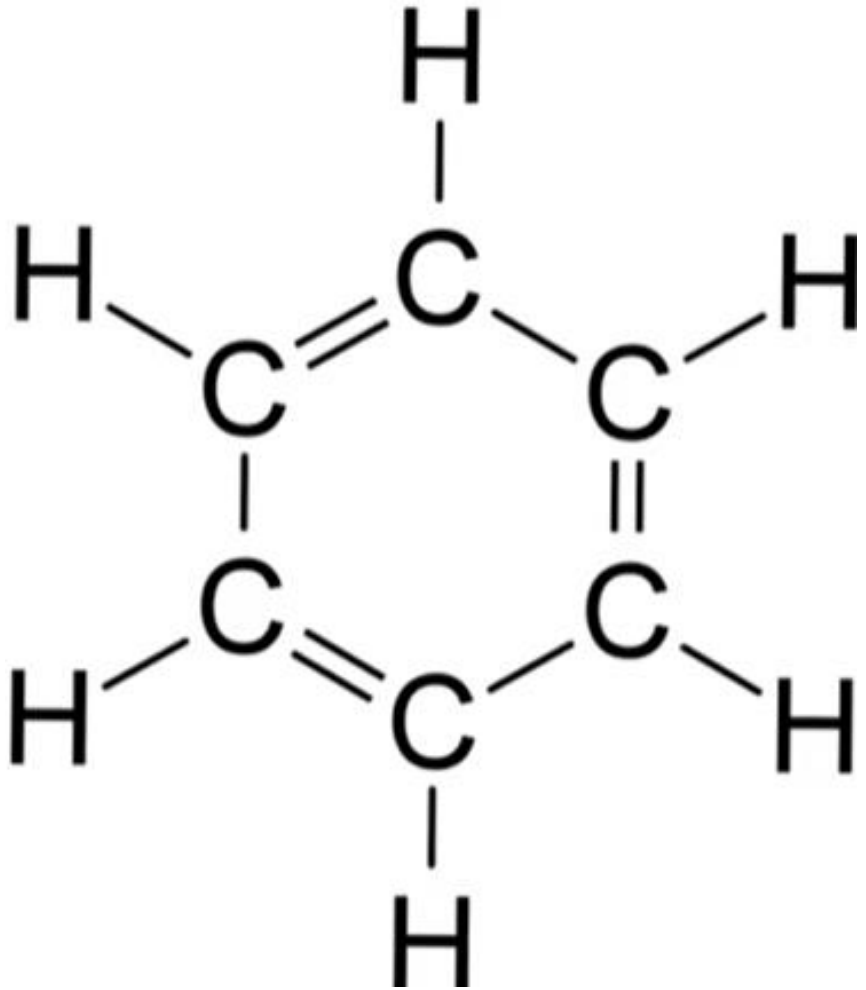
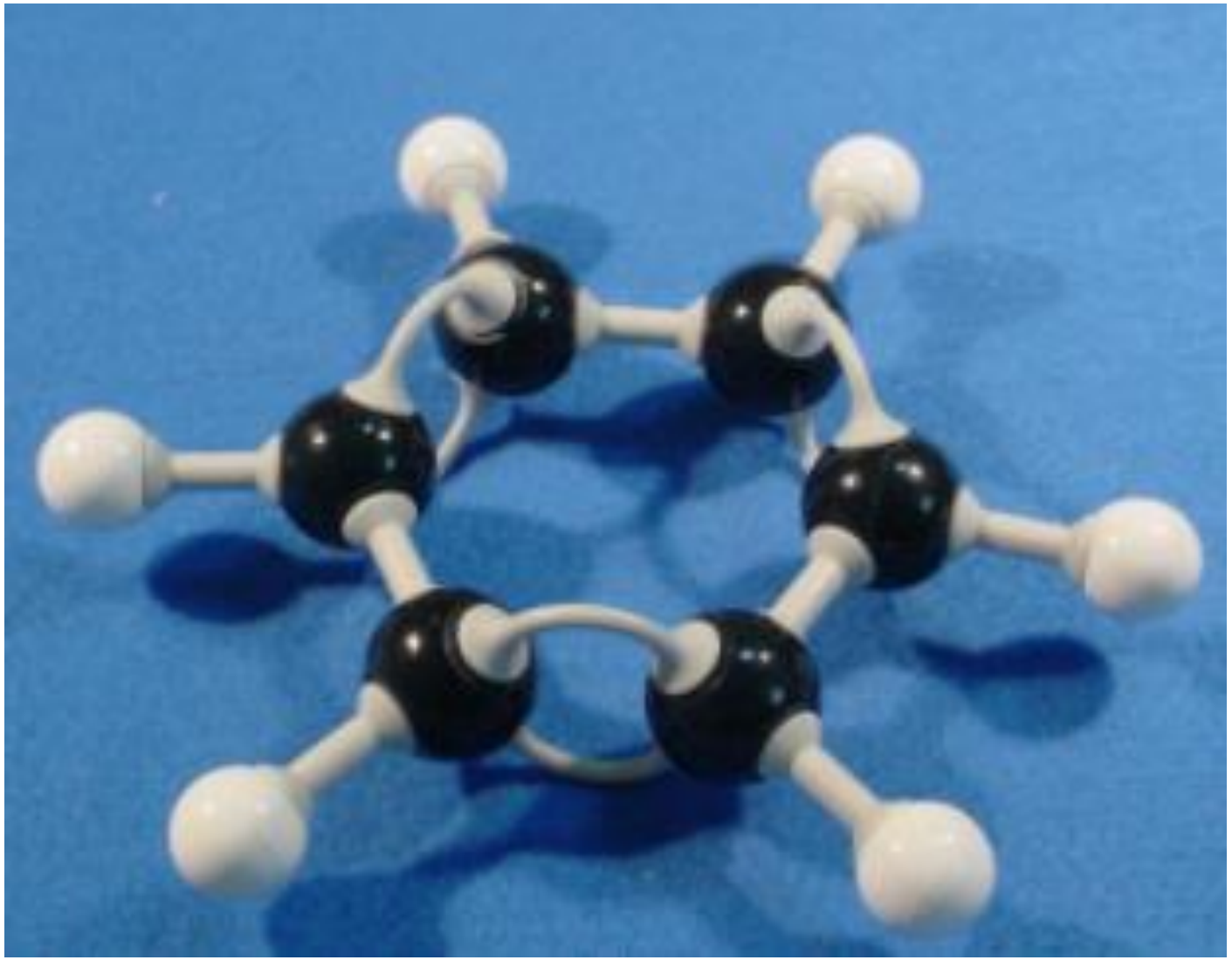
الكيمياء العضوية

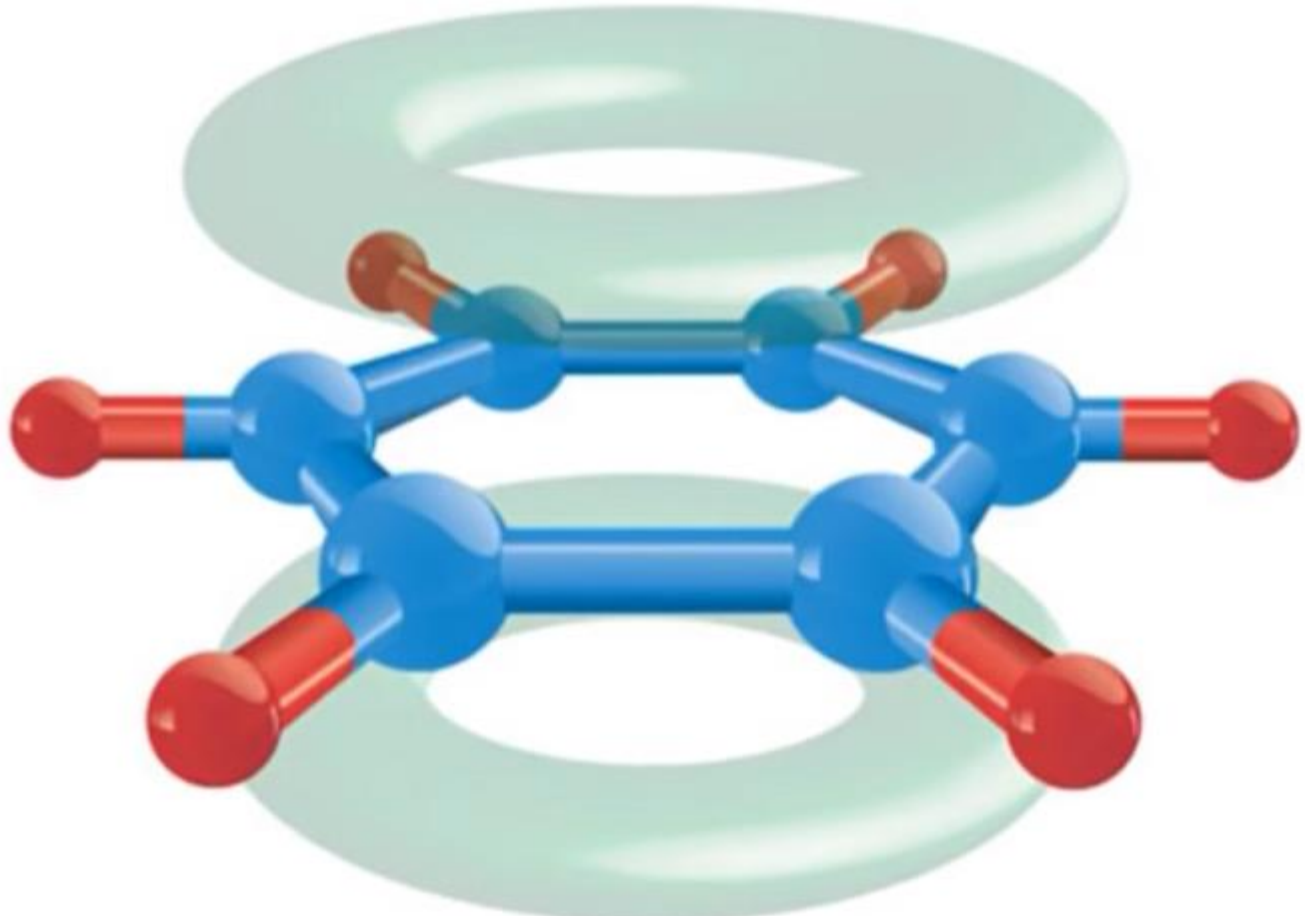
البنزن ومركباته

البنزن أصل المركبات الأروماتية الصيغة الجزيئية للبنزن **C6H6**

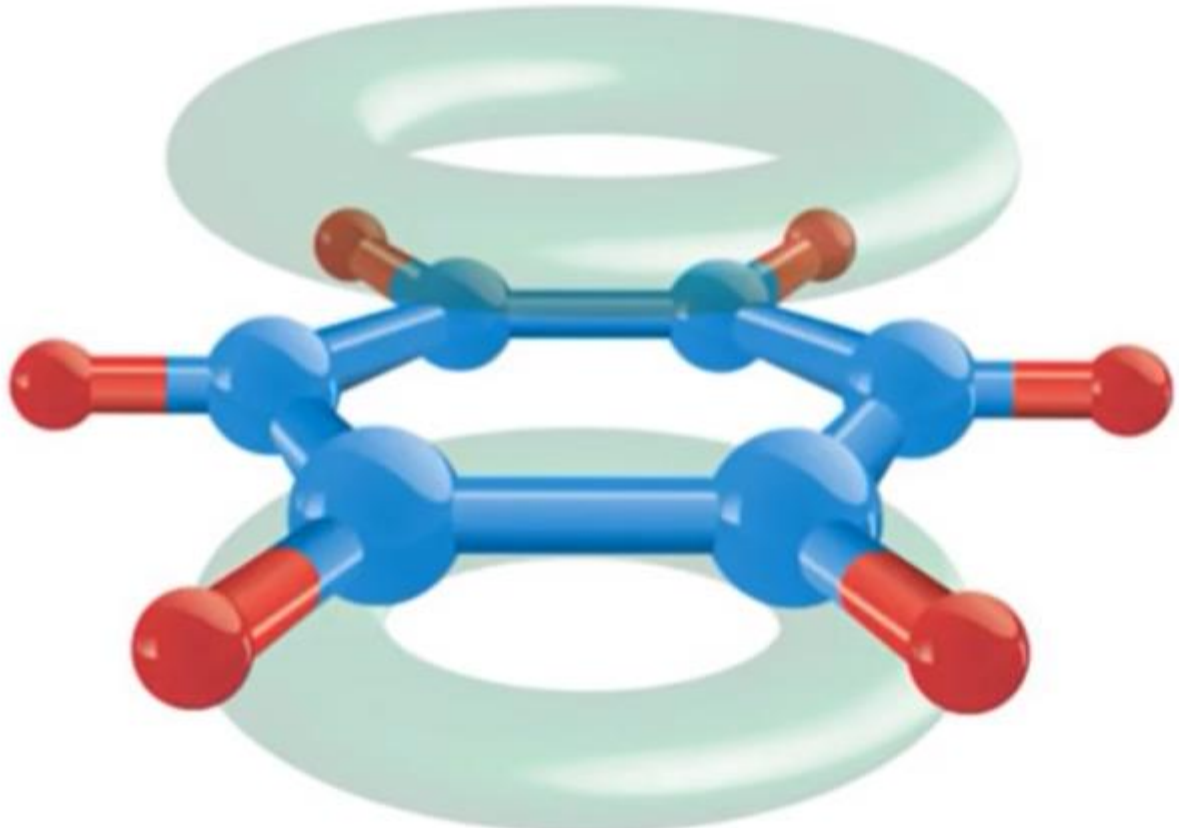




- ذرات الكربون موجودة في شكل مستوى حلقي سداسي يصاحبه سحابة من تداخل إلكترونات الرابطة π أعلى وأسفل الحلقة.

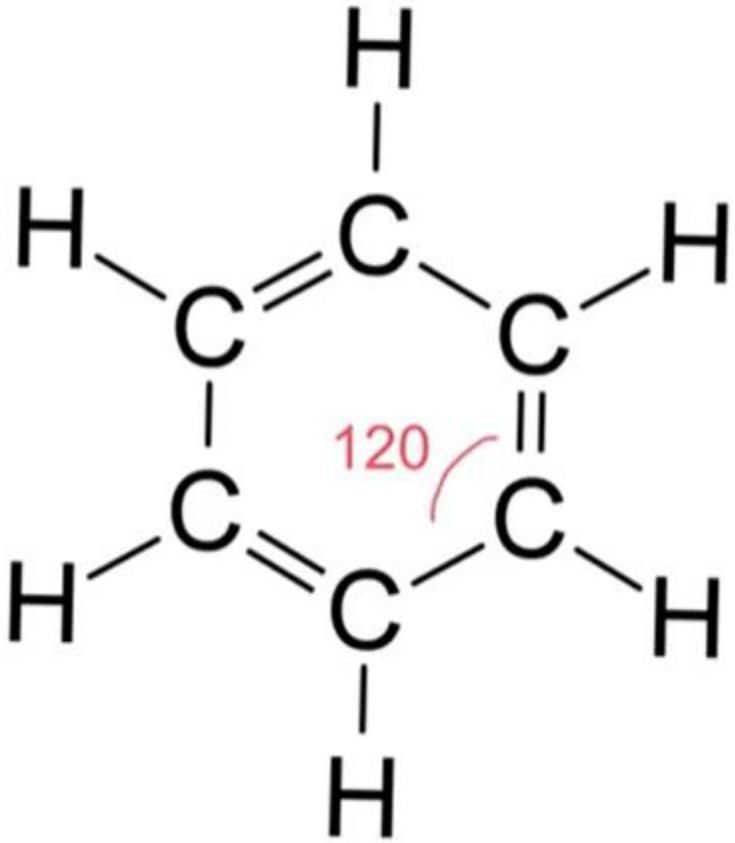


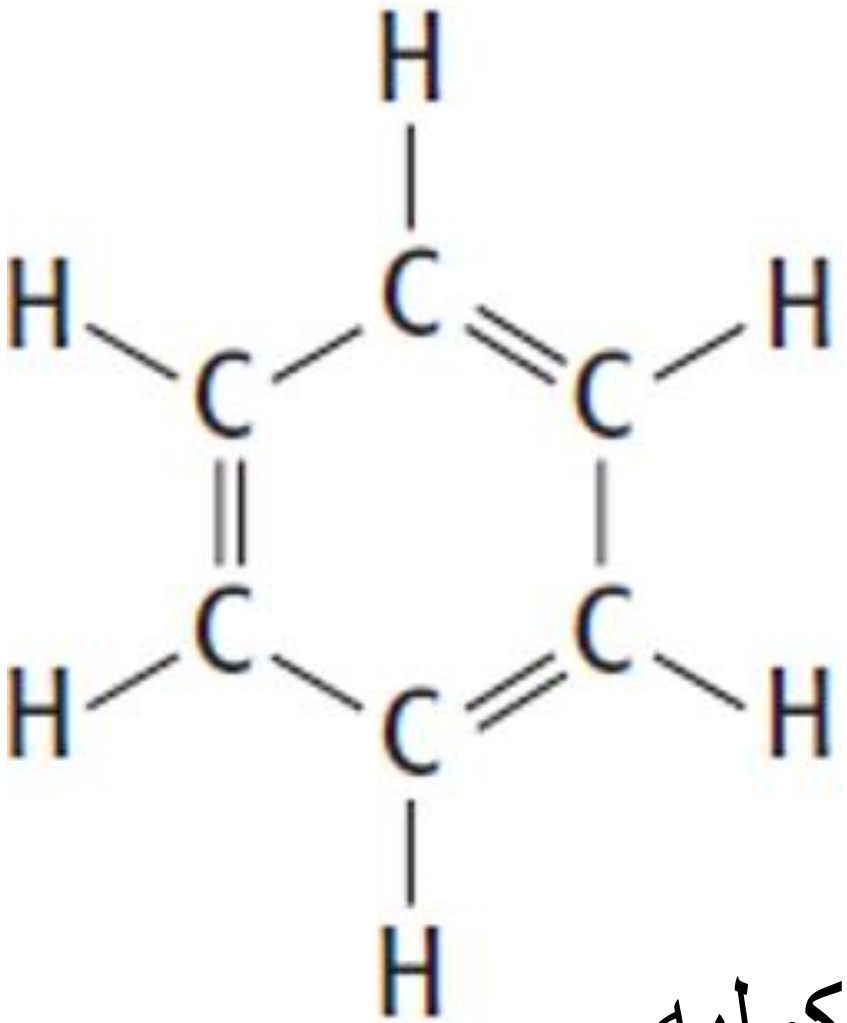
- يحدث تداخل جنبًا إلى جنب للأفلاك الذرّية p_z من الإتجاهين (+)، (−) مؤدّيًا إلى عدم تمركز تام في نظام باي π ما يؤدّي إلى إستقرار الجزيء.

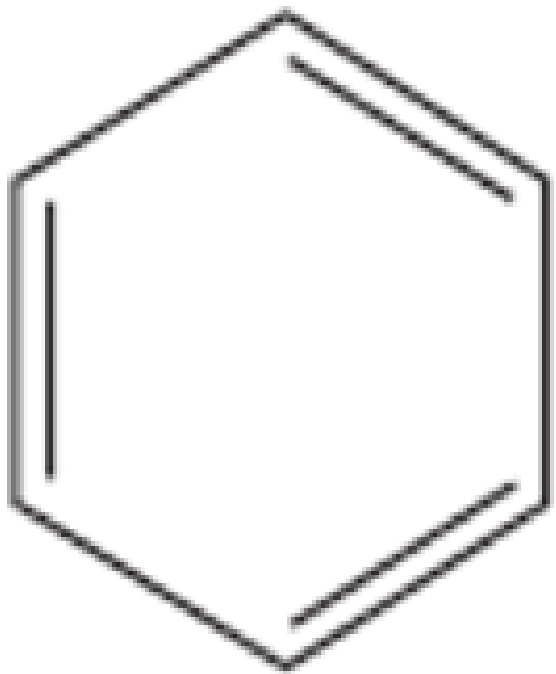


كل ذرات الكربون الستة متكافئة من حيث طول الرابطة بينها والزوايا بين الروابط

كل ذرة كربون تقوم بعمل تهجين **SP2** والزوايا بين الروابط متساوية (120°)





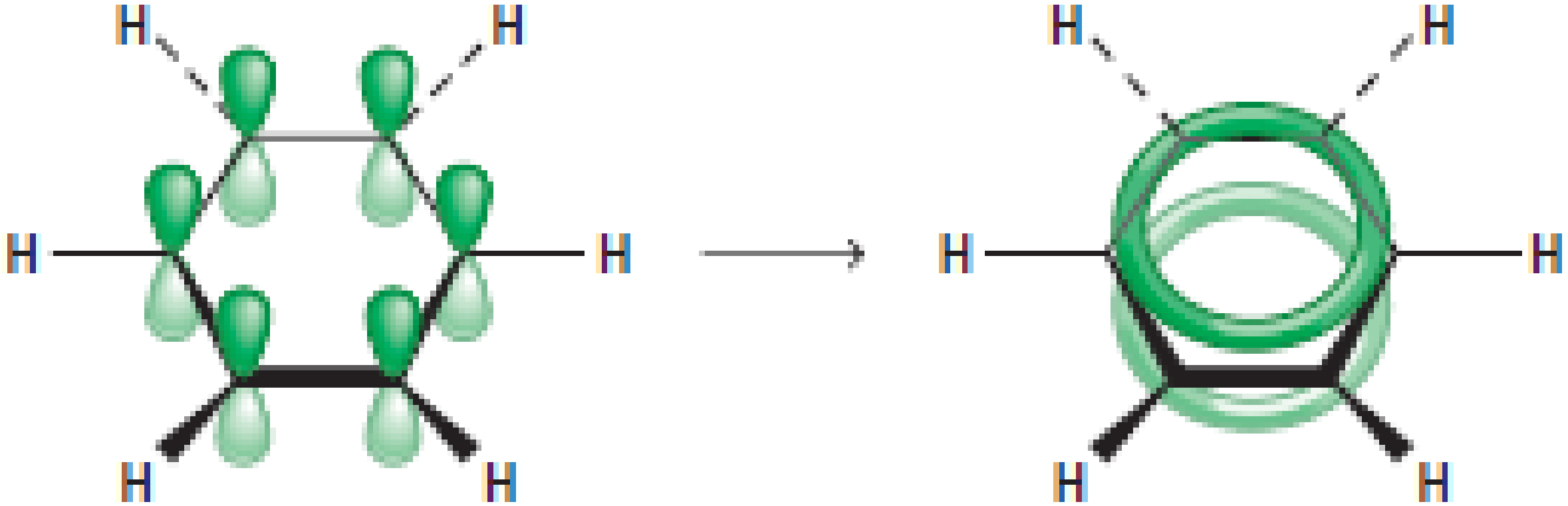


صيفة كيكوليه

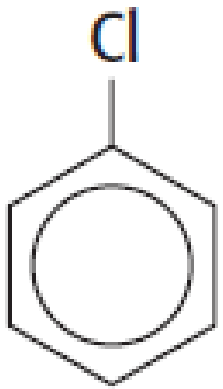
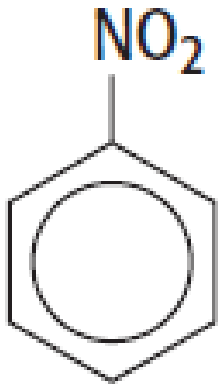
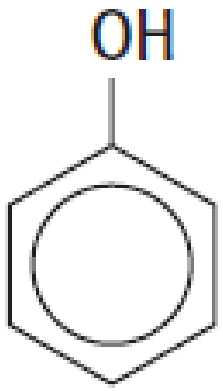
الرابطة	طول الرابطة \nm
C-C	0.154
C=C	0.134
الرابطة كربون- كربون في البنزين	0.139

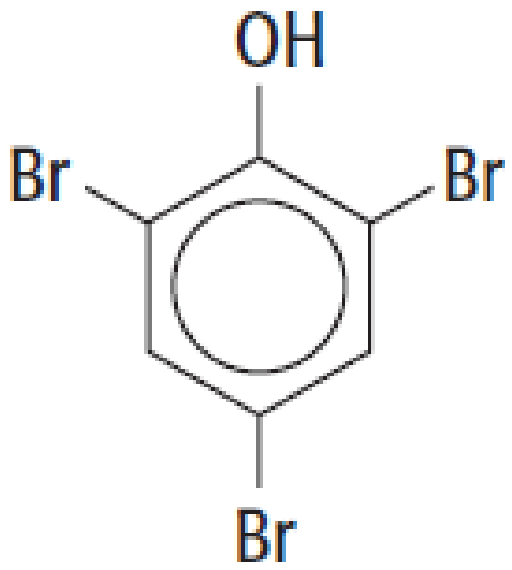
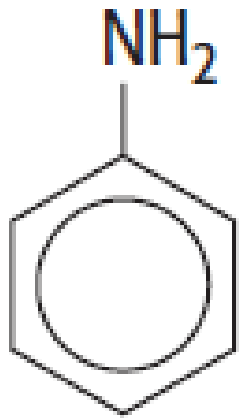
الجدول 1.20 مقارنة أطوال الروابط

تشير كيمياء البنزين أيضًا إلى أن بنية كيكوليه Kekulé غير صحيحة. إن احتواء البنزن على ثلاث روابط C = C يعني أنه سيخضع لتفاعلات الإضافة مثل الألكنات. ولكن هذا ليس هو الحال. على سبيل المثال ، سيزيل الإيثين (الإيثيلين) لون ماء البروم عند مزجهما، بينما يحتاج البنزن إلى شروط أقسى.


H
H
H
H
H
H
H
H
H
H

تسمية المركبات الأريلية

	chlorobenzene
	nitrobenzene
	phenol

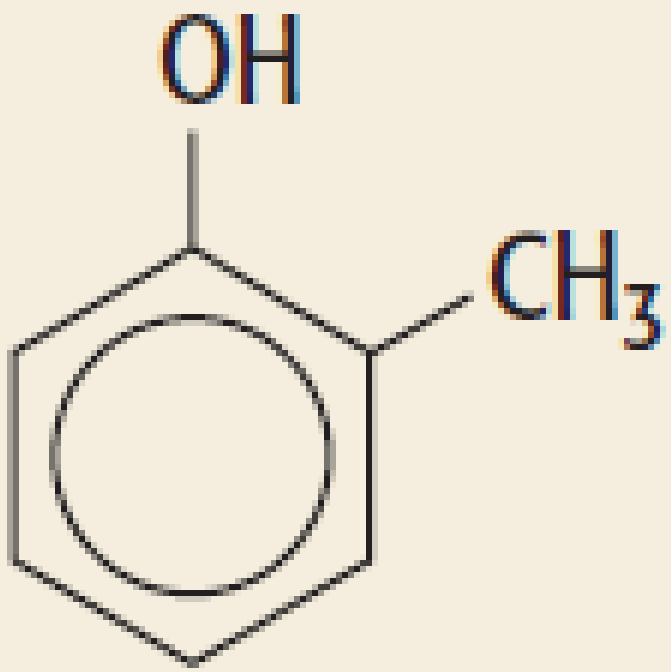
الخواص الكيميائية للبنزن:

1- لا يقوم بتفاعلات إضافة مثل الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية والسبب هو عدم التمركز ووجود الغمامة الإلكترونية في البنزن.

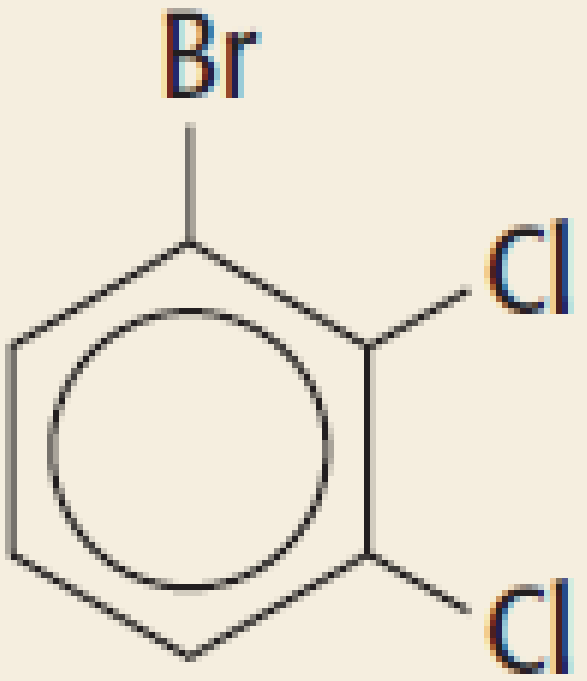
2- البنزن مركب غير مشبع لكنه يقوم بتفاعلات الاستبدال وبشكل عام يقوم بتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية.

تسمية المركبات

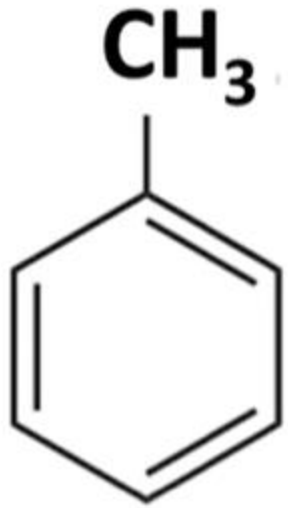
i



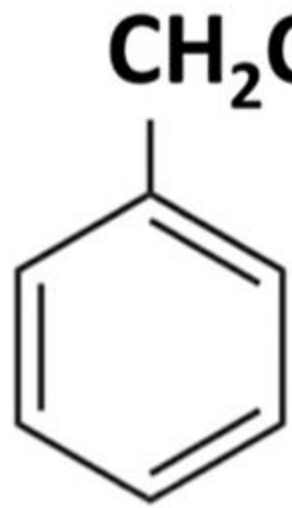
ii



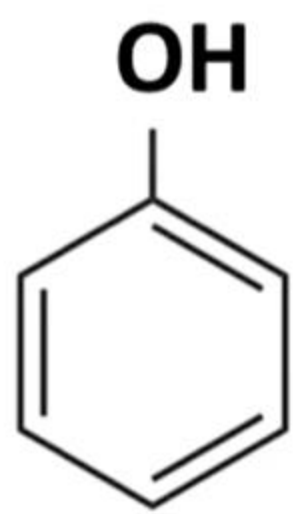
مشتقات البنزين



ميثيل بنزين
(طولوين)

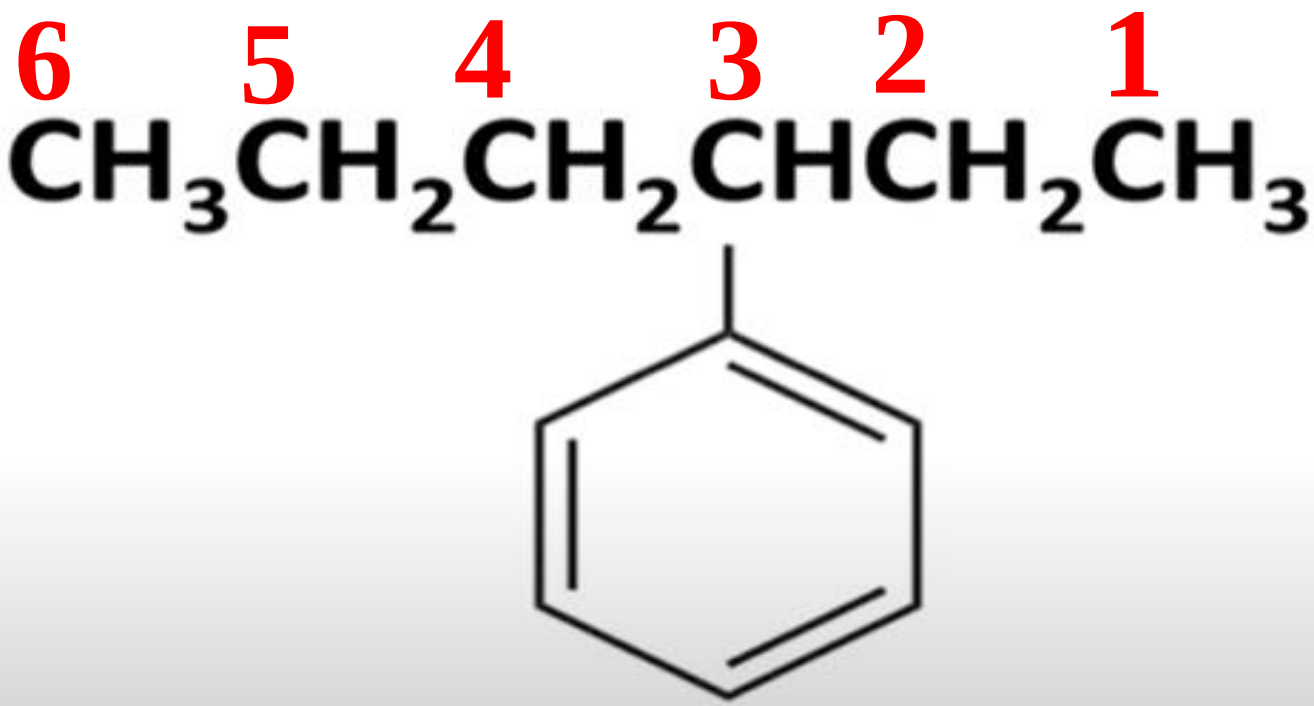


ايثيل بنزين



فينول

شـق الـفـيـنـيـل C_6H_5-

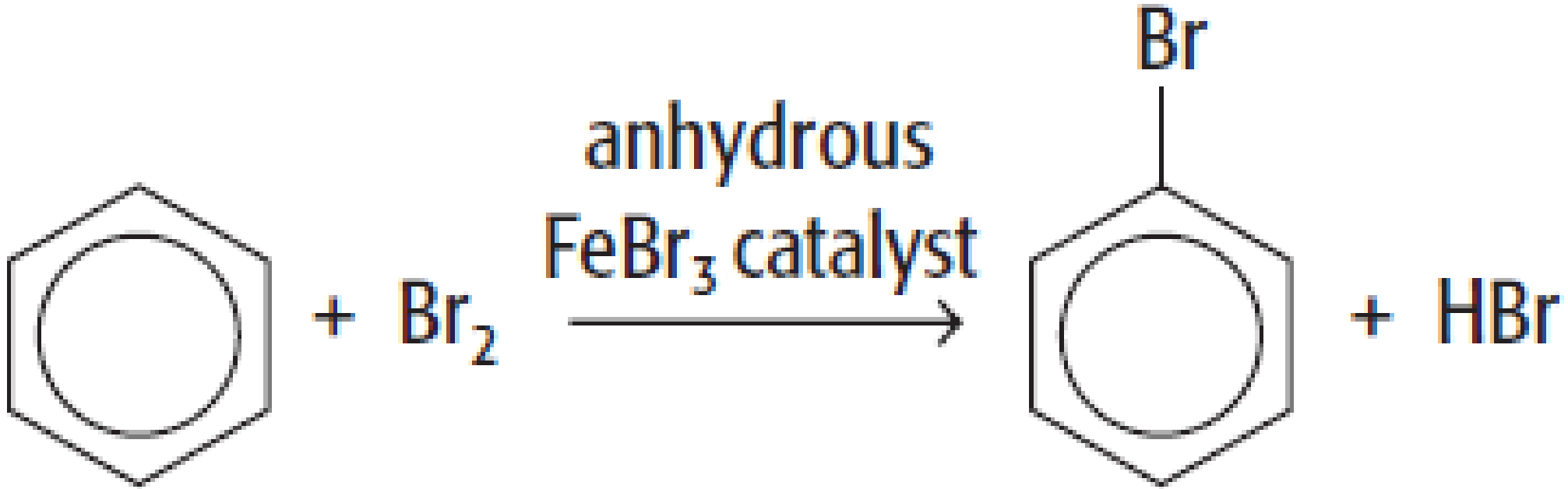


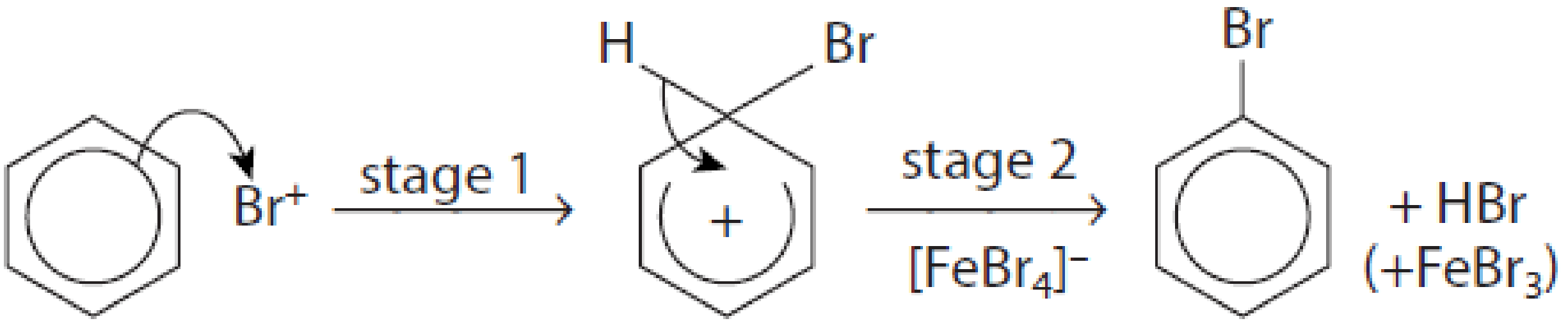
٣ – فـيـنـيـل هـكـسـان

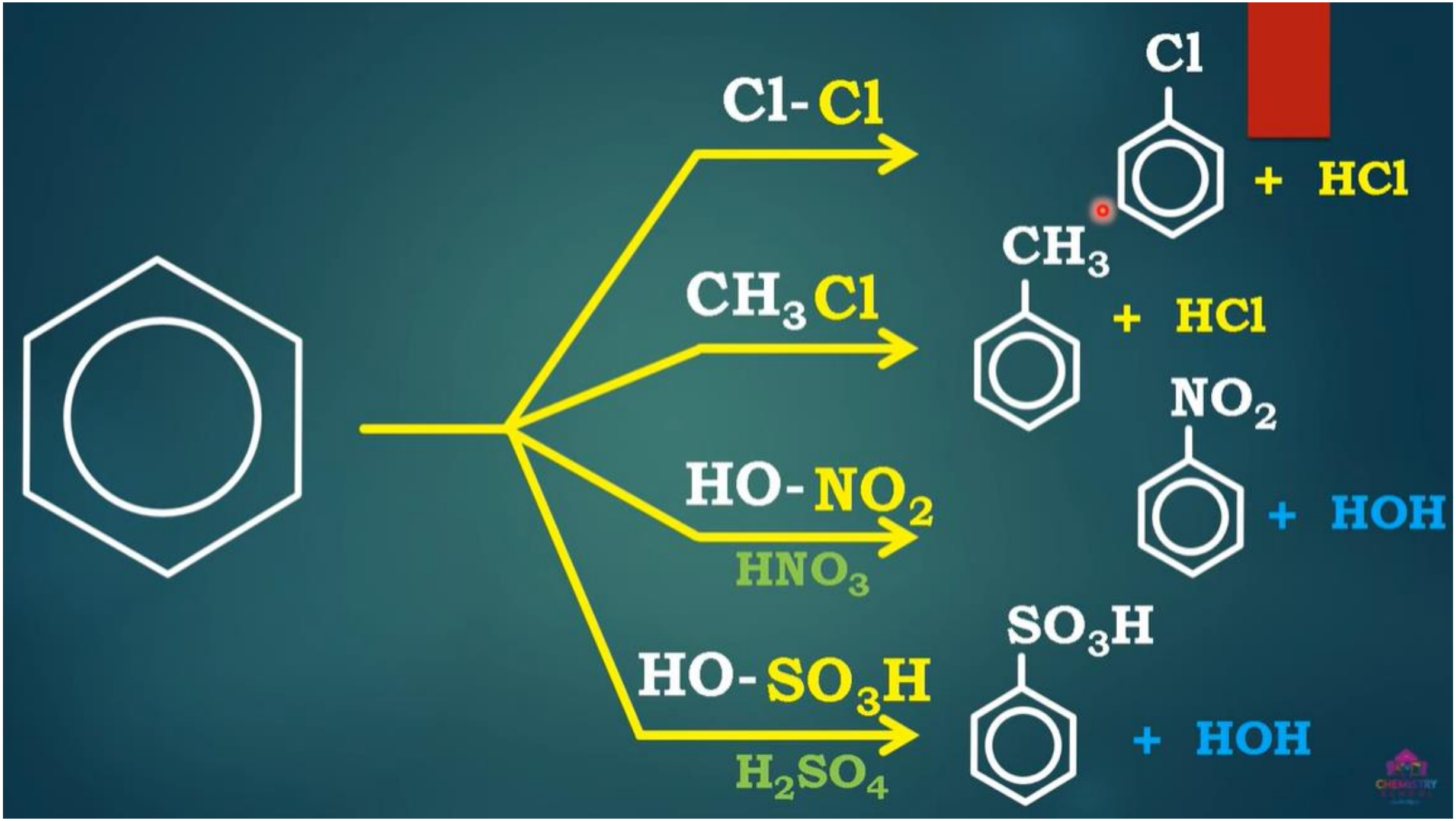
تفاعلات الاستبدال في حلقة البنزين

تفاعلات الأرينات

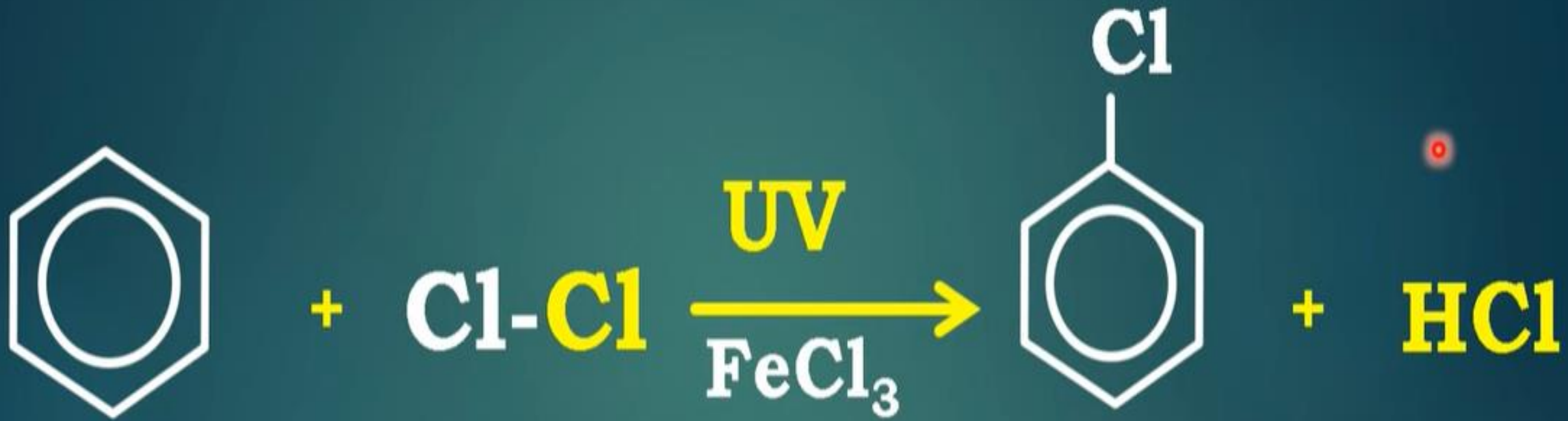
يخضع البنزن لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي




Br+
stage 1
H
Br
+
stage 2
[FeBr4]−
Br
+ HBr
(+FeBr3)


Cl-Cl
Cl
+ HCl
CH3Cl
CH3
+ HCl
HO-NO2
HNO3
NO2
+ HOH
HO-SO3H
H2SO4
SO3H
+ HOH

١- الهلجنة بالاستبدال



تتوقف نواتج تفاعل البنزين مع الكلور على ظروف التفاعل . علل ؟

١- الهلجنة بالاستبدال

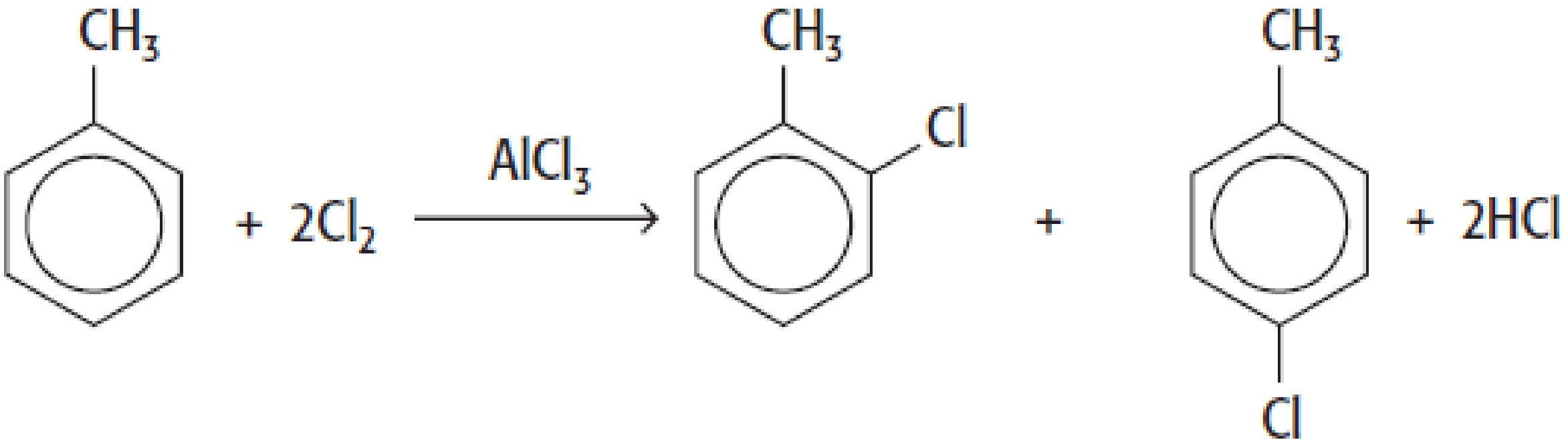
هاليدات

الأريل

مركب أروماتي منزوع منه ذرة هيدروجين

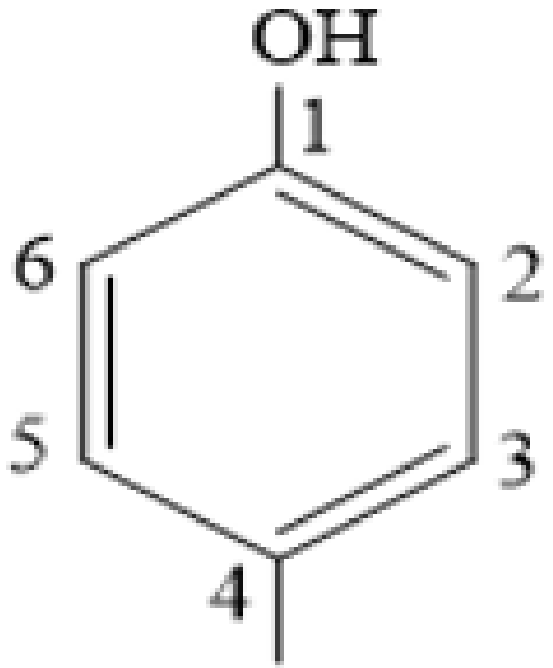
٢- الألكلة بالاستبدال

تفاعل فريدل كرافت

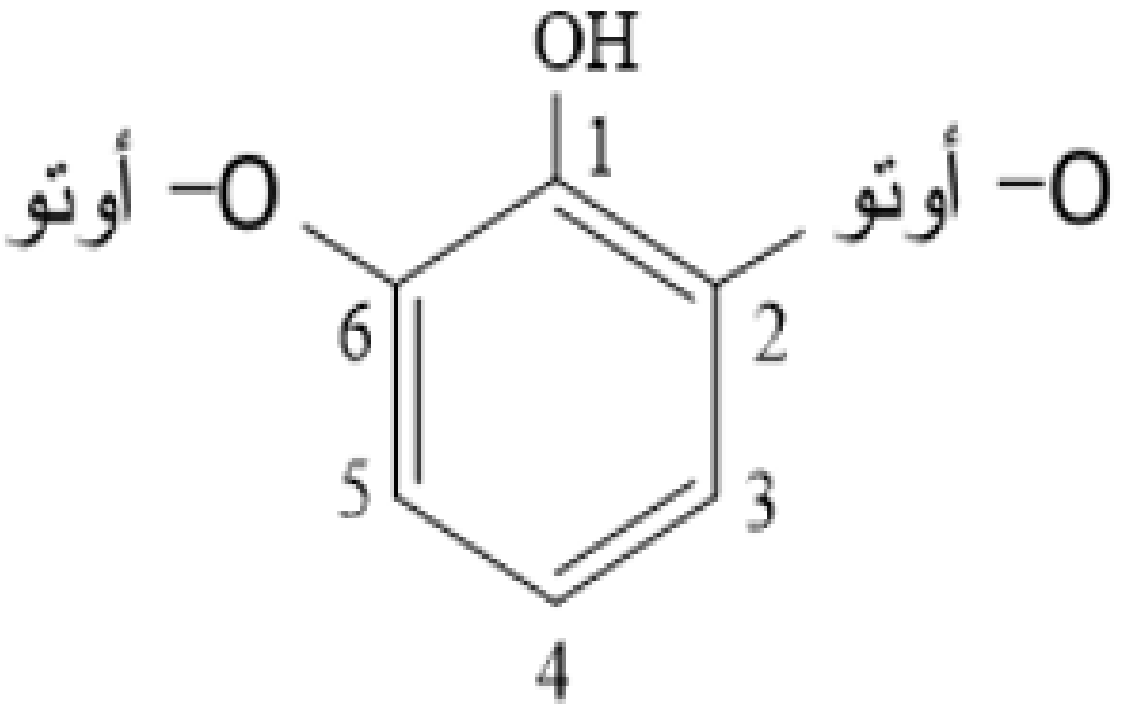


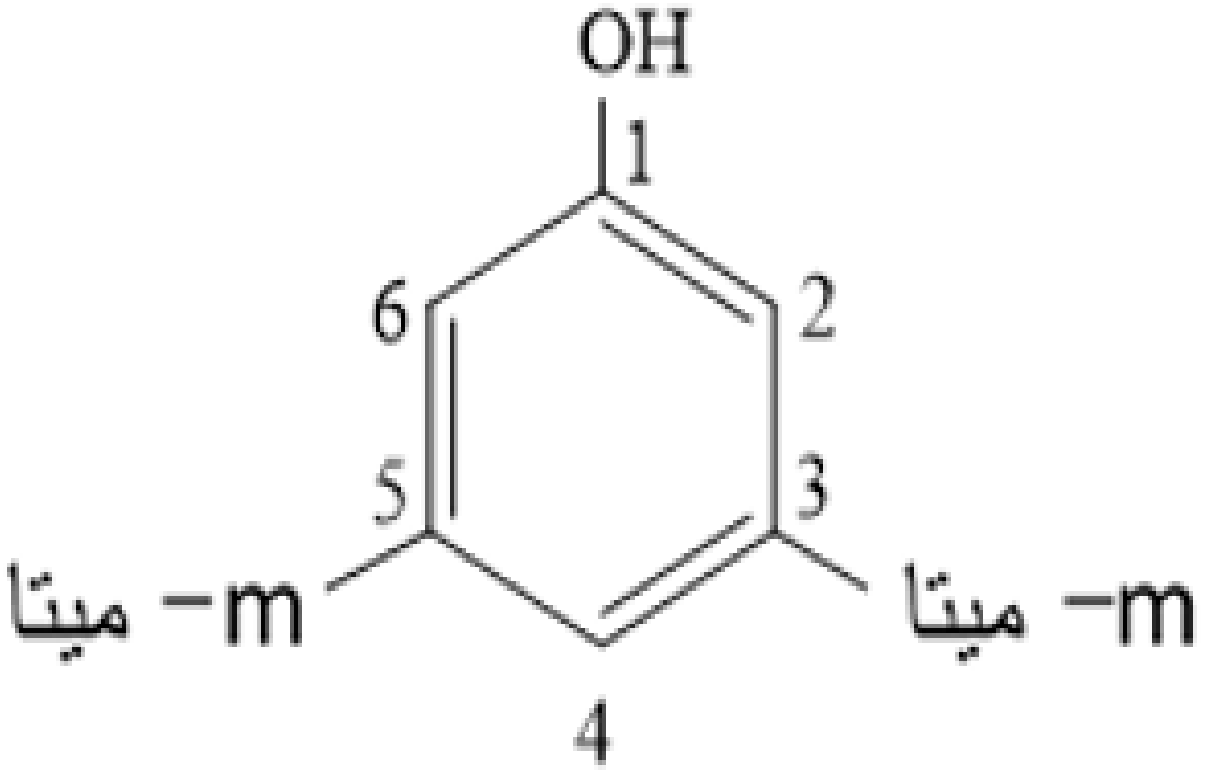
2-chloromethyl-benzene

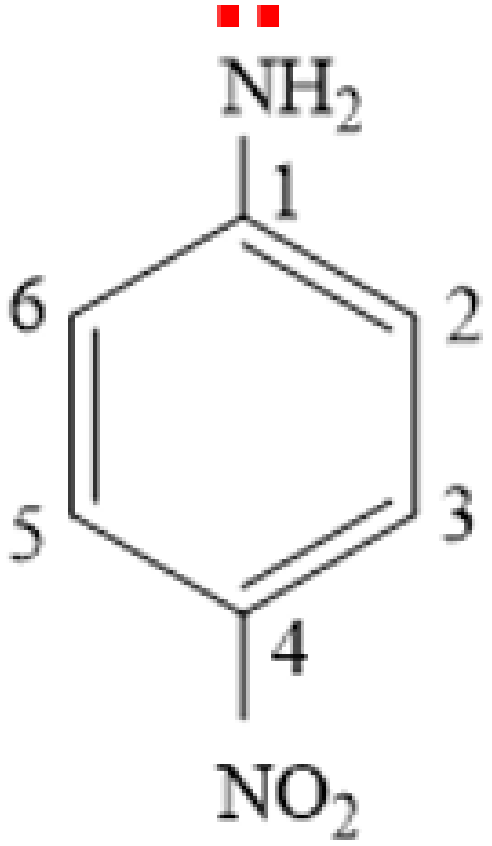
4-chloromethyl-benzene



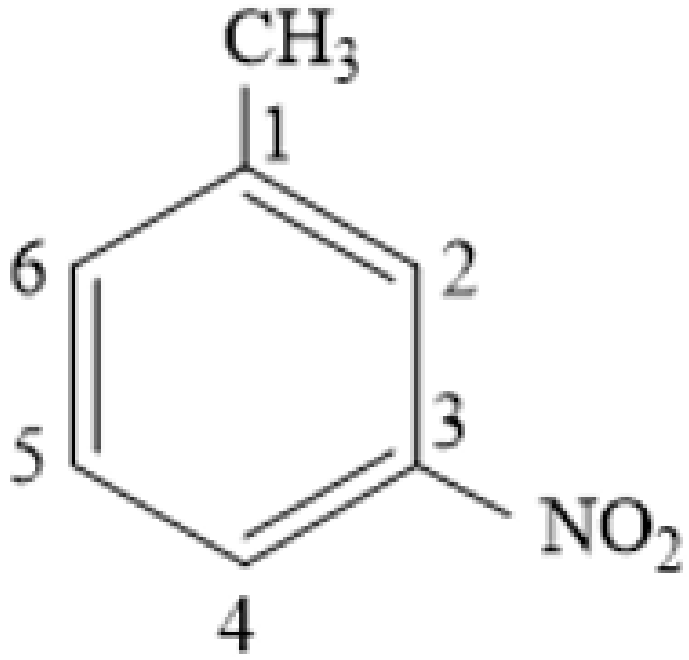
P– بارا



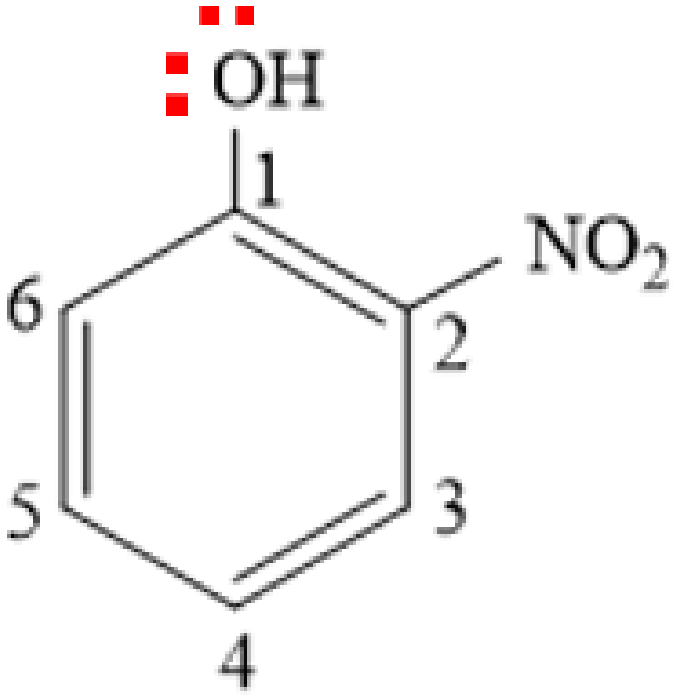




4- نترو فينول

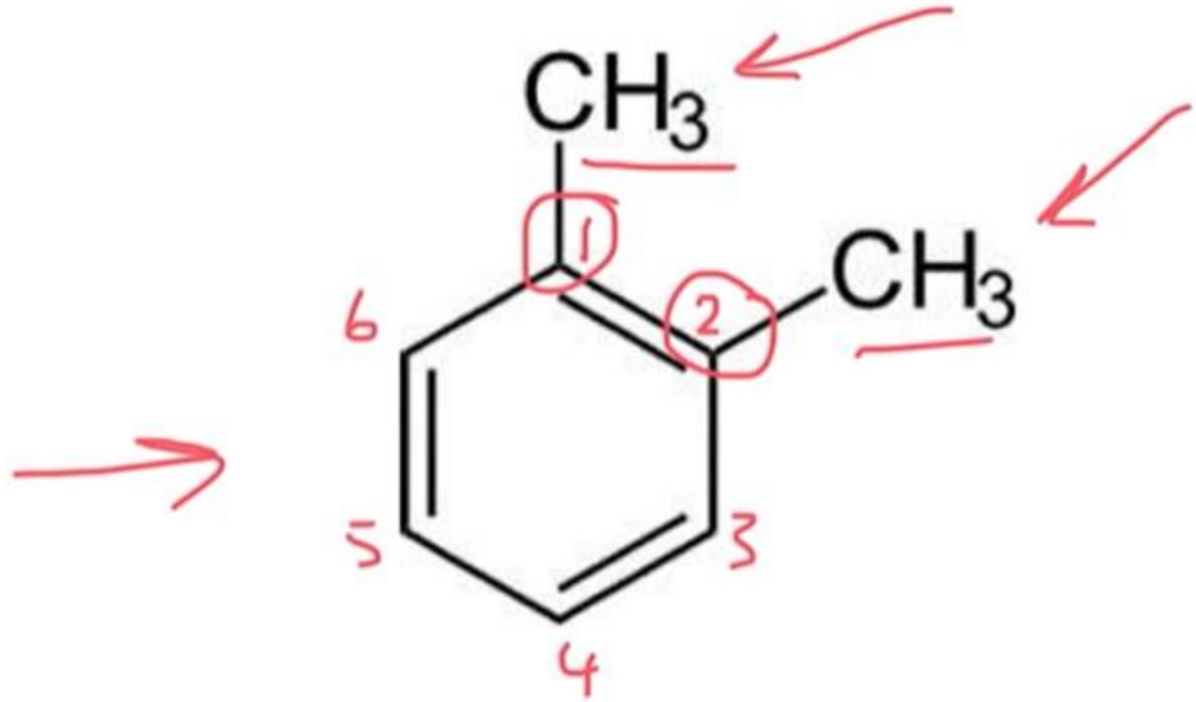


3- نترو فينول



2- نترو فينول

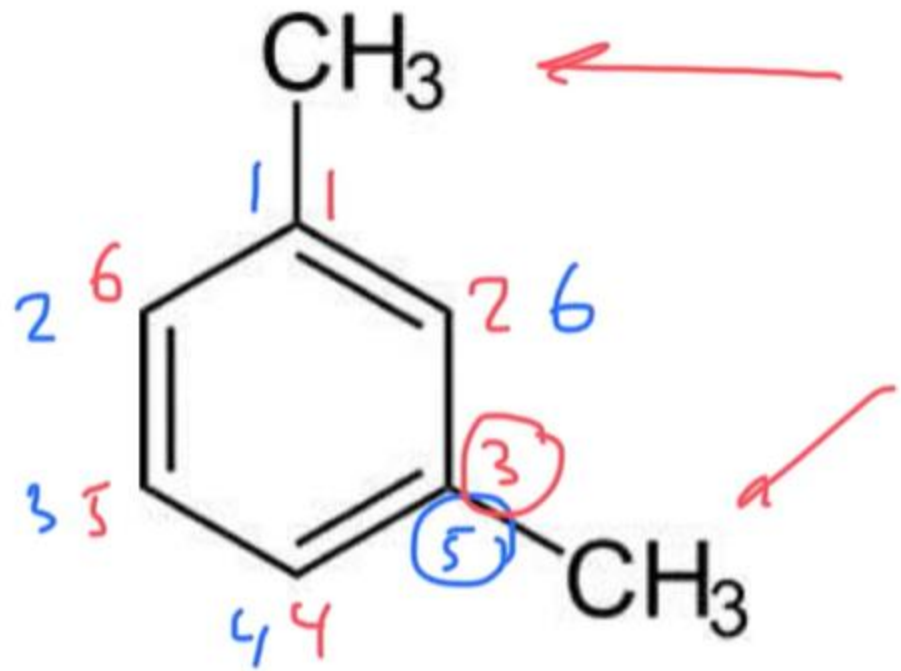
ثنائية المجموعات البديلة في البنزين



١،٢ – ثنائي ميثيل بنزين

اورثو ثنائي ميثيل بنزين

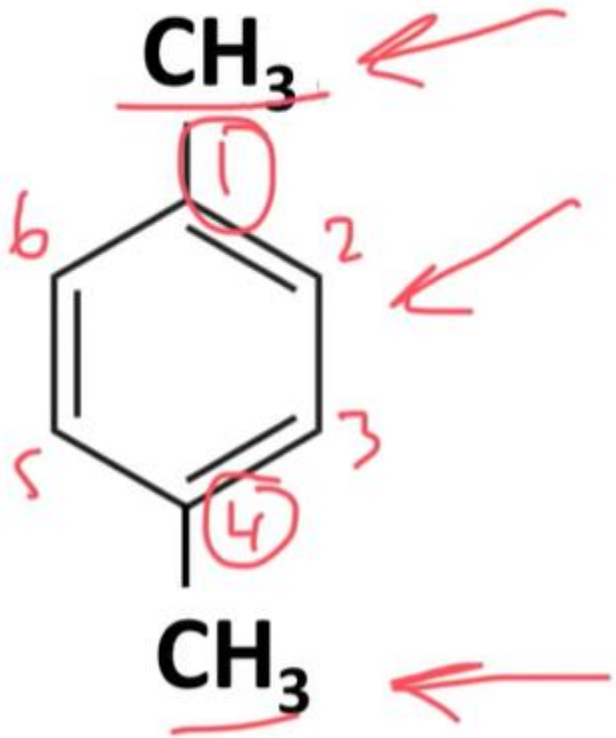
ثنائية المجموعات البديلة في البنزين



٣،١ – ثنائي ميثيل بنزين

ميتا ثنائي ميثيل بنزين

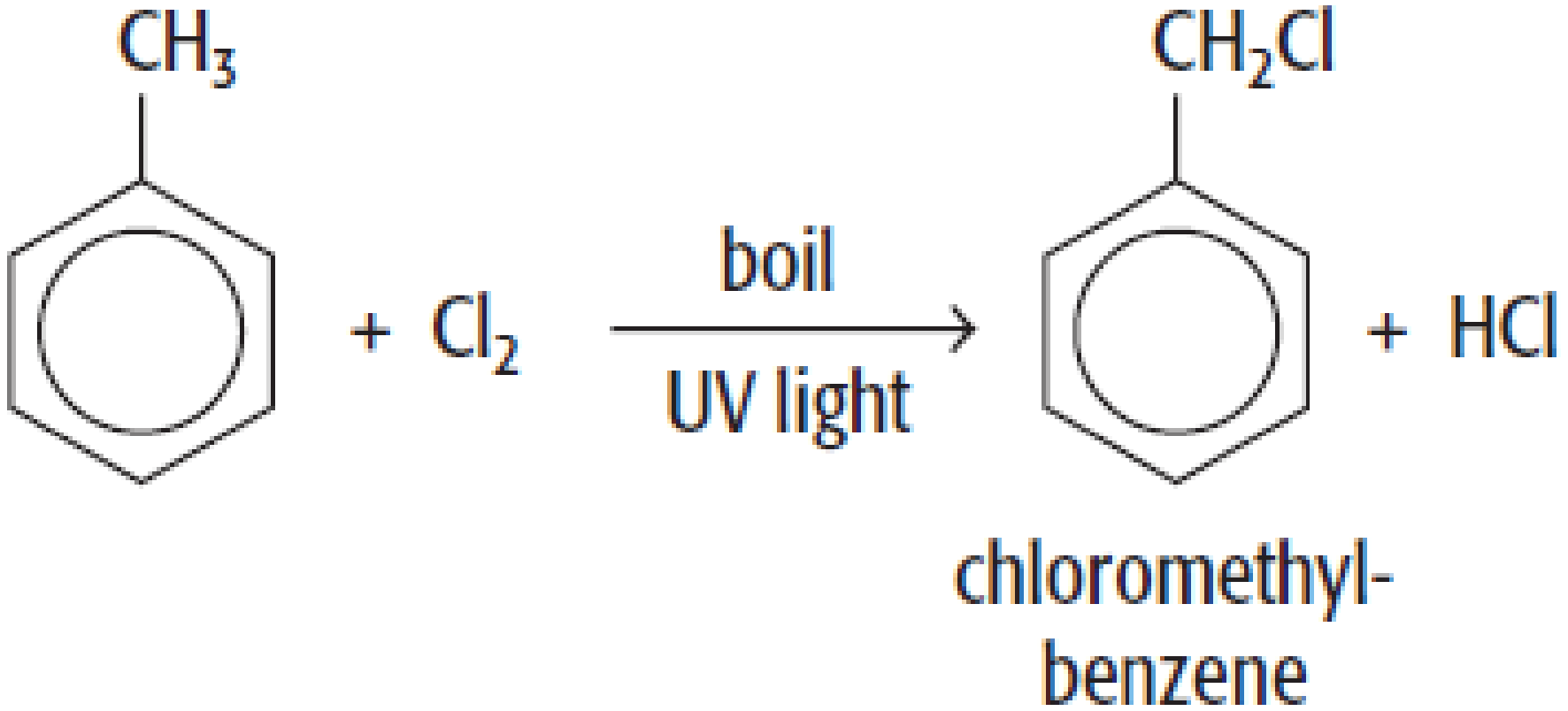
ثنائية المجموعات البديلة في البنزين



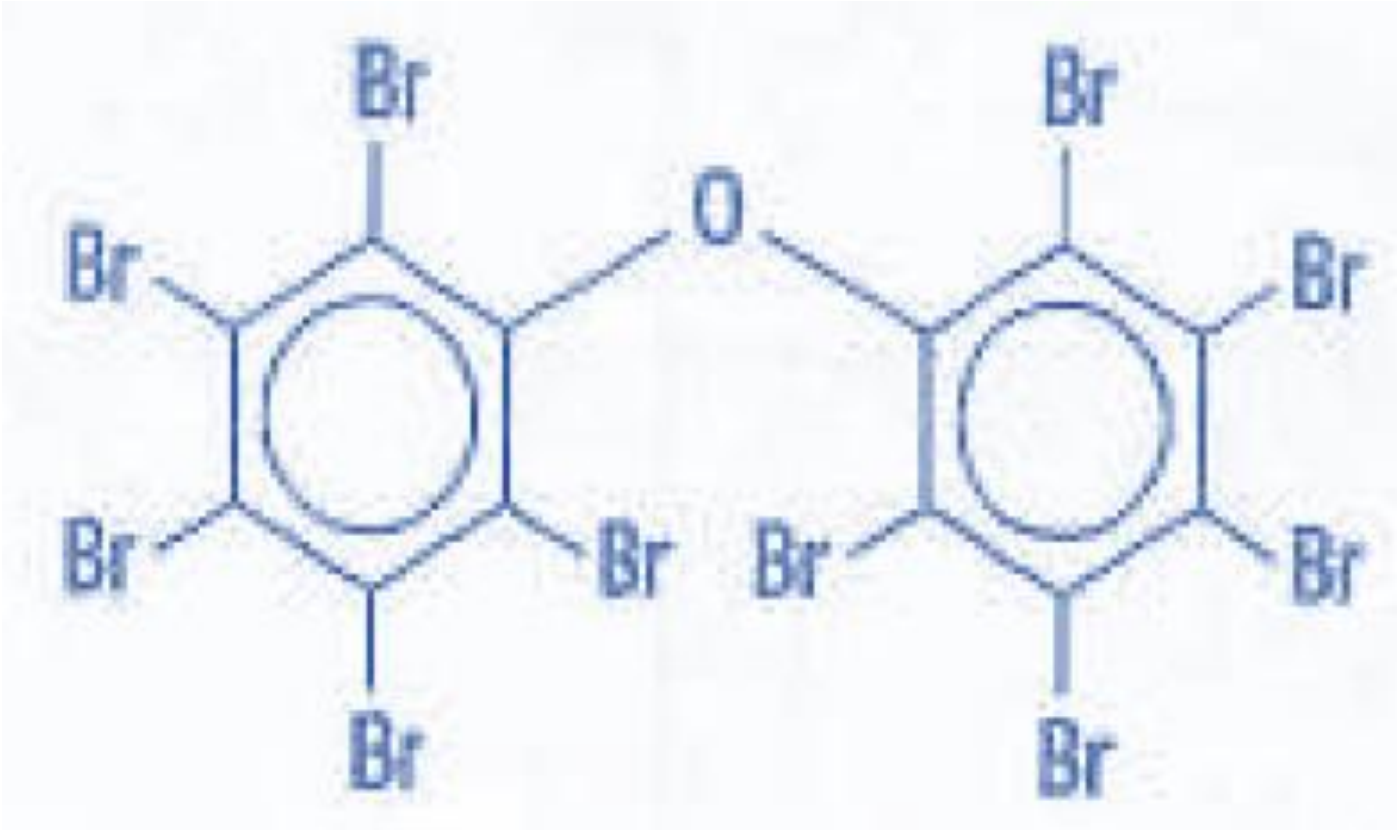
٤،١ – ثنائي ميثيل بنزين

بارا ثنائي ميثيل بنزين

يجري وفق آلية الاستبدال الجذري الحر (الراديكالي) وهكذا إذا مرر غاز الكلور في ميتيل البنزن الغالي بوجود أشعة **UV** يحصل التفاعل



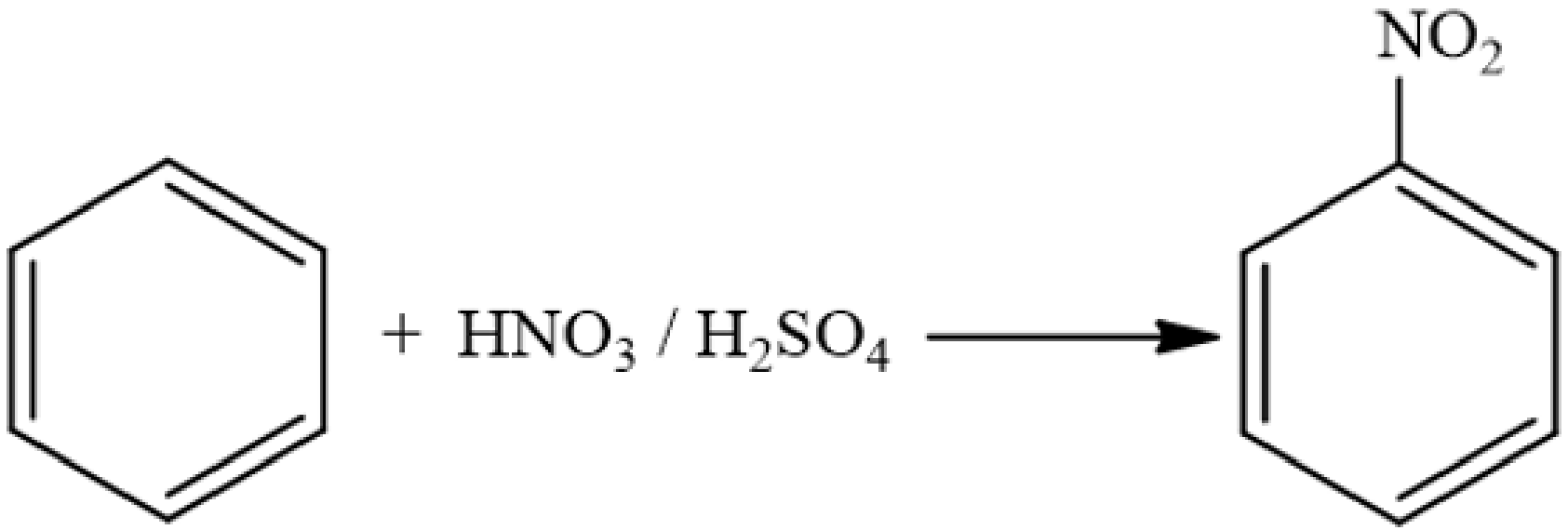
المركب الذي نراه أدناه يستعمل كمطفئ للحريق وهو غير سام وخامل جداً.
يعتقد بعض الناس بأنه يتفكك في البيئة مشكلاً منتجات سامة. العديد من
الأرينات الهالوجينية منعت من الاستعمال



نترجة البنزن

أيون النيترونيوم NO_2^+

كاتيون النترو



بنزن

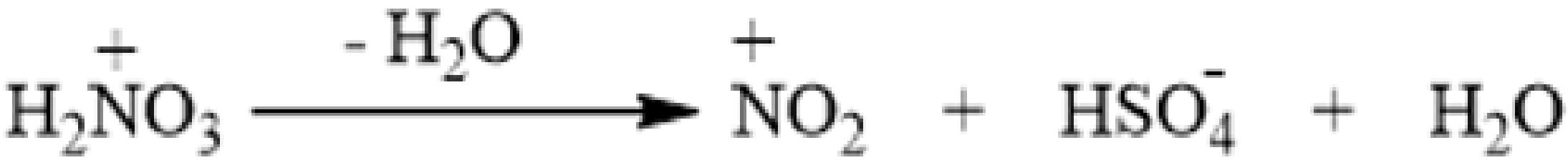
نترو بنزن

آلية حدوث التفاعل

أيون النيترونيوم

كاتيون النترو

NO_2^+

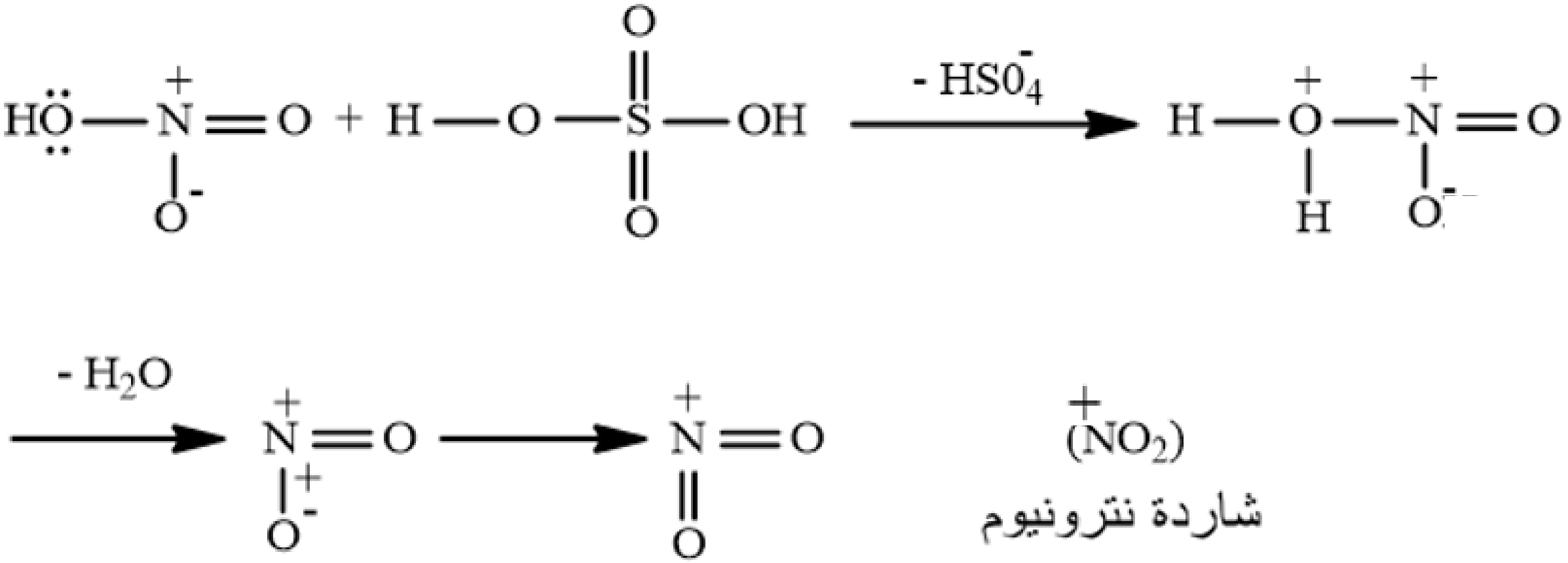


آلية حدوث التفاعل

أيون النيترونيوم

كاتيون النترو

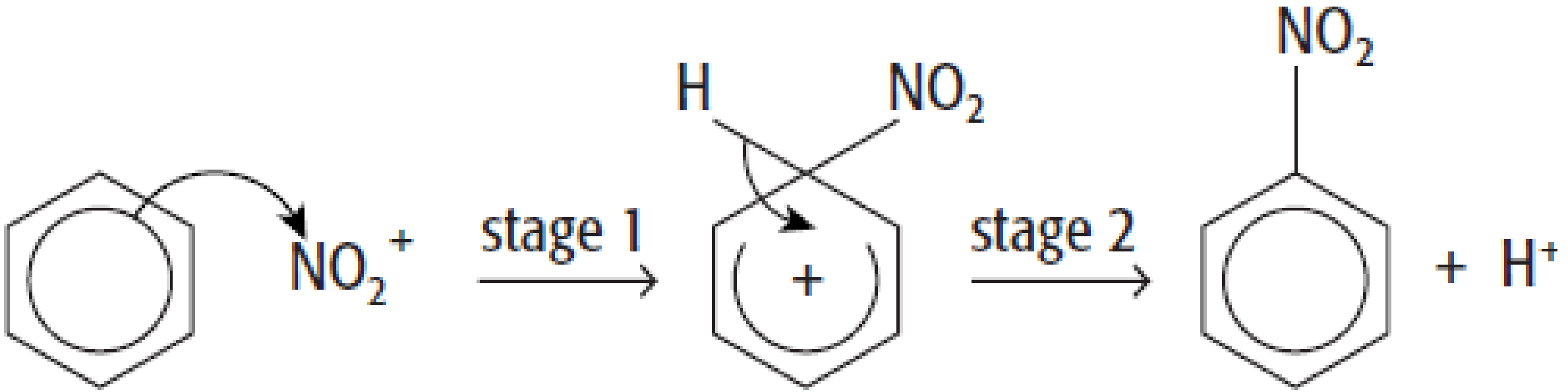
NO_2^+



نترجة البنزن

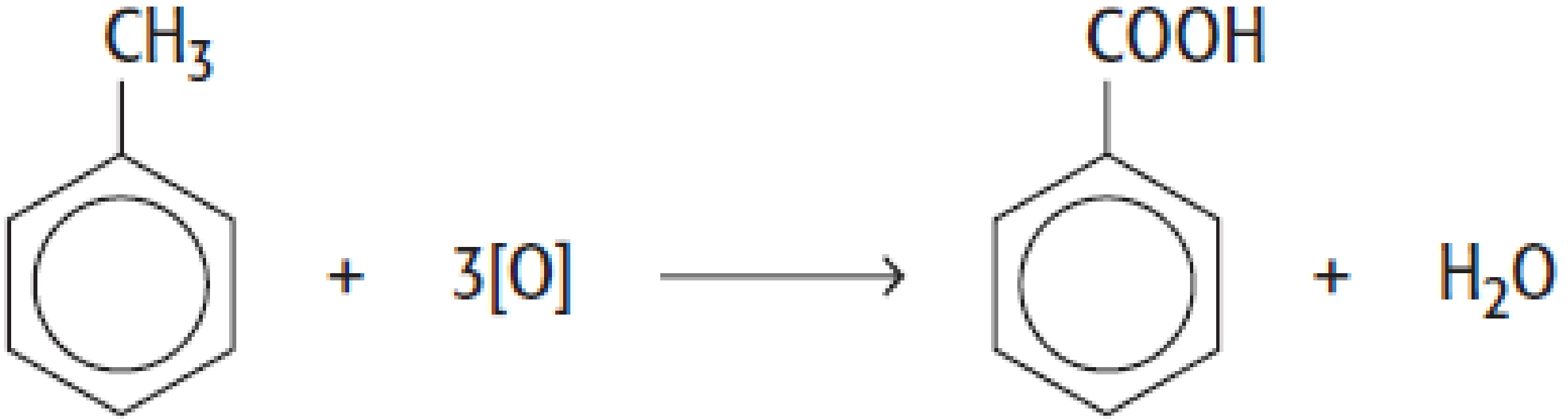
أيون النيترونيوم NO_2^+

كاتيون النترو

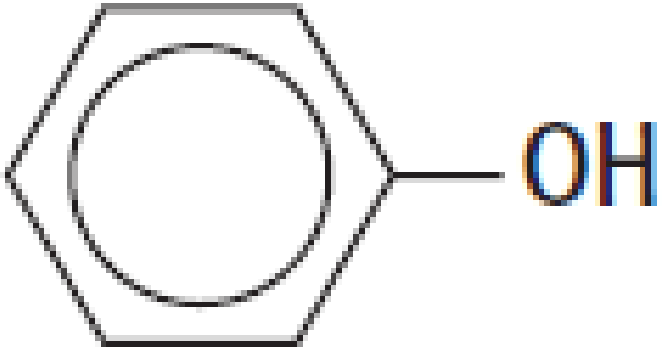


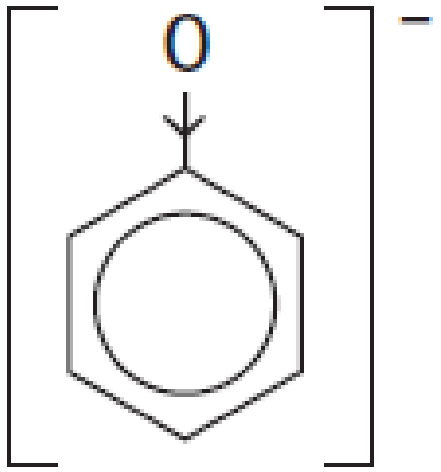
أكسدة السلسلة الجانبية في الأرينات

الألكانات لا تتأكسد بكواشف كيميائية، لكن الأرينات الألكيلية تتأكسد



الفينول

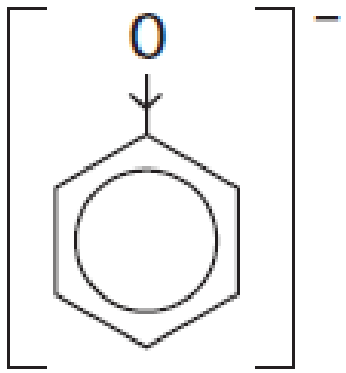




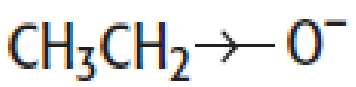
أيون الفينوكسيد يحمل شحنة سالبة ممتدة على كامل الأيون

أيون الإيتوكسيد يحمل شحنة سالبة مركزة على ذرة الأكسجين

أيون الفينوكسيد $C_6H_5O^-(aq)$ يملك شحنة سالبة تمتد على كامل الأيون حيث يتراكب زوج الإلكترونات عند ذرة الأكسجين مع جملة الإلكترونات π اللامتموضعة في حلقة البنزن مما يجعله أكثر استقراراً وأسهل تشكلاً

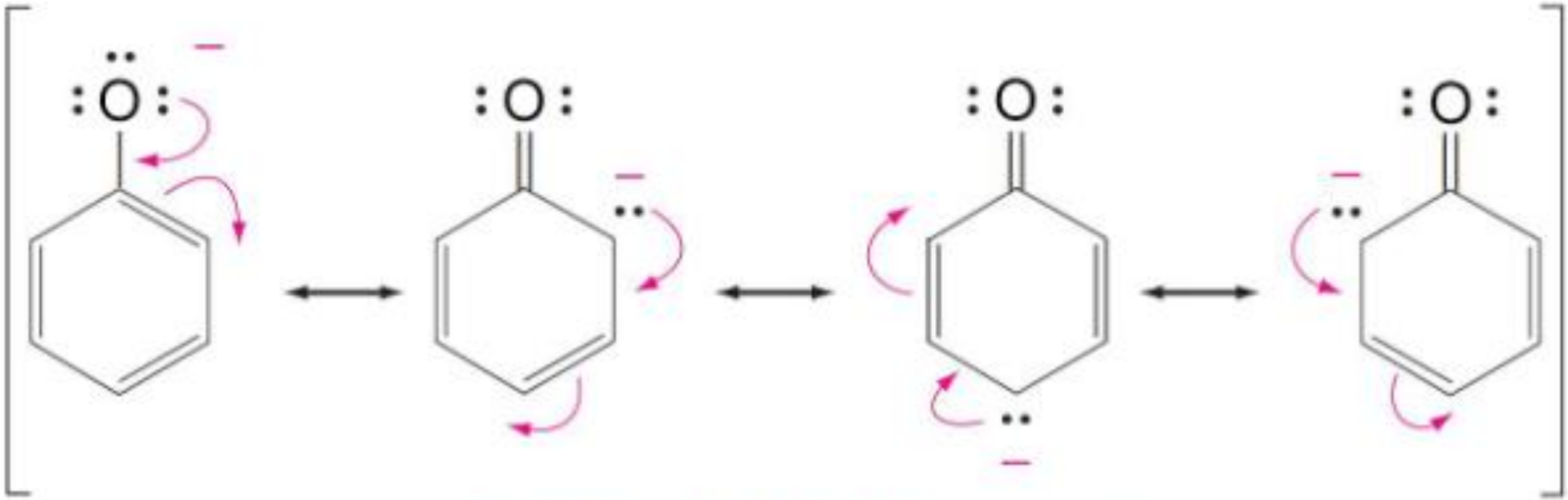


أيون الفينوكسيد يحمل شحنة سالبة ممتدة على كامل الأيون

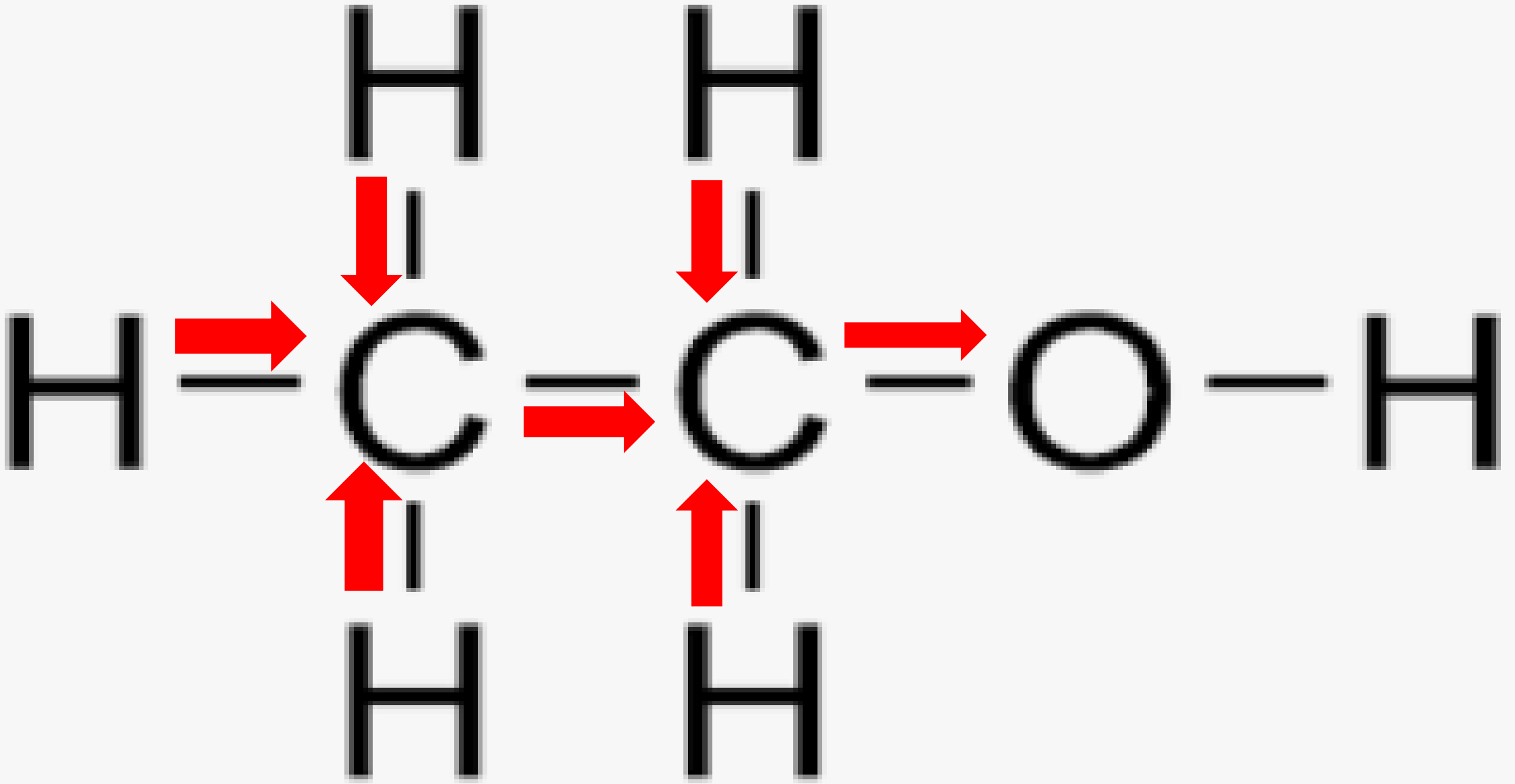


أيون الإيتوكسيد يحمل شحنة سالبة مركزة على ذرة الأكسجين

يؤدي اللاتموضع إلى إنقاص كثافة الشحنة السالبة على أيون الفينوكسيد مقارنة مع $OH^-(aq)$ or $C_2H_5O^-(aq)$ ولذاك فإن أيونات $H^+(aq)$ ليست مرتبطة بقوة إلى أيون الفينوكسيد كما هي مرتبطة في أيوني الهيدروكسيد والإيتوكسيد وهذا يجعل أيونات الفينوكسيد أقل ميلاً لإعادة تشكيل الجزيء غير المتفارق



يتغير موضع الشحنة في أيون الفينوكسيد



تعزى درجة انصهار الفينول العالية نسبياً مقارنة مع المركبات الأريلية التي تملك الكتلة الجزيئية نفسها إلى الارتباط الهيدروجيني بين جزيئاته

إن اللاقطبية الكبيرة لحلقة البنزن تجعل الفينول ينحل في الماء باعتدال حيث تنفصم الروابط الهيدروجينية بفعل جزيئات الماء

يعد الفينول حمضاً ضعيفاً وهو يفقد أيون H+ من زمرة الهيدروكسيل

$$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons \underset{\text{phenoxide ion}}{C_6H_5O^-(aq)} + H^+(aq)$$

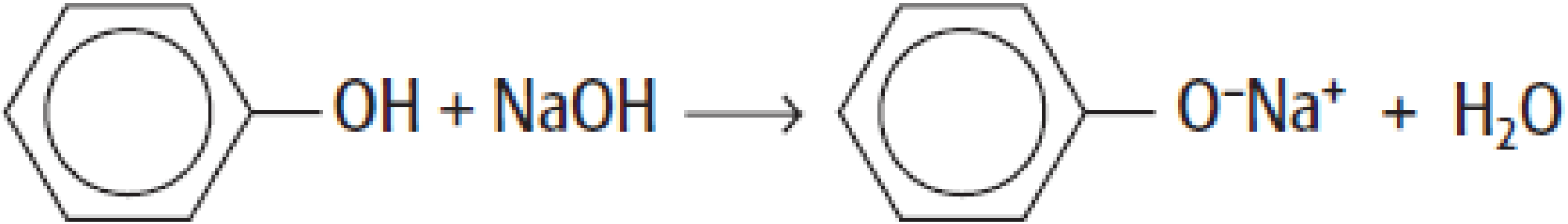
الحمض الضعيف	التفارق في الماء	pK_a at 25 °C
phenol	$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H^+(aq)$	10.0
water	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$	14.0
ethanol	$C_2H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_2H_5O^-(aq) + H^+(aq)$	16.0

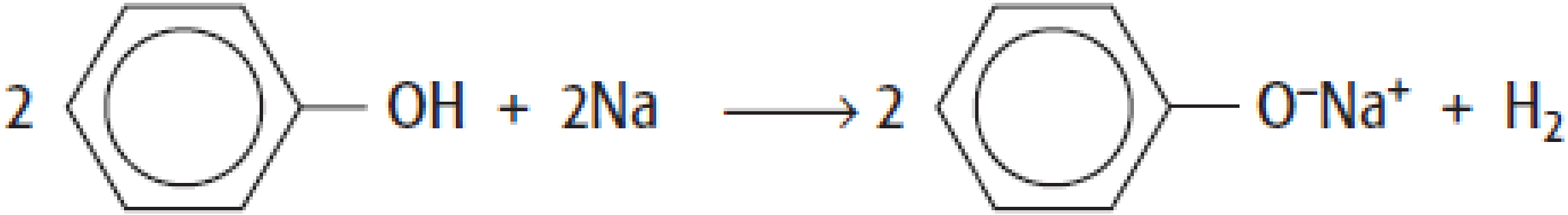
ينزاح موضع التوازن قليلاً نحو الجهة اليسرى ومع ذلك فإن الفينول يبقى أكثر حموضة من الماء والإيتانول

كلما كانت قيمة pK_a للحمض أعلى كلما كان الحمض أضعف

الفينول هو أكثر حموضة من الماء أما الإيتانول فهو الأقل حموضة من بين المركبات الثلاثة. ويمكن توضيح ذلك إذا نظرنا إلى الأسس الثلاثة المرافقة المتشكلة في الطرف الأيمن من المعادلات الواردة في الجدول السابق

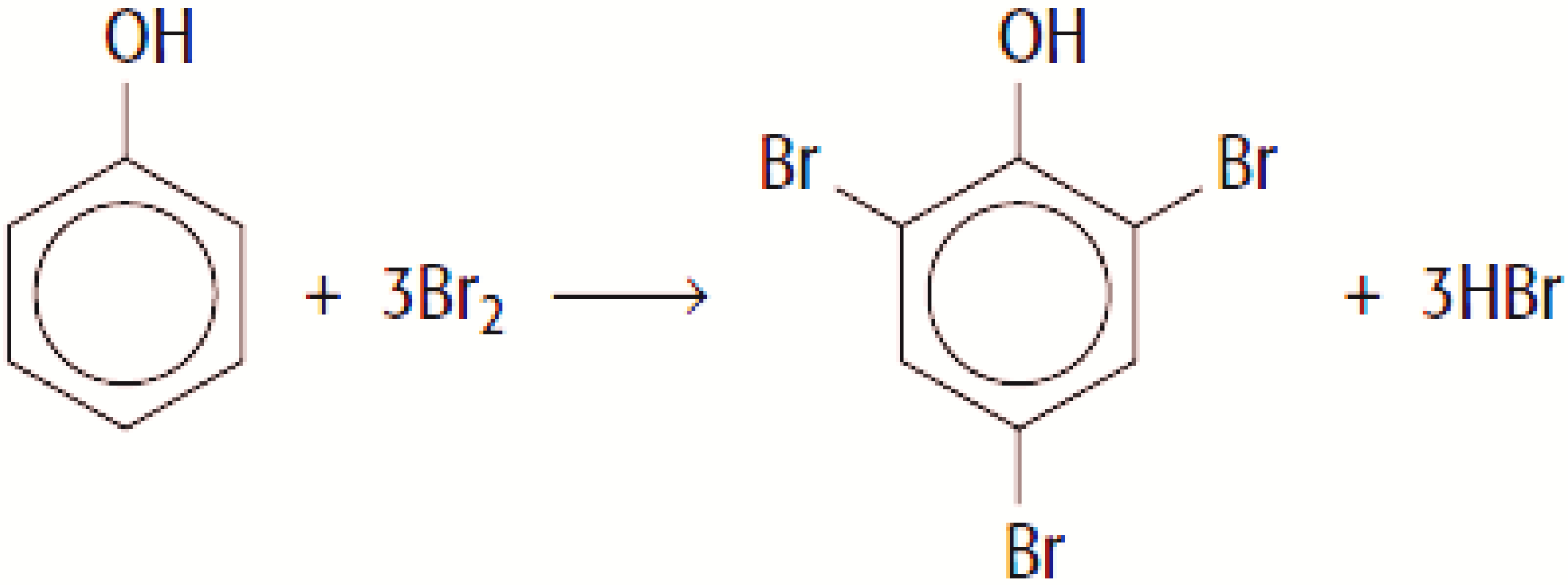
تفاعلات الفينولات



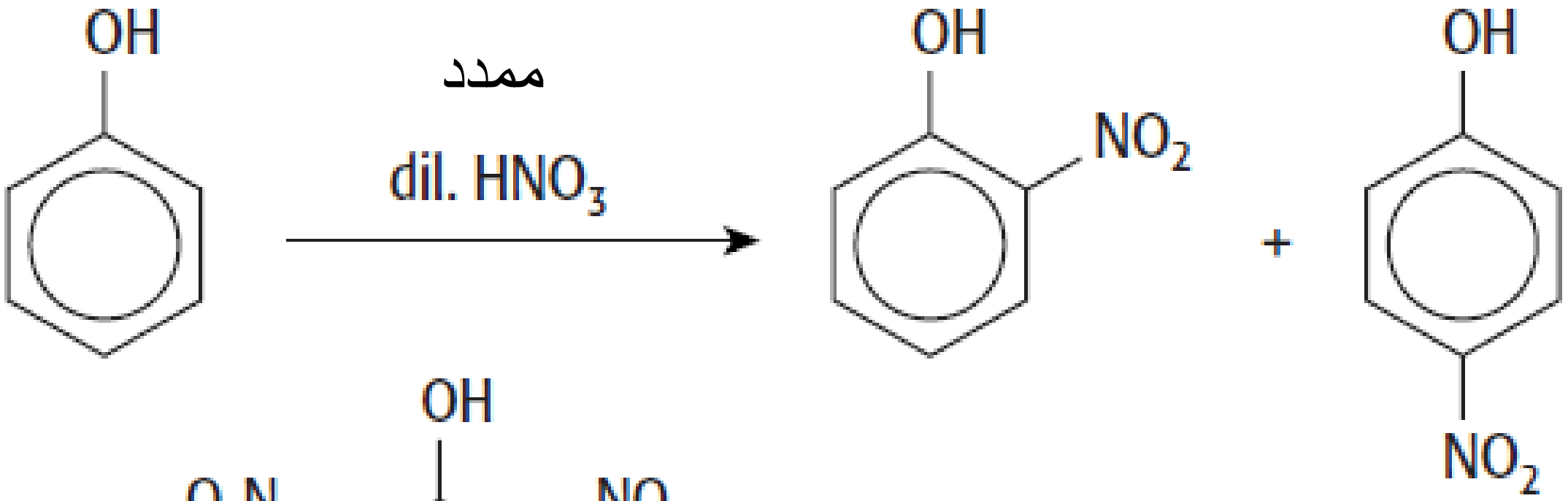


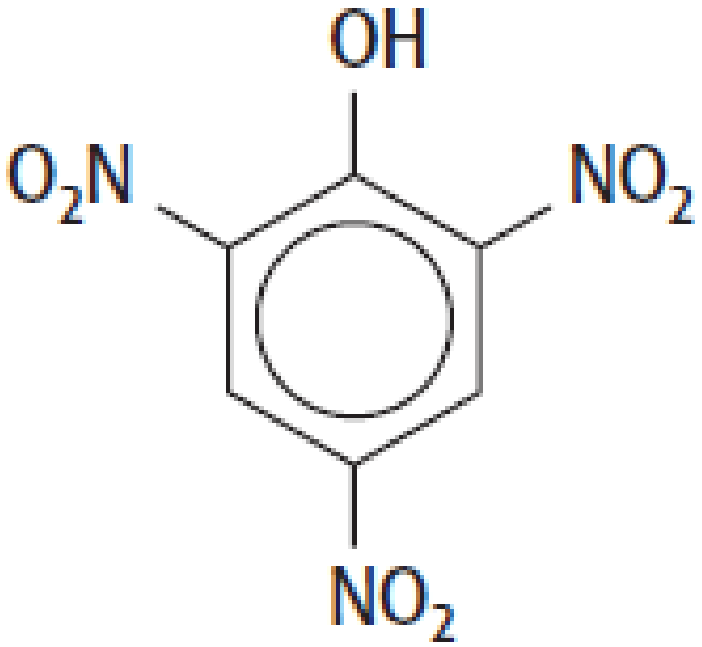
تفاعل عنيف

الاستبدال في الحلقة البنزينية في الفينول



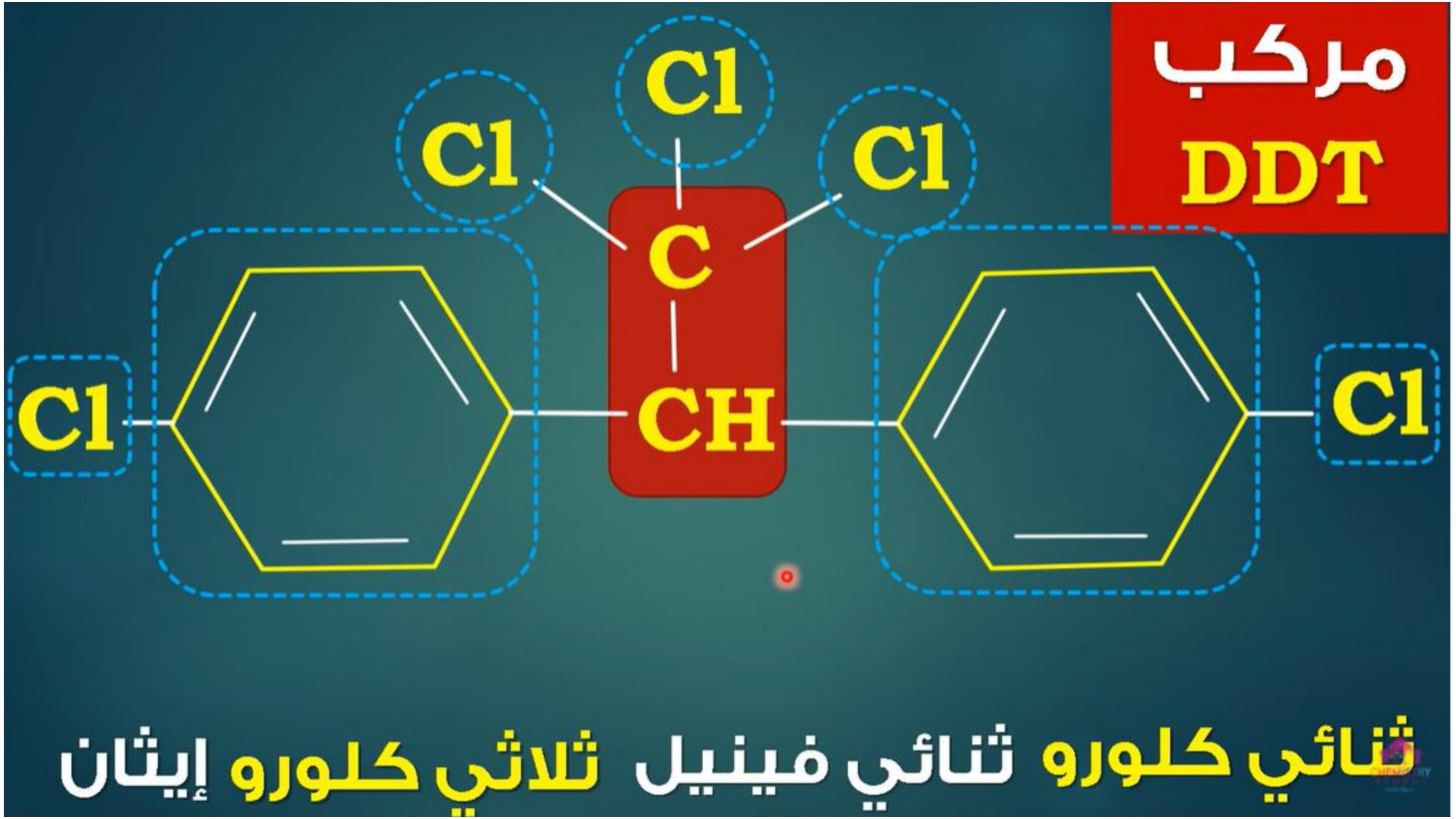
الاستبدال في الحلقة البنزينية في الفينول





حمض أزوت مركز

إلى لقاء
قادم


مركب
DDT
Cl
Cl
Cl
C
CH
Cl
Cl
ثنائي كلورو ثنائي فينيل ثلاثي كلورو إيثان

مركب DDT

مبيد حشري قوي

الجزء الفعال منه هو : $CHCCl_3$

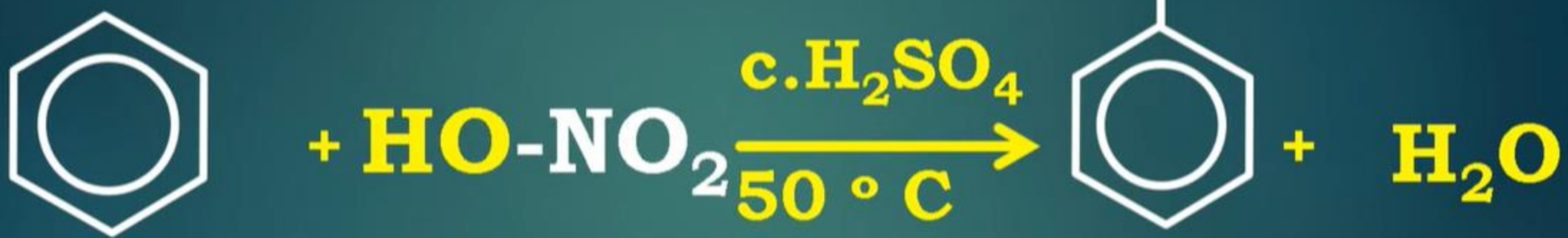
يذوب في النسيج الدهني للحشرة ويقتلها

أقبح مركب تم تحضيره في تاريخ الكيمياء

بسبب المشاكل البيئية المترتبة على

استخدامه

٣- النيترة بالاستبدال



٣- النيترة بالاستبدال

خليط النيترة

$c.HNO_3 : c.H_2SO_4$

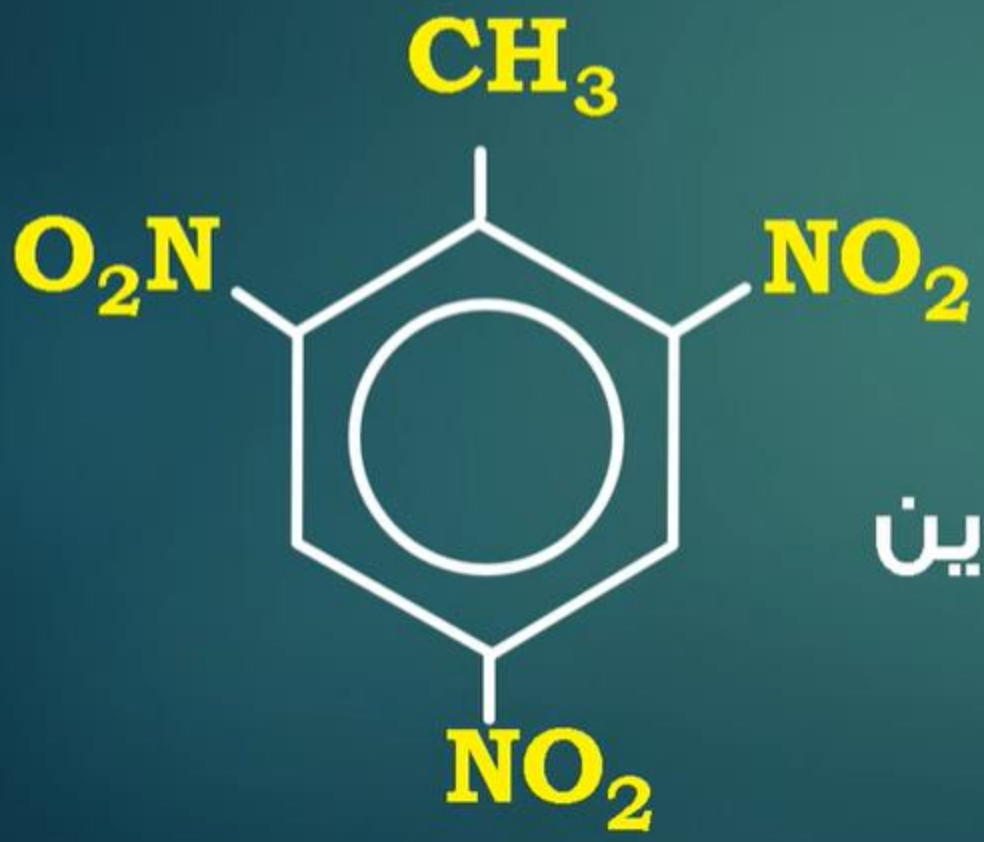
1 : 1

$$+ HO\text{-}NO_2 \xrightarrow[50\,^\circ C]{c.H_2SO_4}$$

$$+ H_2O$$

نيترو بنزين

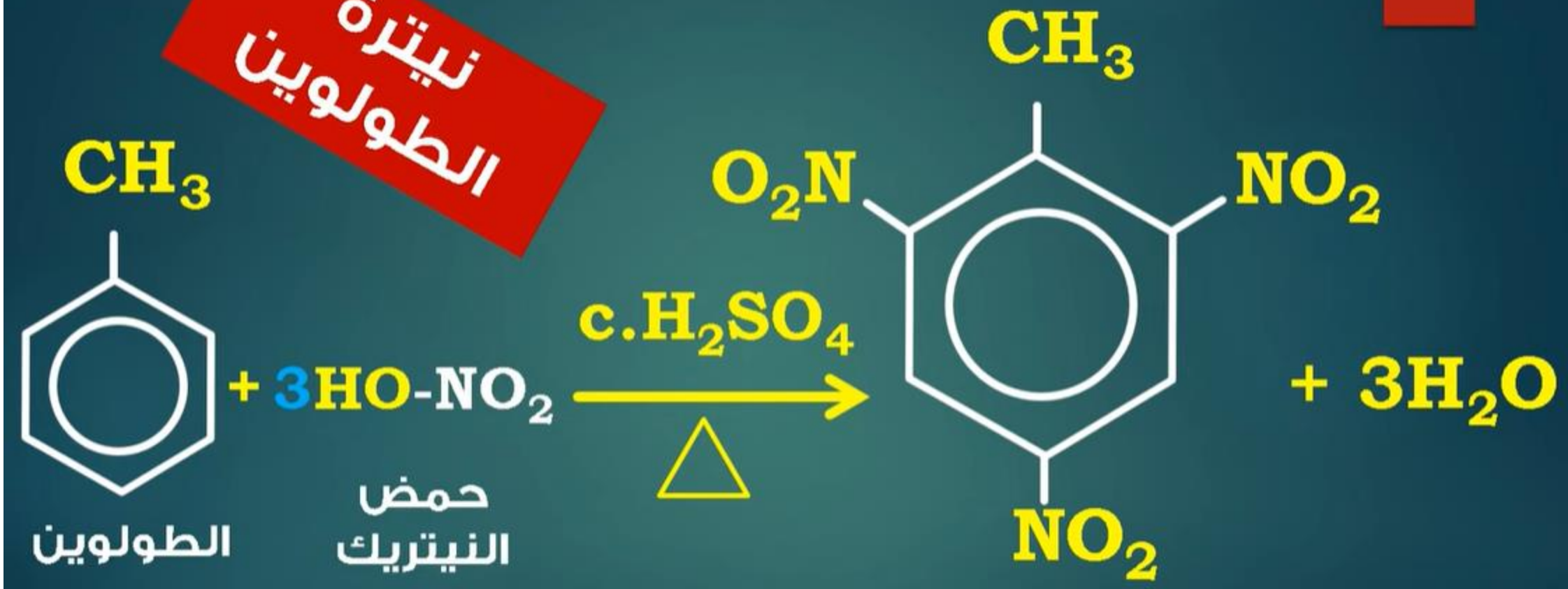
تحضير المادة المتفجرة
T.N.T.



– ثلاثي نيترو طولوين

تحضير المادة المتفجرة T.N.T.

نيترة الطولوين

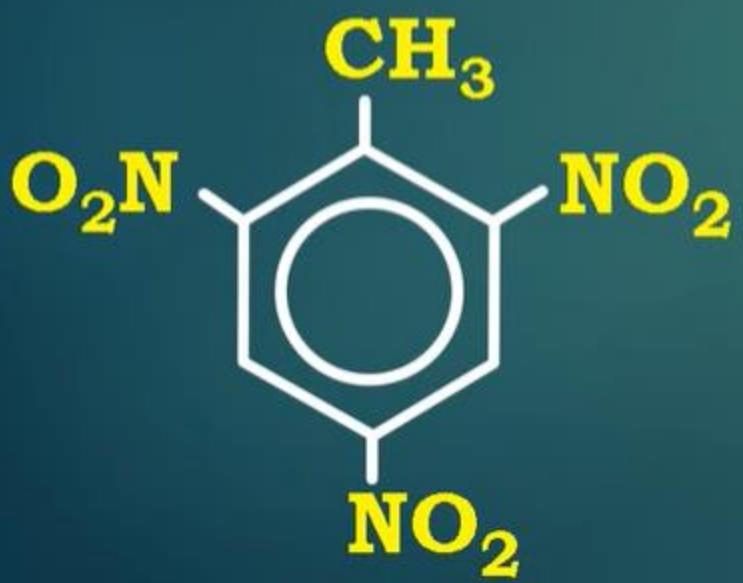


٢,٤,٦ – ثلاثي نيترو طولوين

علل : مركبات عديد النيترو شديدة الانفجار ؟

تحترق مركبات عديد النيترو بسرعة وتنتج كميات كبيرة من الحرارة والغازات فيحدث الانفجار لسببين :

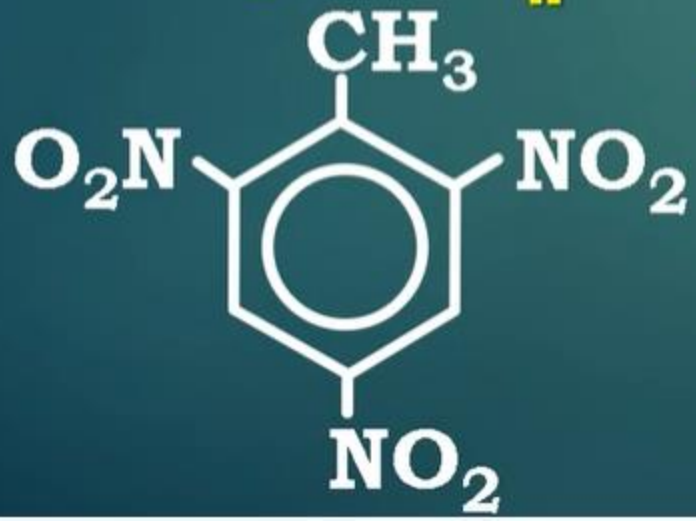
١- لأنها تحتوي على وقودها الذاتي (الكربون) والمادة المؤكسدة (الأكسجين)



علل : مركبات عديد النيترو شديدة الانفجار ؟

تحترق مركبات عديد النيترو بسرعة وتنتج كميات كبيرة من الحرارة والغازات فيحدث الانفجار لسببين :

٢- بسبب كسر الرابطة الضعيفة بين (N-O) وتكون رابطتين قويتين بين (C=O) في ثاني أكسيد الكربون وبين (N-N) في جزيء النيتروجين



كسر رابطة ------ يحتاج طاقة

كسر رابطة ضعيفة ---- يحتاج طاقة قليلة

تكوين رابطة ------ ينطلق منه طاقة

تكوين رابطة قوية --- ينطلق منه طاقة كبيرة

إذا :

كسر رابطة ضعيفة وتكوين رابطة قوية

ينطلق منه طاقة كبيرة (انفجار)

علل : مركبات عديد النيترو شديدة الانفجار ؟

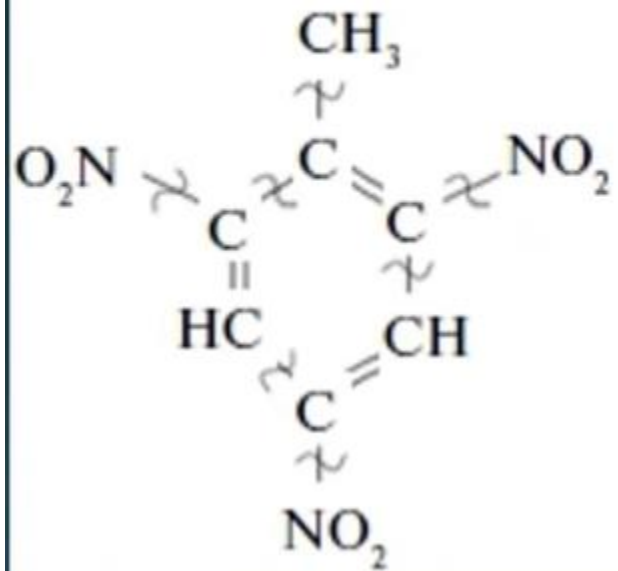
تحترق مركبات عديد النيترو بسرعة وتنتج كميات كبيرة من الحرارة والغازات فيحدث الانفجار لسببين :

١- لأنها تحتوي على وقودها الذاتي (الكربون) والمادة المؤكسدة (الأكسجين)

٢- بسبب كسر الرابطة الضعيفة بين (N-O) وتكون رابطتين قويتين بين (C=O) في ثاني أكسيد الكربون وبين (N-N) في جزيء النيتروجين

TNT

(2,4,6-trinitrotoluene)

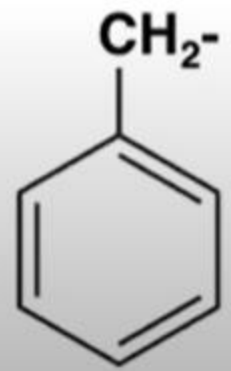


$$CH_3^{\cdot} + CH_2^{\cdot\cdot} + C_2 + CO + CO_2 + H_2O +$$
$$N_xO_y + H^{\cdot} + N_2 + H_2 + H^+ + H^- + H$$

المركبات الهيدروكربونية الأروماتية

٢- شق البنزايل

الجزء المتبقى من الطولوين بعد حذف ذرة هيدروجين واحدة من مجموعة الميثيل

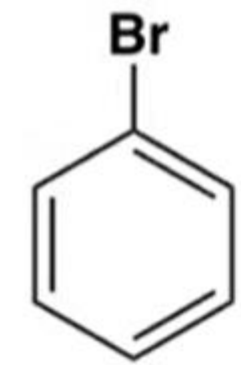


$C_6H_5CH_2$-

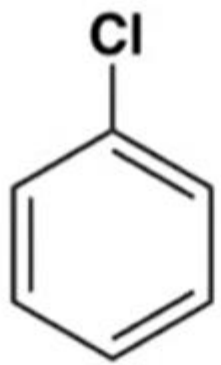
تسمية مشتقات البنزين

١- مشتقات البنزين الأحادية

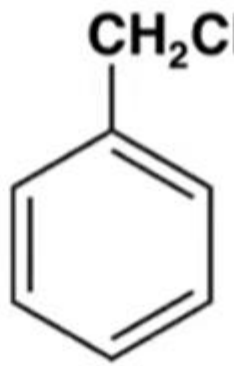
مركبات تنتج من إستبدال ذرة هيدروجين واحدة من البنزين بذرة أو مجموعة ذرية



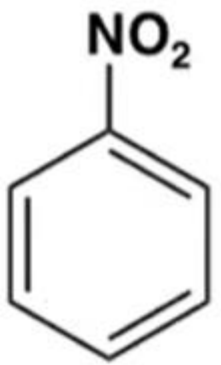
بروموبنزين



كلورو بنزين

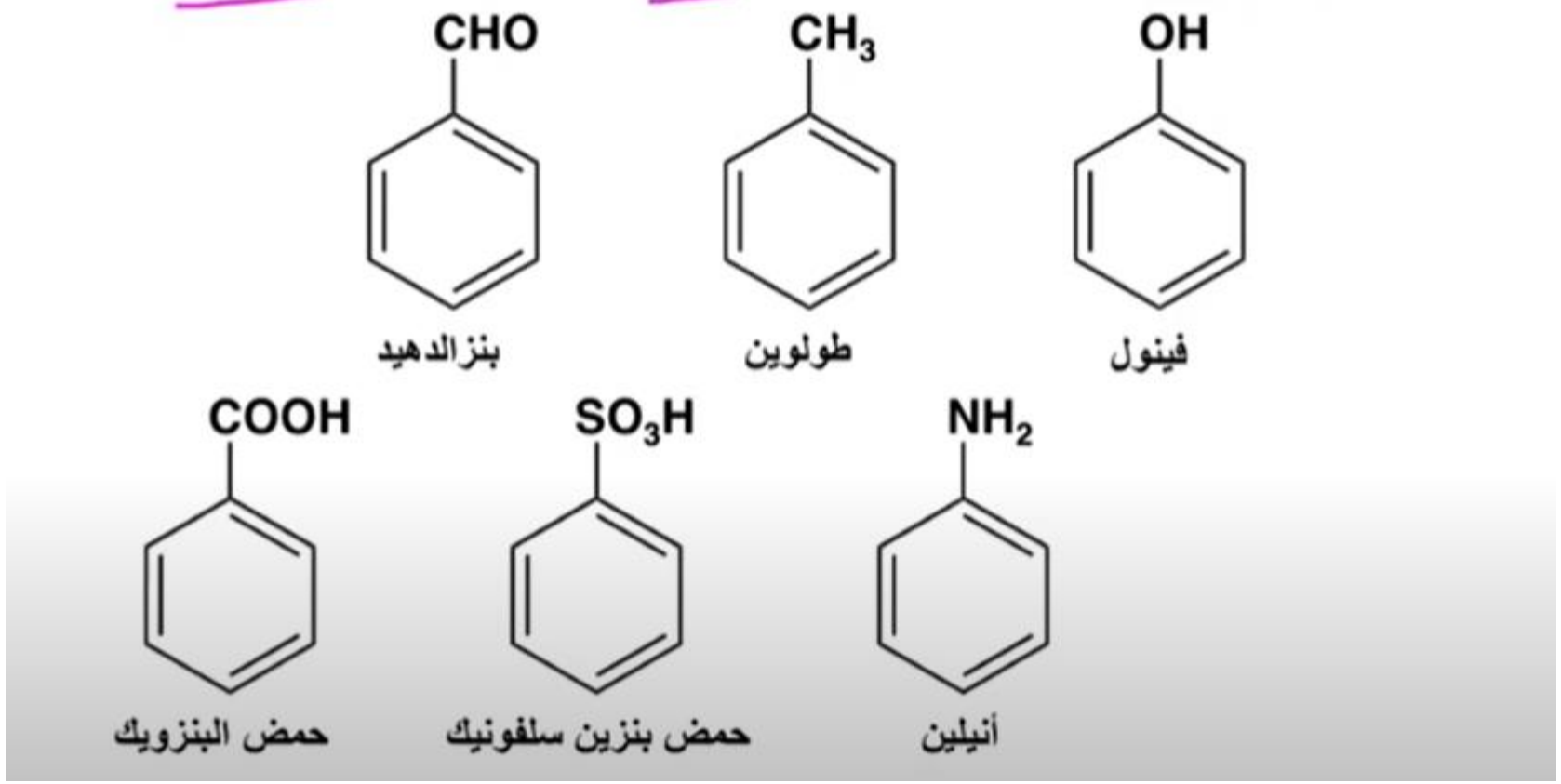


ايثيل بنزين



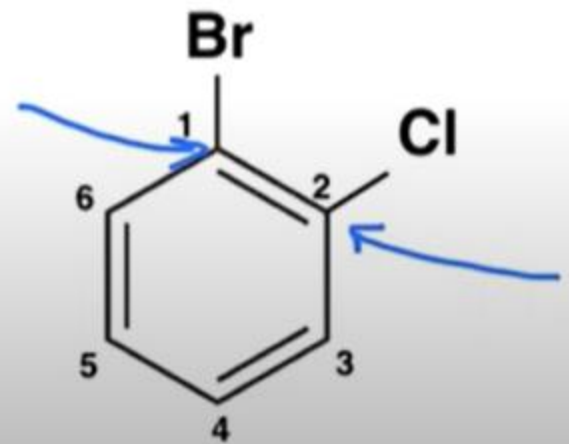
نيترو بنزين

أسماء شائعة لبعض مشتقات البنزين الأحادية



مشتقات البنزين الثنائية

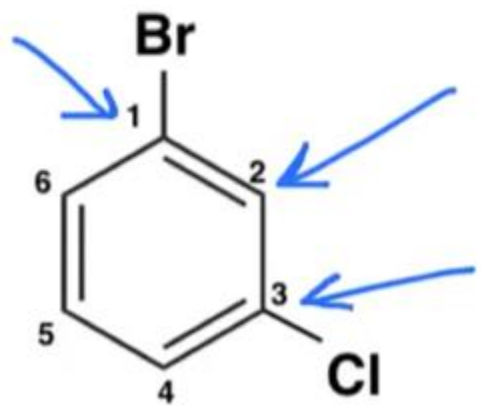
إذا أستبدلت ذرتى الهيدروجين من ذرتى كربون متجاورتين ، تسمى في هذه الحالة (أورثو)



مشتقات البنزين الثنائية

إذا أستبدلت ذرتى الهيدروجين من ذرتى كربون تفصل بينهما ذرة كربون واحدة

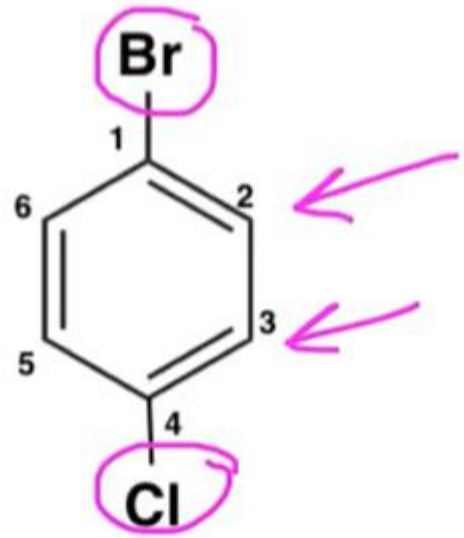
تسمى في هذه الحالة (ميتا)



مشتقات البنزين الثنائية

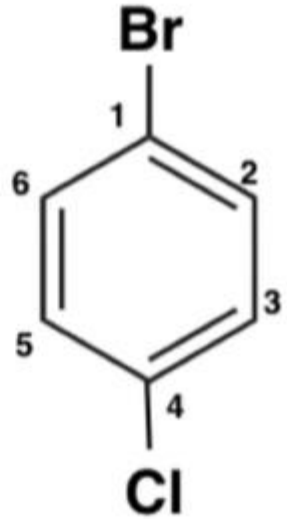
إذا أستبدلت ذرتى الهيدروجين من ذرتى كربون تفصل بينهما ذرتي كربون

تسمى في هذه الحالة (بارا)



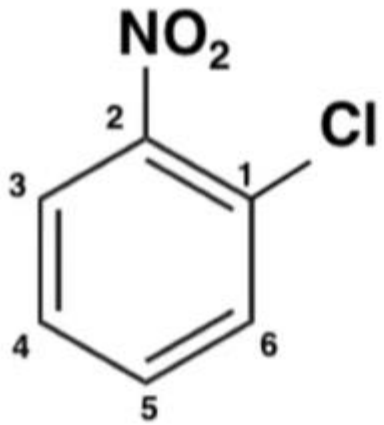
مشتقات البنزين الثنائية

إذا كان الشقان مختلفان و لا يحتوى أحدهما على أى من المشتقات الأحادية الشائعة



بارا-بروموكلوروبنزين

1-برومو4-كلوروبنزين

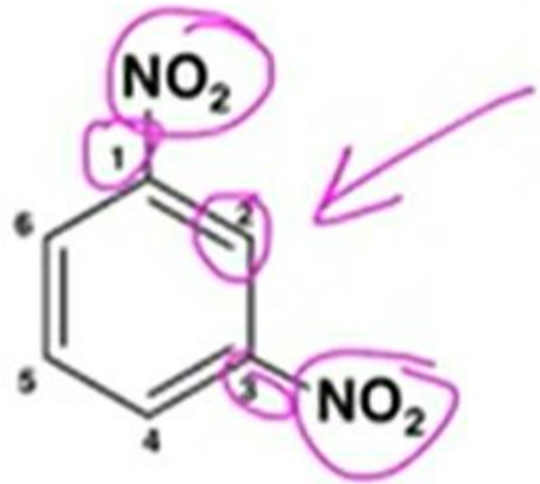


أورثو-كلورونيتروبنزين

1-كلورو2-نيتروبنزين

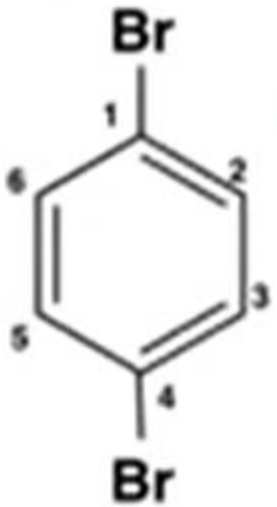
مشتقات البنزين الثنائية

إذا كان الشقان متشابهان و لا يحتوى أحدهما على أى من المشتقات الأحادية الشائعة



ميتا – ثنائي نيترو بنزين

1,3-ثنائي نيترو بنزين

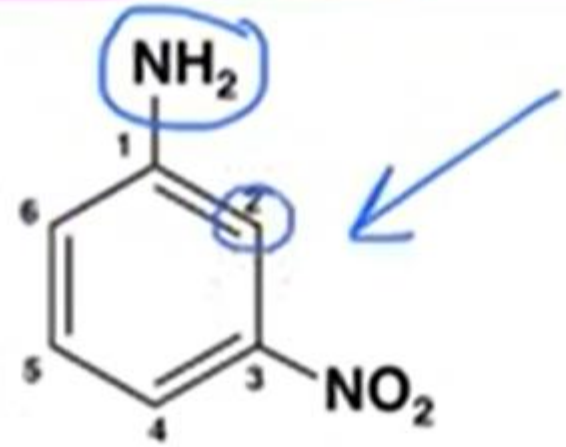


بارا-ثنائي بروموبنزين

1,4-ثنائي بروموبنزين

مشتقات البنزين الثنائية

إذا كان الشقان يحتوى أحدهما على أى من المشتقات الأحادية الشائعة تعطى أولوية الترقيم لإسم الشق الشائع



ميتا-نيترو أنيلين

3-نيترو أنيلين

بارا-بروموفينول

4-بروموفينول