

الباب الثالث عشر

المركبات العطرية

- ١ - مقدمة .
- ٢ - طرق تسمية المركبات العطرية .
- ٣ - طرق التحضير .
- ٤ - الخواص الطبيعية
- ٥ - الخواص الكيماوية .
- ٦ - تركيب حلقة البنزين .
- ٧ - طبيعة الروابط في حلقة البنزين .
- ٨ - النظرة الحديثة لتركيب جزيء البنزين .
- ٩ - ميكانيكية التفاعلات الإستبدالية على حلقة البنزين .
- ١٠ - التشابه في المركبات العضوية .
- ١١ - توجيه الاستبدال على الحلقة البنزينية .

الباب الثالث عشر

المركبات العطرية

AROMATIC COMPOUNDS

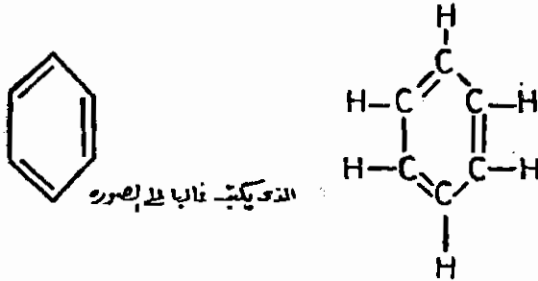
أولاً - مقدمة

يوجد مجموعة أخرى من المركبات بخلاف المركبات الأليفاتية وهي المركبات العطرية وهذه المجموعة الأخيرة من المركبات تختلف عن المركبات الأليفاتية في خواصها الطبيعية وفي تفاعلاتها السكياوية - كما أن المركبات العطرية تتركب أساساً من حلقة غير مشبعة مكونة من ستة ذرات كربون بالإضافة إلى ذلك فإن المركبات العطرية عند تعريضها لعدد من العمليات يفتج عنها غالباً البنزين Benzene أو أحد مشتقاته وأي محاولة لتقليل عدد ذرات الكربون في الحلقة يؤدي ذلك إلى تحطيم العطرية aromaticity لهذه المركبات وتكتسب صفات أخرى غير صفات المركبات العطرية . ولهذا فإن لفظ المركبات العطرية يعني مركبات حلقة البنزين ومشتقاتها وشبهاتها .

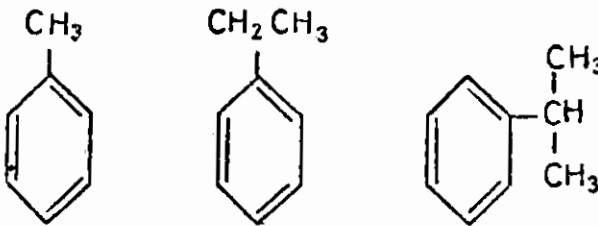
وأول من اكتشف البنزين نفسه هو فاراداي Faraday عام ١٨٢٥ الذي عزله من الإسطوانات الذي كان مضغوطاً فيها غاز إضاءة كان قد سبق الحصول عليه من مصادر طبيعية . تلى ذلك هوفمان Hofmann عام ١٩٤٥ الذي عزل البنزين من قطران الفحم Coal - tar وهو المصدر الرئيسي للحصول على البنزين ومشتقاته حتى الآن

ثانياً : طريقة تسمية المركبات العطرية

الوحدة الأساسية للمركبات العطرية هو البنزين نفسه الذي تركيبه

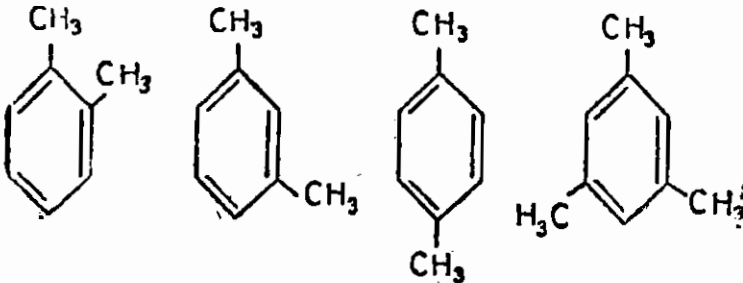


أما باقي السلسلة الأيدروكربونية للبنزين فتعتبر أنها مشتقات السكيلية له .
ولهذا يطلق عليها أسماءها الطبيعية أو تسمى باسم : الألكيل بنزين :
وعلى هذا :



تولين = ميثايل بنزين إيثايل بنزين إيزوبروبايل بنزين

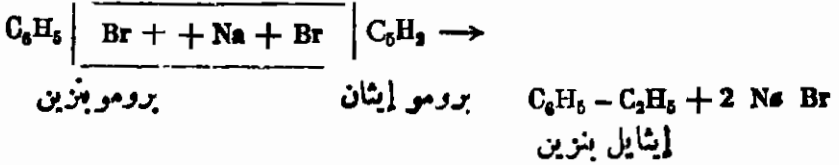
وفي الأفراد الأكبر من ذلك والتي تحتوي على مجموعتين السكيليتين أو أكثر
على حلقة البنزين فإن موضوع المجموعات الألكيلية يمكن تحديده بترقيم أركان
الحلقة البنزينية بالأرقام ١ ، ٢ ، ٣ ... الخ والامثلة على ذلك :



١ : ٣ : ٥ - ناك ١ : ٤ : ٥ - ناني ميثايل ١ : ٣ : ٥ - ناني ميثايل ١ : ٢ - ناني ميثايل
(ميتا-زين) (بارا-زين) (ميتا-زين) (أورثو-زين)

(٢) تفاعل فرتز - فتيج Wurtz - Fittig reaction (١٨٦٤) :

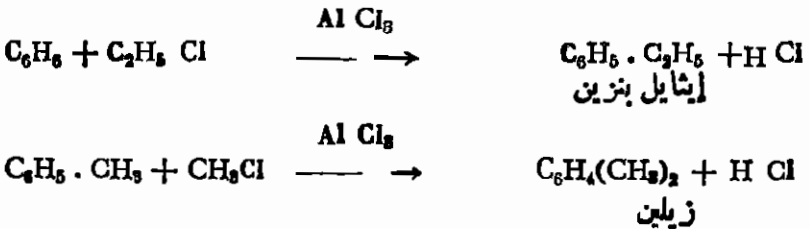
يمكن تحضير المشتقات الألكيلية للبنزين بتفاعل معدن الصوديوم مع خليط من هاليدات الألكيل والاراييل في الإثير . ولهذا فان :



وهذه الطريقة تماثل طريقة فرتز لتحضير البرافينات المغببة .

(٣) تفاعل فريدل - كرافتس Friedle-Carft's reaction

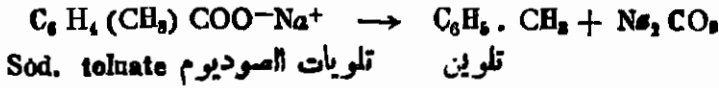
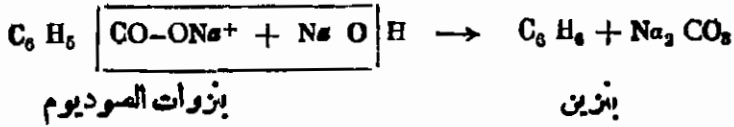
يمكن تحضير المشتقات الألكيلية للبنزين بطريقة أفضل . وذلك بتفاعل هاليد الكيل مع البنزين في وجود كلوريد ألومنيوم لا مائي كعامل مساعد :



ويمكن بهذا التفاعل أن يتم استبدال جميع ذرات الأيدروجين في حلقة البنزين بمجاميع الكيلية - وهذا التفاعل باستعمال كلوريدات الألكيل أسهل من استعمال بروميدات الألكيل وهذه الأخيرة تكون أسهل عما لو استعمل يوديدات، الألكيل .

(٤) إزالة مجموعة الكربوكسيل من الأحماض العطرية Decarboxylation

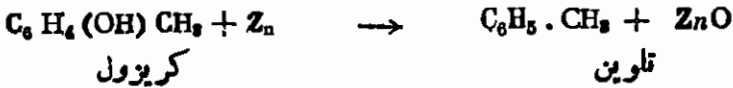
يمكن تحضير البنزين بإزالة مجموعة الكربوكسيل من حامض البنزويك وذلك بتسخين ملح الصوديوم لحامض البنزويك مع الصودا الجيرية كالآتي :



وهذه الطريقة مماثلة لطريقة تحضير البرافينات المشبعة بإزالة مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الدهنية. وهذه الطريقة قد استعملت لتحضير عينات من البنزين خالية من الشوائب التي كانت تتواجد دائما كشوائب في البنزين المستخلص من قطران الفحم.

(٥) إزالة الأكسجين من الفينولات :

عندما تقطر الفينولات مع بودرة الزنك فإنها تفقد الأكسجين وتعطى المركب العطري المقابل :



(٦) طريقة كليمنسن لاختزال الكيتونات : Clemmensen,

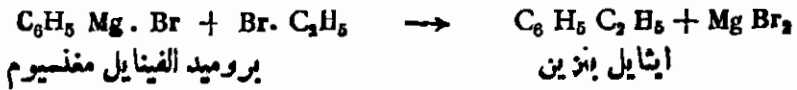
يمكن تحضير الأفراد العالية الوزن الجزئي للشحومات العطرية وذلك بإختزال الكيتونات العطرية الأليفاتية باستعمال ملحمن الزنك وحامض أيروكلوريك كالتالي :



والكيتون الذي يستعمل في هذا التفاعل يمكن الحصول عليه بتفاعل البنزين مع كلوريد الحامض المقابل باستعمال كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل مساعد (تفاعل فريدل - كرافتس).

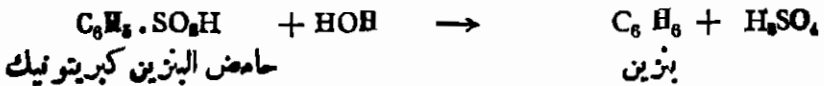
(٧) بأستعمال جوهـر جرينارد Grignard-reagent

يمكن تحضير مشتقات البنزين بتفاعل هاليد الالكيل (أو كبريتات الالكيل) مع بروميد الفينيل - مغنسيوم (جوهـر جرينارد) .



(٨) التحلل للمائي لأحماض الكبريتونيك Sulphonic acids :

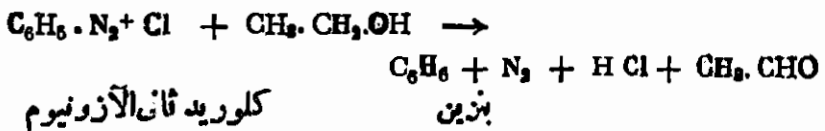
يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من الأحماض الكبريتونية بغليانها في حامض ايـدروكلوريك مخفف أو كبريتيك مخفف تحت ضغط كالآتي :-



وهذه الطريقة مفضلة في حالة فصل الايدروكربونات العطرية من الايدروكربونات الأليفاتية حيث أن الأولى يمكن أن يحدث لها كبرته Sulphonation إذا خلطت بحامض الكبريتيك بينما لا يحدث للأخيرة مثل هذا التفاعل .

(٩) اختزال أملاح ثاني الآزونيوم Diazonium Salts

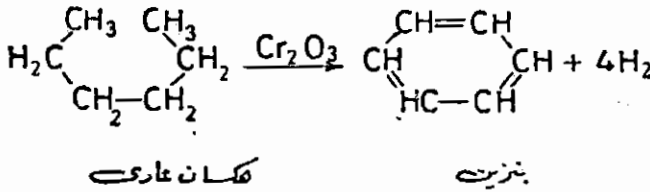
عندما تعامل أملاح ثاني الآزونيوم بالكحول فإنه ينتج من ذلك الايدروكربون المقابل .



علما بأن أملاح ثاني الآزونيوم تحضر من الامين المقابل بأستعمال حامض النيتروز HONO على درجة الصفر المتوى .

(١٠) تفاعلات تكوين الحلقة Cyclization

يمكن تحضير البنزين ومشتقاته بإمرار بخار البرافينات المشبعة طويلة السلسلة المستخرجة من البترول على أكسيد الكروم Cr_2O_3 كعامل مساعد (أكسيد كروم حمل على أكسيد ألومينوم Al_2O_3) على درجة $500^\circ C$. وهذه هي الطريقة التي يحضر بها البنزين ومشتقاته حالياً.



وبالمثل فإن الهبتان العادي ينتج التولين والأكتان العادي ينتج الأورثوزيلين

رابعا - الخواص الطبيعية

- (أ) البنزين ومشتقاته هي سوائل عديمة اللون لها روائح مميزة .
- (ب) هذه السوائل أخف من الماء ولا تذوب فيه ، وتمتزج بأى نسبة مع المذيبات العضوية مثل الكحول والإثير والبترول وغيرها .
- (ج) هذه السوائل تذيب الدهون وكثير من المركبات العضوية التي لا تذوب في الماء .
- (د) درجات غليان هذه السوائل تزايد بتزايد الوزن الجزيئي في السلسلة المتجانسة .
- (هـ) هذه المركبات لها درجة من السمية - فاستمرار استنشاق أبخرتها لمدة طويلة يعرض حياة الإنسان للخطر .

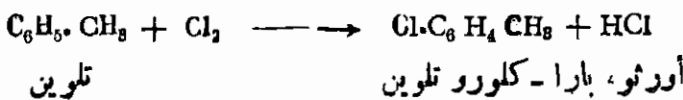
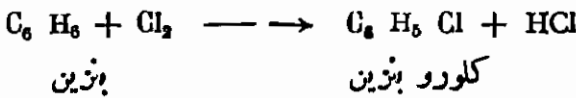
خامسا - الخواص الكيماوية :

يتركب البنزين من حلقة مكونة من ستة ذرات كربون ترتبط مع بعضها بثلاث روابط مزدوجة في تبادل مع ثلاث روابط فردية بينما مشتقات البنزين تتكون باستبدال أحد ذرات الأيدروجين المرتبطة بأحد ذرات الكربون بذرة أو أى مجموعة كياوية . ونظرا لان الحلقة البنزينية الغير مشبعة شديدة الثبات أمام تفاعلات الإضافة (التي يحدث فيها كسر لرابطة مزدوجة) فان تفاعلاتها كلها تقريبا هي تفاعلات استبدالية بينما مجموعة الألكيل المرتبطة بحلقة البنزين تتعرض لتفاعلات الاستبدال العادية بالهالوجينات كما يمكن أن تتأكسد بالجواهر المؤكسدة .

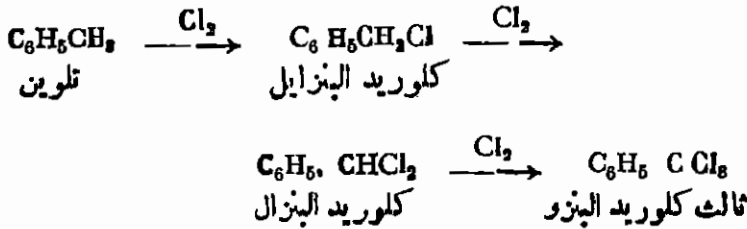
(١) الاستبدال بالهالوجين Halogenation :

يمكن هلجنة (الاستبدال بالهالوجين) البنزين وأفراد سلسلته المتجانسة بالكلور أو البروم — وتتم الهلجنة للنواة البنزينية نفسها أو للسلسلة الجانبية إن وجدت ويعتمد ذلك على ظروف التفاعل :-

أ — ففي غياب الضوء وفي وجود أحد العوامل المساعدة *catalyst* التي تحمل الهالوجين مثل كلوريد الحديديك اللامائي - كلوريد الألومينوم اللامائي - اليود فان البنزين وأفراد سلسلته يمكن أن يتفاعلوا مع الكلور الغازي ويتكون أحد مشتقات الكلور وبنزين والذي يتم الاستبدال فيه على نواة البنزين مباشرة



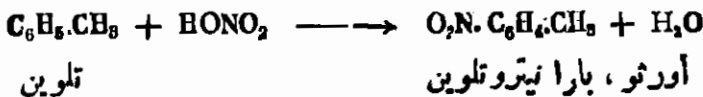
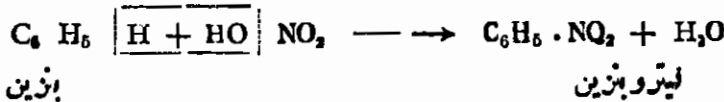
ب - عند إمرار غاز الكلور في التلوين الذي يغلي ، فإنه يهاجم السلسلة الجانبية وتستبدل إحدى ذرات إيدروجين مجموعة الميثايل بواسطة ذرة كلور كما في التفاعل الآتي :



وليس لليود أى تأثير مباشرة على المركبات العطرية ما لم يضاف معه حامض الأيوديك iodie acid أو حامض النيتريك nitric acid .

(٢) النيترة Nitration

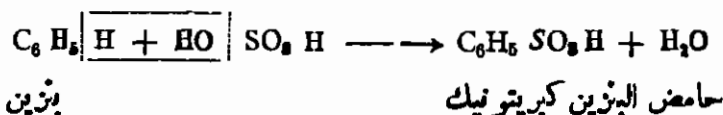
عندما تعامل الحلقة البنزينية بحامض النيتريك المركز أو بخليط من حامض النيتريك والكبريتيك المركزين فإنه يحدث تفاعل إستبدال على حلقة البنزين وينتج نيتروبنزين .



وباستعمال حامض نيتريك مدخن على درجات حرارة عالية يمكن استبدال مجموعتي نيترو أو ثلاثة على نفس الحلقة البنزينية .

(٣) الكبريتة Sulphonation

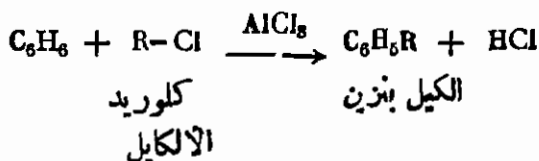
يمكن إدخال مجموعة الحامض الكبريتوني (- SO₃H) على الحلقة البنزينية إذا سخنت مع حامض الكبريتيك المركز وعلى ذلك فإن :-



أما إستعمال حامض الكبريتيك المدخن فيمكننا من إدخال مجموعتي حامض كبريتوني على نفس نواة البنزين .

(٤) تفاعل فريدل كرافتس Friedle-Crafts reaction

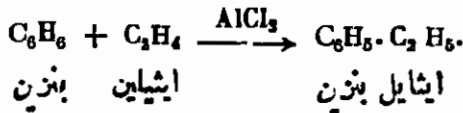
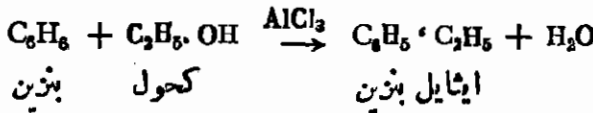
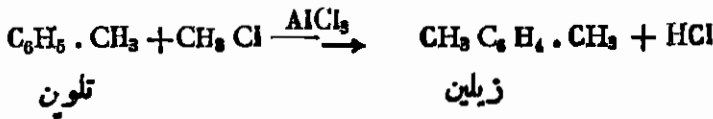
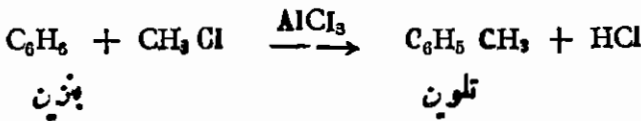
اكتشف هذا التفاعل العالم الفرنسي Friedle بمساعدة العالم الأمريكي Crafts عام ١٨٧٧ . فقد أوضح هذان العالمان أن البنزين والمشتقات العطرية يمكن أن تتفاعل مع هاليدات الألكيل في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي ليتكون مركب أليفاتي أروماتي كما في المعادلة :-



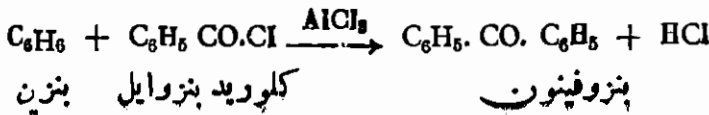
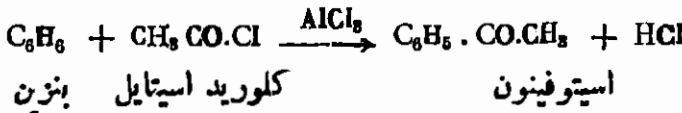
وفي السنوات الأخيرة أمكن إستعمال نفس التفاعل لتحضير مجموعات كبيرة من المركبات الأليفاتية العطرية - ولهذا أصبح هذا التفاعل تفاعل هام لتحضير أي مركب أليفاتي عطري باستعمال أيديروكربون عطري وجوهر أليفاتي الذي قد يكون مشتق هالوجيني (هاليد ألكيل) أو هاليد أسيل أو أندريد حامض أو كحول أو مركب إيفيليني alkene وذلك في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل مساعد .

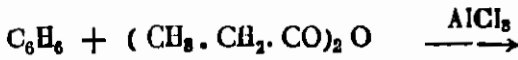
ويمكن إستعمال عوامل مساعدة أخرى إلا أنها أقل فعالية من كلوريد الألومنيوم اللامائي مثل كلوريد الحديدك ، كلوريد القصديريك ، كلوريد الزنك ، فلوريد البورون . وتبدو أهمية التفاعل من إمكان تطبيقه لتحضير مجموعات متباينة من المشتقات الأليفاتية العطرية كما يلي :

أ - لتحضير الأيدروكربونات:



ب - لتحضير الكيتونات





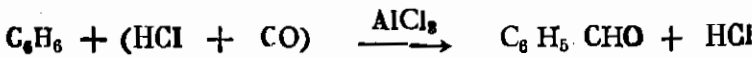
بنزين

أندريد البريونيك



إيثايل فينايل كينون

ج - لتحضير الألهيدات



بنزين

بنزالدهيد

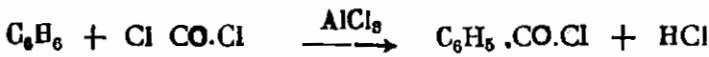
د - لتحضير الأحماض الكربوكسيلية



بنزين

حامض بنزويك

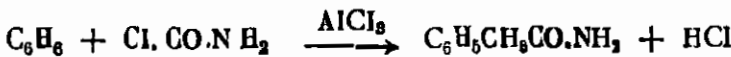
هـ - لتحضير كلوريد الأحماض



بنزين كلوريد كربونيل

كلوريد بنزويل

و - لتحضير أميدات الأحماض



بنزين كلوروفورماميد

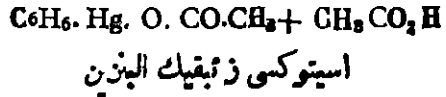
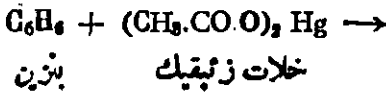
بنزاميد

ز - لتحضير الفينولات



٥ - استبدال ذرة الزئبق Mercuration

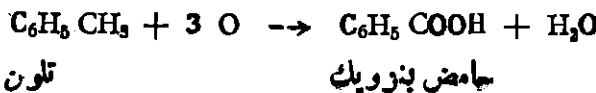
عندما تسخن الأيدروكربونات العطرية مع خلات الزئبق فإنه يحدث استبدال بذرة زئبق على حلقة البنزين . حيث تستبدل إحدى ذرات الأيدروجين من على حلقة البنزين بالمجموعة $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{OHg}$ كالآتي:

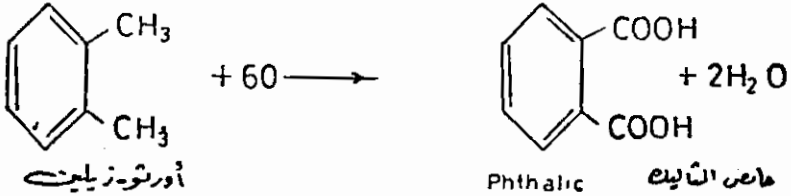
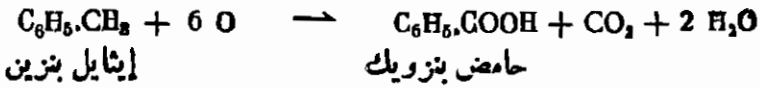


والاستبدال بمجموعة الاستوكسي زئبق على حلقة البنزين يعتبر من التفاعلات المميزة لتفاعلات الحلقة العطرية تماما كتفاعلات النيترة والهلجنة . ونظراً لأن ذرة الزئبق التي تكون مرتبطة بذرة كربون الحلقة مباشرة يمكن استبدالها بعنصر آخر فإن هذا التفاعل قد اكتسب أهمية عظيمة كطريقة من طرق التخليق بالإضافة إلى أنه السبيل لتحضير مستحضرات الزئبق الطبية.

٦ - الأكسدة Oxidation

البنزين ثابت جداً ضد الجواهر المؤكسدة القوية مثل حامض الكروميك الساخن وبرمنجنات البوتاسيوم القاعدية أو حامض النيتريك المخفف . أما مشتقات البنزين التي يوجد فيها سلسلة جانبية فإنها تتأكسد بالجواهر المؤكسدة السابقة ويفتح عن ذلك أن السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيل كما يلي :



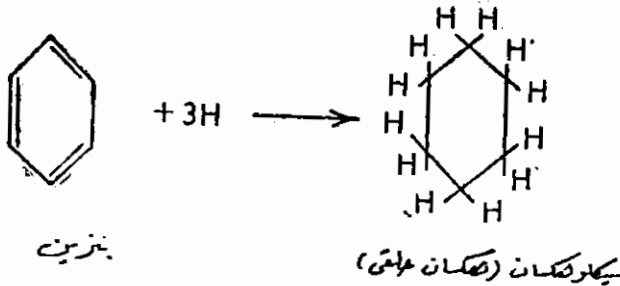


والتفاعلات المسابقة تدل على ثبات نواة البنزين ضد عمليات الأكسدة بالجواهر المؤكسدة .

٧ - تفاعلات الإضافة Addition reaction

أ - الهدرجة Hydrogenation (إضافة الأيدروجين)

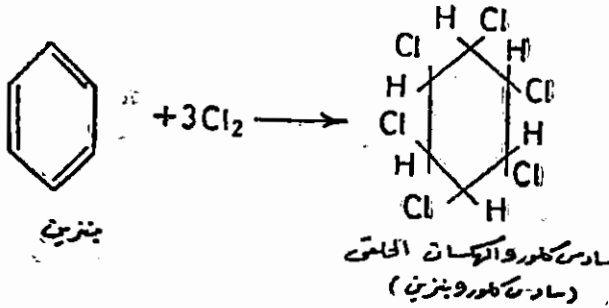
يمكن للينزين ومشتقاته أن يحدث له هدرجة في وجود النيكل كعامل مساعد ويترب على ذلك إضافة ثلاثة جزيئات من الأيدروجين للروابط المزدوجة ويتكون نتيجة لذلك مشتق هكسahيدرو أو مشتق هكسان حلقي كالتالي:



ب - إضافة الهالوجينات Halogenation

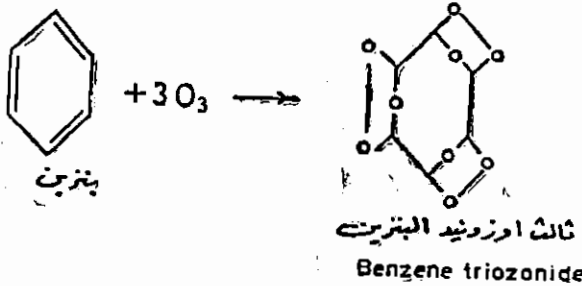
يتم إضافة ثلاثة جزيئات من الكلور أو البروم لكل جزيء بنزين أو

مشتقاته في وجود ضوء ساطع (U.V. light) وفي غياب العوامل المساعدة
ليتكون مشتق سادس هالو الهكسان الحلقي كالآتي:



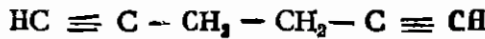
ج- تكون الأوزونيد Ozonide formation

الأيدروكربونات العطرية تستقبل ثلاثة جزيئات أوزون لكل حلقة بنزين
ليتكون مشتق أوزونيد كالآتي:

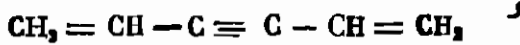


سادسا - تركيب حلقة البنزين :

التحليل العنصري وتقدير الوزن الجزيئي لجزيء البنزين يدل على أن الرمز
الجزيئي هو C_6H_6 مما يدل على درجة عالية من عدم التشبع - ولذلك لو كان
البنزين عبارة عن سلسلة كربونية مفتوحة فيجب أن يكون تركيبه كما يلي:



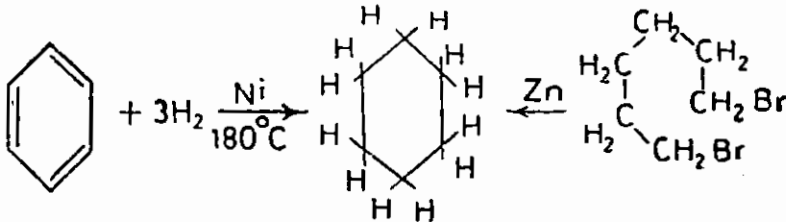
ثنائي البروبارجيل dipropargyl



ثنائي فينايل استيلين divinylacetylene

وكلا المركبين معروفين - إلا أن سلوكهم الكيماوي يخالف سلوك البنزين ، فنجد من السهل أكسدتها كما أنه من السهل أيضاً تحضير مركبات إضافة addition products لهما وهذا لا يحدث في البنزين تحت الظروف العادية ، ولهذا فإن افتراض أن البنزين سلسلته كربونية مفتوحة هو افتراض غير صحيح لأنه لا يتماشى مع السلوك الكيماوي له .

(أ) الهدرجة Hydrogenation في وجود عامل مساعد فإن البنزين يعطى هكسان حلقي والذي يمكن تحضيره أيضاً بتفاعل الزنك مع ٦:١ ثنائي بروموهكسان



بنزين

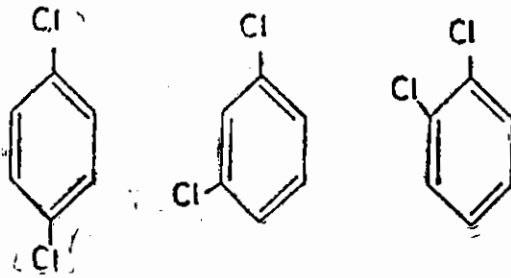
هكسان حلقي

ثنائي بروموهكسان

وهذا يبين أن الستة ذرات المكونة لجزء البنزين هي في تركيب حلقي .

(ب) تكوين مشتق استبدال وحيد بمعنى أنه لا يوجد إلا صورة واحدة للكوروبنزين أو النيتروبنزين وهذا لا يمكن أن يحدث إلا إذا كان جزء البنزين هو حلقة متسلسلة وكل ذرة كربون فيها ترتبط بذرة أيروجين واحدة هي التي تستبدل . وهذا يعني أن كل ركن من أركان الحلقة السادسة يوجد به مجموعة ميثيلين (=CH-) واحدة .

(٣) تكون ثلاثة مشتقات : يكون البنزين ثلاثة مشتقات إذا حدث الاستبدال لذرتي أيديروجين بمجموعتي استبدال - كما أنه يكون ثلاثة مشتقات للاستبدال الثلاثي - وهذا لا يمكن تفسيره إلا إذا كان تركيب البنزين حلقي لأن الاستبدال الثنائي يمكن أن يحدث فيه في المواضع ١، ٢، ١ أو ١، ٣، ١ أو ١، ٤ وليس هناك مواضع أخرى يمكن أن يتم عليها الاستبدال الثنائي كما يلي :



الاستبدال ١ : ٢ الاستبدال ١ : ٣ الاستبدال ١ : ٤

د - الطرق الطبيعية التحليل باستخدام أشعة أكس x - ray أو الانعكاس الألكتروني $electron - diffraction$ على البنزين ومشتقاته قد بينت أنه لا يوجد مجالاً للشك في أن تركيب البنزين حلقي .

سابعاً - طبيعة الروابط في حلقة البنزين :

من المعروف أن كل ذرة كربون في حلقة البنزين ترتبط مع كل ذرة كربون مجاورة لها برابطة تعاونية واحدة ومع الأيديروجين المرتبط بها برابطة تعاونية أيضاً - معنى ذلك أن مجموع روابط كل ذرة كربون مع ذرتي الكربون على الجانبين ومع الأيديروجين ثلاث روابط فكيف يتم الارتباط الرابع لكل ذرة كربون خصوصاً لو علمنا أن جزيء البنزين لا يبدو عليه عدم التشبع في تفاعلاته العادية. من أجل ذلك قام عدد من العلماء باقتراح صور مختلفة للارتباط في حلقة البنزين وجمع الدلائل والأساليب التي تقوى من اقتراح كل منهم . وأشهر صور

للارتباط هو ما قام به العلماء ككيولى وكلاوس وارمسترونج وباير
كما يلي :



رمز كيولى
١٨٦٥



رمز كلاوس
(١٨٦٧)

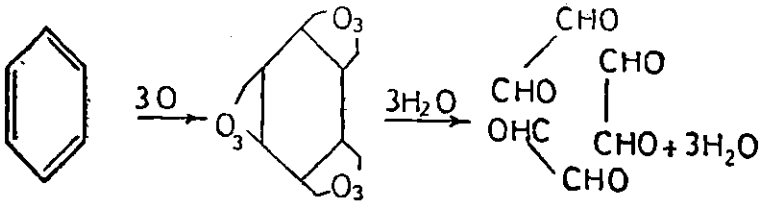


رمز أرمسترونج وباير
١٨٨٦

وفي رمز كلاوس وأرمسترونج وباير يلاحظ أن التكافؤ الرابع لكل من الستة ذرات كربون المكونة للحلقة تتجه الى مركز الحلقة السادسة. وهذا يعنى أنه لو تواجدت ذرة سداسية التكافؤ مثل الكبريت في مركز هذه الحلقة فإنها ترتبط بالستة ذرات كربون عن طريق هذا التكافؤ الرابع لكل . إلا أنه لا يحدث أى ارتباط من هذا النوع عمليا . ولذلك فان الرمزين المذكورين لا يمكن أن يكونا صحيحين - ولهذا فان الرمز المقبول لتكوين حلقة البنزين هو رمز كيولى - وما يؤكد ذلك ما يلي :-

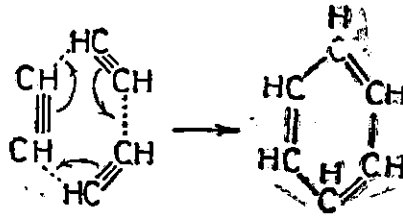
١ - يتحد جزيء البنزين مع ثلاثة جزيئات من الأيدروجين في وجود عامل مساعد أو ثلاثة جزيئات من الكلور ليكون الهكسان الحلقى في الحالة الأولى C_6H_{12} أو سادس كلوريد الهكسان الحلقى $C_6H_6Cl_6$ - وهذا يثبت وجود ثلاثة روابط مزدوجة في الحلقة .

٢ - يتحد جزيء البنزين مع ثلاثة جزيئات من الأوزون O_3 يعطى مشتق ثالث الأوزونيد triozonide الذى يتحلل مائيا معطيا ثلاثة جزيئات من الجلايوكسال glyoxal كما يلي :



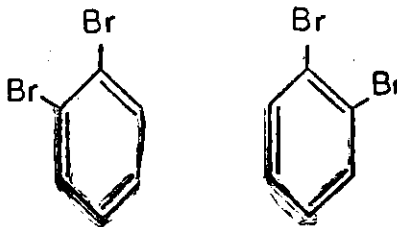
وهذا يبرهن على وجود ثلاثة روابط مزدوجة متبادلة مع ثلاثة روابط فردية في حلقة البنزين .

— يتجمع ثلاثة جزيئات من الاسيتيلين ليتكون جزيء واحد من البنزين - ويمكن تصور حدوث ذلك كما يلي :-

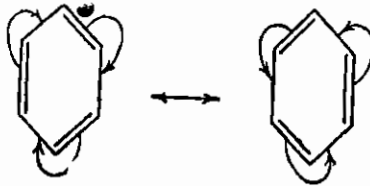


إلا أن هناك عدد من العلماء كانوا يعترضون على رمز ككيولي وقد بنى هؤلاء العلماء إعتراضهم عليه للأسباب التالية :-

١ - لو أن رمز ككيولي صحيح لوجب أن يتكون لدينا مشتقان استبداليين في موضع الأورثو لنفس المركب - أي أننا لو حضرنا الأورثوثنائي برومو بنزين لوجب أن يتكون عندنا مشابهيين كما هو مبين في الرمزين التاليين :

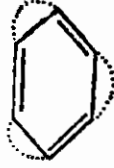


وهذا غير صحيح عمليا أي لا يتكون لدينا مشاهين للأورثو ثاني بروموبنزين .
ولكن يتكون مشتق واحد للركب المذكور . وقد أجاب ككيولي على هذا
الاعتراض بأنه افترض أن الروابط المزدوجة في حلقة البنزين تتحرك أماما وخلفا
بين ذرات الكربون كما يلي :



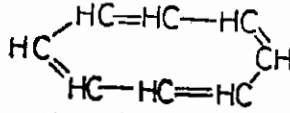
ونظرا لأن مواضع الروابط المزدوجة غير ثابتة في الحلقة البنزينية ولكننا
تتحرك من مكان إلى آخر فإنه لا يترتب على ذلك تكون مشتقين للأورثو ثاني
برومو بنزين ولكن يتكون مشتق واحد فقط .

٢ — وهو ككيولي يظهر جزئى البنزين على أنه مركب غير مشبع إلا أنه
عمليا قد وجد أن جزئى البنزين يسلك كياويا كما لو كان جزئى مشبع
وتفاعلاته بالاستبدال وهذا يتعارض مع رمز ككيولي ولتفسير هذا التناقض
فقد عملت عدة محاولات منها تطبيق نظرية تيسل (Thiele ١٨٠٩) للتكافؤ
الجزئى *partial valency* . فقد أشار تيسل إلى أن جزئى البنزين يتكون
من روابط مزدوجة متبادلة مع روابط فردية داخل حلقة ، أي ليس لهذا النظام
بداية أو نهاية وإنما نظام متبادل مستمر . ولهذا فإن كل التكافؤات الجزئية
لذرات كربون الحلقة متعادلة . ويترتب على ذلك أن الروابط المزدوجة في حلقة
البنزين لا يمكنها أن تدخل في تفاعل إضافة *addition reaction* وبالتالي تبدو
كما لو أنه لا يوجد روابط مزدوجة في الجزئى . وعدل تيسل رمز ككيولي للحلقة البنزين
إلى الصورة التالية :



بنزين

وعلى الرغم من ذلك فقد تعرض رمز قيل للنقد نظرا لان أحد المركبات الحلقية التي تتبادل فيها الروابط المزدوجة مع الروابط الفردية وهو المركب الأوكستا رابع الاين الحلقى Cyclo octatetrene يسلك سلوك المركبات الأليفينية alkenes غير المشبعة ولا تظهر عليه الخاصية العطرية .

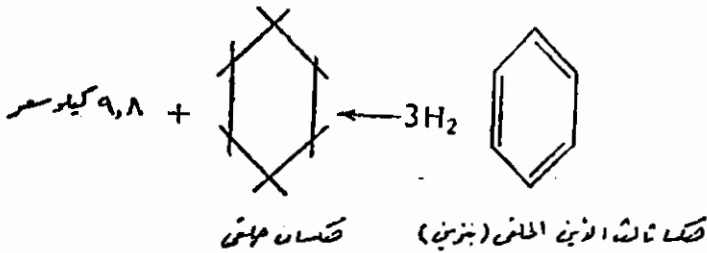
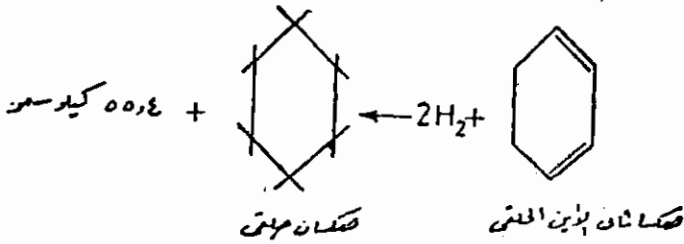
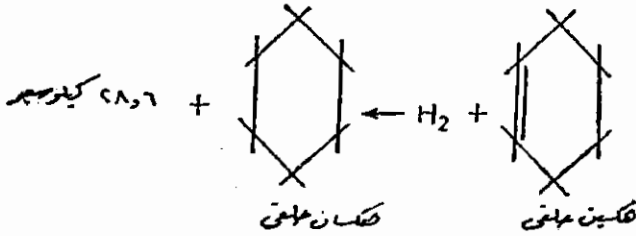


Cyclo octatetrene

► - لوحظ من بيانات الكيمياء الحرارية thermo chemistry أن طاقة الهدرجة العملية heat of hydrogenation للبنزين أقل كثيرا عن القيمة المتوقعة له إذا حسبنا على أساس رمز كسكيولى. (وتعرف طاقة الهدرجة بأنها كمية الطاقة المتولدة من جزيء واحد ايدروكربونى غير مشبع إذا تم تشبيعه بالاييدروجين) .

ولتفسير ذلك فقد وجد أن الهكسين الحلقى cyclohexene (الذى يحتوى على رابطة مزدوجة واحدة) طاقة الهدرجة له تساوى ٢٨٠٦ كيلو سعر للجزيء . وأن طاقة هدرجة هكساتانى الاين الحلقى cyclohexadiene (الذى يحتوى على رابطتين مزدوجتين) يجب أن تساوى ضعف القيمة السابقة وبالمثل فان طاقة هدرجة جزيء البنزين (حسب رمز كسكيولى) يجب أن

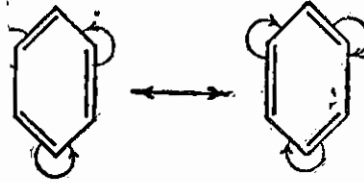
يساوي ثلاثة أمثال طاقة مدرجة الهكسين الحلقي أى يساوي $3 \times 26.8 = 79.8$ كيلو سعر / جزيء . إلا أنه قد وجد عمليا أن طاقة هدرجة البنزين أقل من ذلك كثيرا وذلك كما يوضح من البيانات التالية :



ويوضح من البيانات السابقة أن طاقة الهدرجة لجزيء البنزين أقل من طاقة الهدرجة المتوقعة (للهكساتاين الاين الحلقي) بمقدار $79.8 - 49.8 = 30.0$ كيلو سعر / جزيء . وهذا يجعلنا لا نعتبر أن جزيء البنزين هو نفسه هكساتاين الاين الحلقي Cyclohexatriene .

ثامنا - النظرية الحديثة لتركيب جزيء البنزين :

يفترض ككيولى أن الروابط المزدوجة فى جزيء البنزين تتبادل فى مواضعها مع الروابط الفردية ، أى تتحرك من مكانها لتحتل مواضع الروابط الفردية ثم ترجع وتعود إلى مواضعها الأصلية وهكذا . . أى أن هناك نوع من الإتزان الديناميكي لهذه المواضع كما يلى :-

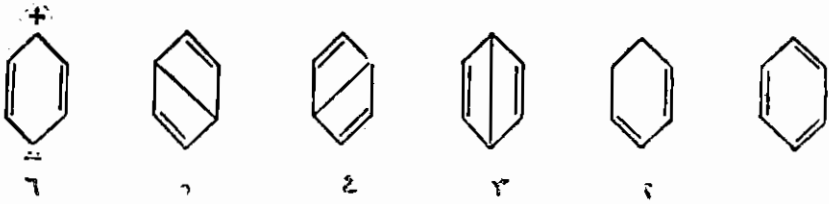


وما يزال رمز ككيولى لا يفسر لنا لماذا يسلك جزيء البنزين سلوك جزيء إيدروكربون مشبع على الرغم من عدم تشبعه . وكذلك لماذا تختلف طاقة هدرجة البنزين العملية عما هو متوقع نظرياً (الاعتراض الثانى والاعتراض الثالث) . وذلك لان رمز ككيولى يفترض وجود ثلاثة روابط مزدوجة فى جزيء البنزين .

إلا أن الدراسات بالطرق الطبيعية (الطيفية وأشعة اكس والانحراف الالسكرونى) قد ألقت الضوء لحل هذه المشكلة فمن المعروف أن الستة ذرات كربون فى جزيء البنزين تكون أركان حلقة سدسة متساوية الاضلع وموجودة فى مستوى واحد . والروابط بين ذرات الكربون وبعضها متساوية الطول (1.397 \AA) وإلا يوجد أى رابطة بين ذرتى كربون الحلقة تختلف عن هذا الطول - علما بأن هذا الطول أقل من طول رابطة C-C مفردة (1.54 \AA) وأطول من طول رابطة C=C مزدوجة (1.34 \AA) أى أنه لا يوجد

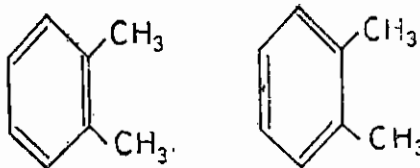
روابط طويلة (روابط فردية) ولا روابط قصيرة (روابط مزدوجة) في
جزء البنزين كما يمثله رمز ككيولي ولكن يوجد هناك نوع واحد من الروابط
لا هو بالقصير ولا هو بالطويل .

التأرجح في حلقة البنزين : لقد فسر تركيب حلقة البنزين على أنها ناتج
تأرجح resonance hybrid لعدد من الأشكال المتأرجحة caonical forms
لجزء البنزين وذلك كما يلي :



الرمز (١) ، () هو رمز ككيولي بينما (٢) ، (٤) ، (٥) هو رمز ديوار
Dewar ويوجد كذلك الرمز ذى القطبين dipolar مثل الرمز (٦) . ورمز
ككيولي يساهم بما لا يقل عن ٨٠٪ من الصورة النهائية لجزء البنزين ونظرا
لأن طول الرابطة بين أى ذرتي كربون في جزء البنزين ثابت فإن هذا
لما يزيد من ثبات ناتج التأرجح عن أى صورة تركيبية تمثل أحد صور الجزء
التأرجح — ويرجع الثبات الزائد لحلقة البنزين إلى طاقة التأرجح التي تعمل
على زيادة تثبيت الجزء والتي تساوى ٣٦ كيلو سعر/جزء .

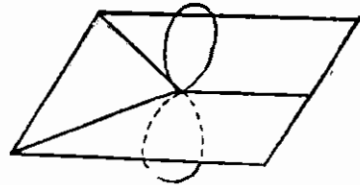
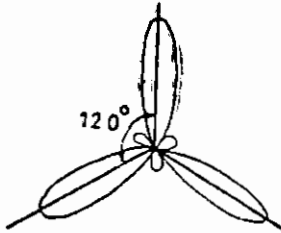
وبما يدل على ذلك أن ناتج الأكسدة بالأوزون ozonolysis للأورثو
زيلين تدل على وجود الشكلين التاليين :



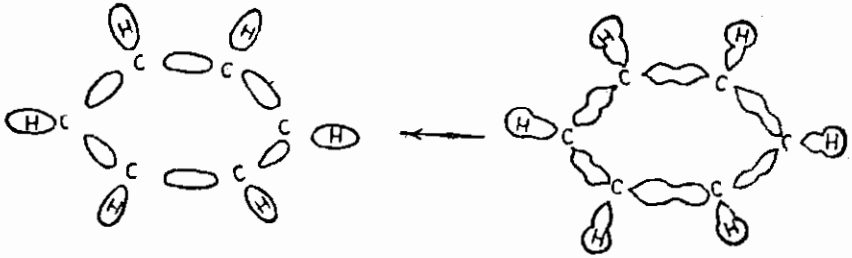
وهذا ما يؤكد وجود التركيب المتأرجح لجزء البنزين .

جزء. البنزين ونظرية المدارات الجزيئية :

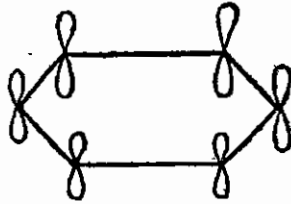
تعطى نظرية المدارات الجزيئية molecular orbital theory بالصورة الكاملة حلقة البنزين من ناحية الروابط . فن الدراسات الطيفية والدراسات باستعمال أشعة X عرف أن الزاوية C-C-C والزاوية C-C-H تساوى 120° وإن ذرات الكربون مرتبة في شكل سداسى منتظم وفي مستوى واحد ، وعلى هذا فإن كل ذرة كربون تشترك في روابط زجما ناشئة عن مدارات المزج sp^2 . وهذه المدارات ، ووجهة إلى قسم مثلث متساوى الاضلاع والزاوية بينها 120° م ، أما مدار p الباقى والذي لم يشترك في عملية المزج فيكون عمودى على مستوى المثلث أى على مستوى مدارات sp^2 .



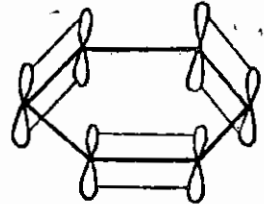
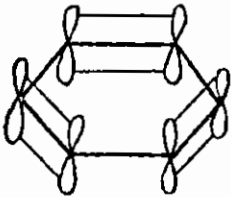
مدارات المزج sp^2 ومدار p الباقى الذى لم يدخل فى عملية المزج ويشترك مدارى مزج من كل ذرة كربون فى ربط هذه الذرة بذرتى الكربون المجاورين لها برابطة زجما أما مدار المزج الثالث فيستغل لتكوين رابطة زجما بين ذرة الكربون وذرة الأيدروجين المرتبطة بها . ولهذا يمكن تمثيل شكل روابط زجما فى حلقة البنزين كالآتى :



ويجب أن نلاحظ أن هناك مسار π يحتوي الإلكترون منفرد في كل ذرة كربون لم يشترك في عمل روابط بعد - ووضع هذا المسار عمودياً على مستوى الحلقة كما يلي :



وهذه المسارات الباقية العمودية على مستوى الحلقة تكون متوازية ولذلك تصلح لعمل روابط π باي π بالتحامها الجانبي مع بعضها . وفي الحقيقة يمكن أن يتم هذا الإلتحام الجانبي لتكوين روابط باي بأحد الطريقتين التاليتين :-



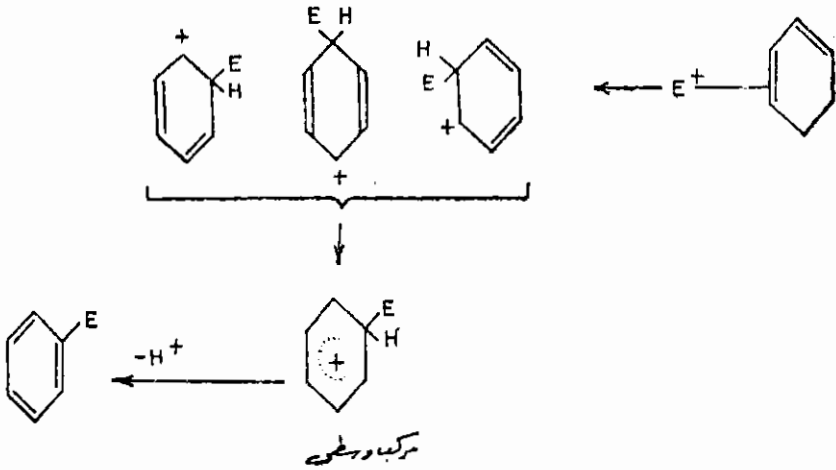
والجزئيات الناتجة من الإنطباق الجانبي لهذا المسارات المتوازية بالطريقتين السابقتين يعطيان رمزي ككپولى - وفي الحقيقة فإن الذي يحدث هو التحام كل

مسار من مسارات m العمودية التي لم تشترك في المزج مع المسارين المجاورين مما يترتب على ذلك تكون مسار جريئ مستمر يشمل الستة ذرات كربون يسمى π molecular orbital . يحتوي هذا المسار على الستة إلكترونات تدور حول الستة ذرات كربون المسكونة للحلقة. ونظراً لأن مسارات m الماتحمة مع بعضها لتكون المسار الجزئي باي، تكون مكونة من شقين فوجد أن المسار الجزئي الناشئ عنها هو الآخر مكون من شقين أو من هالئين أو سحابتين من الشحن السالبة أحدهما أعلا والأخرى أسفل مستوى حلقة البنزين .

١٤-٥ - ميكانيكة التفاعلات الاستبدالية على حلقة البنزين :

تتميز الحلقة البنزينية بوجود سداسي الكروني متأرجح مكونا روابط باي كما سبق شرحه . ولهذا فان حلقة البنزين تعتبر مصدراً للإلكترونات، أي تفاعل مع المركبات التي ينقصها إلكترونات، أي مع الجواهر المحبة للراكز السالبة Electrophiles (E^+) . وبعبارة أخرى فان حلقة البنزين يحدث لها تفاعل بالجواهر المحبة للراكز السالبة electrophilic Substitution بينا الجواهر المحبة للراكز الموجبة لا يمكنها التفاعل مع الحلقة البنزينية تحت الظروف العادية وارتفاع الكثافة الإلكترونية وتجانسها في الحلقة يحصل من الممكن أن يحدث الاستبدال عند أي ذرة كربون في الحلقة .

ويبدأ الاستبدال بالجواهر المحبة للمراكز السالبة على حلقة البنزين بتكوين مركب وسطي موجب الشحنة غير ثابت وهذا يفقد بروتون ليُعطي ناتج التفاعل .



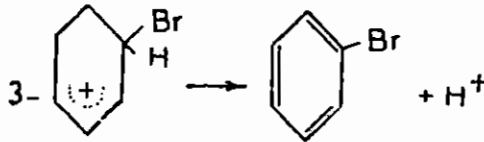
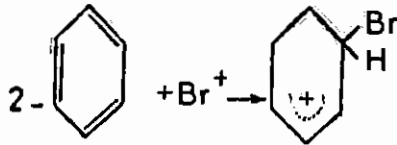
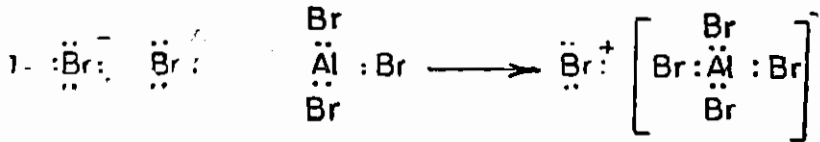
وعند تكوين أيون الكربوفينيون $E^+ > C_6H_5$ (الذي يسمى *hexadienyl*)

(cation) فان زوجا واحدا من الكترولونات باى π الستة تمول بها حلقة البنزين إلى الجوهـر المحب للمراكز السالبة *electrophile* ليتكون رابطة جديدة بين إحدى ذرات كربون الحلقة وبين الجوهـر أما الأربعة الكترولونات باى الباقية فتأرجح *delocalized* بين الخمسة ذرات كربون التي لم تشترك في رابطة مع الجوهـر المهاجم — ويرتب على ذلك نقص في طاقة تأرجح جزىء البنزين مما يؤدي إلى نقص في ثبات حلقة البنزين بصورتها الجديدة ، والكأيون المتكون في هذه الحالة يمكنه أن يرجع إلى حالة ثباته الأولى بفقد بروتون واحد من ذرة الكربون المرتبط بها الجوهـر المهاجم مما يترتب عليه اكتسابه لطاقة التأرجح الأولى الذي كانت قد فقدت بتكوين الكأيون وهذا يؤدي إلى ثبات الجزىء بعد إتمام عملية الاستبدال .

هذه الميكانيكية تحدث في معظم تفاعلات الاستبدال على الحلقة البنزينية والامثلة على ذلك مايلي :

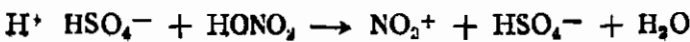
١ - الاستبدال بالبروم Bromination :

إضافة البروم على الحلقة البنزينية في وجود ثالث بروميد الألومنيوم اللامائي فإن جزءه البروم ينشق ويعطى أيون البرومونيوم $\text{Bromonium (Br}^+)$ والأيون الأخير هو الجوهر المحب للمراكز السالبة فيها جم حلقة البنزين ويستبدل عليها بنفس خطوات الميكانيكية المشروحة سابقاً .



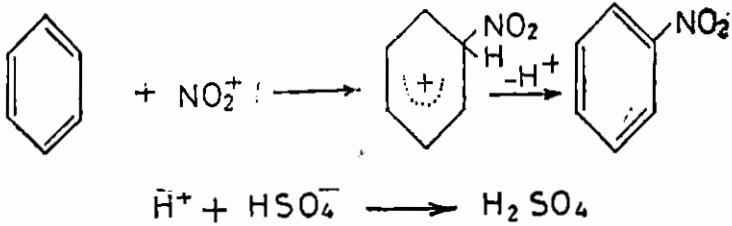
٢ - النيترة Nitration :

يحدث التفاعل عن طريق مهاجمة حلقة البنزين بجوهر محب للمراكز السالبة وهو أيون النيترونيوم $\text{Nitronium ion NO}_2^+$ وينتج هذا الأيون عند خلط حامض النيتريك المركز مع حامض الكبريتيك المركز كالتالي :-



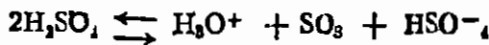
أيون النيترونيوم

ويتفاعل أيون النيترونيوم مع البنزين ليتكون التكوين الوسطى الذي يفقد بروتون يستقبله الأيون HSO_4^- كالآتي :-

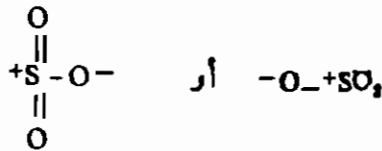


٣ - الكبريتة Sulphonation

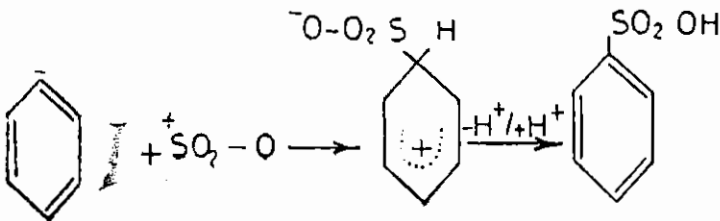
يمتد أن الجسور المحب للمراكز السالبة في هذه الحالة هو ثالك أكسيد الكبريت (SO_3) الذي ينتج من التفاعل التالي :



وتركيب ثالك أكسيد الكبريت هو ناتج تأرجح resonance hybrid لعدد من الصور المتأرجحة التي منها الصورة القطبية التالية :-



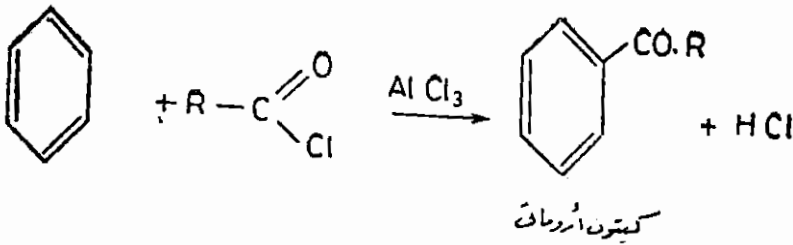
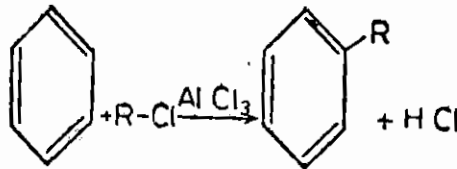
ويتفاعل ثالك أكسيد الكبريت مع البنزين ليتكون المركب الوسطى الذي يفقد بالتالي بروتون يستقبله الأوكسيجين السالب في ثالك أكسيد الكبريت (الذي حدث له استبدال على الحلقة) كما يلي :



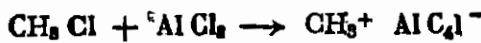
محاضرة البترية كبريتونيك

٤ - تفاعل فريدل - كرافتس Friedle-Crafts

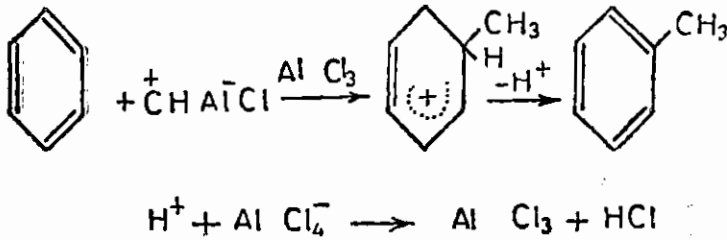
في هذا التفاعل يحدث الاستبدال على الحلقة البنزينية بمجموعة الكيلية أو مجموعة أسيلية acyl group في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي كعامل مساعد .



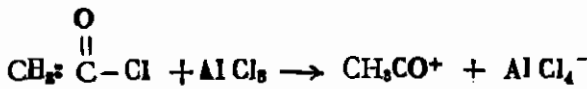
ويمكن تصوير ميكانيكية الاستبدال بالمجموعة الانكليبية بأن نأخذ تحضير التلونين من كلوريد الميثايل والبنزين كمثل . في هذا التفاعل فان الجوهر المحب للمراكز السالبة electrophile هو مجموعة الميثايل المشحونة بشحنة موجبة والناجمة عن تأثير كلوريد الألومنيوم اللامائي على كلوريد الميثايل بنفس طريقة تكوين أيون البرومونيوم السابق ذكره في (١) . وذلك كما يلي :-



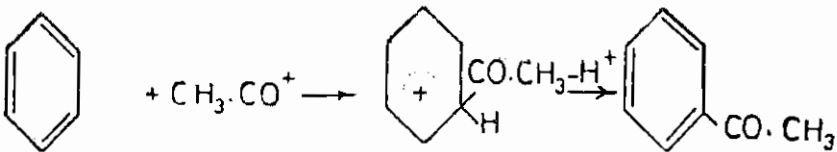
ثم تهاجم مجموعة الميثايل الموجبة الشحنة (والتي تسمى أيون الكربونيوم Carbonium) حلقة البنزين ليتكون المركب الوسطى غير الثابت والذي يفقد بروتون واحد ليستراد حالة الثبات التام . وذلك كما يلي :-



أما عند تحضير كيتون أروماتي فإنه يستعمل في هذه الحالة كلوريد حامض (وليكن CH_3COCl) الذي يتفاعل مع كلوريد الألومنيوم اللامائي لتكوين أيون أسيل موجب acylium ion (CH_3CO^+) والكاتيون الأخير هو الجوهر المحب للمرا كز السالبة وهو الذي يهاجم نواة البنزين ليعطى المركب الوسطى غير الثابت وهذا الأخير يفقد بروتون لينتج الكيتون المقابل وذلك كما يلي :-



أيون اسيليوم



مكون وسطى

ويجب أن نلاحظ أن ميكانيكية الاستبدال الأحادي المذكورة سابقا لا تنطبق على تفاعلات البنزين فقط ، لكن تنطبق أيضا على التفاعلات الاستبدالية لكل المركبات العطرية المحتوية على حلقة بنزين .

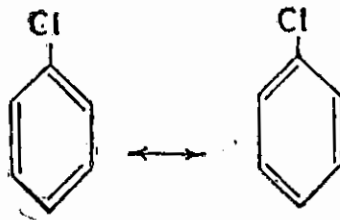
عاشرا : التشابه في المركبات العطرية

١ - مقدمة:

من المعروف أن جزيء البنزين عبارة عن حلقة سداسية متماثلة ومسطحة . كل ركن من هذا المسدس يشغله ذرة كربون متصل بها ذرة أيديروجين واحدة ولهذا فإن الاستبدال الاحادي في هذا الجزيء يعني استبدال إحدى ذرات الايديروجين بذرة أو مجموعة أخرى والاستبدال الثنائي يعني استبدال ذرتي أيديروجين ، أما الاستبدال الثلاثي فيعني استبدال ثلاث ذرات أيديروجين وهكذا

٢ - المشتقات أحادية الاستبدال :

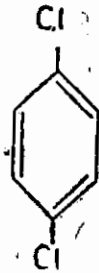
من المعروف أن الستة ذرات كربون المكونة لحلقة البنزين متماثلة في كل شيء . وأن الجزيء متأرجح ولهذا فليس هناك غير مشتق استبدال وحيد لجزيء البنزين بصرف النظر عن أي ذرات الكربون حدث عليها الاستبدال . وهذا يعني أن هناك مركب واحد فقط للكورو بنزين أو النتروبنزين أو غيرها ... الخ كما يلي :-



كلورو بنزين

٣ - المشتقات ثنائية الاستبدال :

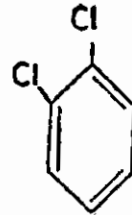
في حالة المشتقات ثنائية الاستبدال يوجد هناك أكثر من تركيب جزيئي لكل مركب منها - مثلا ثنائي كلورو بنزين يمكن أن يكون واحدا من الجزيئات الثلاثة التالية .



(٣)



(٢)



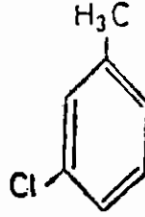
(١)

أرتو - ثنائي كلورو بنزين ميتا - ثنائي كلورو بنزين بارا - ثنائي كلورو بنزين
 ٢ : ١ كلورو ثاين ٣ : ١ - ثنائي كلورو بنزين ٤ : ١ - ثنائي كلورو بنزين
 ثلاثة صور من المركب ثنائي كلورو بنزين

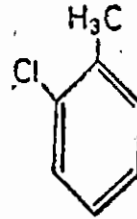
إلا أن كل صورة من هذه الصور تختلف عن زميلاتها من حيث وضع ذرتي الكلور بالنسبة لبعضهما البعض . فلو رقنا إحدى ذرات الكربون المرتبطة بالكلور بالرقم (١) وأقلنا ترقيم الحلقة البنزينية في أي اتجاه حتى ذرة الكربون رقم (٦) فإننا نجد أن الصورة رقم (١) من ثنائي كلورو بنزين يمكن أن أسميها ١ : ٢ - ثنائي كلورو بنزين لأن ذرتي الكلور مرتبطتين بذرتي الكربون رقم (١) ورقم (٢) ويمكن أن أسمى نفس الصورة أو نفس المشابه بأسم أورثو ثنائي كلورو بنزين o-dichlorobenzene . أما الصورة رقم (٢) لنفس المركب فيمكن أن أسميها ١ : ٣ - ثنائي كلورو بنزين (أو ميتا - ثنائي كلورو بنزين) . والصورة رقم (٣) تسمى ١ : ٤ - ثنائي كلورو بنزين (أو بارا - ثنائي كلورو بنزين) : حتى لو كانت المجموعتين الاستبدائيتين على حلقة البنزين مختلفتان فإنه لا يوجد هناك أكثر من ثلاثة صور (مشابهات) للمركب وتسمى بنفس الطريقة المذكورة سابقا كما يلي :-



بارا - كلورو تلوين
٤:١ - كلورو تلوين



ميثا - كلورو تلوين
٣:١ - كلورو تلوين

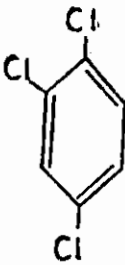


أورثو - كلورو تلوين
٢:١ - كلورو تلوين

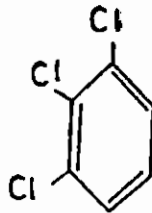
٤ - المشتقات ثلاثية الاستبدال :

حتى يمكننا أن نحدد المشابهات ثلاثية الاستبدال لحلقة البنزين فإننا سنأخذ كل صورة من الصور الثلاث ثنائية الاستبدال ونحاول أن نتعرف على احتمالات الصور الثلاثية الاستبدال لكل منها .

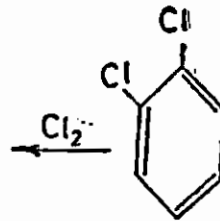
ففي مركب أورثو - ثنائي كلورو بنزين إذا أدخلنا ذرة كلور ثالثة ينتج لدينا الصور (المشابهات) التالية .



(٢)



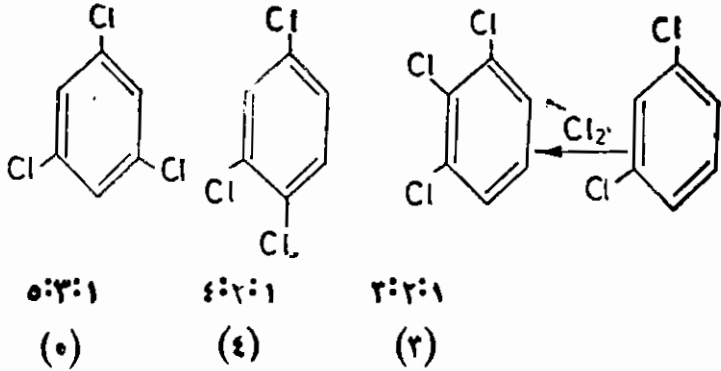
(١)



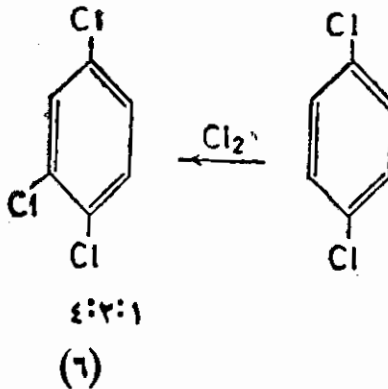
أورثو-ثنائي كلورو بنزين

المشابه رقم (١) يسمى ٣:٢:١ - ثالث كلورو بنزين ، أما المشابه رقم (٢) فيسمى ٤:٢:١ - ثالث كلورو بنزين ولا يوجد هناك مشابهات أخرى تنتج من كلوره المصنق ثنائي الاستبدال .

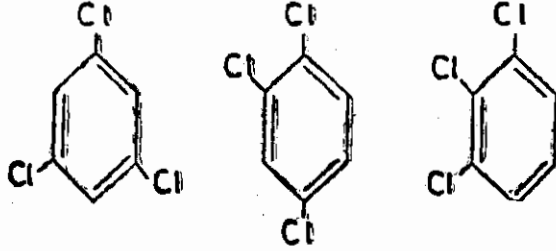
وفي مركب ميتا ثنائي كلورو بنزين إدخال ذرة كلور ثالثة يترتب عنه المشابهات التالية :



المشابه رقم (٣) هو نفسه المشابه رقم (١) والمشابه رقم (٤) هو نفسه المشابه رقم (٢) - أما المشابه رقم (٥) فليس له نظير سبق ذكره .
 وكلورة المركب بارا ثنائي كلورو بنزين ينتج لدينا المشابهات التالية :-



المشابه رقم (٦) هو نفسه المشابه رقم (٤) أو رقم (٣) .
 نستنتج من كل ما سبق أن هناك ثلاثة مشابهات ثلاثية الاستبدال على حلقة البنزين هي أرقام (١)، (٣)، (٥) وهي كالآتي :



استبدال ثلاثي متجاور استبدال ثلاثي غير متماثل استبدال ثلاثي متماثل
Symmetrical (I:3:5) assymmetrical (I:2:4) Vicinal (I:2:3)

وفي كل الحالات السابقة تسمى المشتقات بوضع رقم يدل على مكان الاستبدال ثم المجموعة المستبدلة على حلقة البنزين بصرف النظر عن عدد مجموعات الاستبدال بشرط أن تكون الأرقام المحددة لمكان الاستبدال هي أقل أرقام يمكن أن ترقم بها ذرة الكربون سواء كان الترقيم في اتجاه عقرب الساعة أو عكس اتجاه عقرب الساعة .

عاشي عشر : توجيه الاستبدال على الحلقة البنزينية Orientation

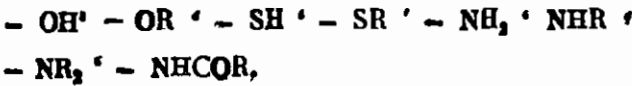
١ - مقدمة

التفاعلات الاستبدالية هي أهم ما يميز تفاعلات المركبات العطرية . وهذه التفاعلات تشمل استبدال ذرة إيدروجين على الحلقة البنزينية بذرة أخرى أو مجموعة أخرى . هذا الاستبدال يتم في موضع محدد إذا ما تواجدت على الحلقة مجموعة موجودة أصلا - وهذا التحديد في مواضع الاستبدال يرجع إلى تأثير هذه المجموعة الموجودة أصلا في الجزيء . فقد يتم الاستبدال في مواضع الأورثو والبارا بالنسبة للمجموعة الموجودة وتأثيرها وقد يتم الاستبدال في مواضع الميتا .

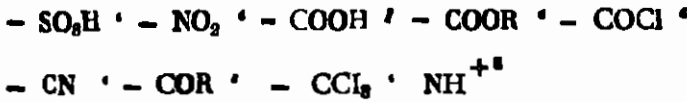
والمجموعة المستبدلة أصلا في حلقة البنزين تحدد مكان الاستبدال كما تحدد

ما إذا كان هذا التفاعل الاستبدالى سهل الحدوث أو صعب الحدوث . فقد وجد أن هناك ذرات أو مجموعات كيميائية لو كانت مرتبطة بحلقة البنزين وأجرينا على هذا المشتق تفاعل استبدالى فان هذه الذرات أو المجموعات الكيميائية تجعل الاستبدال يتم فى مواضع الأورثو أو البارا بحيث نحصل على خليط المشابهين كما أنها تسهل حدوث هذا الاستبدال - وهناك ذرات أخرى أو مجموعات كيميائية أخرى توجه الاستبدال إلى مواضع الميتا بحيث نحصل على مشابهة الميتا فقط كما أنها تصعب حدوث هذا الاستبدال .

ومن المجموعات الموجهة للأورثو والبارا والتي تسهل حدوث الاستبدال هي :-



ومن المجموعات الموجهة للميتا والتي تصعب حدوث الاستبدال هي :-



وحتى يمكننا شرح توجيه الاستبدال فى حلقة البنزين فيجب أن نقوم بشرح ميكانيكيات الاستبدال على المركبات العطرية .

فن المعروف أن هناك ثلاث ميكانيكيات هي كالتالى :

(ا) الاستبدال بالجواهر المحبة للمراكز السالبة .

Electrophilic substitution

وهذا قد سبق شرحه منذ قليل .

(ب) الاستبدال بالجواهر المحبة للمراكز الموجبة .

Nucleophilic substitution

(٣) الاستبدال بالاصول الحرة Free radical Substitution

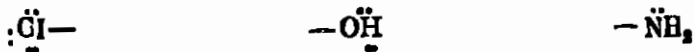
وسنقوم بشرح الميكانيكيتين الأخيرتين بعد قليل .

٢ - التوجيه لمواضع الأورثو والبارا :

لو فرضنا أن حلقة البنزين عليها مجموعة استبدالية توجه للأورثو والبارا مثل $-OH$ ، $-NH_2$ ، $-CR_3$ - فإن أى مجموعة من هذه المجموع ستعمل على زيادة الكثافة الالكترونية على حلقة البنزين ككل وبالاخص فى مواضع الأورثو والبارا ، وهذا ناتج من قدرة هذه المجموعة على دفع الالكترونات فى اتجاه الحلقة البنزينية .

ويرتب على ذلك أن المجموعة الداخلة فى الجزيء (وهى فى هذه الحالة طبيعا جوهر محب للشحن السالبة) سينجذب للأماكن الأكثر سالبة لانها الاماكن الأكثر نشاطا وفاعلية وهى مواضع الأورثو والبارا .

والمجموع الموجهة للأورثو والبارا تتميز بخاصية مهمة وهى أن الذرة المرتبطة بكاربون الحلقة فى هذه المجموع تمتلك زوج أو أكثر من الإلكترونات خصاص بها وغير مشترك فى عمل روابط مثل :



زوج الكترونات زوجين من الالكترونات ثلاثة أزواج من الالكترونات

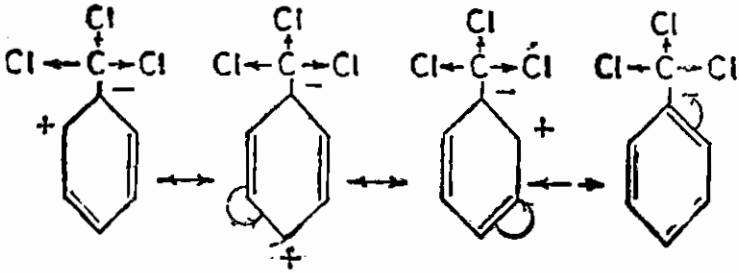
وهذا الزوج من الالكترونات الذى للذرة المرتبطة بكاربون الحلقة يمكنه أن يساهم فى التارجح الموجود فى الحلقة التى تجاوره مباشرة وذلك كما يلى :



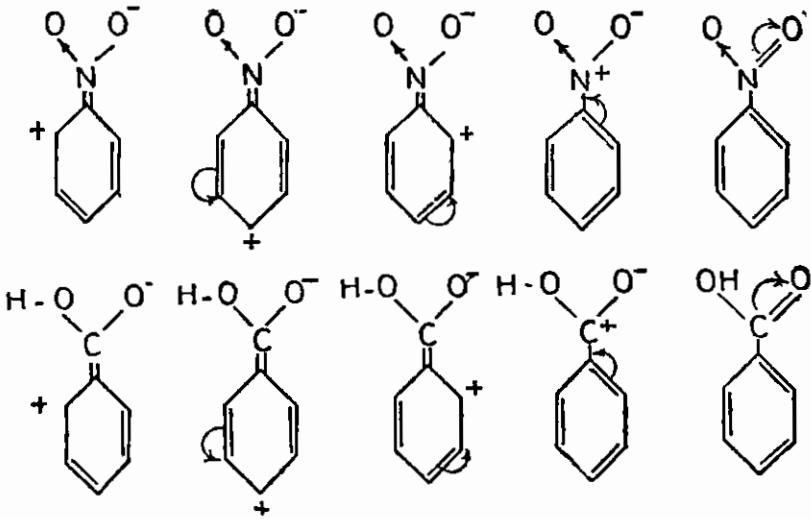
وتختلف ذرة الكلور عن باقى الذرات من حيث كونها ذرة موجهة للأورثو والبارا إلا أنها تعمل على تصعيب عملية الاستبدال . والسبب فى ذلك يرجع إلى أن ذرة الكلور لها تأثير إيماني inductive effect واضح، مما يمكنها من جذب الكترونات من الحلقة وهذا يعمل على تقليل الكثافة الألكترونية عليها - يقابل ذلك أن ذرة الكلور المرتبطة بالحلقة تمتلك ثلاثة أزواج من الألكترونيات الخاصة بها وهذا يعمل فى مقدورها أن تشترك بأحد هذه الأزواج الثلاثة فى تآرجح mesomerism مع الحلقة البنزينية والتأثير الأخير مضاد للتأثير الإيماني . inductive السابق ذكره . علما بأنه فى لحظة مهاجمة الجوهـر المحب للمراكز السالبة للحلقة البنزينية يحدث فيها إنتقالات إلكترونية electromeric effect (تأثير إنتقالى الكتروني) تعمل على زيادة الكثافة الألكترونية فى موضع الأورثو والبارا ، وهذا التأثير الأخير أو هذا الرفع فى الكثافة الألكترونية ضئيل جدا إذا قيس بالزيادة فى الكثافة الألكترونية الناتجة عن وجود مجموعات مثل NH_2 - أو OH - أو CR_3 - كمجموعات مستبدلة أصلا على الحلقة البنزينية ولهذا فإن التفاعلات الاستبدالية للكلور وبنزين تعتبر صعبة .

٣ - التوجيه لمواقع الميـتا :-

الجميع الموجهة لمواقع الميـتا تعمل على سحب الألكترونيات من الحلقة البنزينية وبالتالي تعمل على تقليل الكثافة الألكترونية (أو تحمل بشحنة موجبة) وبالتالي فإن مواقع الميـتا تكون أكثر سالبية من مواقع الأورثو والبارا وهذا يجعل مواقع الميـتا أكثر نشاطا وإستعدادا لهجوم الجواهر المحبة للمراكز السالبة ويمكن توضيح ذلك فى المثال التالى :

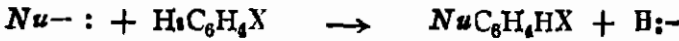


وفي هذا المثال يلاحظ أن الجواهر المحبة للبراكز السالبة تهاجم مواضع الميثل لأنها أكثر سالبية . ومن الأمثلة على ذلك أيضا النيروبينزين وحامض البنزويك كما يلي :



٤ الاستبدال بالجواهر المحبة للبراكز الموجبة Nucleophilic substitution
 نظراً لأن حلقة البنزين تحتوي سداسي الكترولني المسمى الكترولونات
 باي الستة فإن حلقة البنزين ليس لديها استعداد لتفاعل مباشرة مع الجواهر
 المحبة للبراكز الموجبة لأنها تقدم غالباً مركز سالب لجواهر محبة للبراكز
 السالبة ولهذا فإن الاستبدال بالجواهر المحبة للبراكز الموجبة نادر الحدوث

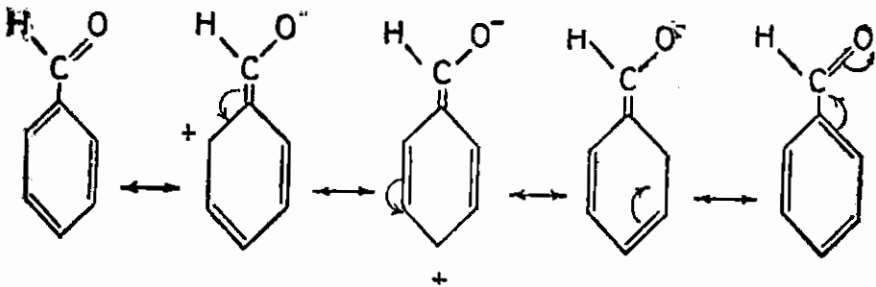
في الحلقة البنزينية ويحدث فقط عندما يكون مرتبطاً مع حلقة البنزين ذرة أو مجموعة جاذبة للإلكترونات كما في التفاعل التالي :



ونظراً لأن الجواهر المحبة للمراكز الموجبة عبارة عن أيونات أو جزيئات متعادلة تحتوي على إلكترونات في مسارات غير مشغولة في عمل روابط فإن هذه الجواهر يكون في مقدورها أن تهاجم المراكز التي تقل فيها الشحنة الإلكترونية . ونحن نعرف أن المجاميع الموجهة لمواقع الميتا إذا وجدت على حلقة البنزين فإنها تعمل على تقليل الكثافة الإلكترونية على الحلقة عموماً وبالذات في مواقع الأورثو والبارا ويرتب على ذلك أن مواقع الأورثو والبارا أقل سالبية أو أكثر إيجابية من مواقع الميتا وفي هذه الحالة فإن مواقع الأورثو والبارا تكون مستعدة لاستقبال الجواهر المحبة للمراكز الموجبة .

ولنأخذ البنزالدهيد كثال على ذلك - فنجد أن البنزالدهيد يتأرجح بين

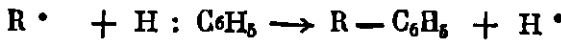
الصورتين التاليتين :



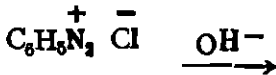
ولهذا فإن الشحنة الموجبة تتواجد في مواقع الأورثو والبارا فقط بينما الكثافة الإلكترونية على مواقع الميتا تعتبر أعلى نسبياً منها في مواقع الأورثو والبارا . ولهذا تهاجم الجواهر المحبة للمراكز الموجبة مواقع الأورثو والبارا فقط ولا تهاجم مواقع الميتا .

٥ - الاستبدال بالأصول الحرة Free Radical Substitution

في هذا التفاعل الاستبدال يهاجم جزيء البنزين بواسطة الأصول الحرة كما في التفاعل :



ولنظراً لأن الجوهر المهاجم في هذه الحالة (الأصل الحر) هو وحده متعادلة وغير مشحونة فإن التأثيرات القطبية ليس لها تأثير على حدوث هذا الاستبدال ومعظم هذه التفاعلات تشمل الاستبدال بأصل الأرايل Aryl radical ليتكون مركب ثاني الأرايل - ويمكن الحصول على أصل الأرايل من مصادر قليلة مثل بيروكسيد البنزوايل ، وكلوريد البنزين ثنائي الأزونيوم .



ووجود مجموعة استبدالية مرتبطة بالحلقة البنزينية له تأثير ضئيل جداً على توجيه مكان التفاعل في هذه الحالة . وهذا يعني أنه سواء كانت المجموعة المستبدلة على الحلقة البنزينية جاذبة أو دافعة للإلكترونات فإن تأثيرها ضعيف جداً في تحديد المكان أو المركز الذي يتم عنده التفاعل في هذه الحالة .