
ما هي الهيدروكربونات العطرية؟

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

البنز الوحدة البنائية الرئيسية لهذه المركبات

شروط الأروماتية :

- 1- أن يحتوي المركب على روابط مترافقة
- 2- أن يكون المركب مسطح و في مستوي واحد
- 3- أن لا يخضع المركب لتفاعلات الإضافة بسهولة
- 4 - أن يتفاعل عن طريق الاستبدال الالكتروفيلي
- 5- يجب أن يحقق المركب قاعدة هوكل

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

**يمكن تصنيف المركبات العطرية بطرائق عدة

✚ حسب نوع الذرات الداخلة في تركيبها: إلى متجانسة وغير متجانسة.

✚ عدد الحلقات : إلى أحادية النوى وثنائية ثلاثية النوى

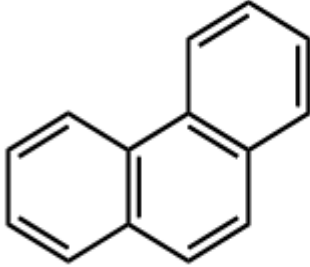
✚ جود مستبدلات أو عدمها . حلقات مستبدلة و غير مستبدلة

قاعدة هوكل :

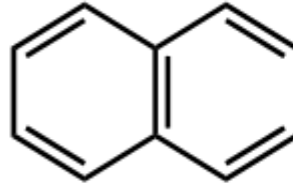
وضع الفيزيائي الألماني Erich Huckel سنة 1931م قاعدة للمركبات الأروماتية تعتمد على عدد إلكترونات بأي في المركب وأطلق عليه عدد هوكل ويساوي $4n+2$ حيث n تساوي عدد صحيح (0,1,2,...) وعند التعويض بقيم n تنتج أعداد هوكل للأروماتية ولكي تنطبق القاعدة على المركب يجب أن يتساوى عدد إلكترونات بأي المتعاقبة في المركب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

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

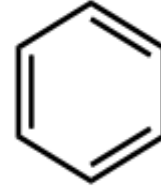
تطبيق قاعدة هوكل علي بعض المركبات العضوية العطرية المتجانسة :



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

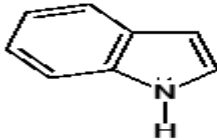


حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 10$
 $10 = 4n + 2$
 $n = 2$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي



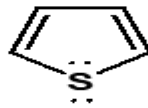
حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 6$
 $6 = 4n + 2$
 $n = 1$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي

تطبيق قاعدة هوكل علي بعض المركبات العضوية العطرية غير المتجانسة :

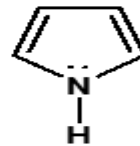


الاندول

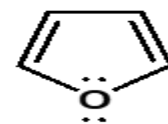
حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 10$
تساهم الذرة الغير متجانسة بزواج
الكثروني
 $10 = 4n + 2$
 $n = 2$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي



ثيوفين



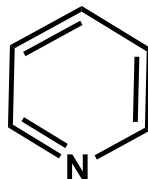
بيروول



فوران

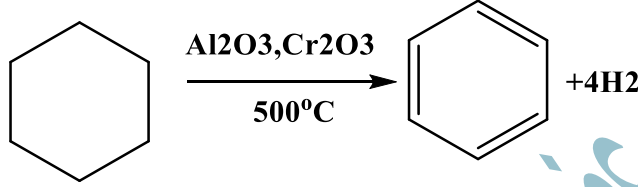
حلقى
مستوي
عدد الكثرونات $\pi = 6$
تساهم الذرة الغير متجانسة بزواج
الكثروني
 $6 = 4n + 2$
 $n = 1$
يتفق مع هوكل
إذا المركب اروماتي

كما يعتبر البيريدين من الحلقات العطرية سداسية الحلقة غير المتجانسة :



((الحصول على المركبات العطرية))

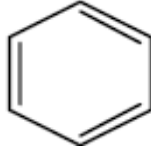
يوجد البنزن وغيره من المركبات الاروماتية في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير **التجزئي** للفحم الحجري كما يمكن تحضير البنزن ومشتقاته من المركبات الاليفاتية المستخلصة من البترول : /مثال /



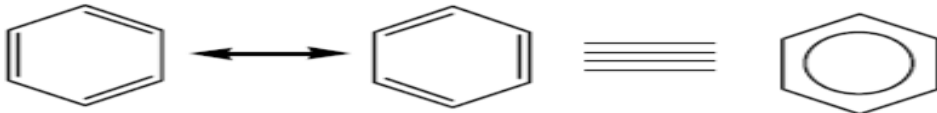
حيث يتم تحويل الحصول على بنزن انطلاقاً من حلقي هكسان بتفاعل نزع هيدروجين

((البنزن))

أول و أهم مركب عضوي عطري هو البنزن / C_6H_6 / حيث أن صيغة جذر الفينيل / $-\text{C}_6\text{H}_5$ / .



التركيب الالكتروني للبنزن تركيب حلقي سداسي مكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين الروابط المزدوجة غير متمركزة داخل الحلقة توجد بشكل متناوب / مترافقة / مشكلة ظاهرة تسمى الطنين . حيث يوجد للبنزن أكثر من شكل طيني .

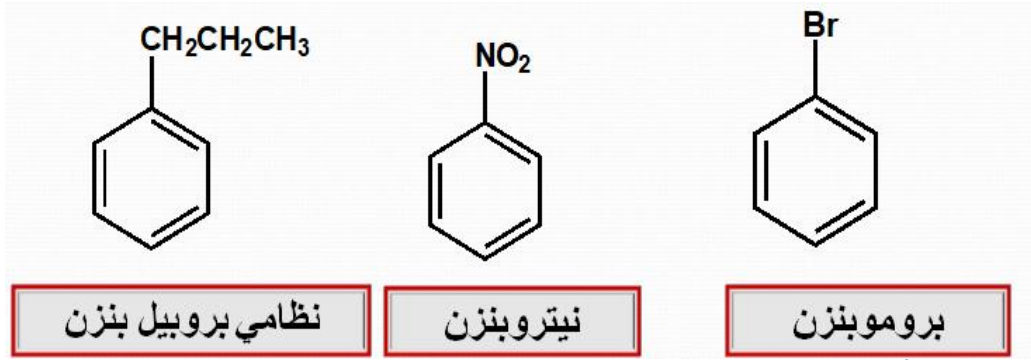
**تسمية الهيدروكربونات العطرية ... البنزن و مشتقاته**

يوجد عدة طرائق لتسمية المركبات العطرية .

الطريقة الأولى :

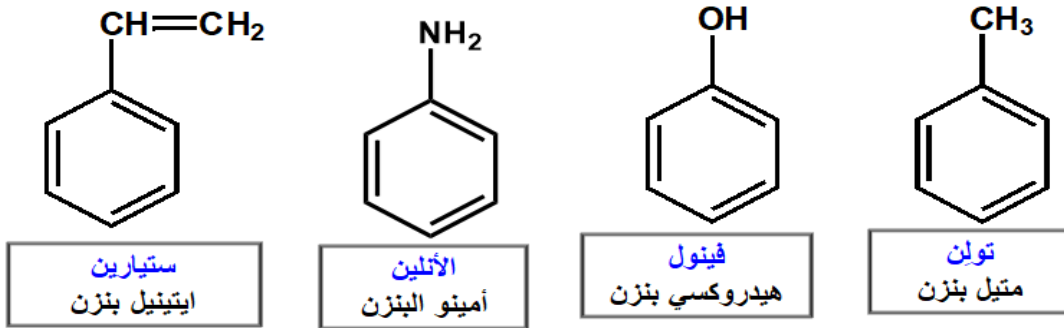
****** يذكر اسم المجموعة البديلة متبوعة بكلمة بنزن التي تعتبر المركب الأم/

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

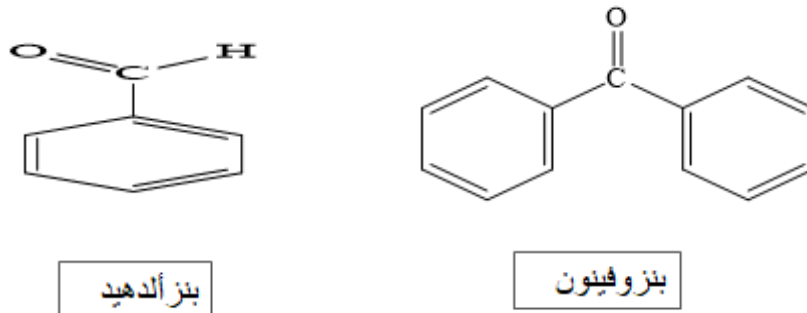
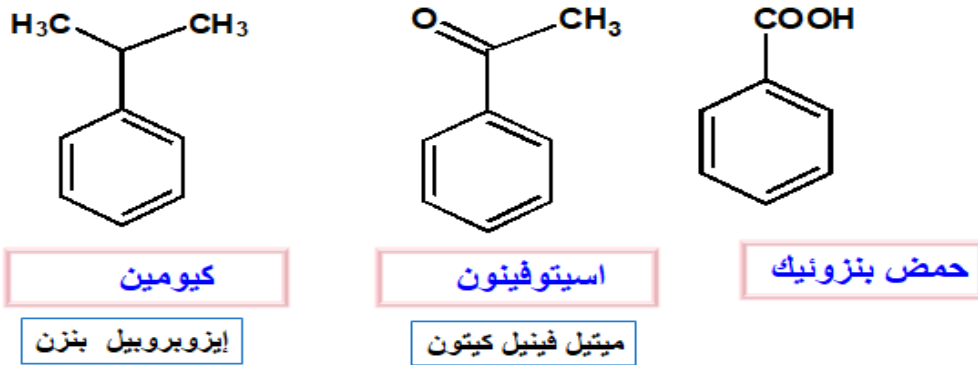


التسميات الشائعة :

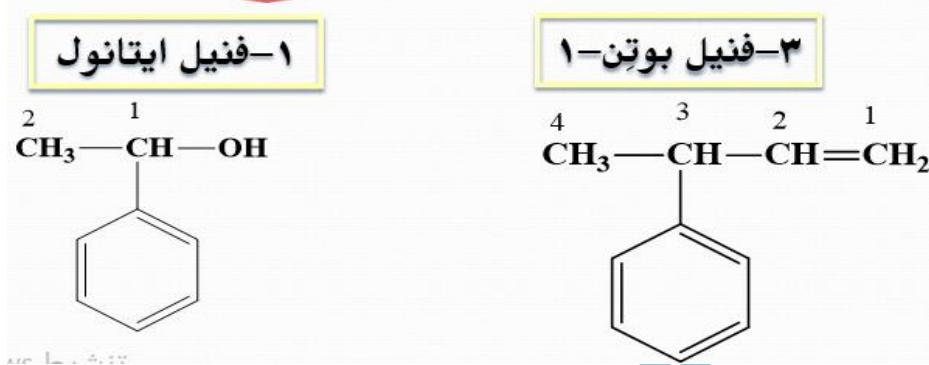
بعض مشتقات البنزن لها أسماء شائعة تم قبولها بنظام الايوباك وتستخدم كمركب أم بالتسمية مثل البنزن تماماً. نورد فيمايلي على بعض التسميات الشائعة لمشتقات البنزن و الاسم المقابل لها وفق نظام الأيوباك .



**



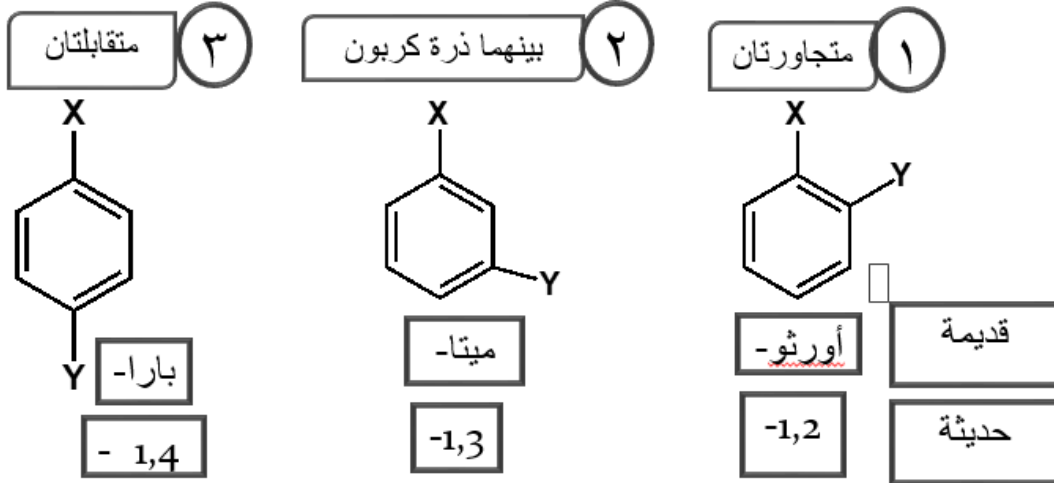
** الطريقة الثالثة : اعتماد البنزن كمتبادل و ليس كمركب أم فيسمى (فنيل عندها)



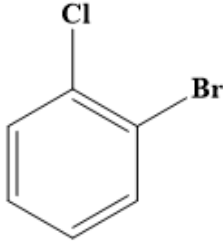
الطريقة الرابعة : وجود أكثر من متبادل :

عند وجود متبادل واحد نتبع نفس الأسلوب السابق بالتسمية

عند وجود مجموعتين بديلتين علي حلقة البنزن فهناك ثلاث احتمالات:

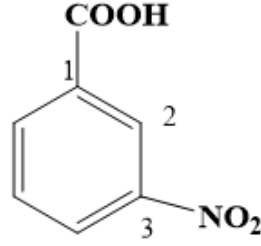


أمثلة :



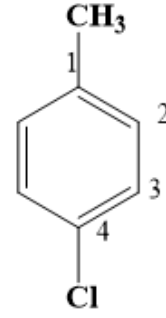
اورتوبروموكلوروبنزن

٢-برومو-١-كلوروبنزن



حمض ميتا نيتروبنزويك

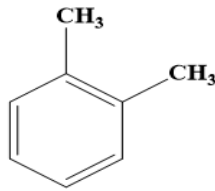
حمض ٣-نيتروبنزويك



بارا-كلوروتولين

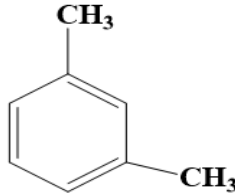
٤-كلوروتولين





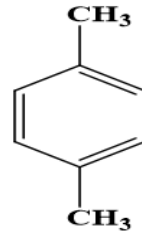
١,٢-ثنائي متيل بنزن

أورتو-كزيلين



١,٣-ثنائي مييل بنزن

ميتا-كزيلين

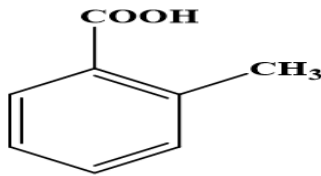


١,٤-ثنائي مييل بنزن

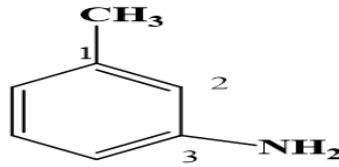
بارا-كزيلين

أيوباك

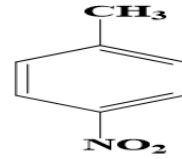
الاسم الشائع



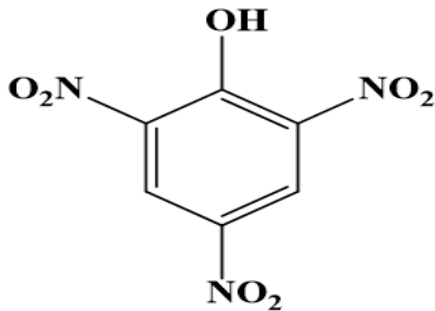
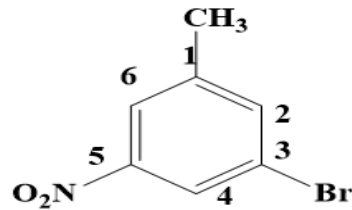
أورتو متيل حمض البنزويك



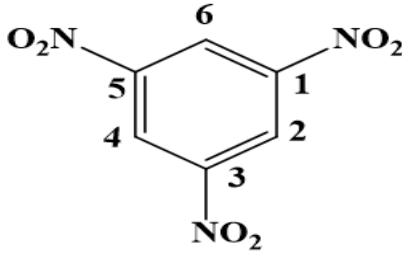
ميتا امينو تولىن



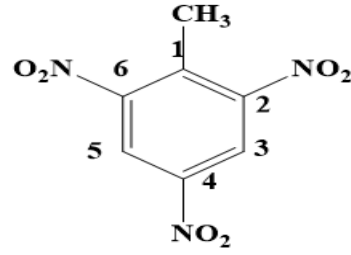
بارا نيترو تولىن

٢,٤,٦-ثلاثي نيترو فينول
حمض البكريك

٣-برومو-٥-نيترو تولىن



١, ٣, ٥-ثلاثي نيتروبنزن



٢, ٤, ٦-ثلاثي نيتروتولون

تفاعلات الهيدروكربونات العطرية

لمحة عن مفهوم التفاعلات الكيميائية العضوية :

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

تصنف التفاعلات العضوية بعدة طرق منها :

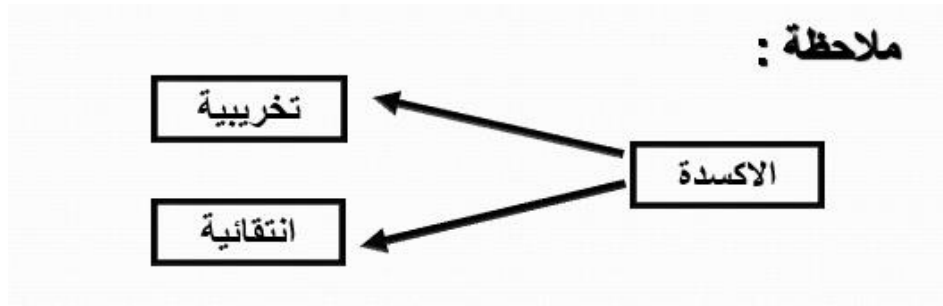
1 - أسماء العلماء الذين اكتشفوها : مثل تفاعل غرينيارد ، تفاعل فيتغ ، تفاعل باير ، تفاعل فيشر

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

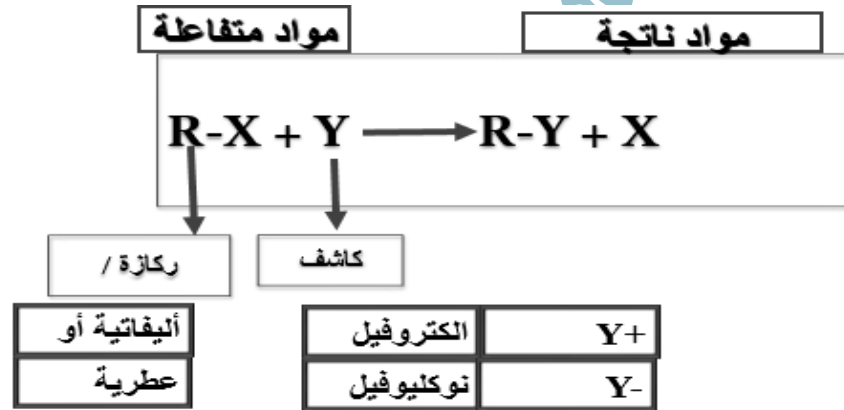
3 - حسب نوع الوسيط المستخدم : تفاعلات الصهر الحمضي او القلوي ، تفاعلات حلمهة حمضية و أساسية

نذكر بعض أنواع التفاعلات بشكل عام :

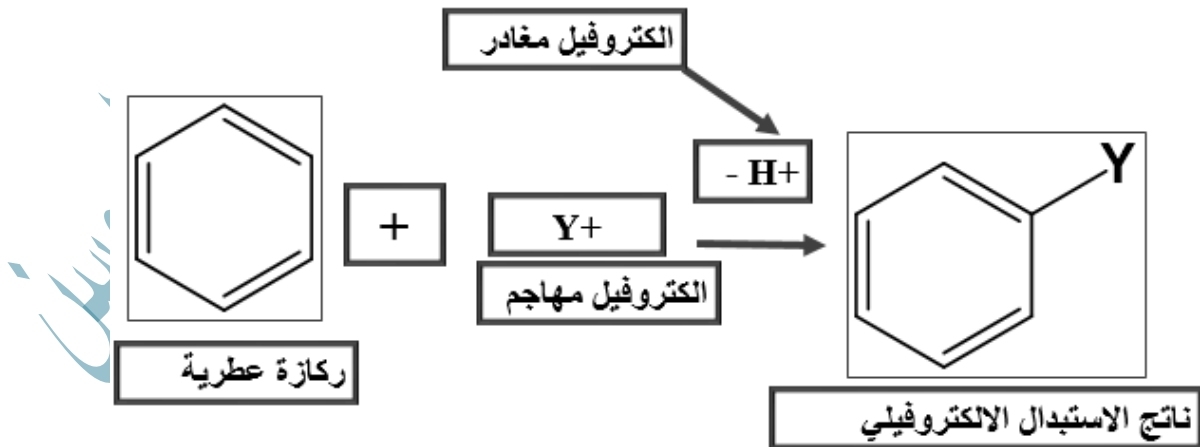
الأكسدة	الاستبدال	الحذف	الضم
البلمرة	التكاثف	إعادة الترتيب	
	التحلق	حلمهة	



يمثل الشكل الآتي : تمثيل بسيط للتفاعل الكيميائي العضوي



كما يوضح المخطط الآتي : تمثيل لتفاعل الاستبدال الالكتروفيلي العطري .



عدد بعض أنواع تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري :

السلفنة ، النترجة ، الأسيلة ، الألكلة ، الهلجنة ،

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

**تفاعلات السلسلة الجانبية لحلقة البنزن .

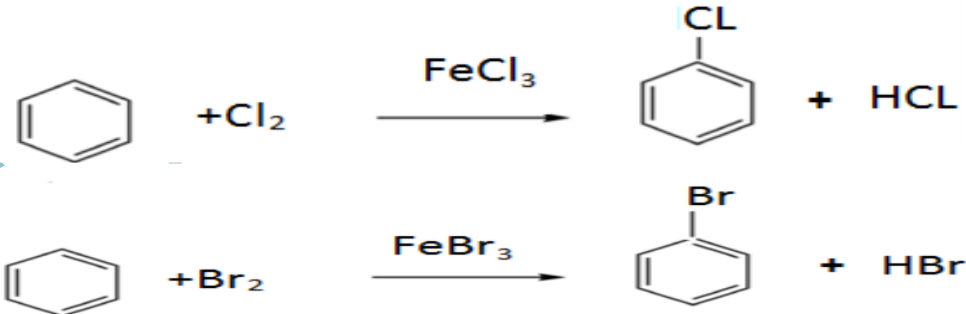
**تفاعلات تتم على الحلقة البنزنية غير المستبدلة

**تفاعلات تتم مشتقات البنزن / الحلقات المستبدلة/

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

أولاً : الهلجنة :

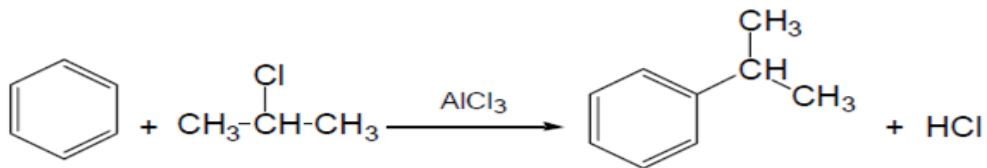
يتفاعل الكلور و البروم مع حلقة البنزن في وجود عامل مساعد / حمض لويس / ليعطي كلوروبنزن وبرومو بنزن على التوالي.أما تفاعل اليود بهذه الشروط بطيء جدا و لكي يتم لابد من إضافة شروط أخرى ، والفلور بسبب فاعليته العالية يصعب التحكم بنواتج التفاعل لذلك يحصل على فلورو بنزن بطريقة غير مباشرة

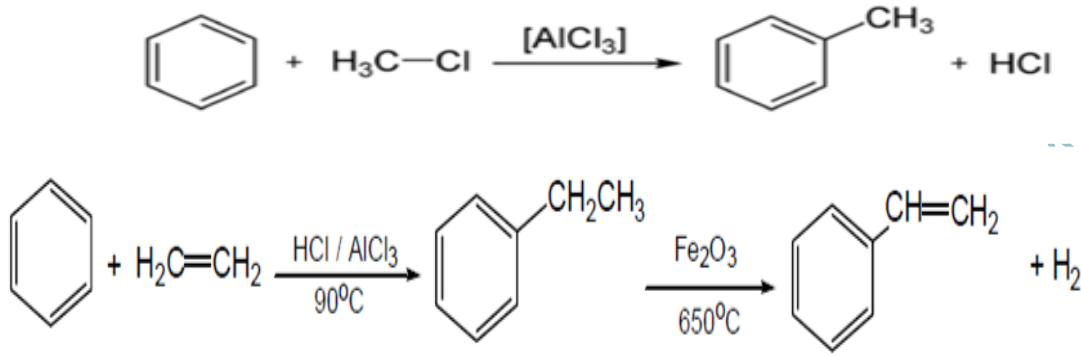


ثانياً : الألكلة :

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

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





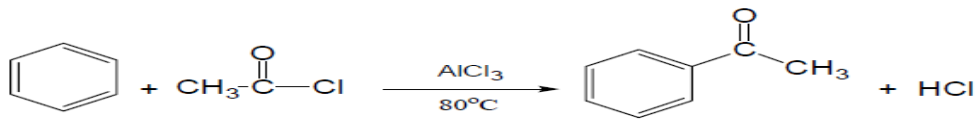
ثالثاً : الأسيلة - أسيلة فريدل-كرافت

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

المعادلة العامة:



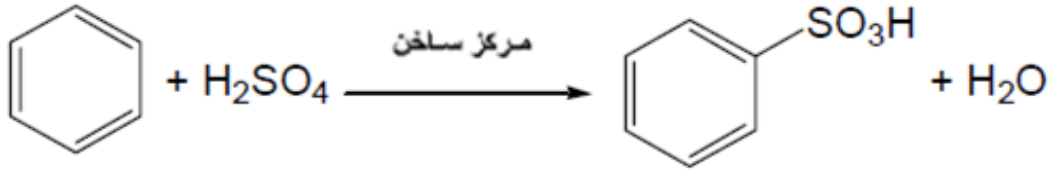
مثال :



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

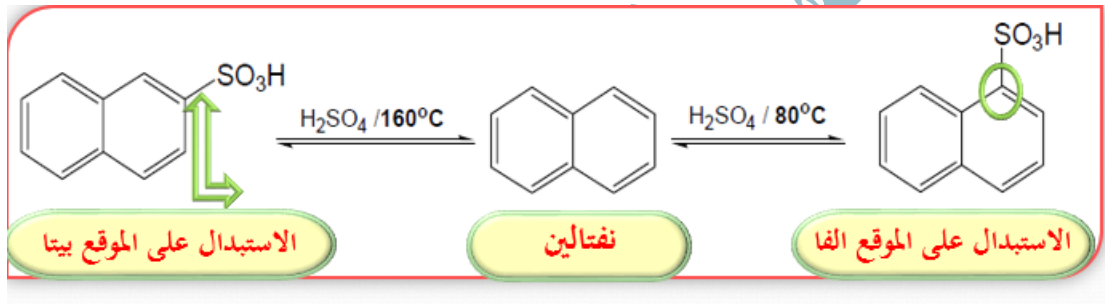
رابعاً : السلفنة :

تفاعل البنزن مع حمض الكبريت المركز ليعطي حمض بنزن سلفونيك/ حيث يتم استبدال بروتون او اكثر من الحلقة العطرية بزمرة سلفونيك SO_3H .

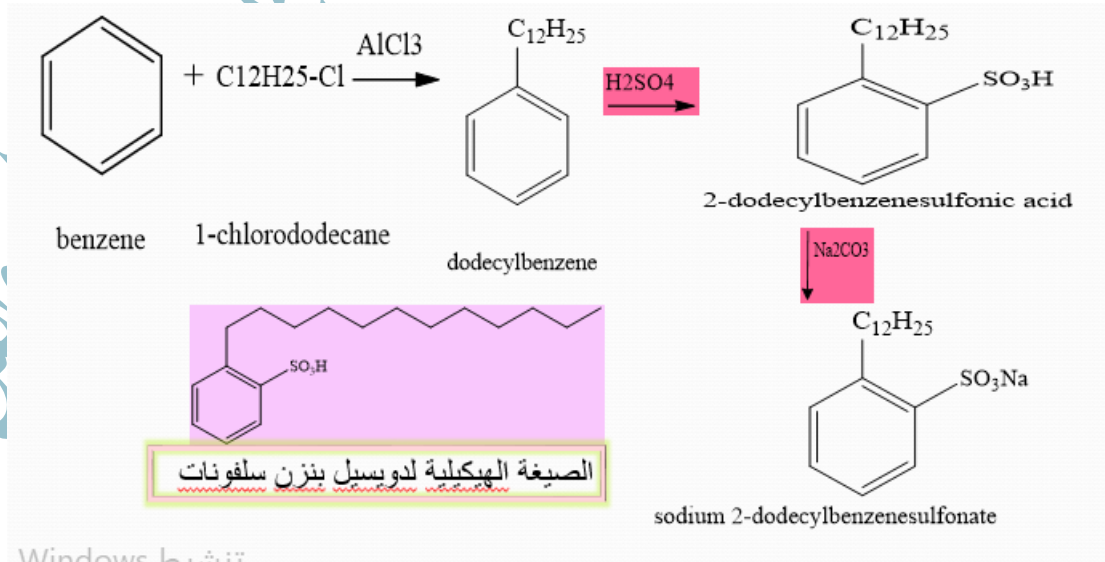
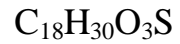


مثال : سلفنة النفتالين : يعتمد تفاعل سلفنة النفتالين /ونترجته كذلك/ على درجة الحرارة

درجة الحرارة المنخفضة يكون المستبدل في الموقع ألفا (1)بارتفاع درجة الحرارة يكون في الموقع بيتا (2)

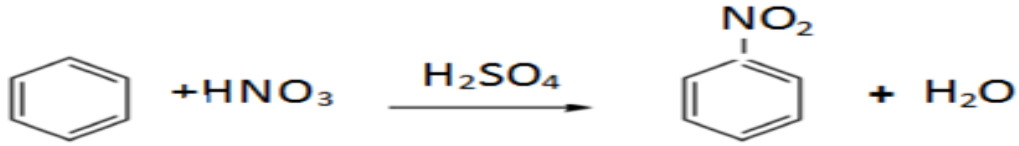


اكتب مخطط اصطناع دوديسيل بنزن سلفونات انطلاقاً من البنزن، علماً أن صيغته المجملة



خامساً : النترجة :

يتفاعل البنزن مع حمض الأزوت في وجود حمض الكبريت المركز كعامل مساعد ليعطي نيتروبنزن/ حيث يتم استبدال بروتون من الحلقة العطرية أو أكثر بزمرة نترؤ NO2 / .



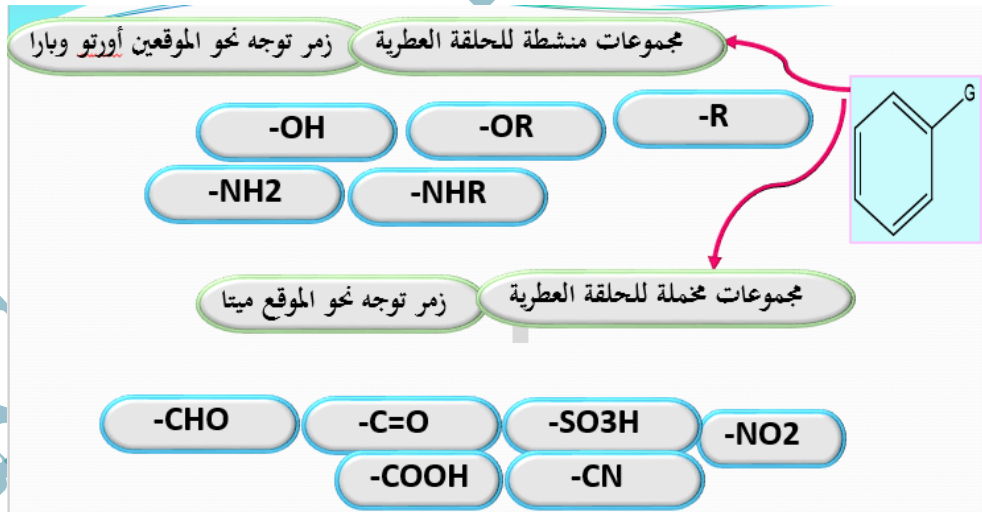
النوع الثاني من تفاعلات الاستبدال الاكتروفيلي العطري هو تفاعلات الاستبدال للحلقات العطرية المستبدلة .

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

أ - زمر توجه نحو الموقع 2، أورثو و الموقع 4، بارا

ب - نحو الموقع 3، ميتا.

نوضح في المخطط الآتي تصنيف هذه الزمر حسب قابلية التوجيه .



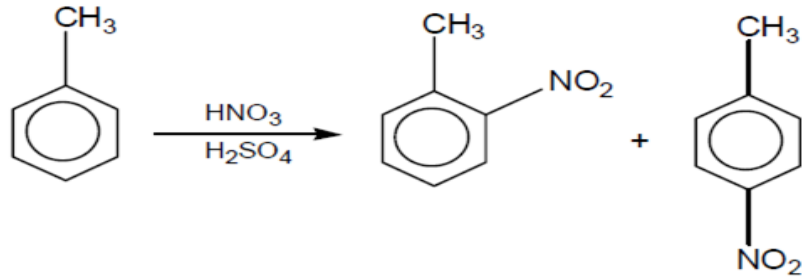
أولاً : تفاعلات الزمر المنشطة

الزمر المنشطة : هي الزمر ذات التأثير المانع على الحلقة العطرية ، حيث تزيد الكثافة الالكترونية وتنشط الحلقة العطرية وتنشط تفاعل الاستبدال اكثر من المخملة و

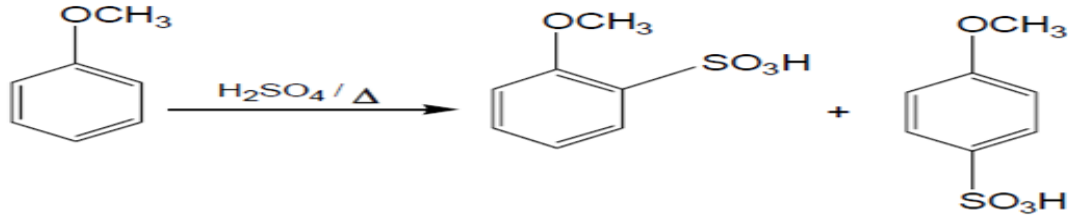
توجه نحو أورثو وبارا

مثل : تفاعلات الفنول ، تفاعلات الأنيلين ، تفاعلات التولن

1 - مثال : نترجة التولن

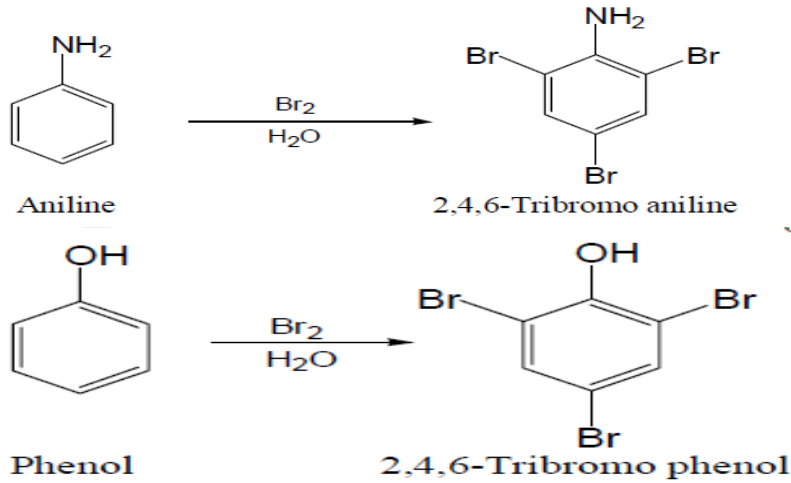


2 - تفاعلات ميتوكسي البنزن / الانيسول / :



3 - هلجنة الفينول و الانيلين

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



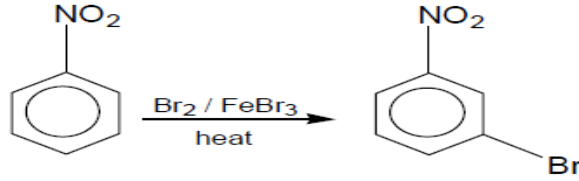
للتحكم في نواتج التفاعل منتج او اثبات يجب تغيير شروط اجراء التفاعل

ثانياً : تفاعلات الزمر المخملة :

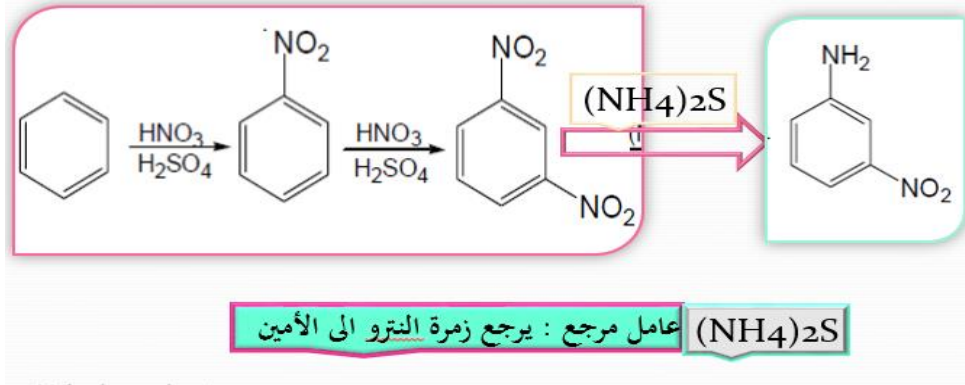
الزمر المخملة : هي الزمر ذات التأثير الساحب على الحلقة العطرية ، حيث تقلل الكثافة الالكترونية و تحمل الحلقة العطرية و تقلل سرعة تنشيط تفاعل الاستبدال مقارنة مع الزمر المنشطة و توجه التفاعل نحو الموقع ميتا

تفاعلات حمض البنزويك ، تفاعلات حمض السلفونيك ، تفاعلات نيترو البنزن ، تفاعلات
اسيتوفينون

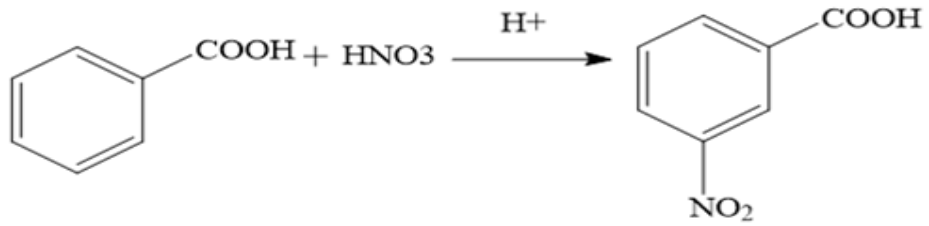
1- هلجنة نيترو بنزن



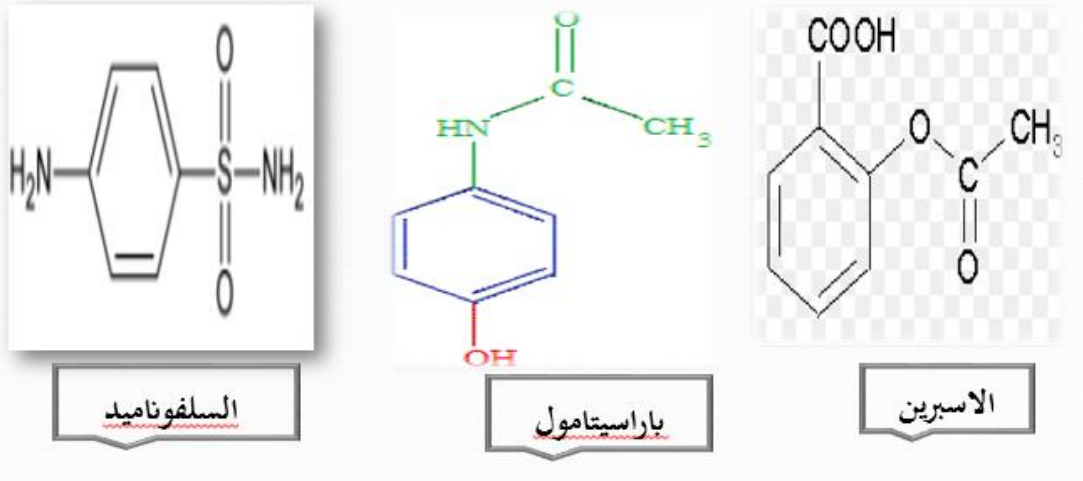
2- نترجة نيترو بنزن



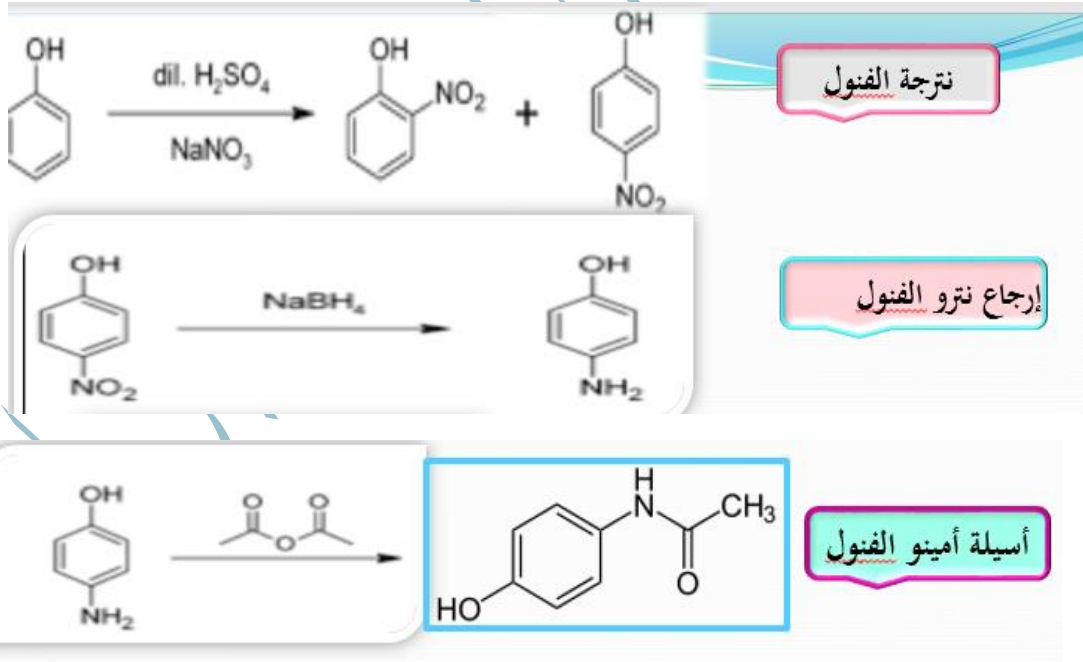
3- نترجة حمض البنزويك



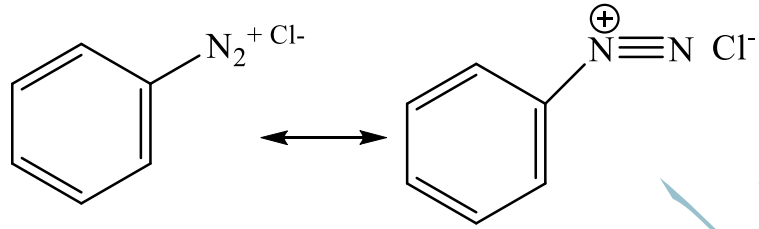
** إن مئات المركبات الدوائية تصنع بطرائق الاصطناع العضوي المختلفة نذكر على سبيل
المثال لا الحصر :



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



من التفاعلات العضوية الهامة جداً : تفاعلات الديأزة للحصول على أملاح الديازانيوم المستخدمة كمادة هامة في صناعة الأصبغة .
 الديأزة : هي تفاعل الامينات الأولية مع حمض الأزوتي/أو نترتيت الصوديوم / بوجود حمض كلور الماء للحصول على ملح ديازانيوم

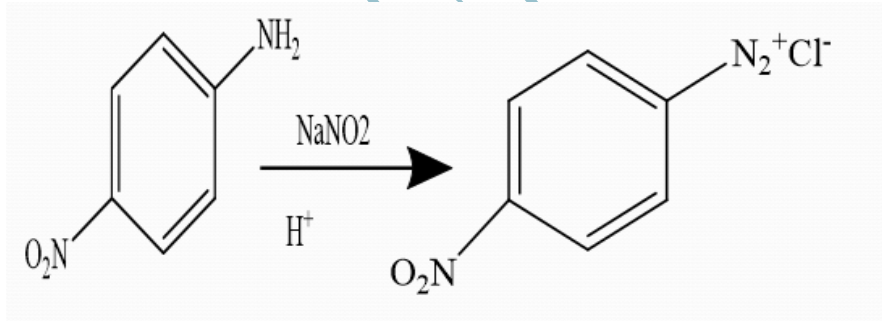


أهمية أملاح الديازونيوم :

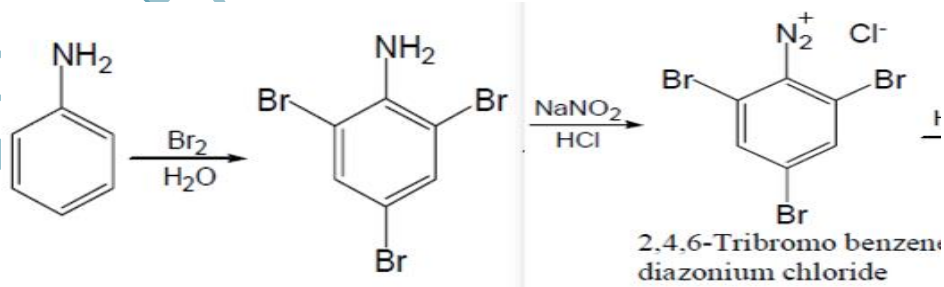
إن أملاح الديازونيوم مهمة جداً في اصطناع العديد من مشتقات البنزن حيث يعتمد نوع المركب الناتج تبعاً لطبيعة الكاشف المضاف.

حيث تستخدم مثلاً لاصطناع المشتقات الهالوجينية للبنزن
الاستخدام الأهم لها في اصطناع نوع هام من الاصبغة : اصبغة الأزو

مثال ديازة بارا نيترو الانلين



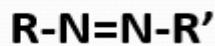
الديازة: ديازة 2,4,6- ثلاثي برومو الانلين



تحضير صباغ الأزو :

مركبات الأزو مركبات ملونة تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي

مركبات تحتوي على المجموعة الوظيفية



حيث R, R' الكيل او فيل

المجموعة الوظيفية ($N=N$) تسمى مجموعة أزو

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

إذاً مراحل اصطناع صباغ الازو :

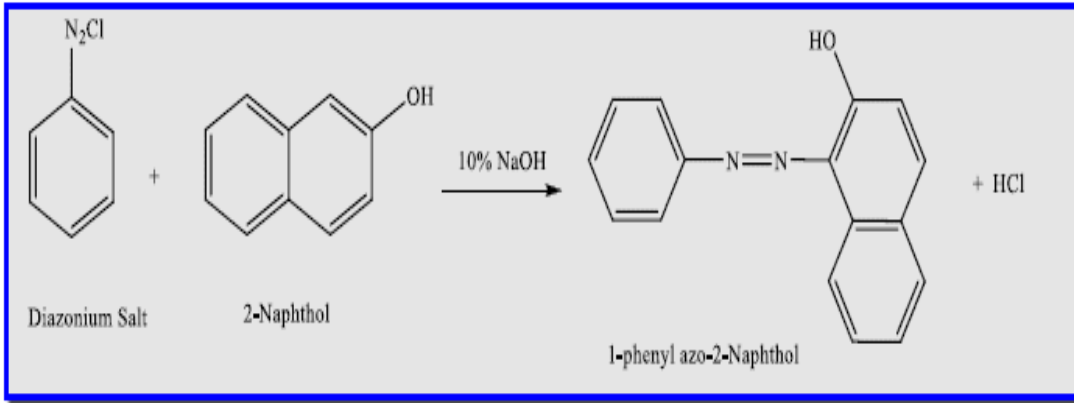
1- اصطناع ملح الديازونيوم

- تزاوج ملح الديازونيوم مع المركب العطري للحصول على الصباغ

المعادلة العامة :

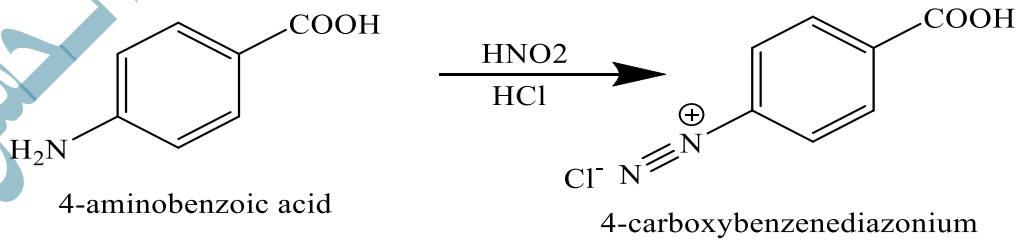


مثال 1:

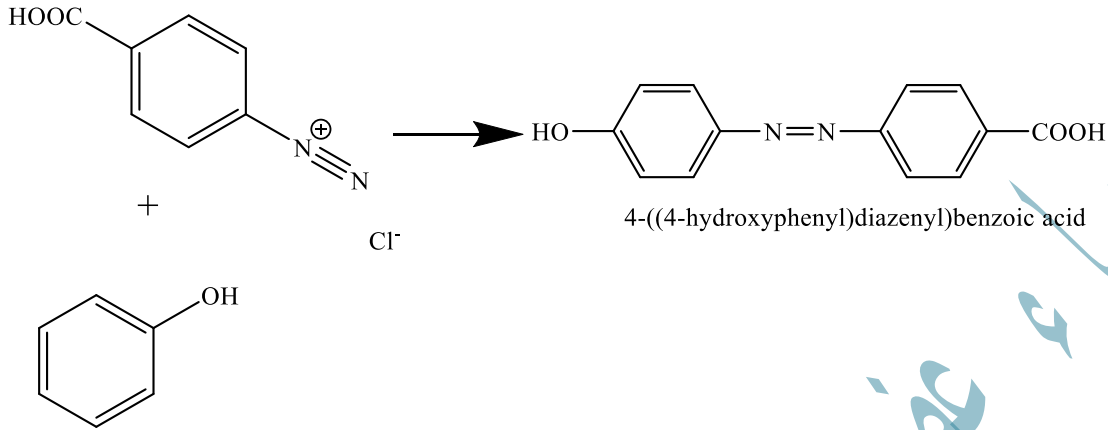


مثال 2 :

مرحلة أولى : اصطناع ملح ديازونيوم :



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

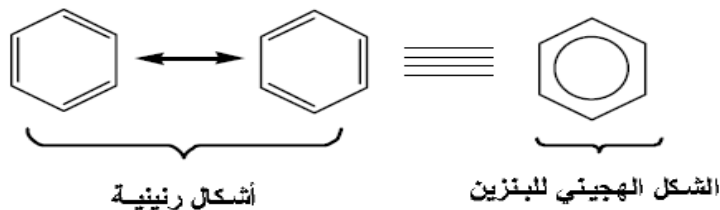


ما المقصود بالمصطلحات الآتية و ماهو تأثيرها على ظهور اللون أو الشدة اللونية الترافق ، الطنين ،

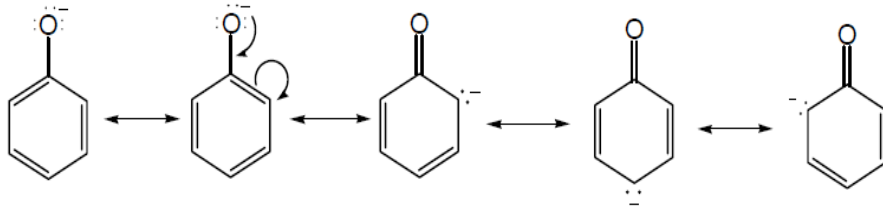
النظام المترافق أو النظام المقترن / Conjugated system /: هو في الكيمياء نظام للذرات المرتبطة بروابط تشاركية بتبادل أو تعاقب / فردي زوجي : $C=C-C=C$ و ينتج من هذا النظام المترافق حالة من عدم التموضع للإلكترونات داخل الجزيء العضوي حيث يؤدي وجود الترافق الى وجود حالة عدم التموضع للإلكترونات مما يزيد ثبات الجزيء و يقلل من الطاقة الكلية له

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

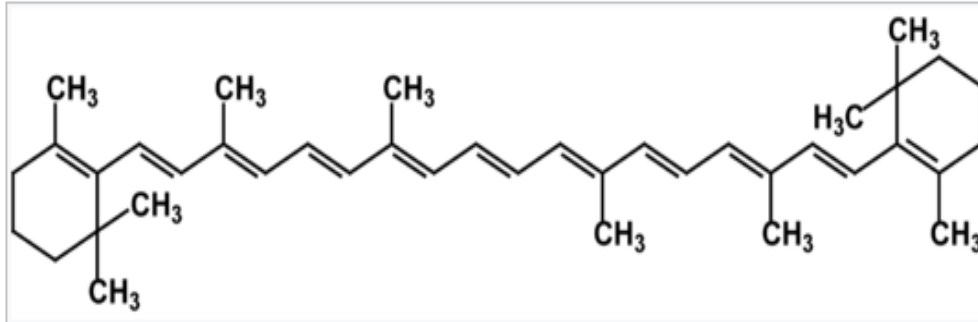
وجود الترافق وحالة عدم التموضع للإلكترونات تعطي ما يسمى بالطنين/ او الاشكال الطنينية / و المقصود به أن الالكترونات المشتركة بتشكيل الروابط لم تعد عائدة لذرة بل للجزيء ككل و كلما ازداد عدد الاشكال الطنينية ازداد استقرار و ثبات المركب أشكال طنينية للبنزن :



أشكال طنينية للفينول:

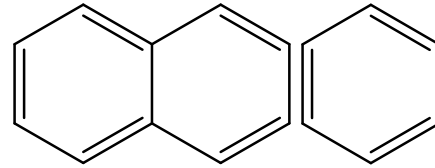


مثال عن الترافق / لاطلاع بيتا كاروتين فيتامين A موجود في الجزر



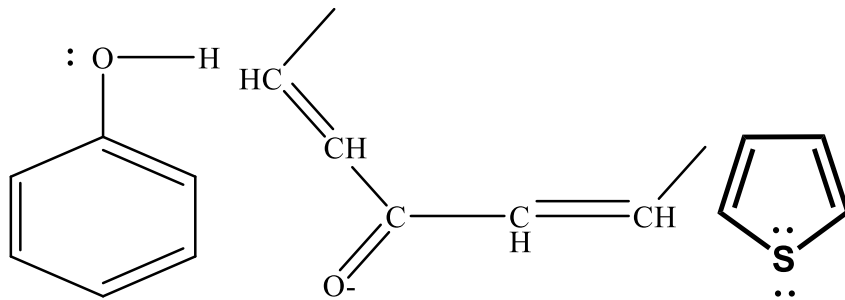
للنماذج المترافقة أنماط عدة ومن أهمها:

**الحلقات العطرية بكافة أنواعها



**الديانات المترافقة :

الأزواج الالكترونية الحرة المترافقة مع الروابط الثنائية



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

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

** أو التفاعل مع ماء البروم / HBr/ بوجود حمض لويس : يتفاعل البنزن و يزيل لزن

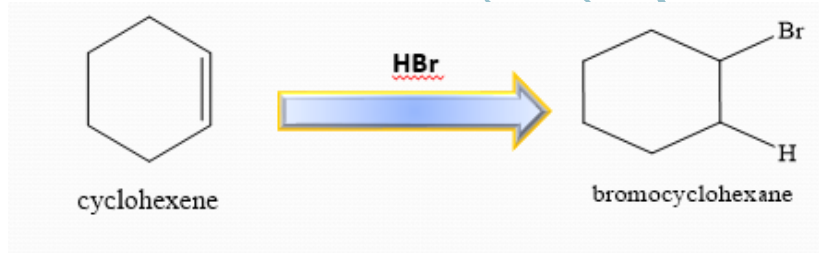
ماء البروم و لا يتفاعل معه حلقي الهكسان

كيف يمكن التمييز بين البنزن و حلقي الهكسين ؟

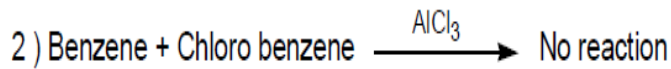
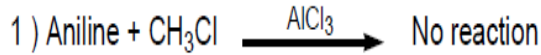
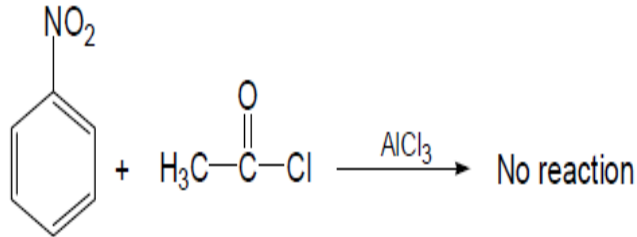
** من خلال التفاعل مع حمض الكبريت المركز : حيث يتفاعل حلقي الهكسين اسرع من البنزن .

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

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



أجب عن مايلي : فسر عدم حدوث التفاعل الآتي

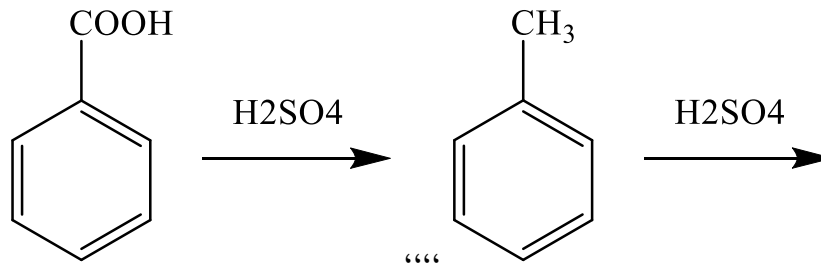


مبتدأً بالبنزن الحصول على المركبات الآتية :

**4 - كلورو بروبييل بنزن :

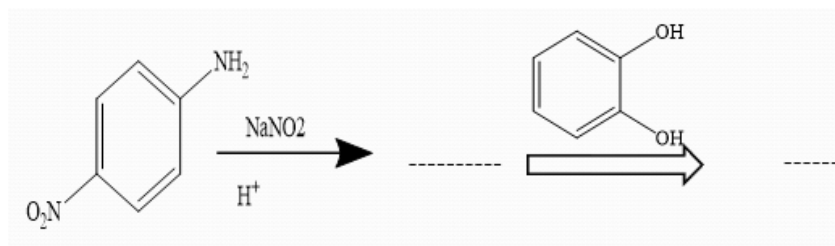
**ميتا كلورو نترو بنزن :

ما هي نواتج سلفنة كل من المركبات الآتية:التولن /الكيلات البنزن/ ، حمض البزويك، :

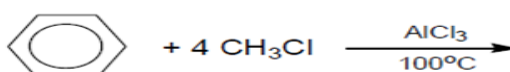


كيمياء عضوية (1) د. غدير الحسن

** أكمل المخطط الآتي :



** أكمل المعادلة الآتية سم المركب الناتج. منذا يسمى هذا التفاعل ؟



** سم المركبات الآتية :

