

فصل نهم

ترکیبات آروماتیک

آروماتیک‌ها

ترکیبات آروماتیک ترکیباتی هستند که علی‌رغم درجه غیراشباعی بالا (منبع غنی از الکترون‌های π) نسبت به واکنش افزایشی مقاومت زیادی انجام می‌دهند و بیشتر واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی را انجام می‌دهند. سیستم‌های آروماتیک سیستم‌های یابرداری هستند.

خصلت آروماتیک

از نظر قواعد تئوری هوکل یک ترکیب آروماتیک ترکیبی است که ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

- ۱- یک ترکیب پلی‌ان مزدوج حلقوی باشد که مسطح است و پیوندهای دوگانه آن روزنانس کامل دارند.
- ۲- تمام کربنهای آنها هیبرید sp^2 دارد.
- ۳- تعداد الکترونهای روزنانس کننده از قاعده $4n+2$ پیروی کند که در آن $n=0,1,2,3,\dots$ است. مانند بنزن که 6 الکترون π مزدوج در حال روئانس دارد.



$$6 = 4n + 2 \rightarrow n = 1$$

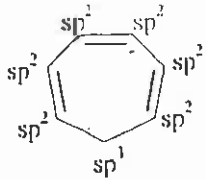
بن آروماتیک است.

غیر از ترکیبات آروماتیک ترکیبات آنتی آروماتیک و غیر آروماتیک را نیز داریم.

آنتی آروماتیک‌ها تمام شرایط یک ترکیب آروماتیک را دارند ولی تعداد الکترون‌های سیستم π مزدوج آن‌ها از قاعده $4n+2$ پیروی می‌کند که در آن $n=1,2,3,\dots$ مانند ترکیب سیکلوپنتادین  که دارای 4 الکترون π مزدوج است.

در سطح این قاعده $4n+2 = 4 = 4n+2 \rightarrow n=1$ پیروی می‌کند.

ترکیبات دینتری نیز وجود دارد به نام ترکیبات غیرآروماتیک که ممکن است تعداد الکترون‌های آن از قواعد $4n+2$ یا $4n+2$ پیروی کند. ولی در مقایسه با آروماتیک‌ها و آنتی آروماتیک‌ها پیوند π مستقر دارد و رزونانس در آن‌ها وجود ندارد و یا این‌که شرط مسطح بودن را ندارند. ترکیبات آروماتیک با افزایش اندازه حلقه به سمت غیرآروماتیک شدن پیش می‌رود و به نمودار زیر دقت کنید. یا این‌که یکی از کربن‌های آن‌ها sp^2 نیست در نتیجه رزونانس برقرار نمی‌شود. مثال:



مثال : بعضی از ترکیب‌های آروماتیک در زیر آمده است.

$4n+2=2$ دو الکترون π دارد.

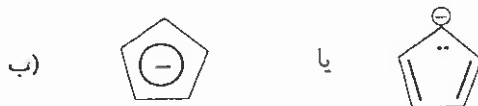
$n=0 \Rightarrow$ آروماتیک



ترکیبات زیر 6 الکترون در حال رزونانس دارند :

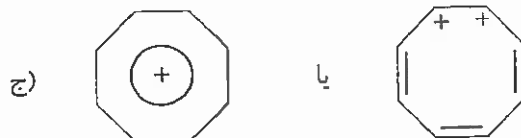
$4n+2=6$

$n=1$ آروماتیک



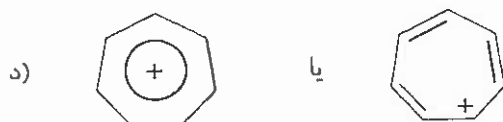
$4n+2=6$

$n=1$ آروماتیک

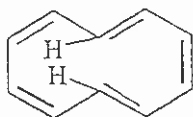


$4n+2=6$

$n=1$ آروماتیک

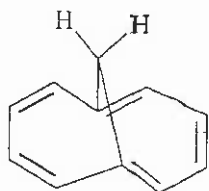


نکته : عدم مسطح بودن باعث می‌شود که رزونانس برقرار نشود و در نتیجه سیستم غیرآروماتیک شود. مثلاً در ترکیب زیر به علت ممانعت فضایی دو هیدروژن با هم و وجود دافعه واندروالسی سیستم از حالت مسطح خارج شده در نتیجه دیگر آروماتیک نیست. یعنی غیرآروماتیک است.



مسطح نیست و غیر آروماتیک است.

اگر این دو هیدروژن را بر داریم ترکیب آروماتیک می‌شود که این کار با قرار دادن پل انجام می‌شود. یعنی:



آروماتیک

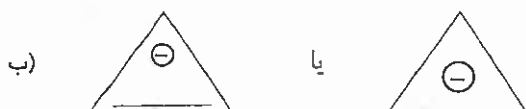
مثال ۱ ترکیبات زیر ضدآروماتیک هستند :



$= 4$ تعداد الکترون در حال رزونانس

ضد آروماتیک

$$4n + 2 = 4 \quad n = 1$$

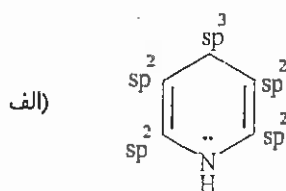


$= 4$ تعداد الکترون در حال رزونانس

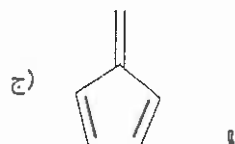
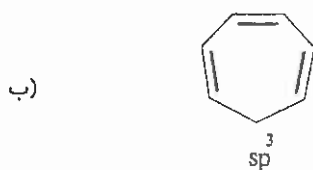
ضد آروماتیک

$$4n = 4 \quad n = 1$$

مثال ۲ : ترکیبات زیر غیرآروماتیک هستند.

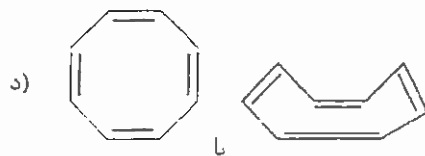


یک کربن sp^3 دارد و غیرآروماتیک است.



همه کربن‌ها sp^2 هستند ولی پیوندهای دوگانه

مزدوج در داخل حلقه قرار ندارند.



به دلیل فنسار راویه‌ای از حالت مسطح خارج شده و

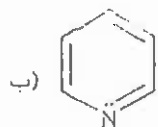
غیرآروماتیک است.

نکته : هتروسیکل‌ها نیز می‌توانند با مشارکت دادن جفت الکترون غیرپیوندی یا اوربیتال خالی در رزونانس حلقه، ترکیب آروماتیک یا

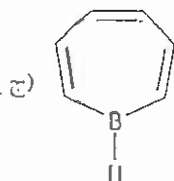
ضد آروماتیک ایجاد کنند. مثال



جفت الکترون غیر پیوندی اکسیژن در رزونانس حلقه مشارکت دارد.



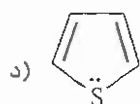
جفت الکترون غیر پیوندی نیتروژن در رزونانس حلقه مشارکت ندارد، ولی 6 الکترون π در سیستم رزونانس حضور دارد.



بور هیبرید sp^2 دارد که یک اوربیتال p خالی بر صفحه مسطح هیبرید sp^2 عمود است و مشارکت آن در رزونانس باعث کامل شدن رزونانس با 6 الکترون می‌شود و ترکیب آروماتیک است.

$$4n + 2 = 6$$

$$n = 1$$



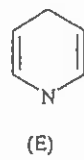
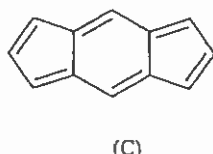
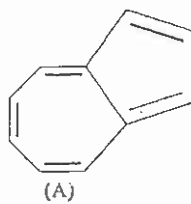
جفت الکترون غیر پیوندی گوگرد در رزونانس مشارکت می‌کند و باعث کامل شدن آن با 6 الکترون می‌شود.

$$4n + 2 = 6$$

$$n = 1$$

(ورودی ۶۹)

تمرین : کدامیک از ترکیبات زیر آروماتیک هستند؟



(F) A و C و E

(۳) A و C و D و E

(۲) A و B و D

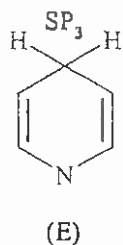
(۱) A و B و C و D و E

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

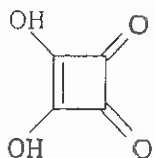
ترکیب A با داشتن 10 الکترون از قاعده $(4n + 2)$ و سایر شرطها پیروی می‌کند پس آروماتیک است. ترکیب B با داشتن 2

الکترون و ترکیب D نیز با داشتن 6 الکترون آروماتیک است.

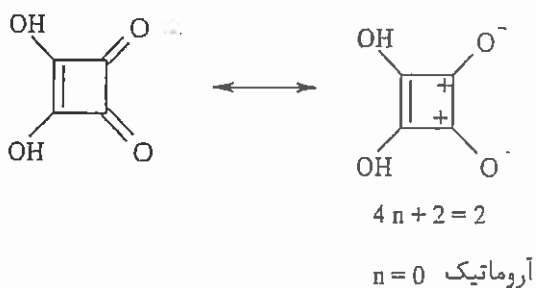
ترکیب C 12 الکترون دارد و ضد آروماتیک است. ترکیب E نیز یک کربن sp^3 دارد و غیر آروماتیک است.



تمرین : قدرت اسیدی ترکیب زیر قابل مقایسه با سولفوریک اسید است. چرا؟

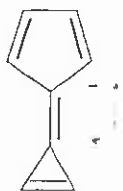


حل : زیرا این ترکیب دارای فرم رزونانسی است که در آن حلقه آروماتیک می‌شود و سبب تبادل H^+ بین اکسیژن‌ها و در نتیجه قدرت اسیدی بالای این ترکیب می‌شود.

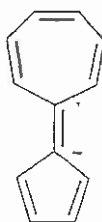


تمرین : در دو ترکیب زیر جهت ممان دو قطبی به کدام سمت است؟

الف)

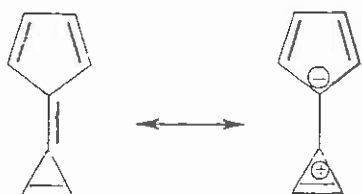


ب)

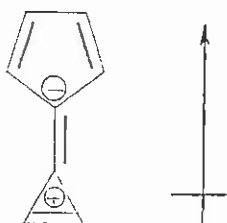


حل : هر یک از این دو ترکیب فرم رزونانسی دارد که در آن هر دو حلقه ترکیب آروماتیک می‌شود.

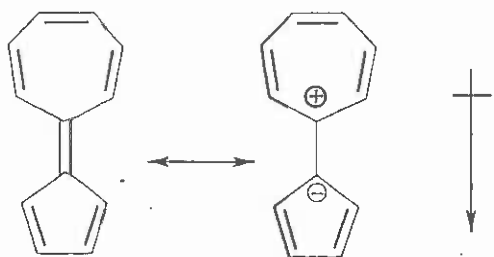
این فرم رزونانسی برای ترکیب الف به صورت:



است که حلقه بالای با 6 الکترون و حلقه پایینی با 2 الکترون آروماتیک است. پس ممان دو قطبی به صورت زیر می‌باشد.

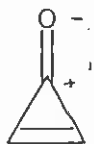


برای ترکیب (ب) نمر با توجه به توضیحات داده شده، فرم رزونانسی وجود دارد که هر دو حلقه آروماتیک است. بنابراین همان دو قطبی به صورت زیر است:

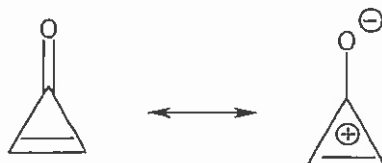


تذکر : در هر دو این ترکیبها به دلیل فرم رزونانسی آروماتیک، پیوند دوگانه متصل کننده دو حلقه تا حدودی خصلت پیوند ساده را دارد.

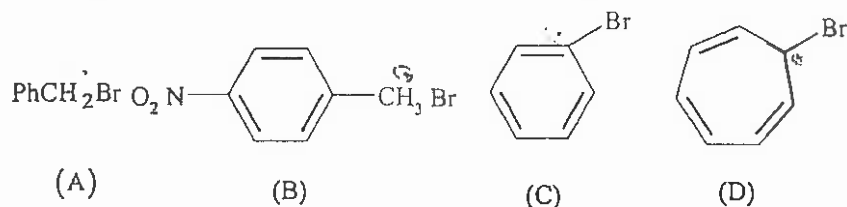
تمرین : در ترکیب زیر پیوند کربونیل تا حد زیادی خصلت پیوند ساده را دارد. ضمن اینکه ممان قطبی گروه کربونیل بیشتر از معمول به سمت اکسیژن است. چرا ؟



حل : به دلیل فرم رزونانسی زیر که در این فرم حلقه به صورت آروماتیک در می آید:



تمرین : کدام ترکیب در آب حل می شود و جریان الکتریسیته در آب را افزایش می دهد؟ (ورودی ۷۴)



(A)

(B)

(C)

(D)

B (۴)

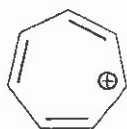
D (۳)

A (۲)

C (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

این ترکیب با از دست دادن Br^\ominus کاتیون تریپیلوم را تولید می کند که با داشتن $6e^-$ آروماتیک است.

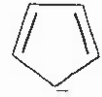
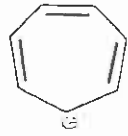


آروماتیک $4n + 2 = 6$

$n = 1$

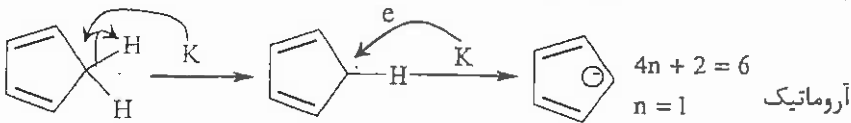
(ورودی ۷۸)

تمرین: از ترکیبات زیر کدامیک با پتاسیم (k) در C_6H_6 واکنش می‌دهد؟



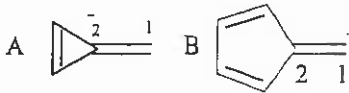
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

این ترکیب در اثر واکنش با پتاسیم آنیون سیکلوپنتادی‌انیل که آروماتیک و پایدار است را تولید می‌کند.



(ورودی ۸۵)

تمرین: محل افزایش H^+ در دو ترکیب A و B کدام است؟



(۱) در ترکیب A به محل ۲ و در ترکیب B به محل ۱

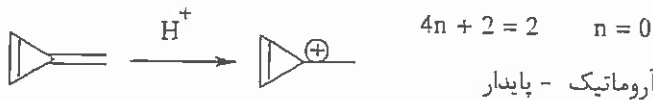
(۲) در هر دو ترکیب A و B به محل ۲

(۳) در هر دو ترکیب A و B به محل ۱

(۴) در ترکیب A به محل ۱ و در ترکیب B به محل ۲

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

برای ترکیب A به محل ۱ افزوده می‌تود زیرا کربوکاتیون پایدار حاصل می‌شود.

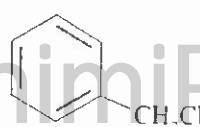
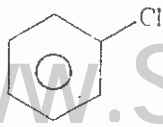
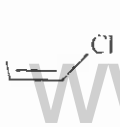


ولی برای ترکیب B اگر به محل ۱ افزوده شود کربوکاتیون ناپایدار حاصل می‌تود پس به این محل افزوده نمی‌شود. (به محل ۲

اضافه می‌شود.)



تمرین: از ترکیب‌های زیر کدامیک به تست نیترات منفرد جواب مثبت می‌دهد؟



D (۴)

C (۳)

B (۲)

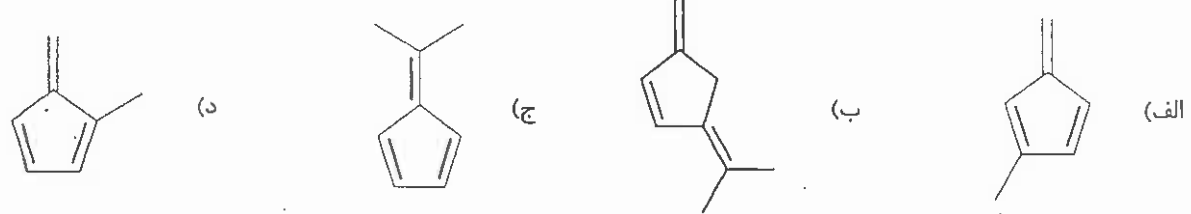
A (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

باز است (۱)، کاتیون تریپلیون را تولید می کند که با $6e^-$ آروماتیک است.

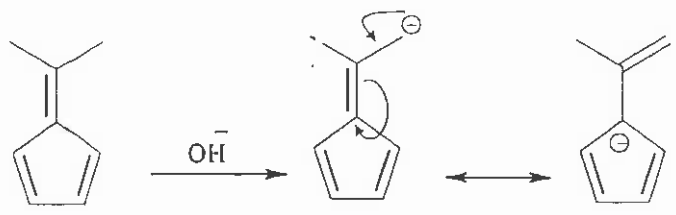
تمرین : کدام ترکیب زیر خاصیت اسیدی بیشتر دارد؟

(ورودی ۷۵ و ۷۷)

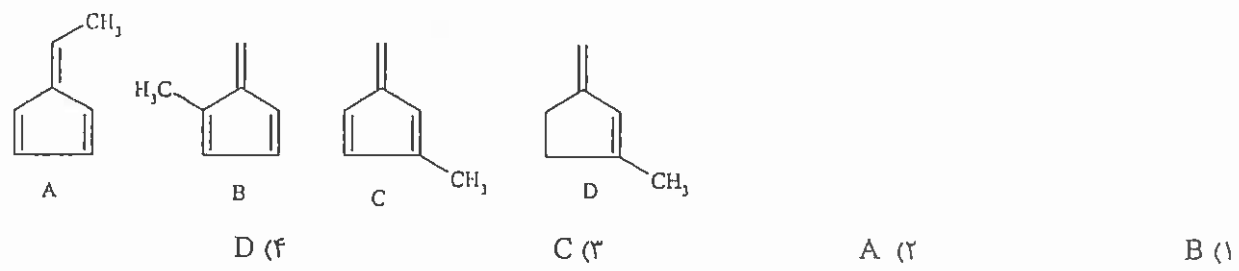


حل : گزینه ج صحیح می باشد.

زیرا در این ترکیب بعد از جدا شدن H^+ فرم رزونانسی آروماتیک حاصل می شود.

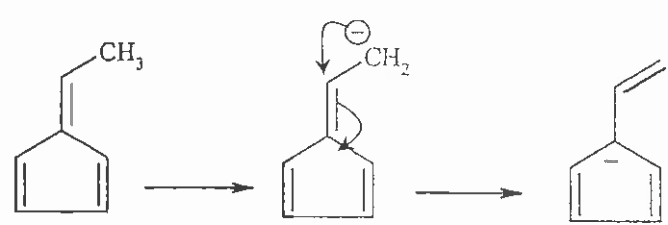


تمرین : اسیدی ترین هیدروژن در کدام ترکیب است؟



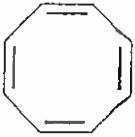
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

زیرا پس از جدا شدن H^+ از CH_3 ، محصول آن آروماتیک است.



نکته : (به ترکیبات تک حلقه ای که در آن ها پیوند دوگانه در درون حلقه به صورت مزدوج است، آنولن گفته می شود) وقتی که اندازه حلقه کوچک است سیستم آروماتیک یا ضدآروماتیک می شود. با بزرگتر شدن اندازه حلقه، به دلیل انترپیی، حلقه از حالت مسطح خارج شده و به سمت غیرآروماتیک بودن متمایل می شود. مثلاً سیکلواکتاتران در فرم زیر غیرآروماتیک است، چون امکان رزونانس وجود ندارد.

ولی در حالت مسطح به دلیل امکان رزونانس ضدآروماتیک است.

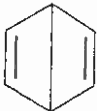


حلقه‌های کوچک‌تر مثل بنزن کاملاً آروماتیک است. سیکلوهگزا-۱,۳,۵-تریان کاملاً ضدآروماتیک است ولی حلقه‌های بسیار بزرگتر به سمت غیرآروماتیک شدن میل می‌کنند.

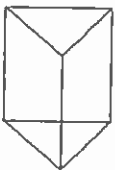
بنزن

مهم‌ترین ترکیب آروماتیک است که دو فرم رزونانسی آن توسط ککوله پیشنهاد شد:



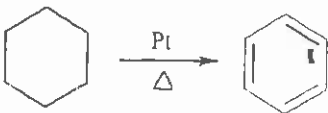
هم‌چنین برای بنزن فرم دوار بنزن نیز پیشنهاد شده بود که به صورت  است. هم‌چنین ساختار منشوری نیز برای بنزن

پیشنهاد شده بود:

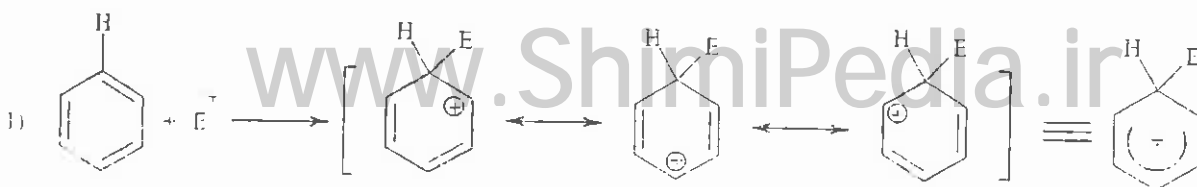


مهم‌ترین منبع تهیه بنزن خام نفت است. می‌توان بنزن را از هیدروژن‌گیری از سیکلوهاگزان، در حضور کاتالیزورهای Ni یا Pt, Pd تهیه کرد.

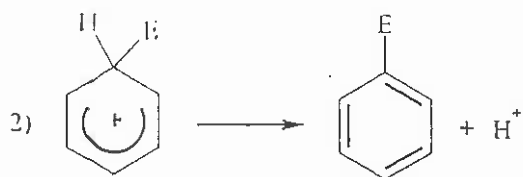
تهیه کرد.



بنزن ترکیبی است که علی‌رغم غیر اشباع بودن، در مقابل واکنش‌های افزایش مقاومت می‌کند. ولی واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی را انجام می‌دهد. یعنی اینکه یک الکتروفیل به جای هیدروژن‌های حلقه فرار می‌گیرد. این واکنش شامل دو مرحله است: در مرحله اول که یک مرحله آهسته است الکتروفیل به حلقه بنزن به عنوان منبع غنی از الکترون حمله می‌کند و آروماتیسته حلقه به هم می‌خورد.



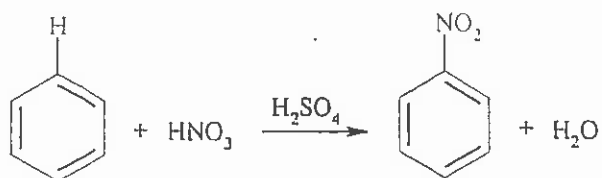
مرحله دوم، یک مرحله سریع است زیرا H^+ جدا می‌شود و آروماتیسیته حلقه دوباره برمی‌گردد.



نکته: با توجه به این که در مرحله آهسته که مرحله تعیین کننده و مهم واکنش است بار (+) در روی حلقه حاصل می‌شود، گروه‌های دهنده الکترون حد واسطه را پایدار و گروه‌های کشنده الکترون آن را ناپایدار می‌کنند. در نتیجه روی سرعت واکنش موثر هستند.

واکنشهای بنزن:

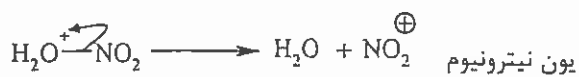
الف) نیتراسیون حلقه بنزن



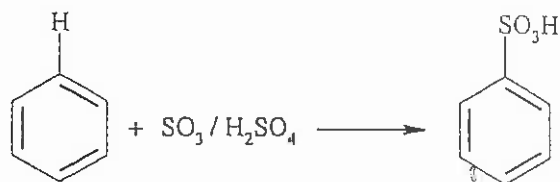
در این واکنش اسیدنیتریک در حضور کاتالیزور اسیدی سولفوریک اسیدیون نیترونیم NO_2^+ تولید می‌کند که یک الکتروفیل است.



اسید بروشتد باز بروشتد

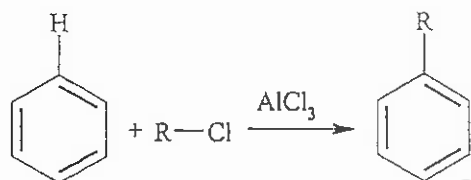


ب) سولفوناسیون



از حل کردن گاز SO_3 در H_2SO_4 ، اسید سولفوریک دودکننده یا اولنوم حاصل می‌شود.

ج) آلکیلاسیون فریدل کرافتس:



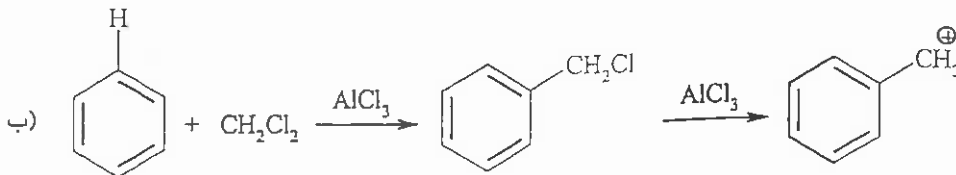
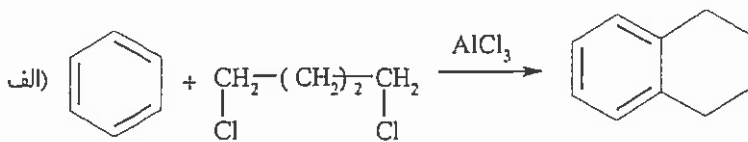
مکانیسم این واکنش در مرحله تولید الکتروفیل به صورت زیر است :



با توجه به ایجاد کربوکاتیون امکان نوآرایی وجود دارد.

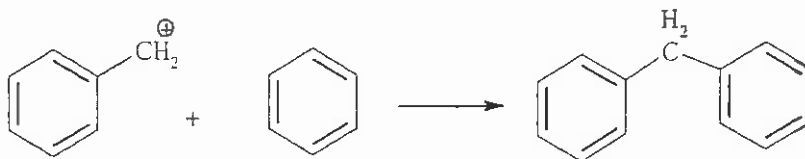
نکته : از هر روشی که کربوکاتیون حاصل شود، واکنش جانشینی الکتروفیلی فریدل کرافتس صورت می‌گیرد.

مثال :

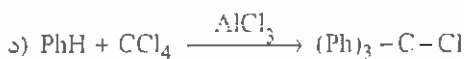
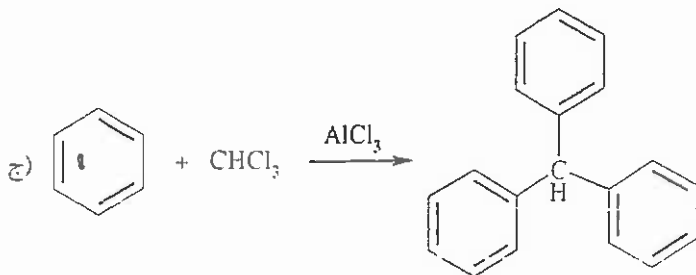


تذکر : کربوکاتیون حاصل در مرحله دوم یک کربوکاتیون بنزیلی پایدار است که بسیار سریع‌تر از کربوکاتیون اولیه تشکیل

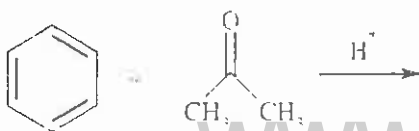
می‌شود. در نتیجه



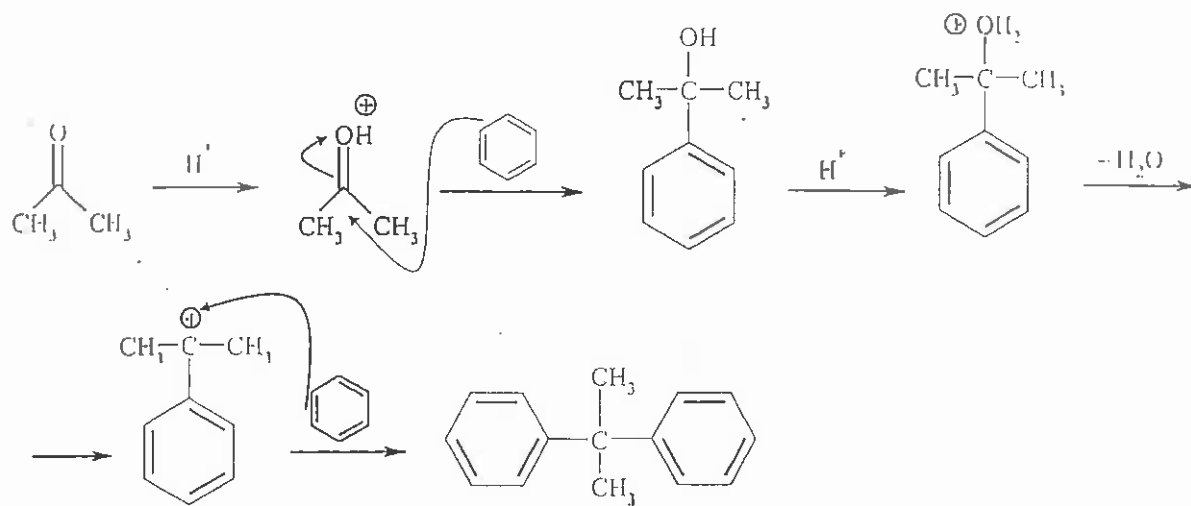
محصول انتهایی و اصلی



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



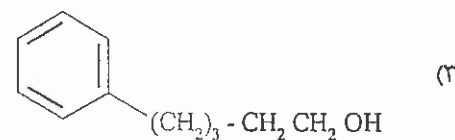
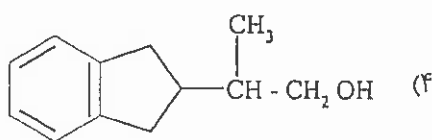
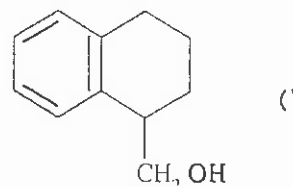
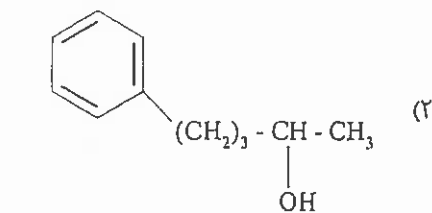
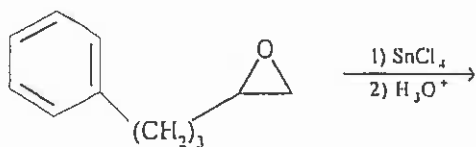
حل :



کربوکاتیون پایدار بنزیلی

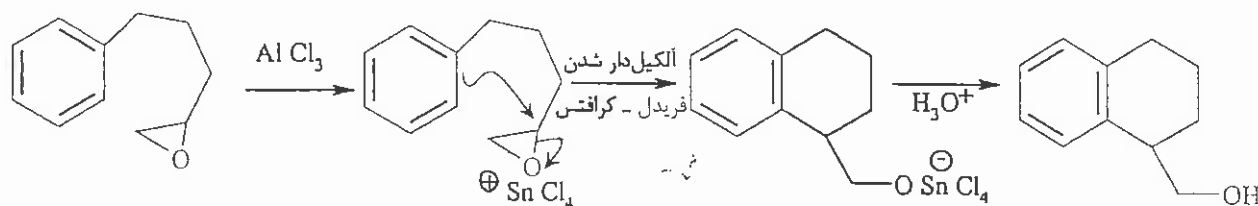
(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول اصلی واکنش‌های زیر چیست؟



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

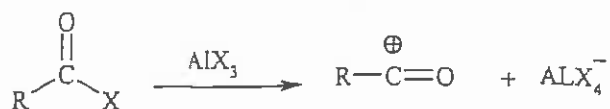
SnCl₄ یک اسید لوئیس است پس واکنش فریدل کرافتس روی می‌دهد.



(د) آسیل دار شدن فریدل کرافتس :



در مکانیسم این واکنش یون آسیلونیوم به عنوان الکتروفیل در مرحله اول تولید می‌شود.

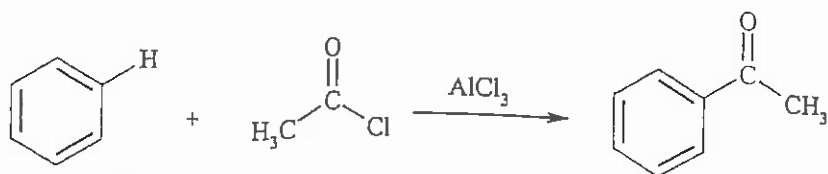


نکته: یون آسیلونیوم به دلیل داشتن فرم رزونانسی زیر پایدار است. زیرا در این فرم رزونانسی تمام اتم‌ها دارای آرایش الکترونی هشت‌تایی در لایه آخر خود هستند و پایدار می‌باشند.



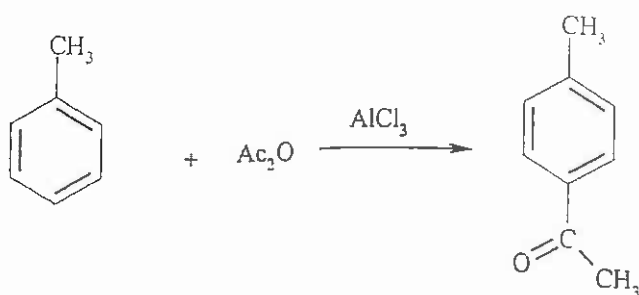
تمام اتم‌ها در لایه ظرفیت خود هشت الکترون دارند.

مثال:

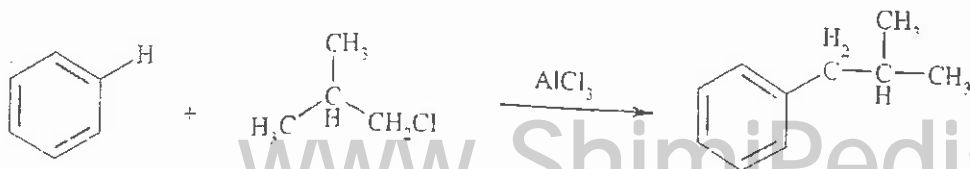


نکته: انیدرید اسیدها R-C(=O)-O-C(=O)-R نیز مانند R-C(=O)-Cl در واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی شرکت می‌کنند و یون آسیلونیوم را به عنوان الکتروفیل ایجاد می‌کنند. به طور کلی خصوصیات رفتاری انیدرید اسیدها مانند R-C(=O)-Cl است.

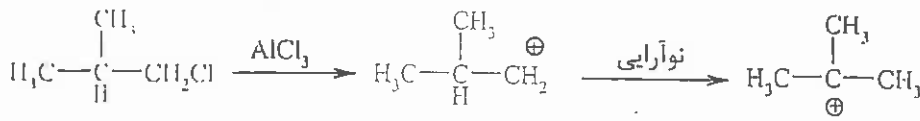
مثال:



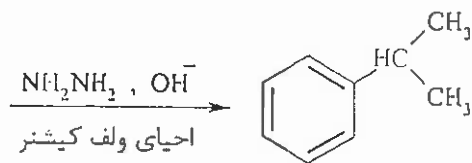
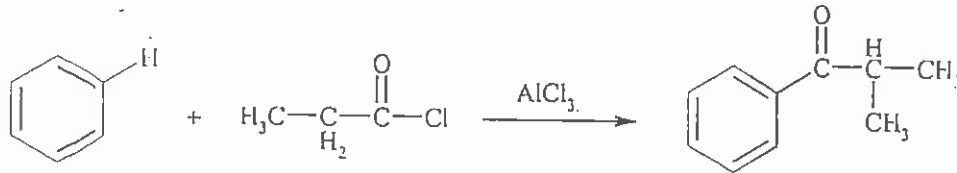
نکته: در مواقعی که می‌خواهیم گروه آلکیلی را به حلقه بنزن متصل کنیم ولی امکان نوآرایی کربوکاتیون حاصل وجود دارد، از روش آلکیلاسیون فریدل کرافتس نمی‌توان استفاده کرد. بلکه از روش آسیلاسیون فریدل کرافتس و سپس احباب کلمنسن یا ولف کیتزر استفاده می‌شود. مثلاً نمی‌توان ترکیب زیر را از روش آلکیلی دار شدن فریدل کرافتس تهیه کرد.



رپرا کربوکاتیون نوع اول حاصل سریعاً به نوع سوم نوآرایی می‌کند.

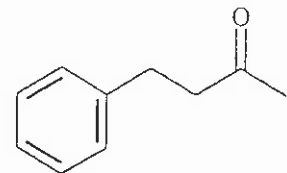
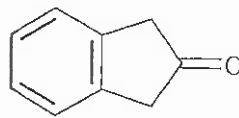
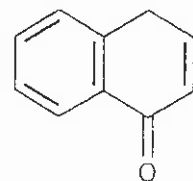
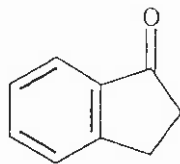


بنابراین از روش زیر عمل می‌کنیم:

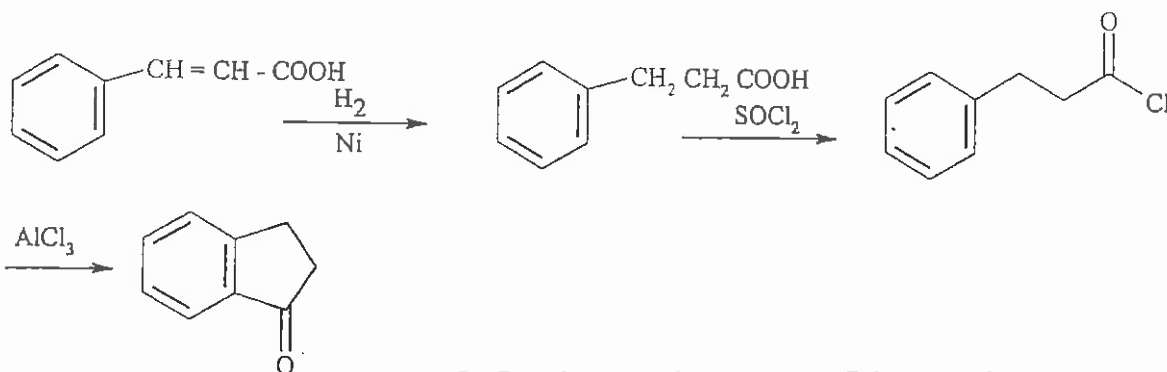


(ورودی ۶۹)

تمرین : محصول واکنش زیر کدام محصول است؟

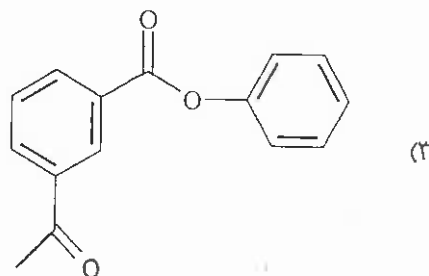
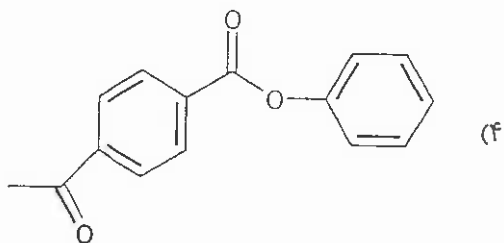
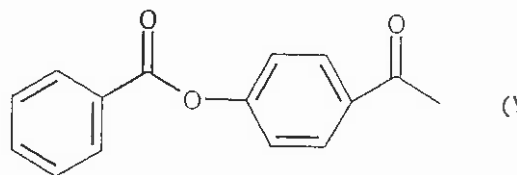
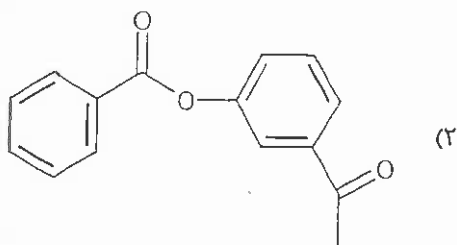
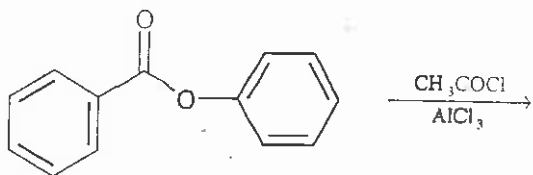


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۰)

تمرین: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

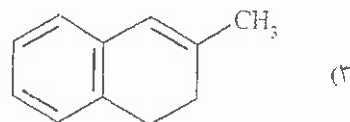
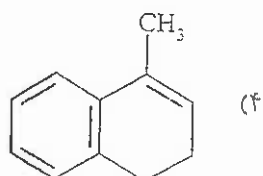
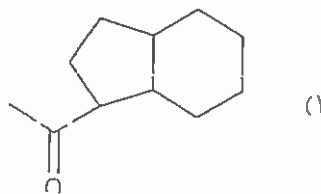
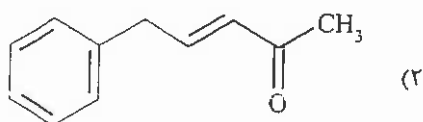
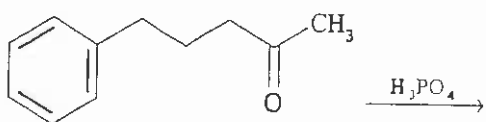


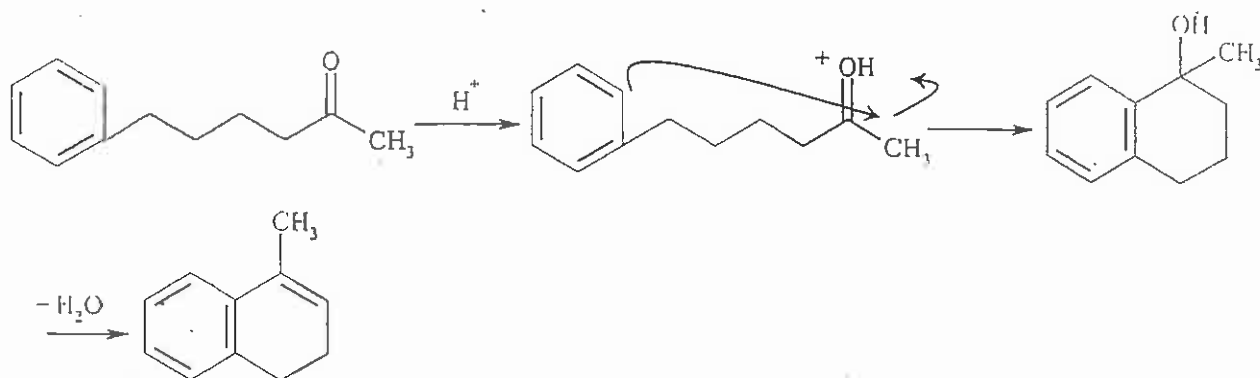
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

آسیلاسیون فریدل کرافتس روی حلقه فعال‌تر صورت می‌گیرد (یعنی حلقه متصل به اکسیژن استری) در این حلقه اکسیژن متصل به آن هدایت‌کننده ارتو پاراست که به دلیل ممانعت فضایی موقعیت پارا ترجیح داده می‌شود.

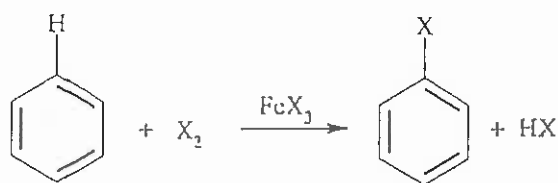
(ورودی ۷۲)

تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

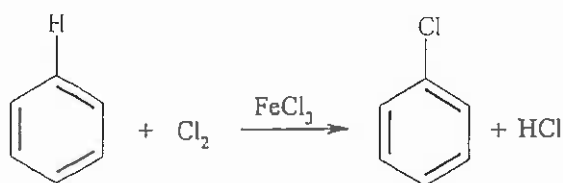




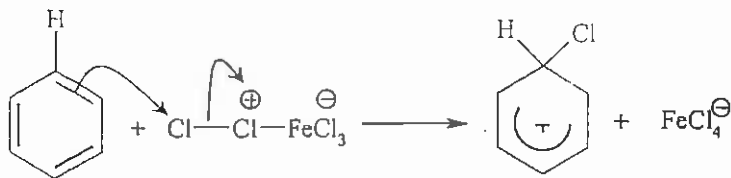
هـ) هالوژندار شدن حلقه بنزن :



مثال :



مکانیسم این واکنش در دو مرحله اول، به صورت زیر است :

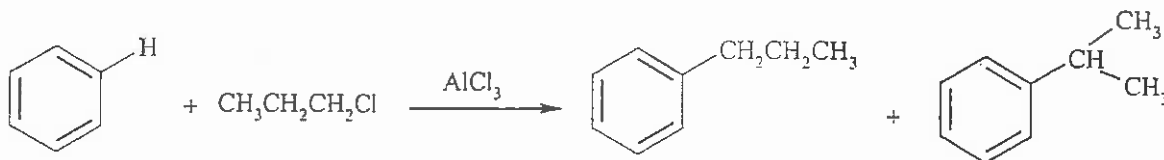


نکته : انواع اسیدهای لوئیس مانند $AlCl_3$ ، $FeCl_3$ ، $AlBr_3$ ، $FeBr_3$ ، BCl_3 ، H^+ ، ... می‌توانند در این واکنش‌های آلکیل دار شدن فریدل کرافتس و هالوژندار شدن حلقه بنزن به عنوان کاتالیزور به کار روند.

الکترونیسی

محدودیت‌های واکنش فریدل کرافتس

۱- همان‌طور که گفته شد امکان نوآرایی در کربوکاتیون واسط وجود دارد. پس نمی‌توان بعضی از محصولات مورد نظر را از این روش تهیه کرد. مثلاً:



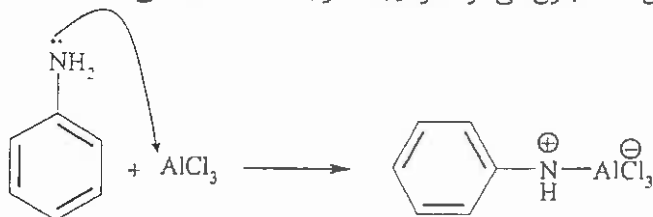
این محصول تشکیل نمی‌شود. این محصول تشکیل می‌شود

محصول اول را باید از آسیل دار شدن فریدل کرافتس و سپس احیای کلمنسن یا ولف کیشتر تهیه کرد.

۲- اگر روی حلقه بنزن گروه‌های کشنده الکترون حضور داشته باشد، دانسیته الکترونی حلقه بنزن کم می‌شود. در نتیجه قادر به جذب الکتروفیل‌های ضعیفی مثل R^{\oplus} و یا یون آسیلونیم $R-C^{\oplus}=O$ نیست و آلکیل دار شدن و آسیل دار شدن فریدل کرافتس انجام نمی‌شود.

۳- اگر در روی حلقه بنزن گروه‌های NH_2 یا NHR یا NR_2 وجود داشته باشد، واکنش فریدل کرافتس انجام نمی‌شود زیرا این گروه‌ها با دادن جفت الکترون خود به اوربیتال خالی اسید لوئیس آنرا غیرفعال کرده و از بین می‌برند. به علاوه در نتیجه این واکنش در کنار حلقه بنزن بار مثبت تشکیل می‌گردد که سبب غیرفعال شدن حلقه بنزن می‌شود. در نتیجه قادر به جذب R^{\oplus} نمی‌باشد.

important

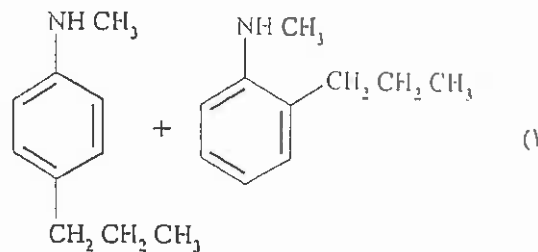
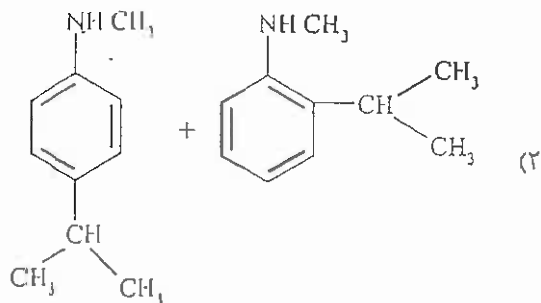
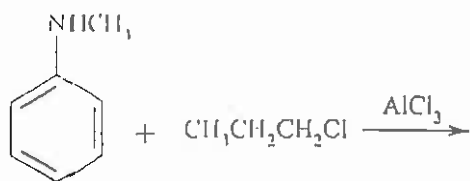


حقتاً رچورد الکترونیسی

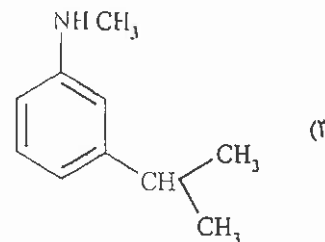
اسید لوئیس باز لوئیس

۴- محصولات حاصل از آلکیل دار شدن فریدل کرافتس، به دلیل حضور گروه دهنده الکترونی، دانسیته الکترونی بیشتری از بنزن دانسته، در نتیجه در جذب الکتروفیل R^{\oplus} با حلقه بنزن رقابت می‌کنند و محصولاتی را می‌دهند که دو یا چند گروه آلکیل در روی حلقه بنزن جانشین شده است.

تمرین : در واکنش الکیلاسیون فریدل - کرافتس مقابل در حضور کاتالیزور $AlCl_3$ نتیجه چه محصولی خواهد بود؟ (در ردی ۷۳)



(۴) هیچ محصولی حاصل نمی شود.

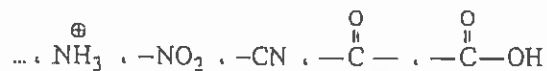


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

اثر استخلاف روی واکنش پذیری حلقه بنزن و جهت دهی آنها در واکنش های جانشینی الکتروفیلی

۱- استخلافات الکترون دهنده که فعالیت حلقه بنزنی را در مقابل الکتروفیل افزایش می دهند، هدایت کننده ارتو و پارا هستند. مانند $-OH$ ، $-NH_2$ و $-NHR$ و $-NR_2$ و $-OR$ و $-R$ و ...

۲- استخلاف الکترون کشنده که فعالیت حلقه بنزنی را در مقابل الکتروفیل کاهش می دهند، هدایت کننده متا هستند. مثل

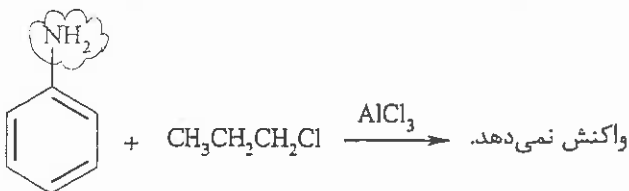
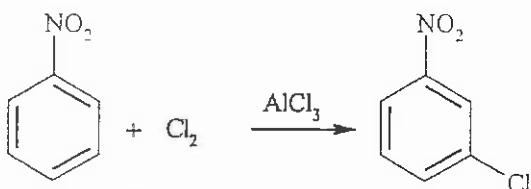
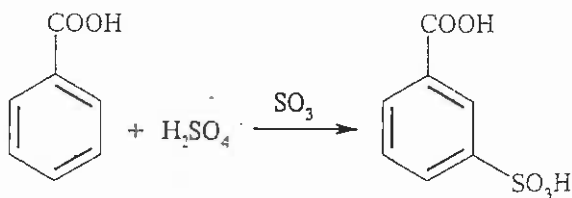


۳- هالوژن ها فعالیت حلقه بنزنی را در مقابل الکتروفیل کاهش می دهند، ولی هدایت کننده ارتو و پارا هستند.

نکته : غیر از اثرات جهت دهی اثرات فضایی نیز موثر است. وقتی که اندازه استخلاف و الکتروفیل بزرگ می شود، بیشتر محصول در

موقعیت پارا است.

مثال :



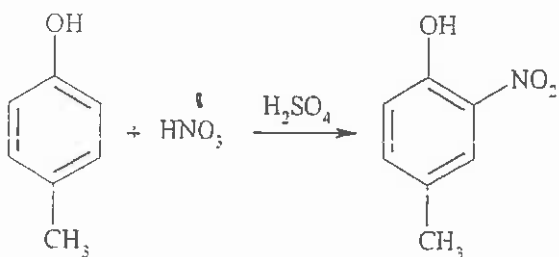
آیسی دالله فریل کرافتس

* جهت افزایش الکتروفیلی روی حلقه در صورتی که دو یا چند استخلاف روی حلقه باشد:

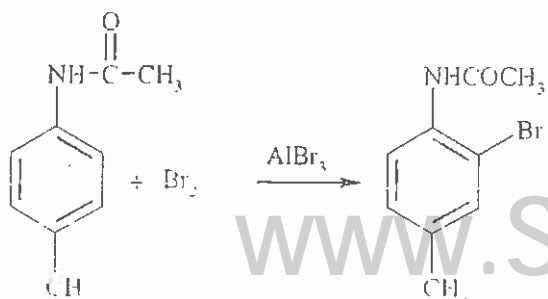
- (۱) اگر هر دو گروه دهنده الکترون باشند، جهت‌دهی با گروه دهنده قویتر است.
- (۲) اگر هر دو گروه کشنده الکترون باشند، جهت‌دهی با گروه کشنده قویتر است.
- (۳) اگر یک گروه دهنده الکترون و یک گروه کشنده الکترون باشد، جهت‌دهی با گروه دهنده است.
- (۴) اگر گروه دهنده و هالوزن در روی حلقه باشند جهت‌دهی با گروه دهنده است.
- (۵) اگر گروه کشنده و هالوزن در روی حلقه باشند جهت‌دهی با هالوزن است.

لیسار محمد

مثال :

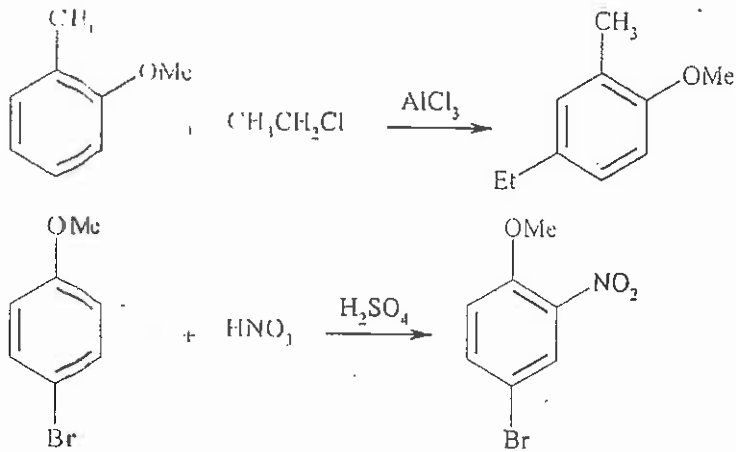


OH: دهنده قویتر

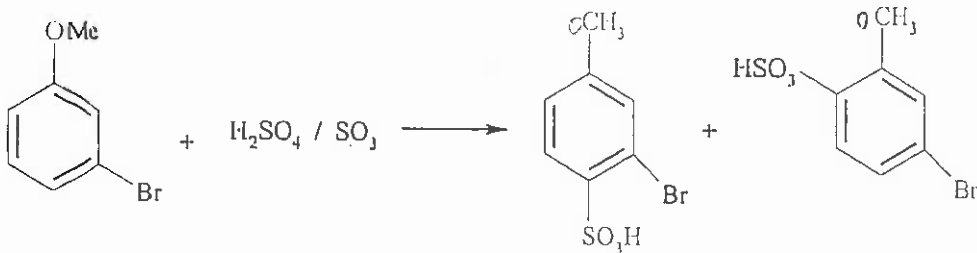


دهنده متوسط: NHCOCH₃

CH: دهنده ضعیف

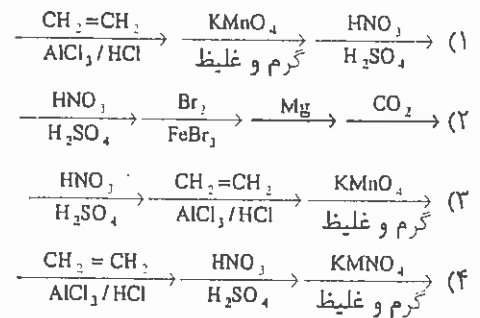
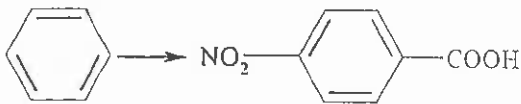


نکته : در موقعیت بین دو گروه استخلافی معمولاً محصول کمتر تشکیل می شود. مثال :



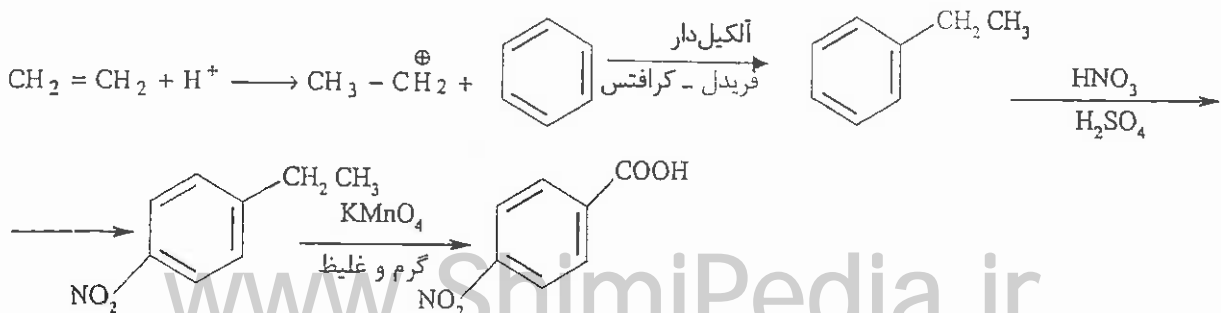
(ورودی ۷۰)

تمرین : واکنش زیر را از کدام مسیر می توان انجام داد؟

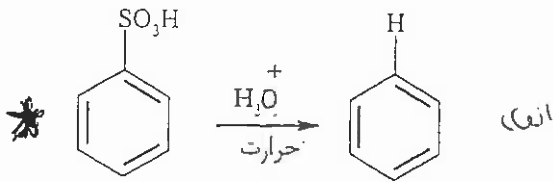


حل :

مسیر ۱ و ۲ و ۳ منجر به محصول متا می شود. ولی مسیر ۴ منجر به محصول ارتوپارا می شود.



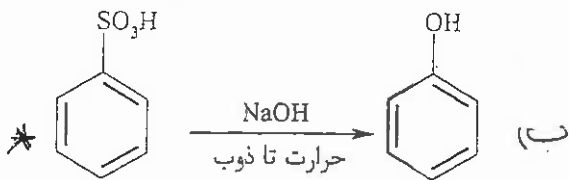
واکنش سولفون زدایی - دسولفوناسیون :



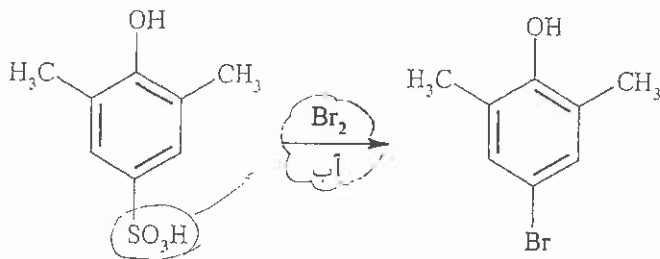
توجه به حالت اشوب
مانند ایدید پیج روی ؟

اگر بنزن سولفونیک اسید را در حضور اسید با آب حرارت دهیم، گروه SO_3H از روی حلقه خارج می‌شود. قرار دادن گروه SO_3H یک واکنش مهم در میان واکنشهای جانشینی الکتروفیلی است. زیرا واکنش‌های زیر در روی آن قابل انجام شدن می‌باشد:

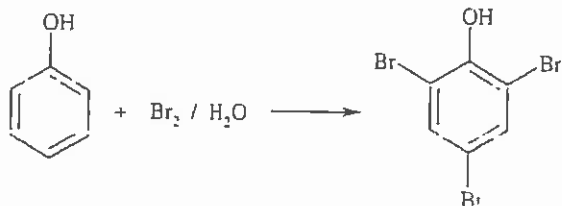
۱- اگر با سود شدیداً حرارت دهیم به جای SO_3H عامل OH قرار می‌گیرد.



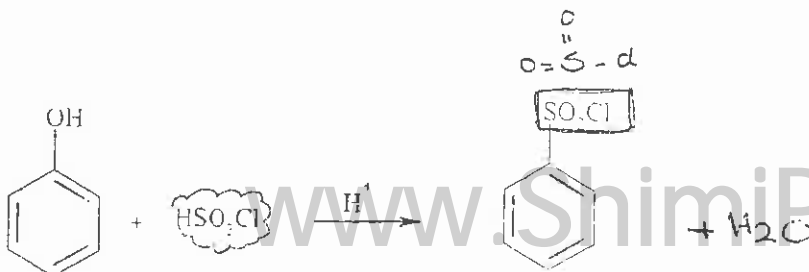
۲- اگر با هالوژن در حضور اسید لوئیس حرارت دهیم، در صورتی که هالوژن موقعیت دیگری برای جانشین نداشته باشد، هالوژن به جای SO_3H قرار می‌گیرد.



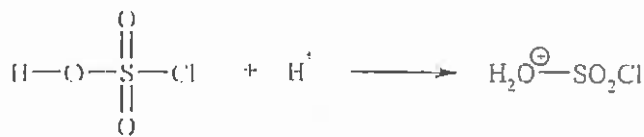
نکته: فنل در محیط آبی به صورت یون فنوکسید است که در آن حلقه بنزن غنی از الکترون بوده و به راحتی Br^\oplus را جذب می‌کند و نیازی به اسد لوئیس نیست. حلال قطبی مانند آب به یونیزه شدن فنل به یون فنوکسید کمک می‌کند.



واکنش با کلروسولفونیک اسید:

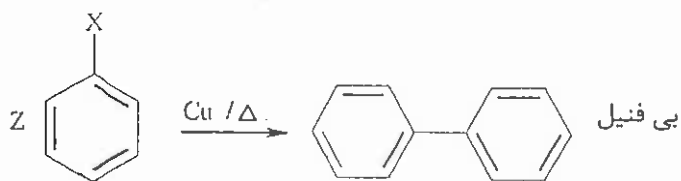


مکانیسم این واکنش در مرحله اول به صورت زیر است:

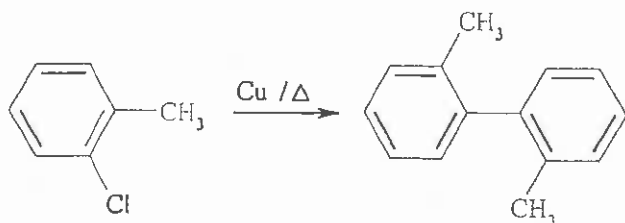


واکنش اولمن :

در این واکنش (دو) مولکول آریل هالید در حضور کاتالیزور مس با هم جفت شده و بی فنیل ها را تولید می کنند.



یادآوری : در بی فنیل ها (دو) حلقه بنزن نسبت به هم عمود هستند.

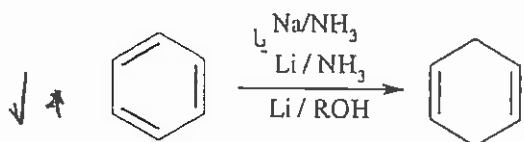


توجه به جهت
لیتیوم کاتالیزور

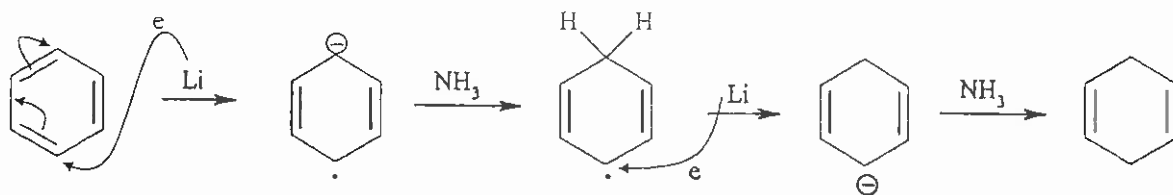
احیای بیرج حلقه بنزنی :

اگر بنزن را با فلزات گروه اول در آمونیاک مایع یا الکل قرار دهیم، ترکیب زیر حاصل می شود. محصول در واقع نتیجه یک افزایش

1 و 4 است.



مکانیسم این واکنش شامل انتقال الکترون از فلز به حلقه بنزن است.



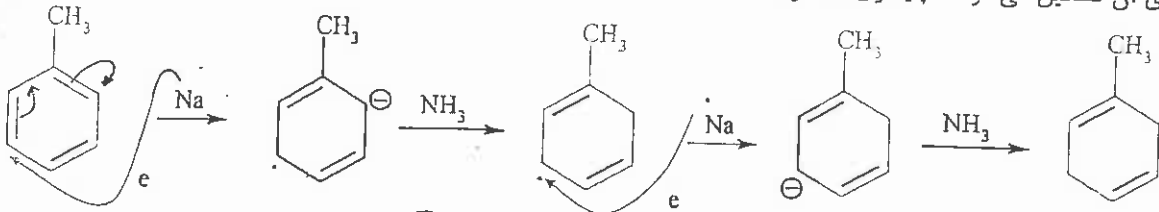
نکات :

1- در اثر رزونانس بین آنیون و رادیکال بیشترین فاصله ایجاد می شود تا بیشترین پایداری حاصل شود و کمترین دافعه را داشته

باشند.

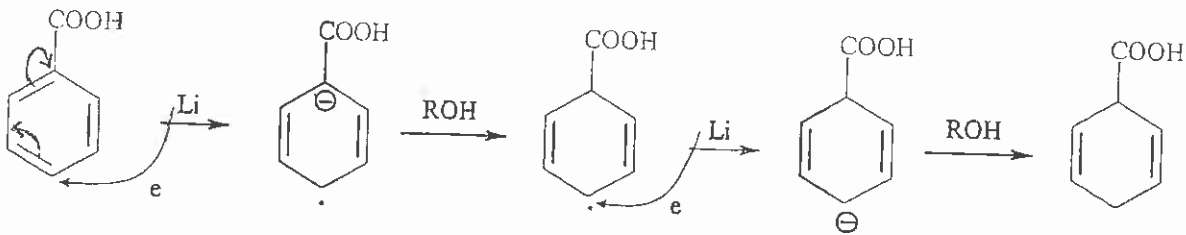
پایردی بار (-)

* ۲- اگر گروه الکترون دهنده‌ای روی حلقه باشد، در مرحله اول بار منفی در روی کربن حامل استخلاف ایجاد نمی‌شود و در روی کربن کناری آن تشکیل می‌شود تا پایداری بیشتری حاصل شود.



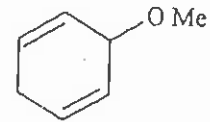
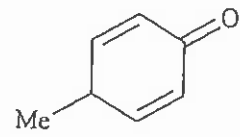
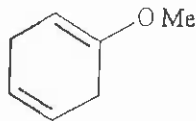
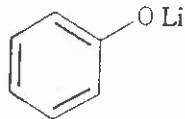
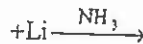
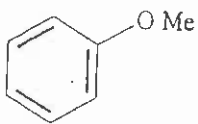
* ۳- اگر گروه کشنده الکترون در روی حلقه باشد، بار منفی در مرحله اول در روی کربن حامل استخلاف تشکیل می‌شود تا پایدار شود.

پایردی بار (-)

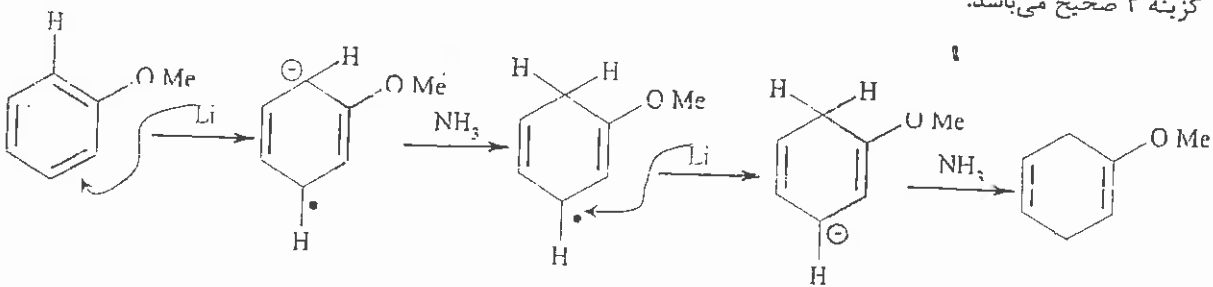


(ورودی ۸)

تمرین : حاصل واکنش زیر چیست؟

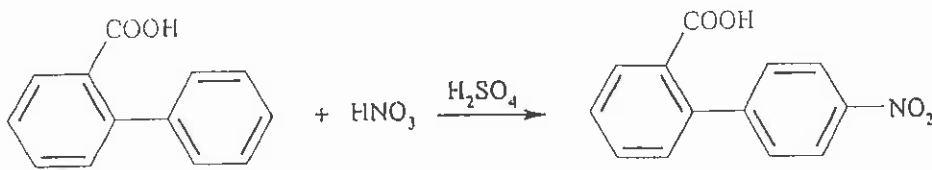
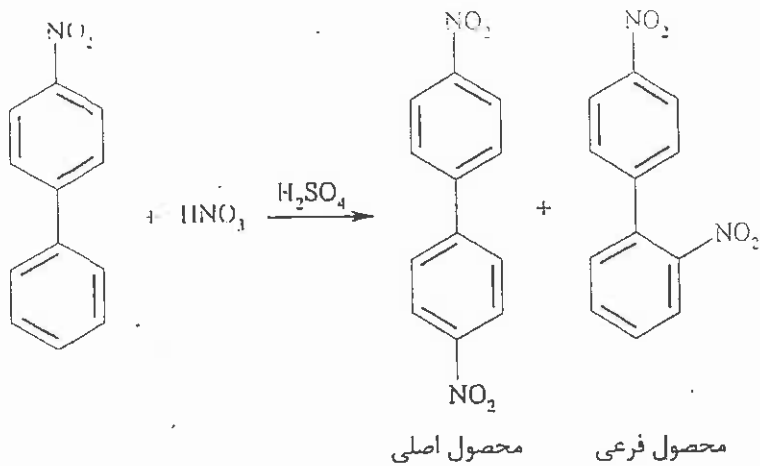


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



واکنش‌های الکتروفیلی در بی فنیل‌ها:

در این ترکیبات الکتروفیل به حلقه‌ای حمله می‌کند که دانسیته الکترونی (فعالیت بیشتری) دارد. حلقه فنیل دیگر به عنوان استخلافی هدایت کننده در نظر گرفته می‌شود، که با ایجاد مانع فضایی هدایت کننده را از استخلاف به عنوان مثال



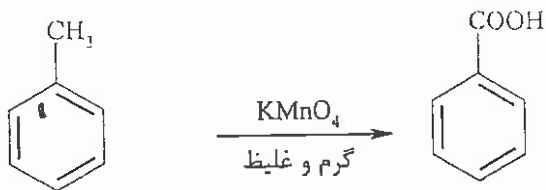
آلکیل آریل ها :

روش های تهیه این ترکیبات :

- ۱- آلکیل دار شدن فریدل کرافتس که دارای محدودیت های گفته شده نیز است.
- ۲- واکنش آسیلاسیون فریدل کرافتس و سپس احیای گروه کربونیل به $\text{—CH}_2\text{—}$

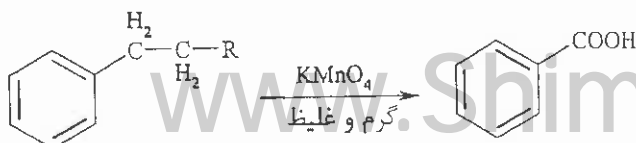
واکنش های آلکیل آریل ها :

- ۱- اکسایش زنجیر جانبی حلقه های آروماتیک : زنجیر جانبی آلکیل، در ترکیبات آروماتیک در حضور واکنش گره های اکسید کننده نظیر KMnO_4 گرم و غلیظ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ، اکسیژن در حضور پنتاکسیدوانادیم V_2O_5 و اکسیژن در حضور پنتاکسید فسفر P_2O_5 به گروه اسید کربوکسیلیک، اکسید می شود. مثال :

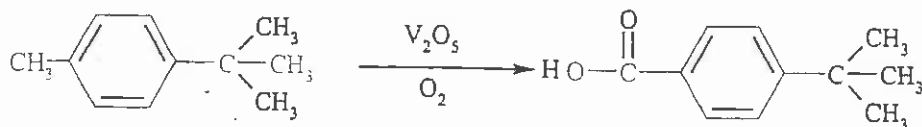


نکات ،

- ۱- هر شاخه آلکیلی که به حلقه بنزن متصل باشد، عمل اکسایش و شکستن آن از کربن بنزین صورت می گیرد. مثال :

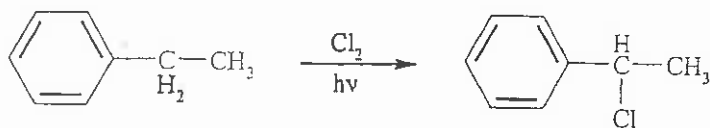


۲- شاخه جانبی آلکیل در صورتی اکسید می شود که حداقل یک هیدروژن بنزلی داشته باشد. مثال :

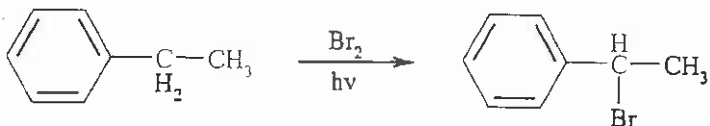


۲- واکنش جاننشینی رادیکالی در روی شاخه جانبی :

رادیکال، کربانیون و کریوکاتیون بنزلی به دلیل رزونانس با حلقه آروماتیک یک حد واسطه فعال است. بنابراین واکنش های جاننشینی رادیکالی در روی زنجیر جانبی آلکیل به طور عمده در موقعیت بنزلی محصول می دهند.



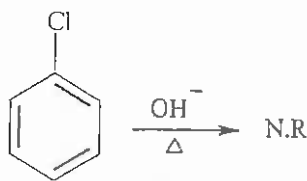
محصول عمده



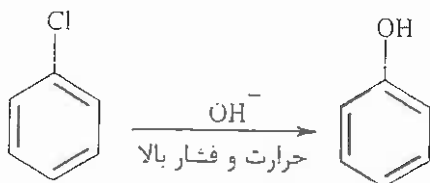
تنها محصول

واکنش های جایگزینی نوکلئوفیلی روی حلقه آروماتیک :

همان طور که می دانیم واکنش های جاننشینی نوکلئوفیلی روی آریل ها انجام پذیر نیست. به همین دلیل از روش های معمولی ویلیامسون نمی توان دی آریل اترها را تهیه کرد. به عنوان مثال واکنش زیر در شرایط معمولی انجام پذیر نیست.



اما وقتی که واکنش را در شرایط بسیار سخت انجام می دهیم، کلر با OH^\ominus جایگزین می شود.

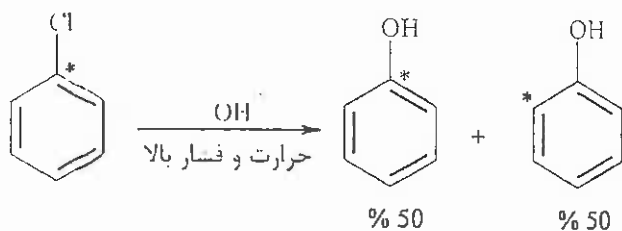


واکنش های جایگزینی نوکلئوفیلی در روی آریل هالیدها از طریق دو مکانیسم امکان پذیر است.

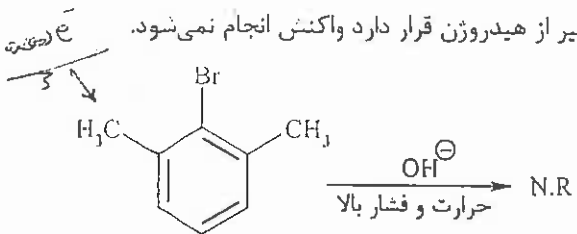
الف - مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}1$: در این صورت می شد که واکنش بالا شامل حلقه نوکلئوفیلی مستقیم روی کربن حامل هالوژن و بیرون

اندازه آن است ولی بعدها تا خواهند بر مبحث واکنش های مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}2$ تشریح می کند

۱- با سانگداری کلروبنزن مشخص شد که واکنش یک جایگزینی نوکلئوفیلی مستقیم نیست.



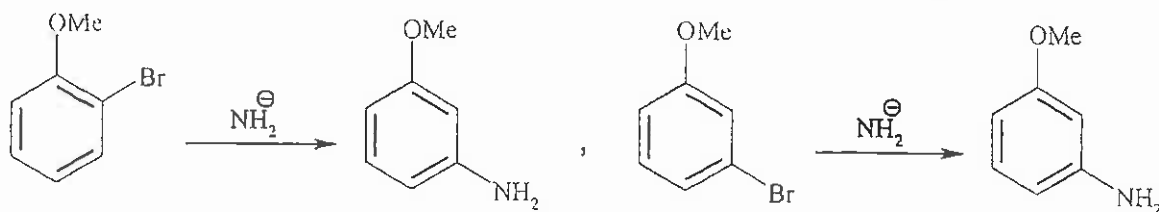
۲- مشاهده شد که وقتی در موقعیت‌های ارتو نسبت به هالوژن گروه دیگری غیر از هیدروژن قرار دارد واکنش انجام نمی‌شود.



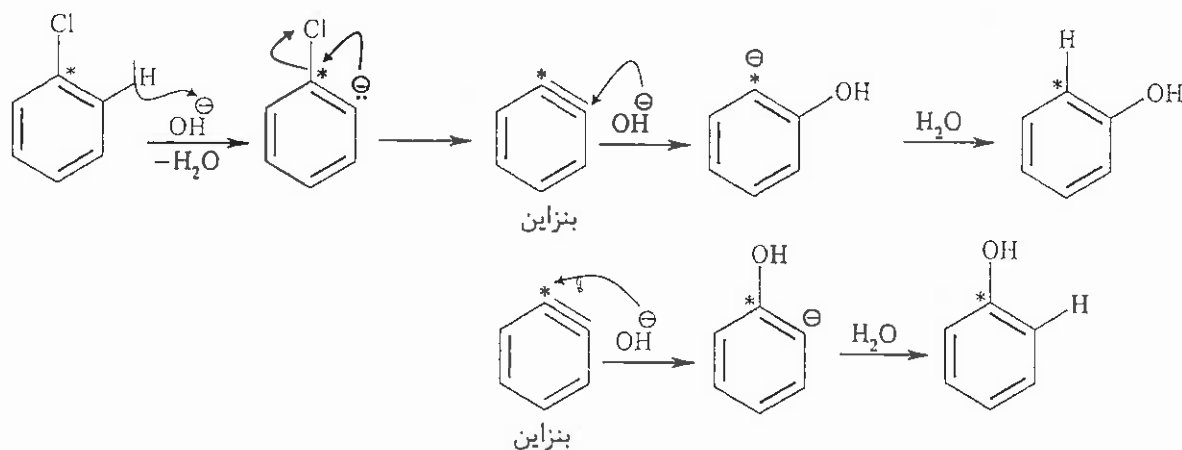
۳- هم‌چنین مشاهده شد که وقتی از بازهای قوی مثل NH_2^- یا RMgX یا RLi استفاده می‌کنیم واکنش در شرایط ساده‌تر

انجام می‌شود.

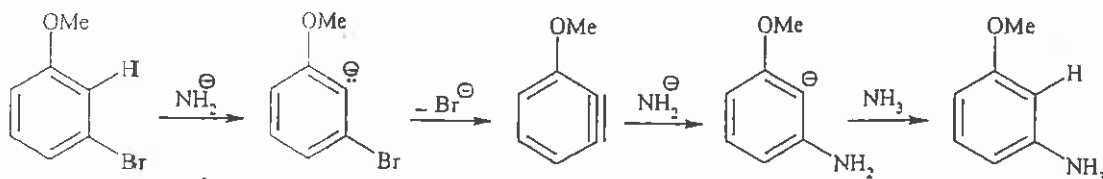
۴- به علاوه شاهد زیر نیز بررسی شد.



با توجه به شواهد گفته شده مکانیسم زیر را می‌توان پیشنهاد کرد:



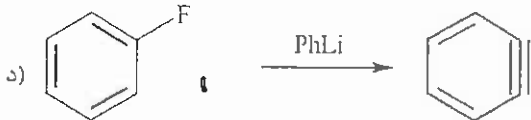
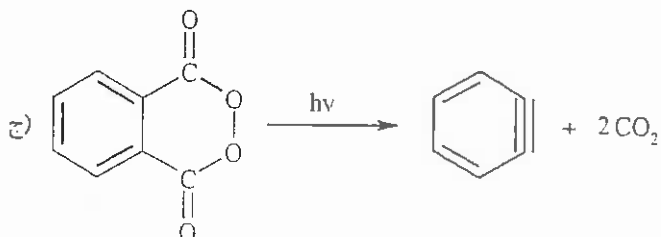
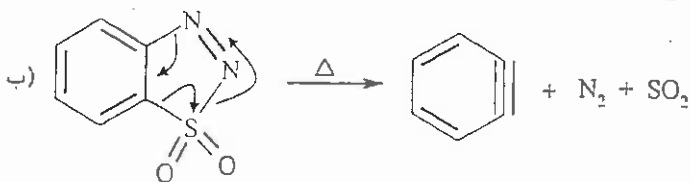
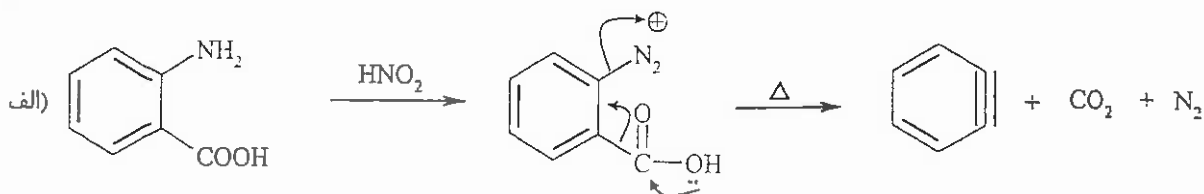
این مکانیسم تغییر محل نوکلئوفیل و متصل نشدن آن به کربن نشاندار را تأیید کرد. هم‌چنین می‌توان گفت که وقتی استخلاف OCH_3 روی حلقه وجود دارد، بار منفی در موقعیت کناری این استخلاف تشکیل می‌شود. زیرا OCH_3 به واسطه الکترونگاتیوی بیشتر اکسیژن نسبت به کربن، از طریق پیوند σ کشنده الکترون است و بار منفی ترجیح می‌دهد در کنار آن تشکیل شود.



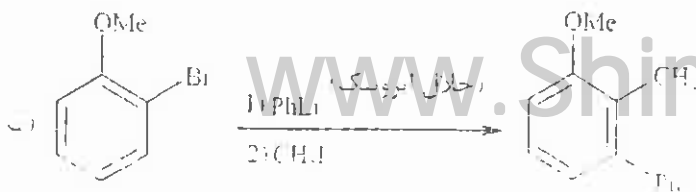
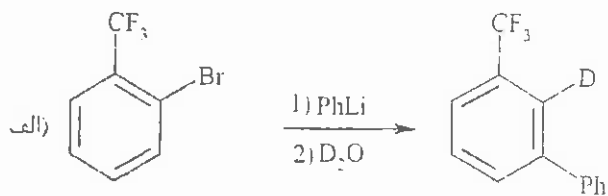
بار منفی در کنار OCH_3 تشکیل می‌شود. بار منفی در کنار OCH_3 تشکیل می‌شود.

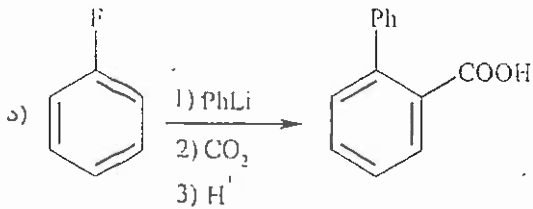
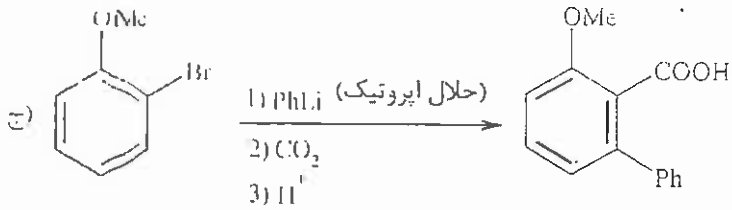
تذکر : به دلیل این که اکسیژن با جفت الکترون‌هایش در رزونانس مشارکت می‌کند، OCH_3 از طریق پیوند π دهنده الکترون است. ولی از طریق پیوند σ کشنده الکترون است زیرا اکسیژن الکترون‌گاتیوی بیشتری از کربن دارد و کشنده الکترون است.

حد واسط بنزاین را می‌توان از روشهای دیگر نیز تهیه کرد. مهم‌ترین راه‌های تهیه بنزاین در آزمایشگاه عبارتند از :

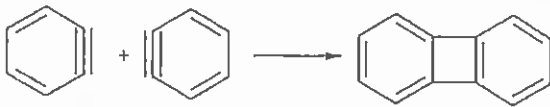


مثال

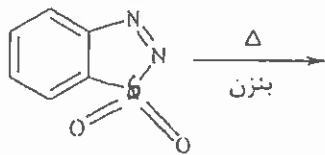




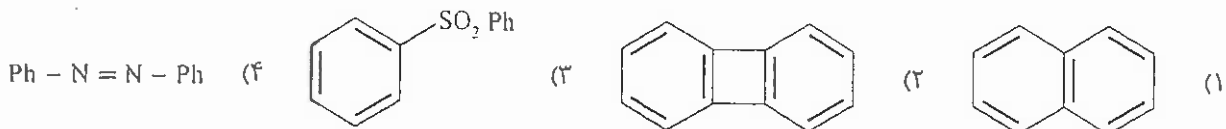
واکنش جفت شدن بنزاین : وقتی که نوکلئوفیل در محیط نباشد دو مولکول بنزاین با هم جفت می شوند و دایمر تولید می کنند.



(ورودی ۶۹)

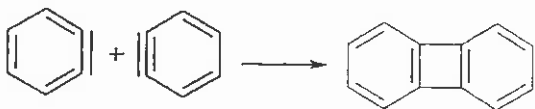
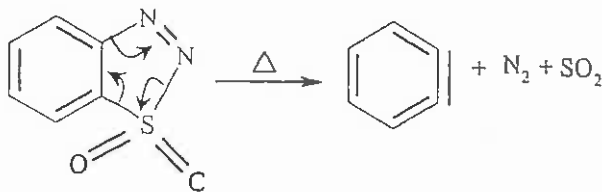


تمرین : محصول عمده واکنش زیر کدام است؟

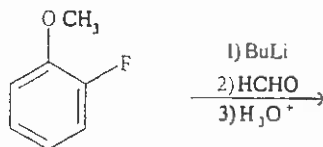


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

در غیاب نوکلئوفیل بنزاین ها دایمر می شوند.



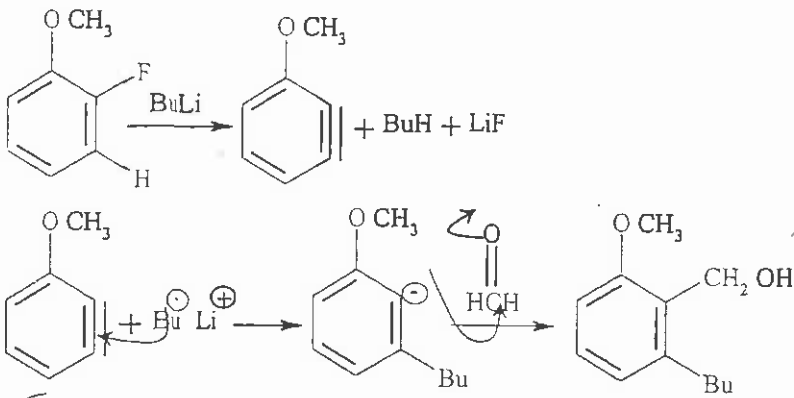
(ورودی ۷۲)



تمرین : محصول اصلی واکنش زیر عبارت است از:



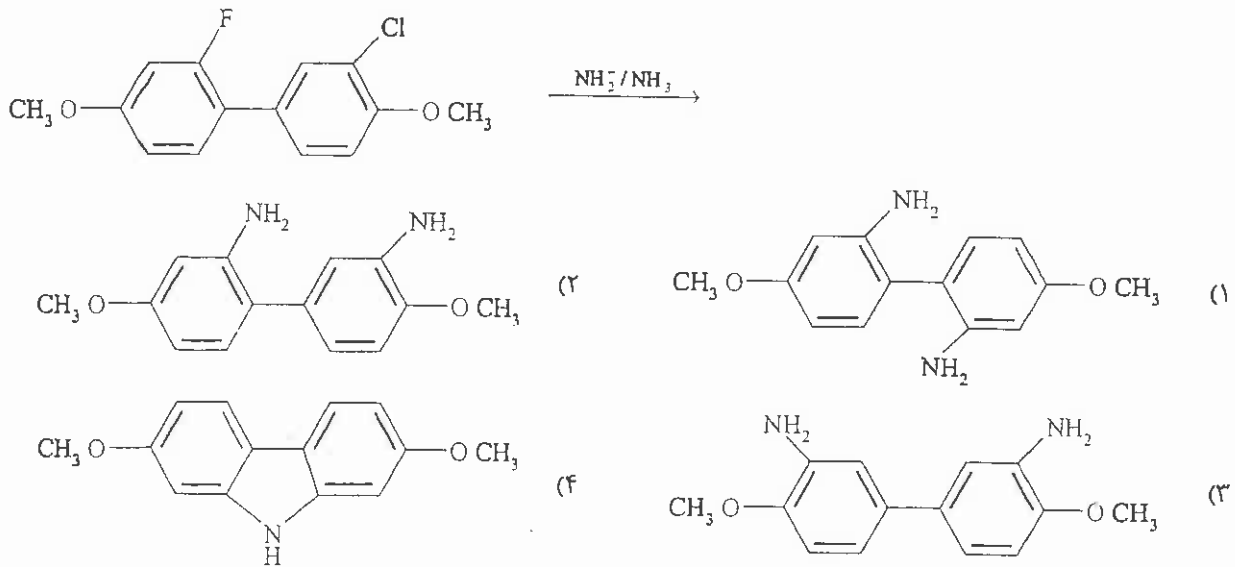
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



بارمندی به OCH₃ نزدیکتر - پایدارتر

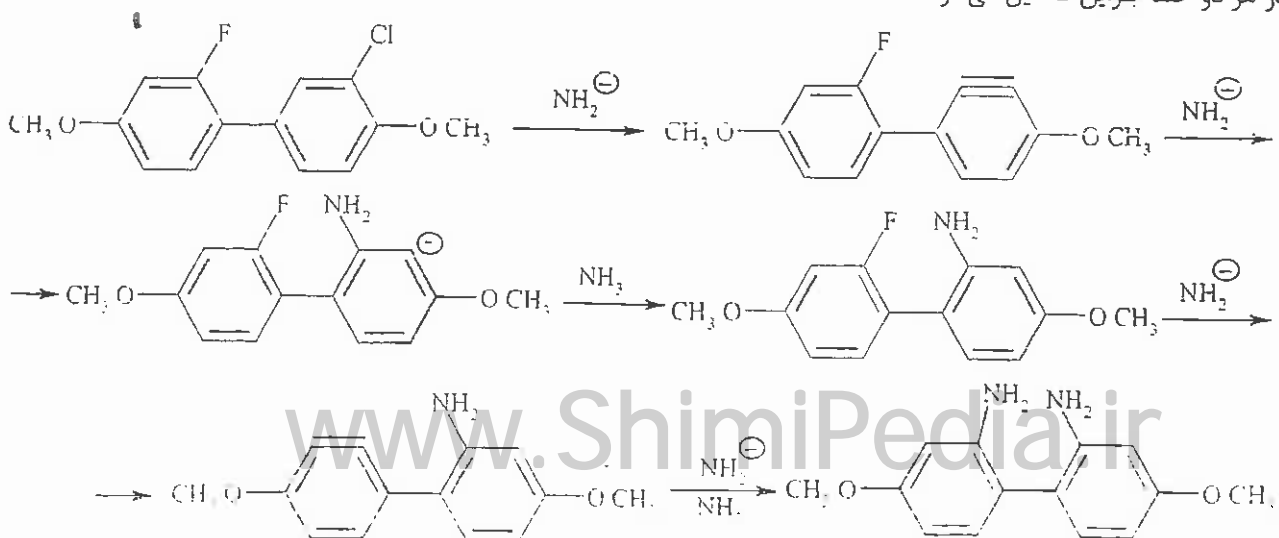
(ورودی ۸۰)

تمرین : محصول واکنش مقابل عبارتست از:



حل :

در هر دو حلقه بنزاین تشکیل می شود.

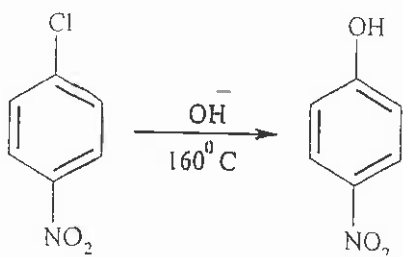
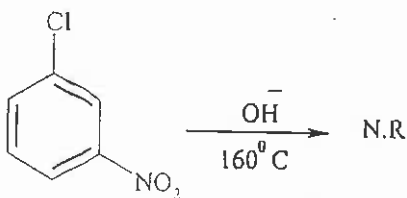
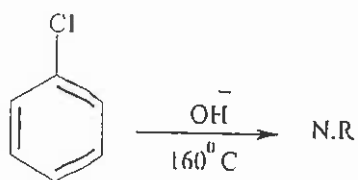


توجه: بار منفی بعد از حمله نوکلئوفیلی NH_2^- کنار OCH_3 قرار می‌گیرد تا بر اثر کشندگی اکسیژن گروه سوکسی بانداز شود

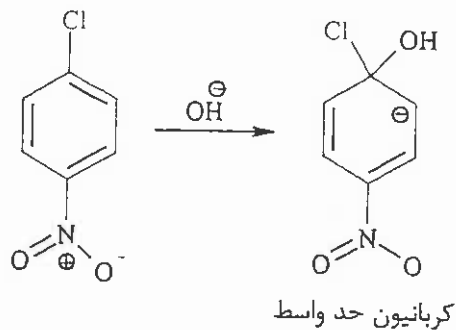
ب - مکانیسم جایگزینی نوکلئوفیلی دو مولکولی :

این مکانیسم شامل جایگزینی نوکلئوفیلی به جای گروه ترک کننده هالوژن متصل به حلقه آروماتیک است. برای انجام این واکنش باید در موقعیت ارتو یا پارا نسبت به گروه ترک کننده، گروه کشنده رزونانسی وجود داشته باشد.

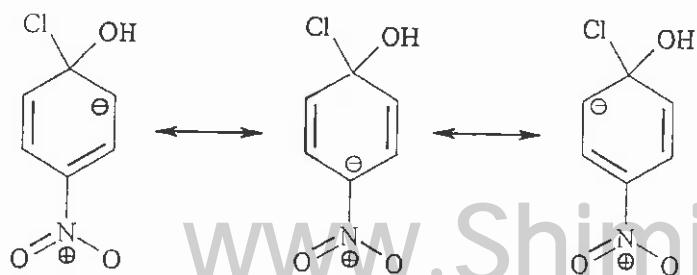
تذکر : گروه‌هایی مثل NO_2 ، CN ، $\text{C}=\text{O}$ و ... کشنده رزونانسی هستند. ولی گروه‌هایی مثل CF_3 با همه توانایی در کشندگی، جزء کشنده‌های رزونانسی نیستند و در انجام جایگزینی نوکلئوفیلی دو مولکولی مفید نیستند.



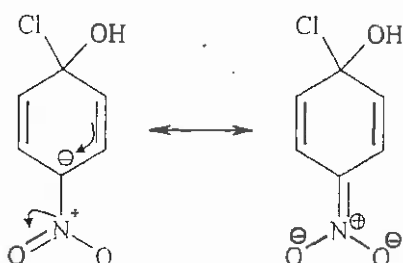
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



این کربانیون حد واسط دارای فرمهای رزونانسی زیر است:



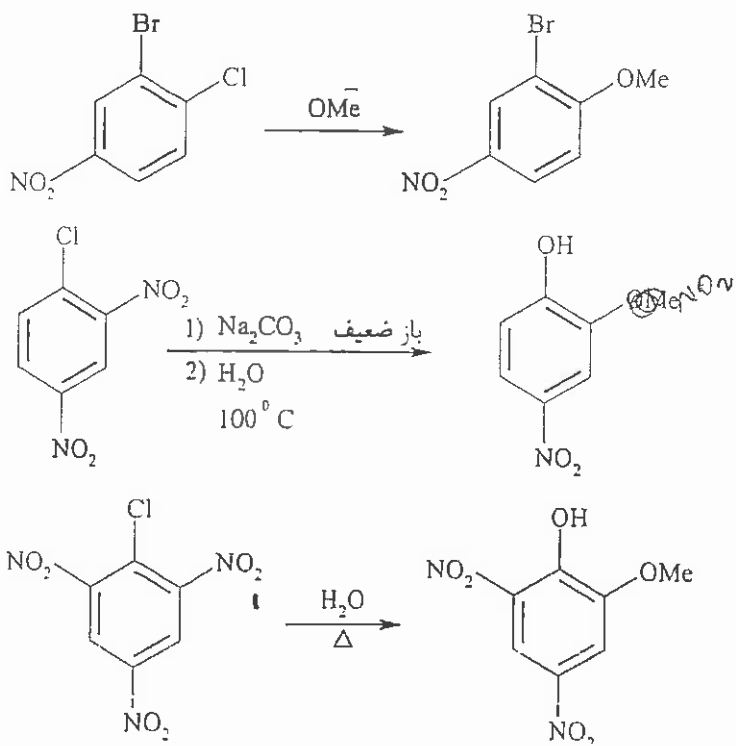
متماهده می‌شود که در یکی از فرم‌های رزونانسی، بار منفی در کنار گروه NO_2 قرار گرفته است که هم با کشیدن الکترون و هم به طور مهم‌تر با مشارکت گروه NO_2 در رزونانس آن را پایدار می‌کند.



فرم پایدار - بار منفی بر روی عنصر الکترونگاتیو اکسیژن قرار گرفته است.

ولی CF_3 توانایی ایجاد رزونانس و پایدار کردن بار منفی را ندارد.

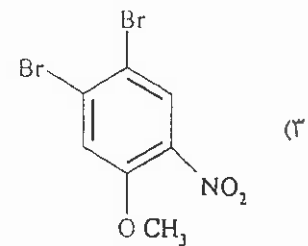
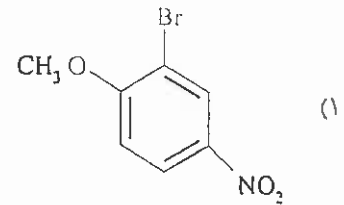
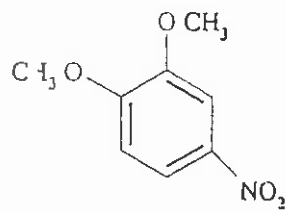
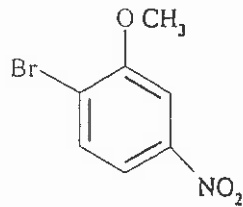
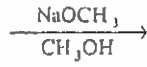
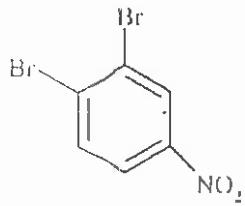
مثال :



در مثال‌های بالا مشاهده می‌شود که وقتی تعداد گروه‌های NO_2 را موقعیت ارنو و بارها زیاد می‌شود، واکنش راحت‌تر انجام می‌شود.

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(برودی ۷۷)



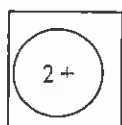
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

در واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی روی حلقه آروماتیک نوکلئوفیل به جای گروه ترک کننده ای قرار می گیرد که در موقعیت ارتو یا پارای آن گروه کشنده رزونانسی حضور دارد.

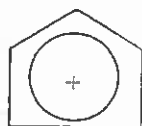
سوالات پایان فصل نهم

(ورودی ۶۸)

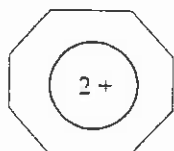
۱ - ترکیبات آروماتیک و ضدآروماتیک را مشخص کنید.



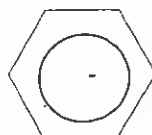
(A)



(B)



(C)



(D)

(۱) A و C آروماتیک، B و D ضد آروماتیک

(۲) A و D آروماتیک، B و C ضد آروماتیک

(۳) هر چهار مولکول آروماتیک هستند.

(۴) هر چهار مولکول ضدآروماتیک هستند.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در ترکیبات حلقوی که در آن‌ها تمام اتم‌های تشکیل‌دهنده حلقه کربن است و تمام کربن‌ها هیبرید sp^2 همراه با رزونانس کامل دارند تعداد الکترون‌های سیستم π از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

(بار الکتریکی) - تعداد کربن‌های تشکیل‌دهنده حلقه = تعداد الکترون‌های سیستم π در حال رزونانس

بنابراین:

$$A \Rightarrow 4 - (+2) = 2 \quad 4n + 2 = 2 \quad n = 0 \text{ آروماتیک}$$

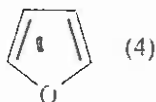
$$B \Rightarrow 5 - (+1) = 4 \quad 4n = 4 \quad n = 1 \text{ ضدآروماتیک}$$

$$C \Rightarrow 8 - (+2) = 6 \quad 4n + 2 = 6 \quad n = 1 \text{ آروماتیک}$$

$$D \Rightarrow 7 - (-1) = 9 \quad 4n = 8 \quad n = 2 \text{ ضدآروماتیک}$$

(ورودی ۷۹)

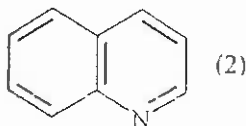
۲ - کدامیک از ترکیب‌های زیر آروماتیک هستند؟



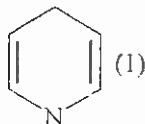
(4)



(3)



(2)



(1)

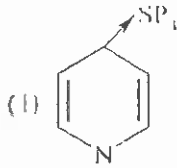
(۱) 1 و 2 و 3 و 4

(۲) 4 و 2

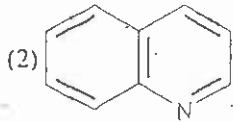
(۳) 1 و 2 و 3

(۴) 1 و 3

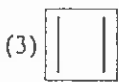
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



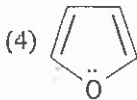
غیراروماتیک



سیستم π ده الکترون مزدوج دارد. آروماتیک
 $4n + 2 = 10$
 $n = 2 \Rightarrow$



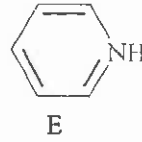
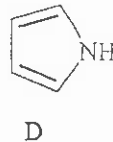
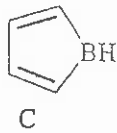
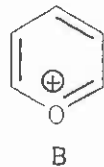
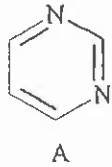
سیستم π 4 الکترون مزدوج دارد. ضدآروماتیک
 $4n = 4$
 $n = 1 \Rightarrow$



سیستم π 6 الکترون مزدوج دارد. آروماتیک
 $4n + 2 = 6$
 $n = 1 \Rightarrow$

(ورودی ۸۰)

۳- ترکیب‌های آروماتیک کدامند؟



(۲) A و D و E و C

(۱) A و B و C و E

(۴) A و B و E و C

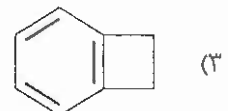
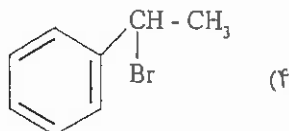
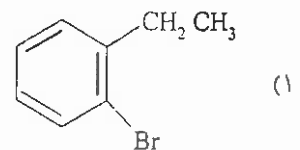
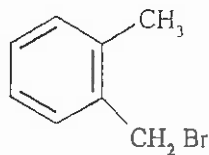
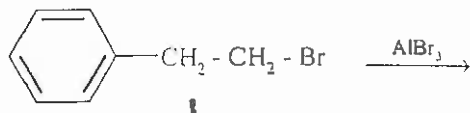
(۳) A و B و D و E

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

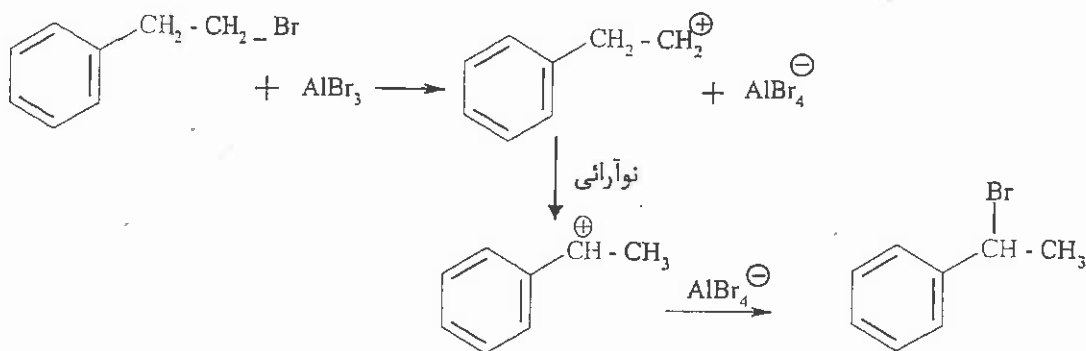
ترکیبات A و B و D با شش الکترون و پیروی از قاعده $4n + 2$ آروماتیک هستند. در ترکیب C بوراورییتال خالی دارد پس ابرالکترون غیرمستقر با 4 الکترون دارد که ضد آروماتیک است. در ترکیب E بیریدین پروتون دار شده و هم چنان آروماتیک است.

(ورودی ۷۴)

۴- محصول عمده واکنش مقابل کدام است؟

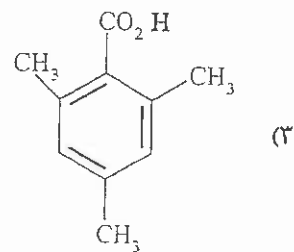
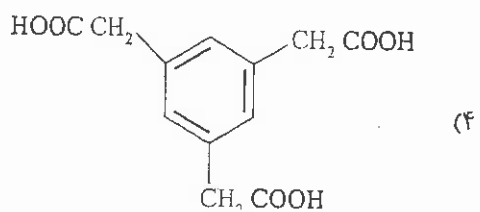
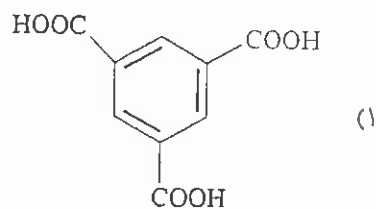
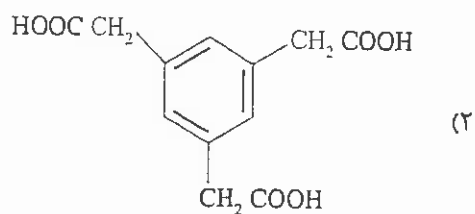
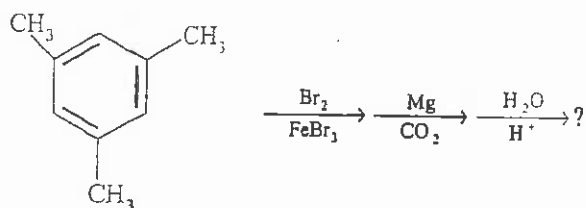


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

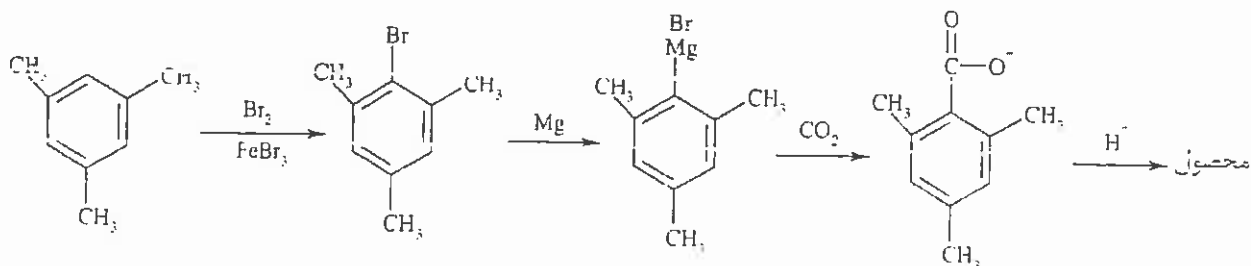


۵ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۸)

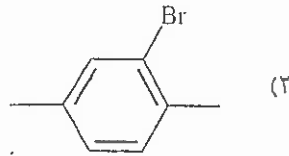
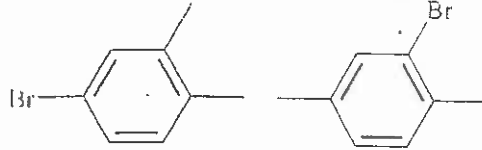
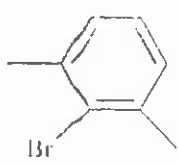


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

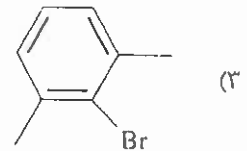
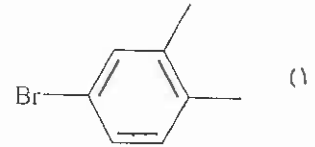


(زردی ۷۵)

۶- کدام ترکیب در اثر واکنش با KNH_2 بیش از یک محصول تولید می‌کند؟



(۴) هر سه



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

