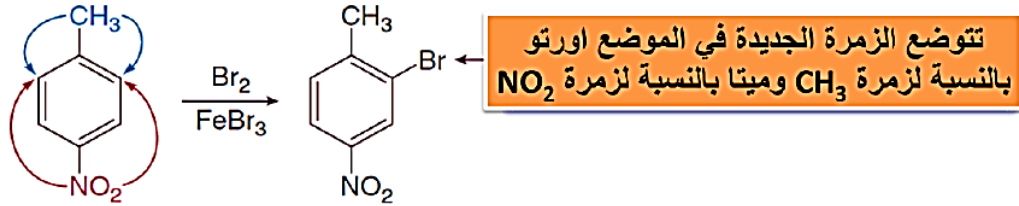
لا تُشاهد نواتج الألكلة المتعددة في حالة الأسيلة لأن زمرة الأسيل تعمل على تخميل الحلقة العطرية.



❖ حلقات البنزن ثنائية الاستبدال:

في حال كانت محصلة تأثير المجموعتين الوظيفيتين متناغماً، عندها يتوضع المستبدل الجديد في الموضع الذي يوجه إليه كلا المتبادلين.

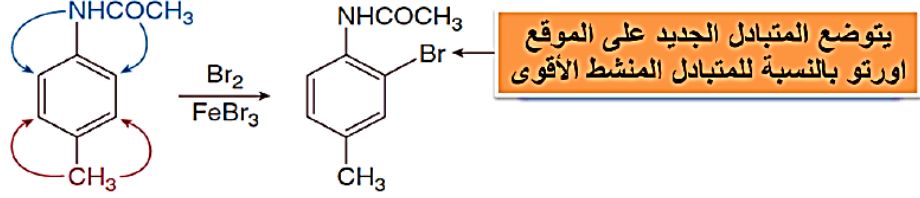
توجه نحو اورتو وبارا



توجه نحو ميتا
p-nitrotoluene

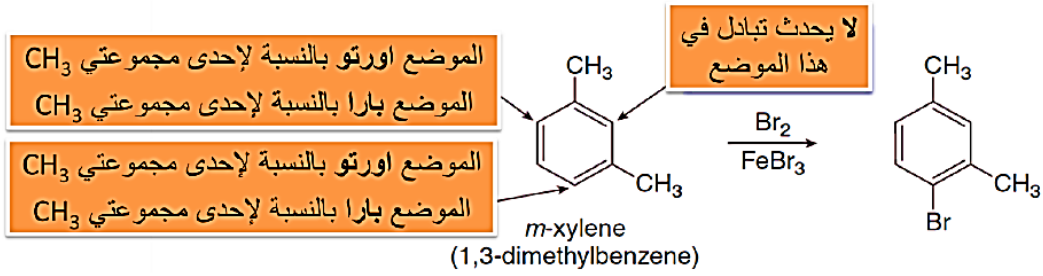
في حال كانت محصلة تأثير المجموعتين الوظيفيتين متعارضاً، عندها يتوضع المستبدل الجديد في الموضع الذي يوجه إليه المتبادل المنشط الأقوى.

المتبادل الأقوى - يوجه نحو أورثو وبارا

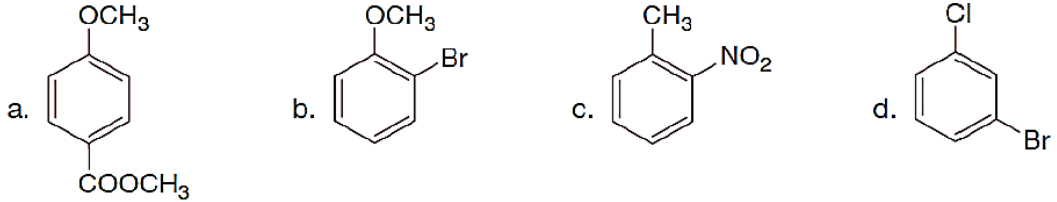


المتبادل الأضعف - يوجه نحو أورثو وبارا

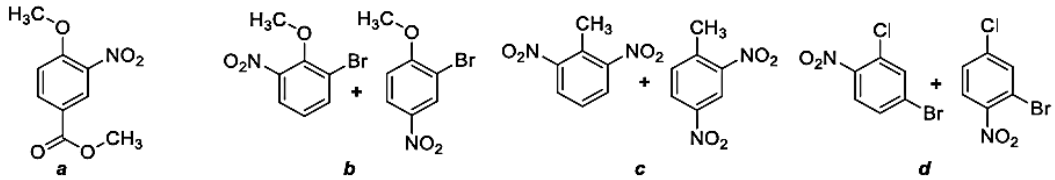
لا يحصل أي استبدال بين متبادلين بالوضع ميتا بالنسبة لبعضهم البعض.



تمرين: ما هو ناتج إضافة مزيج من حمض الآزوت مع حمض الكبريت (وسيط النترجة) إلى كل من المركبات التالية؟

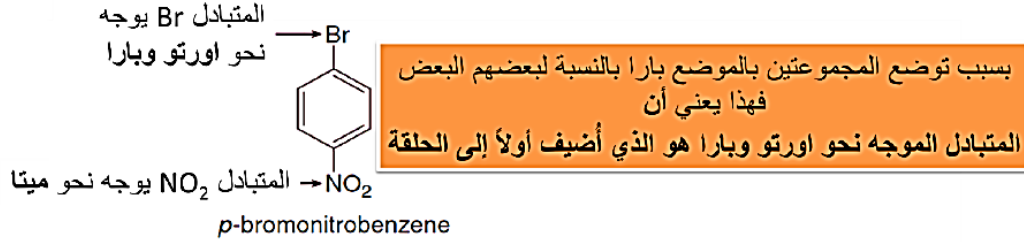


• الحل:



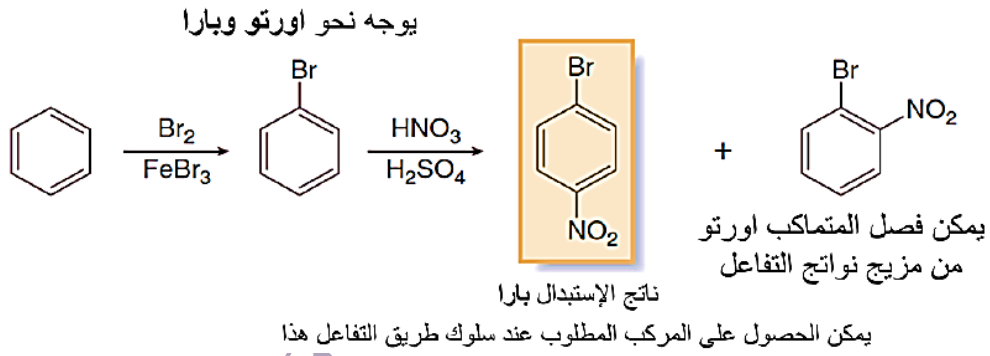
❖ اصطناع مشتقات البنزن:

في حالة البنزن ثنائي الاستبدال يمكننا أن نستنتج أي متبادل أضيف مسبقاً إلى الحلقة العطرية من خلال التأثير الموجه لكل من المتبادلين.

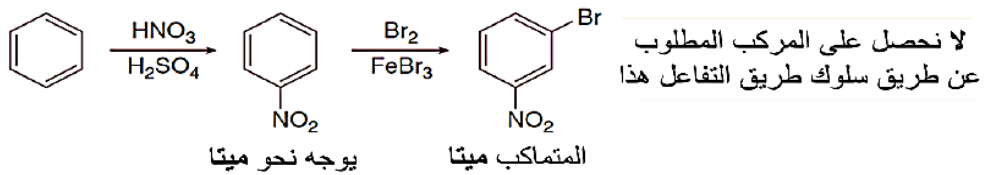


لنأخذ بعين الاعتبار كلا الاحتمالين:

الطريق [١]. البرومة أولاً يتبعها النترجة

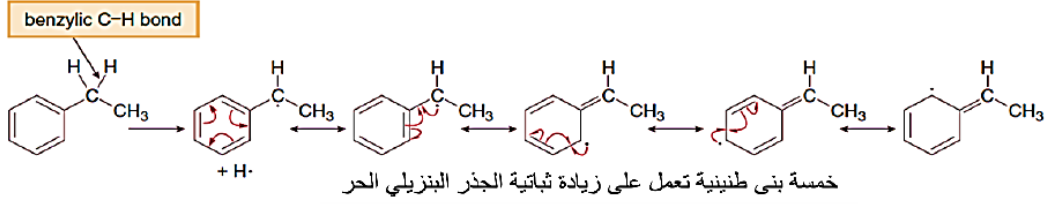


الطريق [٢]. النترجة أولاً يتبعها البرومة

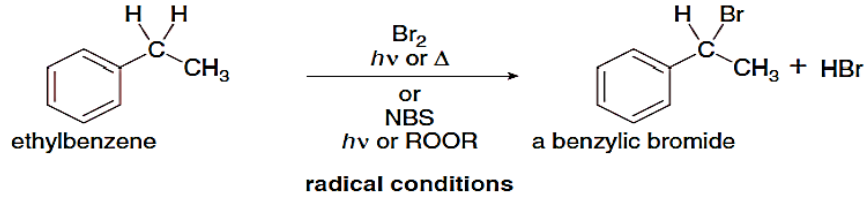


❖ هلجنة ألكيلات البنزن C₆H₅-R:

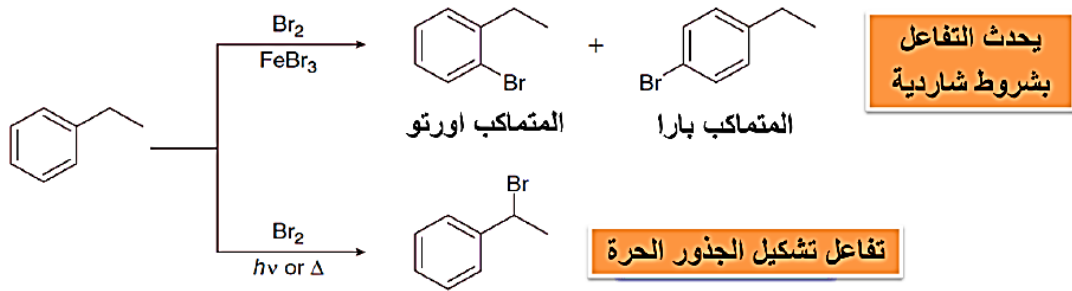
إن الروابط C-H البنزلية أضعف من معظم الروابط C-H ذات التهجين sp³، وذلك بسبب الحلمهة المتجانسة والتي تؤدي إلى تشكل جذر حر ثابت بالطنين.



بالنتيجة تحصل البرومة عند الرابطة C-H الأضعف في شروط التفاعل الجذري ويتشكل هاليد بنزيلي.

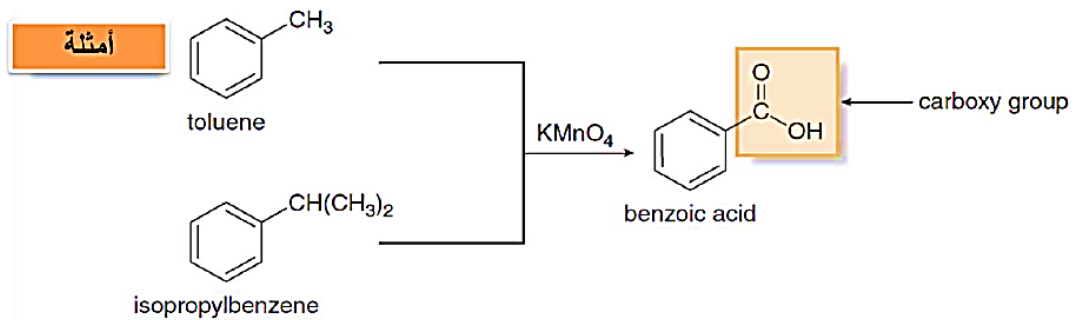


❖ هلجنة الكيالات البنزن C_6H_5-R :

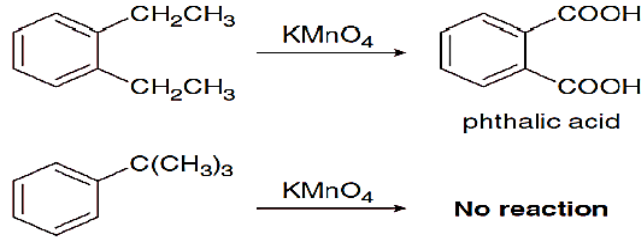


❖ تفاعلات الأكسدة والإرجاع لمركبات البنزن:

تتأكسد الأرينات الحاملة على الأقل على رابطة واحدة C-H بنزلية، تتأكسد بواسطة $KMnO_4$ مشكلة حمض البنزويك.

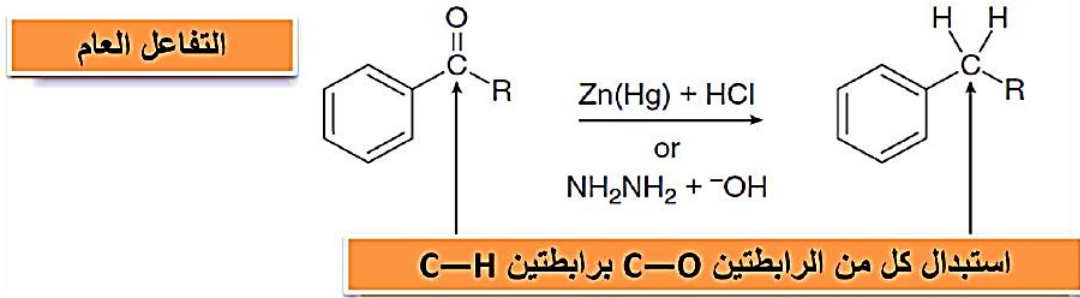


تتأكسد المركبات الحاوية على أكثر من مجموعة ألكيل إلى مركبات عديدة الحموض الكربوكسيلية. إن المركبات غير الحاملة لأي رابطة C-H بنزلية لا تخضع لعملية أكسدة.



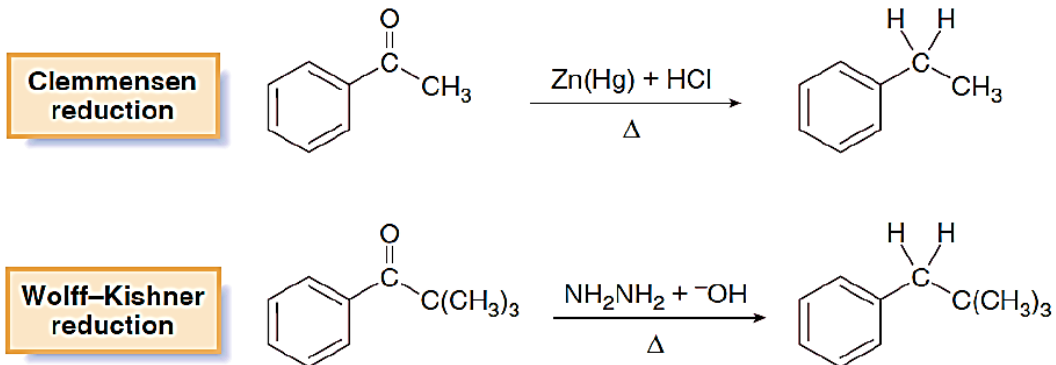
❖ إرجاع الكيتونات الأريلية إلى ألكيلات البنزن:

تتشكل الكيتونات كنواتج اسيلة فريدل-كرافت والتي يمكن ارجاعها إلى الكيالات البنزن بطريقتين مختلفتين.



١. إرجاع كليمنسن *Clemmensen reduction* - يحدث باستخدام الزنك والزنبيق بوجود حمض قوي.

٢. إرجاع وولف-كيشنر *Wolff-Kishner reduction* - يحدث باستخدام الهدرازين (NH₂-NH₂) وأساس قوي.



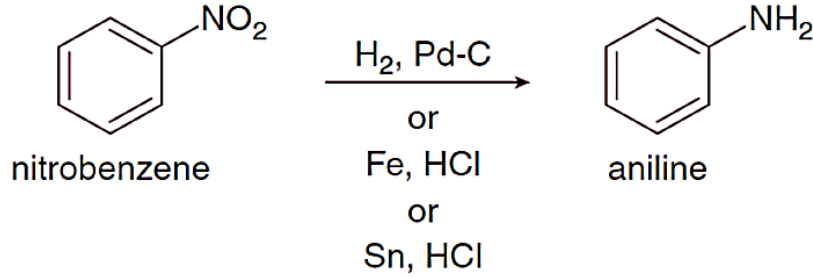
❖ خلاصة:

يمكن الحصول على الكيالات البنزن وفق طريقتين:

١. ألكلة فريدل-كرافت. تتم بخطوة واحدة.
٢. أسيلة فريدل-كرافت (يتشكل كيتون) متبوعة بإرجاع. تتم بخطوتين.

❖ إرجاع زمرة النترو:

يمكن إرجاع زمرة النترو NO_2 والتي تم إدخالها إلى الحلقة العطرية عن طريق النترة إلى زمرة الأمين NH_2 بعدة شروط. أشيع طريقة هي باستخدام H_2 بوجود حفاز أو معدن (الحديد Fe أو القصدير Sn) بوجود حمض قوي مثل HCl .

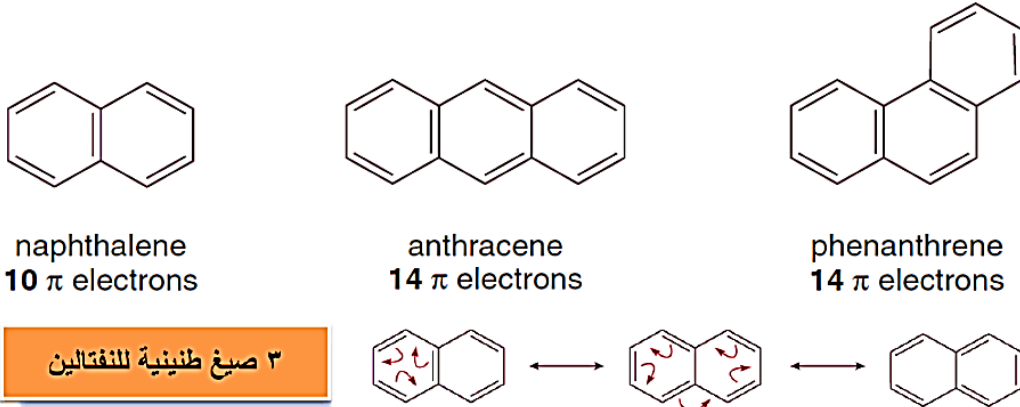


❖ المركبات العطرية متعددة الحلقات:

يمكن أن تتداخل حلقتان سداسيتان أو أكثر لتشكل الفحم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات *polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*.

تتداخل ٣ حلقات مع بعضها البعض بطريقتين مختلفتين لتشكل الأنتراسين والفينانترين.

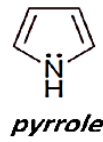
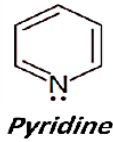
تتداخل 3 حلقات مع بعضها البعض بطريقتين مختلفتين لتشكيل الأنتراسين والفينانترين.



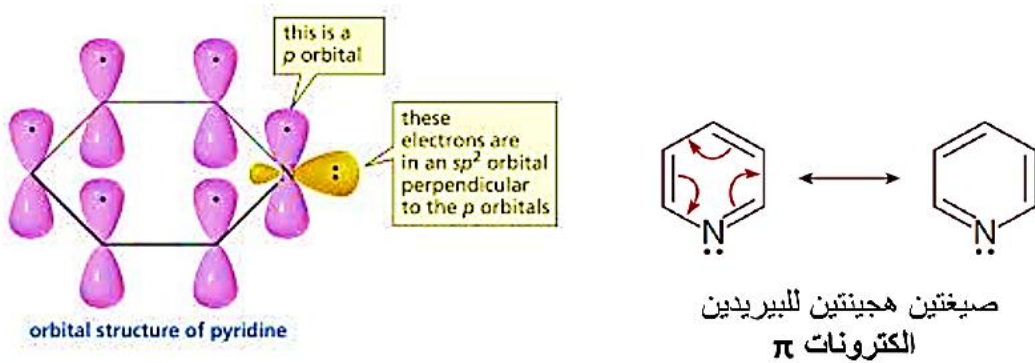
❖ الحلقات غير المتجانسة العطرية:

الحلقات غير المتجانسة هي الحلقات التي تحتوي على ذرة غير متجانسة (N، O، أو S) ضمن بنيتها الحلقية. يمكن لهذه الحلقات أن تكون عطرية، حيث يجب أن نحدد فيما إذا كان الزوج الإلكتروني على الذرة غير المتجانسة متوضعاً عليها أو أنه جزء من منظومة عدم التوضع للإلكترونات π . يمكن أيضاً هذه الفروقات عن طريق دراسة مثالين هما حلقة البيريدين

Pyridine وحلقة البيروول pyrrole.



يملك البيريدين بنية حلقية مستوية و 6 إلكترونات π ناجمة عن 3 روابط π مترافقة محققة بذلك قاعدة هوكل فالمركب عطري. كما تملك ذرة النتروجين زوجاً إلكترونياً متوضعاً عليها وبالتالي فإن هذا الزوج الإلكتروني ليس جزءاً من الإلكترونات العطرية.



يعد البيروول حلقة عطرية غير متجانسة مؤلفة من حلقة خماسية حاوية على رابطتين مضاعفتين وذرة آزوت تحمل زوجاً إلكترونياً. يملك البيروول محط m على كل ذرة من ذرات الحلقة والتي يمكنها التداخل مع بعضها البعض، لذلك فإن بنيتها مترافقة بشكل كلي. يملك البيروول 6 الكترونات π أربعة من الروابط المضاعفة واثنان من الزوج الإلكتروني. يعتبر عطرياً لأنه حلقي، مستوي، مترافق بشكل كلي، ويملك الكترونات π $2 + 4n$.

ملاحظة: عندما تكون الذرة غير المتجانسة جزء من الرابطة المضاعفة (الآزوت في البيريدين)، لا يمكن للزوج الإلكتروني على الآزوت أن يحتل المدار m وبالتالي لا يمكنه أن يكون جزء من الإلكترونات المترافقة وغير المتوضعة على طول الحلقة.

عندما لا تكون الذرة غير المتجانسة جزءاً من الرابطة المضاعفة (الآزوت في البيروول) يتوضع الزوج الإلكتروني في المحط m وبالتالي يخضع لعدم توضع فوق الحلقة لتصبح الكترونات عطرية.

❖ الهستامين:

يملك الهستامين حلقة خماسية عطرية غير متجانسة (حلقة الإيميدازول *Imidazole*) تحمل ذرتي آزوت، أحدهما مشابه لآزوت البيريدين والآخر مشابه لآزوت البيروول.

يعد الهستامين أميناً ذو فعالية فزيولوجية في العديد من النسيج الحيوية. يحرض الإفراز الحمضي في المعدة إضافة إلى دوره في التفاعلات التحسسية. يختلف تأثيره بحسب نوع المستقبلات H_1 أو H_2 .

