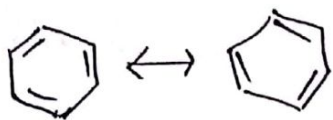


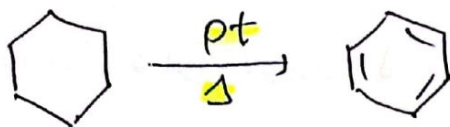
II



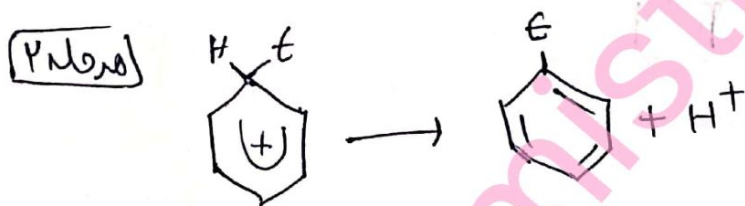
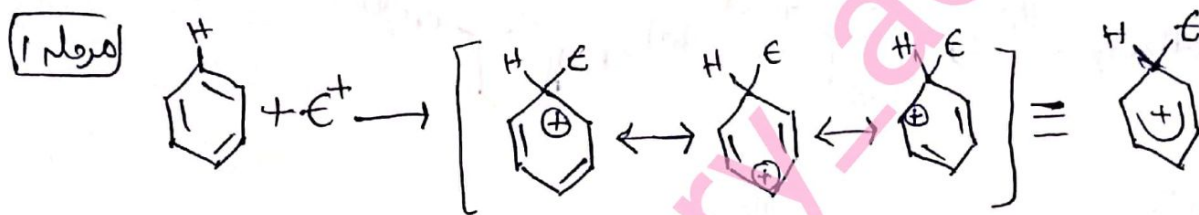
دسته بنزن ← آروماتیک ← مسطح  
 تمام کربن ها  $sp^2$   
 قاعده هکسل  $(4n+2)$

2 فرم رزونانسی بینهاد ککول  
 مهم ترین منبع نفت خام

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



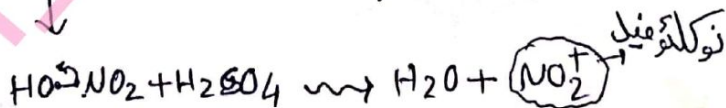
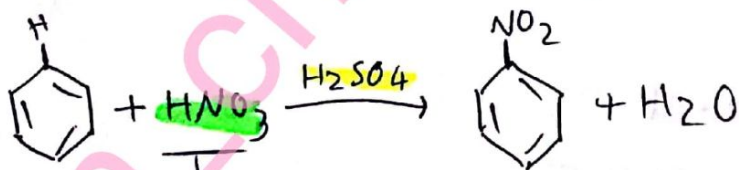
دسته بنزن در مقابل واکنش های اغرایسی مقاومت می کند اما چنانچه نوکلئوفیلی را انجام می دهد که ۲ مرحله دارد  
 مرحله آهسته ← مرحله نوکلئوفیل  $(E^+)$  به حلقه و بهم فوران آروماتیسیتیبه  
 مرحله سریع ←  $H^+$  جدا شده و آروماتیسیتیبه حلقه دوباره برمی گردد.



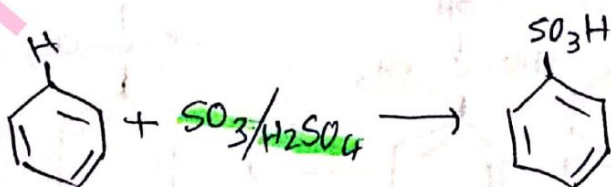
\* در مرحله آهسته، گروه های دهنده  $e^-$  بواسطه را پایدار و گروه های کشنده  $e^-$  بواسطه را ناپایدار می کنند در نتیجه روی سرعت واکنش مؤثر هستند.

واکنش های بنزن

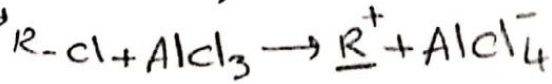
الف) نیتراسیون حلقه :



ب) سولفوناسیون :

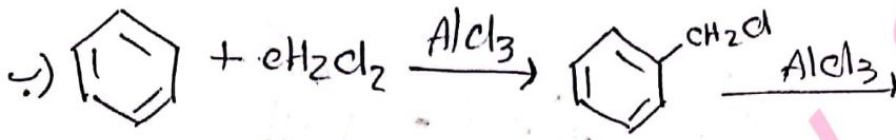
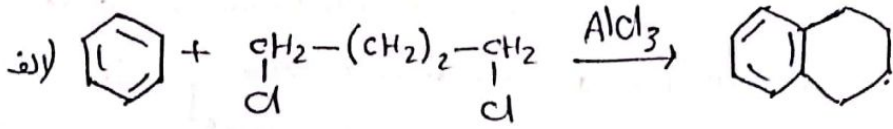


\* از حل کردن گاز  $SO_3$  در  $H_2SO_4$ ، اسید سولفوریک در کشته یا اولیوم حاصل می شود.

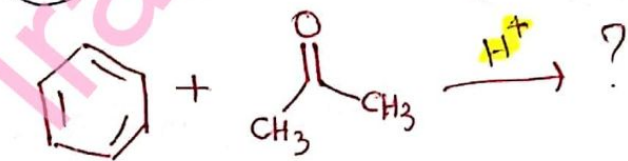
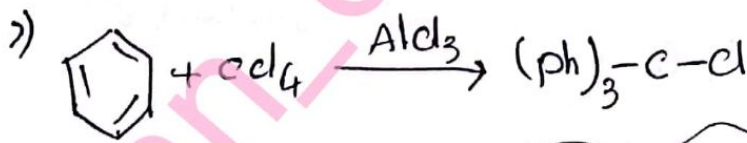
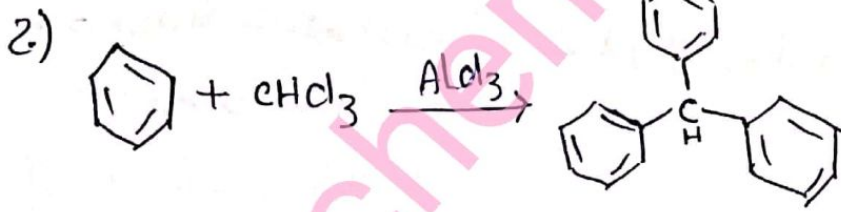
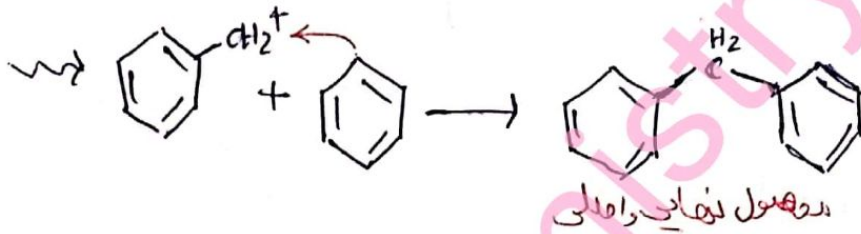


این با توجه به ایجاد کربوکاتیون امکان نوآرایی وجود دارد.

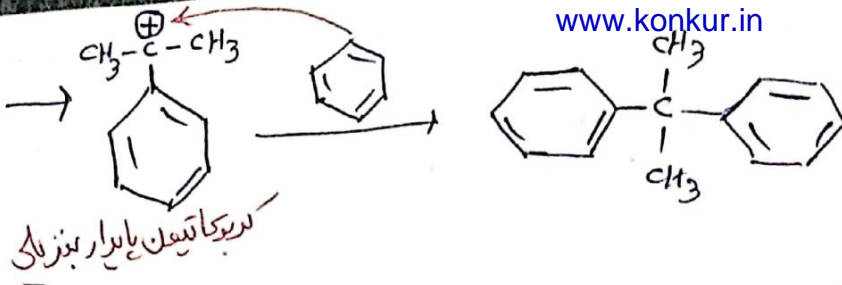
نکته: از هر روشی که کربوکاتیون حاصل شود، واکنش جانشینی الکتروفیلی فریل - کرافتس صورت می گیرد.



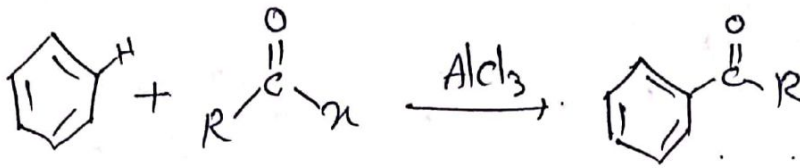
کربوکاتیون دوم  
تبدیل کربوکاتیون ایجاد است  
و سریعتر از اولی تشکیل می شود



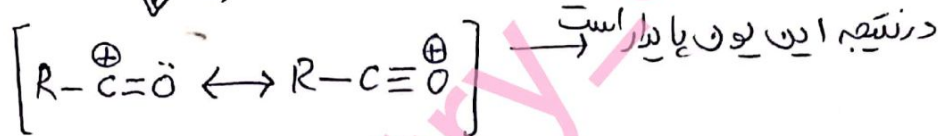
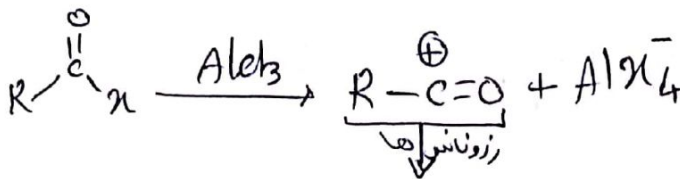
۱۳



(۱) آسیل دار کتون فریدل-کرافتس



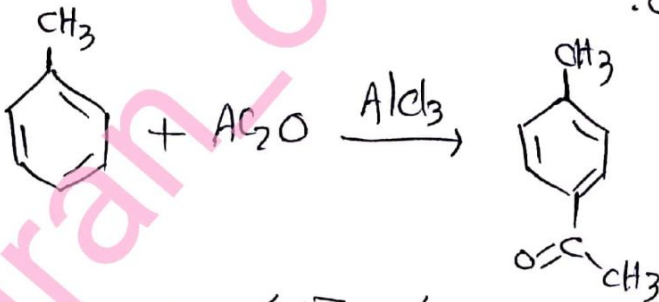
در مرحله اول، یون آسیلونیوم به عنوان الکتروفیل تولید می شود



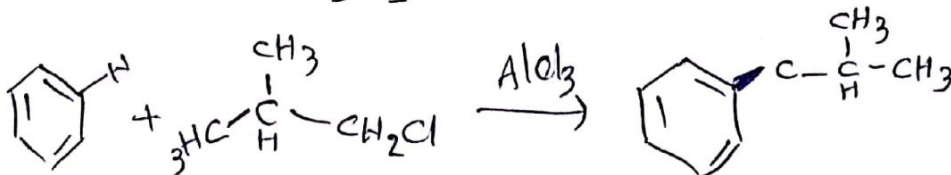
مثال:



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:

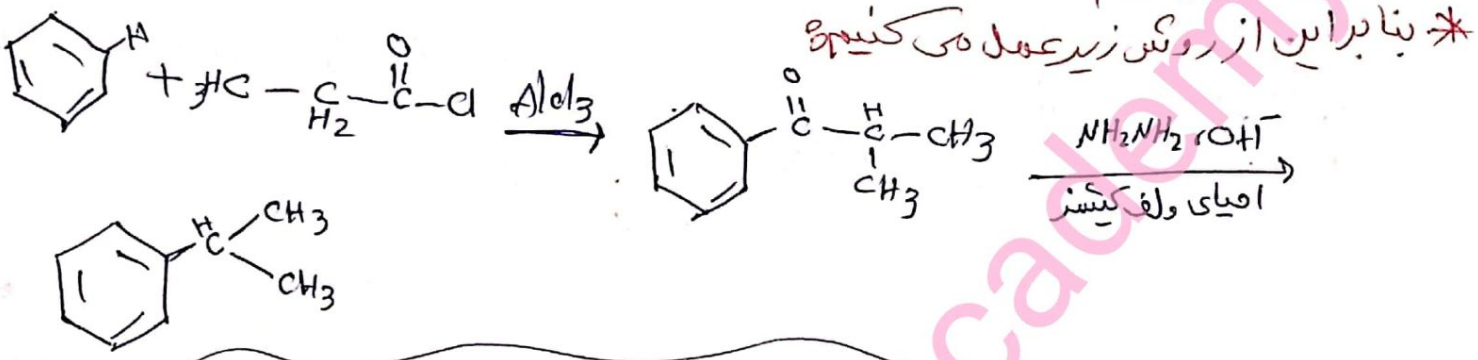
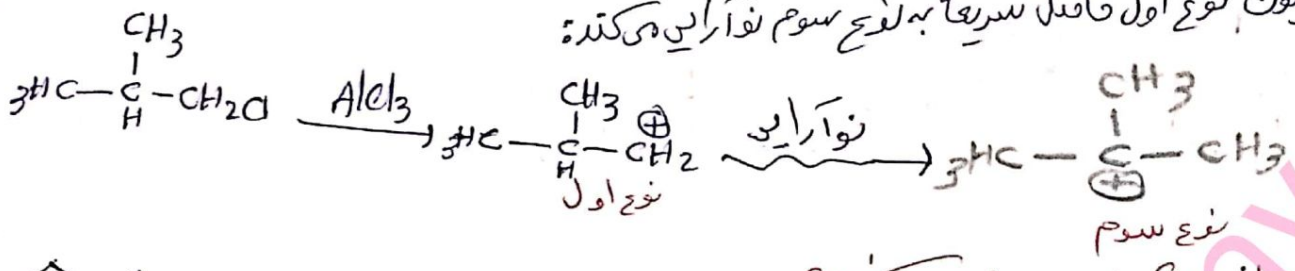


نکته: در مواقعی که می خواهیم گروه آلکیلی را به ولج بزنیم متصل کنیم ولی امکان نواز آن ترکیباتیون حاصل وجود دارد از روش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس نمی توان استفاده کرد، بلکه از روش آسیلاسیون فریدل-کرافتس و سپس احیای کلمنسن یا ولف کیشر استفاده می شود. مثلا ترکیب زیر از روش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس تهیه نمی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

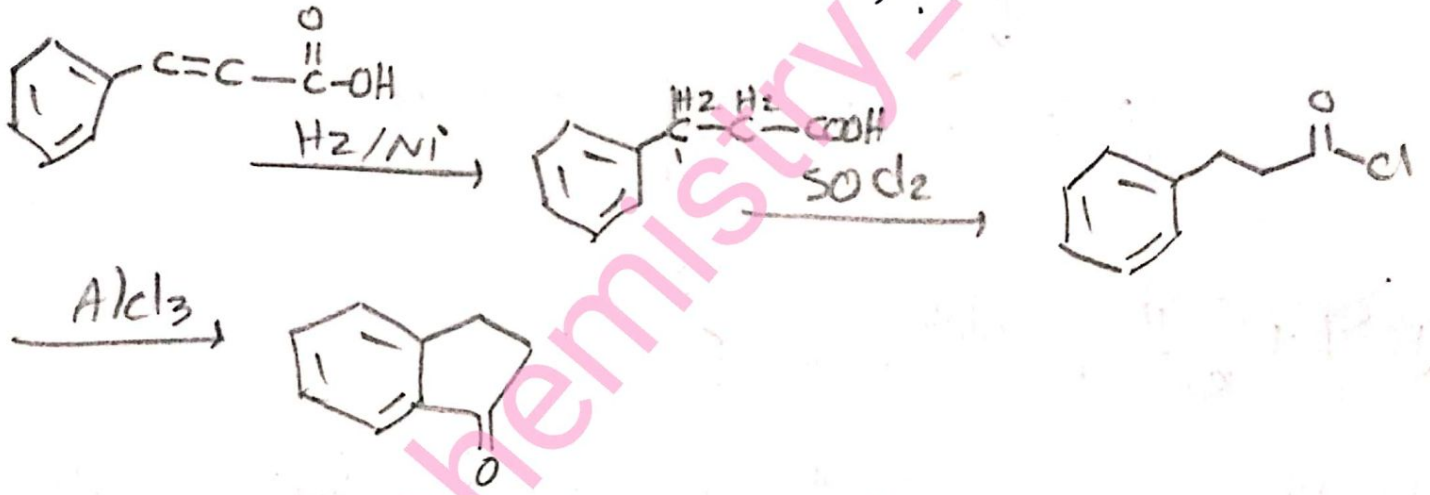


۱۴

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

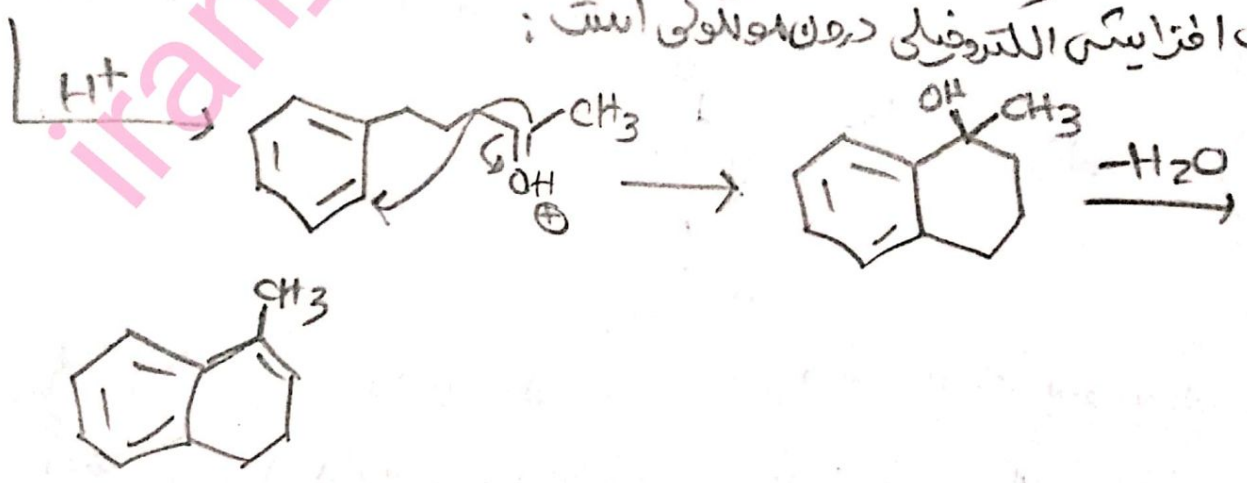


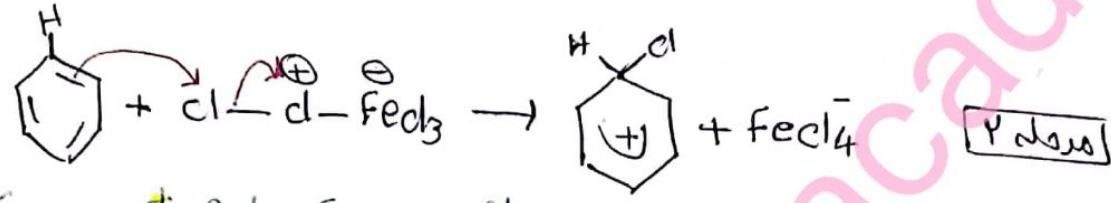
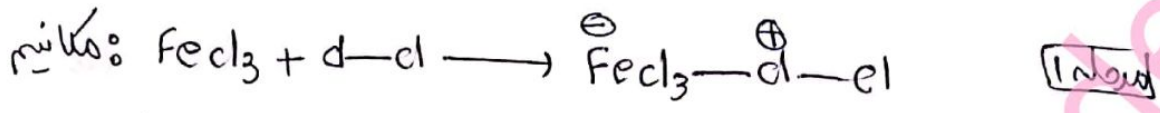
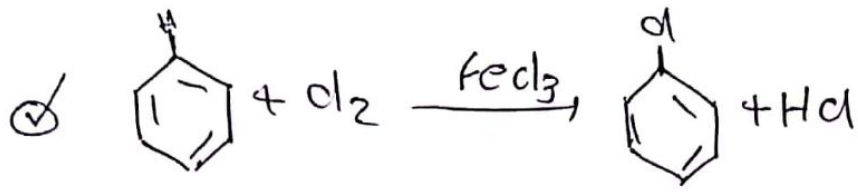
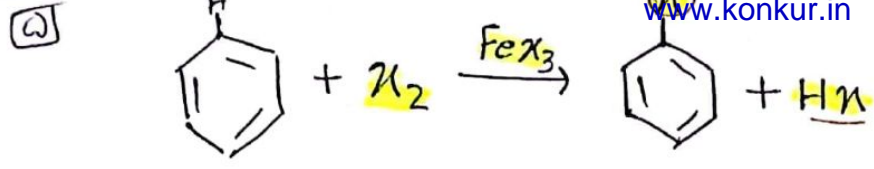
محصول واکنش چیست؟  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} ?$



محصول واکنش چیست؟

واکنش افزایش الکتروفیلی درون مولکولی است:

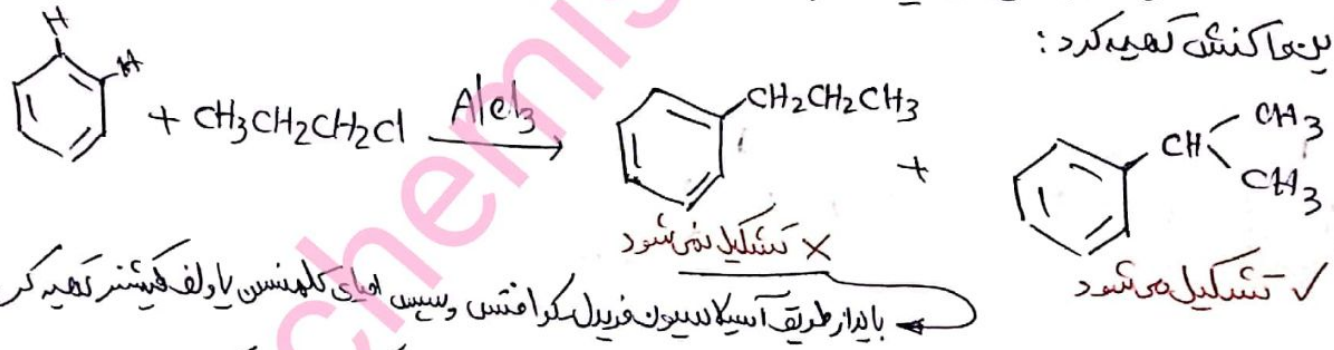




نکته: انواع اسیدهای لوئیس مانند  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{H}^+$  ... می توانند در واکنش های آکدیل دار کردن فریل کرافتس در هالوژناسیون ولقه بنزن به عنوان کاتالیزور بکار روند.

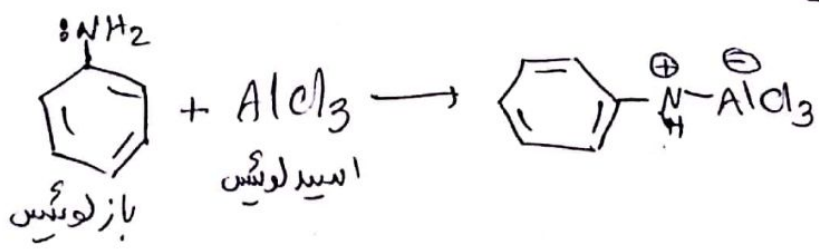
14) محدودیت واکنش فریل-کرافتس:

همان طور که ذکر شد همان نواری در کربوکاتیون واسط وجود دارد پس نمی توان بعضی محصولات مورد نظر را از این واکنش تهیه کرد:

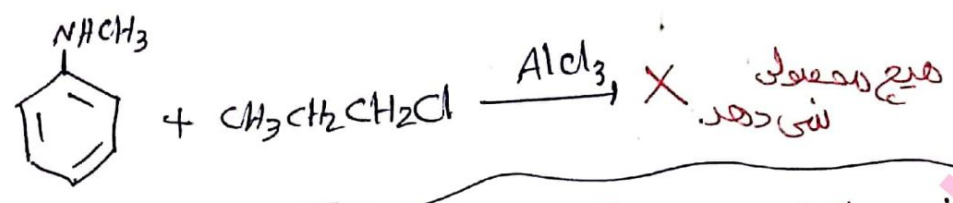


15) اگر روی ولقه بنزن، گروه های کسوفه حضور داشته باشند، دانسیته الکترونی ولقه کم می شود در نتیجه قادر به جذب الکترونی های ضعیفی مثل  $\text{R}^+$  و یا یون آسیلیم  $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$  نیست و آکدیل دار نمی شود یا آسیل دار نمی شود. فریل-کرافتس انجام نمی شود.

16) اگر روی ولقه گروه های  $\text{NH}_2$  یا  $\text{NHR}$  یا  $\text{NR}_2$  وجود داشته باشد واکنش فریل-کرافتس انجام نمی شود زیرا این گروه ها با دادن جفت  $e^-$  خود به اوربیتال خالی اسید لوئیس آن را غیرفعال کرده و از بین می برند علاوه بر نتیجه آن در کنار ولقه با رهنیت تشکیل می گردد که سبب غیرفعال شدن ولقه می شود در نتیجه قادر به جذب  $\text{R}^+$  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 رقابت می کنند و محصولاتی را می دهند که دو یا چند گروه آلکیل روی حلقه جانشین شده است.



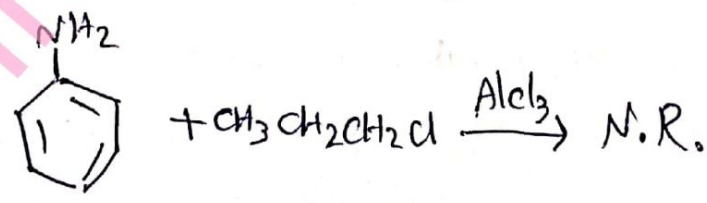
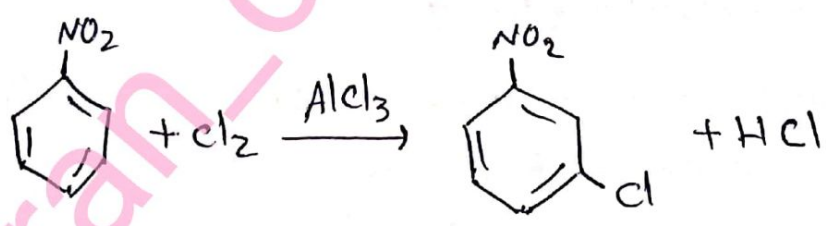
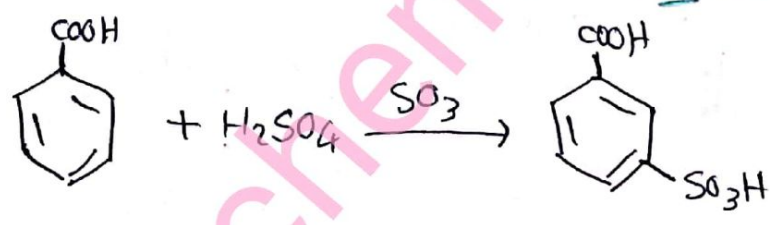
\* اثر استخلاف روی جانشین پذیری حلقه بنزن و جهت رهن آنها در واکنش های جانشینی الکترونیل

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

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

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:

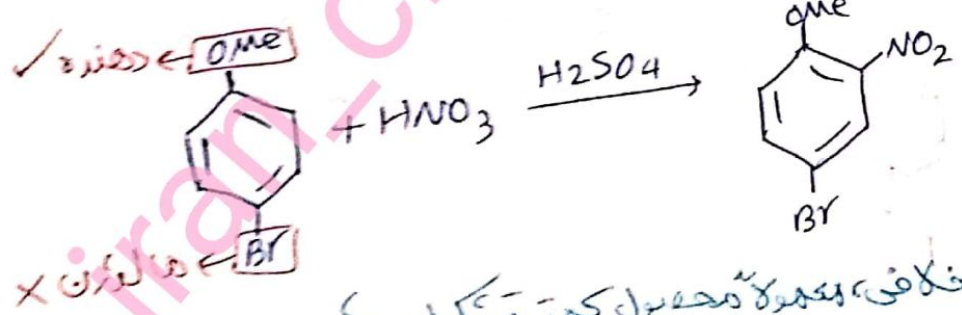
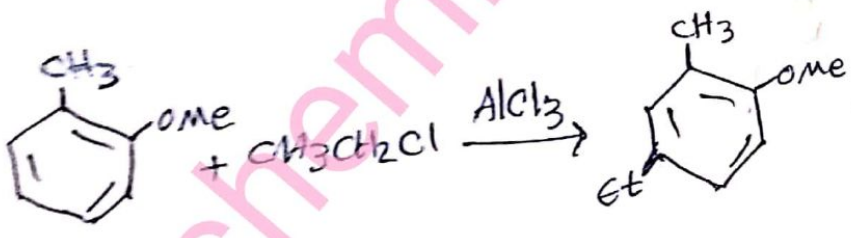
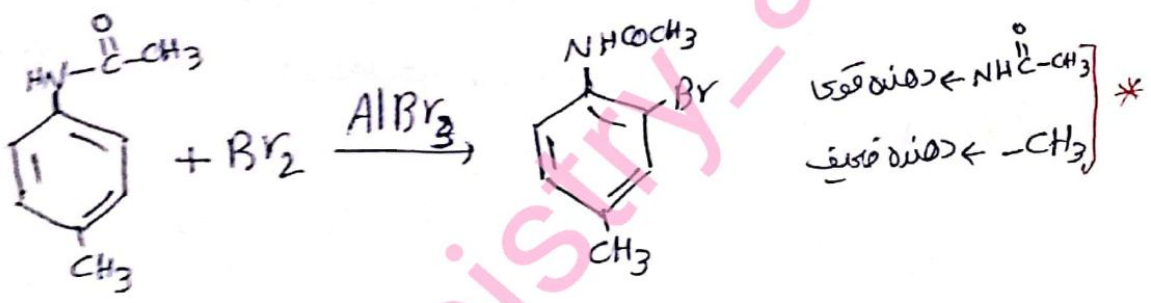
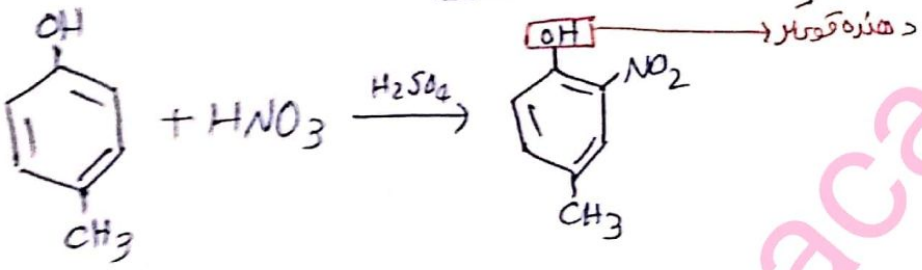


✓

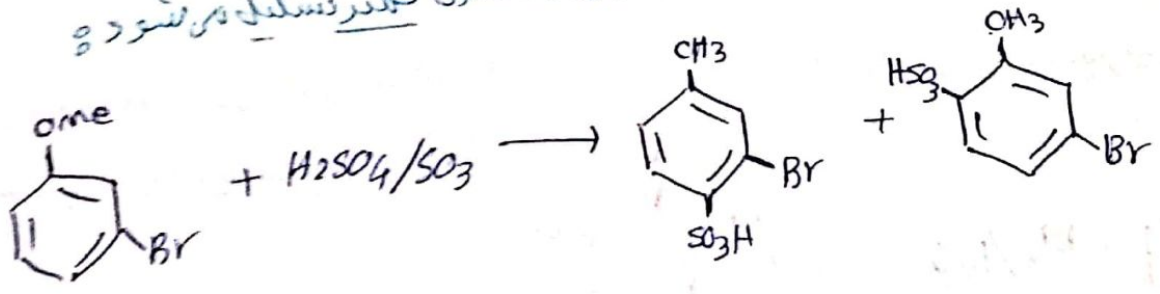
جهت افزایش الکتوفیلی روی حلقه در صورتی که دو یا چند استخلاف روی حلقه باشند:

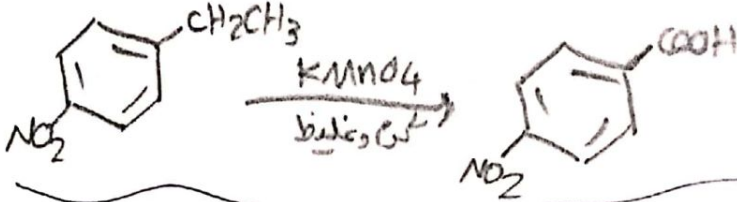
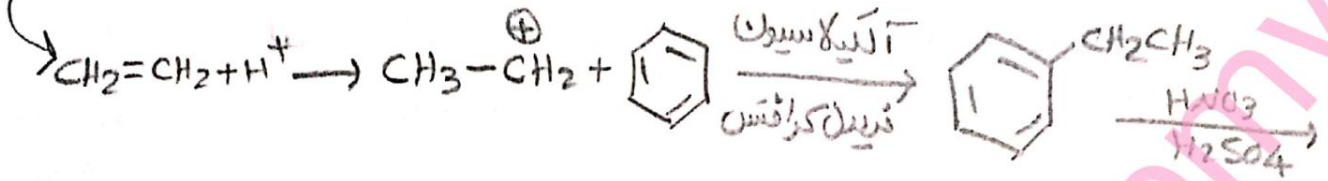
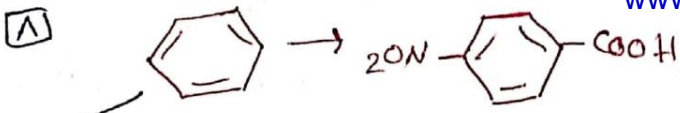
- ۱) اگر هر دو گروه دهنده باشند، با اینکه جهت دهی با گروه دهنده قوی تر است.
- ۲) ~ ~ ~ کشنده ~ ~ ~
- ۳) اگر یک گروه دهنده و یک گروه کشنده باشند، جهت دهی با گروه دهنده است.
- ۴) اگر گروه دهنده و هالوژن روی حلقه باشند، جهت دهی با گروه دهنده است.
- ۵) اگر گروه کشنده و هالوژن ~ ~ ~ با هالوژن است.

(مثال ها)



نکته  $\leftarrow$  در موقعیت بین ۲ گروه استخلافی، معمولاً محصول کمترین تسکین حاصل می شود.





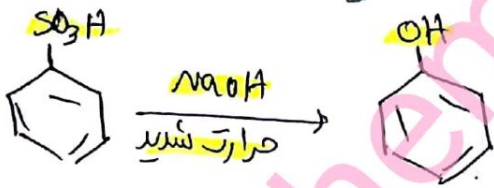
۲) واکنش دسولفوناسیون؟



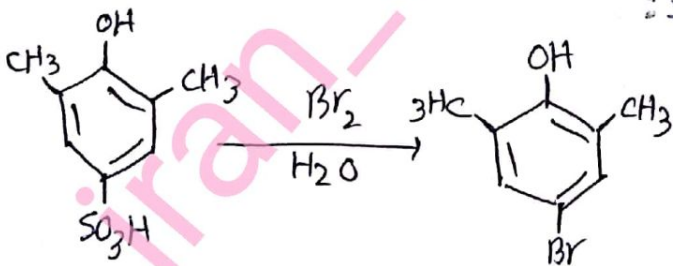
اگر بتون سولفونیک اسید را در حضور اسید با آب حرارت دهیم، گروه  $-SO_3H$  از روی حلقه خارج می شود.

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.

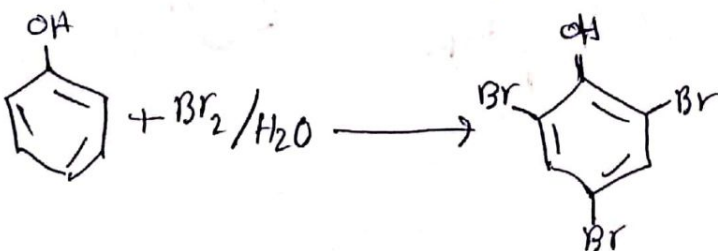
۱) اگر با سود سرد یا حرارت دهیم، به جای  $SO_3H$  عامل  $OH$  قرار می گیرد:



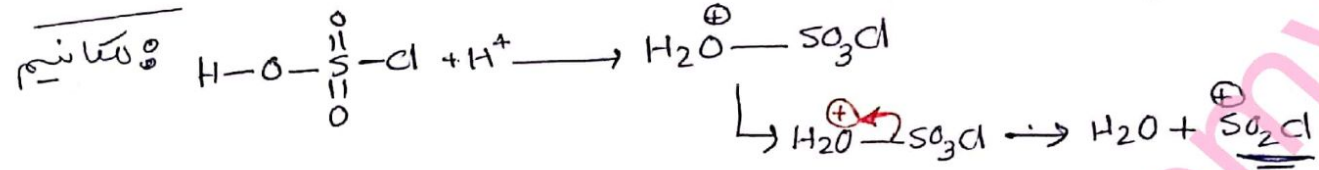
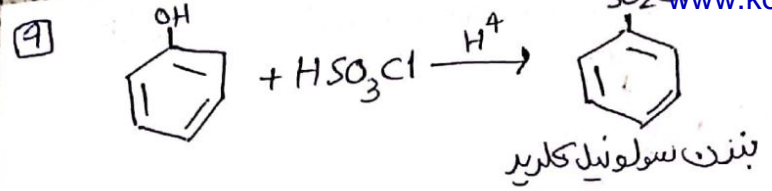
۲) اگر با هالوژن در حضور اسید لوویس حرارت دهیم، در صورتی که هالوژن دو کیفیت دیگری برای پاداشیده نداشته باشد، هالوژن به جای  $SO_3H$  قرار می گیرد:



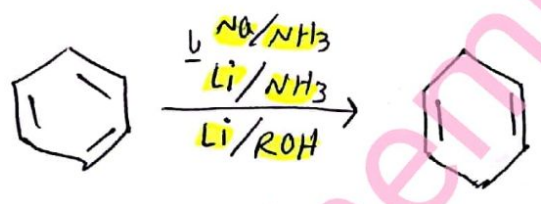
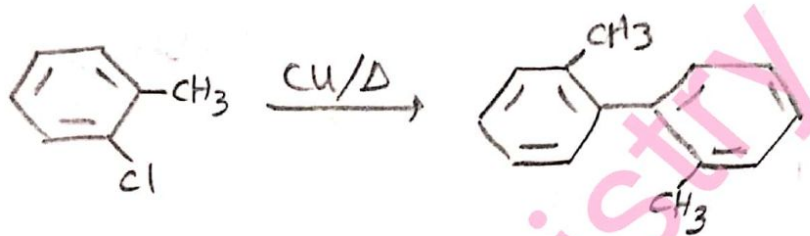
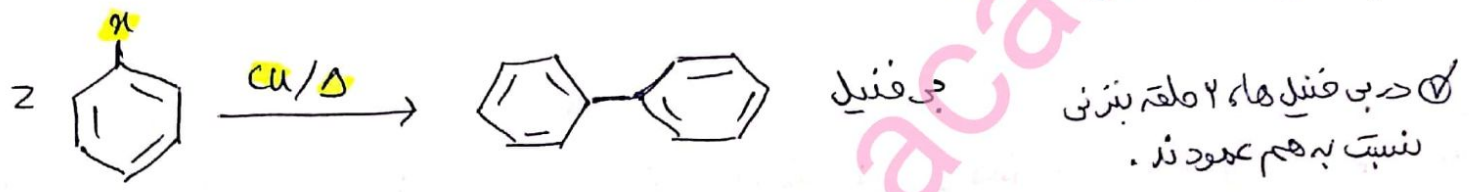
نکته  $\leftarrow$  فنل در محیط آب به صورت یون فنوکسید است که در آن حلقه غنی از الکترون بوده و به راحتی  $Br^+$  را جذب می کند و نیازی به اسید لوویس نیست.



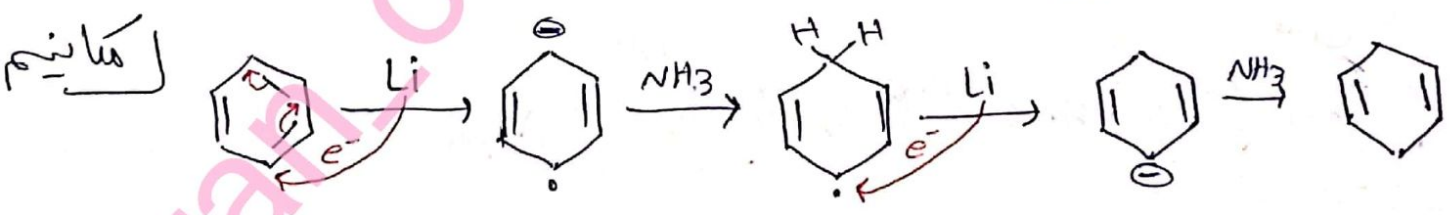




واکنش اولی : در این واکنش دو مولکول آریل هالید در حضور کاتالیزور مس با هم جفت شده و پیوندی را تشکیل می دهند.



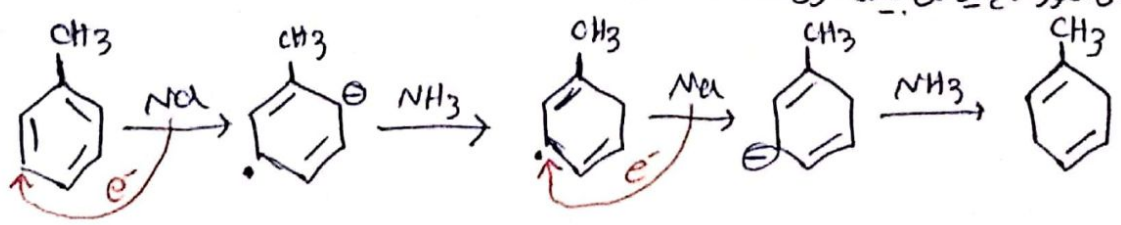
اصیای بیج طلقه بنزنی :  
 آنر بنزنی را با فلزات گروه اول در آمونیاک یا الکل قرار دهیم، ترکیب زیرجاولی می شود، محصول در واقع نتیجه برفتن یک افرایشگ است.



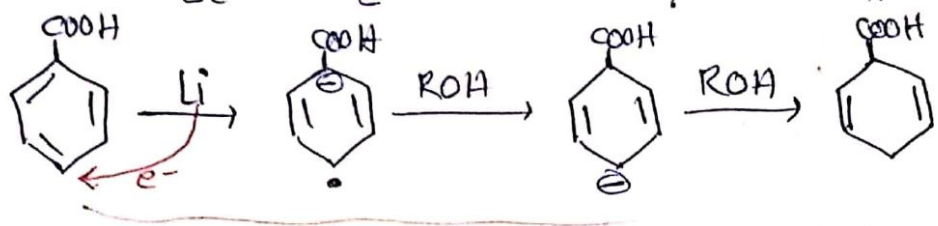
نکات :

1) در آنر زونانس بین آنیون و رادیکال بیشترین فاصله ایجاد می شود، تا بیشترین پایداری حاصل شود و کمترین دافعه را داشته باشد.

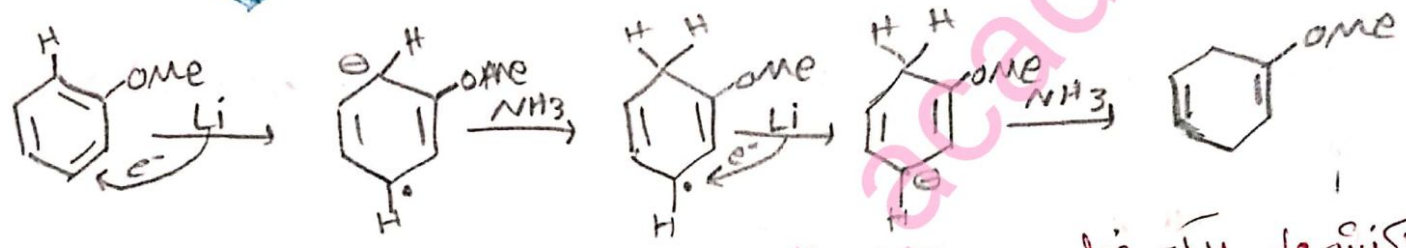
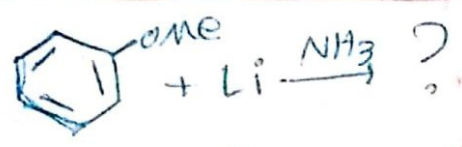
2) اگر گروه e دهنده ای روی طلقه باشد، در مرحله اول بار منفی روی کربن حامل استخلاف ایجاد نمی شود و روی کربن کناری تشکیل می شود تا پایداری بیشترین حاصل شود.



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

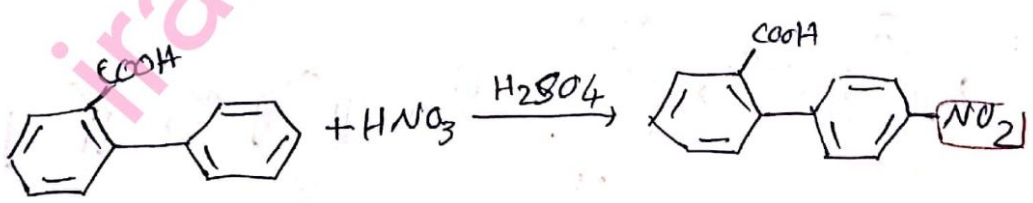
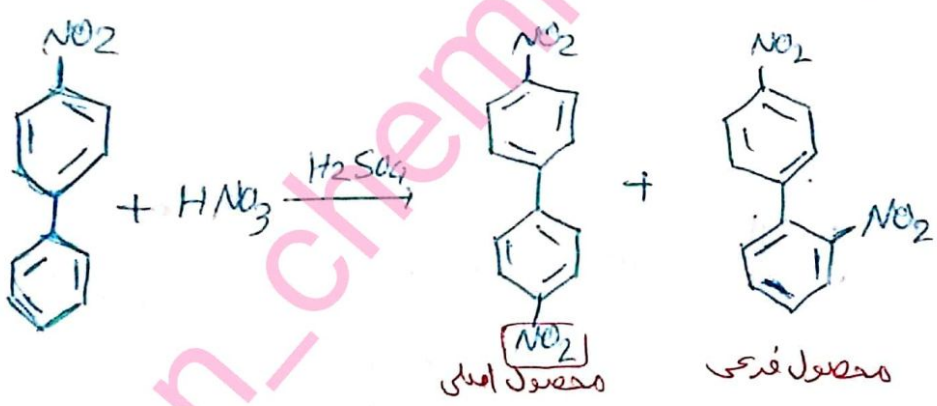


(سوال)



واکنش‌های الکتروفیلی در پی فنیل‌ها:

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



علیرضا حسینی / مدرس الیپادسیس