الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر بالـــــــواي

كلية علوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج

لنيل شهادة ماستر اكاديمي

شعبة : هندسة طرائق

تخصص: بيتروكيمياء

الموضوع

الهيدروكربونات الأروماتية

من إعداد:

- **هزلاوي رستم**
- **مناعي عبد اللطيف**

تحت إشراف :

*** محمد العربي بن عمر**

السنة الجامعية: 2021/2020

شكر وعرفان

اول من يشكر ويحمد اناء الليل واطراف النهار هو الله عز وجل الذي انعم علينا بنعم العلم وسدد دربنا للنجاح فاللهم لك الحمد حتى يبلغ الحمد منتهاه ولك الشكر حتى يبلغ الشكر الفردوس ومن سواه

والصلاة والسلام على سيد الخلق والرحمة المهداة نبينا محمد صلى الله عليه وسلم

نتقدم بشكرنا لأستاذنا الفاضل "محمد العربي بن عمر " الذي تفضل عليا بالأشراف على هذا العمل

كما لا يفوتني ان تقدم بجزيل الشكر للأستاذ " **لعويني صلاح دين** " على مساعدته في انجاز هذه الدراسة

مع الشكر المسبق لأعضاء لجنة المناقشة الموقرة

وفي الاخير اتقدم بالشكر الى كل من مدوا لنا يد العون والمساعدة في اخراج

هذه الدراسة على اكمل وجه

وما توفيقي الا بالله عليه توكلت واليه انيب وعلى الله قصد السبيل .

فهرس المحتويات

شكر وعرفان.....

مقـدمـة:.....أ

الفصل الأول: المركبات الأروماتية.....**5**

I. تسمية الفحوم الهيدروجينية الأروماتية: 6

II. مصادر وطرق تحضير المركبات الأروماتية:.....9

II. 1 – من الفحم:..... 9

II. 2 – من البترول:.....10

III. مميزات المركبات الأروماتية:.....12

IV. تصنيف المركبات الأروماتية:.....13

IV. 1. المركبات الأروماتية المتجانسة:.....13

IV. 2 – المركبات الأروماتية غير المتجانسة: 14

V. الخواص الفيزيائية للمركبات الأروماتية: 14

VI. الخواص الكيميائية للمركبات الأرومانية: 15

VI. 1 – تفاعلات الاستبدال: 17

VI. 2 – تفاعلات الإضافة:.....19

الفصل الثاني : دراسة البنزين ومشتقاته.....**5**

I. البنزين:.....5

I. 1– مقدمة:.....5

I. 2– حلقة البنزين:. 5

I. 3- تركيب البنزين: 6
I. 4- الخواص الفيزيائية والكيميائية للبنزين: 6
I. 5- استعمالات البنزين:..... 7
II.الفينولات:..... 8
II. 1 - تعريف:..... 8
II. 2 - الطرق الصناعية للفينولات:..... 9
II. 3 - طرق تحضير الفينولات في المخبر:..... 9
II. 4 - الخواص الفيزيائية للفينولات:..... 10
II. 5 - نفاعلات الفينولات:..... 11
II. 6- استعمالات الفينولات :..... 14
III. الألدهيدات والكيتونات الأروماتية :..... 15
III. 1 - تعريف:..... 15
III. 2- التسمية :..... 15
III. 3- الخواص الفيزيائية والكيميائية للألدهيدات والكيتونات : 16
III. 4- طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات: 17
III. 5 - تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:..... 20
VI .مركبات النيترو الأروماتية : 25
IV. 1 - تعريف:..... 25
IV. 2 - طرق تحضير مركبات النيترو الأروماتية : 25
IV. 3 - الخواص العامة لمركبات النيترو الأروماتية: 26
IV. 4 - النيترو بنزين :..... 27
IV. 5 - مركبات ثنائي نيترو بنزين: 27

IV. 6 - ثلاثي نيترو بنزين : 28
V.الأمينات الأروماتية: 29
V. 1 - تعريف:..... 29
V. 2 - طرق تحضير الأمينات الأروماتية: 30
V. 3 - الخواص الفيزيائية للأمينات :..... 32
V. 4 - تفاعلات الأمينات: 33
IV . الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية: 36
VI. 1- تعريف:..... 36
VI. 2 - التسمية:..... 36
VI. 3 - الخواص الفيزيائية للأحماض الأروماتية: 37
VI. 4 - طرق تحضير الأحماض الأروماتية:..... 38
VI. 5 - تفاعلات الأحماض الأروماتية: 40
VI. 6 - قوة الأحماض الأروماتية:..... 43
VI. 7 - الأحماض الأروماتية ثنائية الكربوكسيل :..... 45
VI. 8 - استعمالات الأحماض الكربوكسيلية: 47
خاتمة..... **48**
قائمة المراجع..... **49**
الملخص.....

مقدمة

مقدمة:

كان يطلق قديما لفظ أروماني(عطري) على تلك المركبات التي لها روائح عطرية مميزة، خاصة مشتقات البنزين التي لها رائحة طيبة، مثل الألدهيدات والإيثرات الأروماتية، لكنه مع الزمن وبعد اكتشاف العديد من مشتقات البنزين التي لا رائحة لها، لم تعد هذه التسمية ذات معنى، وأصبحت المركبات الأروماتية تشمل كل المركبات الحلقية الأخرى التي تشابه البنزين في خواصه الكيميائية.

تعنى كلمة العطرية أو الأروماتية في الكيمياء، أنها خاصية كيميائية يتكون الجزيء فيها من حلقة بها روابط غير مشبعة مترافقة، أو أزواج إلكترونية وحيدة، أو مدارات فارغة حيث تكون هذه الحلقات أكثر ثباتا من الثبات المتوقع لأنظمة الدبينات المتبادلة لوحدها، كما يمكن النظر إلى الأروماتية أنها ناتج اللامتمركزأو الرنين.

وعموما تعرف المركبات الأروماتية على أنها مركبات عضوية هيدروكربونية غير مشبعة تشترك مع بعضها في احتوائها على حلقة بنزين.

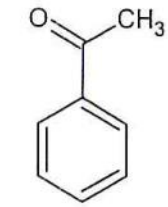
الفـصل الأول

I. تسمية الفحوم الهيدروجينية الأروماتية:

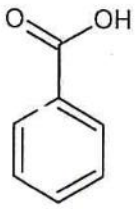
تسمى المركبات الأروماتية عادة بالإسم الشائع لها كالبنزين والأنتراسين، النفثالين، البيرول، البيريدين، الإندول، غير أنه إذا احتوى المركب على عدة مستبدلات فالتسمية تكون حسب طريقة الإتحاد الدولي lUPAC باستعمال الهيكل الأساسي كإسم شائع.

حيث سنتطرق في مذكرتنا هذه لتسمية المركبات الأروماتية أحادية الحلقة فقط.

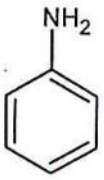
1. كثيرا من مشتقات البنزين تسمى بالإسم الشائع كالأنيلين، الطولوين، الفينول...



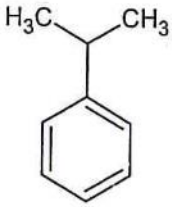
أسيتو فينون



حمض البنزويك

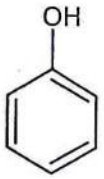


أنيلين

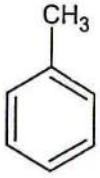


ايزو بروبيل بنزين

(كيومين)

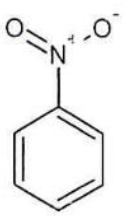


فينول

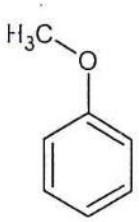


طولوين

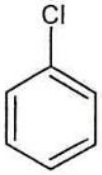
2. إذا احتوى المركب الأروماتي على مستبدل واحد ففي هذه الحالة يضاف إسم هذا المستبدل إلى المركب الأروماتي.



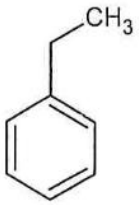
نيترو بنزين



ميتوكسي بنزين

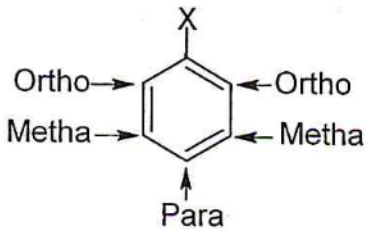


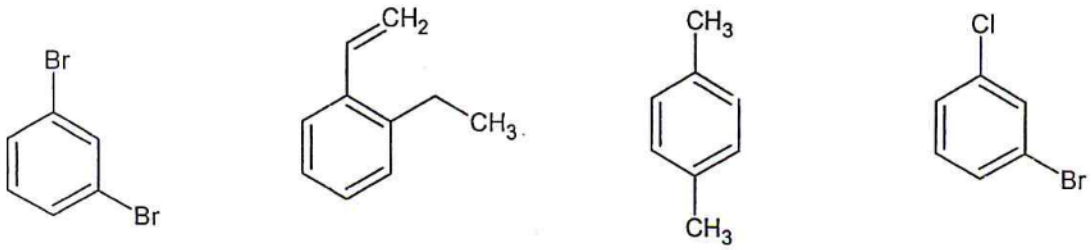
كلورو بنزين



إيثيل بنزين

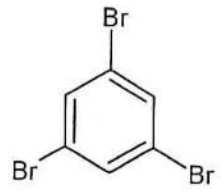
3. في حالة وجود مستبدلين في الحلقة البنزينية فإنه يشار إلى مواضع هذه المستبدلات بأرقام، بحيث تكون هذه الأرقام أصغرية وترتب الجذور ترتيبا هجائيا لاتينيا، كما يمكن استعمال العبارات أورثو(Ortho)، ميثا(Meta)، بارا(Para) للتعبير عن موقع هذه المستبدلات بالنسبة إلى بعضها البعض.





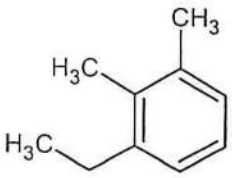
ميثا-برومو كلورو بنزين | بارا-ميثيل الطولوين | أورثو- إثيل الستيران | ميثا-ثنائي برومو بنزين

4. في حالة وجود أكثر من مستبدلين في الحلقة البنزينية فإنه يبدأ بعملية الترقيم انطلاقا من المستبدلات القريبة من بعضها البعض، ويشار إلى مواضع هذه المستبدلات بأرقام بحيث تكون هذه الأرقام أصغرية وترتب الجذور حسب ترتيب الأحرف اللاتينية.

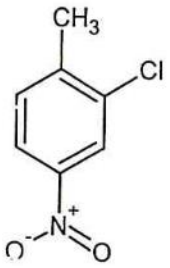


1،3،5- ثلاثي برومو بنزين

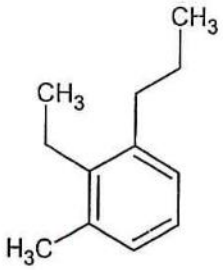
3- برومو 5-كلورو نيترو بنزين



1- إيثيل 2،3- ثنائي ميثيل بنزين

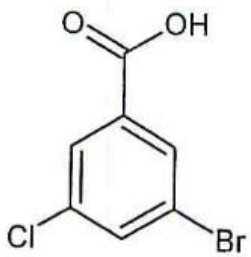


1-كلورو 3-نيترو طولوين

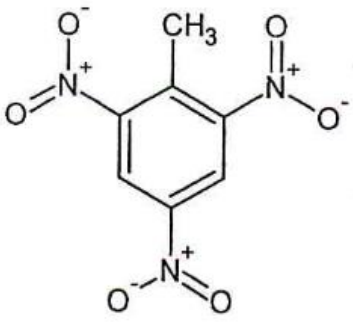


1-ميثيل 2 - إيثيل 3- بروبيل بنزين

في حالة توفير مجموعة وظيفية أساسية يجب أن يبتدأ الترقيم من ذرة الكربون المرتبطة مباشرة مع هذه الزمرة وفي الاتجاه الأقرب للمستبدلات.



3- برومو 5- كلورو حمض بنزويك



2،4،6- ثلاثي نيترو طولوين

II. مصادر وطرق تحضير المركبات الأروماتية:

هناك مصادر وطرق مختلة لتحضير المركبات الأروماتية منها ما يلي:

II. 1 – من الفحم:

لقد أعتبر الفحم مصدرا رئيسيا للحصول على المركبات الأروماتية لمدة طويلة، ولا زال كذلك حتى الآن، حيث تفصل الكثير من هذه المركبات من قطران الفحم عند تقطيره تقطيراً إتلافيا بمعزل عن الهواء. للإشارة ينتج الفحم عندما تطمر البقايا النباتية في باطن الأرض وتتعرض لدرجات الحرارة العالية والضغط المرتفع أثناء التغيرات الجيولوجية التي مرت بالأرض خلال الأزمنة المختلفة.

يقطر القطران الفحم تقطيرا جزئيا، ويفصل إلى عدة أجزاء تبعا لدرجات غلياناها، ويلاحظ أن نسب تكون هذه القطرات تختلف من حالة إلى أخرى، ويعتمد ذلك على نوع الفحم المستخدم ودرجة حرارة التقطير. والجدول الموالي يبين هذه المقطرات.

الجدول01: يبين مقطرات الفحم ودرجات غلياناها ونسب كل منها

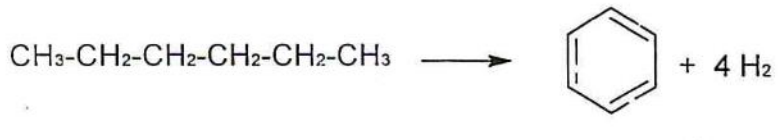
الجزء	درجة الغليان (C°)	النسبة المئوية %	المكونات
الزيت الخفيف	170-80	3	بنزين – طولوين – زايلين
الزيت المتوسط أو زيت الكربوليك	200-170	20-15	فنيول – نفتالين
الزيت الثقيل	270-200	16-8	فنيول – نفتالين
الزيت الأخضر أو زيت الأنتراسين	350-270	16	فنيول –كريزولات– نفتالين – فلورين – الأسيتوفينون

II. 2 – من البترول:

يعد البترول حاليا من المصادر الهامة للحصول على المركبات الأروماتية، حيث تحتوي بعض أنواعه على بعض الهيدروكربونات الأروماتية، ولكن الكميات الموجودة منها طبيعيا لا تكفي لسد احتياجات الصناعات المختلفة من هذه المركبات بذلك فهي تحضر من المركبات الأليفاتية المكونة للبترول، بمعالجتها بطرق خاصة يمكن تلخيصها فيما يلي:

أ. طريقة الإصلاح الحفزي:

تتلخص هذه الطريقة في تسخين أحد أجزاء البترول التي تحتوي على ست ذرات من الكربون على الأقل، مثل مقطر النافتا، وذلك عند درجة حرارة تصل إلى500م°، وتحت ضغط يتراوح بين 10-20جو، وفي وجود عامل محفز مثل الفانديوم المرسب على الألومينا. في هذه الظروف يفقد الهيدروكربون المشبع بعض ذرات الهيدروجين، وقد يتحول إلى أوليفين ثم إلى مركب حلقي وأخيرا إلى مركب أروماتي.



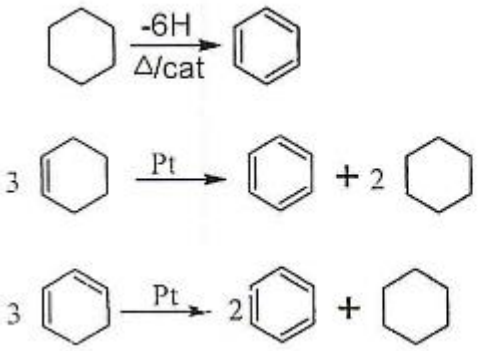
ب. طريقة التكسير:

يقصد بها التكسير الحراري والتكسير الحفزي لمقطرات البترول ذات السلاسل الطويلة، فينتج عن ذلك تكوين بعض الهيدروكربونات الأروماتية، بحيث تتم هذه الطريقة بتسخين أجزاء البترول المطلوبة تحت الضغط، ثم تدفع في أنابيب خاصة تحتوي على عوامل حفز مشابهة للعوامل المستخدمة في الطريقة السابقة فتكسر السلاسل الهيدروكربونية الأليفاتية إلى سلاسل أصغر منها، ويتحول بعضها إلى مركبات أروماتية.

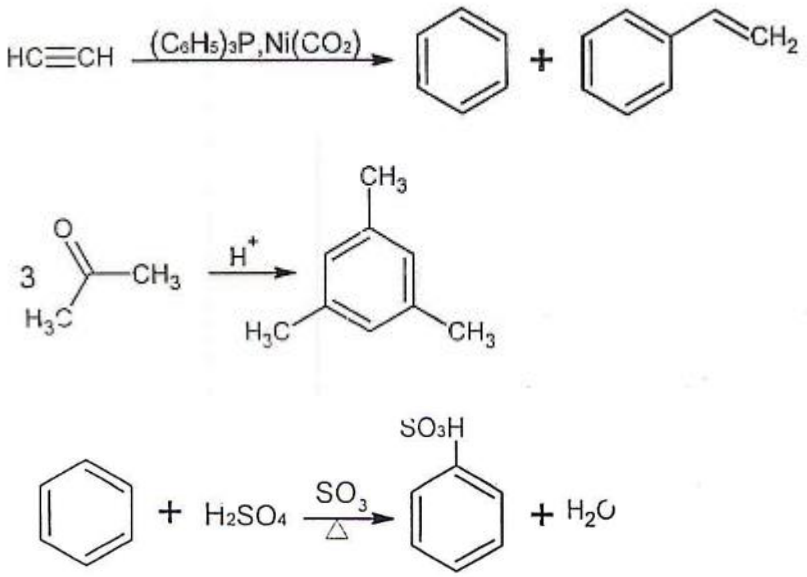
II. 3 – الطرق الكيميائية:

هناك بعض الطرق الكيميائية نلخصها في ما يلي:

I. – تحضر المركبات العطرية عن طريق عطرنة الفحوم الهيدروجينية الحلقية المشبعة وغير المشبعة مثل حلقي الهكسان أو مشتقاته وذلك عن طريق نزع الهيدروجين من حلقي الهكسان بواسطة الحرارة بوجود بعض المحفزات مثلC6H12 حيث يتحول إلى البنزين.



II. – يحضر البنزين ومشتقاته انطلاقا من الأستيلين باستعمال بعض المحفزات عند درجة حرارة منخفضة. كما يستعمل الأسيتون وكذلك حمض 3- أكسيد بروبانويك في تحضير مشتقات البنزين.



III. مميزات المركبات الأروماتية:

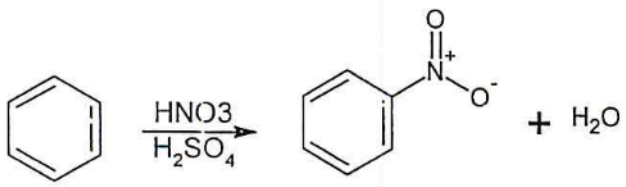
1. أن يكون المركب حلقيا، أي أن المركب الأروماتي في تركيبه يحتوي على حلقة تتكون من ست ذرات من الكربون، تعرف بإسم حلقة البنزين، وقد توجد أكثر من حلقة؛

2. أن يحتوي المركب الأروماتي على روابط ثنائية متوافقة؛

3. أن يكون المركب مستويا؛

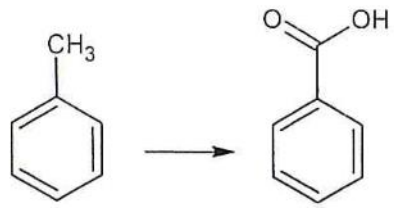
4. أن يحتوي المركب الأروماتي على عدد من الأزواج الإلكترونية التي تحقق العلاقة $(2+4n)$ أي يجب أن تتفق مع قاعدة هوكل حيث أن n عدد صحيح، وأن تكون أطوال هذه الروابط واحدة في حالة المركبات العطرية المتجانسة؛

5. تتميز المركبات الأروماتية بأنها تتفاعل بالاستبدال، حيث تحل مجموعة أو أكثر محل ذرة من ذرات الهيدروجين بجزيئاتها، ومثال ذلك أنها تتفاعل مع حمض النتريك بوجود حمض H2SO4 لتحل مجموعة نيترو محل إحدى ذرات الهيدروجين؛



بنزين نيترو بنزين

6. لا يسهل أكسدة المركبات الأروماتية، وإذا احتوى المركب الأروماتي على سلسة جانبية فإن هذه السلسة هي التي تتأكسد، أما الحلقة الأروماتية تبقى كما هي في أغلب تفاعلات الأكسدة المعتادة؛



طولوين حمض بنزويك

7. يؤثر وجود الحلقة الأروماتية في الجزيء على خواص المجموعات النشيطة التي تتصل بها ويبدو ذلك واضحا في حالة الأمنيات، فالأمنيات الأروماتية أقل قاعدية من مثيلاتها الأليفاتية، كما أن الفينولات تعتبر أكثر حمضية من الكحولات الأليفاتية.

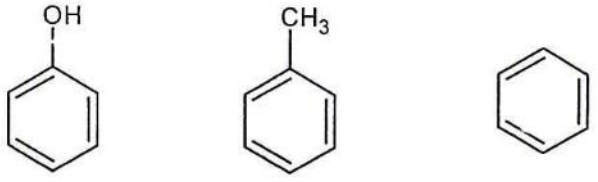
IV. تصنيف المركبات الأروماتية:

تصنف المركبات الأروماتية إلى صنفين:

IV. 1. المركبات الأروماتية المتجانسة:

هي المركبات التي تحتوي على نفس الذرات المكونة للسلسة الرئيسية وتنقسم إلى:

IV. 1.1 – أحادية الحلقة: تحتوي على حلقة واحدة من البنزين، مثل: البنزين، الطولوين، الفينول...



فينول طولوين بنزين

IV. 2.1 – متعددة الحلقات: تحتوي على أكثر من حلقة بنزين مثل: النفتالين، الأنتراسين، الفنانثرين...

IV. 2 – المركبات الأروماتية غير المتجانسة:

هي التي تحتوي على ذرة أو أكثر مغايرة تماما للذرات المكونة للسلسلة الرئيسية مثل البيرول، تيوفين، فوران، إميدازول...

V. الخواص الفيزيائية للمركبات الأروماتية:

الفحوم الهيدروجينية الأروماتية البسيطة مواد سائلة، تحرف الضوء بشكل قوي لا تذوب في الماء بشكل جيد، سامة نوعا ما، الاستنشاق المستمر لبخار هذه المركبات يؤدي إلى التسمم، بخار البنزين أثقل من الهواء، سريع الالتهاب، تزداد درجة غليان ألكلات البنزين بزيادة الوزن الجزيئي ولا تعتمد على موقع المستبدلات، لكن درجة إنصهار المركبات الأروماتية ذات البناء المتناظر تكون عالية مقارنة مع الأيزوميرات غير المتناظرة مثل 4,1- ثنائي ميثيل بنزين (بارا- كريزول)، الذي له درجة تجمد13م° مقارنة مع إيزوميراته أورثو وميثا الذين يبقيان في الحالة السائلة حتى الدرجة أقل من الصفر، وبهذه الخاصية يمكن فصل بارا-كريزول عن إيزوميتراته أورثو وميثا هكسامثيل.

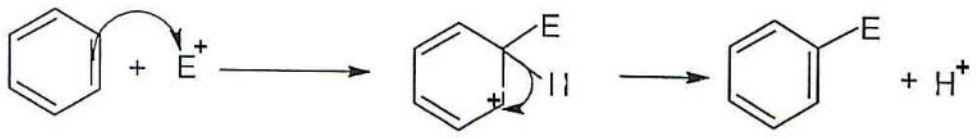
يظهر امتصاص الحلقات العطرية في مجال الأشعة فوق البنفسجية عند(300-180nm)، وفي مجال الاشعة تحت الحمراء عند (1600-1500cm)، وتظهر الإزاحة الكيميائية لبروتونات الحلقة العطرية في المجال (8.2-6.4ppm)، والجدول التالي يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات العطرية.

الجدول02: يبين الخصائص الفيزيائية لبعض المركبات الأروماتية.

المركب الروماتي	درجة الغليان (م°)	درجة الإنصهار (م°)	الكثافة
بنزين	80	5.5	0.8790
طولوين	11	-95	0.866
اثيل بنزن	136	-94	0.8696
ايزو بروبيل بنزن	152	-96	0.8620
اكسيلين	144	-25	0.8968
ميسيتيلين	165	-50	0.8634
نفتالين	218	80	/
انتراسين	340	216	/

VI. الخواص الكيميائية للمركبات الأرومانية:

تتميز المركبات الأروماتية بتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي، إلا أن وجود بعض المستبدلات في الحلقات الأروماتية قد يؤدي إلى بعض التغيير اتجاه الميل إلى بعض التفاعلات الكيميائية سواء كانت بالإيجاب أو بالسلب. تحدث تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي في الحلقات الأروماتية، حيث يحدث الهجوم من قبل النواة الأروماتية على الكاشف الإلكتروفيلي أو الجزيء الذي يحمل شحنة موجبة، وهذه المرحلة تحدث ببطء وهي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل، نتيجية لذلك يتشكل مركبا غير أروماتيا يدعى المعقد (سيقما)، هذا الأخير تحدث له إعادة عطرنة باستبدال إحدى ذرات الهيدروجين بواسطة الكاشف الإلكتروفيلي أو الجزيئة الموجبة تحدث هذه المرحلة بسرعة مشكلة مشتقا أروماتيا جديدا، حسب المخطط الكيميائي التالي:



المرحلة المحددة لسرعةالتفاعل (بطيئة)

إعادة العطرنة بسرعة

تجري هذه التفاعلات بألية الاستبدال الإلكتروفيلي ثنائي الجزيئة، أي أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز الركيزة وكذلك على تركيز الكاشف الإلكتروفيلي ويعبر عنها بالعلاقة التالية.

$$V=k(ArH)(E+)$$

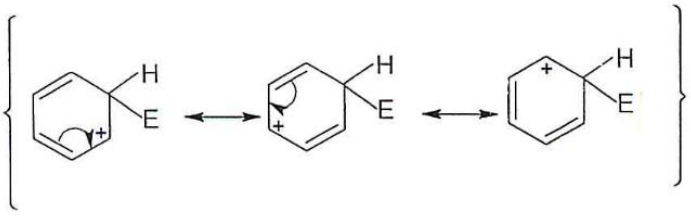
V: سرعة التفاعل؛

K: ثابت سرعة التفاعل

(ArH): تركيز الركيزة

(E+) تركيز الكاشف الإلكتروفيلي

للمعقد الوسطي سيقما عدة صور رنينيةن حيث يمكن للشحنة الموجبة أن تتوضع على ثلاثة مواقع، موقعين لأورثو وموقع لبارا بالنسبة إلى ذرة الكربون المرتبطة مع الإلكتروفيلي الجديد.



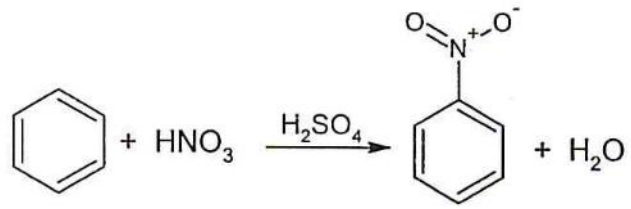
$$Ar\text{-}H + E^{+} \rightleftharpoons \underset{1}{\text{complexe-}\pi} \rightleftharpoons \text{complexe-}\sigma \rightleftharpoons \underset{2}{\text{complexe-}\pi} \rightleftharpoons Ar\text{-}E$$

يتكون المعقد(3.14-) قبل أن يتكون المعقد(-سيقما) هذا المعقد يكون ضعيفا وفيه إلكترونات (3.14-) وكأنها مانحة. أما الكاشف الإلكتروفيلي وكأنه مستقبل لهذه الإلكترونات، إلا أن سرعة تكوين وتفكك المعقد(-3.14) تحدث بسرعة كبيرة جدا كما أنه لا يؤثر على سرعة التفاعل لا على ناتج التفاعل.

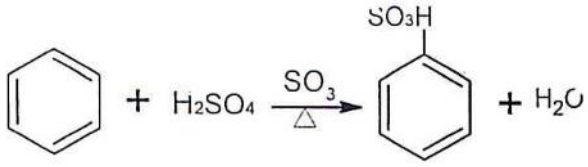
VI. 1 – تفاعلات الاستبدال:

تتميز المركبات الأروماتية بكون معظم تفاعلاتها تتم بالاستبدال وذاك نظرا لثبات البنزين العطري بحيث تبقى ذرات الكربون في حلقة البنزين مترابطة كما هي. ونوضحها كالآتي:

VI. 1.1 – النيترة: هي إحلال مجموعة نيترو $+NO2$ محل ذرة الهيدروجين في حلقة البنزين وذلك عند تدفئة البنزين مع خليط من حمض النيتريك المركز وحمض الكبريتيك المركز الذي يستخدم كحافز فينتج نيتروبنزين.

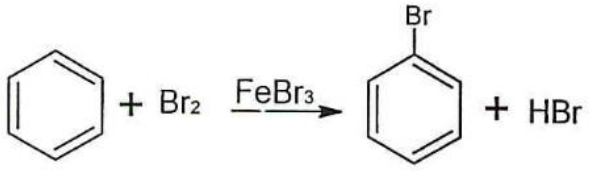


VI. 2.1 – السلفنة: هي إحلال مجموعة السلفونيك ($SO3H$) محل ذرة الهيدروجين في حلقة البنزين، فينتج حمض بنزن سلفونيك.

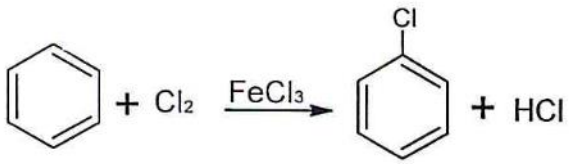


VI. 3.1 – الهلجنة: هي استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بهالوجين أو أكثر في حلقة البنزين، ويتم ذلك بتفاعل الهالوجين مع البنزين في وجود أحماض لويس مثل بروميد الحديد الثلاثي $FeBr3$ وبعيدا عن ضوء الشمس المباشر من أمثلة ذلك:

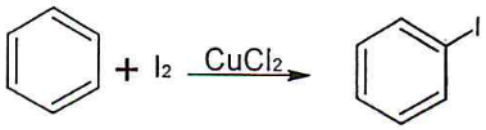
VI. 1.3.1 – البرومة: يتفاعل البروم مع البنزين في وجود بروميد الحديد الثلاثي كالآتي:



VI. 2.3.1 – الكلورة: يتفاعل الكلور مع البنزين في وجود أحماض لويس على النحو التالي:



يتفاعل اليود مع البنزين بوجود كلوريد النحاس، حيث يتشكل يوديد البنزين وفق المعادلة التالية:



VI. 4.1 – الهدركسلة: تدخل مجموعة الهيدروكسيل في تفاعل نع البنزين عن طريق تفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي وذلك بواسطة الماء الأكسجيني H2O2 في وجود حمض فلور السلفونيك HSO3F.

VI. 1.5 – الألكلة: هي إحلال مجموعة ألكيل محل ذرة هيدروجين في البنزين. وذلك بتسخين البنزين مع هاليد الألكيل (R-X) حيث X عبارة عن ذرة هالوجين وr مجموعة ألكيل تختلف باختلاف عدد ذرات الكربون، في وجود عامل مساعد ALCL3. يسمى هذا التفاعل " ألكة فريدل كرافت".

VII. 1.6 – الأسيلة: تستعمل انهدريدات الأحماض العضوية أو الإسترات في أسيلة المركبات الأروماتية بوجود المحفزات كأحماض لويس وتدعى أسيلة فريدل كرافت.

VI. 2 – تفاعلات الإضافة:

وجد عمليا أن البنزين أو المركبات الأروماتية عموما تقاوم تفاعلات الإضافة إلا في بعض الحالات وذلك في ظروف خاصة حيث تحتاج هذه التفاعلات إلى طاقة كبيرة.

1 – في ضوء الشمس المباشر بتفاعل البنزين مع الكلور فيتكون سداسي كلورو الهكسان الحلقي والذي يستخدم كمبيد حشري، وهذا التفاعل يتم على خطوات:

2 – يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالإضافة تحت ظروف خاصة (في وجود عامل مساعد مثل البلاتين المجزأ عند 150°م) ويتكون الهكسان الحلقي من:

الفـصل الثاني

I. البنزين:

I. 1- مقدمة:

تم اكتشاف حلقة البنزين عام 1825 من طرف عالم إنجليزي يسمى **ميشيل فاراداي**، والذي قام بعزله من الزيت الغازي وأعطاه الإسم بيكربويت الهيدروجين.وفي عام 1833م قام الكيميائي الألماني **إلهارد ميتشيرليتش** بإنتاجه عن طريق تقطير حمض البنزويك والجير، وقام بتسميته بنزين. ثم قام الكيميائي الإنجليزي شارليس مانسفيلد في عام 1845م الذي كان يعمل تحت رئاسة أجوست ويليام فون هوفمان بعزل البنزين من قطران الفحم. بعد أربعة سنوات بدأ **مانسفيلد** في أول إنتاج تجاري للبنزين، بطريقة قطران الفحم.

I. 2- حلقة البنزين:

البنزين هو المركب الأساسي لعائلة المركبات الأروماتية الهيدروكربونية، صيغته الكيميائية $C6H6$، أي أن الحلقة البنزينية مكونة من 6ذرات كربون مرتبة بشكل سطحي على سته زوايا لشكل سداسي منتظم، وكل ذرة كربون متصلة بذرة هيدروجين.

للبنزين ثلاث روابط ثنائية، فهو يضيف ست ذرات من الهيدروجين معطيا مركب حلقيا مشبعا الهكسان.

$$C6H6+6H\rightarrow C6H12$$

ويثبت هذا التفاعل أن البنزين مركب حلقي.

وتكون هذه الرابطة بين ذرات الكربون إحداهما قوية وتسمى (سيقما) و الأخرى ضعيفة وتسمى باي (3.14).

باستخدام نظرية الأفلاك، نجد أن كل ذرة كربون تكون تهجين نوعه SP2، وهذه الأفلاك المهجنة تعمل روابط (سيقما) مع ذرة الهيدروجين وذرتي كربون مجاورتين. ويتبقى على كل ذرة كربون فلك (P) عمودي على سطح الحلقة حيث تكون ثلاث روابط من نوع (3.14).

I. 3- تركيب البنزين:

الصيغة الكيميائية للبنزين هي (C_6H_6)، وصيغته المفصلة هي:

وتدل هذه الصيغة الحلقية للبنزين على أن ذرات الكربون فيه ثلاثية التكافؤ، حيث كان أول من اقترح البناء الحلقي للبنزين هو الكيميائي فريديريك أغسطس كيكيول، وذلك من خلال وضع ثلاث روابط ثنائية متبادلة داخل الحلقة.

وقد اقترحت صيغ جزيئية تركيبية أخرى لجزيء البنزين للدلالة على التكافؤ الرباعي لذرات الكربون، من أمثلتها صيغة " أرمسترونغ باير" التي تتجه فيها روابط الكربون الدالة على التكافؤ الرباعي للذرات إلى منتصف الحلقة دون ارتباط واضح.

وفي أوائل العشرينيات من القرن التاسع عشر، استقر الرأي على استخدام صيغة "كيكيول" باعتبارها أفضل الصيغ التي تفسر التفاعلات والخواص الكيميائية لجزيء البنزين، مع إفتراض أن الروابط الثنائية الموجودة داخل الحلقة تغير مواضعها باستمرار، ويمكن كتابتها على شكل حلقة سداسية بداخلها دائرة دلالة على تغير موقع الرابطة الثنائية.

وكان لاستخدام تشتت الأشعة السينية في الأبحاث دور في اكتشاف أن الروابط كربون-كربون في البنزين لها نفس الطول، بالرغم أن الروابط الأحادية من المفترض أن تكون أطول من الروابط الثنائية. وأيضا وجد أن طول الرابطة (المسافة بين ذرتين مرتبطتين) في البنزين أطول من طول الرابطة في الرابطة الثنائية، وأقصر من طول الرابطة في الرابطة الأحادية. وقد فسر هذا بسبب عدم تمركز الإلكترونات.

I. 4- الخواص الفيزيائية والكيميائية للبنزين:

البنزين سائل، عديم اللون، غير قابل للإشتعال السريع، درجة انصهاره 5.5م°، ودرجة غليانه 80م°. وبهذا ندرك أن الدخان الداكن المصاحب للهب احتراق البنزين هو صفة مشتركة بين معظم المركبات التي توصف بأنها أروماتية وسببه المحتوى العالي من الكربون في هذه المركبات.

لسائل البنزين قدرة جيدة على إذابة الدهون وبعض أنواع البوليميرات، وهو مذيب جيد أيضا لعنصري الكبريت واليود.

يعتبر البنزين من المركبات العضوية المستقرة جدا، الأدلة على استقراره الكيميائي المميز كثيرة منها مثلا ثباته اتجاه بعض العوامل المؤكسدة القوية، والتي لا يستجيب لها إلا ببطء شديد مثل حمض الكروميك. وإذا استجاب لهذا التفاعل الأخير تحت ظروف قاسية فإنه يعطي ثنائي أكسيد الكربون($CO2$) والماء. ولا يمكن اختزاع البنزين إلى هكسان إلا تحت ظروف قاسية أيضا وبوجود عوامل مساعدة مثل النيكل (Ni) والبلاتينيوم (Pt)، والمقصود هنا بالختزال هو حذف الروابط المزدوجة للحلقة.

عند الحصول على البنزين من مصادر الفحم الطبيعي فإنه يكون في العادة ملونا بكميات من مركب التيوفن الذي تتم إزالته في العمليات الصناعية بتسخين المزيج مع غاز الهيدروجين عند درجة حرارة 400م°.

تبرز صفة الثبات (الاستقرار) الأروماتي للبنزين أيضا عند مفاعلته مع أحماض معروفة بقوتها مثل حمض النيتريك $HNO3$ وحمض الكبريتيك $H2SO4$. وفي كلتا الحالتين حصل الكيميائيون على ناتج استبدال مثلما أشرنا إليه في تفاعلات الاستبدال الأروماتية.

وتجدر الإشارة هنا إلى أن تفاعلات البنزين هي نفسها تفاعلات المركبات الأرومانية التي وضحناها كاملة في الفصل الأول للمذكرة.

I. 5- استعمالات البنزين:

يستخدم البنزين في العديد من الاستعمالات المتنوعة والمهمة منها استخدامه في عمليات تنظيف الملابس (الغسيل الجاف)، ويستخدم كوقود محركات " بنزول" وكمادة أولية في صناعة مركب النيتروبنزين وفي صناعة الأصباغ، العقاقير، الأدوية وغيرها.

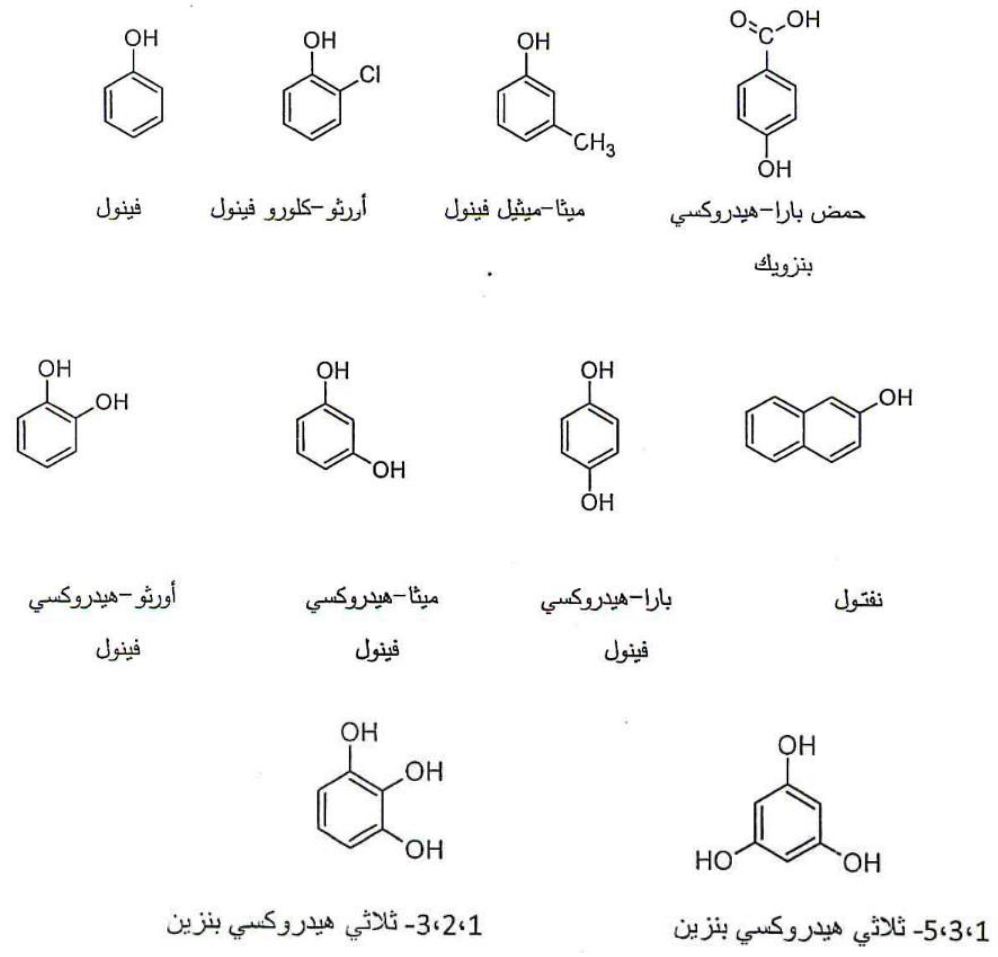
II. الفينولات:

II. 1 – تعريف:

الفينولات، مركبات عضوية تتألف من موقعين فعالين أحدهما حلقة أروماتية، والثانية مجموعة هيدروكسيل (OH–) واحدة أو إثنين أو ثلاث مجاميع هيدروكسيل مرتبطة مباشرة بالحلقة.

تتشابه الفينولات مع الكحولات في بعض الخواص لاحتوائها على نفس المجموعة الفعالة (OH–) لكن هناك فروقات جوهرية في الخواص بين الصنفين تتمثل في اختلاف الشق الهيدروكربوني الذي يكون أليفاتيا في الكحولات وأروماتيا في الفينولات.

- أمثلة عن بعض مشتقات الفينولات:

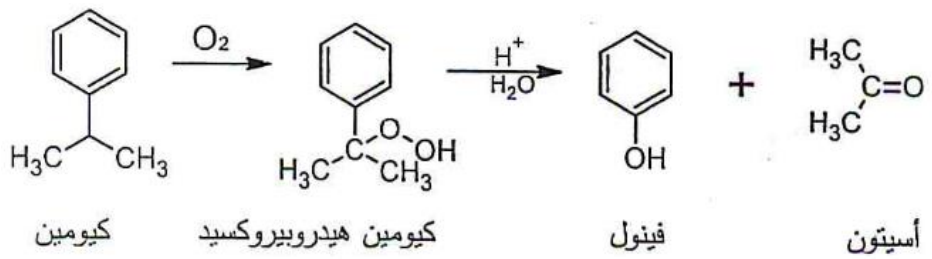


II. 2 – الطرق الصناعية للفينولات:

يعتبر قطران الفحم مصدرا مهما للعديد من الفينولات. فالزيت المتوسط الناتج من تقطيره، يتم تخليصه من النفتالين، بمعاملته مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) الذي يقوم بإذابة الفينولات ثم يسحب المحلول القاعدي، يتم تسخينه حتى الغليان ثم ينفخ فيه الهواء لإزالة المتبقي من النفتالين والبيردين، وبعد أن يبرد السائل جيدا يمرر فيه تيار من غاز ثنائي أكسيد الكربون (CO2)، الذي يتفاعل مع فينولات الصوديوم الذائبة في الماء، ويحولها إلى الفينولات في حالة نقية.

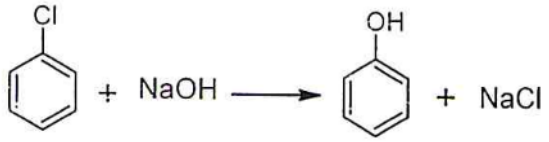
وتصل نسبة الفينولات إلى 12% من الزيت المتوسط، ويمكن الحصول على قدر آخر من الفينولات من الزيت الثقيل الناتج أيضا من تفطير قطران الفحم، ويحتوي هذا الزيت على نحو7% من وزنه من الفينولات التي تفصل من المحلول ويعاد تقطيرها للحصول على الفينولات في حالة نقية.

الطريقة الأحدث، والتي يتم فيها تحضير معظم الفينول هي طريقة الكيومين (أيزو بروبيل بنزين) الذي يؤكسد بواسطة أكسجين الهواء إلى الهيدرو بيروكسيد وهذا بدوره يحول بواسطه الأحماض المائية إلى فينول وأسيتون.



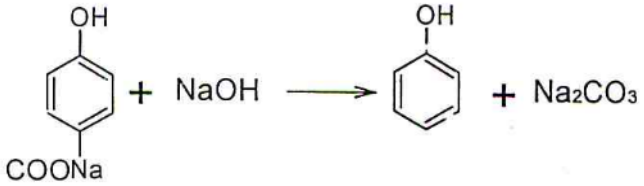
II. 3 – طرق تحضير الفينولات في المخبر:

- بالتحلل المائي لهاليدات الأريل بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تحت الضغط. حيث تزداد سرعة التحلل المائي عند وجود مجموعة جاذبة للإلكترونات في موضع الأورثو أو البارا في الحلقة الأروماتية.

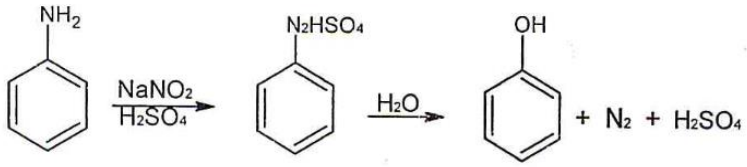


- بصهر الملح الصوديومي لحمض سلفونيك مع هيدروكسيد الصوديوم الصلب.

- بتسخين الأحماض الهيدروكسية الأروماتية، مثل حمض السالسيليك مع جير الصودا لإزالة مجموعة الكربوسيل.



- من الأمنيات الأروماتية بتحويلها أولا إلى ملح ثنائي الآزونيوم ثم تسخين هذا الملح مع الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف.



بتفاعل كاشف جرينيارد مع الأكسجين الجاف، ثم معاملة المركب الناتج بالماء، مثال ذلك تحضير الفينول مع برومو بنزن.

II. 4 – الخواص الفيزيائية للفينولات:

الكحولات البسيطة تكون عادة بشكل سوائل أو جوامد ذات درجات انصهار منخفضة أما الفينول (هيدروكسي بنزين) فيذوب في الماء ويرجع ذلك إلى تكوين روابط هيدروجينية بين المركبين. أما مشتقات الفينولات فضعيفة جدا أو عديمة الذوبان في الماء.

الجدول 03: يوضح بعض الخواص الفيزيائية لبعض الفينولات

اسم الفينول	درجة الانصهار ($م^0$)	درجة الغليان ($م^0$)	الذوبانية عند 25 $م^0$ (غ/100 مع ماء)
فينول	41	182	9.3
اورثو كريزيول	31	31	2.5
ميثا –كريزول	11	11	2.6
اورثو –كلورو فينول	9	173	2.8
اورثو – ايدو فينول	43	220	2.7
بارا – امينو فيبول	186		1.1
بارا- نترو فينول	114		1.7

تعد الفينولات أكثر حمضية من الكحولات، والسبب في ذلك أم مجموعة الهيدروكسيل في الفينول تدخل في عملية رنين إلكتروني مع النواة الأروماتية في حين لا يحدث ذلك في الكحولات الأليفاتية.

تساعد الفينولات على تخثر البروتينات، ولهذا فهو ضار جدا بالأنسجة الحية، ولا يجب استعمال محاليله في معالجة الحروق أو الجروح رغم تأثيره المطهر. والفينول مركب سام يؤدي إلى إحداث الوفاة إذا زادت الجرعة التي قد يتناولها الشخص.

II. 5 – نفاعلات الفينولات:

يدخل الفينول في عديد من التفاعلات الكيميائية وتنقسم تفاعلاته إلى قسمين، يختص أحدهما بالتفاعلات الخاصة بمجموعة الهيدروكسيل ويختص القسم الثاني منها بالتفاعلات الخاصة بالنواة الأروماتية.

V. 1.5 – تفاعلات مجموعة الهيدروكسيل:

V. 1.1.5 – تكوين الأملاح:

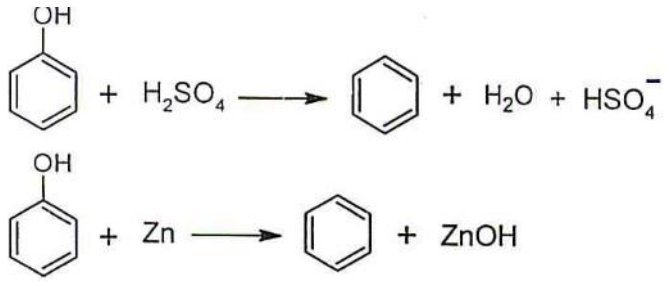
تتفاعل الفينولات مع القواعد القوية فقط مكونة من أملاح الفينوكسيدات. حيث تحول هذه الأملاح إلى فينولات بمعاملاتها مع الحوامض المخففة المائية المعدنية والأحماض الكربةكسيلية وحمض الكربونيك.

$$C6H5OH + NaOH \rightarrow C6H5ONa + H2O$$

$$C6H5ONa + H2CO3 \rightarrow C6H5OH + NaHCO3$$

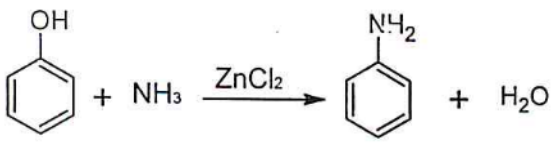
معنى هذا أن الفينول حمض أقوى من الماء ولكنه أضعف من الأحماض الكربوكسيلية.

يمكن إزالة مجموعة الهيدروكسيل من الفينول عن طريق اختزاله بالهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل أكسيد المولبدنيوم، أو بتقطير الفينول مع مسحوق الزنك، ويتحول الفينول إلى بنزين في كلتا الحالتين.



II. 2.1.5 – تكوين الأمنيات الأروماتية:

يمكن أيضا استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الفينول بمجموعة أمين، وذلك بتسخين الفينول مع النشادر في وجود كلوريد الزنك اللامائي، أو كلوريد الكالسيوم اللامائي، وينتج عن هذا التفاعل الأنيلين.



II. 3.1.5 – تكوين الإيثرات (طريقة ويليامسون):

تستبدل ذرة الهيدروجين في مجموعة هيدروكسيل الفينول بمجموعة ألكيل، وذلك عند تفاعل إحدى هاليدات مع فينوكسيد الصوديوم، والناتج عند استخدام يوديد الميثيل هو الأنيسول (إيثر).

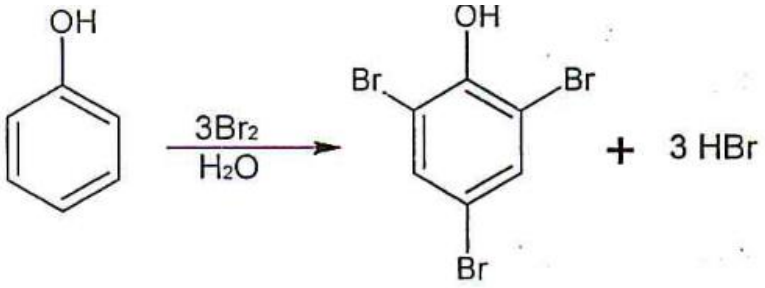
II. 4.1.5 – تكوين الإسترات:

يمكن استبدال ذرة هيدروجين بمجموعة " أسيل" عند تفاعل الفينول مع كلوريد حمض مثل كلوريد أسيتيل أو مع أنهدريد أسيتيك، والناتج في هذه الحالة إستر أسيتات الفينيل.

II. 2.5 – تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية على حلقة الأروماتية:

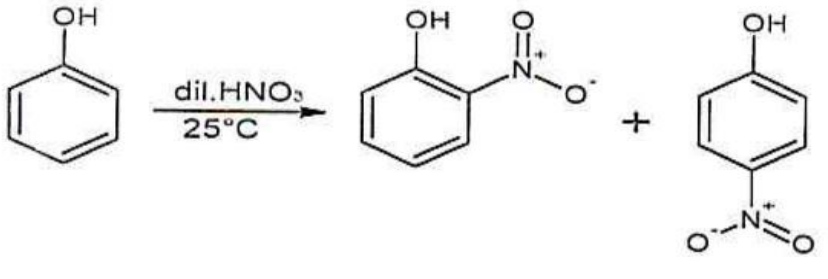
II. 1.2.5 – تفاعل الفينول مع الهالوجين:

عند معاملة الفينول لمحلول ثنائي البروم في الماء فإنه يتم استبدال جميع ذرات الهيدروجين في مواضع أورثو وبارا للمركب الناتج لأنها مجموعات مانحة.

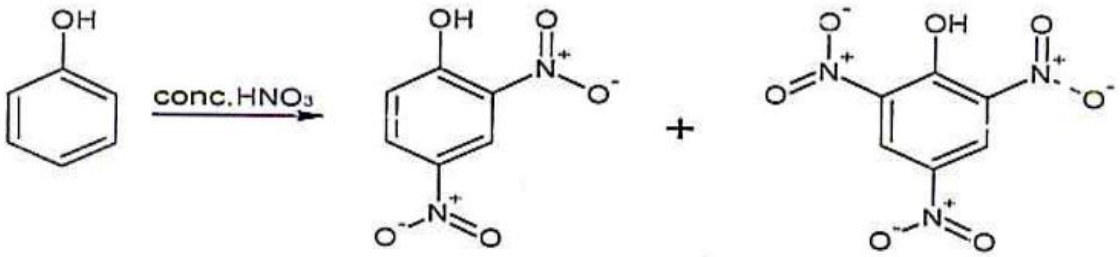


II. 5-2-2-تفاعل مع حمض النيتريك:

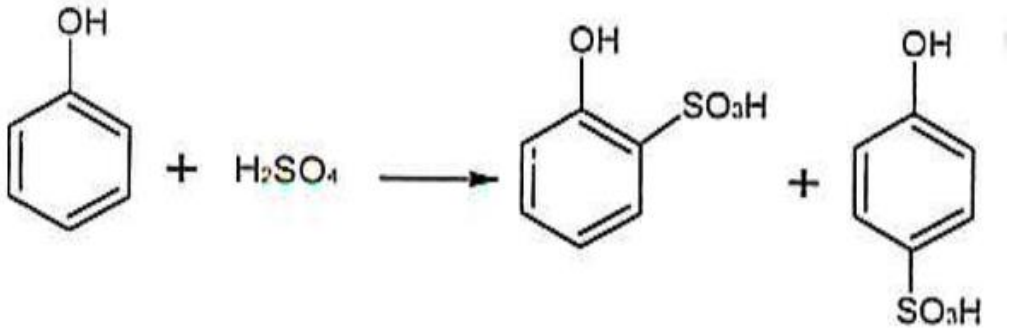
يتفاعل الفينول مع حمض النيتريك المخفف عند درجات حرارة منخفضة ليعطي خليطا من أوثو-بيترو فينول ، وبارا-نيترو فينول لأن مجموعة النيترو مجموعة ساحبة و لكن عند إضافة حمض نيتريك مركز فإن الناتج عبارة عن مخلوط من 2 و 4- ثنائي نيتروفينول و 2،4،6،- ثلاثي نيتروفينول.



40 % 13%



II. 5-2-3- تفاعل الفينول مع حمض الكبريت :



II. 6- استعمالات الفينولات :

للفينولات أهمية كبيرة حيث تستعمل كمواد مطهرة و مضادة للعفونة و كمبيد للجراثيم، كما تستعمل في تحضير الأصباغ ، الأدوية كالأسبرين ، بالإضافة إلى المواد البلاستيكية.

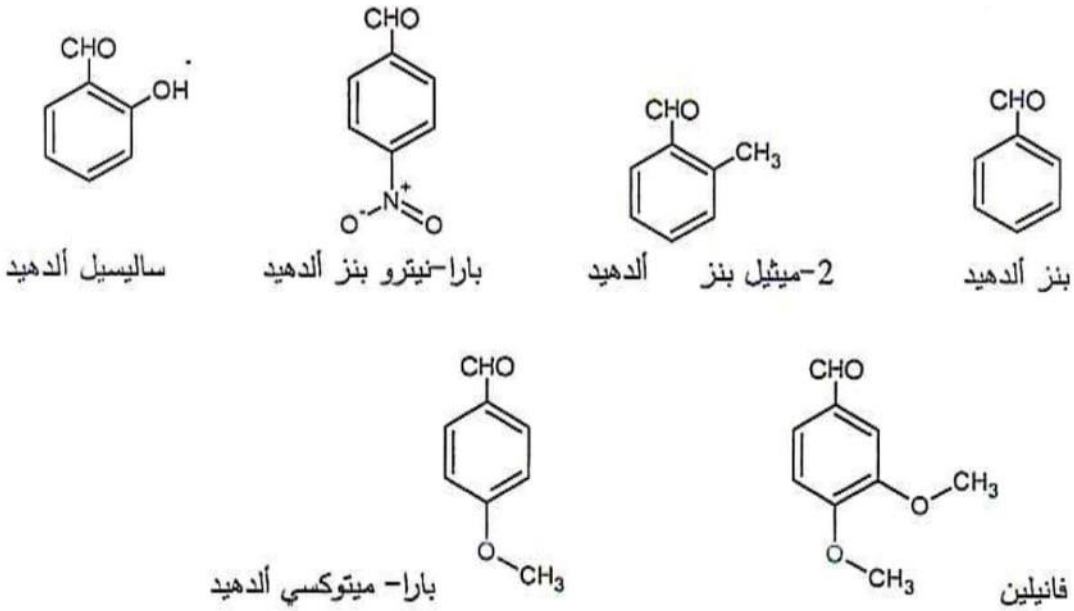
III. الألدهيدات والكيتونات الأروماتية :

III. 1 – تعريف:

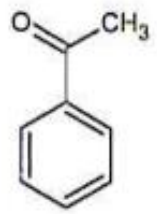
الألدهيدات والكيتونات الأرومانية هي مركبات تحتوي على مجموعة كربونيل (CO–) متصلة مباشرة بحلقة أروماتية واحدة على الأقل ، فعندما تتصل مجموعة الكربونيل هذه بحلقة أروماتية واحدة و مجموعة ألكيلية او حلقتين أروماتيتين يكون المركب كيتون. ونظرا لاحتواء تلك المركبات على مجموعة الكربونيل فهي تعرف غالبا بالمركبات الكربونولية .وفي الواقع أن مجموعة الكربونيل هي التي تحدد خواص الألدهيدات و الكيوتونات ، لذا نجد أن الألدهيدات والكيتونات تتشابه في كثير من خواصها إلا أن الاختلاف في تركيبها أدى إلى التأثير على تلك الخواص. فمثلا نجد أن الألدهيدات تتأكسد بسهولة أكثر من الكيتونات اتجاه الإضافة النيكليوفيلية .

III. 2– التسمية :

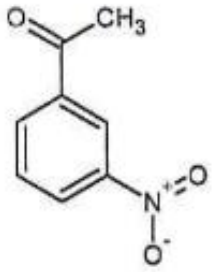
يتم تسمية الألدهيدات الأروماتية كمشتقات لأبسط مركبات العائلة و هو البنز ألدهيد و يتخذ بعضها أسماء خاصة .



أما الكيتونات فتبدأ تسميتها بذكر اسم المجموعات الألكيلية أو الأريلية المتصلة بمجموعة الكربونيل ، ثم يختم الاسم بكلمة كيتون ، هذا وقد تأخذ أسماء شائعة و أبسط المركبات الكيتونية الأروماتية هو الأسيتو فينون.



ميثيل فينيل كيتون(أسيتو فينون)



ميتا- نيترو أسيتو فينون

III. 3- الخواص الفيزيائية والكيميائية للألدهيدات والكيتونات :

البنز ألدهيد هو أول أفراد هذه المجموعة، وهو سائل لا لون له يغلي عند 179 م°، وعديم الذوبان في الماء تقريبا، له رائحة خاصة مميزة تشبه رائحة اللوز المر، وقد يستخدم مكنها وكذلك في صناعة بعض العطور.

يوجد البنز ألدهيد في الغلوكوزيد المسمى "أميجدالين" الذي يوجد في اللوز المر ، وكذلك يسمى أحيانا بزيت اللوز المر، ويمكن الحصول عليه من الأميجيدالين بتحليله مائيا في وجود حمض الهيدروكلوريك ، و ينتج عن هذا التفاعل كل من البنز ألدهيد و الجلوكوز وسيانيد الهيدروجين .

$$C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6 + HCN$$

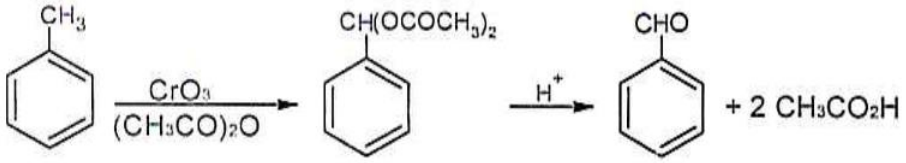
أما بالنسبة للكيتونات فإن الأسيتو فينون هو من يعد ممثلا لها، ويسمى أيضا أسيتيل بنزين، وهو يوجد على هيئة بلورات لا لون لها تنصهر عند 20 م°، ولهذا فهو عادة ما يكون على هيئة سائل عند درجة حرارة الغرفة . له رائحة عطرية مميزة ، ولهذا فهو يدخل في صناعة العطور، ويستخدم منوما في الطب.

III. 4- طرق تحضير الألدهيدات والكيتونات:

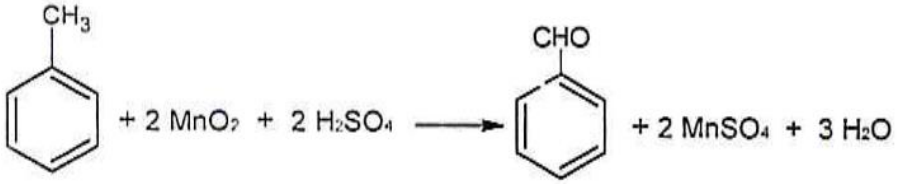
III. 1.4 - تحضير الألدهيدات:

III. 1.1.4- من الطولوين ومشتقاته:

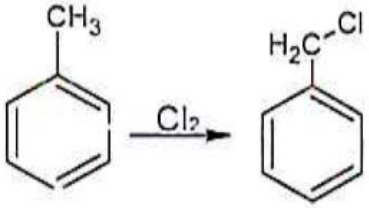
يتأكسد الطولوين مباشرة بواسطة ثلاثي أكسيد الكروم في وجود حمض الخل اللامائي.



كما يمكن أكسدة الطولوين إلى البنز ألدهيد بواسطة ثنائي أكسيد المنغنيز في وجود حمض الكبريت المركز (65%) عند درجة حرارة 40 م° .

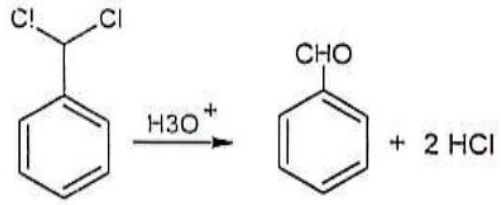


- بأكسدة الطولوين بطريقة غير مباشرة، وذلك بتحويله إلى كلوريد البنزيل بواسطة الكلورة في وجود الضوء أو الحرارة المناسبة .



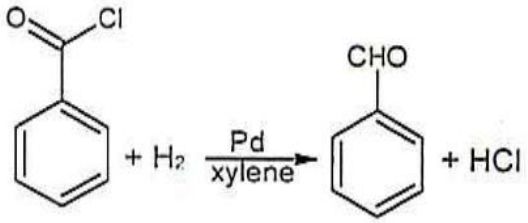
بنزيل كلوريد

- يتحلل كلوريد البنزيليدين مائيا في محلول حمضي معطيا البنز ألدهيد وفق المعادلة الثانية :



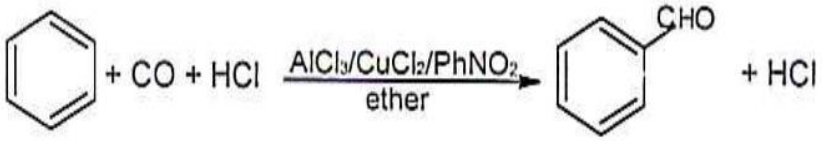
III. 2.1.4 – اختزال كلوريدات الحموض (تفاعل رونمند):

يتم إختزال كلوريدات الحموض بتمرير غاز الهيدروجين في محلول مكون من كلوريد البنزويل والزايلين، كما يضاف إلى الخليط السابق مادة مثبطة للعامل المحفز تعمل على إيقاف التفاعل عند مرحلة الألدهيد مثل الكينولين والكبريت .



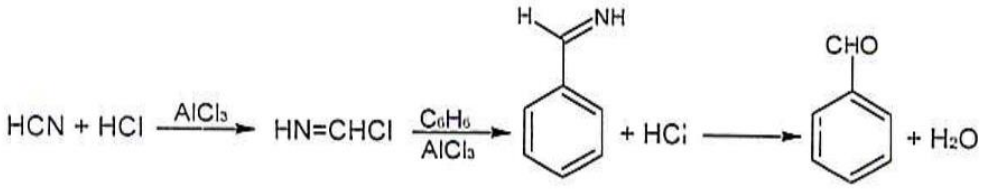
III. 3.1.4 – طرق جاترمان–كوخ:

ينتج البنز ألدهيد عند تفاعل خليط من أول أكسيد الكربون (CO_2) و كلوريد الهيدروجين (HCI) في محلول النيتروبنزين و الإيثر و مادة محفزة .



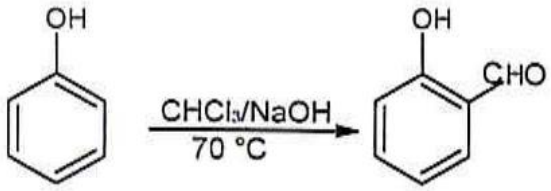
III. 4.1.4 طريقة جاترمان:

عند معالجة البنزين (أو الفينولات أو إيثراتها) بمخلوط من حمض سيانيد الهيدروجين (HNC) و كلوريد الهيدروجين (HCI) في وجود كلوريد الألمنيوم ($AICI_3$) ثم تكسير المركب الناتج بالماء فإنه ينتج الألدهيد .



III. 5.1.4 – تفاعل ريمر–تيمان:

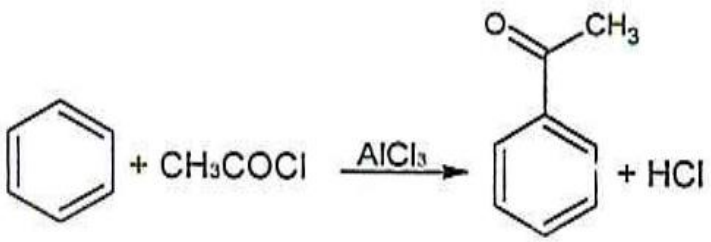
يتم في هذه الطريقة معاملة الفينول بالكلوروفورم في محلول قاعدي وينتج الألدهيد.



III. 2.4 – تحضير الكيتونات :

III. 1.2.4 – أسيلة فريدل– كرافت:

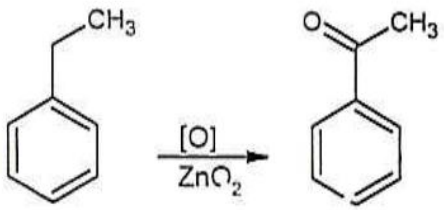
تسمى عملية ربط مجموعة الأسيل COR- بحلقة البنزين بالأسيلة، ويتم في هذا التفاعل استخدام كلوريدات الحموض بدلا من هاليدات الأكيل ، ويستخدم أحد حموض لويس كعامل محفز كما يتضح من المعادلة التالية :



ونظرا لإمكانية تفاعل $AICI_3$ مع بعض المجموعات المتصلة بحلقة البنزين فإن التفاعلات السابقة لا تتم إذا احتوت حلقة البنزين المعرضة للأسيلة على بدائل مثل $-NO_2$ ، $-COOH$...

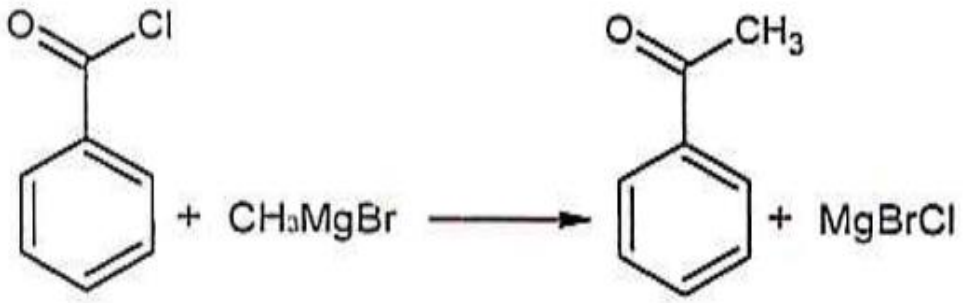
III. 2.2.4 – بأكسدة إيثيل بنزن :

يمكن تحظير الأسيتو فينون بأكسدة إيثيل بنزن، وعادة ما تتأكسد مجموعة الميثيلين (CH_2) المجاورة للحلقة الأروماتية، وتتحول إلى مجموعة كربونيل، ويستخدم في هذا التفاعل أكسيد الزنك .



III. 3.2.4 – استخدام كاشف جرينيارد:

يمكن تحضير الأسيتو فينون أيضا من تفاعل الحموض الكربوكسيلية أو كلوريداتها مع كاشف جرينيارد (R-MGX) في ظروف مناسبة ليعطي حصيلة تفاعل جيدة .

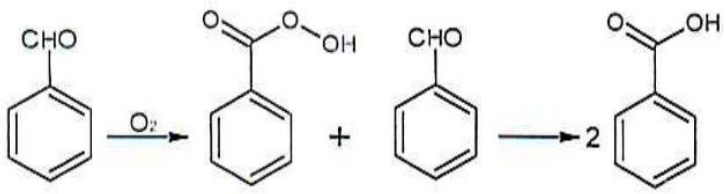


III. 5 – تفاعلات الألدهيدات والكيتونات:

الألدهيدات والكيتونات تتشابه في معظم تفاعلاتها بسبب وجود مجموعة الكربونيل التي تتحكم في سير هذه التفاعلات ومن هذه التفاعلات ما يلي:

III. 1.5 – الأكسدة:

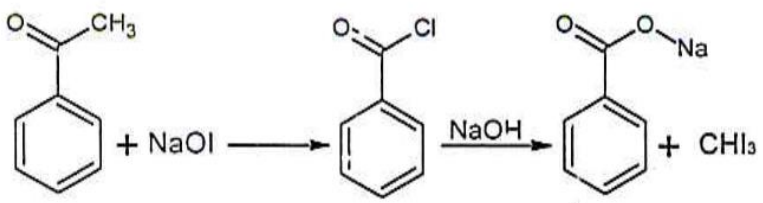
تتميز الألدهيدات بأنها تتأكسد بسهولة بالعوامل المؤكسدة مثل الهواء ، و يعتقد أن عملية الأكسدة تتم عن طريق تكوين فوق أكسيد فيتحول إلى حمض فوق بنزويك الذي يتفاعل مع جزيء ثان من البنز ألدهيد مكونا حمض البنزويك



حمض فوق بنزويك حمض البنزويك

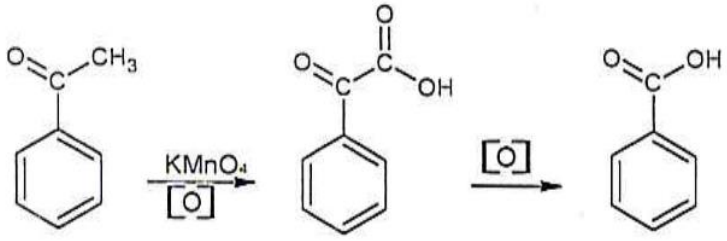
أما الكيوتونات فإنها لا تتأكسد بهذه السهولة، وذلك لصعوبة انتزاع مجموعة الأريل أو الألكيل في تلك المركبات، وكذلك بسبب أن المجموعة المحيطة تشكل عائقا فراغيا لا يسمح بوصول المادة المؤكسدة إلى مركز التفاعل.

لكن يمكن للكيتونات الأروماتية المحتوية على مجموعة مثيل متصلة بمجموعة كربونيل أن تتأكسد باليود وجود هيدروكسيد الصوديوم (هيبرو أيوديت NaOl) لتعطي حمض أروماتي وراسب أصفر من الأيودوفورم



اليودوفورم بنزوات الصوديوم

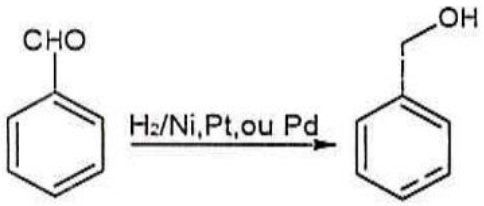
يعتمد ناتج الأكسدة كذلك على نوع العامل المؤكسد، فعند استخدام برمنغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) على البارد، يتكون حمض فنيل أوكساليك الذي يعرف أيضا باسم حمض بنزويل فورميك، ولكن هذا الحمض غير ثابت ويسهل أكسدته إلى حمض البنزويك.



حمض فنيل أكساليك حمض البنزويك

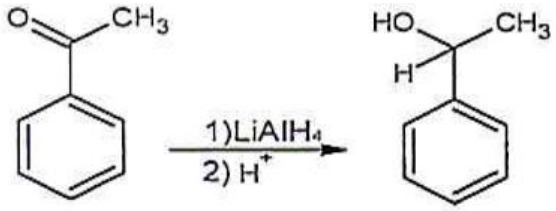
III. 2.5 – تفاعلات الاختزال:

تختزل الألدهيدات إلى كحولات أولية وتختزل الكيتونات إلى كحولات ثانوية عند تعرضها للهدرجة بواسطة الهيدروجين والعوامل المساعدة أو باستعمال مواد كيميائية مثل هيدريد ألومنيات الليثيوم ($LiAlH_4$) أو البلاديوم Pd أو وجود البلاتين Ptأو النيكل Ni .

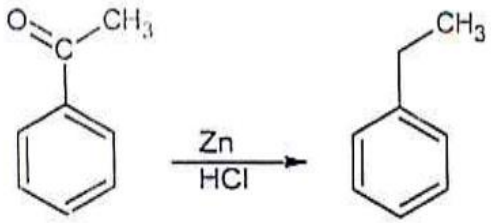


فينيل ميثانول

أما بالنسبة للكيتونات فتختزل وفق المعادلات التالية :



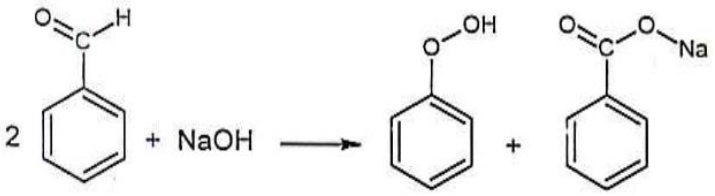
1-فينيل إيثانول



إيثيل بنزين

III. 3.5 – تفاعل كانيزارو:

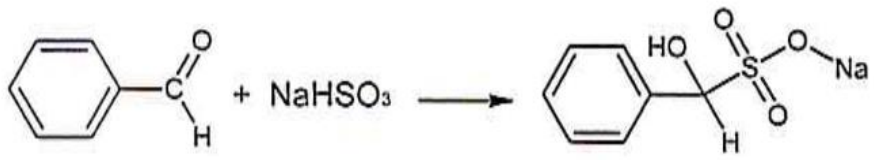
عند إضافة قاعدة مركزة إلى الألدهيدات الأروماتية فإنه يحصل لها أكسدة واختزال ذاتي إلى خليط من الحموض الكربوكسيلية والكحولات، كما يتضح من المعادلة التالية:



III. 4.5 – تفاعلات إضافية :

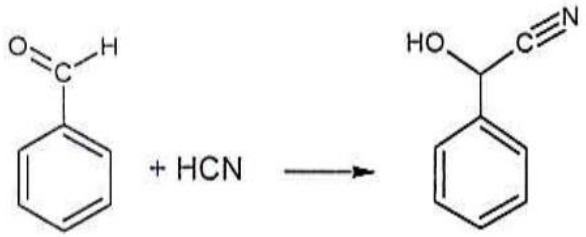
III. 1.4.5 – إضافة بيكبريتيت الصوديوم ($NaHSO_3$):

إلى معظم الألدهيدات وبعض الكيتونات غير المعاقة فراغيا فإنه يتكون بيكبريتيت الألدهيد أو الكيتون ، كما يتضح البنز ألدهيد مع بيكبريتيت الصوديوم حيث يتكون راسب متبلور يعرف باسم بيكبريتيت صوديوم كحول



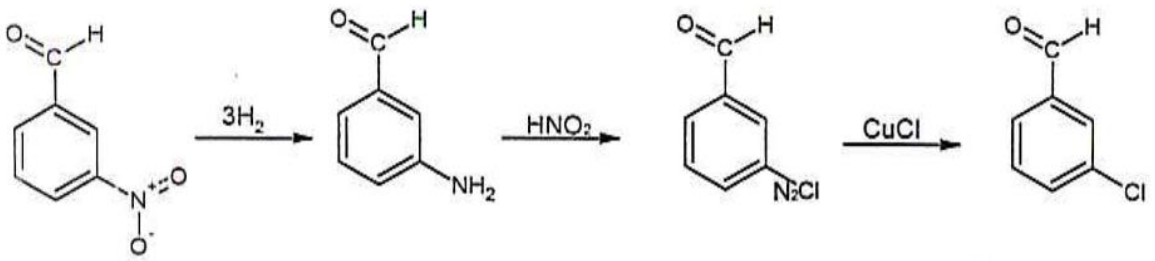
III. 2.4.5 – إضافة السيانيد :

تتفاعل مجموعة الكربونيل لكل من الألدهيدات والكيتونات مع حمض سيانيد الهيدروجين (HCN) لتعطي مركبات السيانو هيدرين.

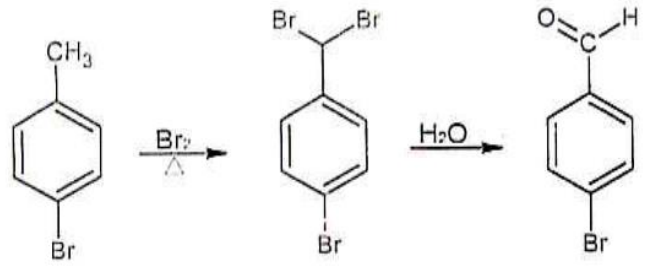


III. 5.5 – الهلجنة :

تؤدي هلجنة البنز ألدهيد إلى تكوين مركب الميثا ، كما في حالة النيترة ، ولكن يفضل دائما تحضير ميثا-كلورو بنز ألدهيد بتفاعل "ساند ماير" و ذلك باختزال ميثا-نيترو بنز ألدهيد إلى ميثا –أمينو بنز ألدهيد ، ثم تحويل مجموعة الأمين إلى ملح ثنائي الأزونيوم وتعامل بعد ذلك بكلوريد النحاس لتعطي ميثا كلور بنز ألدهيد .

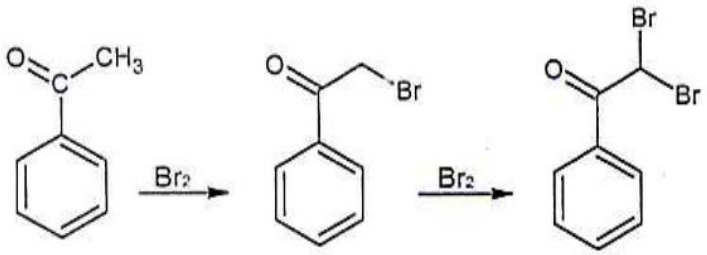


أما أورثو –، وبارا كلورو أو برومو بنز ألدهيد ، فتحضر من بارا–هالوجينو طولوين ، فيحضر مثلا بارا–برومو بنز ألدهيد ببرومة بارا – برومو طولوين عند درجة الغليان وفي وجود الضوء لتكوين بارا–بنزيليدين الذي يحلل مائيا بعد ذلك إلى بارا–برومو بنز ألدهيد .



بارا– برومو بنز ألدهيد

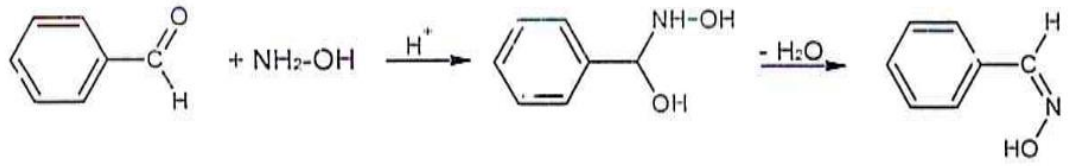
أما بالنسبة للكيتونات الأروماتية ، فإنه يسهل هلجنة الأسيتو فينون في مجموعة المثيل، فهو يتفاعل مثلا مع البروم في الإيثر عند درجة الصفر ، لتكوين بروميد الفيناسل ، و عند زيادة كمية البروم ، تحل ذرتي بروم محل ذرتي هيدروجين في مجموعة الميثيل ، و يتكون بروميد الفينا سيليدين . وعادة ما يجرى هذا التفاعل في وجود القليل من كلوريد الألومنيوم اللامائي .



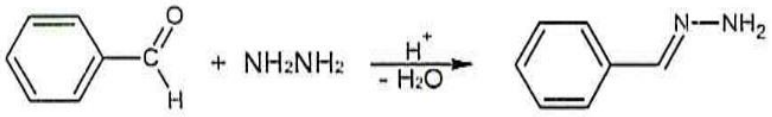
بروميد الفينا سيليدين بروميد الفيناسيل

IV. 6.5 – التفاعل مع مشتقات الأمونيا:

تتفاعل مجموعة الكربونيل في كل من الألدهيدات أو الكيتونات الأروماتية بصورة مشابهة لما تقوم به نظيراتها الأليفاتية مع مركبات النيتروجين القاعدية، وذلك في وجود الحمض كعامل مساعد. ومن أهم تفاعلات البنز ألدهيد مع هذه المشتقات ما يلي:

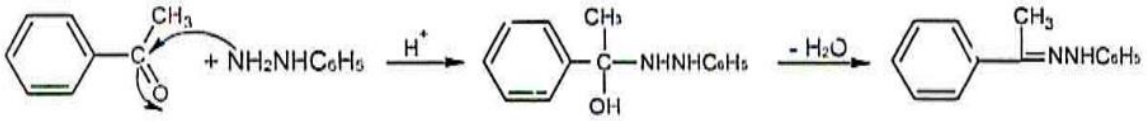


بنز ألدهيد أوكزيم



هيدرازين

و تتفاعل الكيتونات مع مشتقات الأمونيا كآلاتي :



VI .مركبات النيترو الأروماتية :

IV. 1 – تعريف:

يمكن القول عموما أن مركبات النيتروجين العضوية الأروماتية هي عبارة عن مشتقات البنزين أو مشتقات المركبات الأروماتية متعددة النوى أو مشتقات المركبات الحلقية غير المتجانسة ، بحيث تتصل مجموعة النيترو في هذه المركبات اتصالا مباشرا بنواة البنزين.

IV. 2 – طرق تحضير مركبات النيترو الأروماتية :

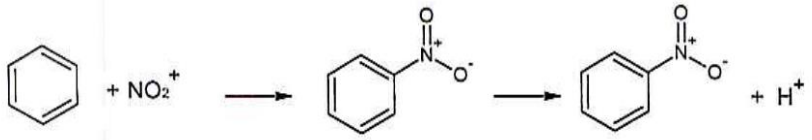
1 – بمعاملة المركب الأروماتي بمزيج النيترة ، وهو عبارة عن خليط من حمضي النتريك و الكبريتيك المركزين. حيث تعتمد عملية النيترة على الطريقة التي يتفكك بها حمض النيتريك المركز، فهو يتفكك عادة في المحاليل المائية إلى أيون النترات و أيون الهيدروجين .

$$HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^+ + H$$

ولكنه يتفكك بأسلوب مخالف في حمض الكبريتيك المركز ، ويتكون في هذه الحالة أيون النيترونيوم

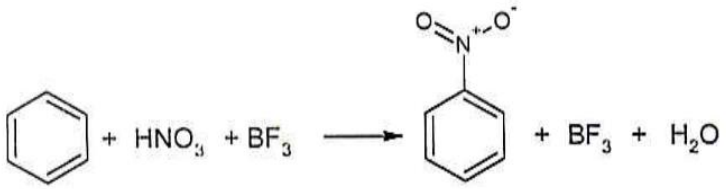
$$HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + OH$$

أيون النيترونيوم إلكتروفيل قوي يهاجم نواة البنزين كما يلي :

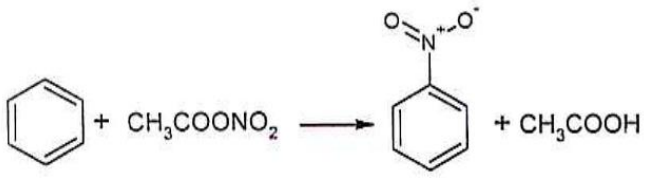


أيون كربونيوم

يمكن إجراء عملية لنيترة بواسطة حمض النتريك في وجود ثلاثي فلوريد البور الذي يقوم مقام حمض الكبريتيك . ويعطي التفاعل في هذه الحالة حصيلة أوفر من مركب النيترو ، بالإضافة إلى أنه يؤدي إلى فصل ناتج النيترة في صورة نقية.



يمكن استخدام نترات الأستيل بدلا من مزيج النيترة ، لكن يجب الاحتراس عند استخدام هذه المادة لأنها قد تنفجر إذا سخن خليط التفاعل .



نترات الأسيتيل

IV. 3 – الخواص العامة لمركبات النيترو الأروماتية:

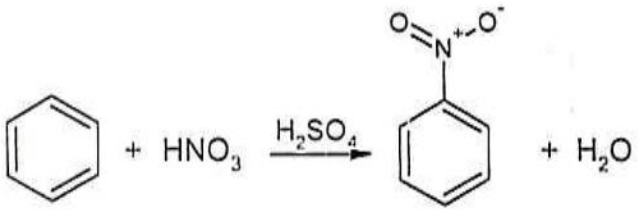
معظم هذه المركبات عبارة عن بلورات صفراء اللون، لا تذوب في الماء وتذوب في المذيبات العضوية. والقليل منها مثل النيتروبنزين تكون بمثابة سوائل صفراء. العديد من هذه المركبات تنقى بواسطة عملية التقطير البخاري لأنها تتطاير، غير أن بعض المشتقات أحادية النيترو لا يمكن تقطيرها تحت ظروف الضغط الجوي الاعتيادي ذلك لأن تسخينها بقوة يؤدي إلى تفككها مصحوبا في الغالب بانفجار عنيف.

في طيف الأشعة تحت الحمراء يظهر امتصاص مجموعة النايترو الأروماتية في المنطقة الواقعة بين 1510 و1550سم$^{-1}$ وبين 1335 إلى 1365 سم$^{-1}$ وبهذه الطريقة يمكن التفريق بين مركبات النيترو الأروماتية والأليفاتية .

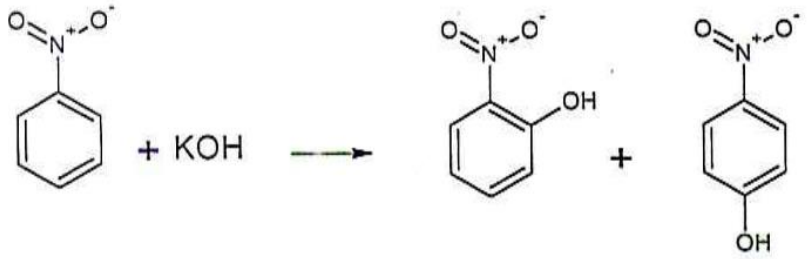
IV. 4 – النيترو بنزين :

أبسط هذه المركبات هو النيترو بنزين ، وهو سائل أصفر اللون درجة غليانه 211م ، له رائحة مميزة تشبه رائحة اللوز المر أو رائحة البنألدهيد. لا يذوب في الماء ولكن يتطاير مع البخار ، كما يعطي الرائحة لبعض أنواع الصابون رخيصة الثمن، ويستخدم أساسا لتحظير الأنيلين و أصباغ الآزو .

يحضر انطلاقا من فعل مزيج الأحماض الباردة لكل من حمضي النيتريك و الكبريتيك المركزين على البنزين.

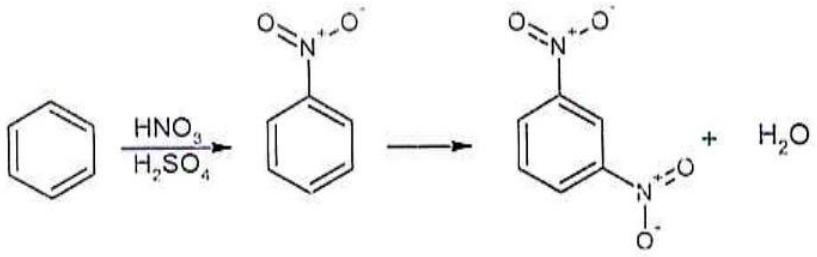


عند مفاعلة النيترو بنزين مع KOH الساخن ينتج مزيج من أورثو وبارا نيترو بنزين.



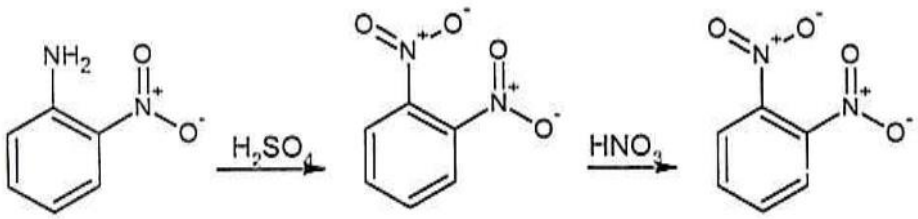
IV. 5 – مركبات ثنائي نيترو بنزين:

هناك ثلاثة أنواع من مركبات ثنائي نيترو بنزين، هي أوردو –ثنائي نيترو بنزين، وميثا–ثنائي نيترو بنزين، وبارا– ثنائي نيترو بنزين . وأهم هذه المركبات هو ميثا–ثنائي نيترو بنزين لأنه ينتج من النيترة المباشرة للبنزين .ويتم هذا التفاعل على خطوتين، فيتكون أولا النيترو بنزين الذي يتحول من النيترة المباشرة للبنزين. ويتم هذا التفاعل على خطوتين، فيتكون أولا النيترو بنزين الذي يتحول بعد ذلك إلى ميثا–ثنائي نيترو بنزين.

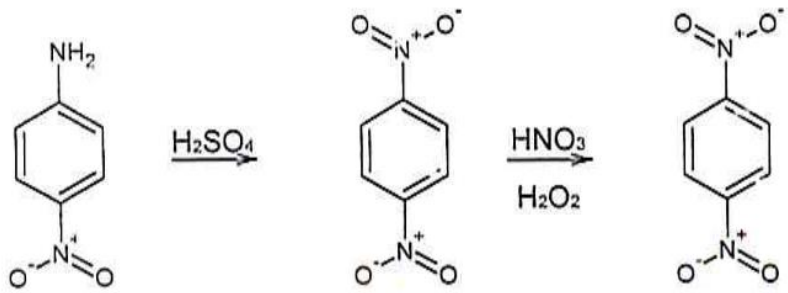


كما يمكن تحضير مركبات أورثو–، وبارا–، ثنائي نيترو بنزين بأكسدة مركبات نيترو الأنيلين بحمض (فوق الكبرتيك)، ثم يؤكسد إلى مركب ثنائي نيترو البنزين بواسطة حمض النيتريك و الماء الأكسجيني.

- لتحضير أورثو–ثنائي نيترو بنزين:



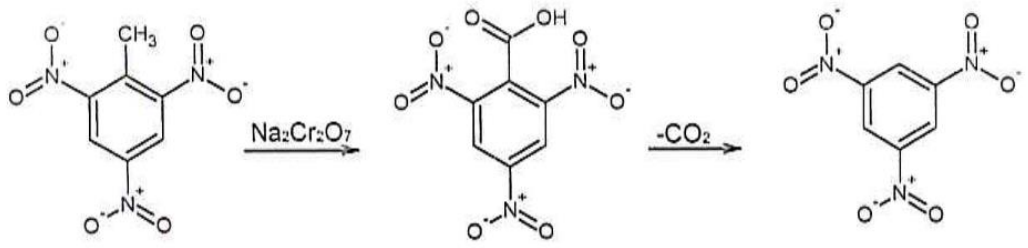
- لتحضير بارا–ثنائي نيترو بنزين:



IV. 6 – ثلاثي نيترو بنزين :

هو مركب صلب درجة انصهاره 81 م° ويمكن الحصول عليه في نيترة ميثا–ثنائي نيترو بنزين مع مزيج حوامض من حمض الكبرتيك وحمض النيتريك المدخن، ويترك مزيج التفاعل لمدة خمسة أيام وذلك لصعوبة إدخال مجموعة النيترو الثالثة .

من الطرق المفضلة للحصول على هذا المركب هو من أكسدة 5،3،1– ثلاثي نيترو طولوين ليعطي **6،4،2– ثلاثي نيترو بنزين الذي يتم على مرحلتين :**

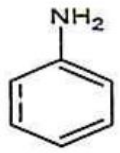


V .الأمينات الأروماتية:

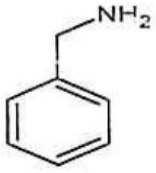
V. 1 – تعريف:

هي المركبات التي تحمل فيها مجموعة الأمين ($-NH_2$) على نواة أروماتية كالبنزين و مشتقاته أو حلقات أروماتية أخرى منصهرة أو غير متجانسة ، وهي مركبات عضوية قاعدية لاحتوائها على ذرة النيتروجين ، و التي تحمل زوجا من الإلكترونات الحرة .

ويمكن تقسيمها إلى أمينات أولية مثل ($Ar-NH_2$) و أمينات ثانوية مثل (Ar_2NH) و أمينات ثالثيه (Ar_3N) مثل Ar_2NR و $ArNR_2$.



أنيلين

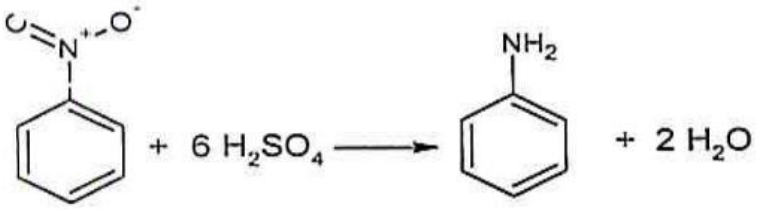


بنزيل أمين

V. 2 – طرق تحضير الأمينات الأروماتية:

V. 1.2 – بإختزال مركبات النيترو الأروماتية:

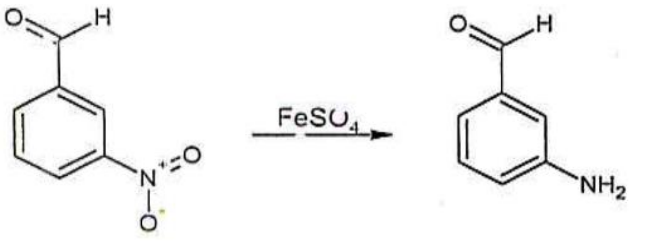
تعتبر الطريقة الأتية من اهم طرق تحضير الأمينات الأروماتية.



تجرى عملية الاختزال عادة باستخدام أحد الفلزات مثل الحديد، الزنك، القصدير في وجود حمض مثل حمض الهيدروكلوريك (HCl) أو حمض الخل (CH_3COOH). يمكن استخدام عوامل اختزال أخرى في هذا التفاعل مثل كلوريد القصدير ($ZnCl_2$) في وجود حمض الهيدروكلوريك وهيدروكبرينيد الأمونيوم (NH_4SH) أو كبرينيد الصوديوم (Na_2S).

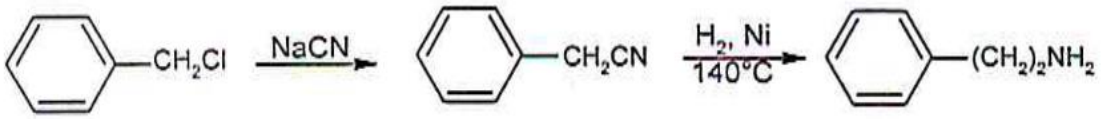
ويمكن اختزال مجموعات النيترو بطريقة الاختزال الحفري ، أي بواسطة غاز الهيدروجين في وجود عامل مساعد مثل أكسيد البلاتين ، وتستخدم هذه الطريقة عندما تكون هناك مجموعة أخرى بالجزيء يمكن أن تتأثر بالوسط الحمضي الذي تجري فيه عملية الاختزال، كما في مركب بارا- نيترو أسيتانيليد ، فقد تنحل مجموعة الأنيليد عند استخدام الزنك وحمض الهيدروكلوريك في عملية الاختزال ولكن الاختزال الحفري يؤدي إلى اختزال مجموعة النيترو فقط دون المساس بمجموعة الأنيليد.

وعند احتواء مركب النيترو على مجموعة حساسة للاختزال، مثل مجموعة ألدهيد، فإنه لا يمكن استخدام الطرق السابقة في عملية الاختزال، ولكن يمكن استخدم محلول كبريتات الحديد النشادري لاختزال مجموعة النيترو فقط دون المساس بالمجموعات الحساسة الأخرى .



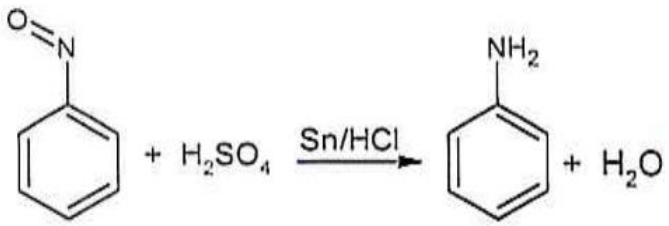
3 – أمينو بنز ألدهيد 3– نيترو بنز ألدهيد

V. 2.2 – اختزال النيتريلات:



V.3.2 – باختزال مركبات النتروزو الأروماتية :

يمكن استخدام عوامل الاختزال سابقة الذكر، ولكن حصيلة التفاعل تكون أعلى ما يمكن عند استخدام فلز القصدير وحمض كلور الهيدروجين.



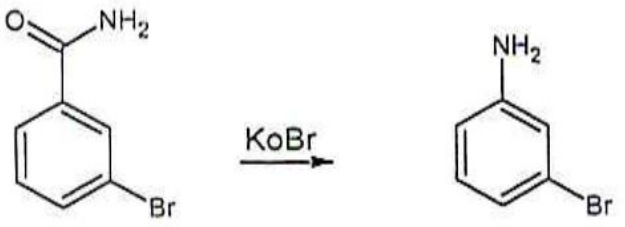
V.4.2 – باختزال مركبات الآزو أو الهدرازو:

تكون حصيلة التفاعل أفضل ما يكون عند استخدام هيبو كبريتيت الصوديوم

$$Ar.N{=}N.Ar + 2Na_2S_2O_4 + 4H_2O \longrightarrow 2Ar\,NH_2 + 4NaHSO_3$$

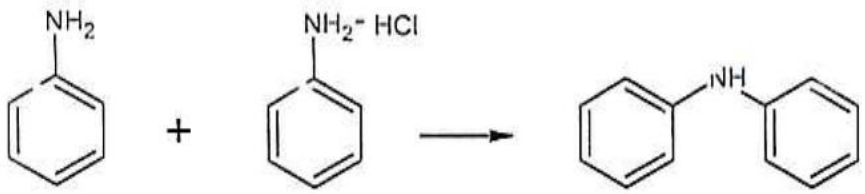
V.5.2 – باستخدام تفاعل هوفمان :

يتضمن تفاعل هوفمان أو تفكيك هوفمان للأميدات تحويل الأميد إلى أمين أولي بواسطة البروم.

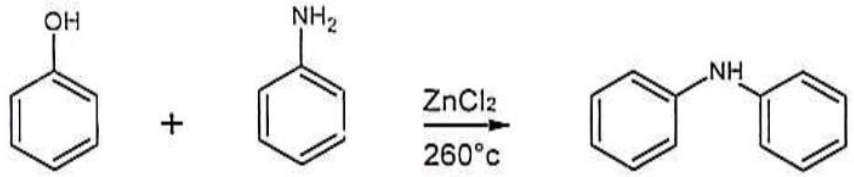


ميتا- برومو أنيلين

ويمكن الحصول على الأمين الثانوي ثنائي فينيل أمين من تسخين الأنيلين ($C_6H_5NH_2$) مع هيدروكلوريد الأنيلين ($C_6H_5NH_2$-HCl) عند 140 م° تحت الضغط.



وكذلك من تسخين الفينول مع الأنيلين بوجود كلوريد الزنك عند 260 م°



V. 3 – الخواص الفيزيائية للأمينات :

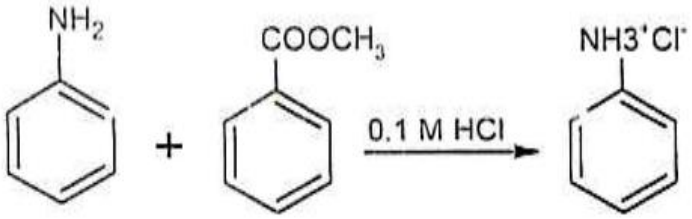
الأمينات مركبات قطبية، حيث للأمينات الأولية والثنائية القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع نفسها، اما الأمينات الثالثية فيتعذر وجود روابط هيدروجينية فيها، وذلك لعدم احتواء ذرة نيتروجينيها (الذرة التي لها سالبيه كهربائية عالية نسبيا)على ذرة الهيدروجين. لذلك فالأمينات الأولية والثنائية ، لها درجة غليان عالية نسبيا مقارنة بالمركبات العضوية غير القطبية والتي لها أوزان جزيئية متقاربة، ودرجة غلياانها أخفض من الكحولات والفينولات والأحماض الكربوكسيلية. جميع الأمينيات لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء، ومع ذلك فان الأمينيات التي تحتوي على عدد كبير نسبيا من ذرات الكربون مثل الأنيلين لا تذوب في الماء و لكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكحولات والإيثرات.

V. 4 – تفاعلات الأمينات:

تخضع الأمينات لعدد من التفاعلات الكيميائية أهمها :

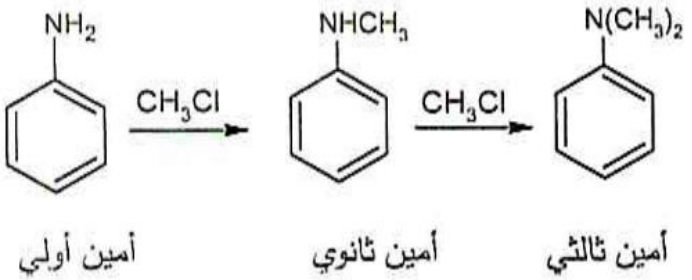
V.4–1 تفاعلات الأمينات مع الأحماض (تكوين الأملاح):

كمثال على ذلك فصل الأنيلين من بنزوات الميثيل.



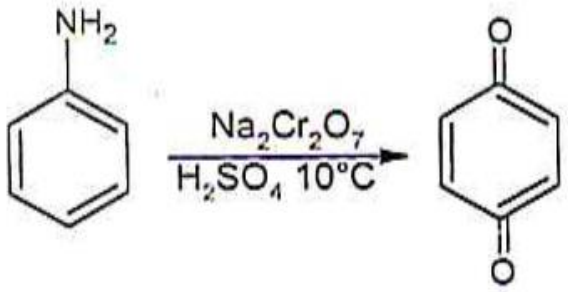
V.4–2 تفاعلات الأمينات مع هاليدات الألكيل :

تتفاعل الأمينات الأولية مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثانوية و التي بدورها تتفاعل مع هاليدات الألكيل لتعطي أمينات ثالثيه.



V. 3.4 – أكسدة الأمينات الأروماتية :

يتأكسد الأنيلين بواسطة ثنائي كرومات الصوديوم في وجود حمض الكبريتيك ليعطي البنزوكينون.

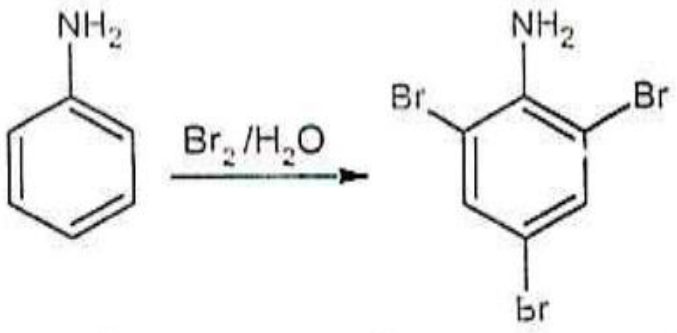


1،4- بنزوكينون

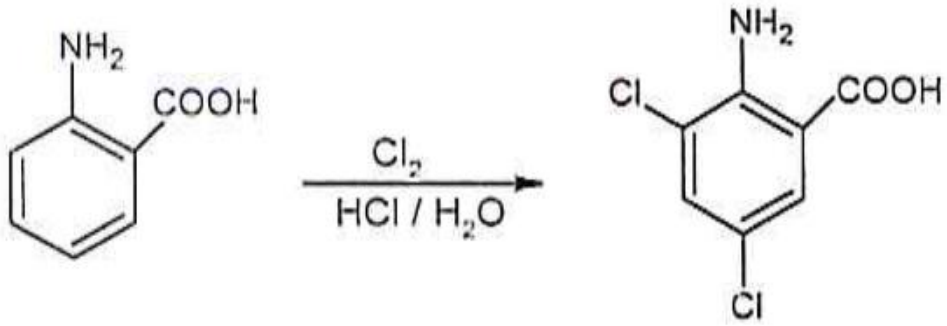
V. 4.4 – الاستبدال الإلكتروفيلي في الأمينات الأروماتية:

أ. هلجنة الأمينات الأروماتية:

نتيجة لتنشيط مجموعة الأمين لحلقة البنزين فإن الأمينات الأروماتية تتفاعل بسهولة مع البروم بدون عامل مساعد ومع الكلور في وجود محلول حمضي مع الأمين الأروماتي الذي يحتوي على مجموعة مثبطة مثل مجموعة الكربوكسيل ليعطي عديد الاستبدال.

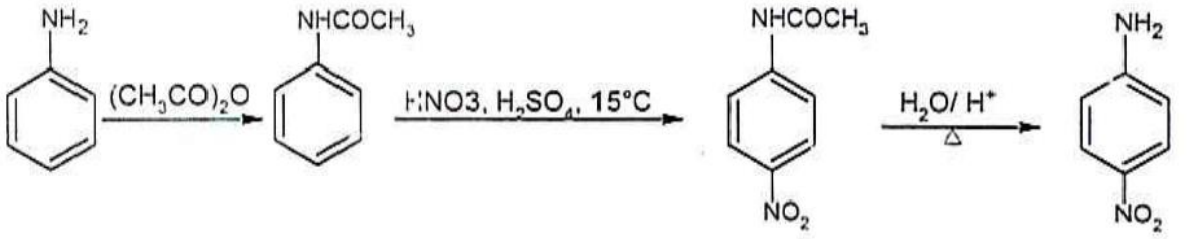


أنيلين 2،4،6- ثلاثي بروموأنيلين



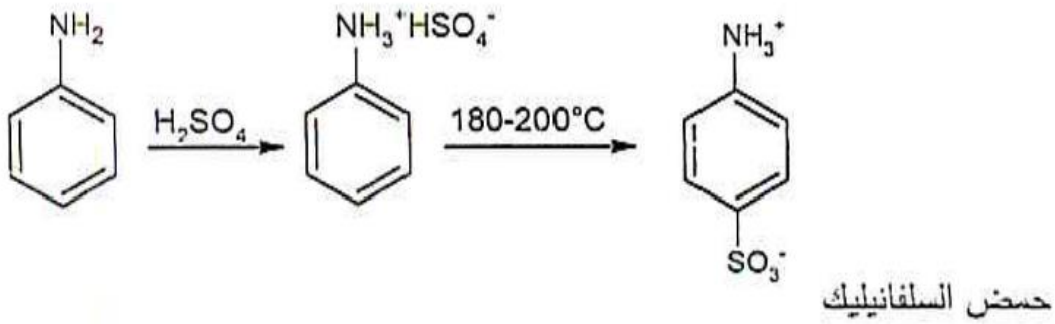
ب. نيترة الأمينات الأروماتية:

عند نيترة الأمينات الأروماتية يفضل حماية مجموعة الأمين بتحويلها الى أميدات وذلك لحساسية مجموعة الأمين لحمض النيتريك حيث أنه يؤكسدها.



أسيتانيليد بارا- نيترو أسيتانيليد بارا- نيترو أنيلين

ج. سلفنة الأمينات الأروماتية:



حمض السلفانيليك

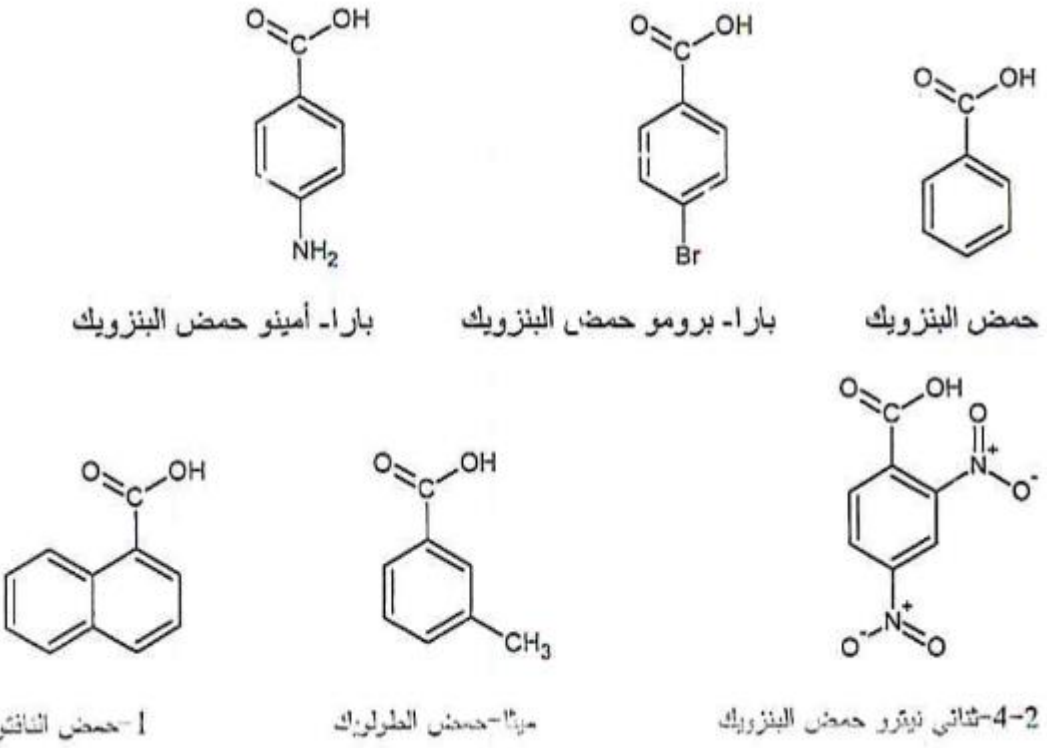
IV . الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية:

VI. 1- تعريف:

الأحماض الأروماتية هي مركبات تحتوي على مجموعة كبروكسيل COOH– ، واحدة أو أكثر تتصل مباشرة بنواة البنزين. ولقد اعتبرت الأحماض التي تكون فيها المجموعة الكربوكسيلية ضمن السلسلة الجانبية لنواة البنزين أيضا أحماض أروماتية. وسنقتصر في مذكرتنا هذه على الأحماض الأروماتية التي ترتبط فيها مجموعة الكربوكسيل مباشرة بحلقة البنزين.

VI. 2 – التسمية:

تتم تسمية بعض الأحماض الأروماتية وكأنها مشتقة من الحمض الأساس (حمض البنزويك). أما اذا احتوت أحماض البنزويك على مجموعة ميثيل أو مجموعات معينة أخرى، فإنها تعطي أسماء خاصة كأحماض الطولويك والنافتويك...



VI. 3 – الخواص الفيزيائية للأحماض الأروماتية:

تتميز الأحماض الأروماتية بدرجات غليان عالية بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية التي تربط بين جزيئاتها. وهي شحيحة الذوبان في الماء لاحتوائها على عدد كبير من ذرات الكربون، وتذوب هذه المركبات في المذيبات العضوية الأقل قطبية كالإيثر والكحول والبنزين...

وتتميز الأحماض الأروماتية كذلك بأنها أكثر حموضة من الأحماض الأليفاتية والمركبات العضوية الأخرى التي تحتوي على بروتون نشيط كما يتضح من الترتيب التالي:

$$ArCOOH > RCOCH > HOH > ROH > HC{\equiv}CH > NH_3 > RH$$

وعلى العموم فإن المجموعات البديلة الساحبة للإلكترونات تزيم من حموضة الاحماض الأروماتية. ويكون هذا التأثير أقوى ما يمكن إذا وجدت هذه المجموعات في موضعي أورثو أو بارا، ويصبح أقل إذا وجدت في موضع

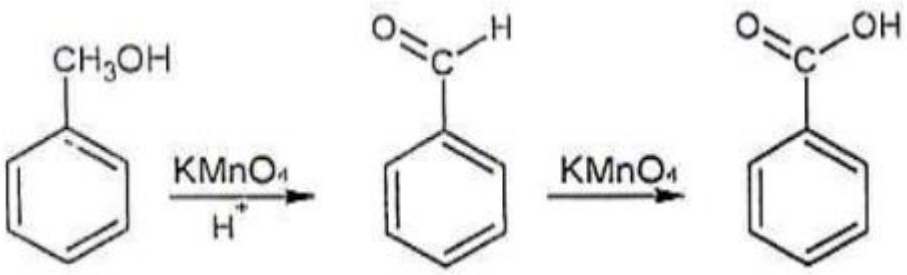
ميثا. أما المجموعة المانحة للإلكترونات فإنها تقلل من حموضة هذه الأحماض، ويكون تأثيرها أكبر ما يمكن عندما توجد في موضعي أورثو أو بارا، وأقل من ذلك عند وجودها في موضع ميثا.

VI. 4 – طرق تحضير الأحماض الأروماتية:

يمكن تحضير الأحماض الأروماتية باستخدام احدى الطرق التالية:

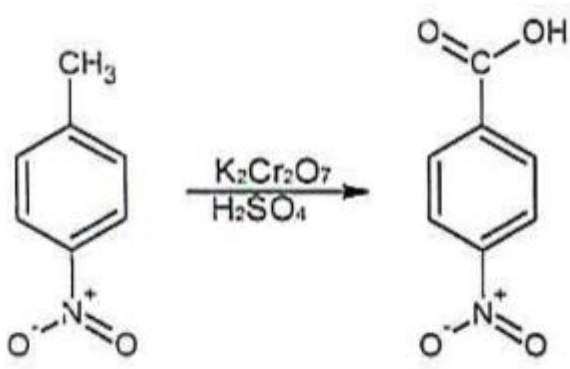
VI. 1.4 – أكسدة الكحولات أو الألدهيدات المطابقة:

يمكن أكسدة الكحول البنزيلي أو البنز ألدهيد الى الحمض الأروماتي المطابق بواسطة برمغنات البوتاسيوم في وسط حمضي أو قاعدي أو بواسطة ثالث أكسيد الكروم أو حمض النيتريك.

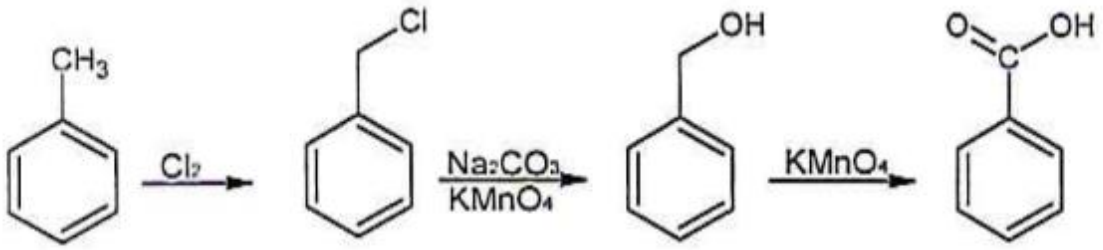


IV. 2.4 – أكسدة ألكيلات البنزين:

تتم أكسدة نيترو طولوين الى الحمض الكروكسيلي باستخدام ثنائي الكرومات وحمض الكبريت، أو باستخدام محلول قلوي من برمغنات البوتاسيوم ($KMnO_4$)، وتتأكسد السلاسل الجانبية على ذرة الكربون ألفا سواء كانت قصيرة أو طويلة مستقيمة أو متفرعة.

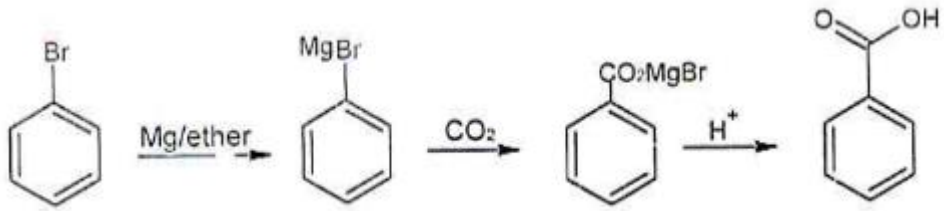


وفي بعض الأحيان يفضل أن تتم عملية الأكسدة بعد هلجنة السلسلة الجانبية حيث أن المركب الناتج يتحلل في وسط التفاعل الى الكحول المطابق والذي تتم أكسدته بصورة أسهل من أكسدة السلسة الجانبية، كما يتضح من المعادلة التالية:



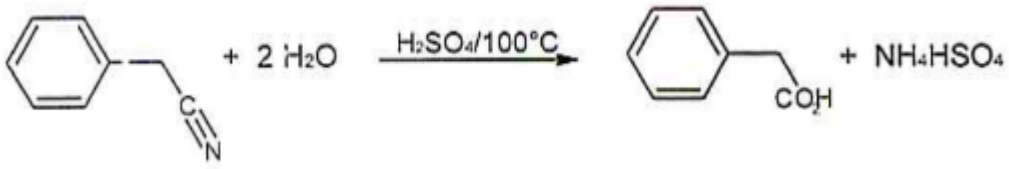
IV. 3.4 – استخدام كاشف جرينيارد:

يحضر كاشف جرينيارد من تفاعل هاليدات البنزين مثل البرومو بنزين مع المغنزيوم في وسط من الإيثر الجاف. بعد ذلك يمكن تحضير الحمض الأروماتي من تفاعل هذا الكاشف مع ثنائي أكسيد الكربون، ومن ثم معاملة الناتج بالماء أو حمض الهيدروكلوريك HCl .



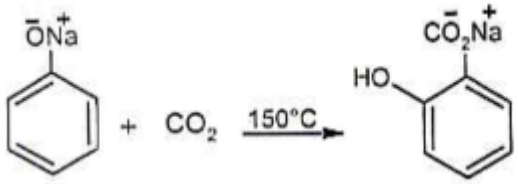
IV. 4.4 – التحليل المائي لمركبات النيتريل:

مركبات النيتريل هي عبارة عن مركبات تحوي المجموعة الفعالة وهذه المركبات يمكن أن تتحلل لتعطي مول واحد من الحمض الكربوكسيلي ومول واحد من الأمونيا، ويتم التفاعل بصورة سريعة جدا في الوسط الحمضي أو القاعدي، كما يتضح ذلك من المثال التالي:



IV. 5.4 – تفاعل كولب:

هو تفاعل أيون الفينول مع ثاني أكسيد الكربون. وناتج التفاعل يعتمد بصورة رئيسية على ظروف التفاعل خصوصا درجة الحرارة.



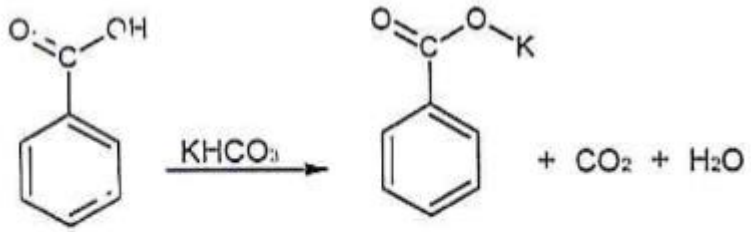
VI. 5 – تفاعلات الأحماض الأروماتية:

تحتوي مجموعة الكربوكسيل على مجموعة الكربونيل التي تتأثر خواصها بوجود مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بها، لذلك فإن مجموعة الكربوكسيل لها خواص مجموعة الكربونيل، وكذلك خواص مجموعة الهيدروكسيل، أي أنه هناك نوعين من التفاعلات الأول يشمل انشطار الرابطة بين الأكسجين والهيدروجين، والثاني بين أكسجين مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون.

الأول يمثل تفاعلات تكوين الأملاح والثاني يمثل تفاعلات تكوين مشتقات الأحماض والتي سوف نتعرض لها فيما يلي:

IV. 1.5– تكوين أملاح الأحماض الأروماتية:

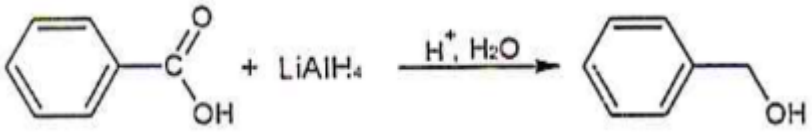
تتفاعل الأحماض الأروماتية مع القواعد لتكون أملاحا فلزية، وهذا ما يجعل هذه المركبات أكثر ذوبانية في الماء.



بنزوات البوتاسيوم

IV. 2.5– اختزال الأحماض الأروماتية:

يمكن اختزال الأحماض الأروماتية بكل سهولة الى الكحول المطابق بواسطة ليثيوم ألمنيوم هيدريد $LiAlH_4$ كما يتضح من خلال المعادلة التالية:

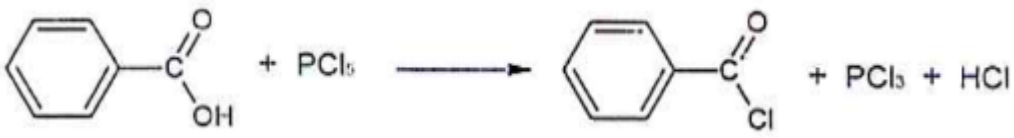


V. 3.5– تكوين مشتقات الأحماض الأروماتية:

تقوم الأحماض الكربوكسيلية سواء كانت أروماتية أو أليفاتية بمجموعة من التفاعلات يتم خلالها استبدال مجموعة OH بمجموعة أخرى، كما يتضح من الأمثلة التالية:

VI. 1.3.5 – تكوين كلوريدات الأحماض:

يتم تحضير هذه المركبات بواسطة ثلاثي أو خماسي كلوريد الفوسفور كالآتي:

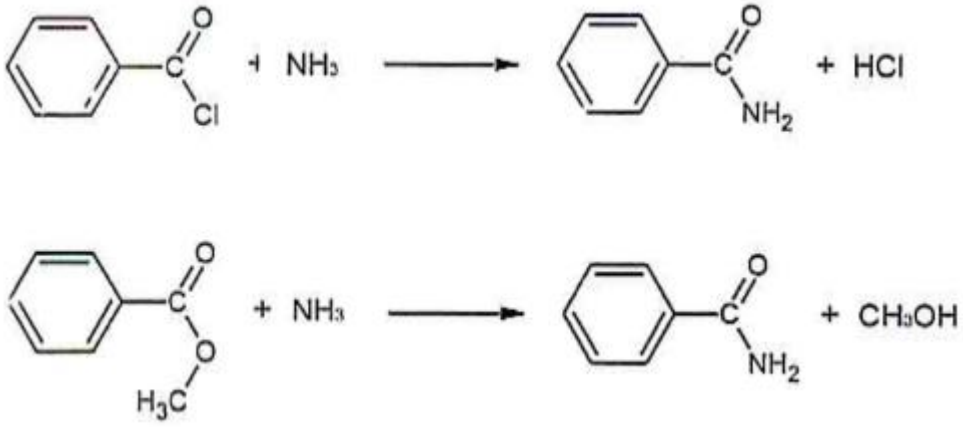


VI. 2.3.5 – تكوين الأميدات:

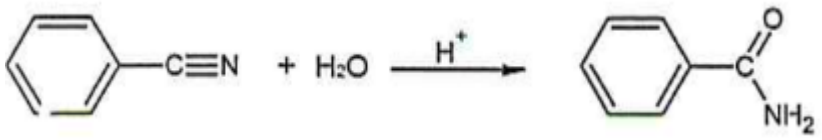
الأميدات هي عبارة عن أحماض استبدلت فيها مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الأمين

$-NH_2$ ، وأهم الطرق المستخدمة لتحضير هذه المركبات ما يلي :

أ-تفاعل الأمونيا مع كلوريدات الأحماض أو الأسترات:

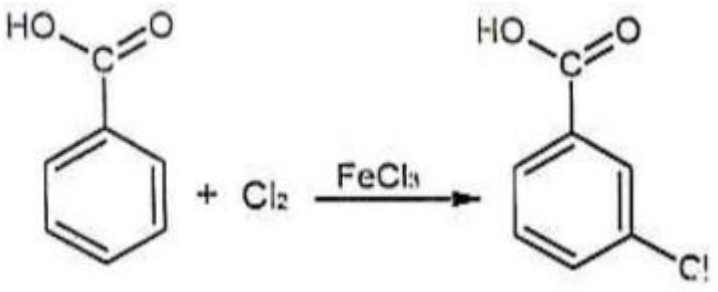


ب-عن طريق تحلل نيتريلات البنزين:



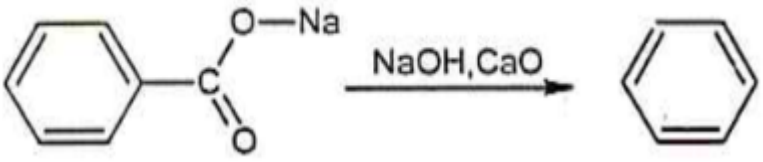
VI. 4.5 – تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية على الحلقة الأروماتية:

في مثل هذه المركبات تكون الكثافة الالكترونية في موضع ميثا أعلى منها في موضع أورثو وبارا، وعليه فإن تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية تحدث في الموضع ميثا، وهذا لأن مجموعة الكربوكسيل مجموعة ساحبة فهي توجه الى الميثا كما توضحه الأمثلة التالية:



VI. 5.5 – نزع مجموعة الكربوكسيل:

تفقد بعض الأحماض الكربوكسيلية ثنائي أكسيد الكربون بالتسخين فقط وأخرى تحتاج الى تسخين أملاحها الصوديومية في وجود جير الصودا.



VI. 6 – قوة الأحماض الأروماتية:

تتأثر قوة حمض البنزويك (قوة تأينه 4.17) بوجود البدائل المختلفة.

الجدول 4: يبين تأثير البدائل على قوة تأين حمض البنزويك.

المستبدلات على حمض البنزويك	قوة التأين (PKA)في الوضع "أورثو"	قوة التأين (PKA) في الوضع "بارا"	قوة التأين (PKA) في الوضع "ميثا"
CH_3	3.91	4.27	4.37
NO_2	2.17	3.49	3.43
F	3.27	3.87	4.14
CI	2.94	3.73	3.98
OCH_3	4.09	4.09	4.47
OH	2.98	4.08	4.58
NH_2	4.98	4.79	4.92

نجد أن مجموعة الميثيل على الحلقة الأروماتية في موضع ميثا أو بارا يعمل على التقليل من حموضة حمض البنزويك وعند وجود أي مجموعة أخرى على حلقة البنزين لها قدرة على خفض كثافة الإلكترونات على ذرة الكربون التي تتصل بها مجموعة الكربوكسيل فإنها تزيد من قوة الحمض ، وذلك لأنها تعمل على سحب جزء من كثافة إلكترونات ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل ، وبالتالي تسهل انفصال البروتين .ويصبح هذا التأثير أكبر ما يمكن عند وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات مثل وجود مجموعة النيترو والتي يكون فعلها التحريضي سالبا(-I).

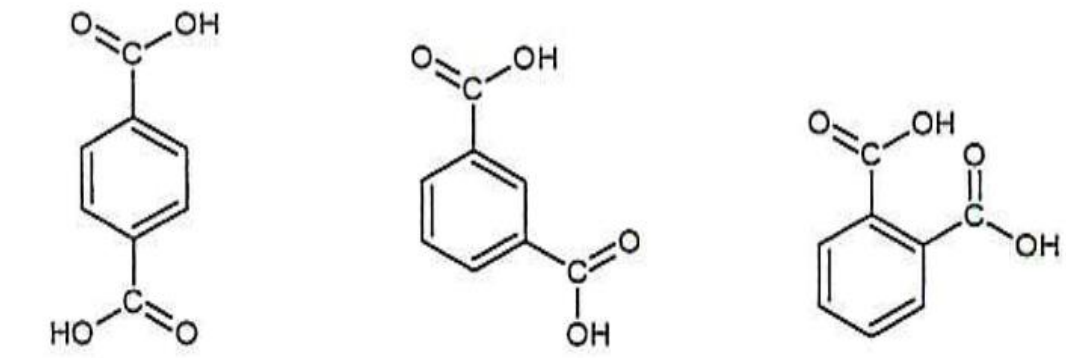
أما وجود المجاميع المعطية للإلكترونات فإنه يقلل من حموضة الأحماض مثال ذلك وجود مجموعة الميتوكسي في الموضع بارا ، حيث نجد أن هناك نقصا في حموضة الحمض لان مجموعة الميتوكسي تدخل في عملية الرنين مما يدعم الكثافة الإلكترونية على ذرة أكسجين مجموعة الحمض OHفي الحمض ، وهذا يقلل من قدرة الهيدروجين على الانفصال على شكل بروتين .

أما عند وجود تلك المجموعة في الموضع ميثا فإن الفعل التحريض السالب I– هو الذي يلعب دورا في زيادة الحموضة مثله في ذلك وجود الهالوجين (مثل الكلور) كمجموعة بديلة على الحلقة في موضع ميثا أو بارا حيث إن ذلك يزيد من حموضة الحمض و السبب في ذبك تأثير الرنين (التأرجح +R) يكون صغيرا ، وبذلك يتحكم الفعل التحريضي السالب (–I) في حموضة تلك الأحماض .وعند الرجوع إلى المدرسة تأثير المجاميع البديلة الموجودة في الموضع أورثو فيلاحظ من الجدول أن جميع حموض البنزويك المحتوية على مجموعات بديلة في الموضع أورثو أقوى حموضه من حمض البنزويك. ويعود السبب في ذلك إلى التأثير الفراغي ، إذا أن المجموعة البديلة تحاول أن تعيق او تمنع من أن تكون المجموعة الكربوكسيلية (الحمضية) وحلقة البنزين في مستوى واحد وينتج عن ذلك تقليل التأرجح أو إعاقته ، ومن ثم تحمل ذرة أكسجين مجموعة الهيدروكسيل شحنة موجبة كبيرة ، و بالتالي تزداد قوة الحمض.

يمكن تلخيص ما سبق بأن الحموضة تزداد قوتها كلما زاد التأثير الذي يعوق عملية التأرجح(الرنين).

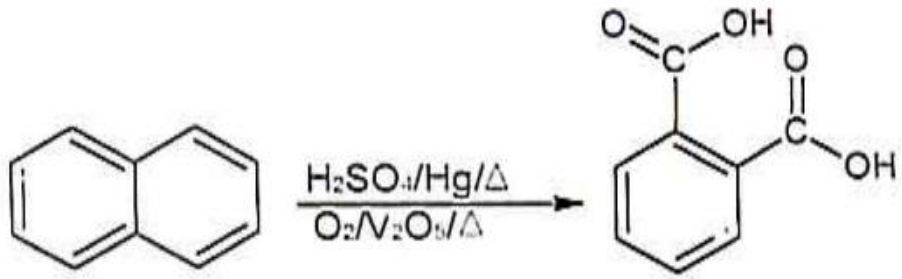
VI. 7 – الأحماض الأروماتية ثنائية الكربوكسيل :

هي عبارة عن احماض تحمل فيها حلقة البنزين مجموعتي كربوكسيل ، ومثل هذه الأحماض توجد على شكل ثلاث متشابهات حسب وضع مجموعتي الكربوكسيل على الحلقة فإنما أن توجد في وضع أورثو أو وضع بارا أو ميثا بالنسبة لبعضها البعض .ولكل منها اسم شائع تتميز به .ومن أهم أمثلتها حمض الفتاليك الذي يعتبر أهم تلك المركبات من الناحية الكيميائية.

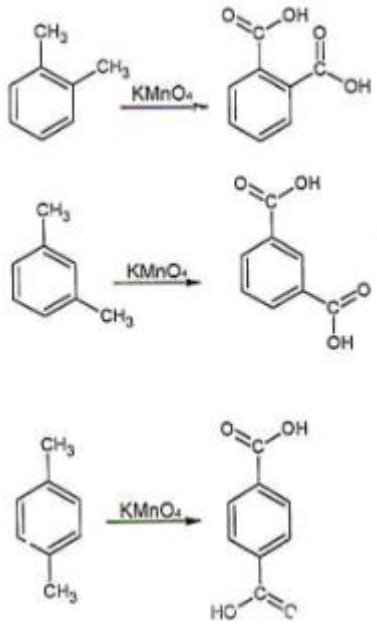


حمض الفتاليك حمض إيزو فتاليك حمض تري فتاليك

و يمكن تحضير حمض الفتاليك بأكسدة النفتلين بواسطة حمض الكبريت المدخن وفي وجود الزئبق (Hg) أو أحد أملاحه كعامل مساعد وعند درجة حرارة 200-300م ، أو بواسطة الأكسدة الهوائية بوجود خامس أكسيد الفاناديوم ($V_2 O_5$) كعامل مساعد عند درجة حرارة 400-500م.



كما يمكن تحضير أي نوع من الأحماض السابقة بأكسدة أحد مشتقات البنزين المحتوية على سلسلتين جانبيتين فقط تقعان في الموضعين أورثو-زايلين-ميثا-زايلين، أو بارا-زايلين.



VI. 8 – استعمالات الأحماض الكربوكسيلية:

تتدخل الأحماض الكربوكسيلية في إنتاج صناعات عديدة كصناعة الأدوية مثل الأسبرين (حمض أستيل سالسيليك) وكذلك صناعة ألياف البولي استرات والأصباغ وغيرها. كما تستخدم بعض الأحماض في الطب مثل حمض بارا-أمينو بنزويك الذي يستخدم كمادة مخدرة تحت إسم "توفوكين".

خاتمة

ما يسعنا القول في هذا المقام إلا أننا نتمنى أن نكون قد نجحنا ولو بالقدر الضئيل في أن نترك بصمة مضيئة نود بها ضمن صفحات العلم ، تدل على أننا في زمن سوف يمضي كنا فيه طلبة علم ، أحببنا الكيمياء فدرسناها ،ومهنة بإذن الله سوف نتبناها.

إن اختيارنا هذا الموضوع أو بالأحرى موضوع الكيمياء العضوية المتمثل في الهيدروكربونات الأروماتية كان بهدف تذليل الصعوبات التي تعترض الطلبة في الطورين الثانوي والجامعي وشرح مختلف التفاعلات المتعلقة بها حيث قدمنا موضوعنا هذا في ثلاثة فصول : بداية بالمركبات الأروماتية ، ثم خصصنا عرض مفصل لدراسة البنزين ومشتقاته، وأخيرا ختمناه بالدراسة النظرية في الميدان عن طريق الاستبيان.

وفي الختام نرجو أن نكون قد وفقنا ولو بالقدر القليل في الإحاطة ببعض من جوانب هذا الموضوع ، و الباب مفتوح لأي نقد أو مقترح من شأنه تطوير هذا البحث المتواضع وتقديمه بشكل أفضل في المستقبل ، ونرجو أن ينفع الله بهذا العمل على قدره ويجعله منفذا حسنا نلج به باب البحث في المجال العلمي .

قائمة المراجع

1- أسس الكيمياء العضوية الأروماتية/الدكتور أحمد مدحت إسلام /دار الفكر العربي.

2- الكيمياء العضوية الأروماتية/الدكتور محمد ابراهيم الحسن ، الدكتور سالم سليم الذياب، الدكتور حمد عبدالله اللحيدان/جامعة الملك سعود/دار النشر و المطابع.

3- الكيمياء العضوية الأروماتية /الدكتور دايخ عبد الحسناوي، الدكتور عادل شاكر الطائي/ دار المسيرة للنشر و التوزيع و الطباعة.

4- بعض القواعد العامة في تسمية المركبات العضوية البسيطة /الأستاذ الدكتور زغوغ جيدل.

المراجع الإلكترونية:

5- http://www.faculty.ksu.edu.sa/784/doclib3

6- http:// www.eng2all.net/forum/engineering392047

7- http://ahmadkelhy.bogspot.com/2012/05/blogpost-372.html

8- http://www.angelfire.com/mac/keemiaweb/pdf/ch4.pdf

الملخص

للمركبات الاروماتية مصادر مثل الفحم الذي بعدة طرق كالزيت الخفيف وزيت الكربوليك والزيت الثقيل وزيت الانتراسين ومصادر البترول هي طريقة الإصلاح الحفزي وطريقة التكسير إضافة إلى طرق كيميائية اخرى.

وتصنف المركبات الاروماتية إلى متجانسة وغير متجانسة ولها عدة خواص فيزيائية وكيميائية.

وأهم تفاعلاتها تفاعلات الاستبدال وتفاعلات الإضافة .

أما أهم انواعها البنزن الفينولات الالهيدات والكيتونات الاروماتية ومركبات النيترو الاروماتية والأمينات الاروماتية والأحماض الكربوكسيلية الاروماتية.

ويتميز كل نوع بطريقة تحضير وتصنيع وخواص فيزيائية وكيميائية خاصة به إضافة إلى العديد من الاستعمالات.

الكلمات المفتاحية: الهيدروكربونات–الأروماتية.

ABSTRACT

Aromatic compounds have sources such as coal, which is in several ways such as light oil, carbolic oil, heavy oil, anthracene oil, and petroleum sources are the catalytic reforming method and the cracking method, in addition to other chemical methods.

Aromatic compounds are classified into homogeneous and heterogeneous and have several physical and chemical properties.

The most important reactions are substitution reactions and addition reactions.

The most important types are benzene, phenols, aromatic aldehydes and ketones, aromatic nitro compounds, aromatic amines and aromatic carboxylic acids.

Each type is distinguished by its own preparation and manufacturing method, as well as its own physical and chemical properties, in addition to many uses.

Key words: hydrocarbons-aromatics.