

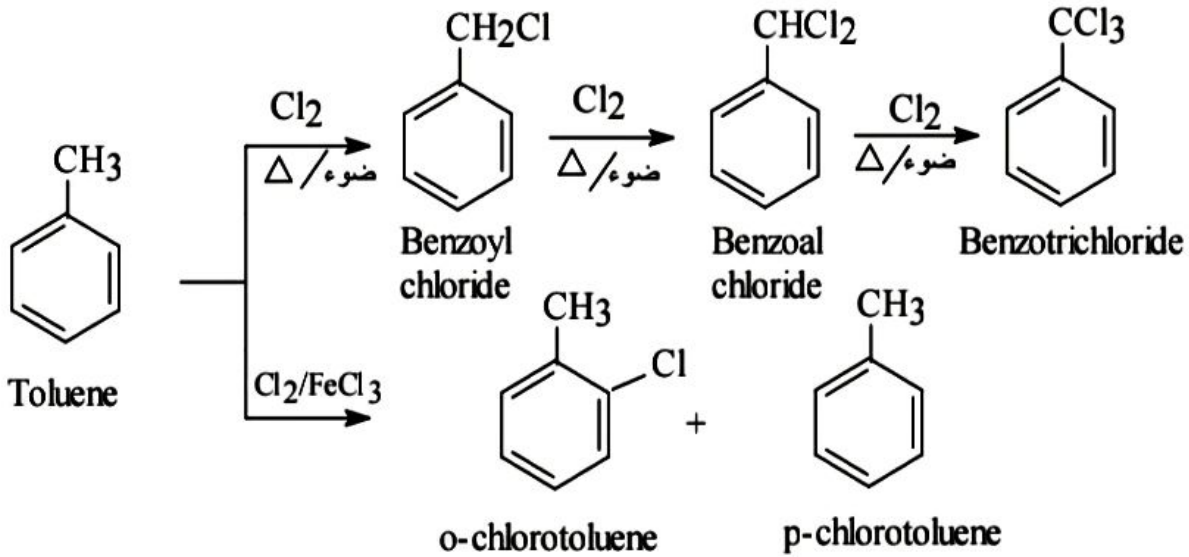
٣ - ٧ تفاعلات المركبات الأروماتية :

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. تفاعلات السلسلة الجانبية لألكيلات البنزين:

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

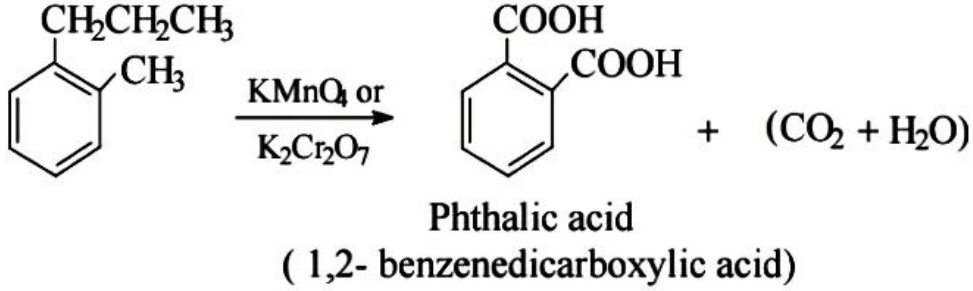
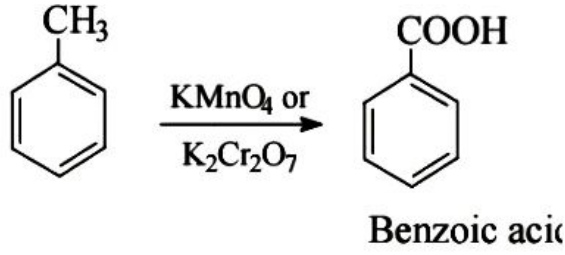
أ. تفاعلات الهلجنة Halogenation:

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 كمعامل مساعدة. وبذلك يمكن أن نتحكم في توجيه الهالوجين عن طريق اختيار الظروف المناسبة، فمثلاً عند إمرار غاز الكلور في التولوين المغلي في وجود الضوء يتم الإحلال على السلسلة الجانبية أما في غياب الضوء وفي وجود كلوريد الحديد كمعامل مساعد يتم الإحلال على حلقة البنزين.



ب. أكسدة السلسلة الجانبية:

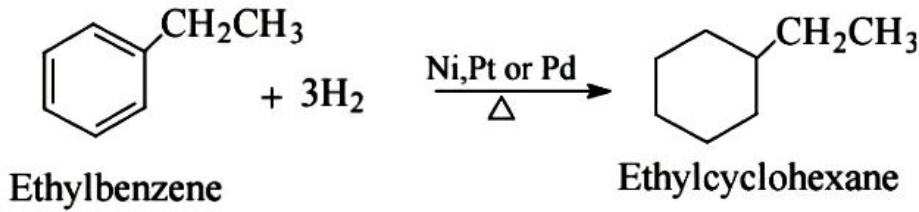
بالرغم من أن حلقة البنزين وكذلك الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة صعبة التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات البوتاسيوم إلا أن حلقة البنزين تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية. وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزويك وإذا تعددت المجموعات الألكيلية المرتبطة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



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 .

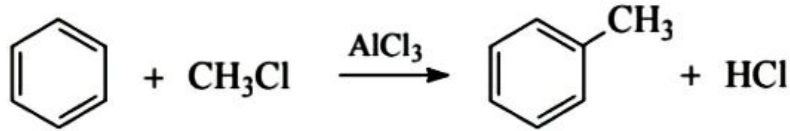


ب- الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفي:

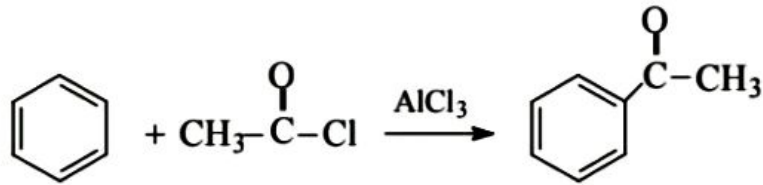
جزء البنزين غير مشبع إلى حد كبير (وكذا الحلقات الأروماتية الأخرى) فإنه من المتوقع أن يزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون عن طريق تفاعلات الإضافة إلى الرابطة الثنائية ، كما أنه من المتوقع أن يزيل لون برمنجنات البوتاسيوم عن طريق تفاعلات الأكسدة ، وأن يتفاعل مع الهيدروجين في وجود عامل حفز ، إلا أن أيًا من تفاعلات الإضافة وتفاعلات الأكسدة التي تحدث في الألكينات لا تتم في حالة البنزين ويعزى ذلك 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 الإلكتروفيلي ليصبح ذا مقدرة على التفاعل مع الحلقة الأروماتية، هذا وتشمل تفاعلات الاستبدال على الحلقة الأروماتية ما يلي:

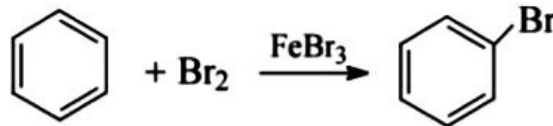
١- ألكلة (فريدل - كرافت) Alkylation



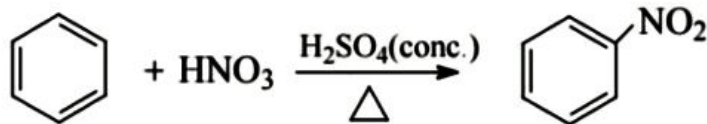
٢- أسيلة (فريدل - كرافت) Acylation



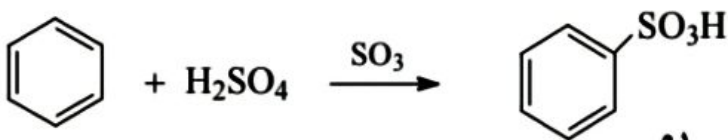
٣- الهلجنة Halogenation



٤- النيترة Nitroation

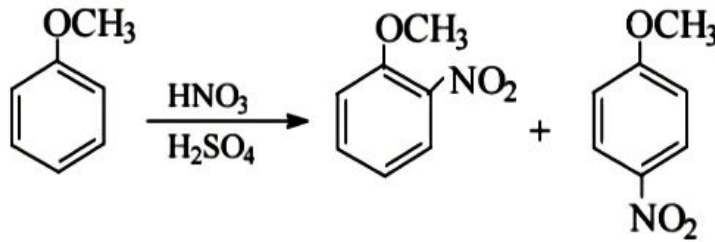


٥- السلفنة Sulfonation

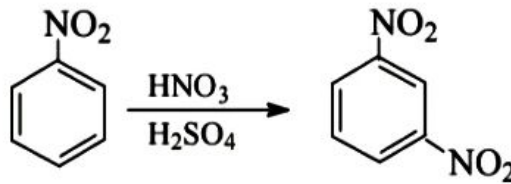


٣- ٨ الفعالية والتوجيه في مشتقات البنزين :

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 نيترة Anisole باستعمال خليط من حامض النترك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثو وبارا nitroanizole. كما أن نيترة الأنيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين.

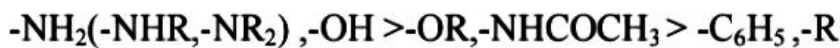


من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النترك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا - ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.



من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R⁺ ، O⁼) لحلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه ، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم عليه 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 التفاعل:



حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكيلية.

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

(-F,-Cl, - Br)

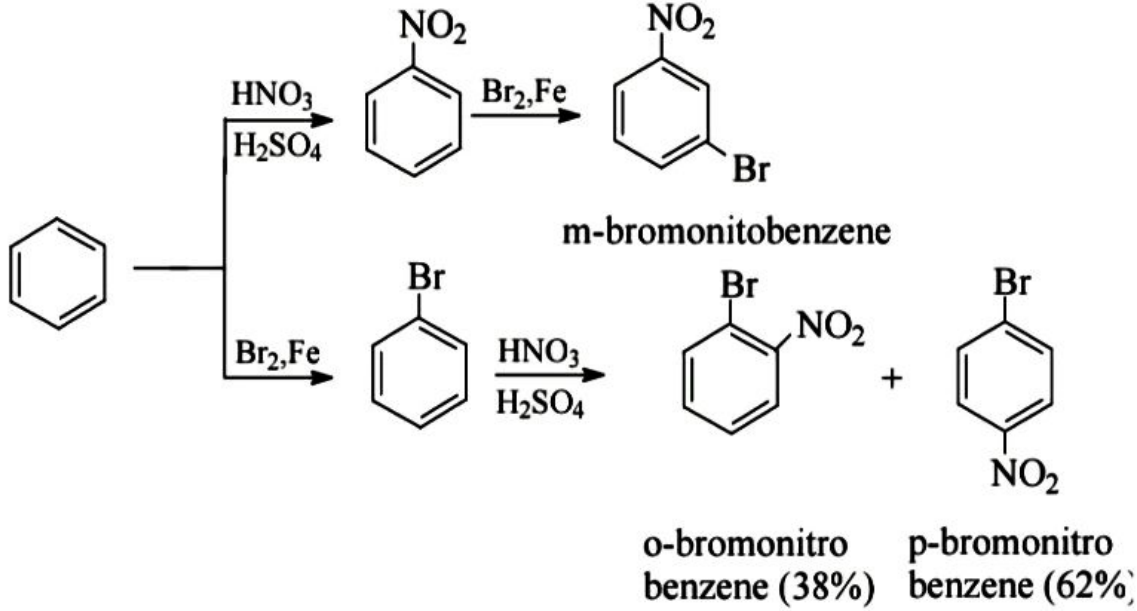
٣. مجاميع مثبتة وتعمل على توجيه الإلكترونات للموضع ميتا. وتشمل كلا من المجاميع الأتية:

. -NO₂, -N⁺(R)₃, -C=N, COOH(-COOR), -SO₃H, -CHO, -COR

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

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريق هلجنة النيتروبنزين، كما يمكن تحضير الأورثو

والبارا برومونيتروبنزين عن طريق نيترة البرومونيتروبنزين.



٣ - ٩ التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية:

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