Benzene (Aromaticity) ch. 14 , 493

Aliphatic and aromatic compounds

organic compounds

(1) مركبات اليفاتية aliphatic compounds

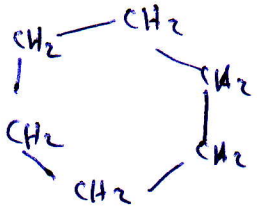
هايدروكاربونات اليفاتية aliphatic hydrocarbons

① وتضم مركبات open-chain compounds مركبات مفتوحة السلسلة

مثل الالكانات ، الكينات ، الكاينات

alkanes alkenes alkynes

(2) مركبات حلقية اليفاتية aliphatic cyclic compounds

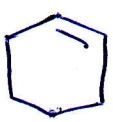
مثل cyclohexane ≡ 

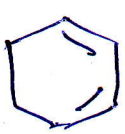
حلقة سداسية

او حلقة خماسية

cyclopentane

وهذه المركبات قد تحتوي على اصرة مزدوجة واحدة او اصرتين مزدوجتين

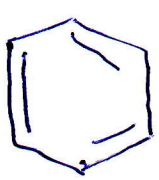




مثل

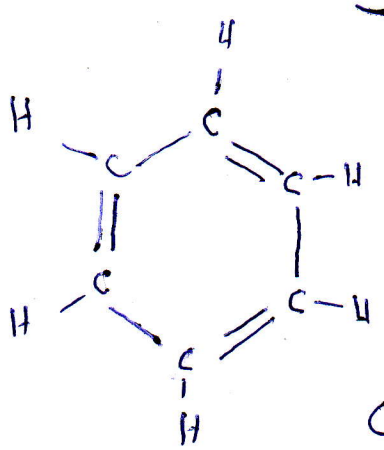
(2) aromatic compounds مركبات اروماتية

aromatic hydrocarbones هايدروكاربونات اروماتية



مثل حلقة البنزين

او مركبات تشبه البنزين في الخواص والسلوك الكيميائي



C_6H_5

من الامثلة على مركبات تشبه البنزين هي

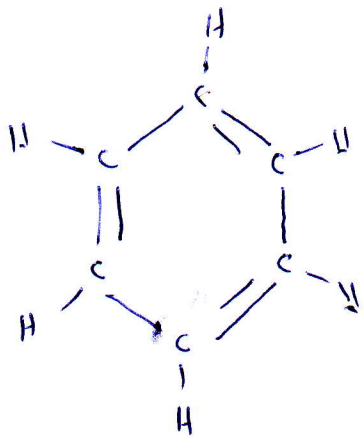
نفثالين naphthaline

structure of benzene

- benzene has been known since 1825 البنزين معروف منذ 1825
- no structure for benzene had been advanced until about 1931 وان تركيب البنزين لم يكتشف حتى سنة 1931
- In 1858 Kekulé had proposed that carbon atoms can join to one another to form chains
- In 1865 he offered an answer to the question of benzene : these carbon chains can sometimes be closed, to form rings

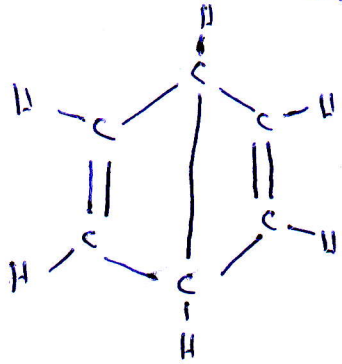
العالم كيكولي افترض بانا ذرات الكاربون تستطيع ان تتصل ببعضها لتكون سلسلة

وفي 1865 ذكر بان سلاسل الكاربون تستطيع ان تنغلق اكثر لتكون حلقة .



Kekulé formula

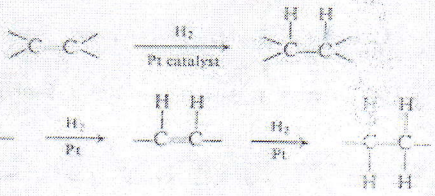
صيغة كيكولي



Dewar formula

صيغة ديوار

وهناك خاصية اخرى يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار . ان الجزيئات المفتوحة السلسلة يجب ان تاخذ كل منها اربع جزيئات في اثناء تفاعل الاواصر المزدوجة او الثلاثية فيها .



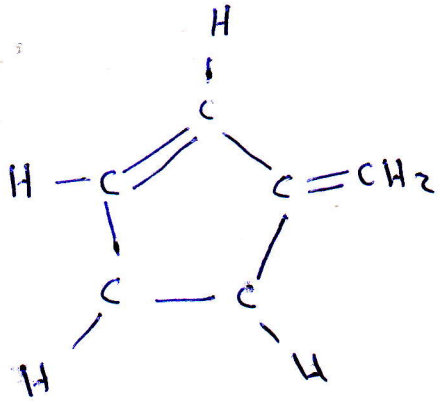
ومع ذلك فان البنزين يتفاعل مع ثلاث جزيئات فقط .

وقد وجد كيكولي الجواب في سنة 1865 عندما كان يهم باشعال النار في موقده في سنة 1858 تخيل الذرات تدور امام عينيه وفجأة اتصل بعضها بالبعض الاخر بحيث فكرة تكوين سلسلة ذرات الكاربون . وفي هذه المرة كان يحاول ان يعطي شكلا للهيكل الدائم النمو لمشتقات البنزين وخواصها الفريدة .

«كنت جالسا اكتب في كتابي ولكن لم افلح في احراز اي تقدم في الكتابة حيث كانت افكاري بعيدة . فحولت كرسيي مقابل الموقد والنعاس يغلبني ومرة اخرى بدأت الذرات بالدوران امام عيني ولكن في هذه المرة بقيت المجاميع الصغيرة في المجاميع الى الخلف . واصبحت عينا عقلي اشد ملاحظة تكرر المنظر امامي نفسه وكانت اصبح لها القدرة على تمييز تراكيب اكبر ومتعددة الوضعيات في صفوف طويلة وفي بعض الوقت قريبة بعضها من بعض وجميعها تزدوج وتتلوى بحركات كالافاعي . وفجأة نظرت ! ماذا هنا ! احدى الافاعي امسكت بذنبها وبدأ الشكل يسخر امام عيني وبسرعة البرق استيقظت وفي هذه المرة بقيت طوال الليلة اعمل حاول ان احل نتائج هذه الفرضية» .

وصف كيكولي بيان لايتوهم الكيمياويون في المستقبل بأن كل مايحتاجونه من المعلمية هي احلام بجانب الموقد . ولكن دعنا نتعلم كيف نحلم ايها السادة وبعد ذلك ان نعثر على الحقيقة . ولكن يجب ان نكون حذرين من نشر افكارنا قبل اختبارها بفكرنا الواعي [1] .

الصيغة التي اقترحها كيكولي كانت الصيغة V .



صيغ البنزين الافتراضية قبل اكتشاف حلقة البنزين :

$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$

$CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$

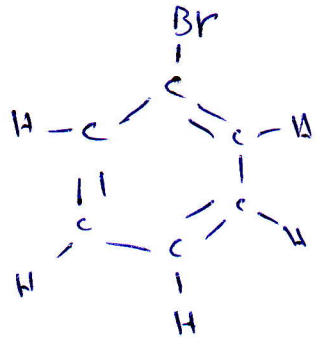
- benzene has the molecular formula C_6H_5

الصيغة الجزيئية للبنزين هي C_6H_6

- benzene yield only one monosubstitution product. C_6H_5Y

البنزين يعطي ناتج واحد احادي التعويض : C_6H_5Y وصيغته
(one isomer)

اي ان البنزين عندما يعوض بمجموعة واحدة فانه يمتلك ايزومر واحد



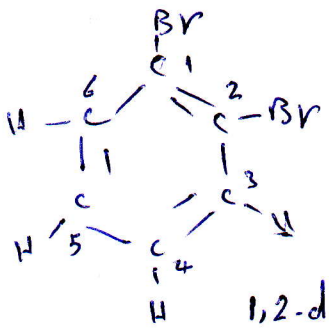
C_6H_5-Br

- Benzene yield three isomeric disubstitution product

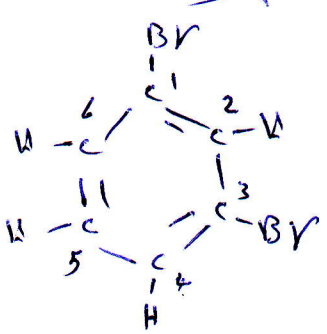
البنزين عند تعويضه بمجموعتين (متشابهة او مختلفة) فانه يعطي ثلاثة ايزومرات

Ex.

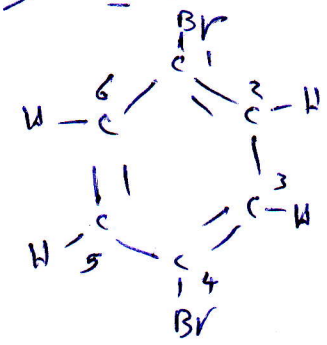
$C_6H_4Br_2$



1,2-dibromobenzene



1,3-dibromobenzene



1,4-dibromobenzene

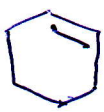
Stability of the benzene ring. Heats of hydrogenation and combustion.

استقرارية حلقة البنزين ، حرارة الهدرجة والاحتراق

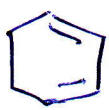
ان حلقة البنزين تكون مستقرة ، وتم التأكد من ذلك من خلال اجراء تفاعل هدرجة البنزين وقياس مقدار حرارة الهدرجة المتحررة

- حرارة الهدرجة لكل اصرة مزدوجة واحدة هي 28-30 kcal

- فمثلا ان حرارة الهدرجة للمركب cyclohexene هي 28.6 kcal



- وان حرارة الهدرجة للمركب cyclohexadiene هي 55.4 kcal



- ويمكن ان نتوقع بان حرارة الهدرجة للمركب cyclohexatriene هي 85.8 kcal

و هذه القيم هي قيمة تقديرية افتراضية
اي محسوبة نظريا

مركب حلقي يحتوي على ثلاثة اواصر مزدوجة

- اما مركب benzene (والذي يحتوي ايضا ثلاث اواصر مزدوجة) فقد قياس حرارة الهدرجة العملية كانت 49.8 kcal

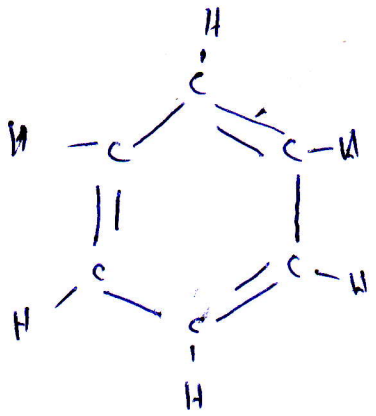
وبما ان مركب benzene (الذي يحتوي ثلاث اواصر مزدوجة) يشبه مركب cyclohexatriene (والذي يحتوي على ثلاث اواصر مزدوجة)

فان طاقة البنزين او حرارة الهدرجة تكون

$$85.8 - 49.8 = 36 \text{ kcal}$$

اذن فان طاقة البنزين هي 36 kcal او تمثل طاقة استقرارية البنزين

carbon – carbon bond lengths in benzene

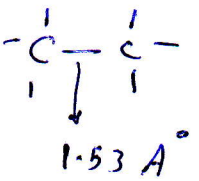


جميع اطوال الاواصر لـ carbon-carbon في حلقة البنزين هي متكافئة (equal) وهي حالة وسط بين الاصرة المنفردة والاصرة المزدوجة

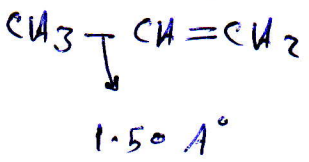
- طول الاصرة المزدوجة في $C=C$ حوالي $1.34\,A^\circ$

اما طول الاصرة المنفردة فتكون اطول

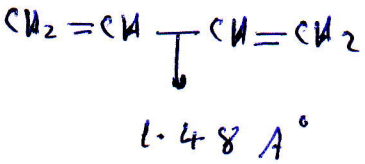
مثال / الاصرة المنفردة في الايثان



طول الاصرة المنفردة في propylene



طول الاصرة المنفردة في 1,3-butadiene



- في حلقة البنزين فانه يحوي على ثلاثة اواصر منفردة وثلاثة اواصر مزدوجة فنتوقع ان اطوال الاواصر المزدوجة هي $1.34\,A^\circ$ وتتوقع ان اطوال المنفردة هي $1.48\,A^\circ$

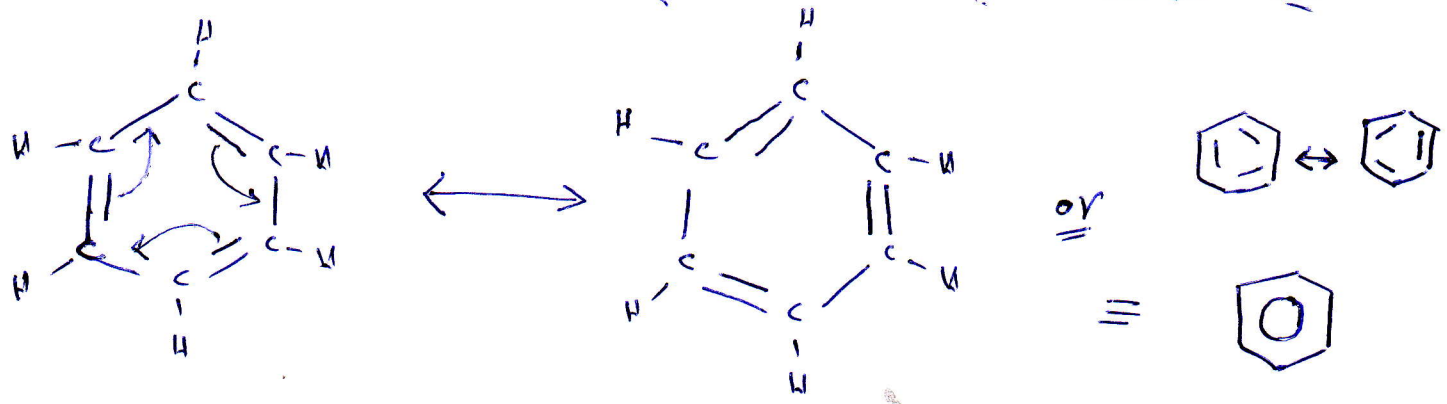
- بعد اجراء تحليل X-ray فقد وجدوا بان جميع اطوال الاواصر (المزدوجة والمنفردة) هي $1.39\,A^\circ$

Resonance structure of benZene

التراكيب الرزوناشية للبنزين

structures that differ only in the arrangement of electrons.

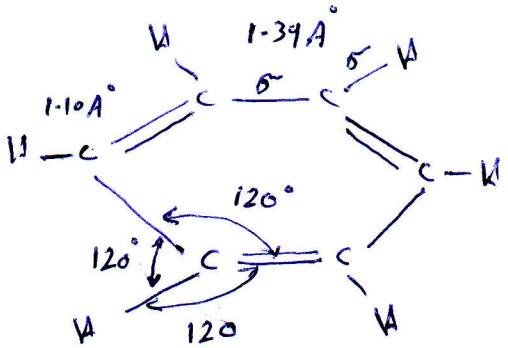
هي التراكيب التي تختلف فقط في ترتيب الالكترونات



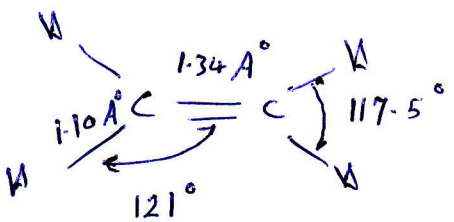
Resonance structures

اذن للبنزين تراكيب رزوناشية ناتجة عن الاختلاف في اعادة ترتيب الالكترونات ، وهذه التراكيب افتراضية وليست حقيقية لان الالكترونات ثابتة لاتتغير ، وتم وضع هذه التراكيب لتفسير استقرارية حلقة البنزين ، حيث ان حلقة البنزين مستقرة نتيجة الرزوناش (حركة الالكترونات)

orbital picture of benZene

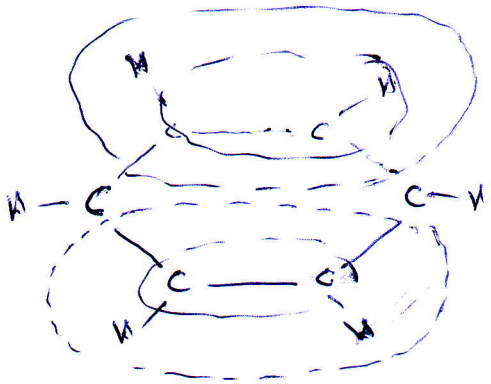


benzene



alkenes

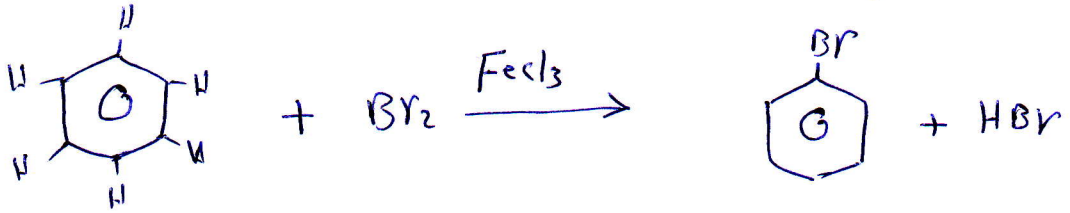
تهجين جميع ذرات الكاربون في البنزين هو sp^2



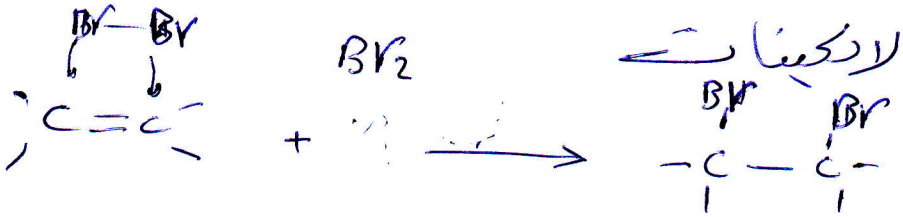
Shape of benzene is planar _
شكل حلقة البنزين هو مستوي

- ان حركة الالكترونات (delocalization) يجعل البنزين اكثر استقراراً .

- حلقة البنزين تعاني تفاعلات تعويض (او استبدال) مع كواشف الكتروفيلية (لماذا ؟) حيث يحمل الاستبدال لاحد ذرات الهيدروجين على حلقة البنزين



- بالرغم من ان حلقة البنزين تحتوي على ثلاثة اواصر مزدوجة لكنها تعاني تفاعلات تعويض او استبدال ولا تعاني تفاعلات اضافة كما في الالكينات

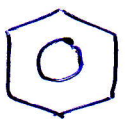
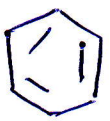


لا يحدث هذا التفاعل

والسبب لان المركب الناتج غير مستقر ، كما ان تفاعلات الاضافة تؤدي الى تحطيم الصفة الاروماتية للمركب وينتج مركب غير مستقر .

Representation of the benzene ring (تمثيل)

يمكن تمثيل حلقة البنزين بما يلي :

 means a hybrid of and 

I II III

ان التركيب I هو هجين رزونانس لتركيبي كيكولي II ، III

Aromatic character. The Hückel 4n+2 rule

الخاصية الاروماتية . قاعدة هوكل (4n+2)

لكي نصف كلي المركب بأنه يمتلك صفة اروماتية فيجب ان تنطبق عليه قاعدة هوكل .

$$4n+2 = \pi$$

π ← عدد الالكترونات المزدوجة

فاذا كانت قيم الالكترونات المزدوجة هي

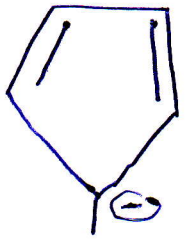
2 or 6 or 10

فان المركب يمتلك الصفة الاروماتية وتنطبق عليه قاعدة هوكل .

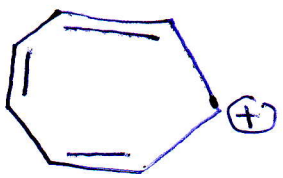
المركبات الاروماتية		مركبات غير اروماتية	
قيمة n	عدد الالكترونات المزدوجة	قيمة n	عدد الالكترونات المزدوجة
0	2		
1	6		
2	10		
3	14		
4	18		
5	22		
		4	اعداد كسرية غير محبذة
		8	
		12	
		16	
		20	

4 π electrons 5 π electrons

not aromatic



Six π electrons
aromatic



Six π electrons
aromatic

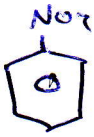
Nomenclature of benzene derivatives

تسمية مشتقات البنزين

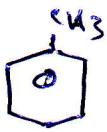
١- عند وجود مجموعة ملوثة واحدة على حلقة البنزين : نذكر اسم المجموعة الملوثة ثم المقطع أو كلمة benzene

Ex.

chlorobenzene

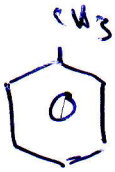


Nitrobenzene

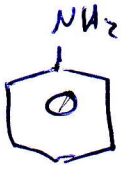


methyl benzene

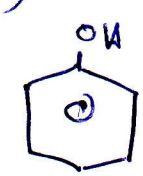
وهناك بعض الأسماء الشائعة (Common names)



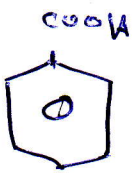
Toluene



Aniline



phenol

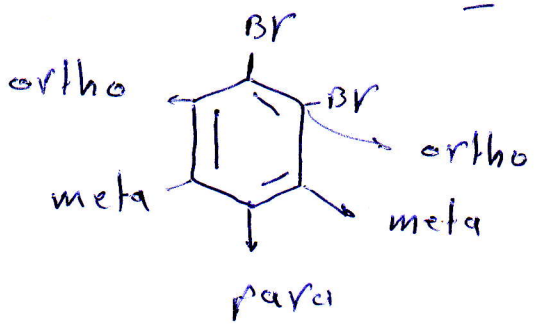


Benzoic acid

Benzenesulfonic acid

٢- عند وجود مجموعتين هالوجين نستخدم المقاطع :

ortho , meta , para أو o- , m- , p-



* عند وجود مجموعتين متشابهة نستخدم المقطع (di-) قبل اسم المجموعة

o-Dibromobenzene

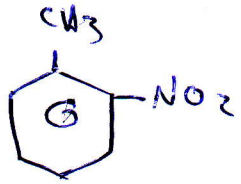
ortho

٣- عند وجود مجموعتين هالوجين مختلفة ، فتعدد أسماء المجاميع الهالوجينية والتي تعطي الاسم الشائع للبنزين أي هل هو

phenol , toluene , Aniline , Benzoic acid , benzene sulfonic acid

والمجموعة الثانية تعتبر مجموعة هالوجينية

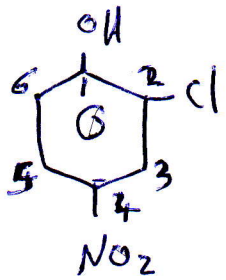
Ex.



o-Nitrotoluene

٤- عند وجود ثلاثة مجاميع هالوجينية فنستخدم الترقيم (1 2 3 ...) ويكون بداية الترقيم من المجموعة التي تعطي الاسم الشائع للبنزين

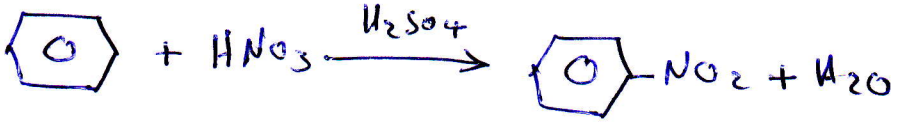
Ex.



2-chloro-4-nitrophenol

Reactions of benzene

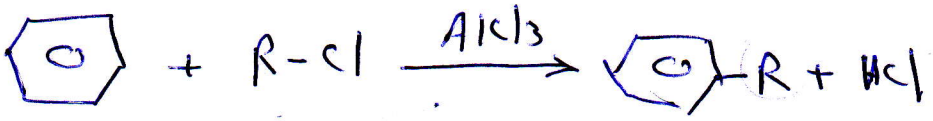
1- Nitration



2- Sulfonation

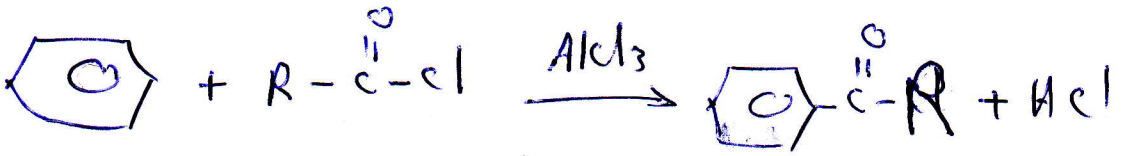
3. Halogenation

4- Friedel-Crafts alkylation



alkyl halides — alkylbenzene

5- Friedel-Crafts acylation



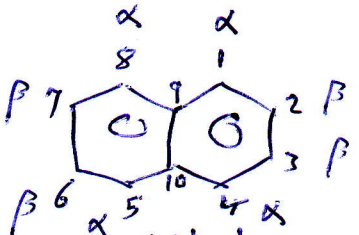
acylchloride — ketone

polynuclear aromatic hydrocarbons. Naphthalene

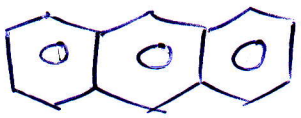
الهيدروكاربونات الأروماتية متعددة النوى - النفثاليت

وهي المركبات التي تحتوي حلقتين بنزين ساسية ملتحمة مع بعضها.

Ex.



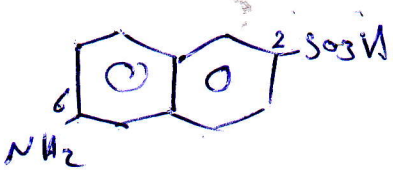
Naphthalene



Anthracene

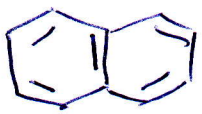
وفي تسمية المجاميع الفاعلة نستخدم الترقيم أو نظام β, α

2-Naphthol
β-Naphthol



6-Amino-2-naphthalenesulfonic acid

- النفثاليت: مركب أروماتي لأن له نفس خواص البنزين وتنطبق عليه قاعدة Hückel



$n = 2$ فيه، 10 : عدد الإلكترونات المذروبة له

$$4n + 2 = \pi$$

$$4n + 2 = 10$$

$$4n = 10 - 2$$

$$4n = 8 \Rightarrow n = \frac{8}{4} = 2$$

- النفثاليت: مركب مستقر ويمتلك طاقة مقدارها 61 kcal

- النفثاليت يمتلك تراكيب رزونانسية (resonance structures)