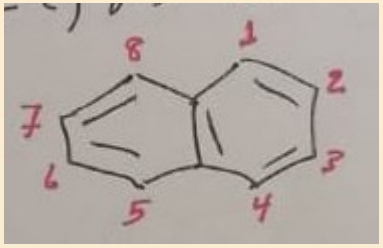
بسم الله الرحمن الرحيم

الفصل الاول
المركبات الأروماتية متعددة الحلقة (النفثالين، الانثراسين، الفينانثرين)

د. شيماء سمير اسماعيل
د. حسين يوسف رضا

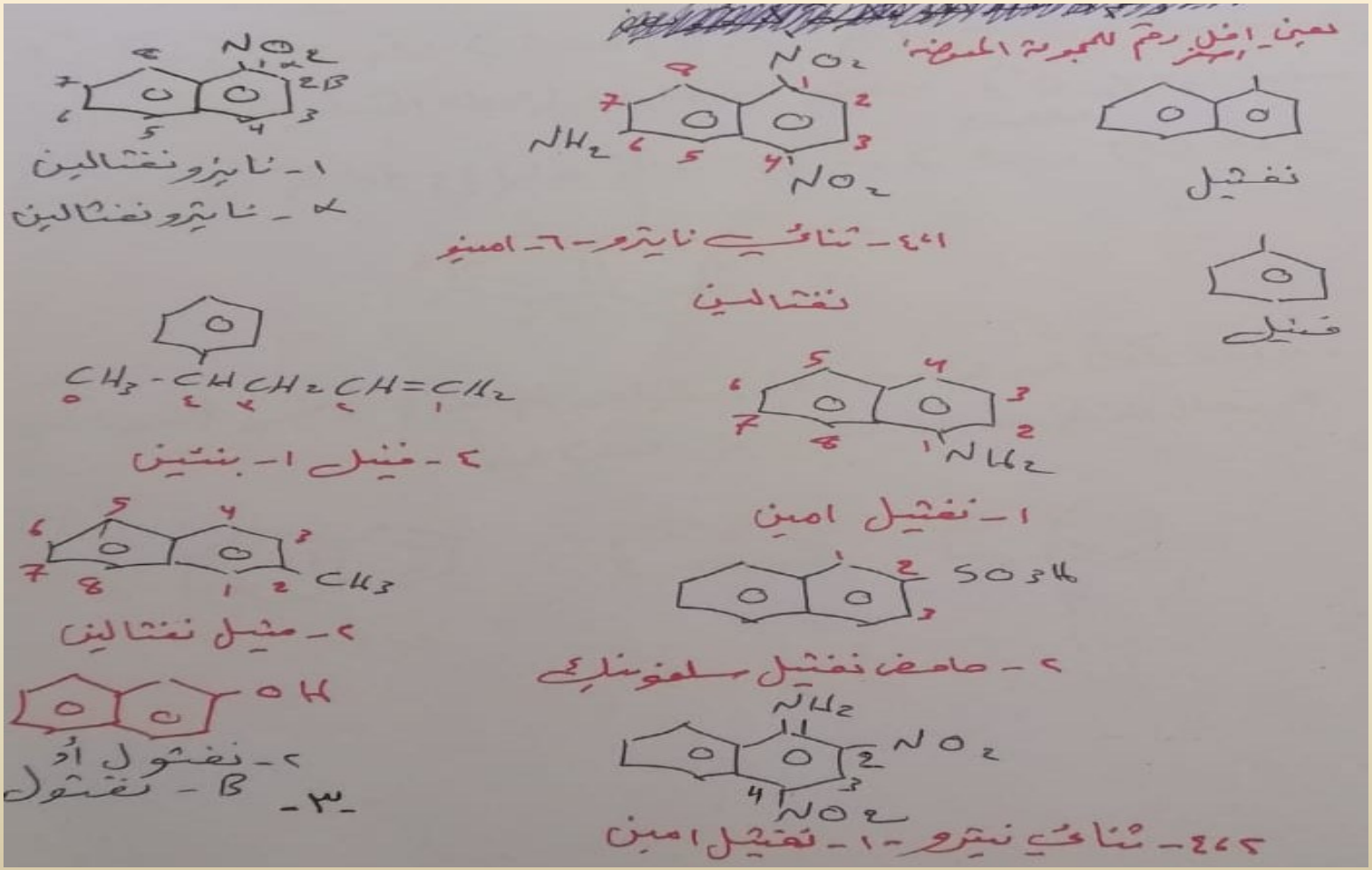
المحاضرة الاولى

النفثالين (Naphthalene)



صيغته $C_{10}H_8$ وهو احد اكبر مكونات الاساسية لفحم القطران.

التسمية :-

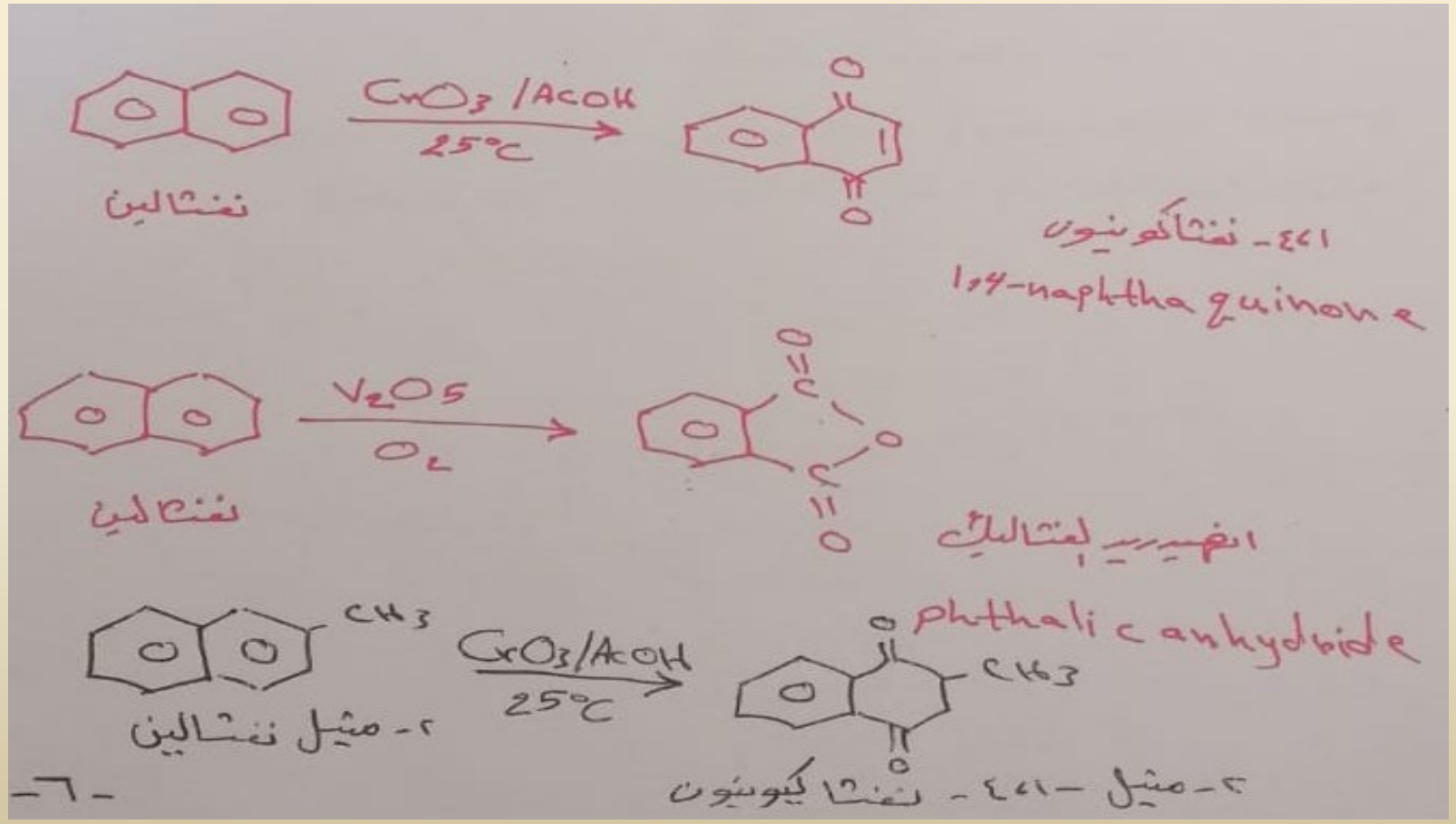


تفاعلات النفثالين (Reaction of Naphthalene)

اهم تفاعلات النفثالين هي تفاعلات التعويض الالكتروفيلية مثل السلفنة والهلجنة والنيترة وغيرها.
ايضا يحدث للنفثالين تفاعلات اكسدة واختزال اكثر مما يحصل للبنزين ومشتقاته.

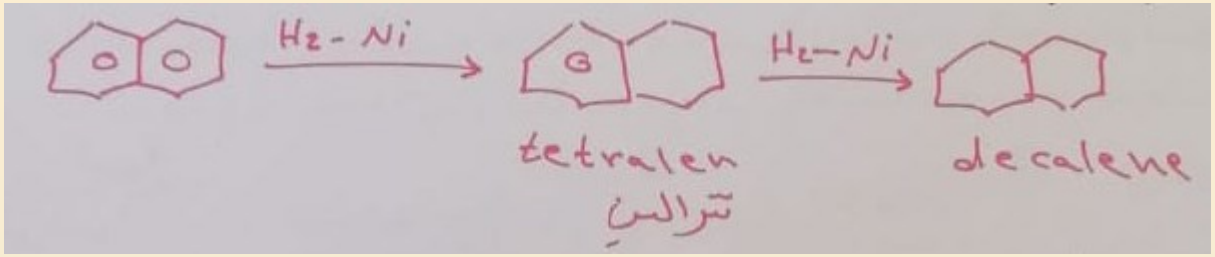
١- اكسدة النفثالين:-

يتاكسد النفثالين بواسطة الاوكسجين بوجود خماسي اوكسيد الفناديوم الى انهيدريد الفثاليك، ويتاكسد الى ١,٤- نفثا كوينون بواسطة ثلاثي اوكسيد الكروم وبوجود حامض الخليك.

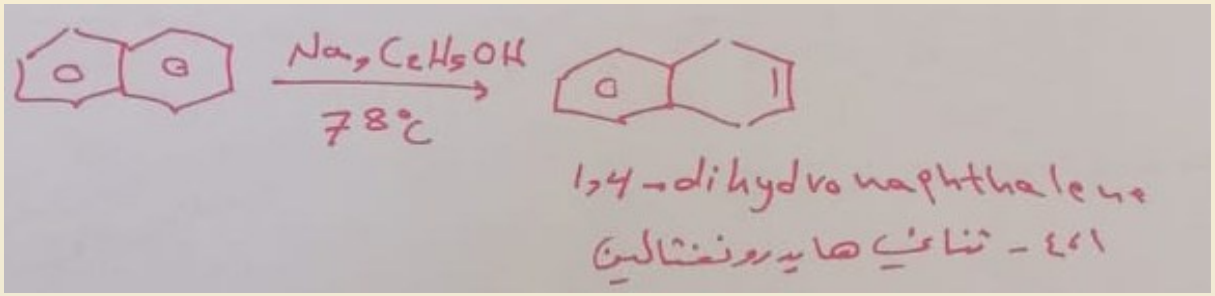


٢- اختزال النفثالين:-

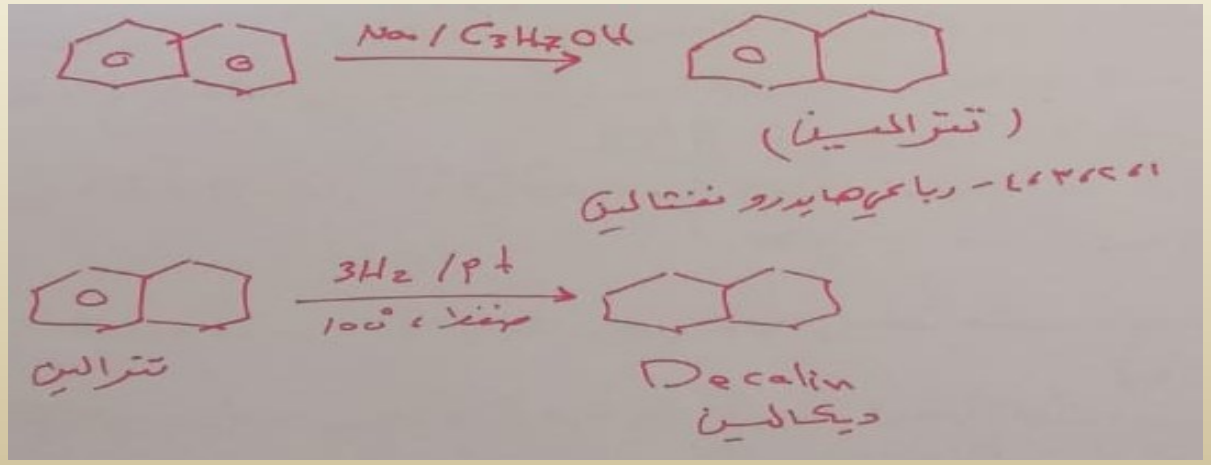
يختزل النفثالين بواسطة الهيدروجين وفي وجود عامل مساعد الى التترالين وعندما تكون ظروف التفاعل اكثر قساوة فان حلقة البنزين المتبقية تصبح عرضة للاختزال ويتحول الى ديكالين.



كما يمكن اختزال النفثالين الى ٤,١- ثنائي الهيدرونفثالين بواسطة الصوديوم والايثانول.

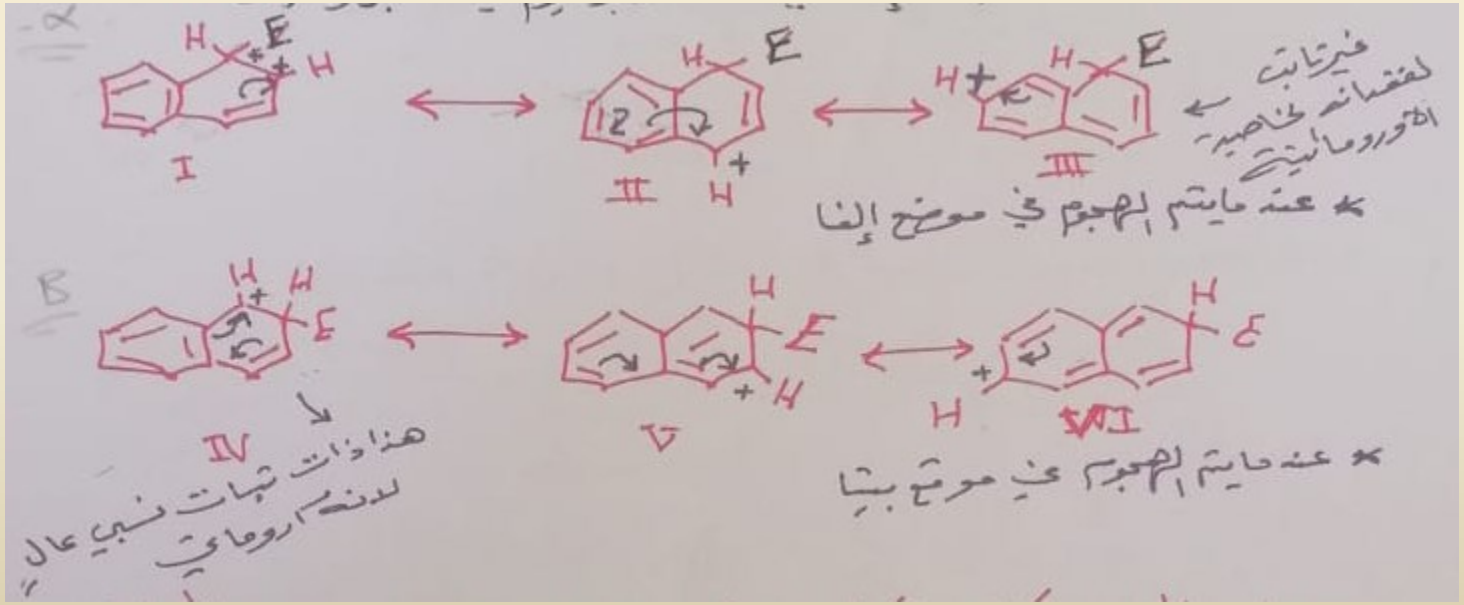


وعندما تتم عملية الاختزال بوجود مذيب في درجة غليان اعلى فان النفثالين يتم اختزاله بصورة اكبر الى تترالين.



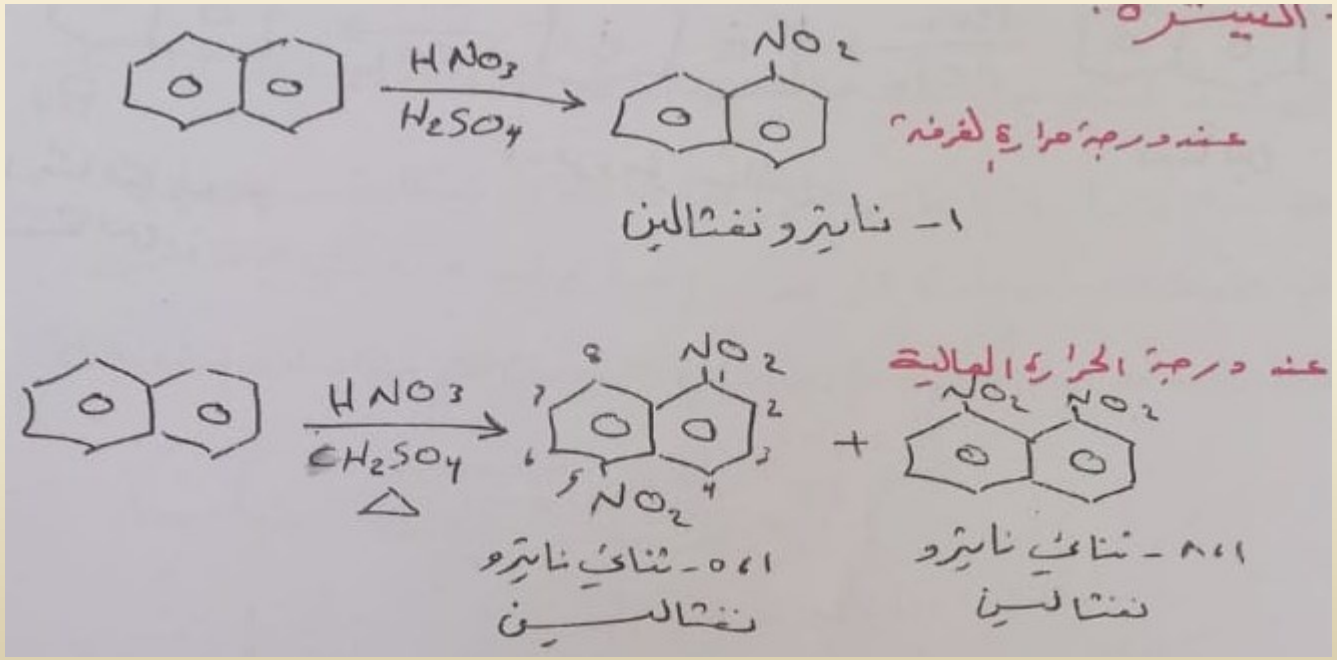
٣- تفاعلات التعويض الالكتروفيلي للنفثالين
(Electrophilic Substitution reaction in naphthalene)

ان من اهم الخصائص التي يتصل فيها النفثالين كمركب اروماتي هي خاصية تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية التي تتضمن اتصال الكاشف الالكتروفيلي بالحلقة محتوية على مصدر غني بالكترونات باي ويتشكل نتيجة لهذا الاتصال ايون الكاربونيوم كحالة وسطية وللحفاظ على الخاصية الاروماتية فان ايون الكاربونيوم يفقد بروتون.



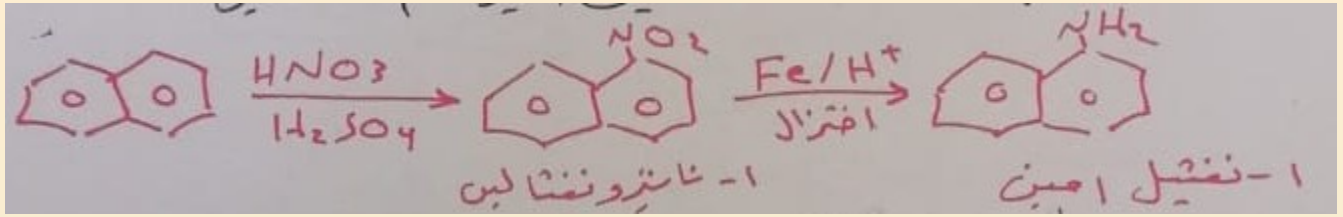
يلاحظ ان اكثر الاشكال ثباتاً هي (I,II,IV) حيث يحتفظ فيها ايون الكاربونيوم المتكون بحلقة اروماتية (حلقة البنزين) او بمعنى اخر فان الاتصال في موقع الفا يعطي تراكيب تأرجحية تحتوي على حلقات اروماتية بكمية اكبر منه في حالة الاتصال في موضع بيتا.
أي ان موضع الفا أغنى كثافة الكترونية ولهذا هو المفضل، ومن هذه التفاعلات:-

١- النيترة:-

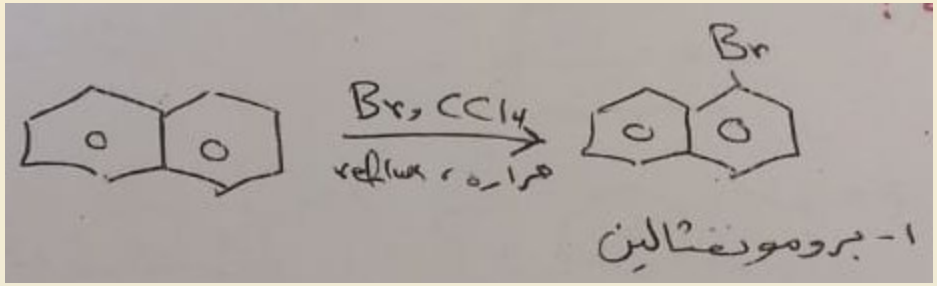


المحاضرة الثانية

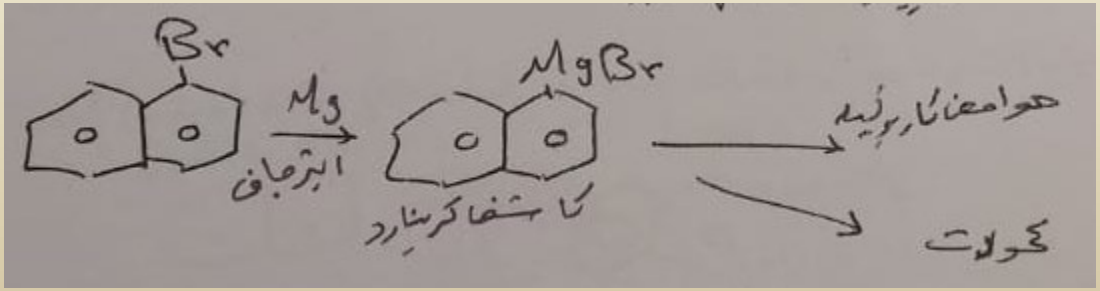
س/ حضر المركب التالي ١- نفثيل امين من النفثالين



٢- الهلجنة:-



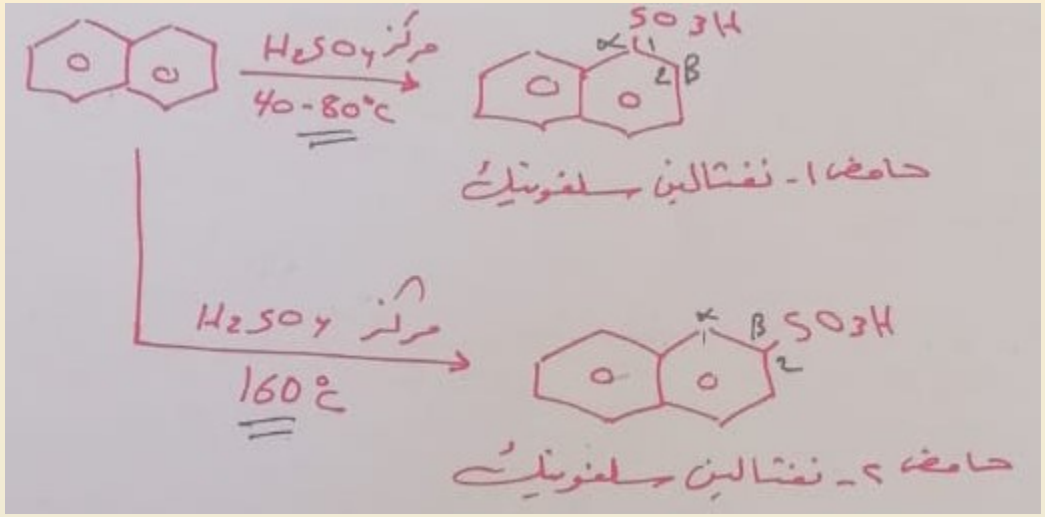
ممكن تحضير كاشف كرينيارد من الهالوجينات:-

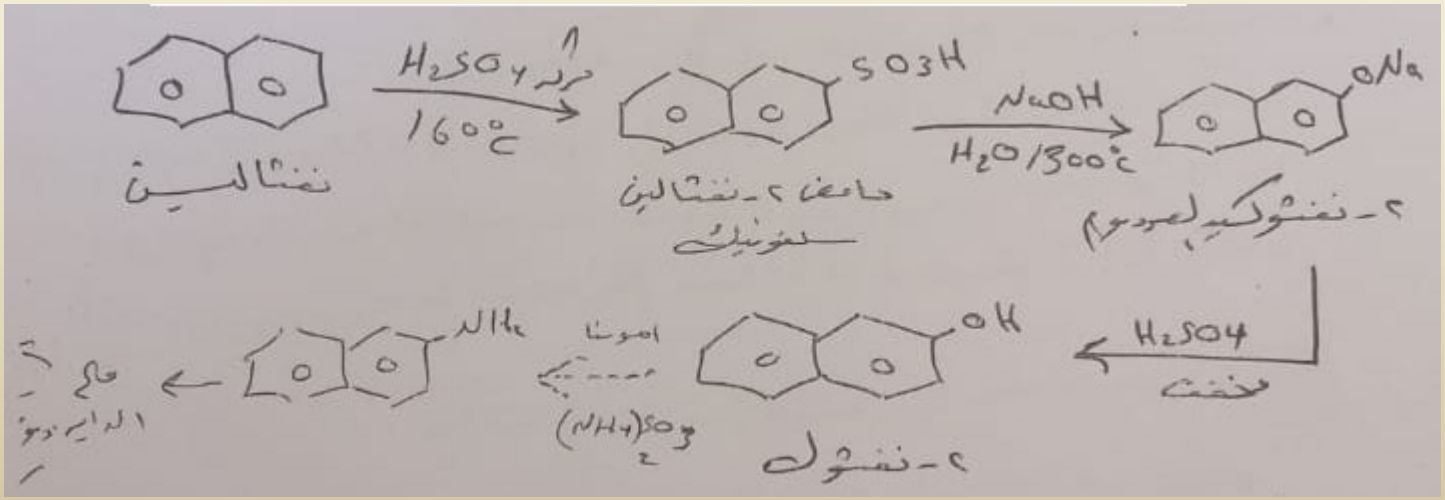


٣- السلفنة:-

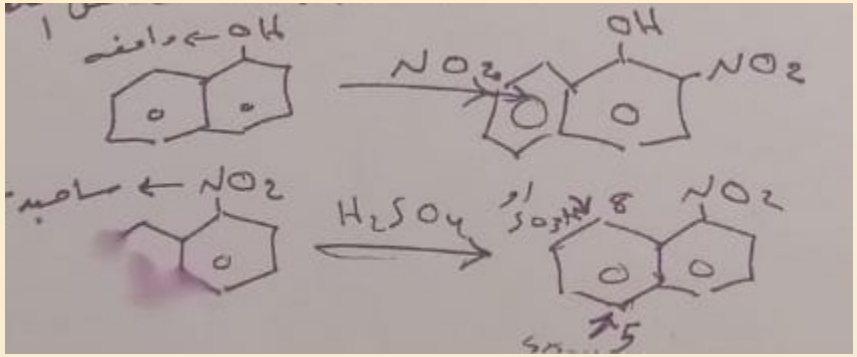
تحدث السلفنة بواسطة حامض الكبريتيك المركز على درجة حرارة التفاعل.

عند درجة حرارة ٨٠ مئوية فان الناتج هو حامض ١- نفثالين سلفونيك أي حامض السلفونيك في موقع الفا وعند حدوث التفاعل في درجة حرارة اعلى فان الناتج الرئيسي هو بيتا حامض السلفونيك.



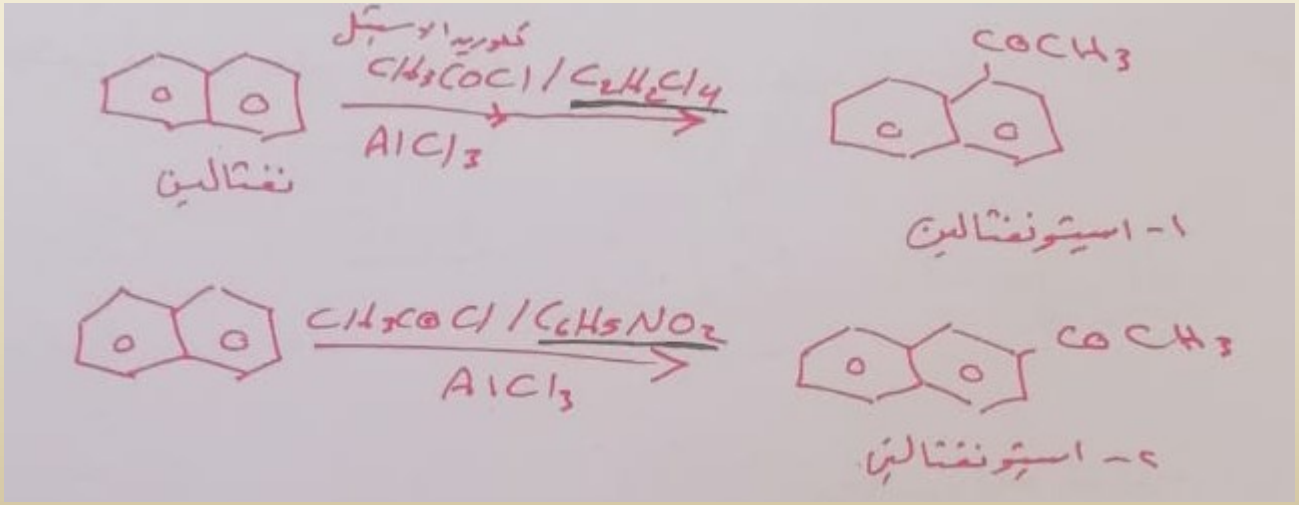


اذا كانت المجاميع المعوضة دافعة يحدث التعويض على نفس الحلقة:-



٤- الاسيلة :-

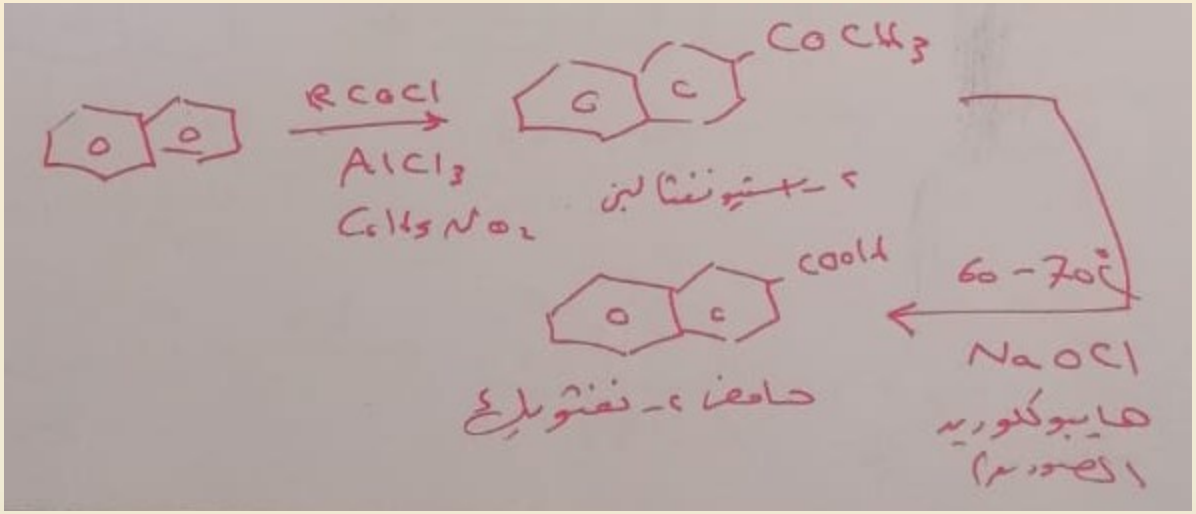
يتفاعل النفثالين مع كلوريد الاسيتيل بوجود كلوريد الالمنيوم لتكوين اسيتو نفثالين في احد الموقعين ١ او ٢ . يعتمد التفاعل على طبيعة المذيب المستعمل فعند استعمال رباعي كلورو ايثان يتكون ١- اسيتو نفثالين، وعند استعمال نيترو بنزين كمذيب يتكون ٢- اسيتو نفثالين.



سبب تعويض مجموعة الاسيل في موقع (٢).

بسبب تفاعل كل من كلوريد الاسيتيل وكلوريد الالمنيوم مع نايترو بنزين لتكوين معقد يتفاعل مع الموقع (٢) وليس (١) نتيجة الاعاقة الفراغية الموجودة في الموقع (١).

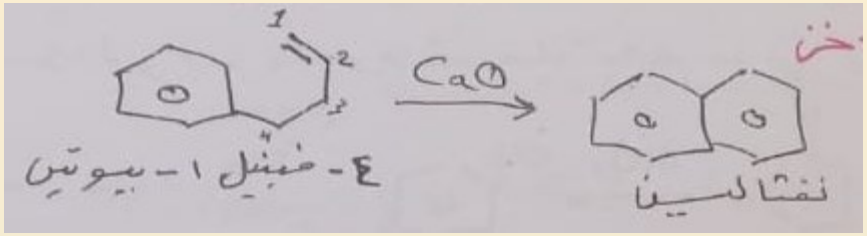
س/ حضر حامض ٢- نفثويك من النفثالين:-



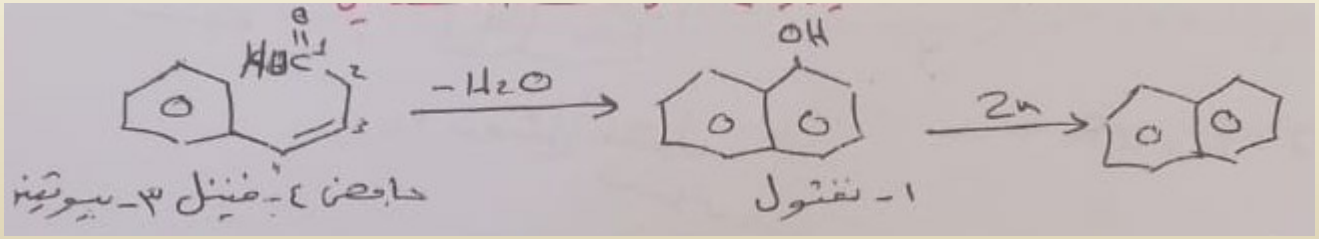
المحاضرة الثالثة

تحضير النفثالين

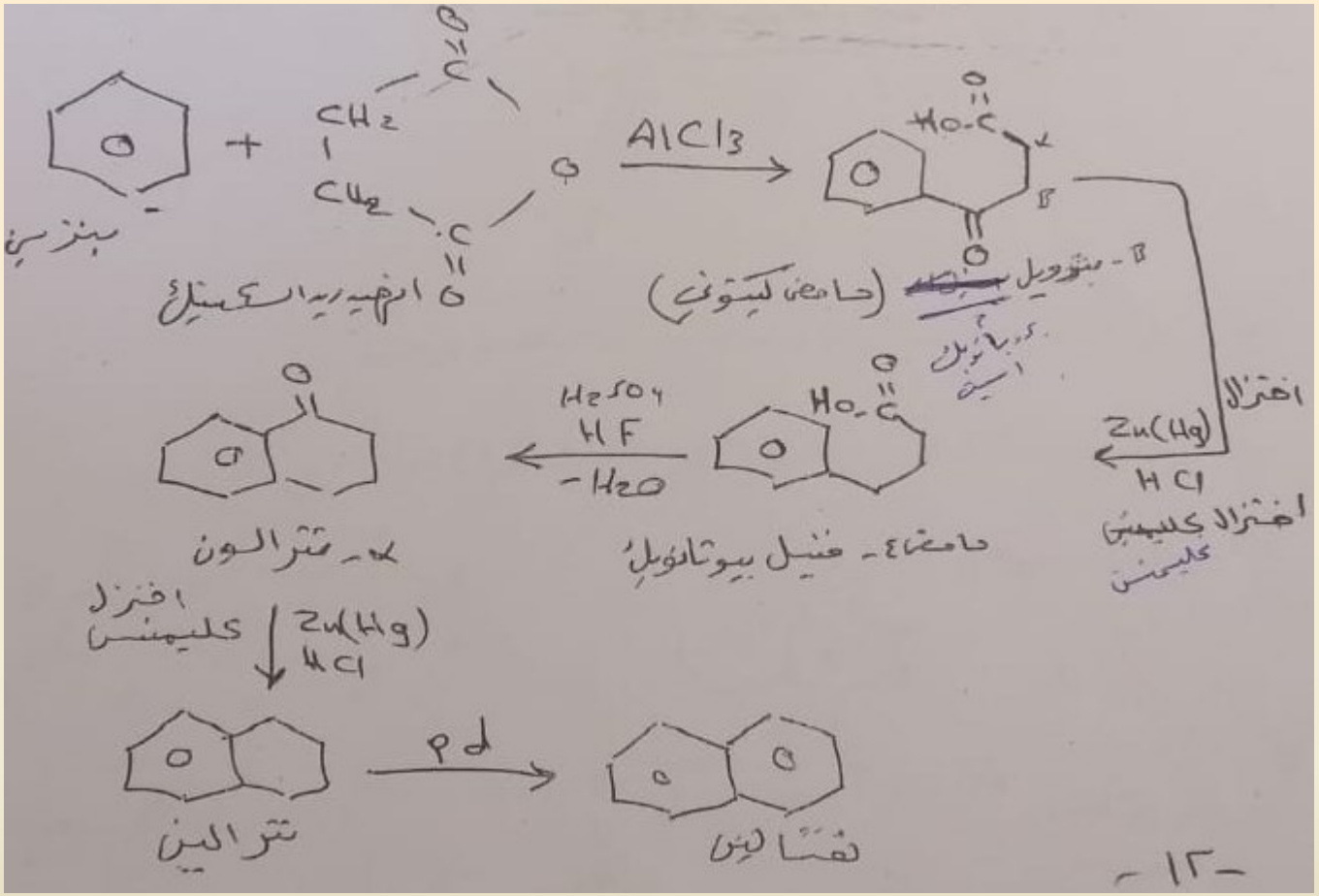
١- يتكون النفثالين من امرار ٤- فنيل-١-بيوتين على اوكسيد الكالسيوم الساخن:-



٢- يتكون ١- نفثول من تسخين حامض ٤- فنيل -٣- بيوتينويك الذي يعطي عند تقطيره مع الزنك النفثالين:-

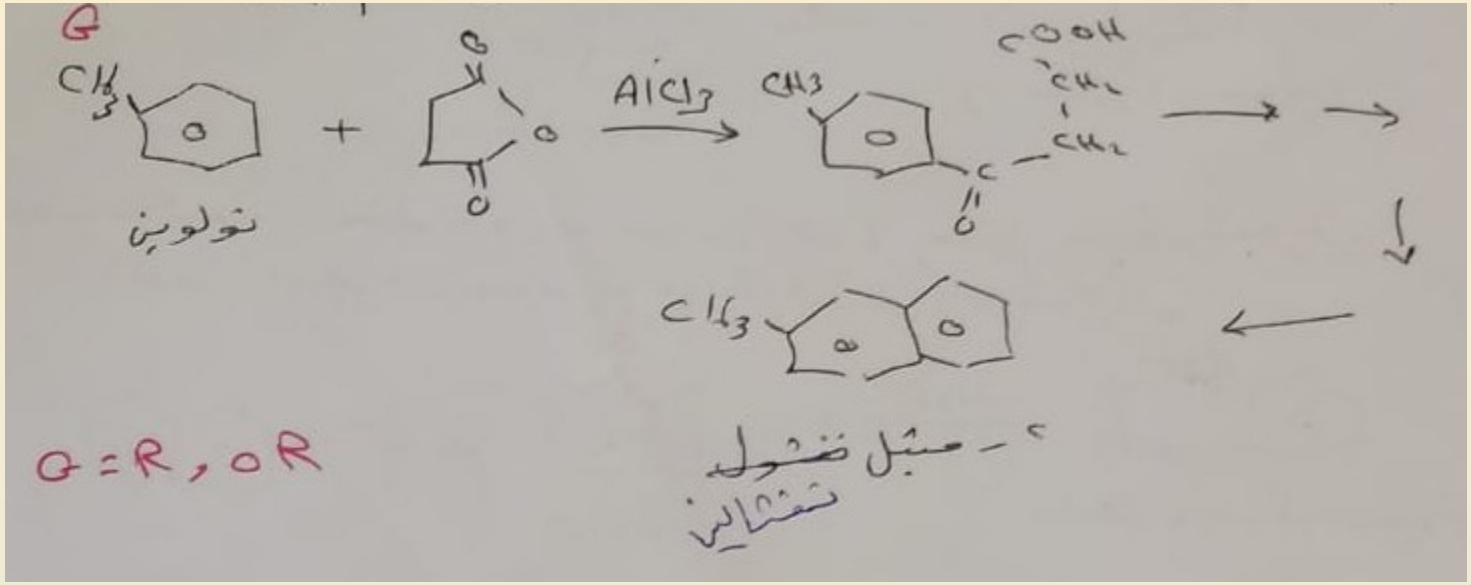


٣- طريقة هاورث :-



* اذا اردنا تحضير نايترو نفثالين نحضر النفثالين ونعمل نيترة.

* اذا اردنا نحضر نفثالين معوض نبدأ بالبنزين ويكون معوض بنفس المجموعة المعوضة مثلا على موقع رقم (٢).

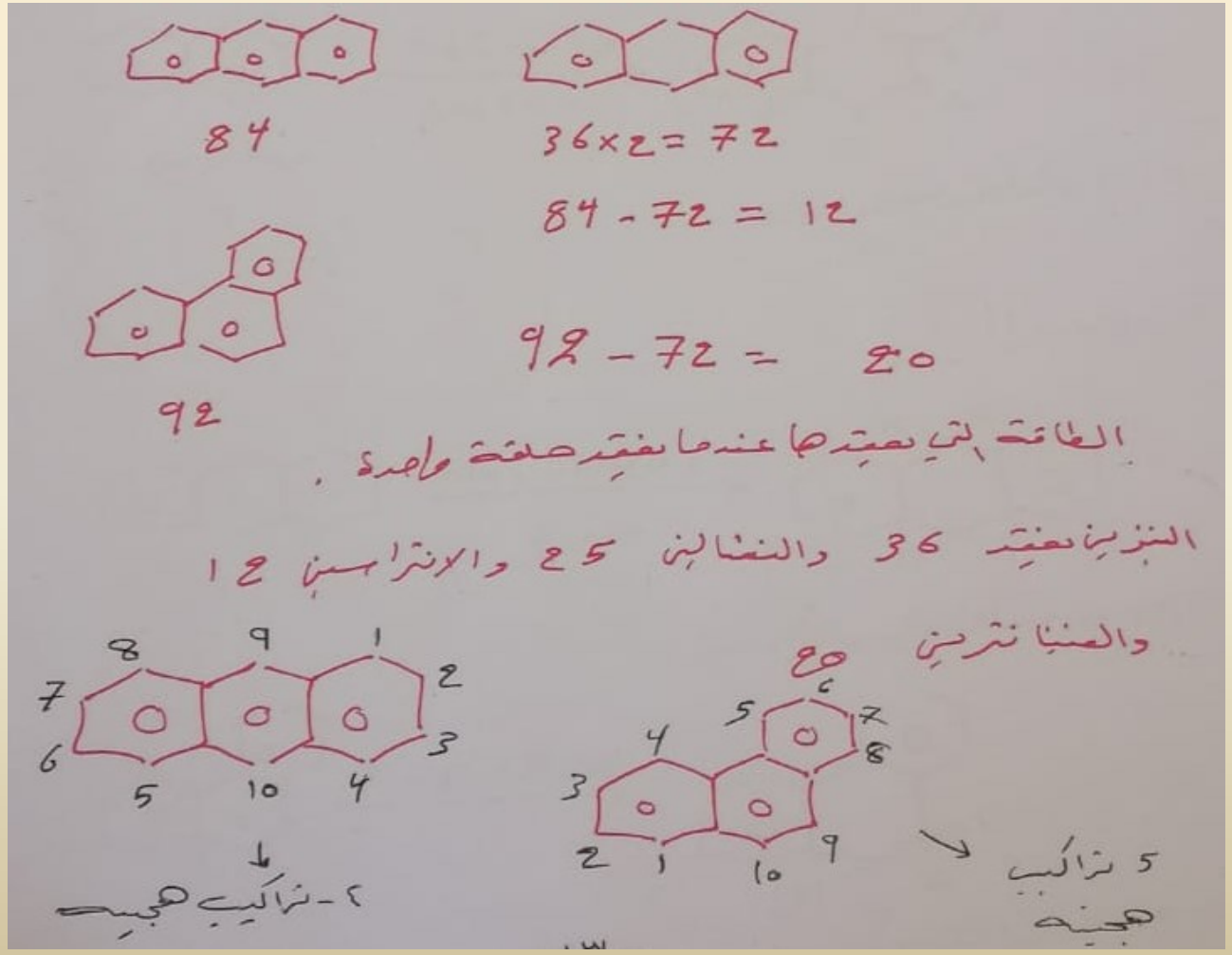


واجب/ تحضير ٢- مثيل نايترو نفثالين من البنزين بطريقة هاورث

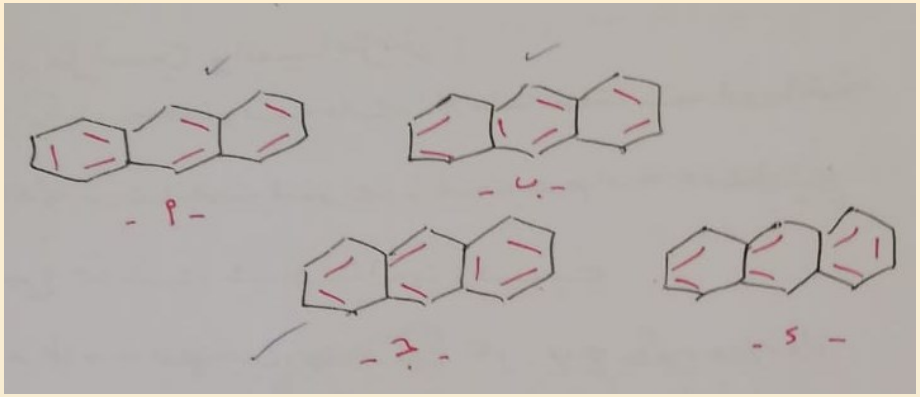
الانثراسين والفينانثرين

هي مركبات تحتوي على ثلاث حلقات اروماتية تعاني من تفاعلات التعويض والحذف والاضافة وتحصل فيها اسرع مما تحدث في النفثالين والسبب هو طاقة التهجين للانثراسين هي ٨٤ كيلو سعرة / مول والفينا نثرين هي ٩٢ كيلو سعرة / مول.

فاذا فقد الانثراسين حلقة وسطية نتيجة التفاعل سوف يفقد طاقة تساوي ١٢ كيلو سعرة / مول.



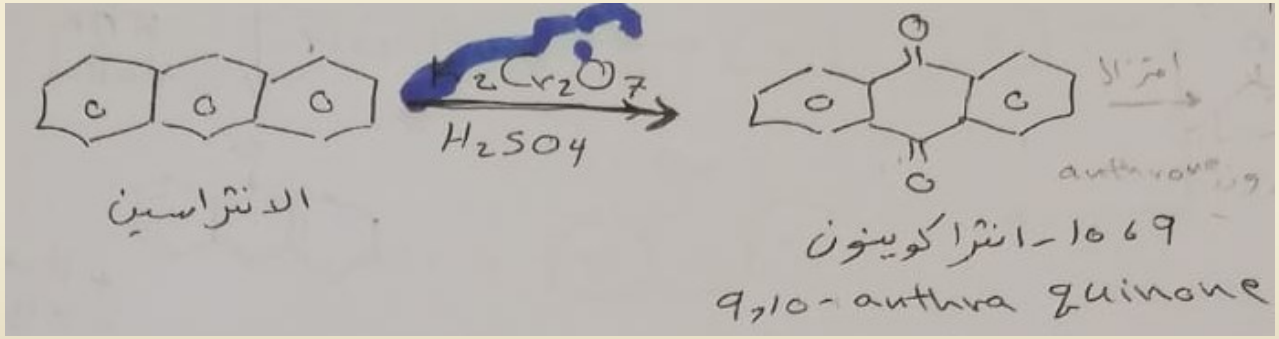
٤ تراكيب هجينية للمركب الانثراسين :-

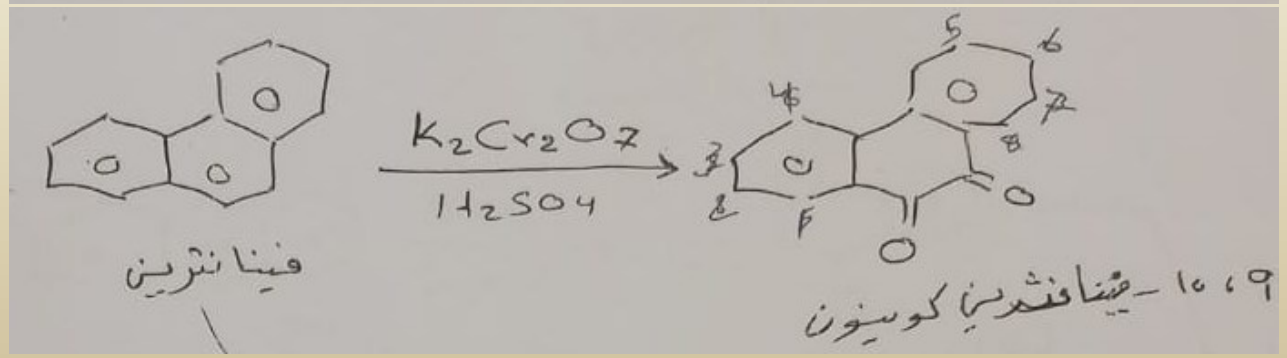


(تفاعلات الانثراسين والفينانثرين)

١- الاكسدة:-

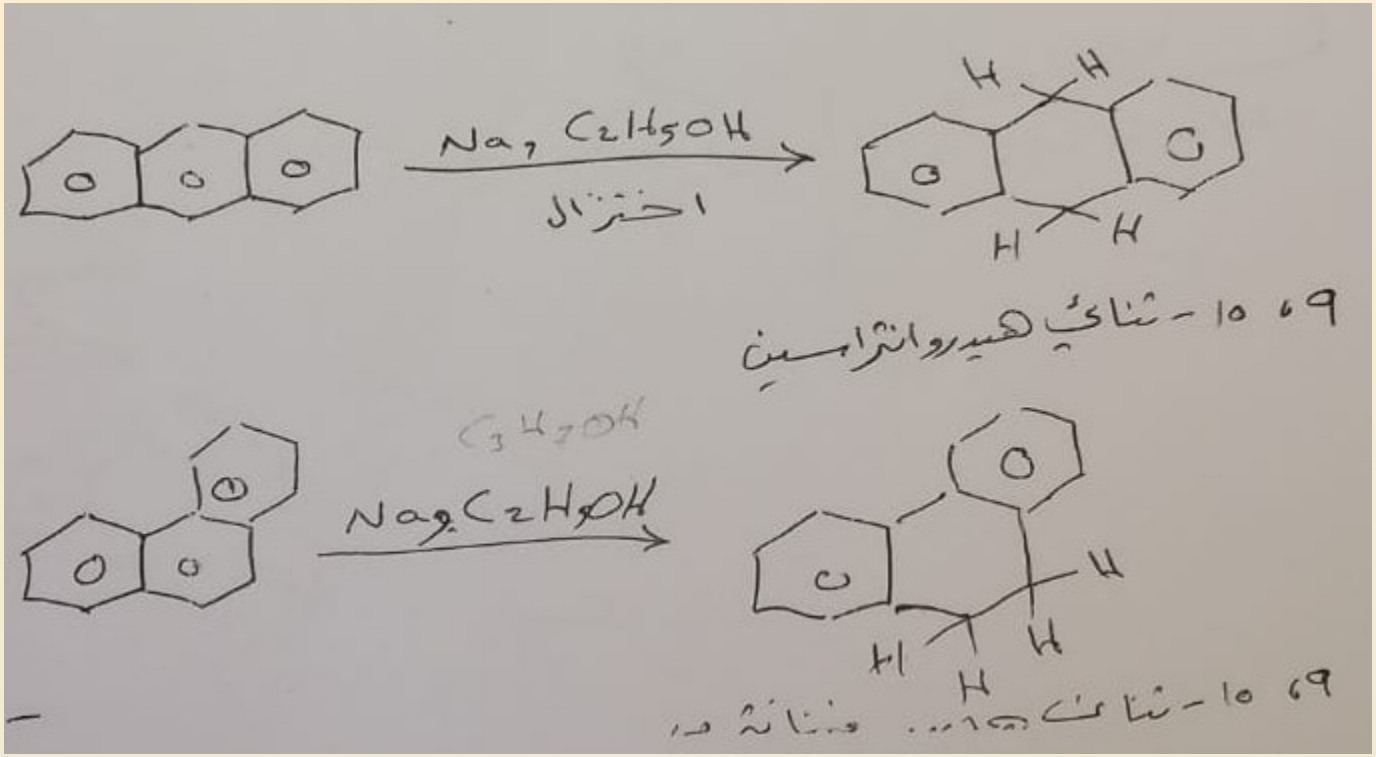
تعد مركبات الانثراسين والفينانثرين ذات فعالية اقل من النفثالين تجاه العوامل المؤكسدة والمختزلة حيث تتأكسد عند مواقع ٩و ١٠ معطية كوينونات (٩,١٠).





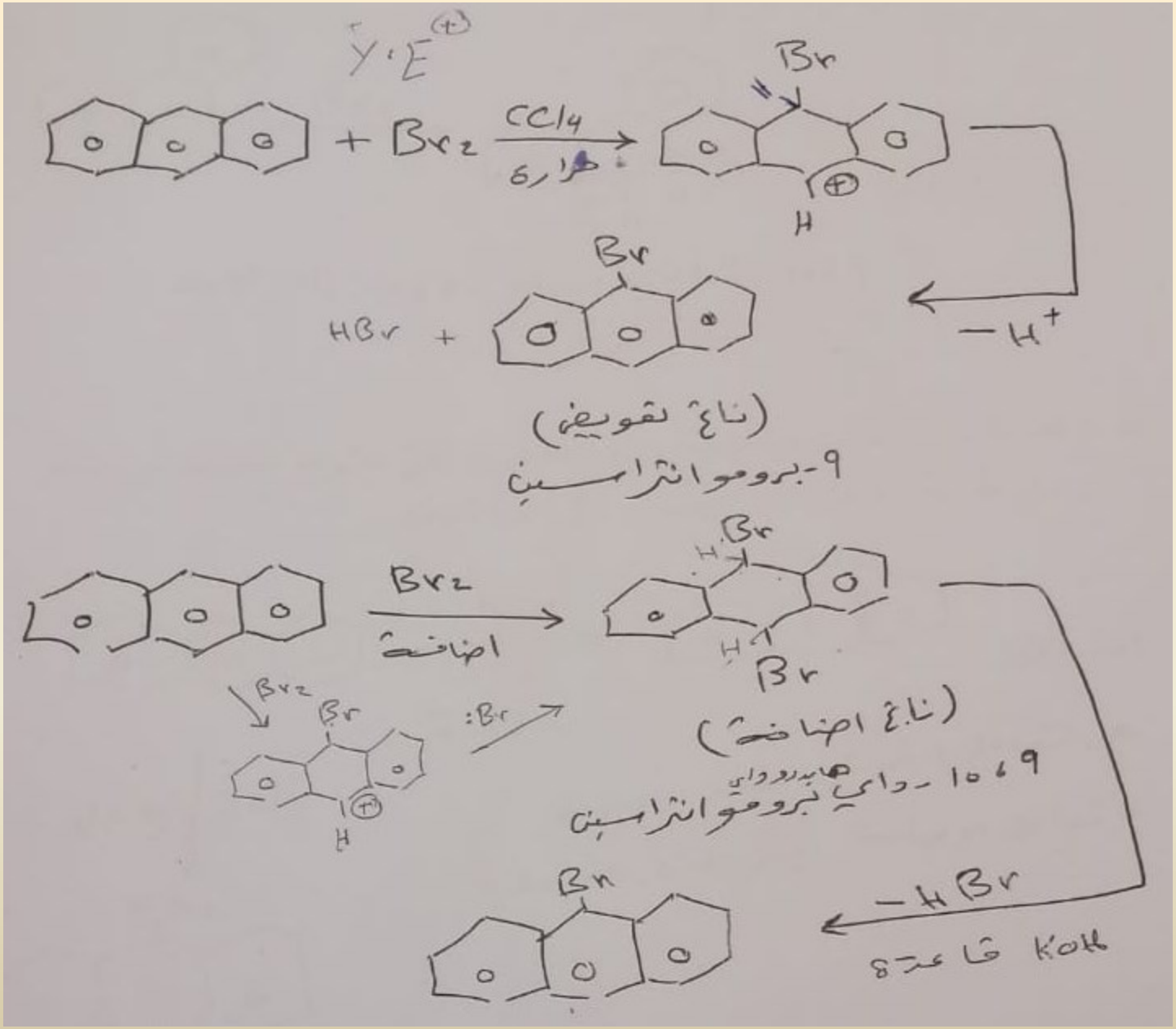
المحاضرة الرابعة

٢-الاختزال :-

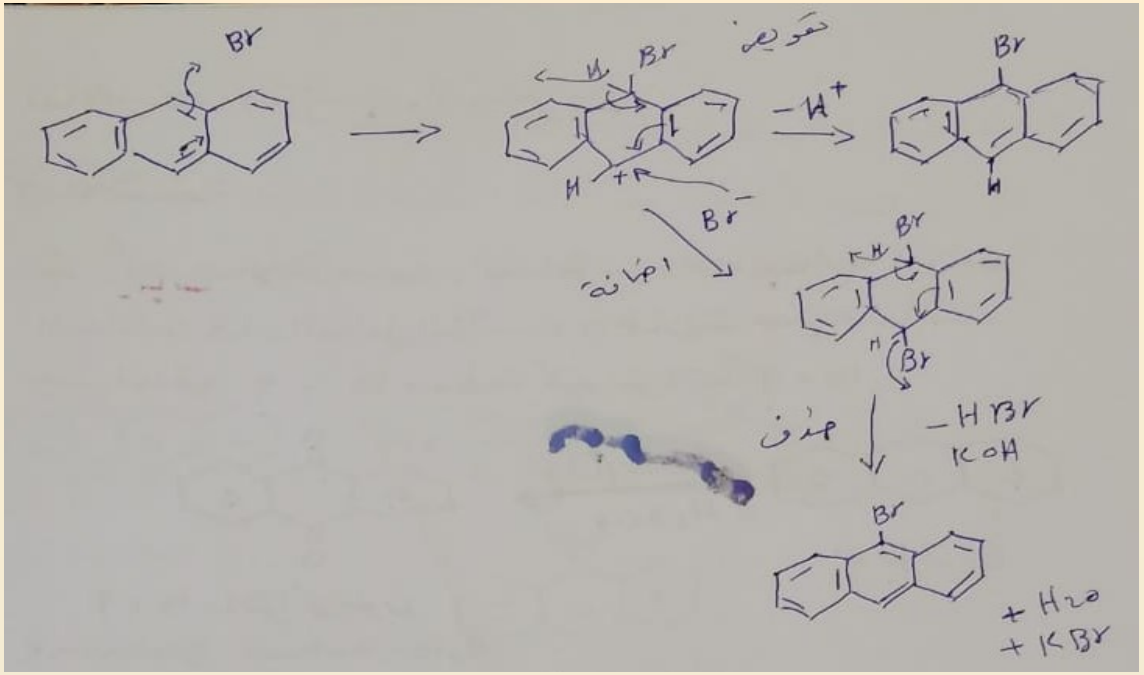


٣- تفاعلات التعويض والاضافة الالكتروفيلية:-

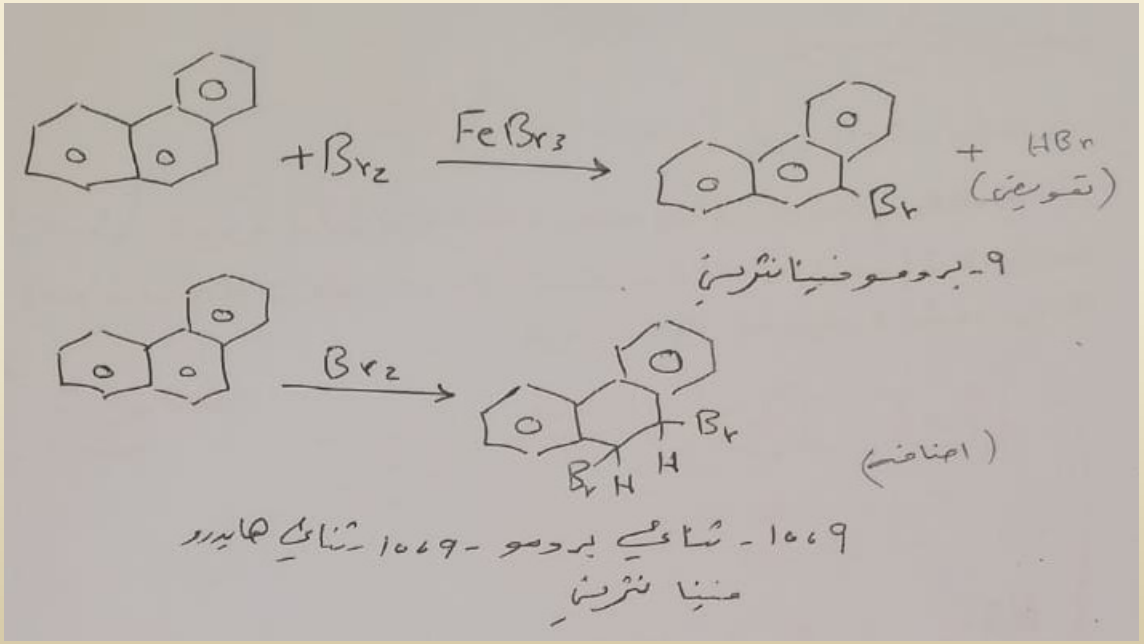
تعاني هذه المركبات تفاعلات التعويض والاضافة الالكتروفيلية من خلال تفاعلها مع عدد من الكواشف الالكتروفيلية .


$Y:E^{(+)}$
$+ Br_2$
CCl_4
حرارة
Br
H
$HBr +$
$-H^+$
(ناتج تفويض)
9-بروموانثراسين
Br_2
اضافة
Br
H
(ناتج اضافة)
Br_2
:Br
9،10-داي بيدرو داي بروموانثراسين
$-HBr$
قاعدة KOH

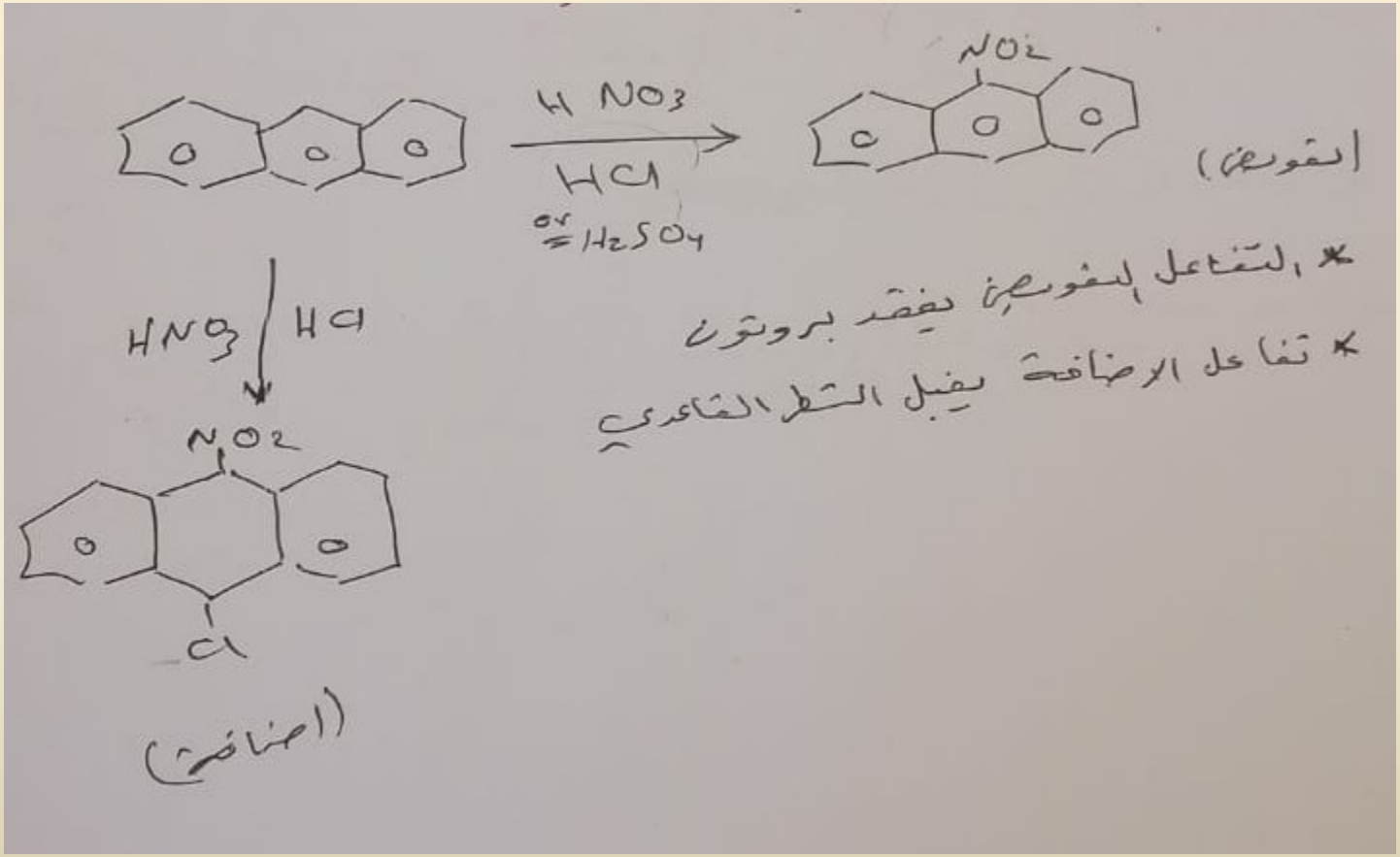
كم يمكن توضيح الميكانيكية
تفاعل البروم مع الانثراسين:-



تفاعل البروم مع الفينانثرين :-



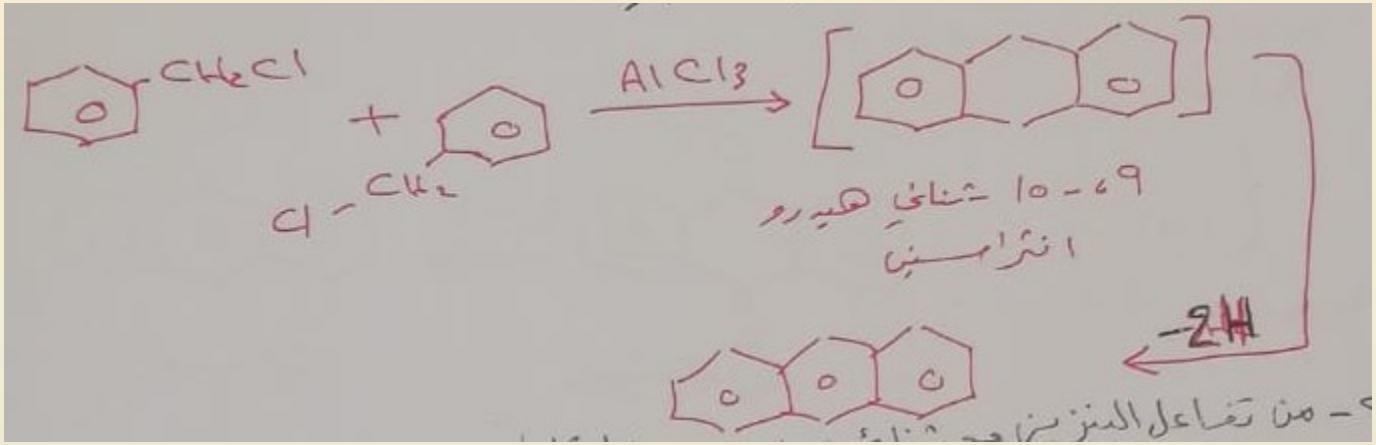
يذهب في حالة الاضافة على الكاربون التي تحوي شحنة موجبة وفي حالة التعويض يسحب بروتون.



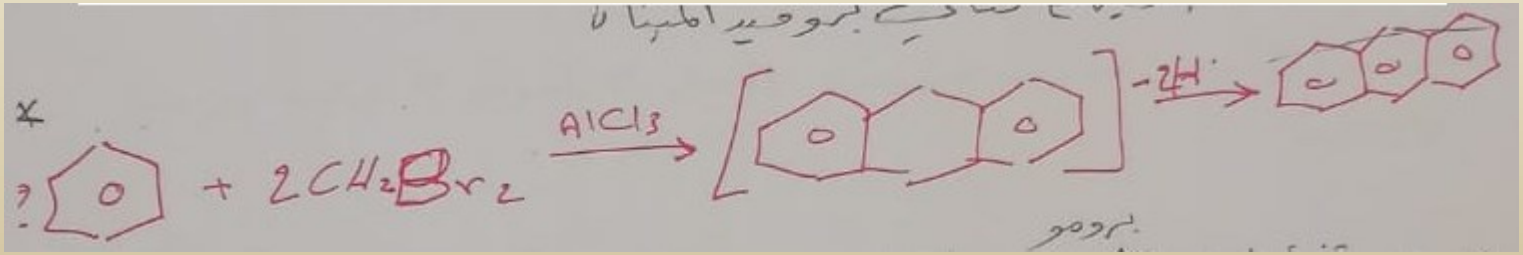
تحضير الانثراسين

١- من هاليدات البنزيل (طريقة فريدل – كرافت)

يتفاعل كلوريد البنزيل بوجود كلوريد الالمنيوم (تفاعل فريديل – كرافت) ليعطي الانثراسين من خلال وسطية ٩,١٠-ثنائي هيدروانثراسين الذي يفقد ذرتين من الهيدروجين.

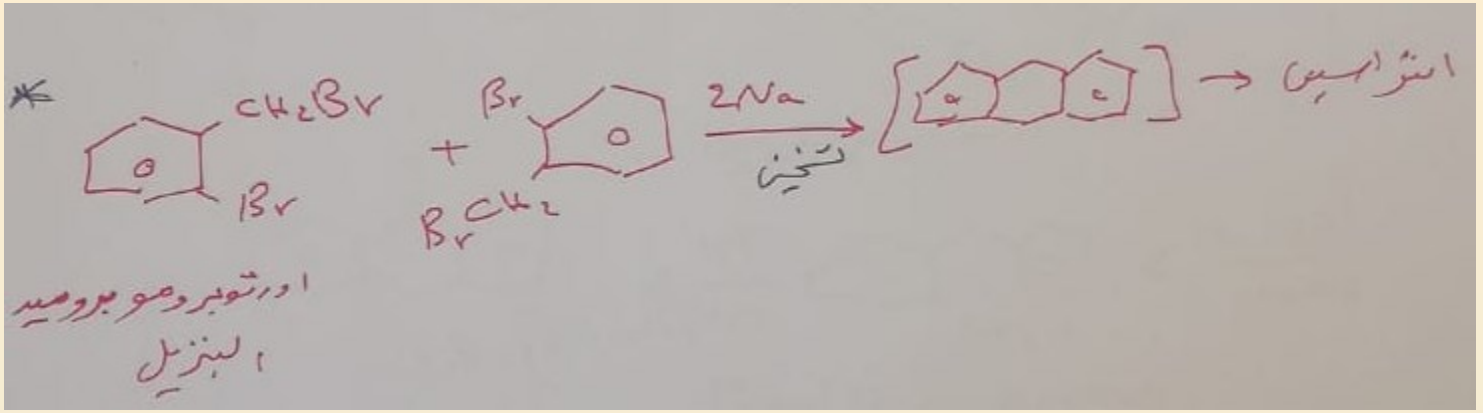


٢- من تفاعل البنزين مع ثنائي بروميد الميثان

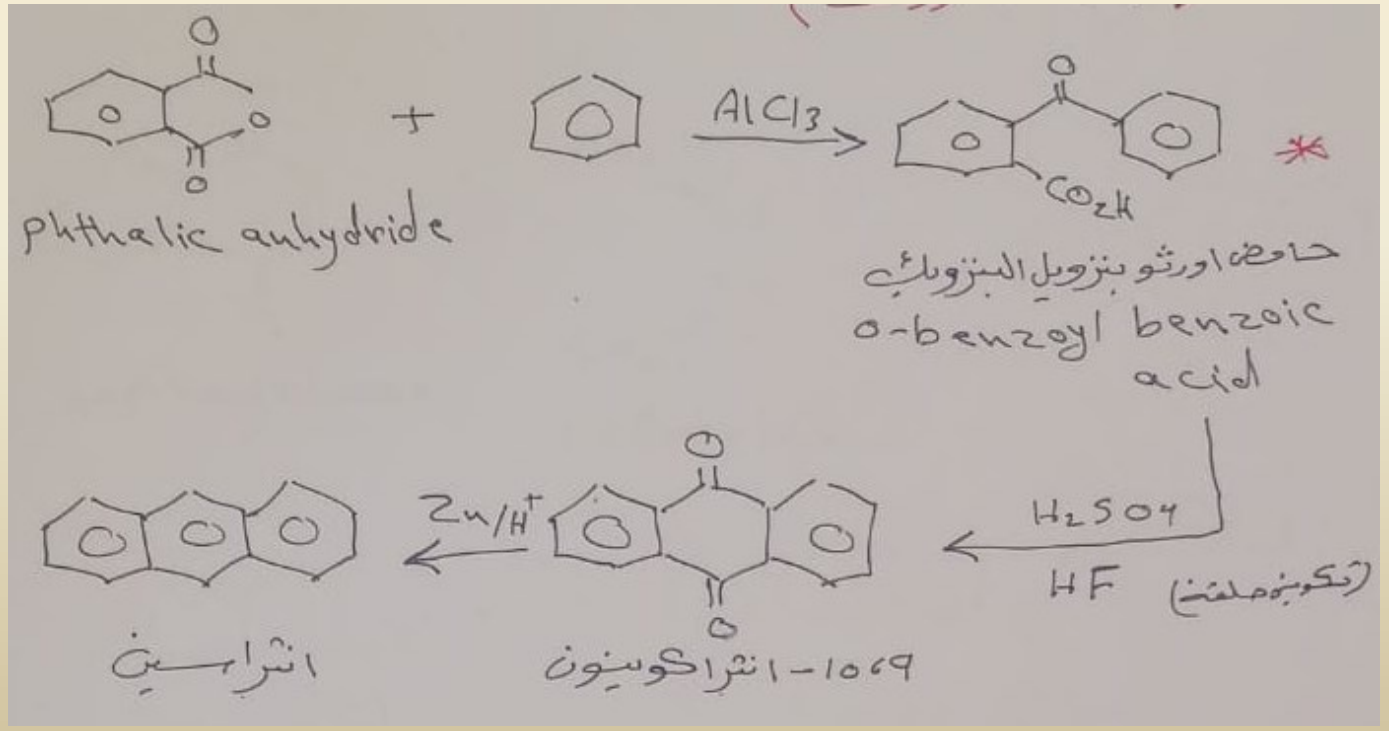


المحاضرة الخامسة

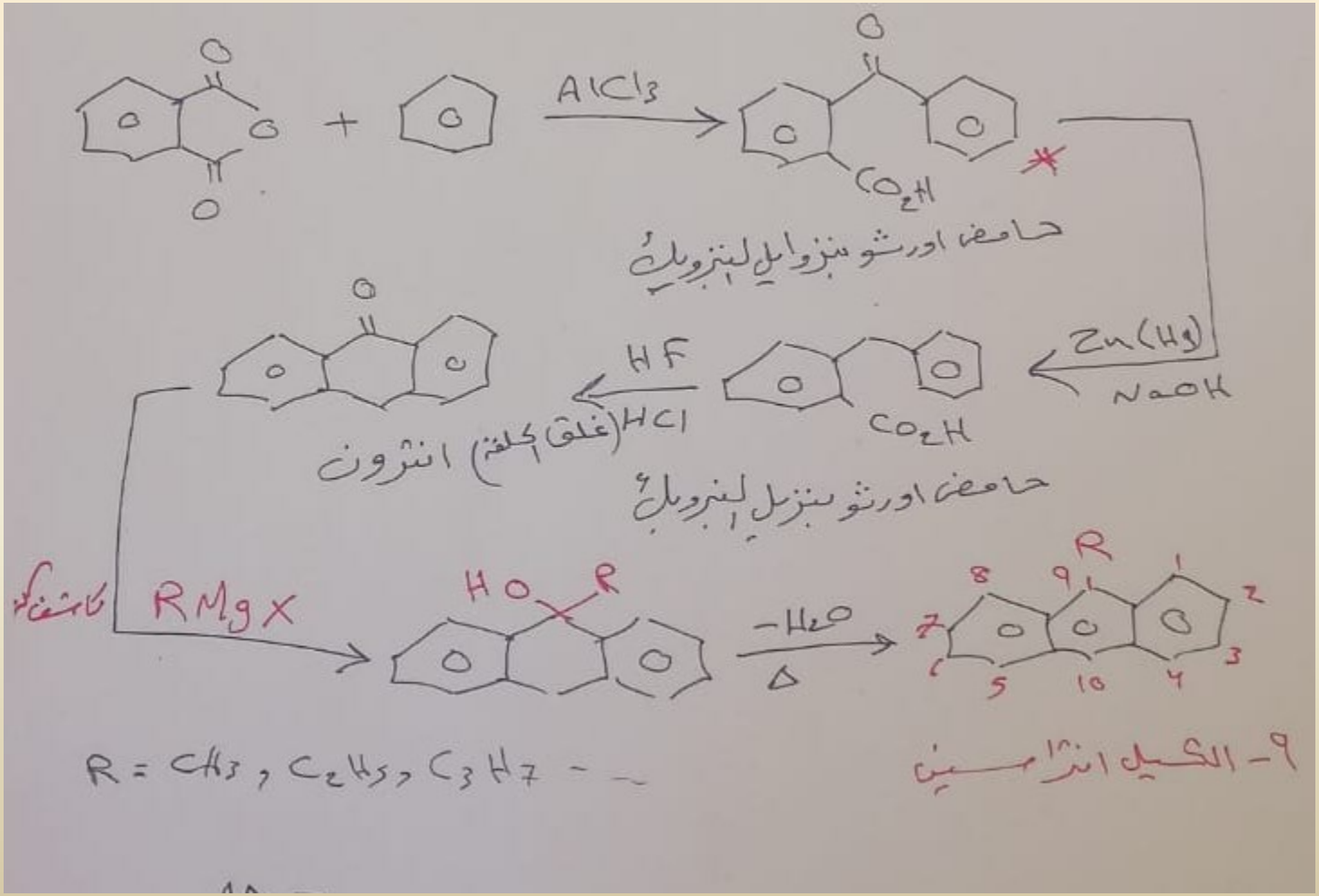
٣- من تفاعل اورثو برومو بروميد البنزيل



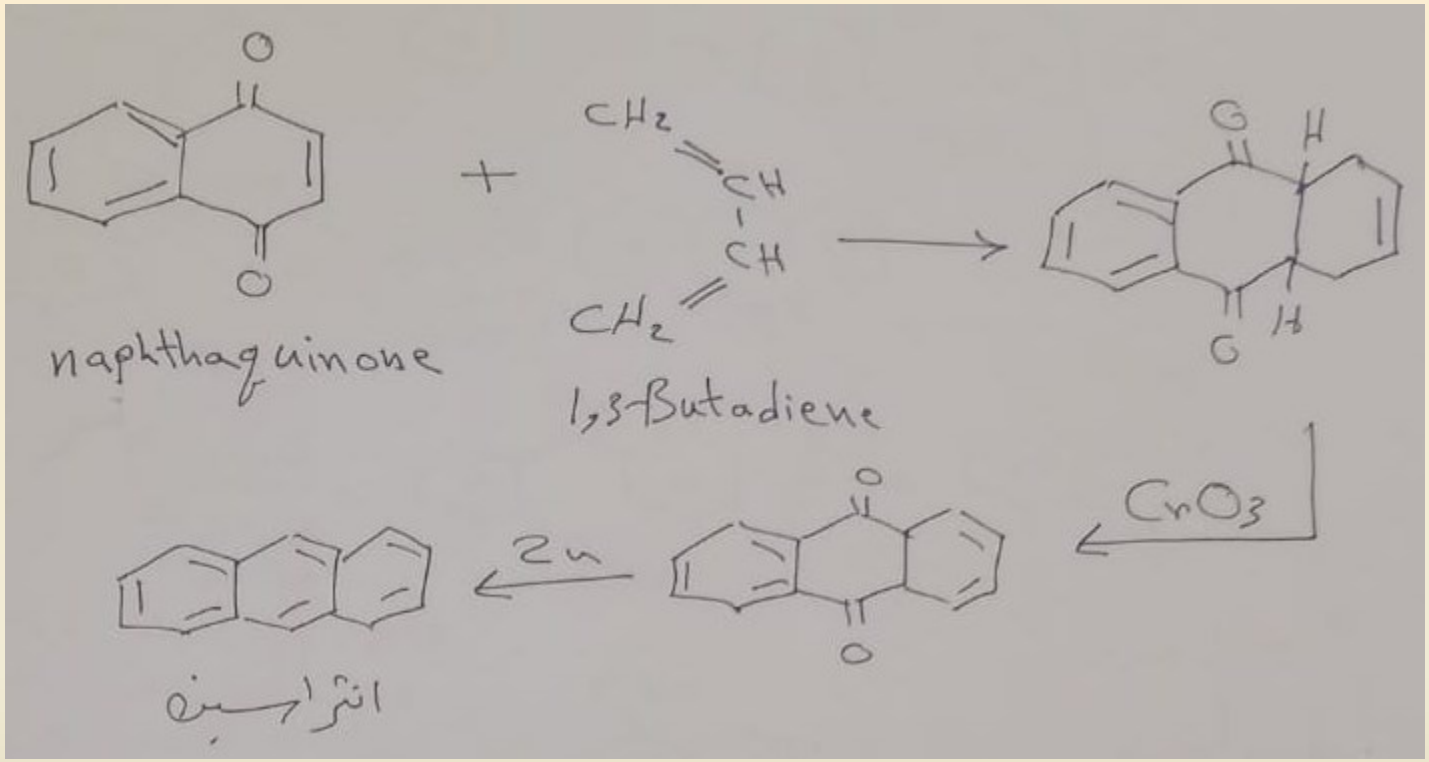
٤- من حامض اورثو بنزويل البنزويك (طريقة هاورث)



لتحضير انثراسين معوض بمجموعة الكيل بالموقع ٩ يتبع الطريقة الاتية:-



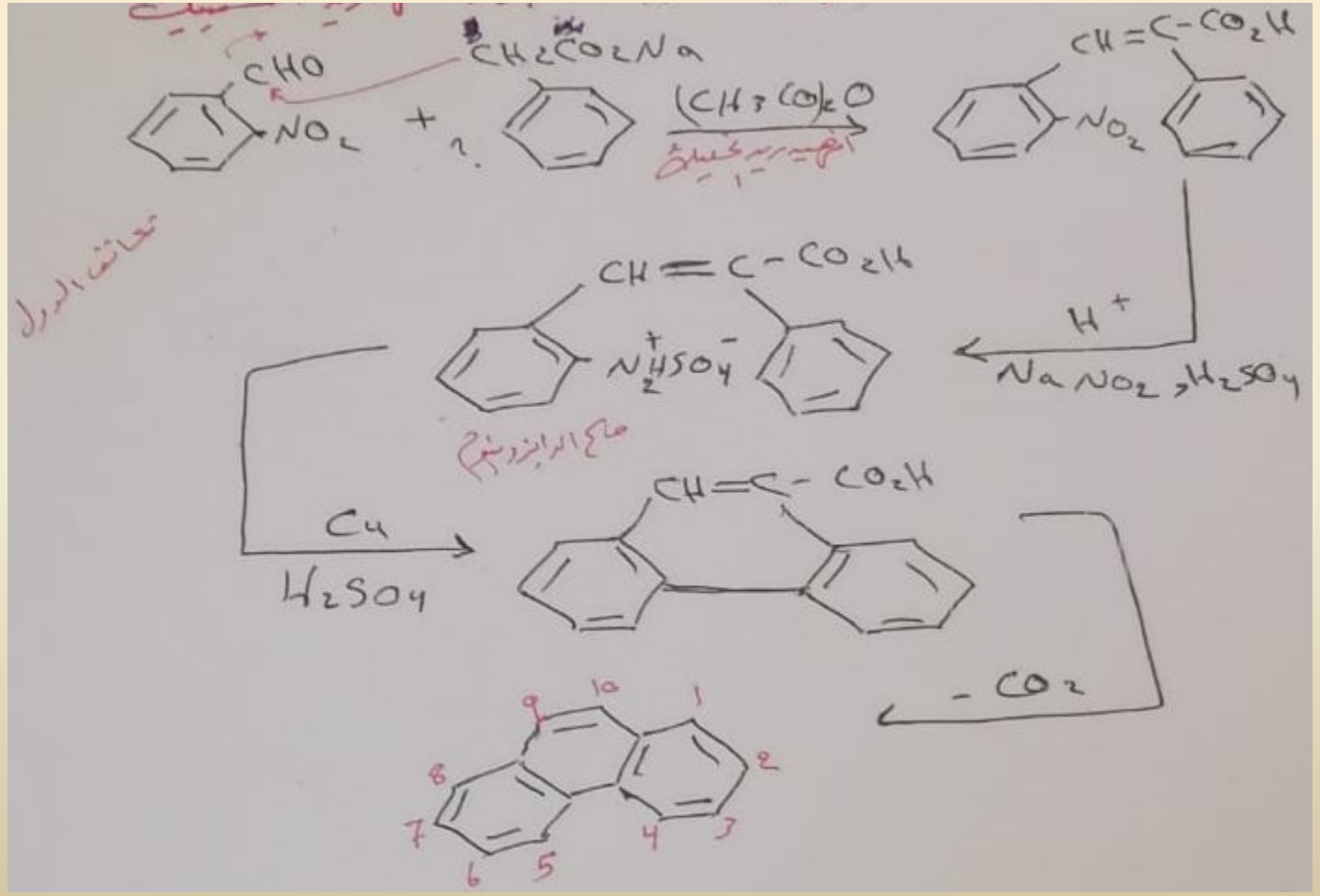
٥- تفاعل ديلز- الدر



تحضير الفينانثرين

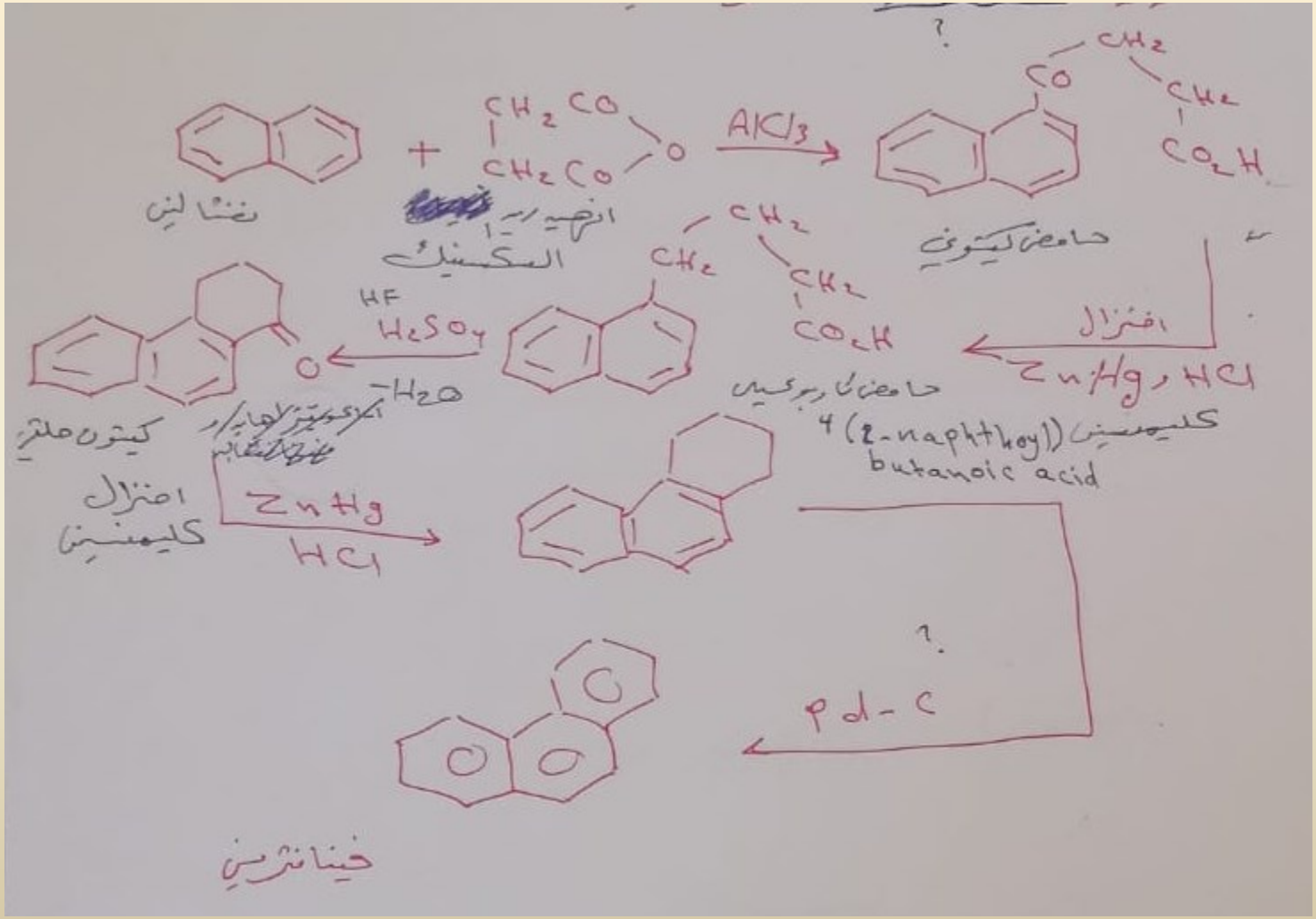
١- طريقة بشور:-

تتضمن هذه الطريقة تسخين اورثو-نايترو بنزالديهايد مع اسيتات فنيل الصوديوم بوجود انهدريد اسيتيك:-



٢- طريقة هاورث:-

نستخدم النفثالين بدل البنزين في طريقة هاورث المستخدمة لتحضير الفينانثرين:-



نهاية الفصل الاول