

## الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic hydrocarbons

يطلق على الهيدروكربونات الأروماتية اسم الأرينات Arenes وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين واحدة على الأقل وهي وحدة حلقية غير مشبعة تتكون من ست ذرات كربون بها روابط زوجية وفردية متعاقبة .

### شروط الأروماتية

لكي يطلق على المركب اسم أروماتي لابد وأن تتوفر فيه الشروط التالية :-

1. أن يحتوي المركب على حلقة بها روابط فردية وزوجية متعاقبة ( رنين )
2. أن يكون المركب مسطح وفي مستوى واحد .
3. لا يخضع المركب لتفاعلات الإضافة بسهولة .
4. أن يتفاعل عن طريق الاستبدال الإلكتروفيلي .
5. يجب أن تنطبق على المركب قاعدة " هوكل Huckle's rule "

### 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

أمثلة :

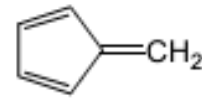
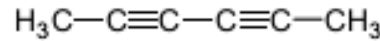
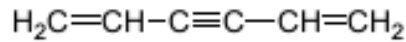


تطبق عليه قاعدة هوكل لأنه يحتوي على 6 إلكترونات بأي وهي تتساوى مع أحد أعداد هوكل .

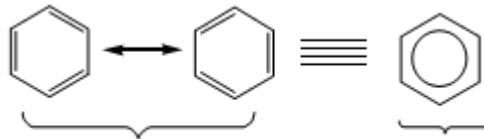


لا تنطبق عليه قاعدة هوكل بسبب احتوائه على 8 إلكترونات بأي .

## البنزين $C_6H_6$ ، Benzene



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



أشكال رنينية

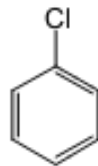
الشكل الهجين للبنزين

## الخواص الفيزيائية للبنزين physical properties of benzene

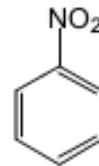
1. سائل متطاير له رائحة عطرية .
2. يغلي عند  $80.1^{\circ}\text{C}$  ويتجمد عند  $5.5^{\circ}\text{C}$  وكثافته  $0.88 \text{ g Cm}^{-3}$
3. لا يمتزج مع الماء ويمتزج مع المذيبات العضوية غير القطبية مثل الإيثر .
4. مذيب جيد لكثير من المواد العضوية لذا يستخدم في التنظيف الجاف وفي إذابة الدهون .

## تسمية مشتقات البنزين Nomenclature derivatives of benzene

هناك نظامان لتسمية مشتقات البنزين : في النظام الأول تسمى باتخاذ البنزين كاسم أساسي للمركب مثل :

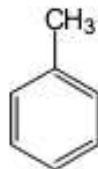


Chloro benzene

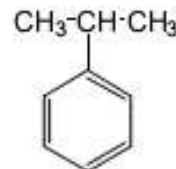


Nitro benzene

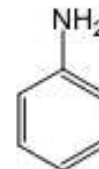
وفي النظام الثاني تتخذ المجموعة البديلة وحلقة البنزين أسسا للاسم مثل :



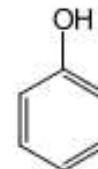
bp  $111^{\circ}\text{C}$   
Toluene



$152^{\circ}\text{C}$   
Cumene



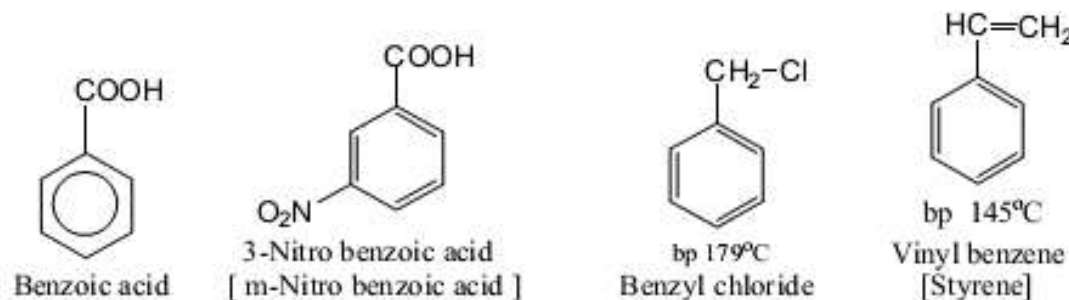
$184^{\circ}\text{C}$   
Aniline

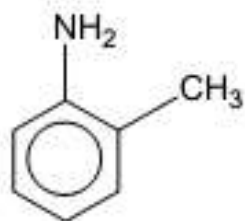


mp 43  
Phenol

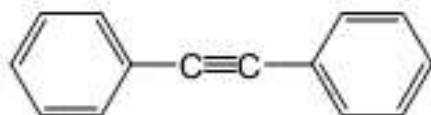
1. عند وجود مجموعتان مستبدلتان على حلقة البنزين نستخدم الترقيم بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تتصل بالمجموعة التي لها أسبقية التسمية الرقم 1 ويكون اتجاه الترقيم لأقرب مجموعة مستبدله .  
أو تستخدم المقاطع التالية لتدل على موقع المجموعتان بالنسبة لبعضهما كما يلي :-  
أورثو " o " Ortho : تدل على أن المجموعتان على ذرتين كربون متجاورتين -1,2  
ميثا " m " Meta : تدل على أن المجموعتان تفصل بينهما ذرة كربون واحدة -1,3  
بارا " p " Para : تدل على أن المجموعتان في وضع متقابل على الحلقة -1,4
2. عند وجود أكثر من مجموعتين مستبدلتين على الحلقة نستخدم الأرقام لتحديد مواقعها بحيث تعطى المجموعات أقل أرقام ممكنة .
3. عند اتصال حلقة البنزين بسلسلة هيدروكربونية طويلة فإن حلقة البنزين تسمى كمجموعة مستبدلة حيث يطلق عليها كلمة Phenyl وتختصر بـ Ph ويرمز لها بالرمز  $C_6H_5$  بينما يطلق على المجموعة  $C_6H_5CH_2$  اسم Benzyl

أمثلة على تسمية البنزين

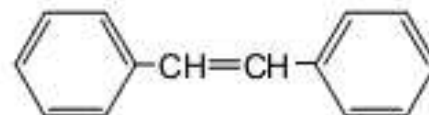




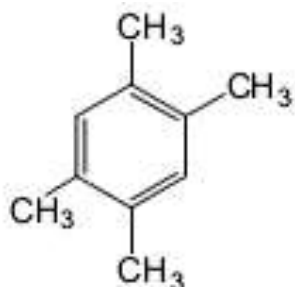
2-Methyl aniline  
[o-Toluidine]



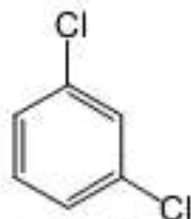
Diphenyl acetylene  
[ Tolan ]



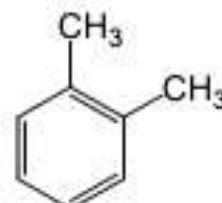
1,2-Diphenyl ethene  
[Stilbene]



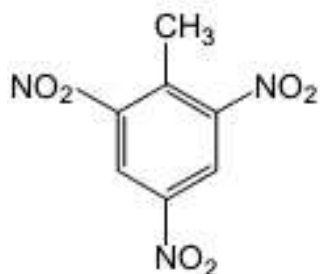
1,2,4,5-tetra-Methyl benzene  
[ Durene ]



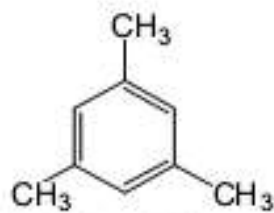
1,3-Dichloro benzene  
or m-Dichloro benzene



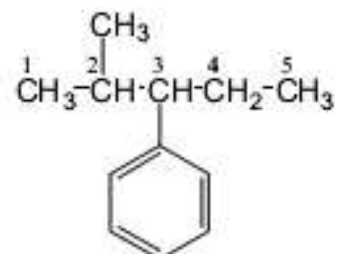
1,2-Dimethyl benzene  
[o-Xylene]



2,4,6-Trinitro toluene  
[ T . N . T ]



1,3,5-Trimethyl benzene  
[ mesitylene ]



2-Methyl-3-phenyl pentane

80-2 أعد تسمية المركبات التالية وفقاً للنظام الثاني لتسمية البنزين ؟

a) 1-Chloro-2-methyl benzene

b) 1-Hydroxy-4-nitro benzene

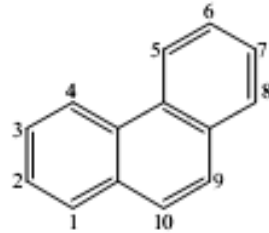
c) 3-Amino-1-ethyl benzene

a) o-Chloro toluene , b) p-Nitro phenol , c) m-Ethyl aniline

81-2 سم المركب 2-Chloro-p-xylene وفقاً للنظام الأول لتسمية البنزين ؟

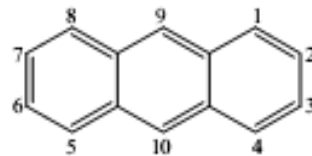
2-Chloro-1,4-dimethyl benzene

أشباه البنزين Benzenoids : هي مركبات صلبة تحتوي على حلقات بنزين مندمجة مع بعضها مثل النفثالين والأنتراسين والفنانثرين وهي أبسط مركبات هذه الفئة .



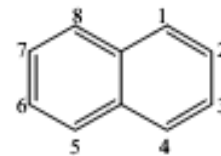
Phenanthrene

mp = 101°C



Anthracene

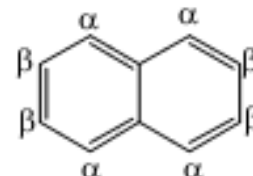
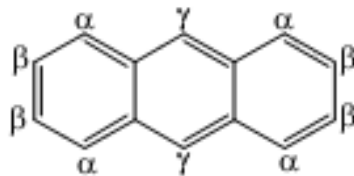
216°C



Naphthalene

80°C

عند تسمية مشتقات أشباه البنزين يتم تحديد مواقع المجموعات المستبدلة بالأرقام الموضحة سابقاً أو تستخدم الأحرف اللاتينية في تحديد المواقع كما يلي :-

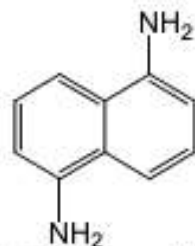


وفي حالة وجود مجموعتين مستبدلتين تستخدم المقاطع التالية كبادئة توضع موقع المجموعتين بالنسبة لبعضها

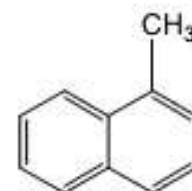
1,2 → ortho , 1,3 → meta , 1,4 → para  
 1,5 → ana , 1,6 → epi , 1,7 → kata  
 1,8 → peri , 2,6 → amphi , 2,7 → pros



9-Bromo anthracene

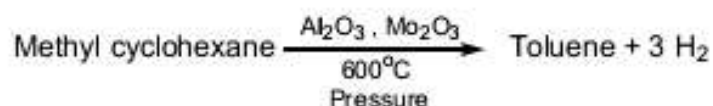
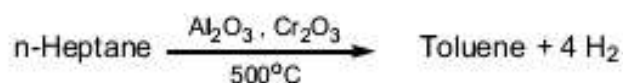
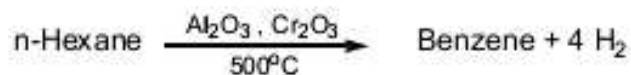


1,5-Diamino naphthalene  
or ana-Diamino naphthalene

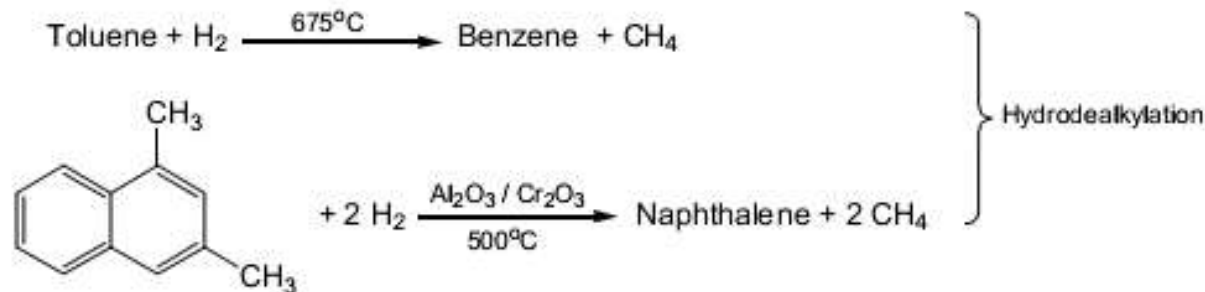


1-Methyl naphthalene  
or α-Methyl naphthalene

### تحضير البنزين والتولوين والنفثالين



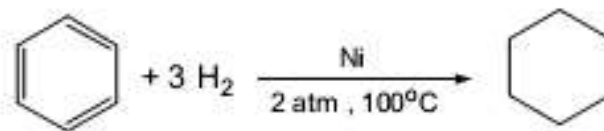
Hydroforming



### تفاعلات البنزين Reactions of benzene

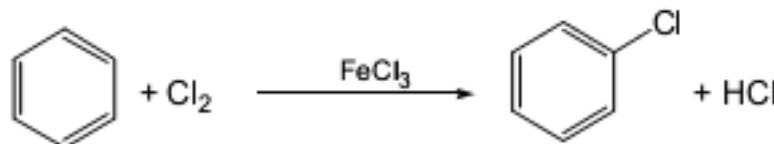
1- تفاعل الاحتراق Combustion reaction : يحترق البنزين في وجود الهواء الجوي ويعطي ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء ويشتعل بلهب مدخن في كمية محددة من الأوكسجين نظرا لارتفاع نسبة الكربون فيه .

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



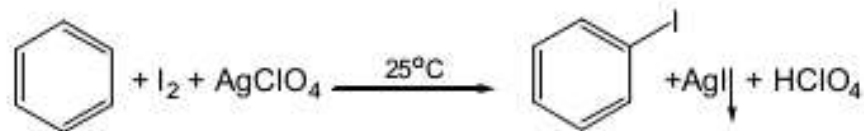
### 3- تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي Electrophilic substitution reactions

أ. تفاعل الهلجنة Halogenation : يتفاعل البنزين مع الكلور والبروم بسرعة وفي وجود حمض لويس

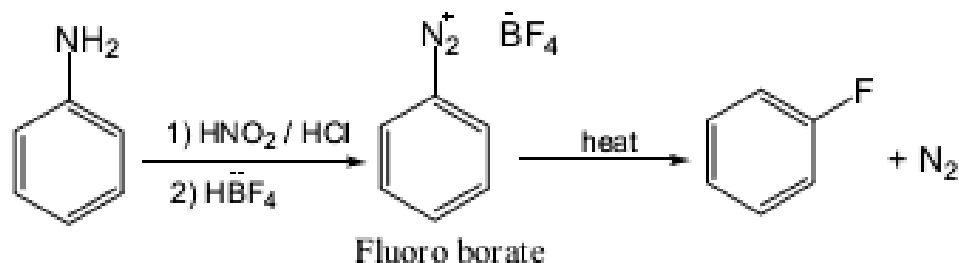




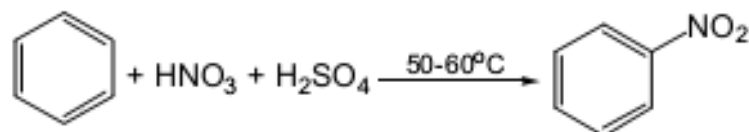
ولكي يتفاعل البنزين مع اليود يتم إضافة فوق كلورات الفضة لمخلوط التفاعل وذلك لضعف فاعلية اليود .



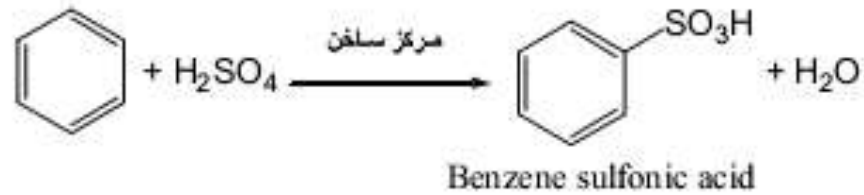
وبسبب فاعلية الفلور العالية فإنه يتفاعل مع البنزين بسرعة ويصعب التحكم في ناتج التفاعل عند الفلورة الأحادية لذا يتم الحصول على Fluoro benzene بطريقة غير مباشرة كما يلي :-



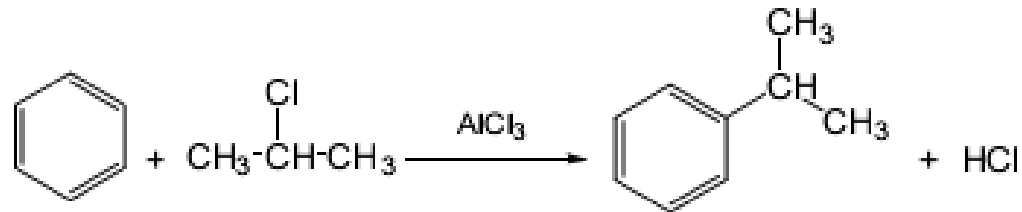
ب. تفاعل النيترة Nitration : هو عبارة عن تفاعل إدخال مجموعة نيترو  $\text{NO}_2$  على الحلقة ويتم ذلك باستخدام مزيج النيترة وهو عبارة عن مزيج من حمض النتريك وحمض الكبريتيك المركزين بنسبة 1:1 حيث يقوم حمض الكبريتيك بزيادة تركيز الأيونات  $\text{NO}_2^+$  ومنع حدوث التفاعل العكسي .



ج. تفاعل السلفنة Sulphonation : هو إدخال مجموعة السلفونيك  $\text{SO}_3\text{H}$  على الحلقة بالتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز في درجة حرارة عالية أو باستخدام حمض الكبريتيك المدخن عند درجة حرارة معتدلة ( حمض الكبريتيك المدخن هو الحمض الذي يحتوي على غاز  $\text{SO}_3$  ذائب فيه )

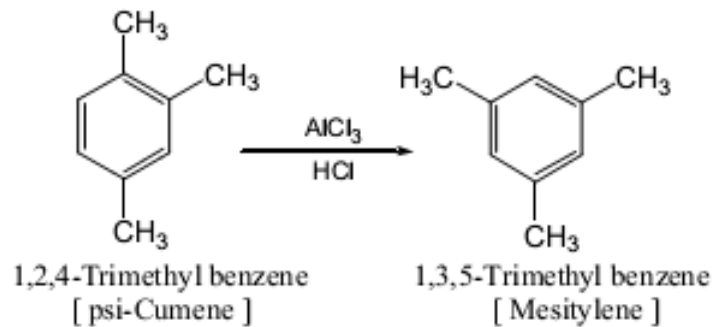


د. الكلة فريدل - كرافت Friedel-Crafts alkylation : اكتشف كل من الكيميائيين تشارلس فريدل Charles Friedel وجيمس كرافت James M. Crafts سنة 1877م طريقة لإحلال مجموعة ألكيل ومجموعة الأسيل على حلقة البنزين حيث ترتبط المجموعتين كإليكتروفيل في وجود  $\text{AlCl}_3$  كحفاز .

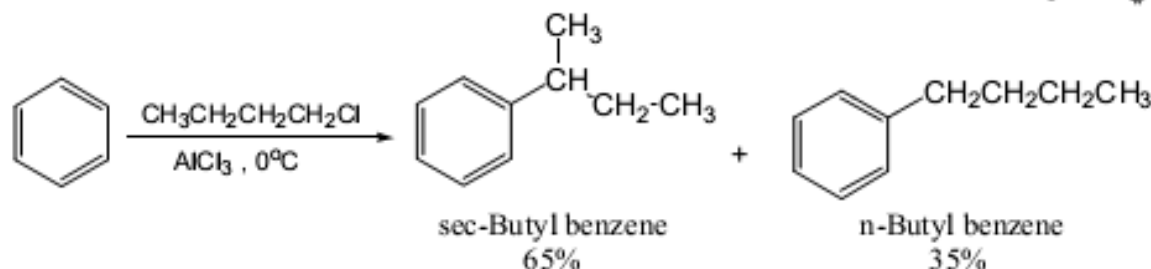


من عيوب الكلة فريدل - كرافت :

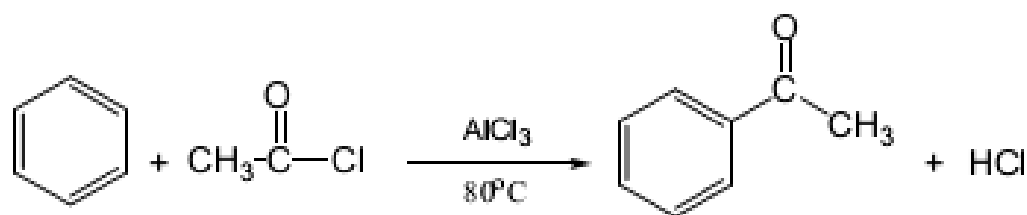
- i - حدوث الألكلة المتعددة للبنزين حيث تعمل مجموعة الألكيل الدافعة للإلكترونات على تنشيط الحلقة تجاه الإليكتروفيل .
- ii - لا تحدث تفاعلات فريدل - كرافت عند وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات على الحلقة .
- iii - أحيانا تغير مجموعات الألكيل مواقعها على الحلقة .



iv . حدوث إعادة ترتيب للكاتيونات الكربونية أثناء تكونها بحيث يعتمد الناتج الرئيسي على الكاتيون الكربوني الأكثر ثباتا .



هـ. أسيلة فريدل - كرافت Acylation



82-2 اشرح سبب عدم حدوث التفاعلين التاليين ؟

- 1 ) Aniline +  $\text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$  No reaction
- 2 ) Benzene + Chloro benzene  $\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$  No reaction

1 ) في التفاعل الأول مجموعة الأمين تتفاعل مع حامض لويس فتتمنع تكوين الكاتيون الكربوني .

2 ) في التفاعل الثاني Chloro benzene غير قادر على تكوين كاتيون كربوني بسهولة نظرا لتجهجين  $\text{sp}^2$  الذي يجعل الإلكترونات أقرب إلى النواة بالإضافة للرنين الذي يضيف على رابطة C-Cl شيئا من صفات الرابطة الزوجية .

83-2 كيف تميز بين البنزين والمركبات التالية : 1) Cyclohexane , 2) Cyclohexene ؟

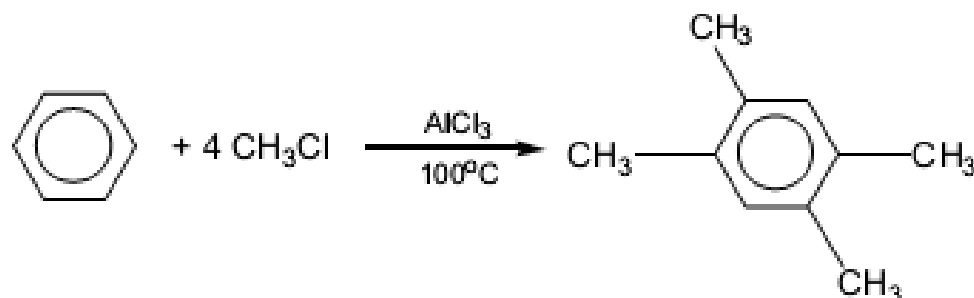
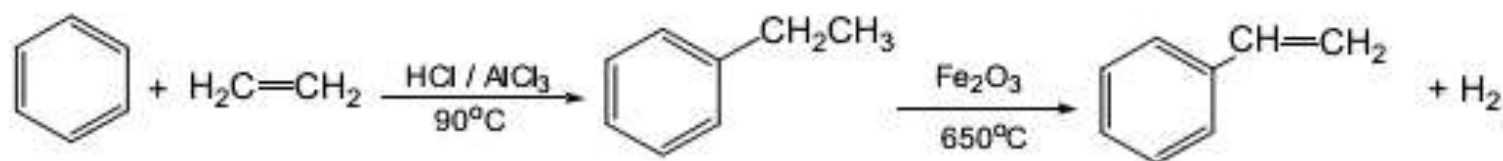
1 ( البنزين والسايكلوهكسان

عن طريق الإذابة في حمض الكبريتيك : حيث يتفاعل البنزين ولا يتفاعل سايكلو هكسان .  
أو إزالة لون البروم في وجود حامض لويس : يزيله البنزين ولا يتفاعل سايكلو هكسان .

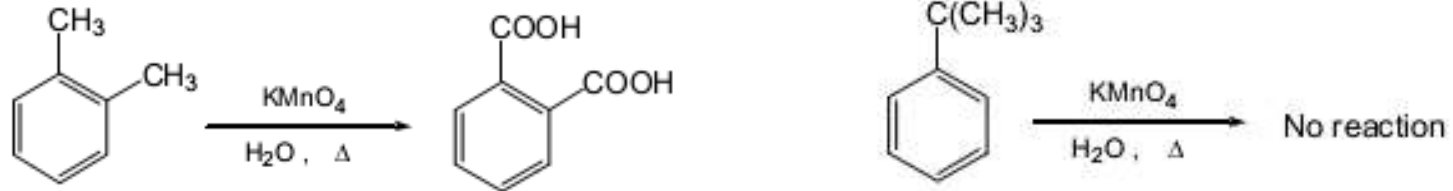
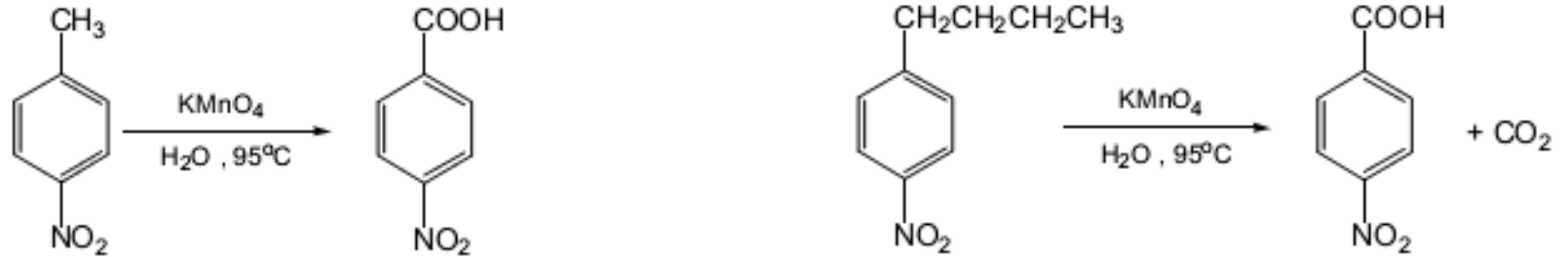
2 ( البنزين وسايكلوهكسين

التفاعل مع حمض الكبريتيك : حيث يتفاعل سايكلو هكسين اسرع من البنزين .  
أو إزالة لون البرمنجنات في وسط قاعدي : لا يتفاعل البنزين .  
أو عن طريق إزالة لون البروم في رابع كلوريد الكربون : لا يتفاعل البنزين .

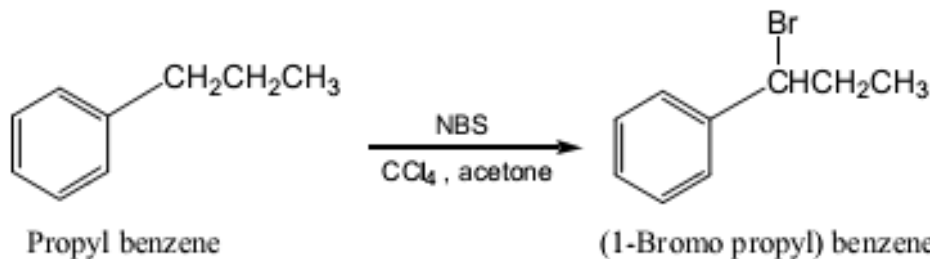
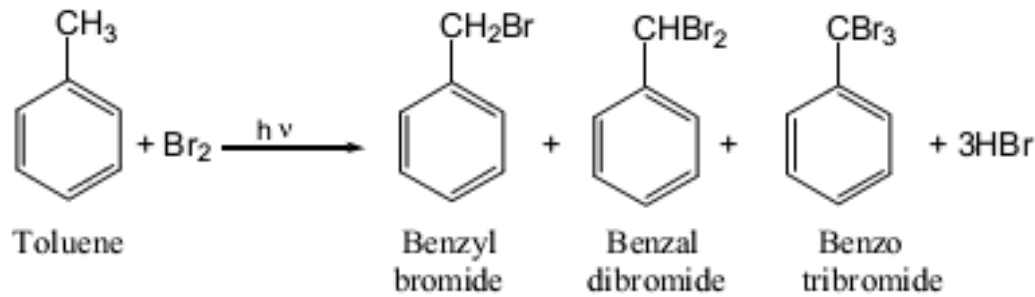
84-2 كيف تحصل على كل من Styrene , Durene من البنزين ؟



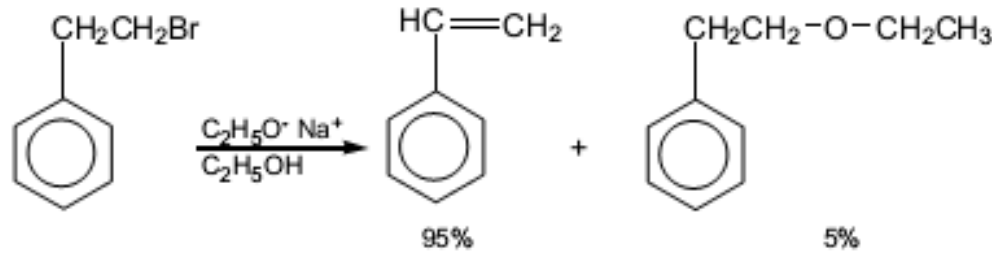
1 - أكسدة ألكيل بنزين Oxidation of alkyl benzene



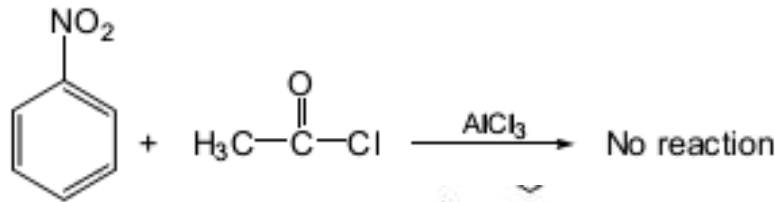
2 - هلجنة ألكيل بنزين Halogenation of alkyl benzene



3. تفاعل حذف هاليد الهيدروجين :



86-2 كيف تفسر عدم حدوث التفاعل التالي ؟



لأن مجموعة النيترو  $\text{NO}_2$  مجموعة ساحبة للإلكترونات ومخملة قوية ، وكذلك أيون acylium ion

