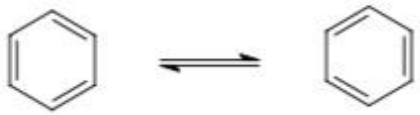
3 – 1مقدمة :

يطلق لفظ المركبات الأروماتية عموما على المركبات الكيميائية العضوية الحلقية غير المشبعة وذات الخصائص المميزة . قد تكون هذه المركبات متجانسة أي أن حلقاتها مكونة من ذرات الكربون و الهيدروجين فقط وقد تكون غير متجانسة يدخل في تركيب حلقاتها ذرة أو أكثر من ذرة أخرى غير ذرات الكربون والهيدروجين مثل الأكسجين والنيتروجين والكبريت .

يستعمل المصطلح الروماني (Aromatic) عادة في وصف مشتقات البنزين (ذات الروائح العطرية) المستخلصة من النباتات إذ تحتوي هذه المركبات عادة على مجموعات مختلفة مثل OCH_3 - ، $COOCH_3$ ، - COOH - - - - - - إلخ متصلة بحلقة تحمل الصيغة الجزئية C_6H_5 - إلا أنه مع الوقت تم اكتشاف مركبات أخرى تحتوى على الحلقة نفسها C_6H_5 - ، وهذه أما أن تكون عديمة الرائحة أو ذات رائحة كريهة ، لذا فقد تم التخلي في هذا العرض عن المصطلح العربي (عطرية) ليطلق لفظ المصطلح اللاتيني كما هو أي أروماتي .

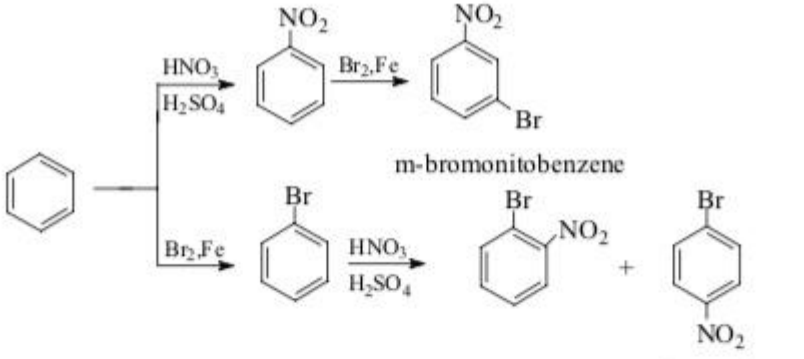
3 –2 تركيب البنزين :

يعد البنزين C_6H_6 أبسط المركبات الأروماتية وفي البنزين تتصل ذرات الكربون مع بعضها على شكل سداسي منتظم تتبادل فيه الروابط المفردة والمزدوجة . والبنزين جزيء مستو ، تقع فيه ذرات الكربون والهيدروجين في مستوى واحد ، إذ تستعمل ذرات الكربون أفلاك sp^2 المهجنة . وجميع روابط كربون – كربون في البنزين متساوية في الطول وتبلغ (١٣٩ A°) ، وهي أطول من الرابطة المزدوجة C=C (١٣٢ A°) ، وأقصر من الرابطة المفردة C-C (١٥٤ A°) . وأما الصيغة البنائية للبنزين فقد مثلها الكيميائي الألماني كيكيولية Kekule كما يلي :



I II

منتظم ويمثل الشكلان I ، II بنائي رنين . والبناء الحقيقي للبنزين هو مزيج Hybrid من البنائين I ، II . لذلك يمثل البنزين بشكل سداسي وبداخله حلقة للدلالة على أن الإلكترونات غير ممركزة أو منتشرة Delocaized



٩ -٢ التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية :

تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية . وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويلة إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك) ، كما يمكن تحويل البنزين إلى الكيل بنزين ، ثم إلى منظف صناعي وهكذا . هذا ويمكن تحويل التولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات) . أما بارازايلين فيمكن تحويلة إلى حمض تيرفثاليك ، ثم إلى آلياف بولى استر . هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية ، كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها .

من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل +R ، O= +CH3C ، +NO2 ، +Br ، +H) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه ، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم علية إحلال المجموعة البديلة الجديدة ، ويمكن تقسيم المجاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

١. مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط الفاعل :

$-NH_2(-NHR,-NR_2)$,-OH >-OR,-$NHCOCH_3$ > $-C_6H_5$,-R

حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكيلية .

٢. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو – وبارا وتشمل الهالوجينات .

(-F,-Cl, - Br)

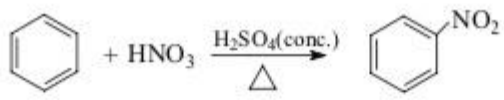
٣. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضع ميتا . وتشمل كلا من المجاميع الأتية :

. $-NO2, -N^+(R)3$,-C=N,COOH(-COOR),-SO_3H,-CHO,-COR

ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي مع مشتقات البنزين مايلي :

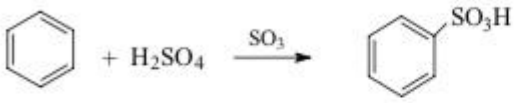
يمكن تحضير ميتا بروموئيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتروبنزين ، كما يمكن تحضير الأورثو والبارابروموئيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين .

٤ - النيترة Nitroation



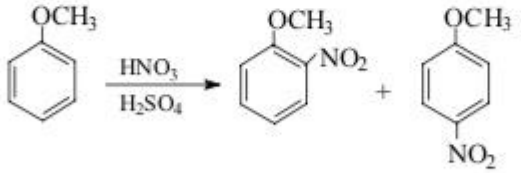
٥ - السلفنه

Sulfonation

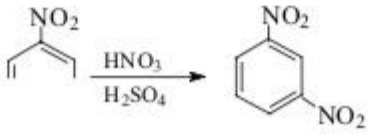


٨ -٣ الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين ، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة . وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها . فمثلا يمكن نيترةAnisole باستعمال خليط من حامض النتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثووبارا nitroanizole . كما أن نيترة الأنيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين .



من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النتريك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا – ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.

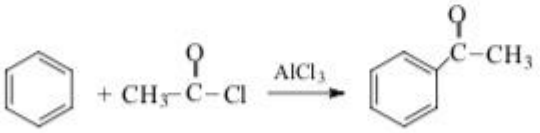


الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي :

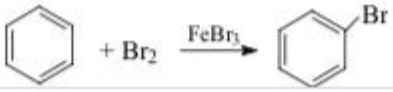
جزيء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثنائية ، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة ، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل حفز ، إلا أن أيا من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين . وذلك إلى ثبات الروابط المضاعفة في البنزين نتيجة للتأرجح ، ولكن بشيء من التعديل في ظروف التفاعلات يحدث نوع من التفاعلات تسمى تفاعلات الاستبدال أو الإحلال ، وهذه لا تتم إلا بوجود عامل حفز له القدرة على استقطاب أو تحرير العامل الإلكترفيلي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية ، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي :

١ - ألكلة (فريدل – كرافت) Alkylation

٢ - أسيلة (فريدل – كرافت) Acylation

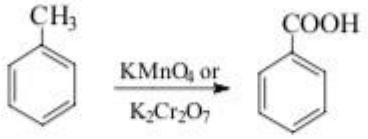


٣ - الهلجنة Halogenation

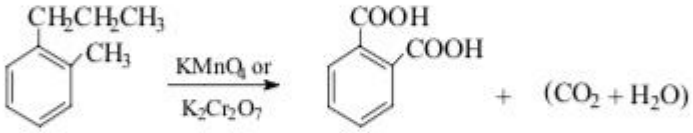


ب- أكسدة السلسلة الجانبية :

بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية . وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة بحلقة البنزين فإن كلاً منها تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية.



Benzoic acid

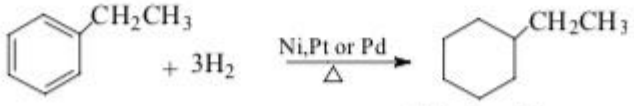


Phthalic acid
(1,2- benzenedicarboxylic acid)

١. تفاعلات تقع على حلقة البنزين :

أ- هدرجة ألكيلات البنزين :

يمكن هدرجة ألكيلات البنزين كما هو الحال في البنزين ، وذلك في وجود عامل مساعد مثل النيكل والبلاديوم والبلاتين ، ليعطي الكيل سيكلوهكسان . فمثلا يمكن هدرجة Ethylbenzene إلى Cyclohexane .



Ethylbenzene Ethylcyclohexane

٧ -٣ تفاعلات المركبات الأروماتية :

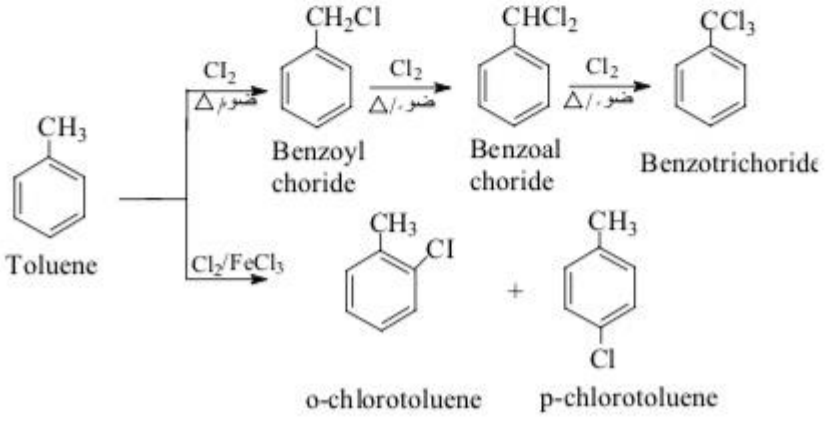
هناك نوعان من تفاعلات المركبات الأروماتية ، تشمل تفاعلات النوع الأول ما يتم على السلسلة الجانبية الموجودة على الحلقة ، وتشمل تفاعلات النوع الثاني ما يتم على نواة الحلقة نفسها .

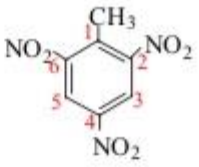
١. تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين :

من أهم تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين تفاعلات الهلجنة وتفاعلات الأكسدة ويمكن توضيح هذين التفاعلين كما يلي :

أ. تفاعلات الهلجنة Halogenation :

بما أن ألكيلات البنزين تحتوي على جزء أليفاتي وجزء أروماتي ، فإننا نتوقع أن يخضع الجزء الأليفاتي (السلسلة الجانبية الألكيلية) لتفاعلات استبدال جذور حرة ، وهي التفاعلات المميزة للالكانات ، وذلك في وجود الضوء والحرارة لتوليد الجذور الحرة (ذرات الهالوجين) ، بينما يخضع الجزء الأروماتي لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي ، كما في حالة البنزين وذلك في وجود حموض لويس كعوامل مساعدة . وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة ، فمثلا عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الإحلال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديد كعامل مساعد يتم الإحلال على حلقة البنزين .





2,4,6-trinitrotoluene (TNT)

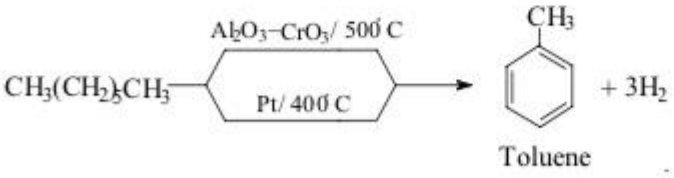
(مجموعة الميثيل يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

2,4,6-tribromophenol

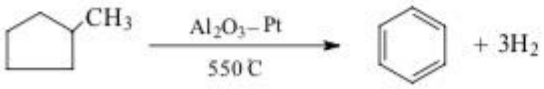
(مجموعة الفينول يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)

٦ -٣ مصدر المركبات الأروماتية :

يوجد البنزين ، مع غيرة من المركبات الأروماتية مثل التولوين والزيلين والفينول وغيرها ، في قطران الفحم الذي ينتج من التقطير الإتلافي للفحم الحجري . وقطران الفحم الناتج من تكثيف بعض الأجزاء المتطايرة عند التقطير الإتلافي للفحم في عدم وجود أكسجين في الهواء كما يمكن تحضير البنزين ومشتقاته من البترول بطريقة تحويل المركب آلا إلى مركب أروماتي ، وذلك من معاملة جزء خاص من قطارة البترول بالتسخين في وجود عوامل مساعدة.

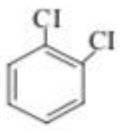


Toluene



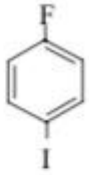
Benzene

المتقابلتان فيطلق عليها المقطع بارا (para (p . وعندما تكون المجموعتان مختلفتين فتسميان بترتيب المجموعتين بالحروف الأبجدية . ثم يختتم الاسم بكلمة Benzene . أو قد تذكر مجموعة واحدة ، ويختتم الاسم باسم مشتق البنزين ، كما في الأمثلة التالية :

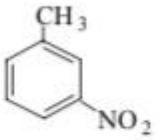


O-dichlorobenzene

m-chloroethylbenzene

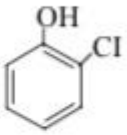


p-fluoroiodobenzene



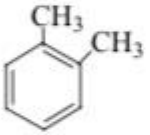
m-nitrotoluene

m-bromobenzoic acid

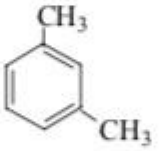


o-chlorophenol

وفي حالة وجود مجموعتي -CH3 فإنها تتبع التسمية الشائعة كما يلي :



o-xylene



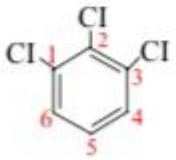
m-xylene

p-xylene

أما إذا كانت هناك ثلاث مجموعات بديلة أو أكثر فعندئذ نرقم حلقة البنزين

3-chloro-5-fluronitrobenzene

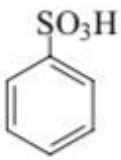
(مجموعة النيترو يجب أن تقع على ذرة الكربون رقم ١)



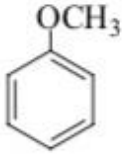
1,2,3-trichlorobenzene

وليس

(1,2,6-trichlorobenzene)

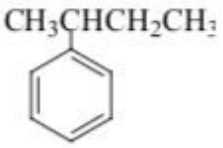


Benzenesulfonic acid

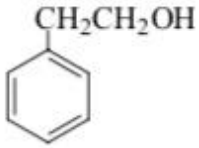


Anisole

وفي بعض الأحيان يستحسن أن تعتبر حلقة البنزين هي المجموعة البديلة ، وتأخذ الاسم فينيل phenyl خاصة إذا كانت المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليس لها اسم شائع أو بسيط .

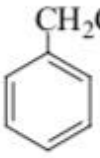


2-Phenylbutane

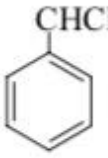


2-Phenylethanol

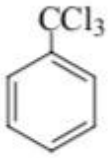
أما حين تستبدل ذرة هيدروجين واحدة في مجموعة ميثيل التو لوين فتسمى تلك المجموعة Benzyl وفي حالة استبدال ذرتي هيدروجين تسمى Benzal ، أما حين استبدال ثلاث ذرات هيدروجين فتسمى Benzo.



Benzylchloride



Benzalchloride



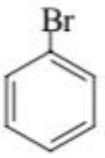
Benzotrichloride

٢. عندما تحمل حلقة البنزين مجموعتين بديلتين فإنه يتوقع وجود ثلاث مركبات تبعا لترتيب هاتين المجموعتين على الحلقة . ويطلق على المجموعتين المتجاورتين المقطع أورثو ortho (O) وعلى المجموعتين اللتين تفصلهما ذرة كربون واحدة المقطع meta (m) أما المجموعتان

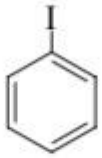
3 -4 تسمية مشتقات البنزين :

مشتقات البنزين هي نواتج استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة أو مجموعة أخرى فعند تسمية هذه المشتقات هناك ثلاث حالات هي كما يلي :

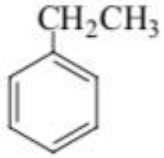
١. عند استبدال ذرة هيدروجين بذرة أو مجموعة أخرى فتكون التسمية على النحو التالي :
جرت العادة بذكر اسم المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين أولا ثم يختتم الاسم بكلمة بنزين :



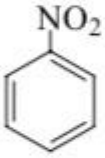
Bromobenzene



Iodobenzene

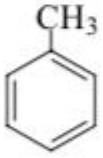


Ethylbenzene

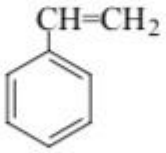


Nitrobenzene

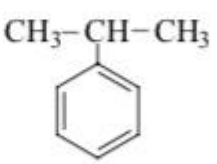
وقد تأخذ هذه المشتقات أسماء شائعة مثل :



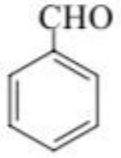
Toluene



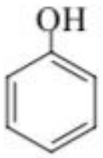
Styrene



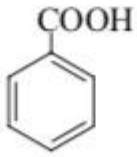
Cumene



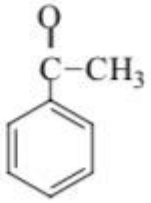
Benzaldehyde



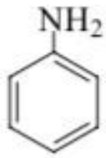
Phenol



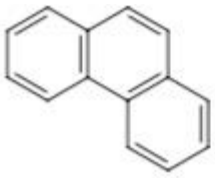
Benzoic acid



Acetopnenone



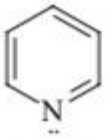
Aniline



Phenanthrene

n=3

4(3)+2=14 πes



Pyridine

n =1

4(1)+2=6 πes

Pyrole

n =1

4(1)+2=6 πes

n = 0

4(0)+2=2 πes

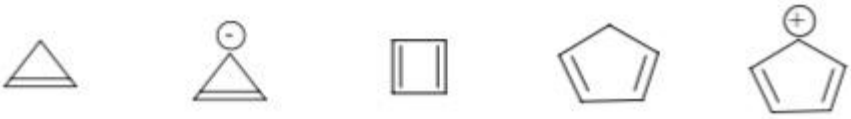
n =1

4(1)+2=6 πes

n =1

4(1)+2=6 πes

ومن المركبات الحلقية غير الأروماتية :



3 -4 الخواص الفيزيائية للبنزين :

البنزين سائل عديم اللون ، ذو رائحة عطرية مميزه . يغلي عند ٨٠ °م وإذا برد تحول إلى بلورات شفافة تنصهر عند ٤.٥ °م وهو شحيح الذوبان في الماء لكنه يمتزج مع معظم المذيبات العضوية حيث إنه يعتبر جزيئا غير قطبي وذلك لأنه مكون من هيدروجين وكربون فقط إلا أنه نسبيا أعلى قطبية من الهيدرو كربونات المشبعة لاحتوائه على إلكترونات π.

3 – 3 الخاصية الأروماتية :

تتلخص الخواص العامة للمركبات الأروماتية بالنقاط التالية :

١. أن تكون المركبات العضوية على شكل حلقي وتكون ذرات الكربون في مستوى واحد (حلقة مستوية) حتى يمكن تداخل دارات P بشكل أشمل ويسمح بالطنين (تحرك الإلكترونات) بشكل مستمر .

٢. أن تحتوي على روابط ثنائية متبادلة .

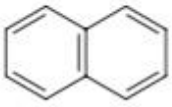
٣. ألا تكون ذرات الكربون المكونة للحلقة مفصولة بذرة كربون مشبعة .

٤. أن يطبق عليها قانون هيوكل (Huckels rule) الذي يحدد عدد الإلكترونات السالبة أو المكونة لروابط π ويأخذ الصيغة التالية (4n+2) حيث (.....3,2 ,1 ,0 = n) فمثلا حلقة البنزين التي يوجد فيها ستة إلكترونات (مكونة لثلاث روابط π) تتمشى مع القانون حيث انه بالتعويض عن قيمة n بـ (١) نجد أن العدد الناتج مساويا (٦) كما يلي :

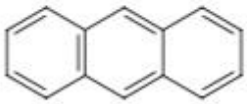
$$(4x1+2) = 6$$

لذا ويمكن تطبيق القانون السابق على بعض المركبات الحلقية (المتجانسة وغير المتجانسة) لاستنتاج خاصيتها الأروماتية كما يلي :

Benzen
n =1



Naphthalene
n =2



Anthracene
n =3