

**الباب الخامس**

**المركبات الأروماتية**

obeikandl.com

## الباب الخامس

### " المركبات الأروماتية "

### " Aromatic compounds "

كان كيكولية أول من شخص أن المركبات الأروماتية جميعها تحتوي على وحدات مكونة من ستة ذرات كربون وتحفظ هذه الوحدات بكيانها واستقرارها خلال معظم التفاعلات الكيميائية . ومع تقدم الزمن . تبين من خلال الدراسات والبحوث أن لهذه المركبات علاقة بتركيب البنزين . لذا أصبح اصطلاح " الأروماتية " يطلق على البنزين ومشتقاته ( البنزنويد ) ( Benzenoids ) وهذه المركبات حلقة ولكنها تختلف في صفاتها عن المركبات الحلقة الأليفاتية .

#### البنزين :-

البنزين له الصيغة الجزيئية  $C_6H_6$  وقد أوضحت الدراسات الأولية أن جزيئة البنزين غير مشبعة . ولأنها غير مشبعة فإننا نتوقع أن تعاني تفاعلات الإضافة ، كإضافة البروم مثلاً ، الا أن جزيئة البنزين لا تتفاعل مع البروم في رابع كلوريد الكربون ولا يزيل لون البروم . وحتى إضافة الهيدروجين لا تتم تحت الظروف إلا بوجود محفز مثل النikel .

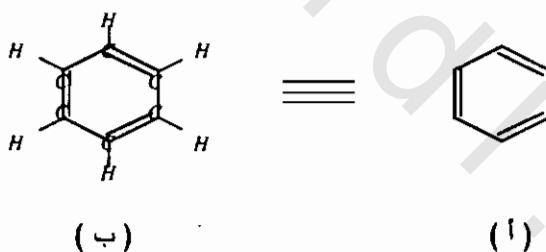
غير أن البنزين يتفاعل مع البروم بوجود حامض لويس مثلاً  $FeBr_3$  كعامل مساعد حيث تحل ذرة البروم محل ذرة هيدروجين في جزيئة البنزين مع انبعاث  $HBr$  . ونتيجة لهذا التفاعل يحصل مشتق واحد للبنزين أحادي البروم هو البرومو بنزين ، ولا يحصل خليط من مشتقات البنزين أحادي البروم . ويدل هذا أما على وجود ذرة هيدروجين واحدة في جزيئة البنزين يمكن استبدالها أو أن جميع ذرات الهيدروجين المرتبطة بالحلقة متكافئة من حيث الموقع والفعالية وإن استبدال أي منها يعطي نفس المشتق . وللتوصل إلى الاستنتاج الصحيح يجب فهم تركيب جزيئة البنزين أولاً .

## تركيب البنزين :-

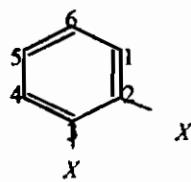
ان تحليل العناصر يدل علي أن الصيغة الجزيئية للبنزين هي  $C_6H_6$  . وهذه الصيغة تختلف عن صيغة السايكلو هكسان  $C_6H_{12}$  (الأكان ذو الحلقة السادسية) . ويظهر ان الفرق في عدد ذرات الهيدروجين هو ( 6 ) ويتوقع من هذا الاستنتاج ان البنزين يجب أن يدخل تفاعلات الإضافة المعروفة للمركبات غير المشبعة دون أي صعوبة الا أن الحقيقة هي عكس ذلك .

ان مقاومة البنزين دخول تفاعلات الإضافة الخاصة بالألكينات ودخوله تفاعلات التعریض الأيونية واستقراره العالى كلها تؤلف الخاصية الأروماتية التي يتمتع بها البنزين ومشتقاته .

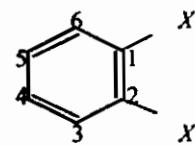
وقد اقترح كيكولية التركيب الحقى للبنزين حيث تكون ذرات الكربون في حلقة سداسية وترتبط مع بعضها بروابط منفردة ومزدوجة متباعدة وتكون لكل ذرة كربون ذرة هيدروجين مرتبطة بها . ان هذا التركيب الحقى المقترح من قبل كيكولية يجب على بعض التساؤلات : ان ذرات الكربون الستة جميعها مرتبطة بأربعة روابط . وان كل ذرات الهيدروجين في البنزين متكافئة .



لکننا لو أمعنا النظر في الشكل ( ب ) لوجدنا أن الروابط المزدوجة هي بين ذرات الكربون 1 ، 2 و 3 ، 4 و 5 ، 6 . والروابط المفردة هي بين ذرات الكربون 2 ، 3 و 4 ، 5 و 6 ، 1 . ماذا يعني لنا هذا التركيب الثابت للروابط . أتنا لو استبدلنا ذرتى هيدروجين على ذرة الكربون - 1 وذرة الكربون - 2 لحصلنا على الأيزومر ( ج ) يختلف عن الأيزومر الناتج عن استبدال ذرتى هيدروجين على ذرة الكربون - 2 وذرة الكربون - 3 ( د ) .



(د)

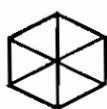


(ج)

الروابط المزدوجة في الأيزومر ( ج ) هي بين ذرتى الكربون اللتين تحملان ( X ) . أما في الأيزومر ( د ) فain ذرتى الكربون هاتين تربطهما رابطة منفردة . وبسبب هذا التصور أقترح كيكولية ان للبنزين صيغتين وأن هاتين الصيغتين في حالة توازن مستمر - لا يمكن فصل الواحدة عن الأخرى .



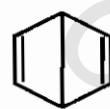
وعلى الرغم من أن إضافة هذا المقترح من قبل كيكولية قد أجاب على التساؤلات . فإننا ندرك في الوقت الحاضر بأنه لا توجد للبنزين صيغتان أصلًا . الا ان المعنين في الكيمياء مازالوا يستعملون صيغة كيكولية لأسباب عملية وهي مفضلة على جميع التراكيب المقترحة الأخرى للبنزين .



صيغة كلوس



صيغة لاتيرغ



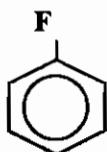
صيغة دبور



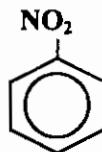
صيغة ثيل

## تسمية مشتقات البنزين :-

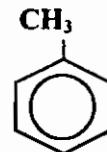
تستعمل طريقة في تسمية مشتقات البنزين أحادية التعويض في معظم المركبات يكون البنزين الأسم الأم يسمى المشتق عندئذ بالحاق اسم البنزين باسم المجموعة المعرفة كما في :



فلوروبنزين

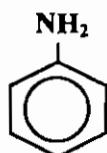


نيترو بنزين

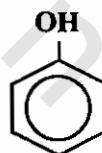


مثيل بنزين

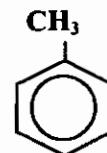
ولبعض المركبات أسماء خاصة تشمل المجموعة المعرفة والبنزين معاً ، مثل الميثيل بنزين الذي غالباً ما يسمى طولوين ( Toluene ) ، والهيدروكسي بنزين الذي يسمى بالفينول ( Phenol ) والأمينو بنزين الذي يسمى بالأنيلين ( Aniline ) .



أنيلين

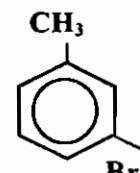
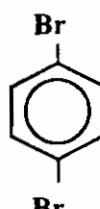
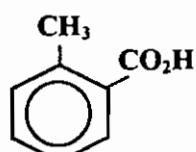


فينول

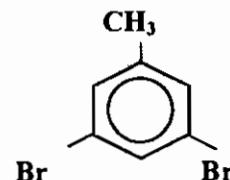
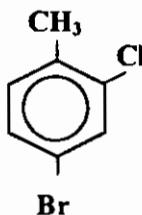


طولوين

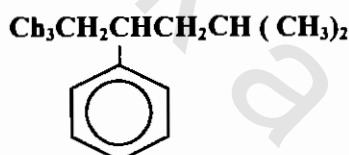
أما في حالة مشتقات البنزين ثنائية التعويض فيجب أن نشير في تسمية المركب إلى الموقع النسبي للمجموعتين المعرفتين . توجد ثلاثة أيزومرات لمشتقات البنزين ثنائية التعويض . ويثار لها بـ أورثو ( Ortho ) ، ميتا ( meta ) وبارا ( Para ) وتخترق إلى ( P<sup>-</sup> , m<sup>-</sup> , O<sup>-</sup> ) . ومن هذه المركبات .



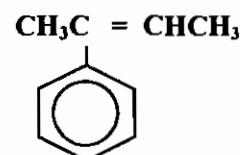
اما اذا كانت هناك أكثر من مجموعتين معاوضتين فستعمل في هذه الحالة الأرقام لتعيين مواقع المجاميع . كما في الأمثلة :



وفي حالات أخرى تعتبر مجموعة الفنيل (فنيل) مجموعة معاوضة على سلسلة الكربون الأليفاتي :

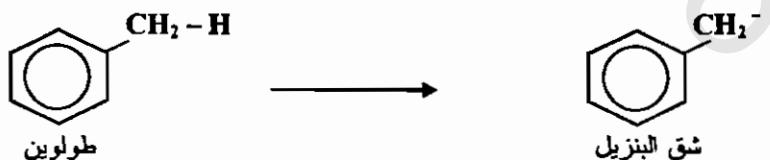


-2 - مثيل - 4 - فنيل هكسان



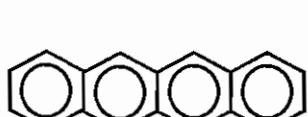
-2 - فنيل - 2 بيوتين

ويمكن استعمال أحدي الرموز التالية بدلاً من رسم حلقة البنزين  $-\text{Ph}^-$  أو  $-\text{O}^-$  أو  $\text{C}_6\text{H}_5$  لمجموعة الفنيل أما مجموعة البنزيل فيقصد بها المجموعة المشتقة من الطولوين .

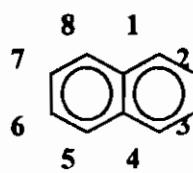


## المركبات الأромاتية المحتوية على أكثر من حلقة :

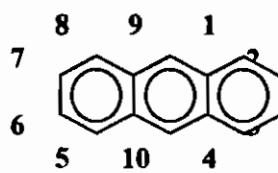
1- هذه المجموعة من المركبات الأромاتية متعددة الحلقات المتتجانسة .



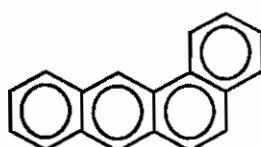
نفاثين  
naphthacene



نفالين  
naphthalene

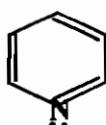


انثراسين  
anthracene

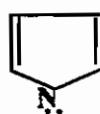


بنزو [A] انثراسين  
Benzo-[A] anthracene

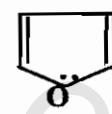
2- توجد مركبات أромاتية في الطبيعة تحتوي حلقتها أيضاً على عنصر آخر غير الكربون وتسمى هذه المركبات "بالحلقية غير المتتجانسة" وفي أدناه بعض الأمثلة :



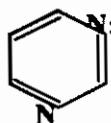
بريدين  
Pyridine



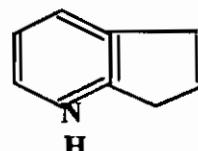
بيرول  
Pyrrole



فيوران  
Furan



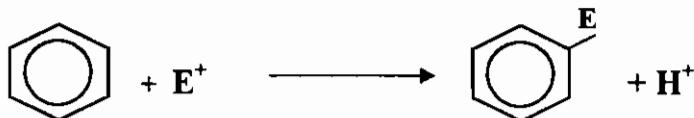
برimidين  
Pyrimidene



أندول  
Inbole

## التفاعلات الأروماتية ( تفاعلات التعويض الباحثة عن الألكترونات ) :

تمتاز التفاعلات الأروماتية بأنها تفاعلات تعويض . وتنتمي بوجود كواشف باحثة عن الألكترونات . لذلك تسمى هذه التفاعلات بـ " تفاعلات تعويض باحثة عن الألكترونات " . ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل العام التالي :



حيث  $\text{E}^+$  يمثل كاشف باحث عن الألكترونات وبواسطة تفاعلات التعويض الباحثة عن الألكترونات يمكن تحضير مشتقات البنزين المغيرة التي لا يمكن الحصول عليها بطريقة أخرى وفي هذا الفصل سوف نحاول شرح التفاعلات التي من خلالها يمكن أدخال :

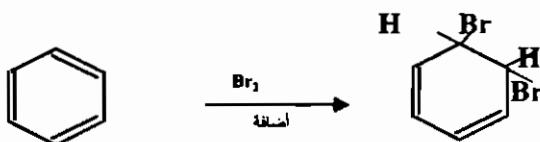
- 1- مجموعة نيترو ( $\text{NO}_2$ ) وتسمى بتفاعلات النيترة .
- 2- مجموعة الهالوجين ( $\text{X}$ ) وتسمى بتفاعلات الهلجنة .
- 3- مجموعة حامض سلفونيك ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) وتسمى بتفاعلات السلفنة .
- 4- مجموعة الكيل ( $\text{R}$ ) وتسمى تفاعلات الأكلة .
- 5- مجموعة أسيل ( $\text{RCO}$ ) وتسمى بتفاعلات الأسيلة .

كل هذه التفاعلات تتطلب مهاجمة كاشف باحث عن الألكترونات لحلقة البنزين .  
وسوف ندرس كل تفاعل على حدة ونوضح ميكانيكيته .

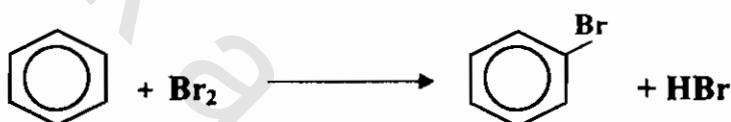
### أ- الهلجنة :-

سبق وأن تكلمنا عن تفاعلات الأكينات مع البروم . ويحدث هذا التفاعل بسرعة وفي درجات حرارة منخفضة حيث يضاف البروم إلى الأكين .  
إن هذا التفاعل طارد للحرارة وذلك لأن حصول رابطتي كربون - بروم مصحوب بانبعاث طاقة أكبر من الطاقة اللازمة لكسر رابطة بروم وفتح رابطة  $\pi$  وعلى العكس

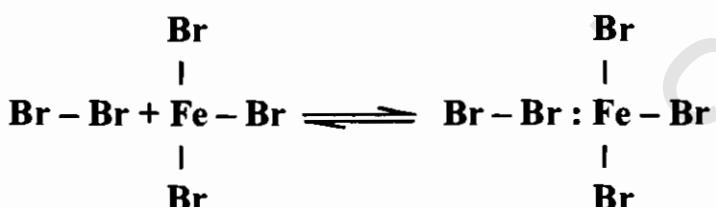
فإن إضافة جزيئه بروم إلى الرابطة المزدوجة من حلقة البنزين يكون مصحوباً بإمتصاص طاقة :-



ان البروم لا يتفاعل مع البنزين تحت نفس الظروف المستعملة في تفاعله مع الألكينات . ولكن عند إضافة أحد حواضن لويس الملائمة مثل بروميد الحديد يحدث التفاعل ويكون الناتج إحلال نتره بروم محل نتره هيدروجين في حلقة البنزين بدلاً من تفاعل الإضافة المتوقعة :



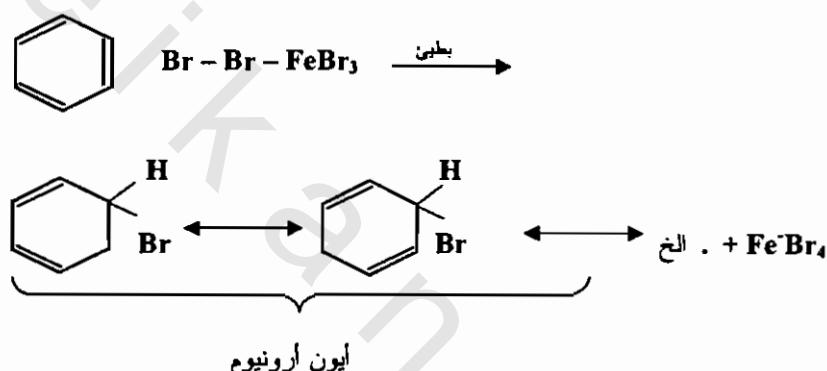
وهذا التفاعل طارد للحرارة أيضاً . ان وجود حامض لويس كمحفز يساعد على سحب أيون البروميد السالب بقوّة من جزيئه البروم تاركاً أيون البروميوم الموجب (  $\text{Br}^+$  ) أو ما يسمى بالكافش الباحث عن الإلكترونات



ان الناتج الوسطي من تفاعل أيون البروميوم مع البنزين هو كاربوكاتيون متبدال ( Conjugated cation ) . ولهذا الأيون شكل فراغي حلقي مسطح تكون فيه نتره الكربون الحاملة لنتره البروم المشبعة ( كربون رباعي السطوح ) مرتبطة مع بقية

ذرات الكربون الخمسة لحلقة البنزين حيث تنتشر الشحنة الموجبة وبذلك يكتب هذا الكاتيون استقراراً كما يتضح :

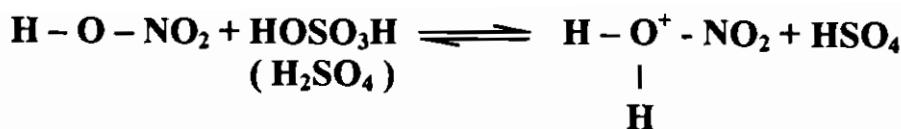
والخطوة التالية بعد تكون الناتج الوسطي (الأيوني) هو فقدان بروتون (نزع بروتون من أيون الكربوكاتيون) لكي تسترجع التفاعل نظام  $\pi$  المستقر (اللاموقعية - الصفة الأروماتية) وتكون محصلة التفاعل ناتج يتم فيه تعويض احدى بروتونات الحلقة بنزرة هالوجين = بروم (بدلاً من تفاعل الإضافة المتوقع في أنظمة  $\pi$ ) . ويساعد في نزع البروتون وجود أيون  $\text{FBr}_4^-$  السالب . ويمكن أن تلخص خطوات التفاعل بـ :



### بـ- النترة ( Nitration )

يتفاعل البنزين مع مزيج من حامض النيتريك وحامض الكبريتيك المركzin حيث يتكون النيتروبنزين . وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

- تكوين أيون النيترونيوم ( Nitronium ion )  $\text{NO}_2^+$  ( كاشف باحث عن الالكترونات ) .



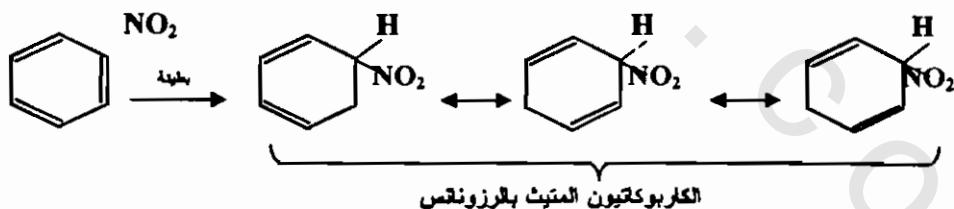
ويمكن تلخيص المعادلتين بـ



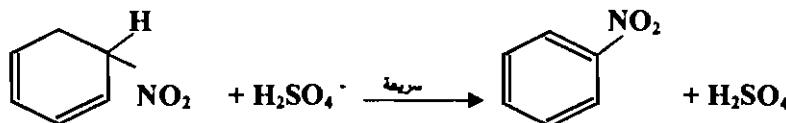
ان ايون النيترونيوم يشبه جزيئه ثاني أكسيد الكربون حيث تكون الجزيئه خطية (مسطحة) ويعتبر كاشف باحث عن الألكترونات قوياً .



2- يتفاعل ايون النيترونيوم مع البنزين وكوناً للكربوكاتيون :



3- استخلاص بروتون من ايون الكربوكاتيون (بندادينيل) بواسطة القاعدة  $\text{HSO}_4^-$  ويكون المركب نيتروبنزين .



### ج - السلفنة ( Sulfonation )

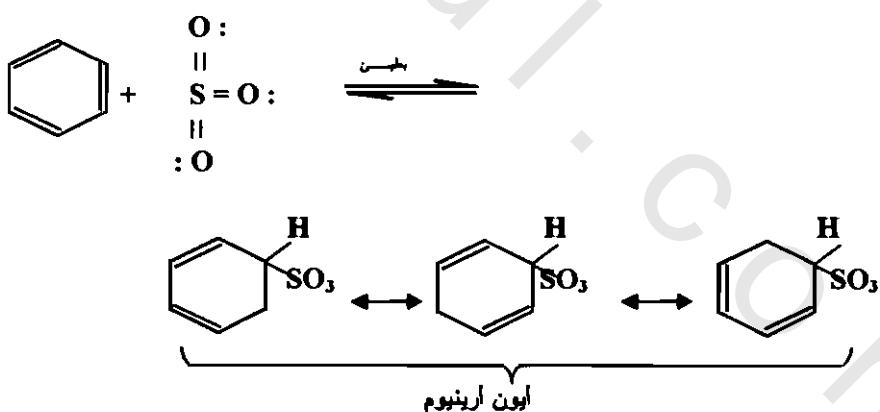
يتفاعل البنزين مع حامض الكبريتيك الداخن في درجة حرارة الغرفة معطياً حامض البنزين سلفونيك . إن حامض الكبريتيك الداخن يحتوي على ثالث أكسيد الكبريت (  $\text{SO}_3$  ) .

ويمكن لتفاعل السلفنة أن يحدث في حامض الكبريتيك المركز إلا أن التفاعل يكون أبطأ . كما رأينا في تفاعل النيتررة فإن تفاعل السلفنة يتم بخطوات يمكن تلخيصها كالتالي :

1- ( في حالة استعمال حامض الكبريتيك المركز فقط ) .



2- ويحدث التفاعل التالي بين ثالث أكسيد الكبريت والبنزين .



3- ثم انتقال بروتون من الكاربوكانيون إلى القاعدة  $\text{HSO}_4^-$



٤- يتم تبادل بين القاعدة السلفونات وحامض الهيدروكسونيوم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) .



جميع خطوات عكسيّة وتصل حالة إتزان . أي إننا عند كتابة معادلات تفاعل البنزين أو مشتقاته مع حامض الكبريتيك يجب أن نشير إلى حالة الإتزان في معادلة التفاعل .



ويعني ذلك أنه يمكن تحرير البنزين من حامض البنزين سلفونيكي في تفاعل عكسي . ويتحقق ذلك بمعادلة حامض السلفونيكي مع حامض الكبريتيك المخفف وإمرار بخار خلال مزيج التفاعل باستمرار (في مثل هذه الظروف وجود كمية كبيرة من الماء ينزع الإتزان إلى جانب الأيسر من التفاعل ويتحرر البنزين .

د- الأكلة : ( تفاعل فريدل - كرافتس ) :-

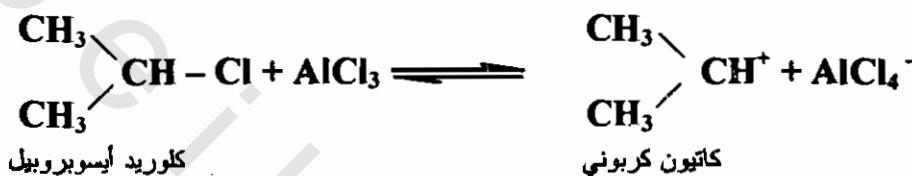
### Fridel-Crafts alkylation reaction :-

إن تفاعلات فريدل - كرافتس هي تفاعلات تعويض باحث عن الألكترونات حيث يكون الكاشف الباحث عن الألكترونات أيون الألكيل كاربونيوم (كاربوكانبيون) أو أيون الأسيليوم  $\text{RCO}^+$  والذي سيأتي ذكره في تفاعل الأسيلة وبإتباع هذا التفاعل يمكننا مشتقات الألكيل ومشتقات الأسيل للبنزين .



وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية :-

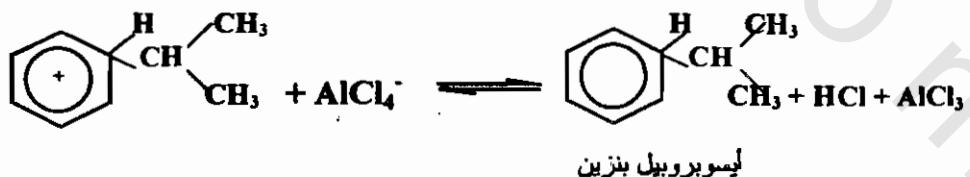
1- يتم تكوين الألكليل كاربونيوم بمساعدة هاليد الألومونيوم أو هاليد البورون .



2- مهاجمة أيون الألكليل كاربونيوم حلقة البنزين وتكون أيون كاربونيوم آخر  
مثبت الرزونانس .



3- سحب بروتون من أيون الكاربونيوم الوسطي من قبل القاعدة  $\text{AlCl}_4^-$



ويعتمد تكوين الكاربوكانيون الوسطي على نوع هاليد الألكليل المستعمل . فمركبات هاليدات الألكليل الأولية لا تكون أيون كاربونيوم بسهولة . ومن المعتقد أن حامض

لويس يكون معقداً مستقطباً مع هاليد الألكيل الأولى تزداد فيه سعة ذرة الكربون في البحث عن الإلكترونات :

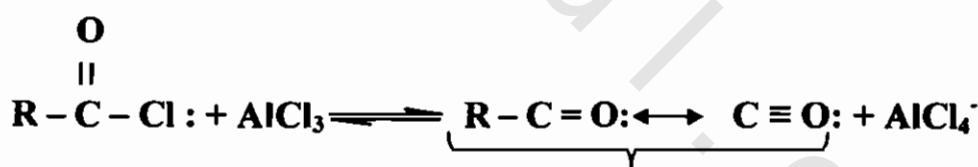


أما في حالة استعمال هاليدات الكيل الثانوية أو الثالثية فإن تكوين أيون الكربونيوم أسهل.

### هـ - الأسيلة : (تفاعل فريدل - كرافتس)

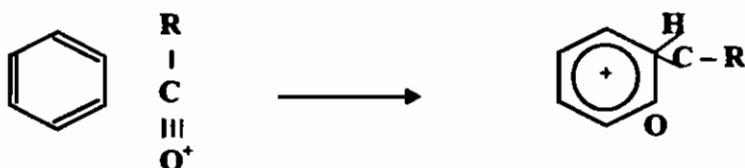
#### Friedel-Crafts acylation :-

يتضمن تفاعل الأسيلة إحلال مجموعة أسيل في حلقة البنزين . إن مجموعة الكربونيل تكون قاعدية . ويمكنها تكوين معقد مع حامض لويس قوي مثل كلوريد الألومنيوم .



أيون سيليوم (مجن طين)

وتكون الخطوة الثانية في التفاعل هي الخطوة المحددة البطيئة وهي مهاجمة أيون الأسيليوم للحلقة الأروماتية وتكون تكوين أيون كاربونيوم آخر .

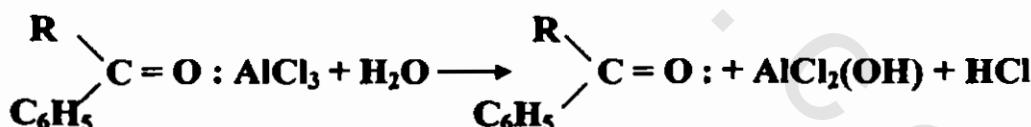


أيون لرينيوم

أما الخطوة الثالثة فهي لفظ بروتون من أيون الكاربونيوم هذا واستعادة النظام الأروماتي للحلقة .



وكما يظهر ان خطوات تفاعل الأسيلة مشابهة تماماً لخطوات التفاعل الباحثة عن الألكترونات الأخرى ويكون الناتج النهائي في هذا التفاعل كيتوناً أروماتياً . وبسبب ارتباط مجموعة الكربونيل بحلقة البنزين يصبح له مركز قاعدي . لذلك يتكون معقد مع كلوريد الأمونيوم . كناتج نهائي في تفاعلات الأسيلة . ولكن خلال عمليات فصل المادة يتحطم هذا المعقد بفعل الماء .

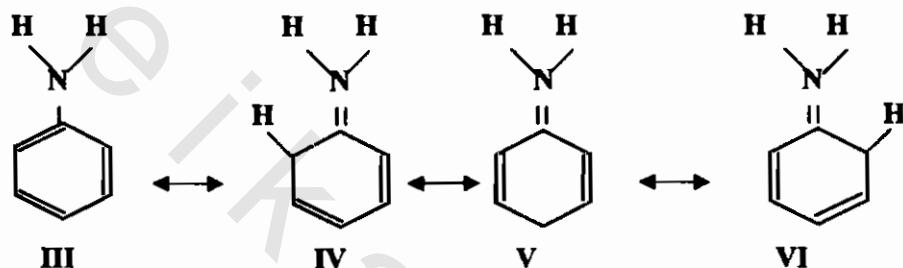


### تأثير المحاميع المعرفة ( الفاعلية والتوجيه ) :

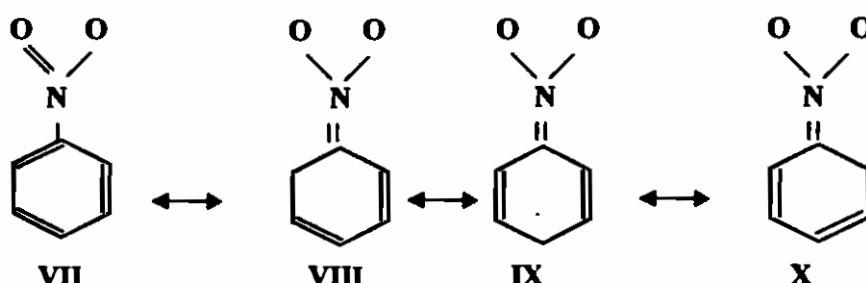
#### أ- شرح التوجيه استناداً إلى توزيع الشحنة :

يعتمد توزيع الشحنة في مشتقات البنزين على تأثير قطبية المجموعة المعرفة . فعندما تكون المجموعة الموجودة فعلاً على حلقة البنزين هي

$\text{R}^-, \text{N}^-, \text{H}_2^-, \text{RO}^-, \text{HO}^-$  فإن الكاشف الباحث عن الألكترونات المهاجمة تحتل الموضع أورثو البارا بالنسبة لتلك المجموعة . إن الصفة المشتركة بين هذه المجاميع هو أن الذرة المرتبطة فيها مباشرة بالحلقة تحتوي على الأقل مزدوج الكتروني غير مشترك يستطيع الإشتراك في رز وناس مع الحلقة الأروماتية مما يؤدي إلى زيادة الكثافة الألكترونية في الموقعين أورثو والبار



ان الأشكال ( VI , IV ) تمثل التراكيب الرزوماتية الواهبة للأثيلين . ويظهر من هذه التراكيب ان أعلى تركيز للشحنة السالبة هو في موقع الأورثو والبارا . لذا فإن الكاشف الباحث عن الألكترونات سيهاجم بطبيعة الحال واحداً من هذه المواقع أو أكثر . حيث يحصل الارتباط . ونظراً لزيادة تركيز الكثافة الألكترونية في الموضع الأورثو والبارا فإن وجود المجموعة المعرفة هذه على حلقة البنزين قد ساهم في زيادة فعالية الحلقة ، أي أنها سهلت تفاعلات التعويض بوجودها .

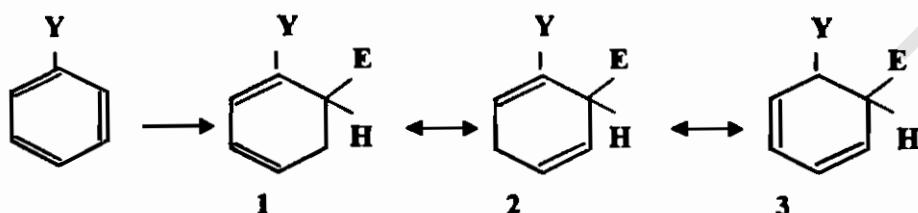


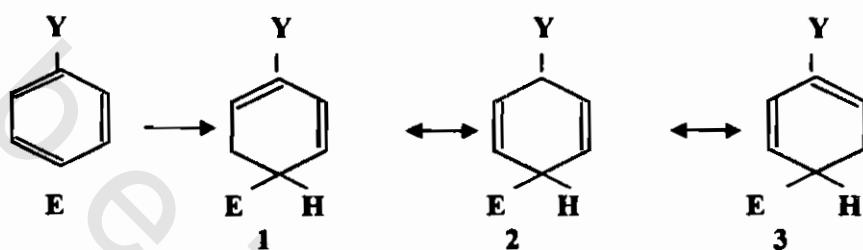
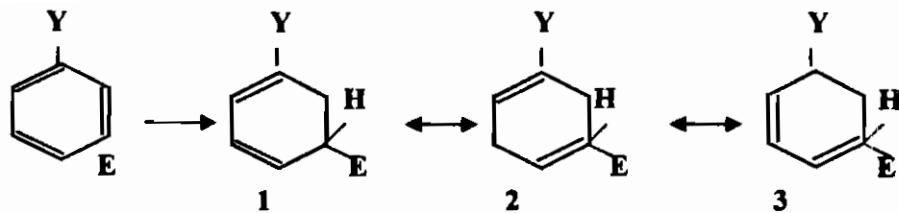
وعندما تكون المجموعة المعروضة على الحلقة هي أحدي هذه المجاميع :  $\text{CHO}$  ،  $\text{NO}_2$  ،  $\text{SO}_3\text{H}$  . فإن تأثيرها على تفاعل التعويض الباحث عن الألكترونات هو توجيه الكاشف المهاجم نحو موقع الميتا . وتحتوي هذه المجاميع على الأقل على ذرة ساحبة للألكترونات تستطيع سحب الكثافة الإلكترونية من الحلقة عن طريق التأثير الحاث أو عن طريق الرزونانس ولذلك نقل الكثافة الإلكترونية في موقعى الأورثو والبارا وتسهل التعويض في الموقع الميتا .

ويظهر من التركيب الواهية للبنزوين (IX - X) ان الحلقة تحتوي على شحنة موجبة في الموقعين الآخرين من هذه الحالة يكون نسبياً أعلى كثافة الكترونية : لذا فإن المجاميع هذه توجه الكراشف الباحثة عن الألكترونات إلى الموقع الميتا . ان الكثافة الإلكترونية العالية نسبياً في الموقع ميتا هي نتيجة تأثير المجموعة إضافية في سحب الألكترونات عن الموقعين الأورثو والبارا وليس بسبب إكتساب الكترونات إضافية في هذا الموقع ، مما يقلل من فعالية الحلقة بصورة عامة . لذا فإن المجاميع المعروضة منها النوع الموجه للموقع ميتا تؤدي إلى خفض فعالية حلقة البنزين . أي أن تفاعلات التعويض تكون أصعب (أبطأ) بوجودها .

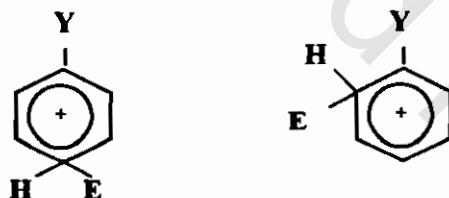
### بـ- شرح التوجيه معتمدأ على استقرار أيون الكربونيوم (مقد ٥) :-

لناخذ المركب (XI) حيث  $\text{Y}$  يمثل مجموعة معروضة على حلقة البنزين . عند تفاعل (XI) مع كاشف باحث عن الألكترونات (E) تتكون عدة أيونات كاربونيوم كتواتج وسيطة اعتماداً على هجوم الكاشف على الموقع أورثو أو بارا أو ميتا .

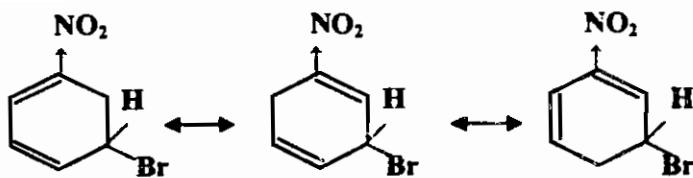




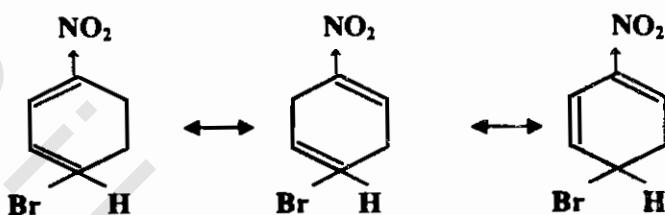
فإن كانت المجموعة (Y) واهبة للألكترونات (-NH<sub>2</sub>) فإن الشحنة الموجبة في (أ 3) و (أ 1 جـ) تصبح أكثر انتشاراً بسبب دخول Y في روزونانس مع الحلقة وحملها شحنة موجبة في حالة ناتج الأورثو والبارا الوسطيين . ولذلك يكون ناتج الأورثو والبارا الوسطيين أكثر استقراراً من ناتج الميتا الوسطي والمجموعة Y توجه نحو الأورثو والبارا .



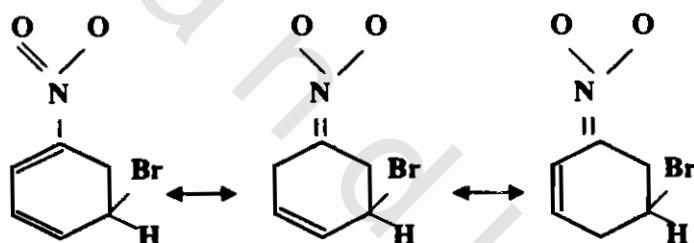
اما إذا كانت المجموعة (Y) ساحبة للألكترونات (مثل CN<sup>-</sup>) ففي هذه الحالة يكون ناتج الميتا الوسطي (بـ) أكثر استقراراً من ناتجي الأورثو والبارا الوسطيين لأن التركيبين (أ 1 جـ) و (أ 3) لم تعد مهمة بسبب وجود شحنتين موجبيتين على ذرتين متجاورتين فيما (كما هو الحال في أ 3 و أ 1 جـ) وبالتالي فإن أيون الكربونيوم الوسطي يكون أكثر استقراراً . لذا نأخذ المثال التالي : هلبنة النيتروبنزرين بالبروم . كما ذكرنا سابقاً توجد ثلاثة نواتج وسطية نتيجة مهاجمة الكاشف الباحث عن الألكترونات (Br<sup>+</sup>) .



هجوم بارا



غير ثابت إلى حد كبير



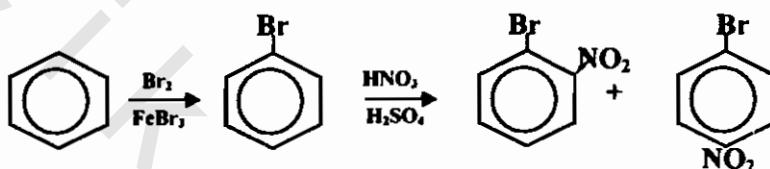
في ناتجي الأورثو والبارا الوسطيين لا تكون مهمة التراكيب الرزوناتية التي تحمل فيها ذرة نتروجين مجموعة النتروجين وذرة الكربون التي تحمل مجموعة النتروشحنة موجبة . لذا فإن مثل هذه التراكيب لا تهب إلى أيون الكربونيوم بسبب طاقتها العالية . أما في حالة ناتج الميتا الوسطي فلا يمكن كتابة تراكيب رزوناتية مثل هذه . لذا فإن ناتج الميتا الوسطي أكثر استقراراً من ناتج الأورثو والبارا الوسطيين في هذه الحالة . وعلى هذا الأساس فإن مجموعة النترو توجه نحو الميتا .

## بعض التطبيقات لتفاعلات التعويض الباحثة عن الألكترونات :

توضح الأمثلة كيفية اختيار الخطوات الصحيحة في الوصول إلى المركب المراد تحضيره .

لنأخذ مثلاً إننا نود الحصول على المركب أورثو - برومونتروبنزين .

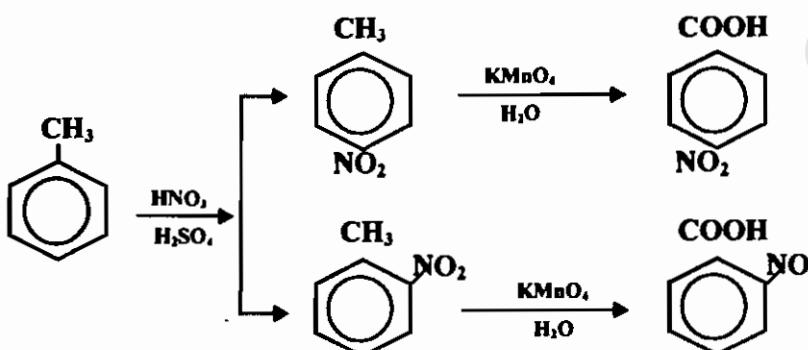
بما أن نزرة البروم موجهة نحو الأورثو - والبارا فإننا نبدأ بتفاعل إدخال نزرة بروم للحلقة ( البنزين ) أولاً .



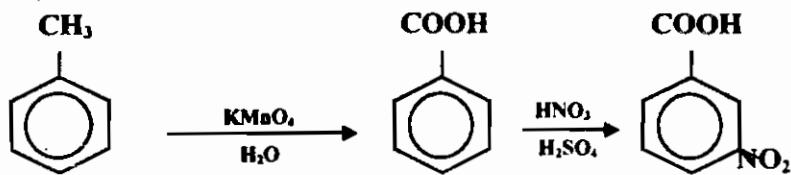
ويمكن فصل المشتقتين الناتجين عن بعضهما بواسطة التقطر التجزيئي . فلو أجرينا تفاعل النترة أولاً لحصلنا على الناتج النهائي ميتابرو ونيتروبنزين .

### مثال آخر :

في تحضير أحماض ميتا وبارا وأورثو - نتروبنزوين فإننا نبدأ من الطولوين لتحضير حامضي بارا وأورثوبنزوزين . وذلك بنитьة الطولوين أولاً ومن ثم أكسدة مجموعة الميثيل .

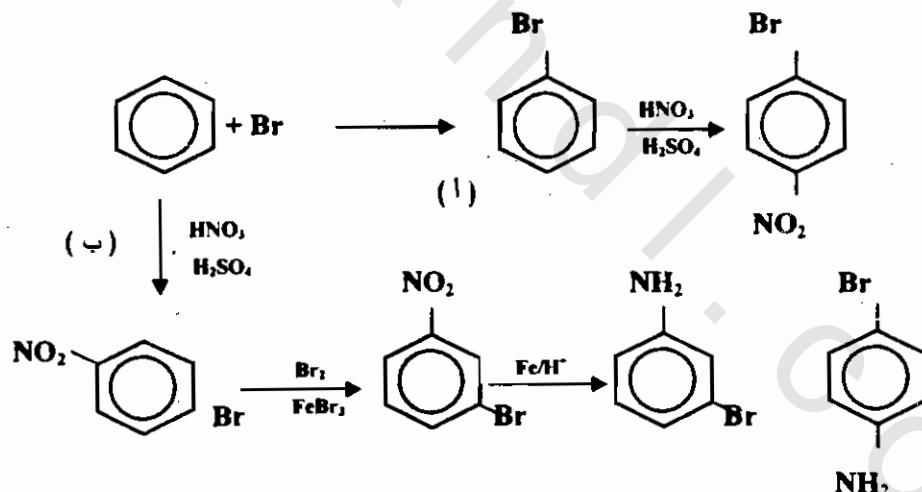


اما حامض الميتا بيتروبنزويك فإنه يحضر حسب الخطوات التالية ( لاحظ أولوية تفاعل الأكسدة هنا ) .



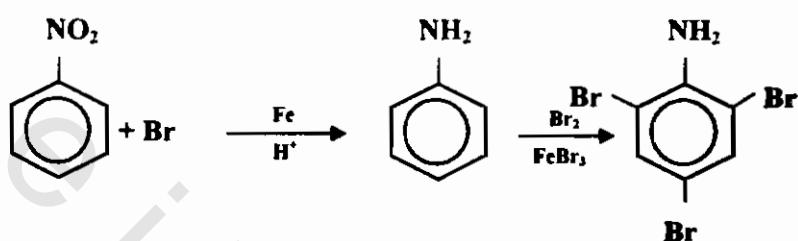
مثال :

يتطلب تحضير بارا برومومانلين ادخال مجموعة أمين ونرة بروم على حلقة البنزين . ويمكن في هذه الحالة هلاجنة البنزين بالبروم أولاً ومن ثم نيترة الناتج وأخيراً احتزال مجموعة النيترو إلى الأمين بواسطة برادة الحديد وحامض ( المسلك أ ) .



اما اذا اجرينا التفاعل بعكس الخطوات السابقة فان الناتج النهائية يكون ميتا - برومومانلينين ( المسلك ب ) .

ويمكن ان تخترل مجموعة النترو الي الأمين قبل القيام بتفاعل الهلجنة . الا أن الأنلين  
الناتج يكون فعالاً جداً تجاه تفاعلات التعويض الباحثة عن الالكترونات .  
وبذلك تدخل أكثر من نرة بروم واحدة في تركيب الناتج النهائي ( 2 ، 4 ، 5 - ثلاثي  
بروموأنلين ) :

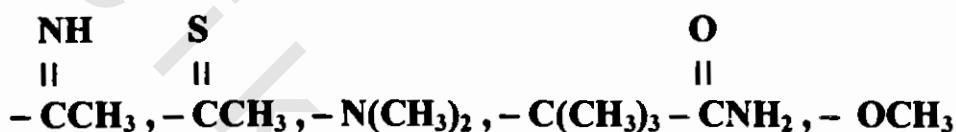


## الأسئلة

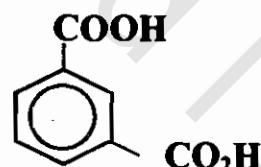
1- أكتب الصيغة التركيبية للمركبات التالية :

- أ- 2 ، 4 ، 6 ثلاثي فلورو بنزين .
- ب- بارا - نترو أثيل بنزين .
- ج- بارا - كلورونتروبنزين .
- د- ثالثي فنيل مينال .

2- بين أي من المجاميع التالية ساحبة وأي منها واهبة للأكترونات .

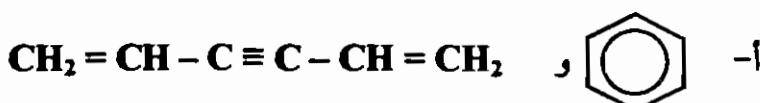


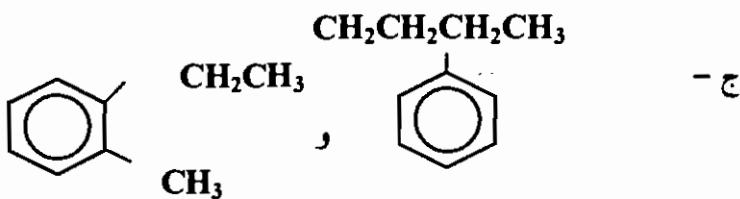
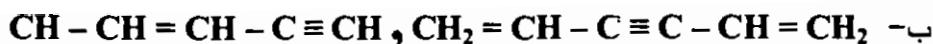
3- شبهان تركيبيان ( أيزومران ) لهما الصيغة  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  الشبه ( أ ) يتآكسد بواسطة  
برمنجنات البوتاسيوم الى حامض البنزويك أما الشبيه الثاني ( ب ) فإنه يتآكسد  
إلى حامض ميتافثاليك .



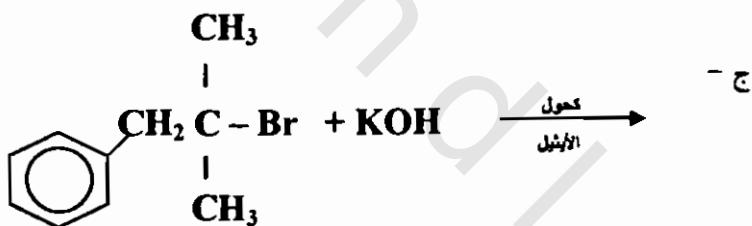
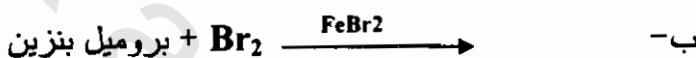
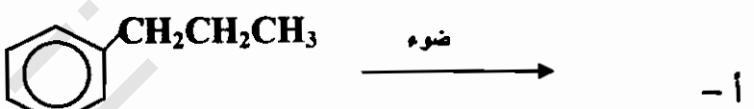
شخص الشبيهين الجزيئيين ( أ ) و ( ب )

4- وضع كيف يمكنك التمييز بين ازواج المركبات التالية :  
( قد تحتاج الى أكثر من تفاعل كيميائي لكي تحقق النتيجة )





5- أكمل المعادلات التالية :



6- اكتب بمعادلات كيف تحضر المركبات التالية : مبتدئاً بالبنزين أو التلوين وأية مركبات أليفاتية ولا عضوية أخرى .

دـ- حامض بارا - مثيل السلفونيك

أـ- بروموبنزين

هـ- نتروبنزين

بـ- حامض البنزوويك

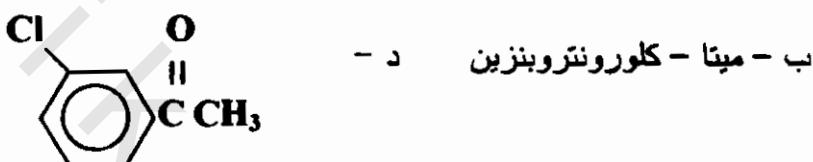
وـ- مثيل فنيل كيتون .

جـ- اتيل بنزين

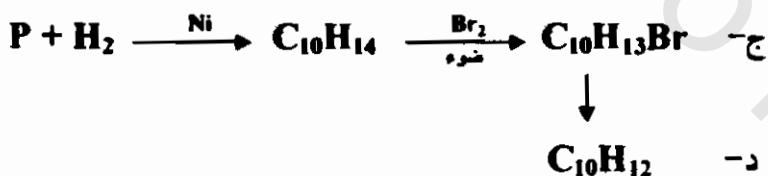
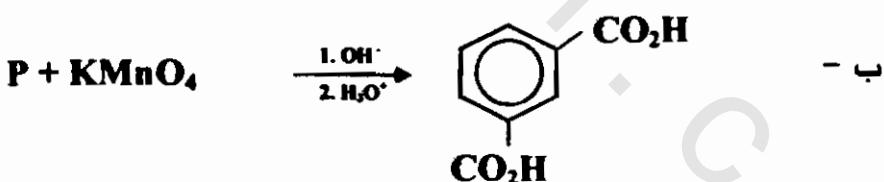
7- اشرح لماذا تكون جميع أطوال الأواصر ( C - C ) في البنزين وسطياً بين طول الأاصرة المنفردة وطول الأاصرة المزدوجة ؟

8- اكتب معادلات هجنة كل من : سايكلوهكسان ، سايكلوهكسين والبنزين مع البروم . ووضح كيف تكون هذه المركبات مختلفة .

9- اكتب معادلات تحضير المركبات التالية : مبتدءاً بالبنزين وأية مواد لا أروماتية ومواد لا عضوية أخرى :



10- المركب ( P ) صيغته الجزيئية  $C_{10}H_{12}$  . يمكننا إجراء التفاعلات التالية معه :-

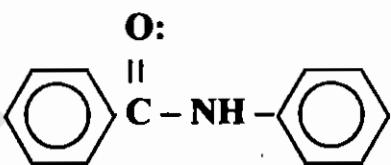


إن المركب الناتج في ( د ) هو شبه جزيئي ( ليزومر ) للمركب ( p ) اكتب الصيغة التركيبية للمركبين .

11- اكتب تراكيب ( الروزناس ) لأيونات الأرلينيوم الناتجة من تفاعل أثيل بنزين مع كاشف باحث عن الإلكترونات .

12- أي من الطرفيتين في المركبين التاليين تتوقع أن تدخل في تفاعل التعويض الباحث عن الإلكترونات أسرع ؟ ووضح ذلك مستخدماً التراكيب الرزوناتية :

أ - بنزانلайд ( Benzanilide )



ب - بنزوات الفنيل ( phenylbenzoate )

