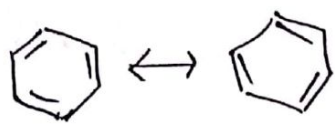


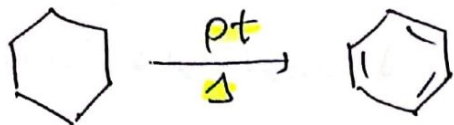
II



دو حلقه بنزن ← آروماتیک ← مسطح
 تمام کربن ها sp^2
 قاعده هکسل $(4n+2)$

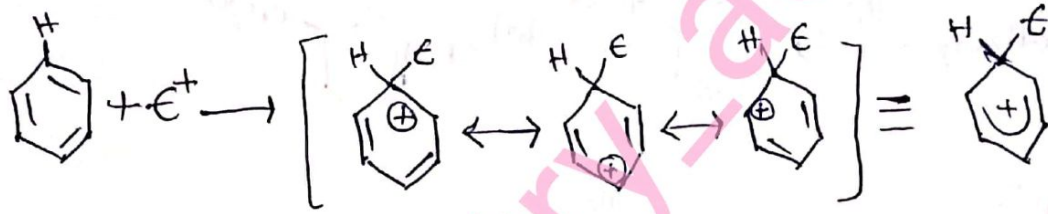
2 فرم رزونانسی بینهاد ککول
 مهم ترین منبع نفت خام

راه دیگر تولید بنزن، هیدروژن گیری از سیلوکلان با کاتالیزور (Ni, Pd, Pt)

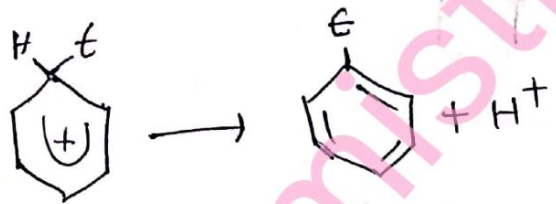


حلقه بنزن در مقابل واکنش های اغرایسی مقاومت می کند اما چنانچه نوکلئوفیلی را انجام می دهد که ۲ مرحله دارد
 مرحله آهسته ← حلقه نوکلئوفیل (E^+) به حلقه و بهم فوران آروماتیسیتی
 مرحله سریع ← H^+ جدا شده و آروماتیسیتی حلقه دوباره برمی گردد.

مرحله ۱



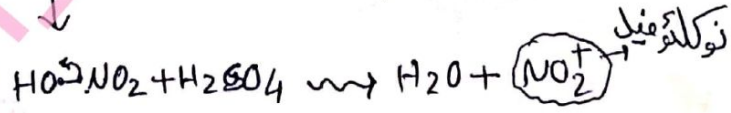
مرحله ۲



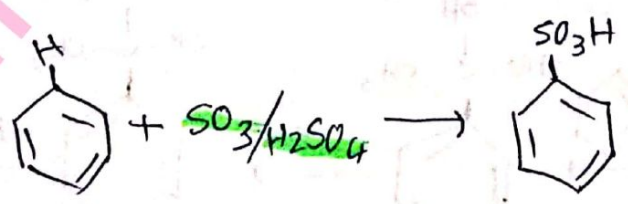
* در مرحله آهسته، گروه های دهنده E^- بواسطه را پایدار و گروه های کشنده E^+ بواسطه را ناپایدار می کنند در نتیجه روی سرعت واکنش مؤثر هستند.

واکنش های بنزن

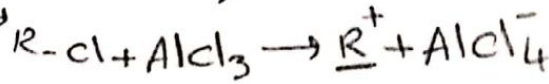
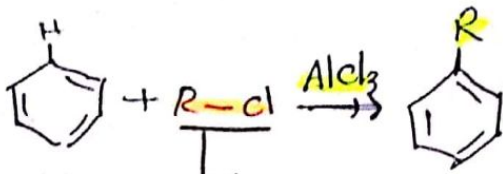
الف) نیتراسیون حلقه:



ب) سولفوناسیون:

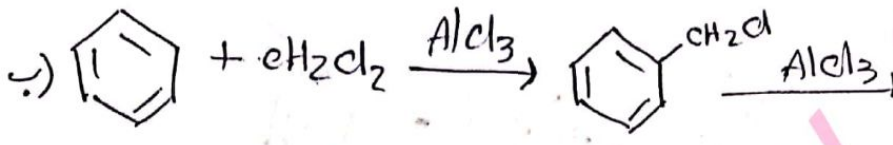
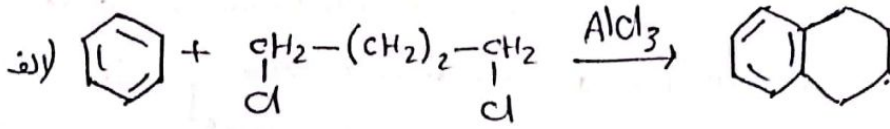


* از حل کردن گاز SO_3 در H_2SO_4 ، اسید سولفوریک در کثیف یا اولیوم حاصل می شود.

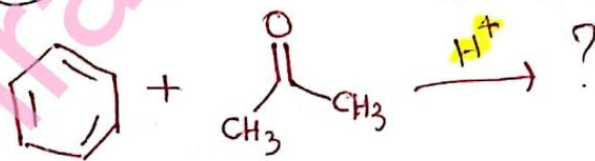
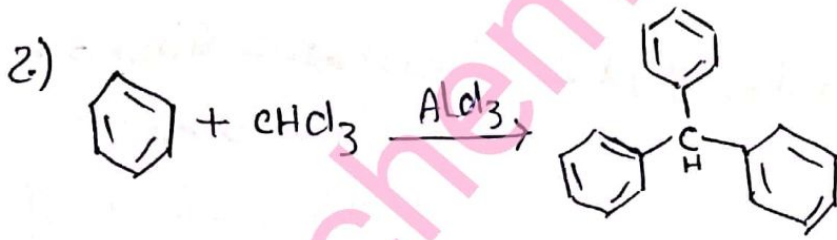
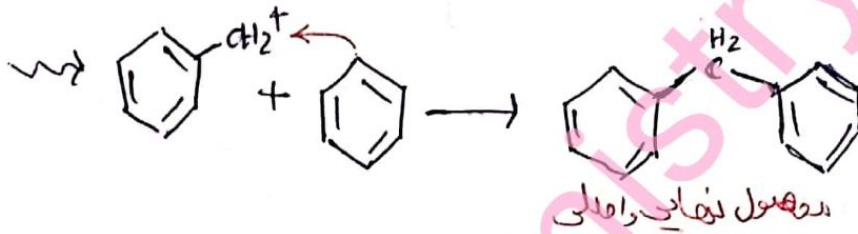


این با توجه به ایجاد کربوکاتیون امکان
نوآرایی وجود دارد.

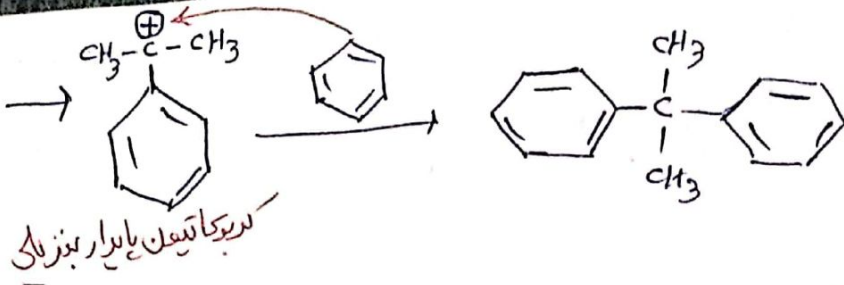
نکته: از هر روشی که کربوکاتیون حاصل شود، واکنش با نشین الکترو فیل فریل - کرافتس صورت می گیرد.



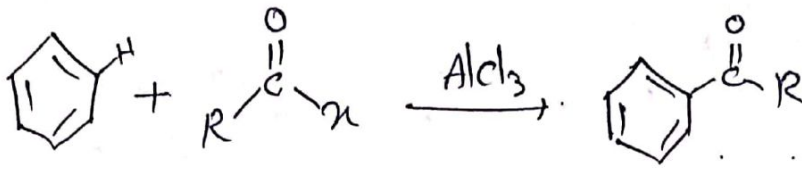
کربوکاتیون دوم
تبدیل کربوکاتیون ایجاد است
و سریع تر از اولی تشکیل می شود



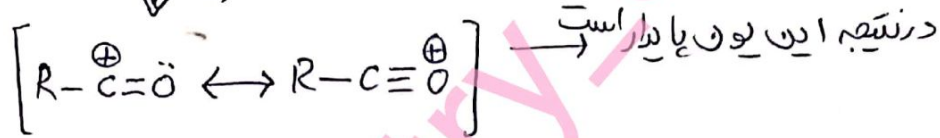
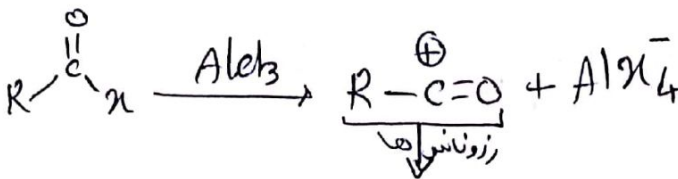
۳



(۳) آسیل دار کردن فریدل-کرافتس



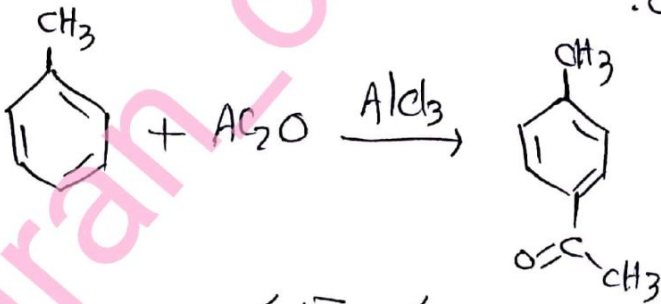
در مرحله اول، یون آسیلونیوم به عنوان الکتروفیل تولید می شود



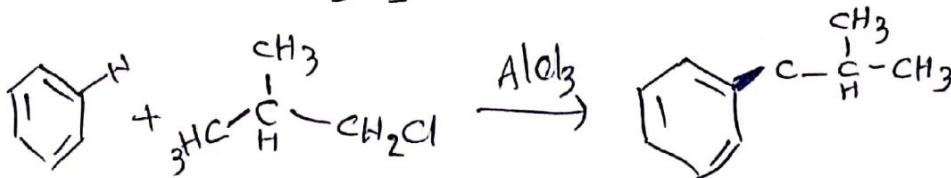
مثال:



نکته ← انیدریدها $(\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R})$ نیز مانند $(\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl})$ در واکنش های جانشینی الکتروفیلی شرکت می کنند و یون آسیلونیوم را به عنوان الکتروفیل ایجاد می کنند، بطور کلی خصوصیات رفتاری انیدریدها مانند $(\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl})$ است. مثال:

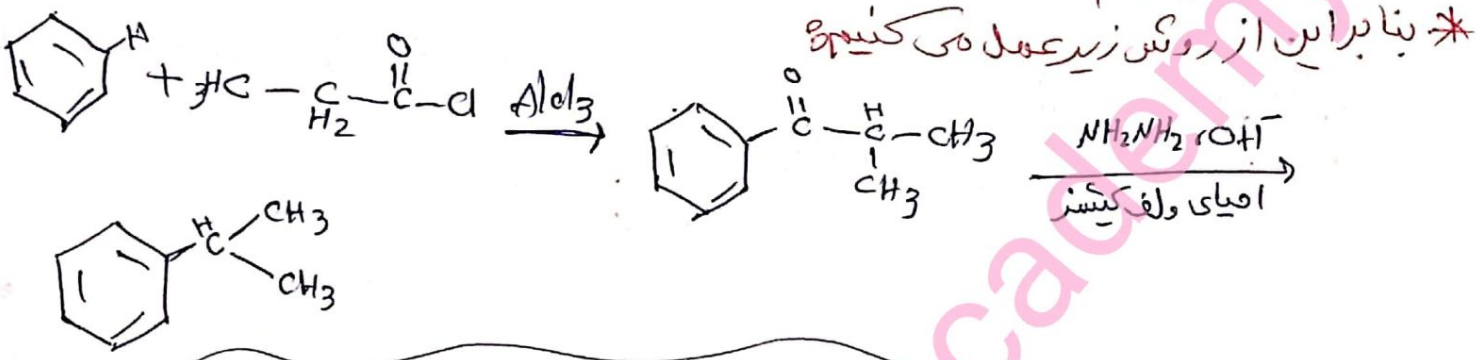
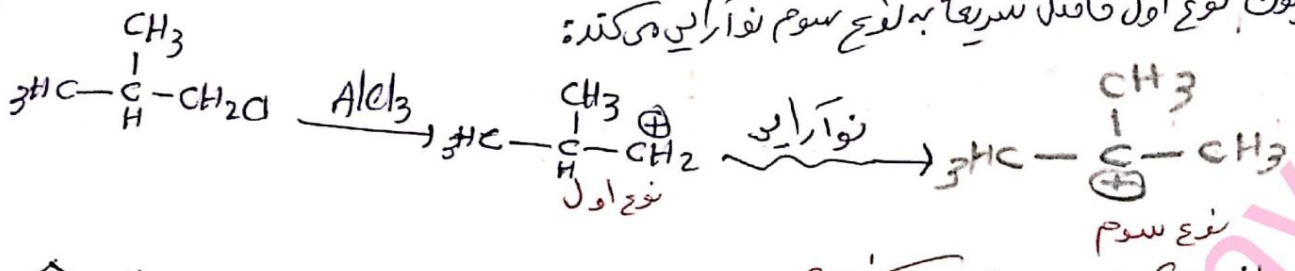


نکته ← در مواقعی که می خواهیم گروه آلکیلی را به ولج بزنیم متصل کنیم ولی امکان نواز آن ترکیباتیون حاصل وجود دارد از روش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس نمی توان استفاده کرد، بلکه از روش آسیلاسیون فریدل-کرافتس و سپس احیای کلمنسن یا اولف کیشر استفاده می شود. مثلاً ترکیب زیر از روش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس تهیه نمی شود:

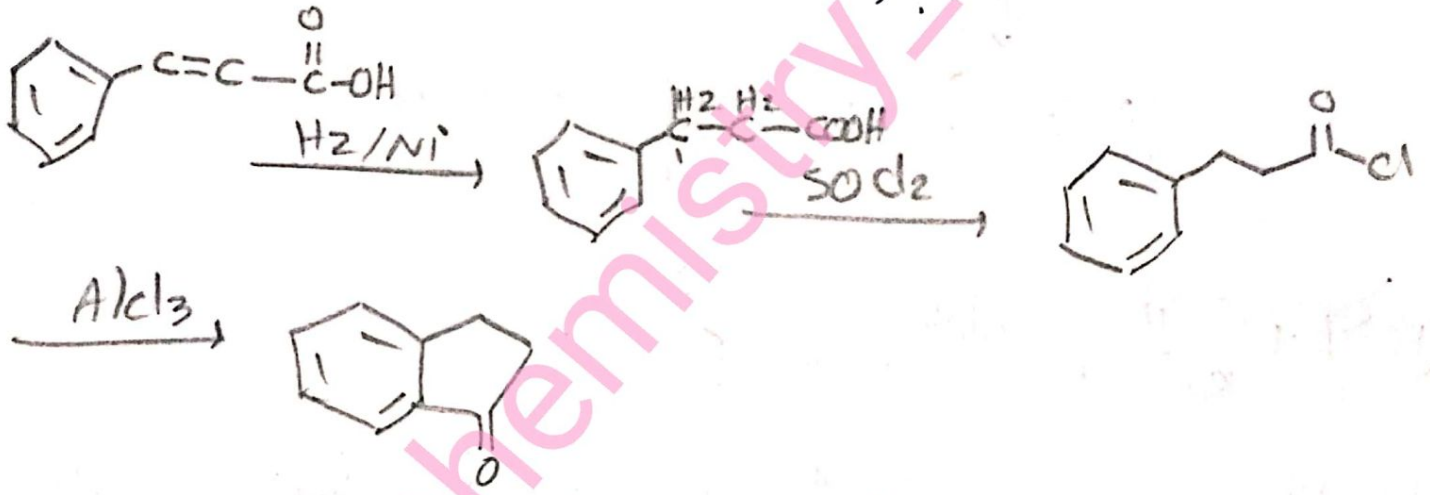


۱۴

زیرا کربوکاتیون نوع اول حاصل سریعاً به نوع سوم نوازی می‌کند:

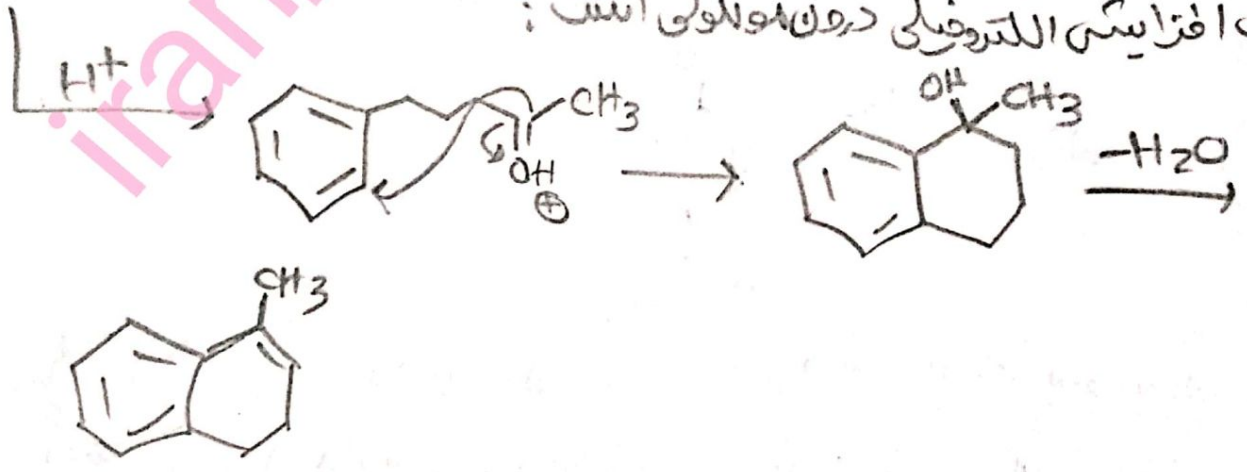


محصول واکنش چیست؟ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} ?$

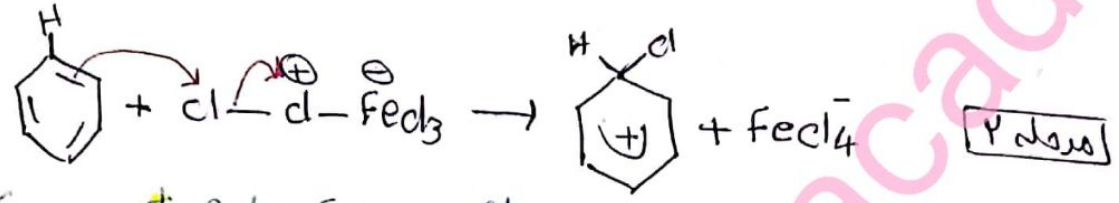
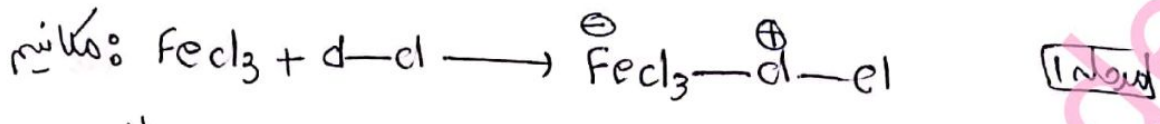
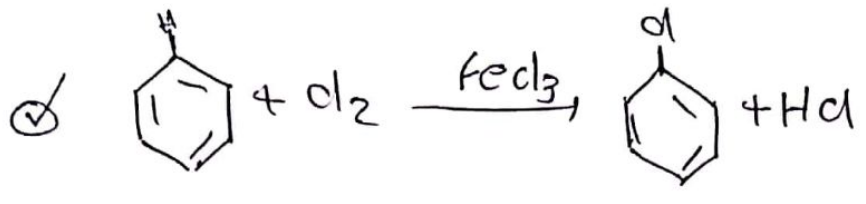
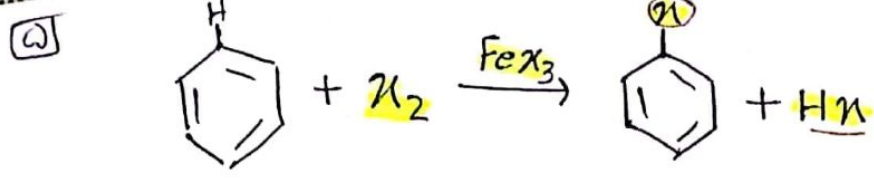


محصول واکنش چیست؟ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{H}_3\text{PO}_4} ?$

واکنش افزایش الکتروفیلی درون مولکولی است:



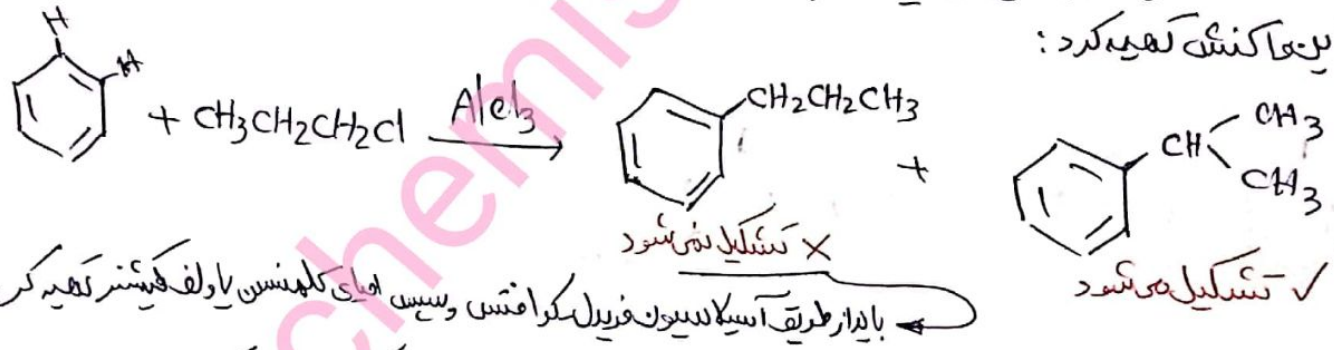
۵) هالوژناسیون ولقه:



نکته: انواع اسیدهای لوئیس مانند H^+ , BCl_3 , $FeBr_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ در واکنش‌های آکدیل‌دار کردن فریل‌گرافتس و هالوژناسیون ولقه بنزین به عنوان کاتالیزور بکار روند.

۴) محدودیت واکنش فریل-گرافتس:

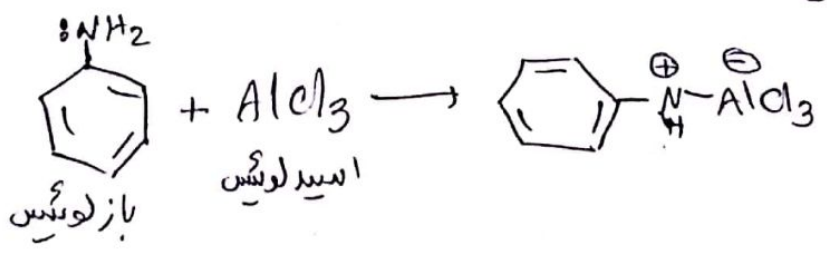
همان‌طور که ذکر شد همان نوآرای در کربوکاتیون واسط وجود دارد پس نمی‌توان بعضی محصولات مورد نظر را از این واکنش تهیه کرد:



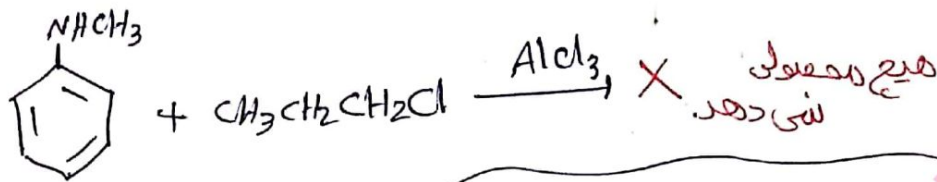
باید از طریق آسید لوئیس فریل-گرافتس و سپس ای‌ای کلیمینس یا اولف-کلمنسر تهیه کرد.

۴) اگر روی ولقه بنزن، گروه‌های کسوفه حضور داشته باشند، دانسیته الکترونی ولقه کم می‌شود در نتیجه قادر به جذب الکترونیلهای ضعیفی مثل R^+ و یا یون آسید لوئیس $R-C=O^+$ نیست و آکدیل‌دارکننده یا آسید‌دارکننده فریل-گرافتس انجام نمی‌شود.

۵) اگر روی ولقه گروه‌های NH_2 یا NHR یا NR_2 وجود داشته باشد واکنش فریل-گرافتس انجام نمی‌شود زیرا این گروه‌ها با دادن جفت e^- خود به اوربیتال خالی اسید لوئیس آن را غیرفعال کرده و از بین می‌برند علاوه بر این در نتیجه آن در کنار ولقه با رهنیت تشکیل می‌گردد که سبب غیرفعال شدن ولقه می‌شود در نتیجه قادر به جذب R^+ نیست.



۱۴) محصولات حاصل از آلکیل دار کردن فریدل-کرافتس، به دلیل حضور گروه دهنده آلکیل، دانسیته الکترونی بیش از بنزن داشته، در نتیجه در جذب الکترونیل R^{\oplus} با حلقه رهاقت می کنند و محصولاتی را می دهند که دو یا چند گروه آلکیل روی حلقه جانشین شده است.



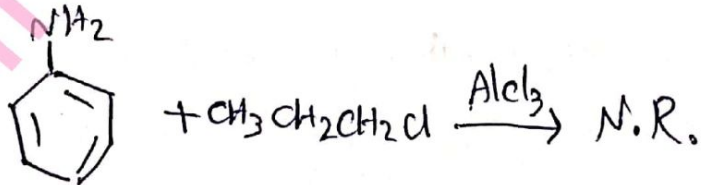
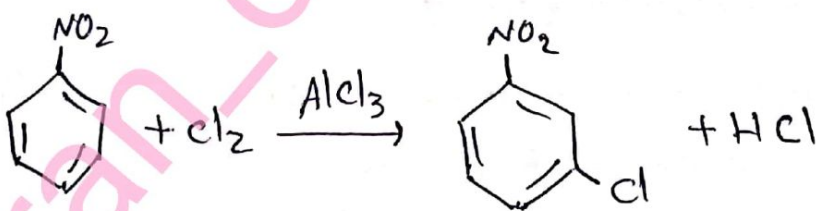
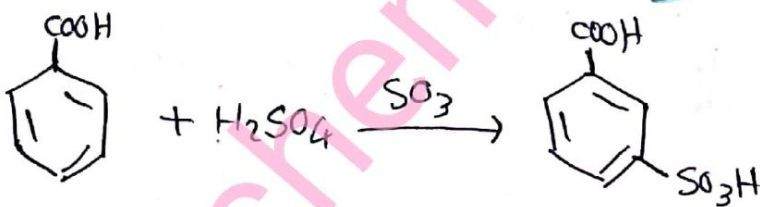
* اثر استخلاف روی جانشین پذیری حلقه بنزن و جهت رهن آنها در واکنش های جانشینی الکترونیل

۱) استخلافات الکترون دهنده که فعالیت حلقه بنزی را در مقابل الکترونیل افزایش می دهند، هدایت کننده اورتو و پارا هستند مانند $-OR, -NR_2, -NHR, -NH_2, HO-$...

۲) استخلاف e^- کسندنده که فعالیت حلقه بنزی را در مقابل الکترونیل کاهش می دهد، هدایت کننده متا هستند مانند: $-OH, -C(=O), -CN, -NO_2, -NH_3^+$...

۳) هالوژن ها فعالیت حلقه را در مقابل الکترونیل کاهش می دهند، ولی هدایت کننده اورتو و پارا هستند. نکته: غیر از اثرات جهت زهی، اثرات فضایی نیز مؤثر است، وقتی که اندازه استخلاف الکترونیل بزرگ می شود، پیش تر حصول در موقعیت پارا است.

مثال ها:

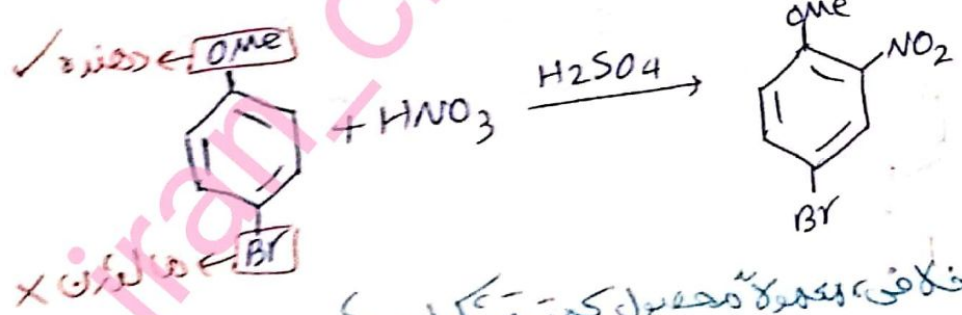
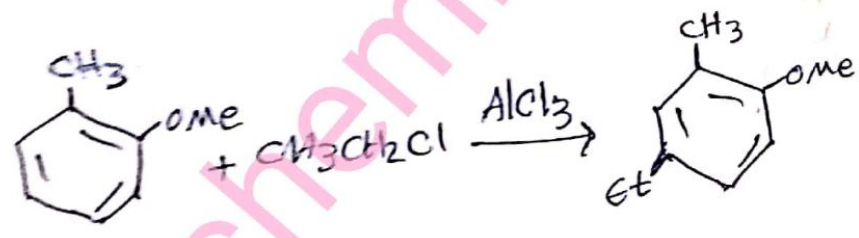
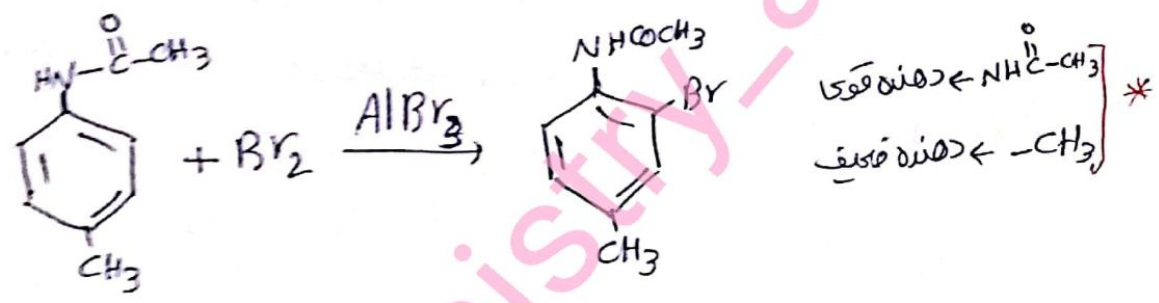
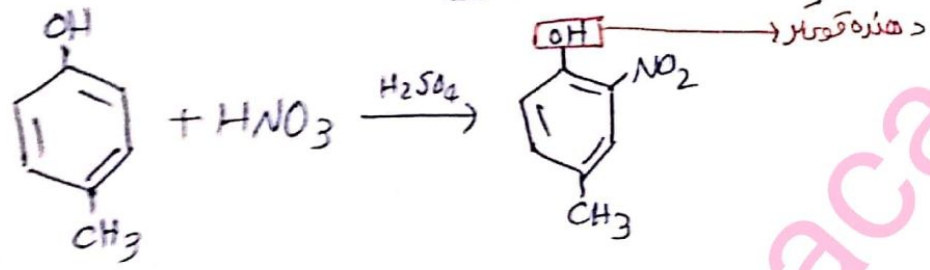


✓

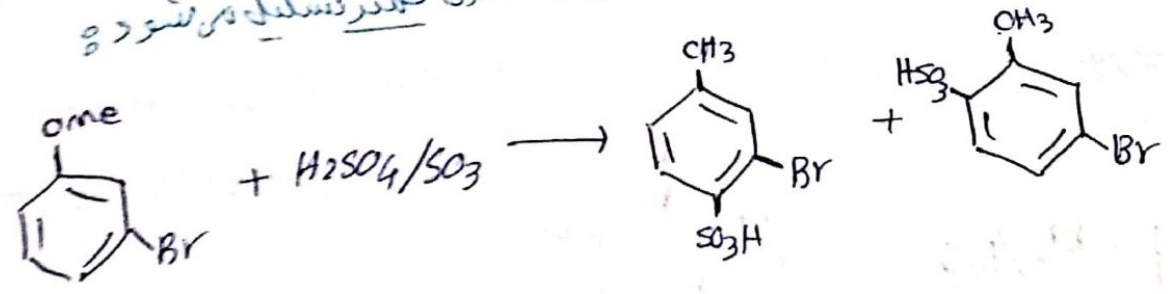
جهت افزایش الکتوفیلی روی حلقه در صورتی که دو یا چند استخلاف روی حلقه باشند

- ۱ اگر گروه دهنده و بازننده جهت دهی با گروه دهنده قوی تر است.
- ۲ ~ ~ ~ کشنده ~ ~ ~
- ۳ اگر یک گروه دهنده و یک گروه کشنده بازننده جهت دهی با گروه دهنده است.
- ۴ اگر گروه دهنده و هالوژن روی حلقه باشند، جهت دهی با گروه دهنده است.
- ۵ اگر گروه کشنده و هالوژن ~ ~ ~ با هالوژن است.

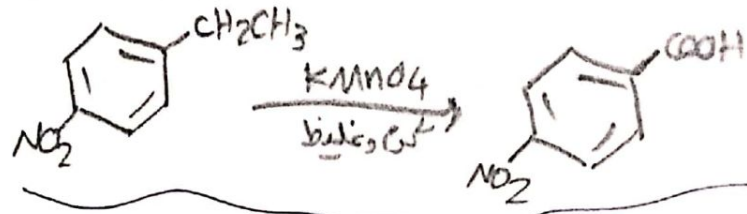
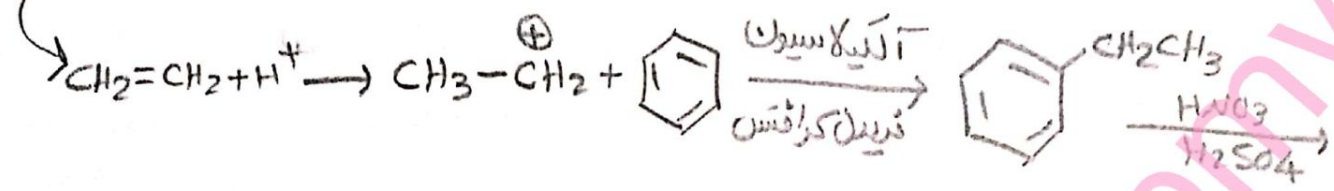
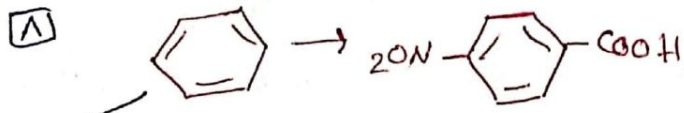
مثال ها



نکته در موقعیت بین ۲ گروه استخلافی، معمولاً محصول کمترین تسکین منسوب است



بندان مکانیسم تبدیل آن محصول چیست!



۲) واکنش دسولفوناسیون؟



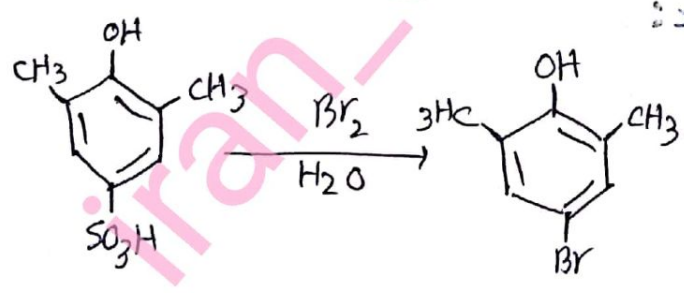
اگر بتون سولفونیک اسید را در حضور اسید با آب حرارت دهیم، گروه $-SO_3H$ از روی حلقه خارج می شود.

قرار دادن گروه $-SO_3H$ یک واکنش مهم در میان واکنش های جانبی الکترونی است زیرا واکنش های زیر روی آن قابل انجام شدن می باشند.

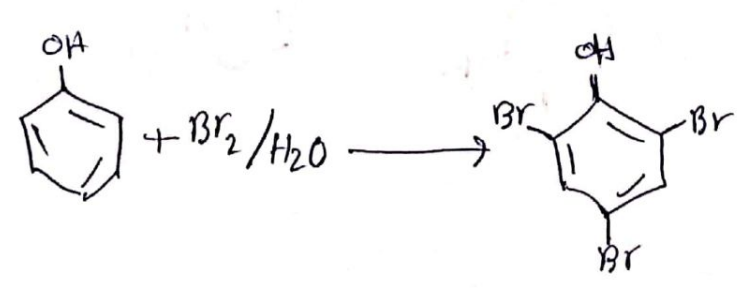
۱) اگر با سود سرد یا حرارت دهیم، به جای SO_3H عامل OH قرار می گیرد:



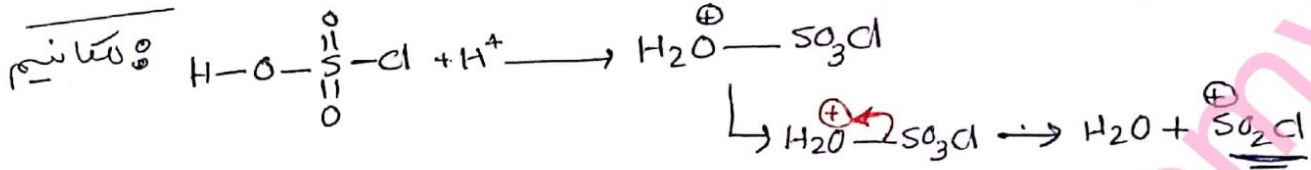
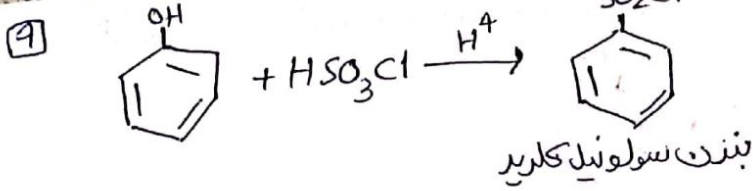
۲) اگر با هالوژن در حضور اسید لوویس حرارت دهیم، در صورتی که هالوژن دو کیفیت دیگری برای پادشاهی نداشته باشد، به جای SO_3H قرار می گیرد:



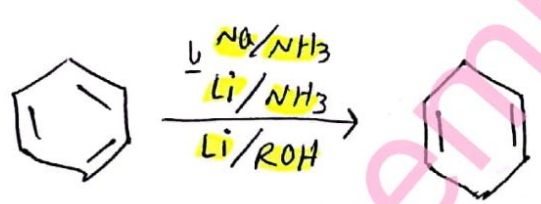
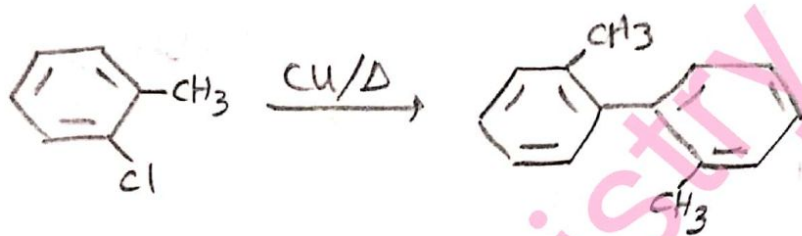
نکته \leftarrow فنل در محیط آب به صورت یون فنوکسید است که در آن حلقه غنی از الکترون بوده و به راحتی Br^+ را جذب می کند و نیازی به اسید لوویس نیست.



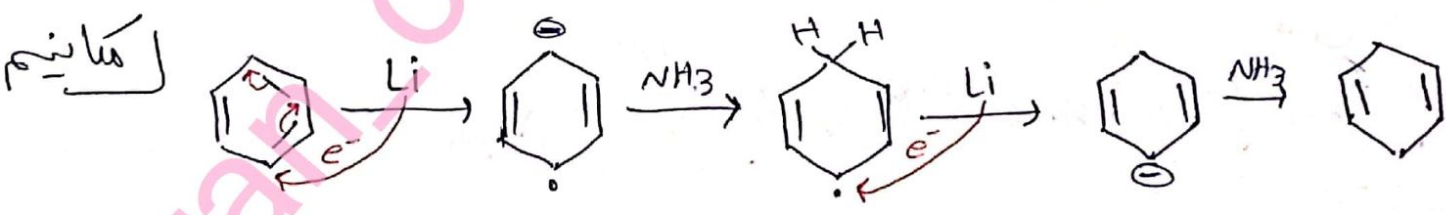
واکنش با کلرو سولفونیک اسید:



واکنش اولی: در این واکنش دو مولکول آریل هالید در حضور کاتالیزور مس با هم جفت شده و پیوندی را تشکیل می‌دهند.

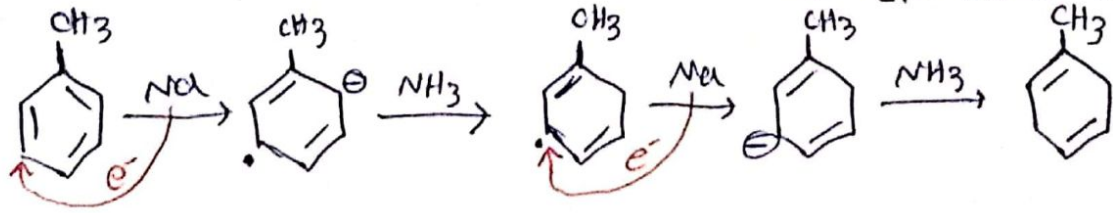


اصیای بیج طلقه بنزنی:
 اکثر بنزن را با فلزات گروه اول در آمونیاک مایع یا الکل قرار دهیم؛ ترکیب زیرجاول حاصل می‌شود، محصول در واقع نتیجه یفکت یک افزایش اوست.

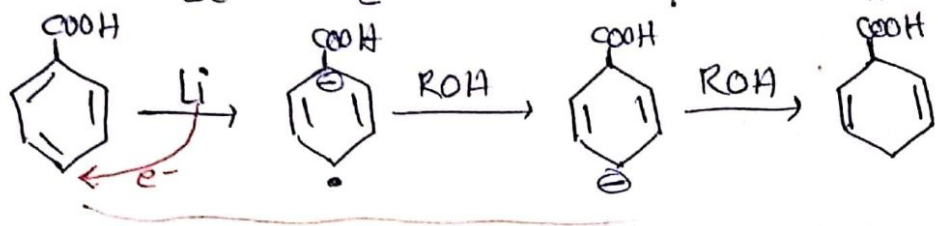


نکات:

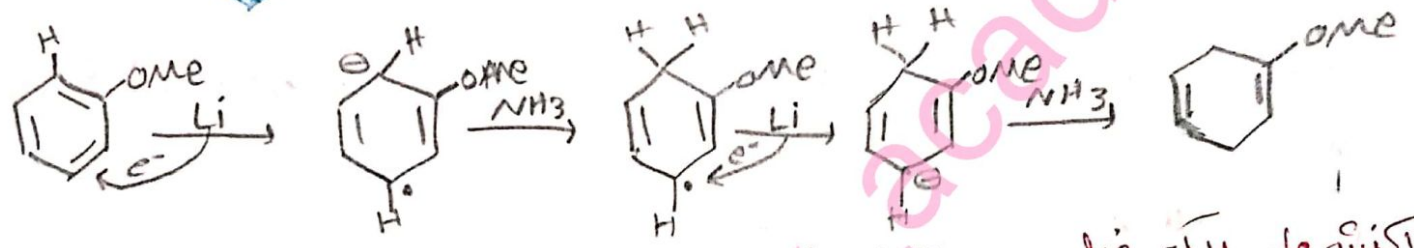
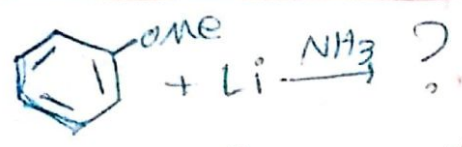
- در اندر زونانس بین آنیون و رادیکال بیشترین فاصله ایجاد می‌شود؛ تا بیشترین پایداری حاصل شود و کمترین دافعه را داشته باشد.
- اگر گروه e^- دهنده ای روی حلقه باشد، در مرحله اول بار منفی روی کربن حامل استخلاف ایجاد نمی‌شود و روی کربن کناری تشکیل می‌شود تا پایداری بیشتری حاصل شود.



۱۰. اگر گروه e^- کشنده روی طلقه باشد، پاره‌تی روی کربن حامل استخلاف تشکیل می‌شود تا پایداری شود.

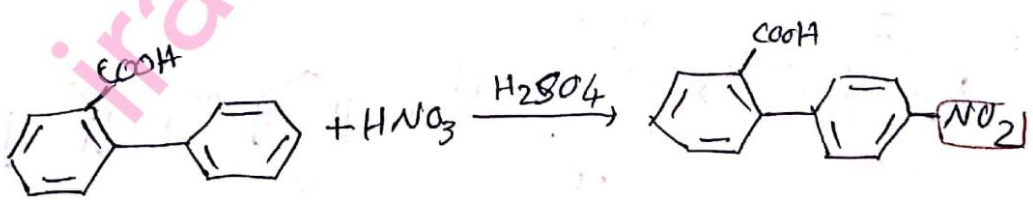
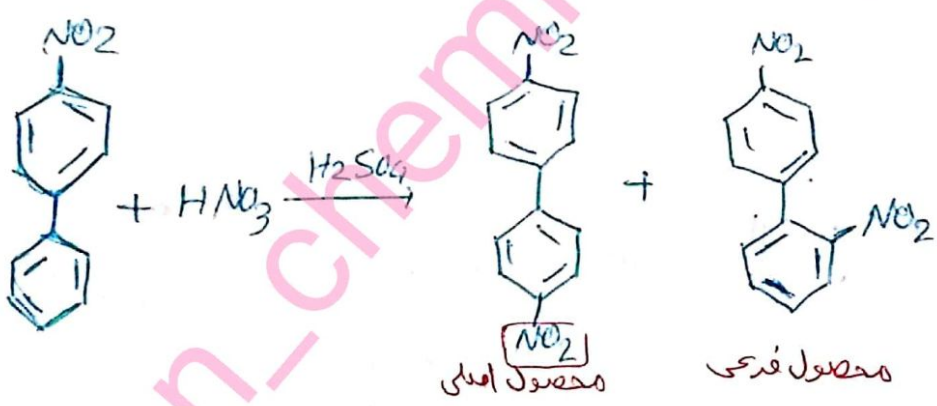


(۵۰)



✓ واکنش‌های الکتروفیلی در پی فنیل‌ها:

در این ترکیبات الکتروفیل به طلقه‌ای حمله می‌کند که داشته الکترونی بیش تری دارد (فعالیت بیشتر)، و طبقه فنیل دیگر به عنوان استخلاف هدایت کننده اورتو و پارا در نظر گرفته می‌شود که با توجه به مهارت مکانی هدایت کننده پارا است.



علیرضا حسینی / مدرس الیمناد شیمی