



الكيمياء العضوية ٢

القسم النظري

الدكتورة

فاتن علي الشب

السنة الثانية صيدلة

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

المحتويات

الصفحة	عنوان البحث	الفصل
٣	الستيرويدات	الفصل الأول
١٣	الفحوم الهيدروجينية العطرية	الفصل الثاني
٥٠	الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات	الفصل الثالث
٥٧	المستقات الهايوجينية العطرية	الفصل الرابع
٦٧	حموض أريل السلفونيك و كلوريداتها	الفصل الخامس
٧٤	المستقات النترية العطرية	الفصل السادس
٨٢	الفينولات	الفصل السابع
٩٤	الأمينات العطرية	الفصل الثامن
١٠٢	أملاح الديازونيوم و مركبات الأزو	الفصل التاسع
١٠٦	المستقات الكربونيلية العطرية	الفصل العاشر
١١٦	الحموض الكربوكسيلية العطرية و مشتقاتها	الفصل الحادي عشر
١٢٧	المركبات الحلقية اللامتجانسة	الفصل الثاني عشر
١٤١	المركبات الحلقية اللامتجانسة متعددة الحلقات	الفصل الثالث عشر

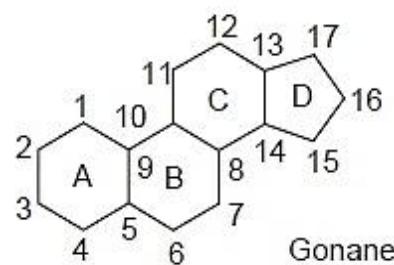
الستيروئيدات Steroids

مقدمة

تميز الستيروئيدات ببنية شحمية، ويتم استقاق كل الستيروئيدات من مسار الاصطناع الحيوي للأسيتيل كولين CoA، وقد تم تحديد المثاث من الستيروئيدات المميزة في النباتات، الحيوانات والفطريات، ويمثل معظمها نشاط بيولوجي مهم.

أولاً : البنية Structure

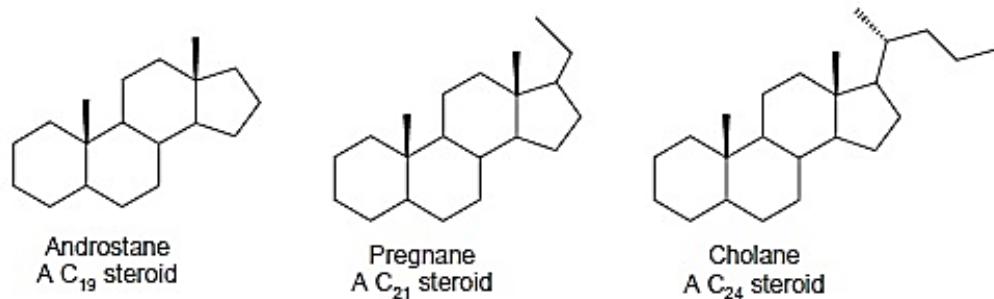
تملك الستيروئيدات تراكيب حلقة أساسية شائعة، تتميز بهيكل كربوني مكون من أربع حلقات مندمجة، ثلاثة حلقات حلقي هكسان مكونة جزء الفينانترین المندمج بنظام حلقة البستان الحلقي المعروف باسم السيكلوبينتافينانترین. هذا وقد تم ترقيم الحلقات الأربع بالأحرف C,B,A وD وتم ترقيم ذرات الكربون بدءاً من الحلقة A كما هو موضح في الغونان. وقد تكون هذه الحلقات المندمجة مندمجة بشكل مفروق أو مقرن. وتتنوع الستيروئيدات المختلفة في المجموعات الوظيفية تبعاً لهذه الحلقات.



تمتلك كل الستيروئيدات على الأقل 17 ذرة كربون. وتمتلك العديد من الستيروئيدات مجموعات ميتيل عند الفحمين 10-C, 13-C. وتسمى مجموعات ميتيل زاوية. وقد تملك الستيروئيدات أيضاً سلسلة جانبية

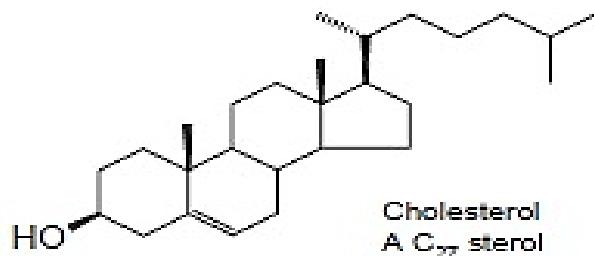
متصلة إلى C-17. وتم تسمية سلاسل متصلة من الستيروئيدات وفقاً لأنظمتها الأساسية الحلقية والتي تم

عرضها في البني الآتية:



تمتلك العديد من الستيروئيدات هيدروكسيل كحولي متصل إلى النظام الحلقي، وتعرف باسم الستيروفولات. ويعد الستيروول الأكثر شيوعاً هو الكوليسترون، الذي يوجد في معظم النسج الحيوانية. يوجد العديد من الهرمونات الستيروئيدية المختلفة ويكون الكوليسترون طليعة لها كلها. ويعد الكوليسترون طليعة للفيتامين

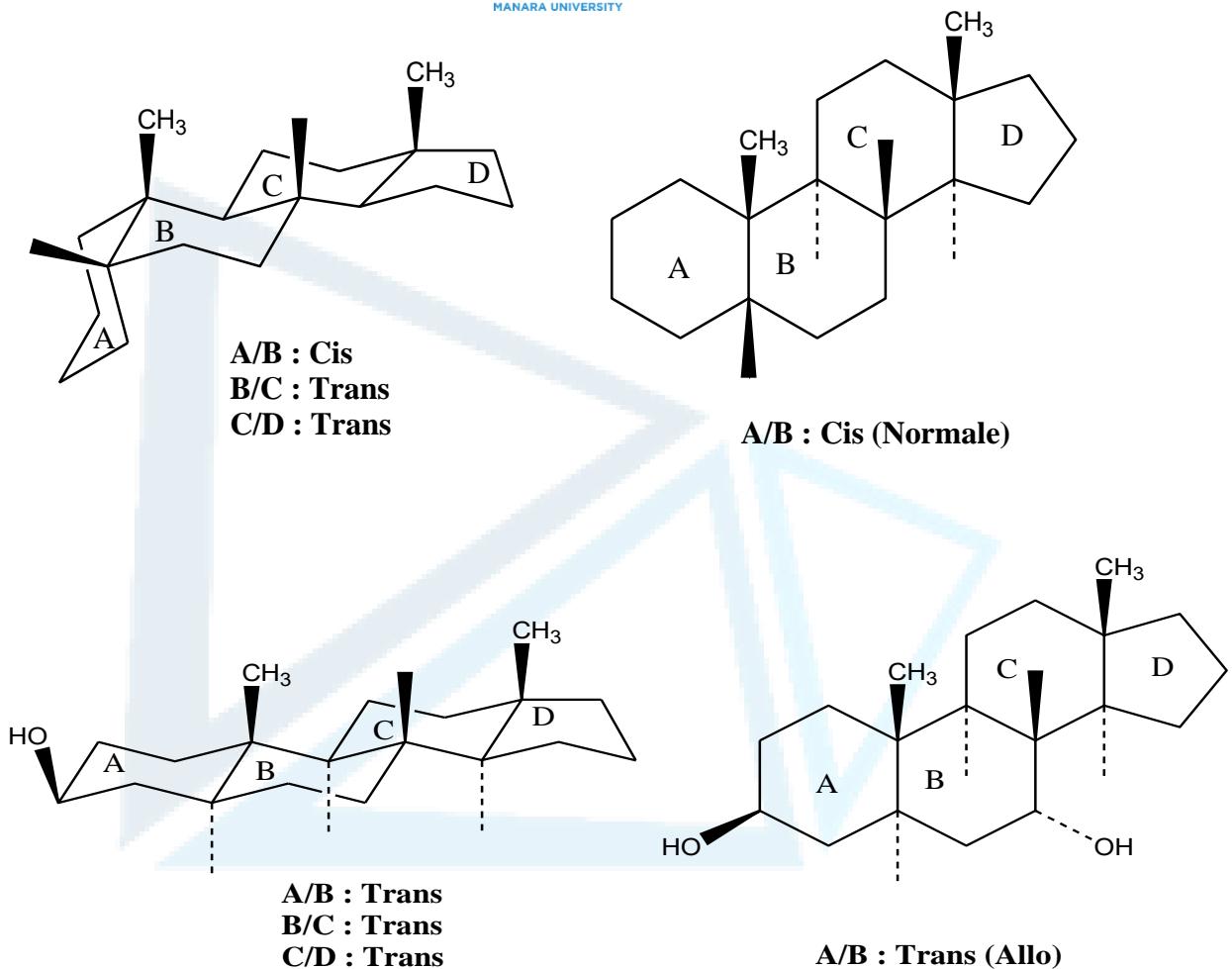
.D



ثانياً الكيمياء الفراغية للستيروئيدات :Stereochemistry of steroids

قد تتنوع المجموعات الوظيفية بالفعالية بالاعتماد على ما إذا كانت تشغل الموضع المحوري أو الاستوائي على الحلقة. ويظهر هيكل الستيروئيد بنية فراغية محددة ، وقد تملك الستيروئيدات إما اندماج مقرن أو مفروق للحلقات A و B.

MANARA UNIVERSITY

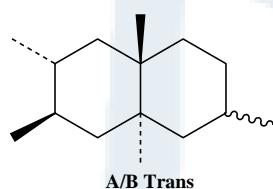


تكون الحلقات C و B-D في معظم الستيروئيدات عادة مندمجة بشكل مفروق. وتتم الإشارة إلى الجهة السفلية من الستيروئيد ب α ، وإلى الجهة العليا من الستيروئيد ب β ، ويتم رسمها كما هو موضح تحت مستوى الورقة والذي تم عرضه كخطوط متقطعة، وفوق مستوى الورقة والذي تم عرضه كخطوط متصلة.

ثالثاً الخصائص الفيزيائية للستيروئيدات :Physical properties of steroids

يعتبر وجود عدد كبير من كربون-هيدروجينات السمة الأساسية لبنية الستيروئيدات كما في كل الشحوم التي تجعل الستيروئيدات لا قطبية. وتعتبر الستيروئيدات ذوابة في المذيبات العضوية اللاقطبية مثلا:

الإيتير، الكلوروفورم، الأسيتون والبنزن، وتنتج حالة عدم الذوبانية في الماء من مركيباتها الهيدروكربونية المهمة. وعموماً تزداد الذوبانية في المذيبات القطبية مع الزيادة في عدد مجموعات الهيدروكسيل أو مجموعات وظيفية قطبية أخرى على هيكل الستيروئيد.



رابعاً الرموز المستعملة في تميز المركبات الستيروئيدية

في البنية المنشورة للستيروئيدات يكون توضع المتبادلات

١-تحت المستوى الوسطي تسمى المتبادلات الفا α ويرمز لارتباطها مع الفحم بخط منقط

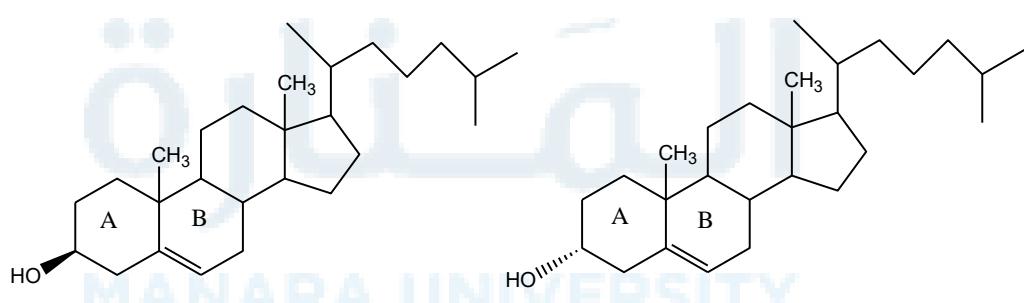
٢-فوق المستوى الوسطي تسمى المتبادلات بيتا β ويرمز لارتباطها مع الفحم بخط ممتليء-

٣-للدلالة على امكانية أخذ المتبادل وضع ألفا أو بيتا نرمز له بالحرف زيتا α وبخط حلزوني

خامساً التسميات

١- التسمية Epi

يطلق هذا التعبير لتحديد المماكمات غير الطبيعية والتي تختلف عن المماكم الطبيعية بالوضع الفراغي لأحد المتبادلات بشكل عام الهيدروكسيل على نفس الفحم ونفس الحلقة



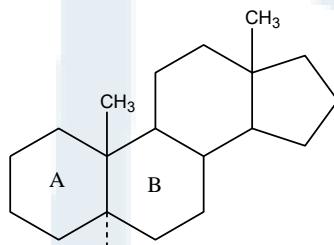
Cholesterol : OH (3) (B)

Epi Cholesterol : OH (3) (a)

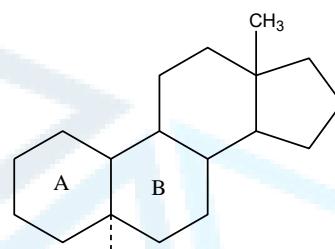
٢- التسمية Nor

تشير السابقة Nor إلى غياب جذر ميتيل أو جذر ميتيلين وهذا يعني تم حذف مجموعة ميتيل واستبدلها

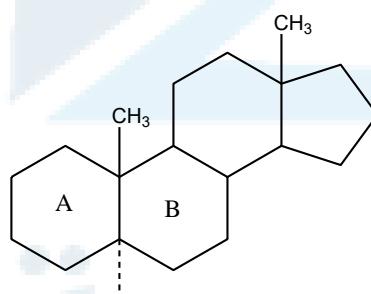
بذر هيدروجين أو غياب مجموعة ميتيلين من إحدى الحلقات



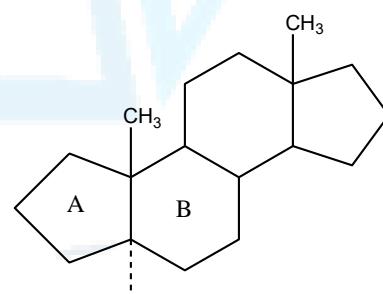
5 α -Androstane



Nor-19-5 α -Androstane



5 α -Androstane

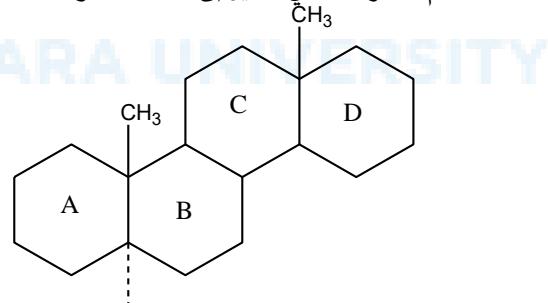


Nor-19-5 α -Androstane

٣- التسمية Homo-steroids

وتعني توسيع الحلقة بإضافة مجموعة ميتيلين إلى بنية الحلقة ويعبر عن ذلك بذكر اسم الفحم

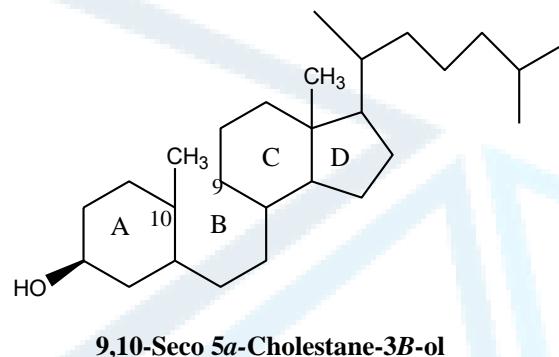
الهيدروجيني مسبوقاً بكلمة Homo أمام الحرف الذي يشير إلى الحلقة الموسعة



Homo-D-5 α -Androstane

٤- التسمية Seco-steroids

وتعني انفتاح إحدى الحلقات ويعبر عن هذا التعديل بذكر رقمي ذرتى الكربون اللتين حدث بينهما قطع الارتباط وفي هذه الحالة يجب المحافظة على ترقيم الفحوم بشكل ظاهر لهذا المركب



خامساً طرق التحضير

يتم تحضير الستيروئيدات بعدة طرق نذكرها فيما يلي

١- الاستخلاص: طريقة مكلفة

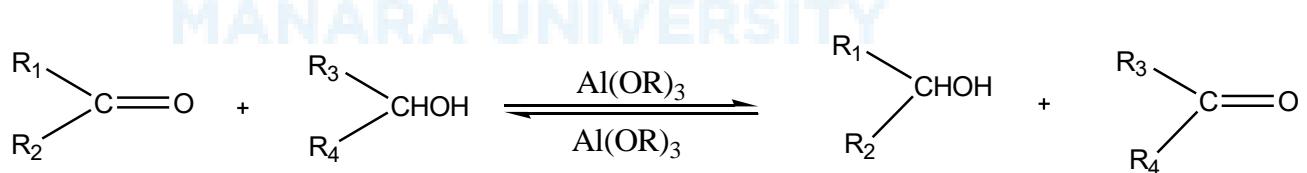
٢- الاصطناع: عدد قليل تم اصطناعه التام

٣- الاصطناع النصفي: باستخدام مواد أولية ذات بنية ستيرويديّة

سادساً أهم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في الاصطناع النصفي للستيروئيدات

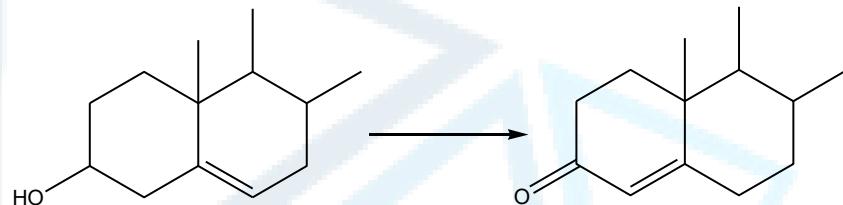
عملية تحول عكوس بين مشتق كربونيّي ومشتق غولي بوجود إيزوبوتيلات أو Oppenauer reaction ➤

إيزوبوتيلات الالミニوم



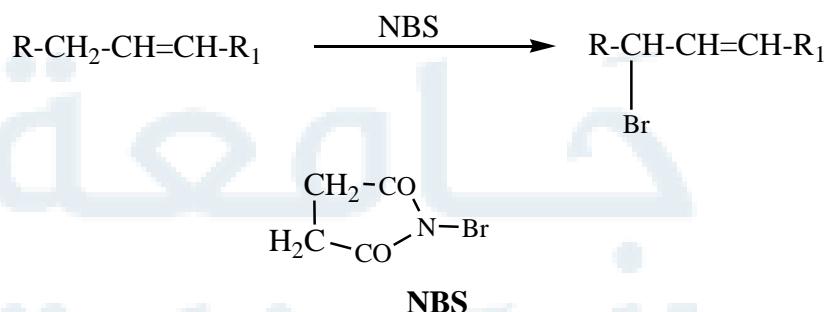
Meerwein –Verley-Ponndorff ➤

هو تفاعل إرجاع مشتق كربوني إلى مشتق غولي أما تفاعل أكسدة المشتق الغولي إلى مشتق كربوني هو تفاعل Oppenauer reaction . يستعمل Oppenauer . مما يؤدي إلى انتقال الرابطة الثنائية من حلقة إلى أخرى



إدخال ذرة بروم بواسطة N-Bromosuccinimide (NBS) تفاعل ➤

وهو تفاعل خاص بإدخال ذرة البروم بصورة انتقائية على فحم بوضعيه ألفا بالنسبة إلى رابط الاليلي مضاعف



تفاعلات ميكروبولوجية ➤

هذه التفاعلات هي تفاعلات صعبة بالإضافة أنها تحتاج إلى حماية بعض الوظائف الموجودة على البنية لذلك استبعض عنها بالتفاعلات الحيوية التي تحفظها أنزيمات خاصة يتم الحصول عليها من الخمائر أو من مستخلصات حيوية مناسبة

- أكسدة وظيفة غولية ثانوية إلى سيتونية

- ادخال مجموعة هيدروكسيل

- تكون جسر أوكسجيني إيبوكسيد

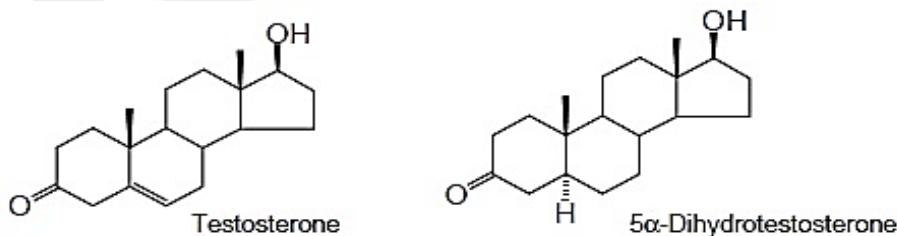
سابعاً وظائف الستيروئيدات :*Functions of steroids*

يعتبر دورها كهرمونات الوظيفة الأكثر أهمية للستيروئيدات في معظم الأنظمة الحية، إذ تنتج الهرمونات الستيروئيدية تأثيراتها الفيزيولوجية بربط بروتينات مستقبل الهرمون الستيروئيدي. ويفتر ربط الستيروئيدات إلى مستقبلاتها في النسخ المورثي ووظيفة الخلية. ويعتبر الكوليسترول وهو المركب الشائع في أغشية الخلايا الحيوانية كحول ستريوئيدي مهم، ويشكل في نسيج الدماغ والنسيج العصبي. وهو المركب الرئيسي الموجود في حصيات المراة وأملاح الصفراء. كما يساهم الكوليسترول أيضاً بتشكيل توضعات على الجدران الداخلية للأوعية الدموية. تتصلب هذه التوضعات عموماً وتسد تدفق الدم. وتنتج هذه الحالة في العديد من أمراض القلب، السكتات وارتفاع ضغط الدم، وقد يهدد مستوى الكوليسترول المرتفع الحياة.

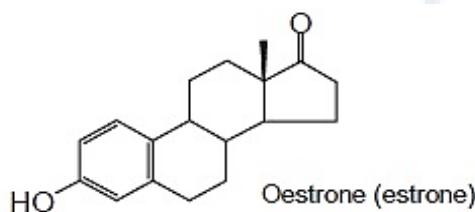
يتم الاصطناع الحيوي لعدد من الهرمونات الفقارية، التي تحكم العديد من الوظائف الفيزيولوجية من النمو إلى الإنجاب انطلاقاً من الكوليسترول. ويجري الكثير من الابحاث حالياً لتحديد فيما إذا وجد ترابط بين مستويات الكوليسترول في الدم والغذاء. ولا يأتي الكوليسترول فقط من الغذاء ولكن يتم اصطناعه أيضاً في الجسم من الكربوهيدرات والبروتينات كذلك من الدسم. لذلك فإن إزالة الأطعمة الغنية بالكوليسترول من الغذاء لا تؤدي بالضرورة إلى تقليل مستويات كوليسترول الدم.

تحكم الهرمونات الجنسية بنمو النسج والإنجاب. وتعتبر الهرمونات الجنسية الذكرية من أهمها التستوستيرون و α 5-ديهيدروتستيرون، المعروفة أيضاً بالأندروجينات، والتي تفرز من قبل الخصيتيين.

ويعتبر الهرمون الذكري الرئيسي التستوستيرون مسؤولاً عن تطور الخصائص الجنسية الثانوية خلال البلوغ. وتعزز أيضاً من النمو العضلي. بينما يعتبر الإستراديل والأسترون هما الهرمونان الأنثويان الأكثر أهمية، ويعرفان بالاستروجينات. وهي مسؤولة عن تطور الخصائص الجنسية الأنثوية الثانوية.

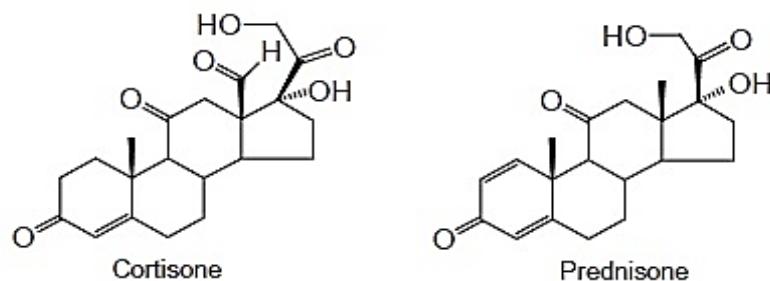


يتم اصطناع الأستروجين حيوياً من التستوستيرون بتشكيل الحالة العطرية الأولى، مما يؤدي للمزيد من الروابط المضاعفة، وفقدان مجموعة ميتيل وتشكل مجموعة كحول. ينظم الأستروجين مع البروجسترون التغيرات الحاصلة في الرحم والمبixin المعروفة بالدورة الح惺ية. ويعتبر البروجسترون عنصراً من فئة تسمى البروجستينات. ويعتبر أيضاً سلف للهرمونات الجنسية وستيروئيدات قشرة الكظر. كما يعتبر البروجسترون مركباً أساسياً للمحافظة على الحمل. كما أنه يمنع الإباضة خلال الحمل. ويعتبر العديد من الهرمونات الستيروئيدية كيتونات، بما فيها التستوستيرون والبروجسترون. وتملك الهرمونات الذكرية والأنثوية فروقات قليلة فقط بالنسبة، ولكن تملك مع ذلك تأثيرات فيزيولوجية شديدة الاختلاف. على سبيل المثال: يعتبر الفرق الوحيد بين التستوستيرون والبروجسترون هو مستبدل عند C-17.



يتم إنتاج الهرمونات القشرية الكظرية في الغدد الكظرية. وتقوم هذه الغدد بتنظيم مجموعة متنوعة من العمليات الاستقلابية. ويعتبر الأكثر أهمية هو الألدوستيرون، وهو الدهيد وكيتون أيضاً، والذي ينظم إعادة ارتشاف شوارد الصوديوم والكلور في الكليتين، ويزيد من فقدان شوارد البوتاسيوم. ويتم إفراز

الألدosteironون عندما تكون مستويات شوارد الصوديوم في الدم منخفضة جداً لتجعل الكليتين تحفظان بـشوارد الصوديوم. وإن ارتفعت مستويات الصوديوم لا يتم إفراز الألدosteironون، لذا سيخفي بعض الصوديوم في البول والماء. ويتحكم الألدosteironون بالعرق في النسج.



يملك الكورتيزول أو الهييدروكورتيزون وظيفة زيادة تراكيز الغلوكوز والغلوكوجين في الجسم. تكتمل هذه التفاعلات في الكبد بأخذ الحموض الدسمة من خلايا التخزين الشحمي والحموض الأمينية من بروتينات الجسم لتكوين الغلوكوز والغلوكوجين. ويعتبر الكورتيزول ومشتقه الكيتوني الكورتيزون، عوامل مضادة التهابية فعالة. ويستخدم الكورتيزون أو المشتقات الاصطناعية المشابهة مثل البريدنيزولون، المستقلب النشط للبريدنيزون، لمعالجة أمراض الالتهاب، التهاب المفاصل الروماتيزمية، وربو القصبات. يوجد العديد من التأثيرات الجانبية مع استخدام عقاقير الكورتيزون، لذا ينبغي مراقبة استخدامها بحذر. وقد صمم البريدنيزولون ليكون بديلاً للكورتيزون، والذي يملك تأثيرات جانبية أكثر من البريدنيزولون. تملك الفيتوستيرولات الموجودة في النباتات العديد من التطبيقات كمضادات غذائية وفي الأدوية والمواد التجميلية. ويعتبر الإرغوستيرون مكون للأغشية الخلوية الفطرية، ويقوم بالوظيفة نفسها التي يقوم بها الكوليستيرون في الخلايا الحيوانية. يجعل وجود الإرغوستيرون في أغشية الخلايا الفطرية مقتتنا مع غيابه من أغشية الخلايا الحيوانية منه هدفاً مفيدة للعقاقير المضادة للفطريات.

الفحوم الهردوجينية العطرية

AROMATIC HYDROCARBONS

مقدمة:

تصادف الفحوم الهيدروجينية العطرية على شكل نوع بترينية بسيطة قد ترتبط فيها سلاسل مشبعة أو غير مشبعة وأهمها البترن ومشتقاته الألكيلية كالتولوين والكريلين . كما تصادف في هيئة عدة نوع بترينية قد تكون مستقلة (مثل ثانوي الفينيل، أو ترتبط بذرة كربون مشبعة مثل ثانوي فينيل ميتان وثلاثي فينيل الميتان، أو ترتبط بسلسلة غير مشبعة كالستيلين) أو قد تكون متراكفة مثل النفتالين والأنتراسين ومشتقاتهما.

لقد أطلق على البنزول ومركبات أخرى مشابهة اسم المركبات العطرية (المركبات الأروماتية) Aromatic

Compounds

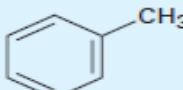
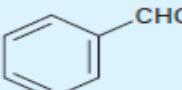
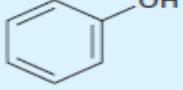
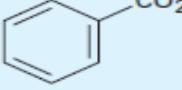
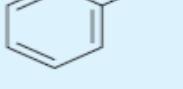
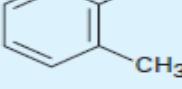
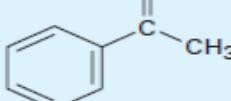
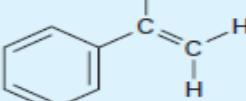
أولاً تسمية جزيئات البنzen العطرية Nomenclature of Benzoic Aromatic

:Molecules

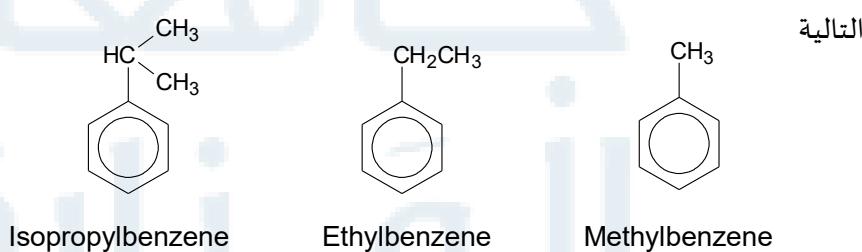
تملك جزيئات البنzen العطرية مجموعة متنوعة من الأسماء الشائعة التي تُقبل كأسماء نظامية. استُخدمت هذه الأسماء تاريخياً بسبب كثرة الصيغ في تلك المركبات بالإضافة إلى الخصائص الكيميائية والفيزيائية المميزة لكل صيغة. سنتحدث الآن عن تلك الأسماء النظامية البديلة لتلك المركبات:

تسمى الجزيئات الحاوية على حلقات بنزن "أرينات arenes" ، وتعتبر الجزيئات الحاوية على حلقة بنزن واحدة هي، الشكل النموذجي، وتسمى "أرينات أحادية الحلقة monocyclic arenes".

-١ التسمية الشائعة: بالرغم من أن التسمية النظامية هي الطريقة الصحيحة والدقيقة ، إلا أن بعض مركبات البنzen المستبدلة البسيطة لها أسماء شائعة والتي تُستخدم كأسماء نظامية بديلة. لذلك فإن معرفة تلك التسميات الشائعة ضروري لأنها تُستخدم بشكل أكبر من الأسماء النظامية ونلاحظ بعض الأمثلة عن تلك المركبات مع صيغها في الجدول التالي.

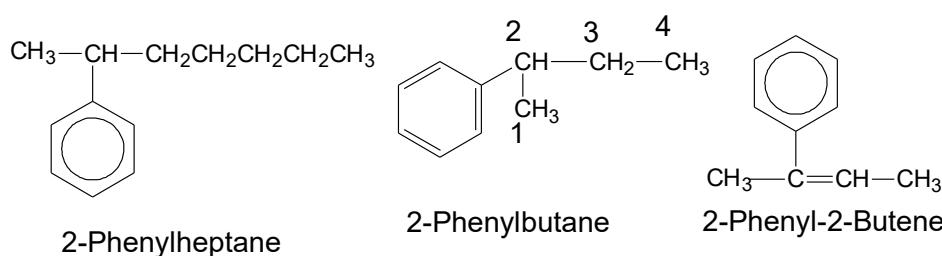
Structure	Name	Structure	Name
	Toluene (bp 111 °C)		Benzaldehyde (bp 178 °C)
	Phenol (mp 43 °C)		Benzoic acid (mp 122 °C)
	Aniline (bp 184 °C)		ortho-Xylene (bp 144 °C)
	Acetophenone (mp 21 °C)		Styrene (bp 145 °C)

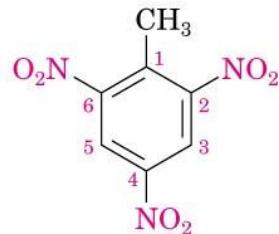
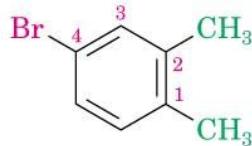
-٢ التسمية النظامية: الطريقة النظامية للتسمية الأربعينات أحادية الحلقة مشابهة للتسمية الألkanات إلا أنها تستخدم كلمة **benzene** باعتبارها أصل المركب الهيدروكربوني ، كما نرى في الأمثلة



أو يمكن تسميتها كفحوم هيدروجينية مفتوحة استبدلت فيها احدى ذرات الهيدروجين بالجذر الذي

يعرف بجذر الفينيل **Phenyl** ويرمز له بالحرف اليوناني **Φ** مثال:





4-Bromo-1,2-dimethylbenzene

2-Chloro-1,4-dinitrobenzene

2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)

• ملاحظة

• الجذر

C_6H_5- هو جذر الفينيل Phenyl وهو مشتق من البذن

• الجذر

$CH_3C_6H_4-$ هو جذر التوليل tolyl وهو مشتق من التولوين

• الجذر

Benzyl $C_6H_5CH_2-$ هو جذر البنزيل

➤ تسمية الموضع : para ، meta ، ortho

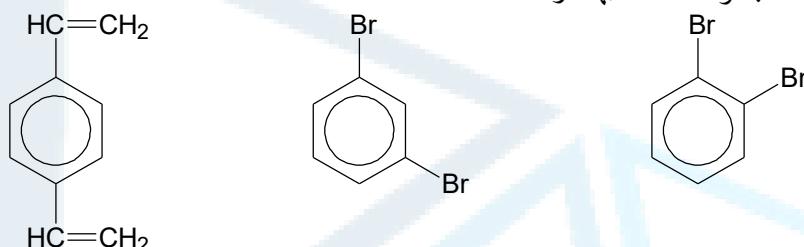
نستخدم الرموز para,meta,ortho في التسمية الشائعة لمركبات البذن ثنائية المتبادلات كثنائية الميتييل dimethylbenzenes وغيرها من مركبات البذن ثنائية الإستبدال. بالإضافة إلى ذلك ، فإننا نستخدم تلك الرموز لوصف الموضع الحقيقية لأي مجموعتي استبدال على حلقة البذن ، أو الموضع الحقيقية لأي ذرتي كربون على نفس حلقة البذن. حيث أنه عندما تتوضع ذرتي البروم Br على كربونين متجاورين (على الموقعين 1,2) ، نسمي هذا التوضع ortho لكل منهما، كما تكون ذرتي الكربون C المرتبطتين مع ذرتي البروم ortho-Br بتتوسطها فيما بينهما. حيث يمكننا أن نسمي هذا المركب 1,2-dibromobenzene ، أو- o-dibromobenzene ، dibromobenzene .

بشكل مشابه ، نسمي الإرتباط بين ذرتي البروم Br (وكذلك ذرتي الكربون C المرتبطتين بهما) في مركب 1,3-dibromobenzene بالتوضع meta ، حيث يمكن أن نسمي المركب أيضاً meta-dibromobenzene. كذلك في مركب 1,4-dibromobenzene يكون توضع ذرتي البروم para ويمكن أن نسميه para-dibromobenzene

كما يمكن أن نختصر الرموز ، *meta* ، *para* باستخدام أول حرف من كل منها *p* ، *m* ، *o*. كما رأينا في مركب dibromobenzene

يمكن أن نستخدم هذه الرموز لوصف العلاقة الحقيقية بين أي مجموعتي استبدال على حلقة البنزين

سواء كانت هذه المجموعات متشابهة أو مختلفة.



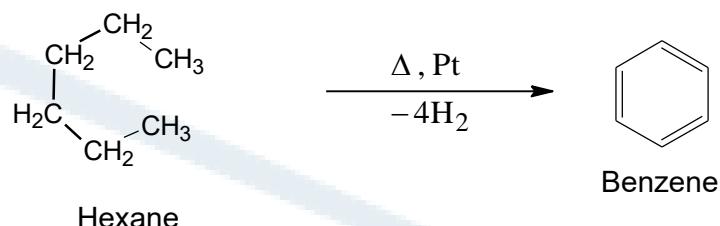
1,4-Divinylbenzene 1,3-Dibromobenzene 1,2-Dibromobenzene

كما نلاحظ في الشكل السابق ، فإننا نستخدم هذه الرموز فقط لوصف العلاقة بين مجموعتي استبدال أو ذري كربون على حلقة بنزن واحدة. فمثلاً ، لا يمكن أن نستبدل الأرقام في مركب 1-bromo-2-ethyl-4-methylbenzene بالرموز *o* أو *m* أو *p* ، ذلك لأن هذا المركب يحوي أكثر من مجموعتي استبدال. ولكن يمكن أن نصف بشكل صحيح علاقة البروم Br مع مجموعة ايتيل بـ *ortho*، كذلك بالنسبة لبقية المجموعات.

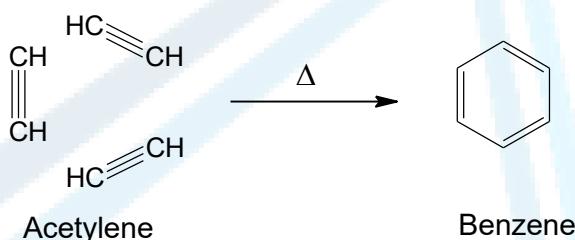
ثانياً طرائق التحضير

- الاستخلاص من الزيوت الخفيفة: يحضر البنزن والتولوين والكزيلينات باستخلاصهما من الزيوت الخفيفة الناتجة من تقطير قطران الفحم الحجري، ويتم ذلك بإخضاع هذه الزيوت إلى غسيل بحمض الكبريت لتخلصها من الأسس البيريدينية ومن ثم إلى غسيل بقلوي للتخلص من المواد ذات الطبيعة الحمضية (الفينولات)، ثم نجري عليها عملية تقطير مجزأ لفصل كل الفحوم الهيدروجينية المذكورة.

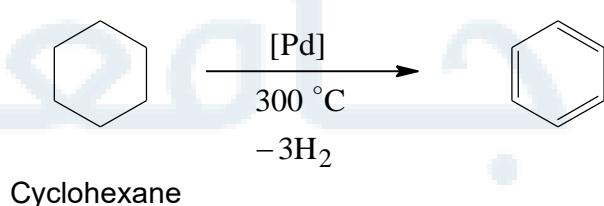
- ٢- انطلاقاً من الفحوم الهيدروجينية المشبعة الأليفاتية: تتحول الألكانات غير المتفرعة التي تتتألف من ست ذرات كربون أو أكثر إلى الكنات لاتثبت أن تتحقق معطية المركبات العطرية :



- ٣- انطلاقاً من الاستيلين تتضاعف ثالث جزيئات من الاستيلين معطية البنزن:



- ٤- انطلاقاً من حلقي الهكسان ومشتقاته: يمكن تحويل حلقي الهكسان ومشتقاته إلى فحوم هيدروجينية عطرية وذلك بنزع الهيدروجين وساطياً:

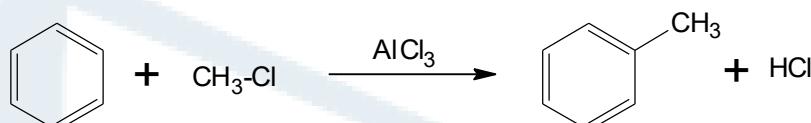


- ٥- انطلاقاً من الحموض العضوية العطرية: فانطلاقاً من بنزوات الصوديوم بوجود وسط قلوي قوي نحصل على البنزن



٦- أكلة البنزن حسب فريدل-كرافت Friedel – Crafts: تحضر أقران البنزن بطريقة فريدل-كرافت وذلك بتكافف فحم هيدروجيني عطري مع مركب كلوريد الألكيل بوجود وسيط من كلور الألミニوم

اللامائي:



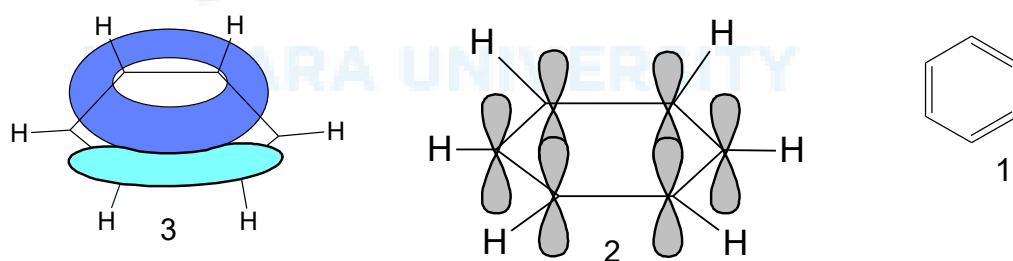
ثالثاً الخواص الفيزيائية: Physical Properties:

ان الفحوم الهيدروجينية العطرية عادةً سوائل ذات رائحة مميزة ، كثافتها أقل من الواحد، أي أنها أخف من الماء. لا تنحل في الماء ولكنها تنحل بشكل جيد في محلات العضوية وتمتزج بها بأي نسبة. يعد البنزن ومشتقاته الألكيلية محلات جيدة لكثير من المواد العضوية وهي محلات قابلة للاشتعال.

رابعاً البنية والفعالية الكيميائية

• بنية البنزن – العطرية:

فصل البنزن لأول مرة عام ١٨٢٥ من منتجات تقطير الفحم الحجري . وفي عام ١٨٦٥ وضع العالم الألماني F. A. Kekule نظريته والتي تقول أن البنزن عبارة عن مركب حلقي مؤلف من ست ذرات كربون ويحتوي على ثلاثة روابط مضاعفة توجد في حالة ترافق، وتبيّن الصيغة التالية (١) بنية البنزن التي اقترحها كيكوليه: تبيّن هذه الصيغة أن ذرات الكربون الست متكافئة، إلا أنها لا تفسر الصفات الخاصة للبنزن، فعلى الرغم من عدم الإشباع في البنزن فإنه:

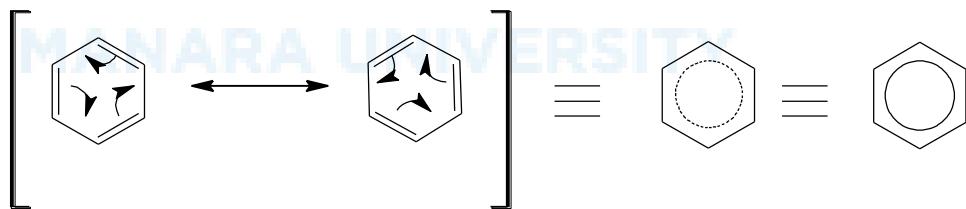


لابدّي ميلًا للدخول في تفاعلات الضم، فهو لا يزيل لون ماء البروم وللون محلول بـبرمنغهام البوتاسيوم، أي أنه لا يعطي التفاعلات النوعية المميزة للمركبات غير المشبعة. كما يتفاعل البنزن بوجود الوسطاء مع الـهالوجينات، إلا أنه لا يحصل تفاعل ضم للـهالوجين بل استبدال لذرة الهيدروجين بذرة هالوجين.

وفقاً للتصورات الإلكترونية الحديثة يملك جزء البنزن: بنية حلقيّة مستوية محتوية على ست ذرات كربون وجميع ذرات الكربون فيه ذات تهجين sp^2 . تشكّل كل ذرة من ذرات الكربون ثلاثة روابط، اثنان مع ذرتين كربون مجاورتين تنتج من تداخل مدارات من نوع sp^2 ، والثالثة مع ذرة هيدروجين وتنتج من تداخل مدار sp^2 لذرة كربون مع مدار $2p$ لذرة هيدروجين ، فضلاً عن ذلك كل ذرة كربون تحتوي على مدار $2p$ لا يشارك في التهجين ويتوّضع صانعاً زاوية قائمة مع المستوى الذي توجد فيه الحلقة. تكون المدارات $2p$ لذرات الكربون الست متعامدة مع المستوى الذي توجد فيه الحلقة ولكنها متوازية فيما بينها كما في الشكل ٢. يمكن للمدارات $2p$ المجاورة والمتوازية أن تتدخّل جانبياً فيما بينها وتشكّل ثلاثة روابط π .

إن تداخل المدارات p ما بين كل ذرة كربون والذرتين المجاورتين ونظراً للأبعاد المتساوية ما بين جميع الروابط كربون - كربون (جميع الروابط في جزء البنزن متساوية وبلغ طولها 1.39 \AA وهي وسط بين طول الرابطة البسيطة في الألكانات 1.54 \AA وطول الرابطة الثنائية في الألكنات 1.328 \AA) يؤدي إلى تشكّل غمامتين إلكترونيتين تقع أحدهما فوق سطح حلقة البنزن السداسية والأخرى تحتها .

يظهر عدم التوضّع الإلكتروني بسهولة من خلال صيغتي كيكوليه Kekule ، وتعتبر بنية البنزن هجينًا طينيًّا بين شكلين حديرين كيكوليه وتمثّل في معظم الأحيان بخط منقط أو بدائرة داخل الحلقة .



يافق عدم التوضع الالكتروني في جزء البنزن وفي الفحوم الهيدروجينية البنزينية بشكل عام انخفاضاً في الطاقة الداخلية للجزيء، أي ازيداداً في الثبات والاستقرار. يمثل هذا الانخفاض مايسى بطاقة الطنين Resonance Energy التي تتميز بها المركبات العطرية.

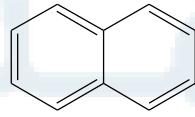
خامساً الصفة العطرية Aromaticity

إن الثبات الكيميائي الذي يتمتع به البنزن تجاه معظم الكواشف الخاصة بالرابطة المضاعفة ودخوله في تفاعلات استبدال الكتروفيلية، فضلاً عن الثبات الطيني، يضفي عليه خاصية تدعى بالصفة العطرية وقد صاغ العالم الفيزيائي الألماني هوكل Hukel قاعدة تحدد وفقها الخاصية العطرية تعرف بقاعدة هوكل Hukel's Rule

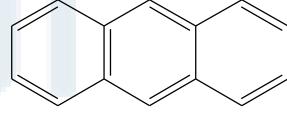
- ✓ يكون المركب عطرياً إذا كان حلقياً .
- ✓ جميع ذرات الحلقة في مستوى واحد .
- ✓ أن يكون عدد الإلكترونات π المترافقة متساوية لـ $4n+2$ حيث n عدد صحيح وتأخذ القيم $n=0,1,2,3,\dots$ etc في هذه الحالة فقط تملك الجزيئ الخاصة العطرية وعدد الإلكترونات π يمكن أن يكون $2, 6, 10, \dots$ الخ.



Benzene



Naphthalene

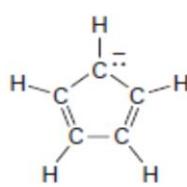


Anthracene

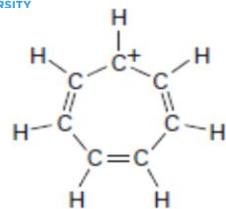
$$4(1)+2=\pi$$

$$4(2)+2=\pi$$

$$4(3)+2=\pi$$

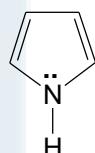


Cyclopentadienyl anion

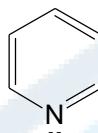


Cycloheptatrienyl cation

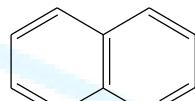
Six π electrons; aromatic ions



Pyrrole

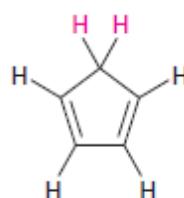


Pyridine

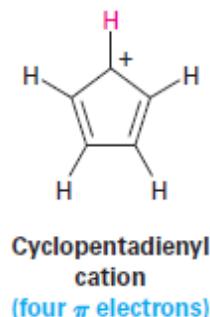
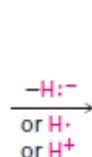


Quinoline

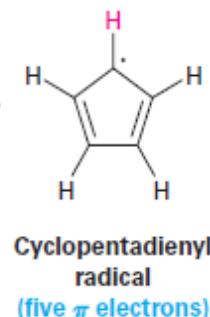
$$4(1) + 2 = \pi \text{ الكترونات} \quad 6 \quad 4(1) + 2 = \pi \text{ الكترونات} \quad 6 \quad 4(2) + 2 = \pi \text{ الكترونات} \quad 10$$



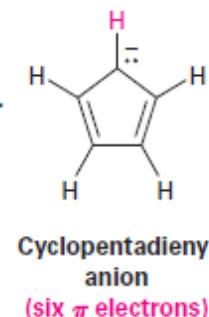
1,3-Cyclopentadiene



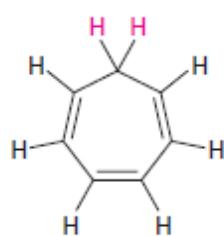
Cyclopentadienyl cation
(four π electrons)



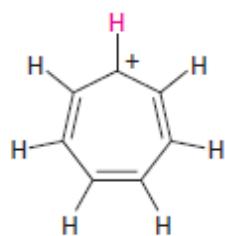
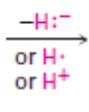
Cyclopentadienyl radical
(five π electrons)



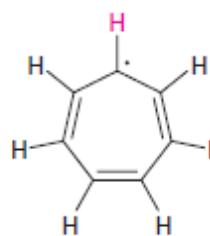
Cyclopentadienyl anion
(six π electrons)



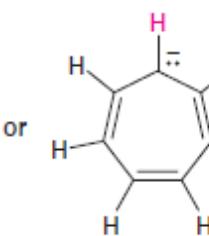
1,3,5-Cycloheptatriene



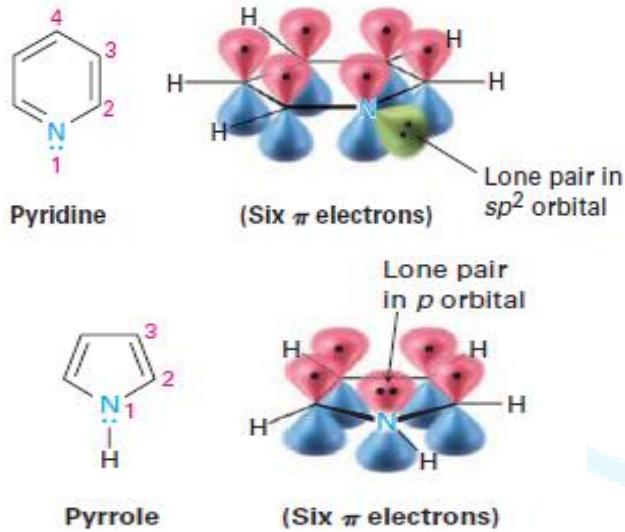
Cycloheptatrienyl cation
(six π electrons)



Cycloheptatrienyl radical
(seven π electrons)



Cycloheptatrienyl anion
(eight π electrons)



سادساً الفعالية الكيميائية: Chemical Reactivity

١- التبادل الأحادي: Monosubstitution يؤدي وجود سحابة من الالكترونات π غير المتموّضةة

على حلقة البتزن، إلى جعل هذه الحلقة غنية بالالكترونات، وهذا ما يجعلها هدفاً لهجوم الكواشف

التي لديها نقص بالإلكترونات والتي تسمى بالإلكتروفيلاط Electrophiles (الكواشف المحبة

للإلكترونات) ولهذا فإن المركبات العطرية تخضع بصورة أساسية لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفييلية.

إن الآلية التي تتم بها تفاعلات الاستبدال الإلكتروفييلية متشابهة وتخالف بطريقة تشكيل الكاشف

الإلكتروفييلي.

The Mechanism for Electrophilic Aromatic Substitution آلية الاستبدال الإلكتروفييلي العطري

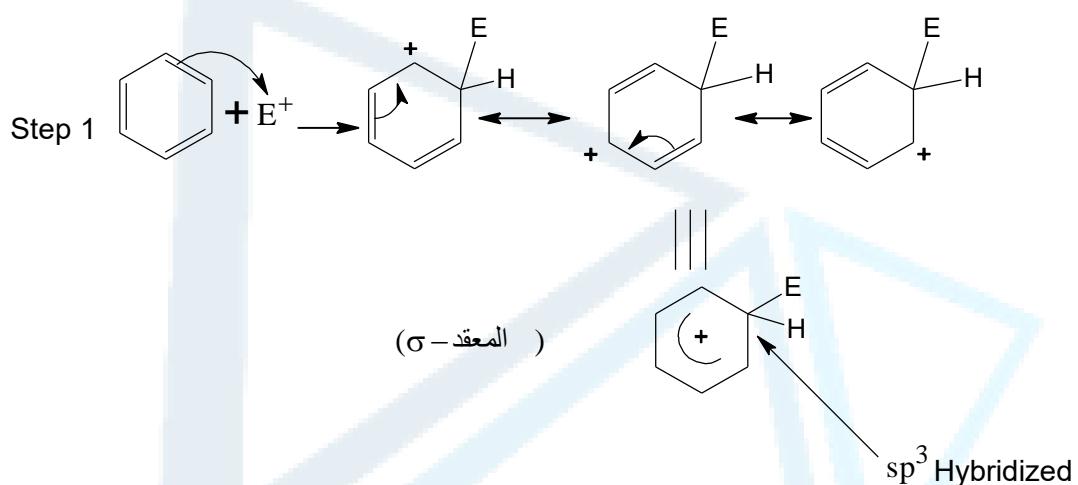
يتم تفاعل الاستبدال الإلكتروفييلي العطري بخطوتين (مراحلتين) أساسيتين:

تشمل الخطوة (المرحلة) الأولى اقتراب الكاشف الإلكتروفييلي من الحلقة العطرية الغنية بالإلكترونات

وتشكيل رابطة σ مع الكربون ويؤدي ذلك إلى تشكيل شارة الكربونيوم الوسطية Ion Arenium والتي تسمى

بالمعقد σ -Complex. إن شاردة الكربونيوم الناتجة عن الخطوة الأولى غير ثابتة، وهي غير عطرية لأنها

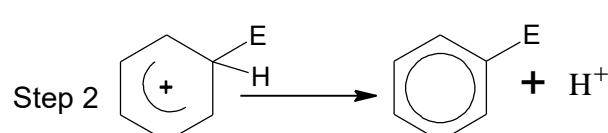
لاتحتوي إلا أربعة إلكترونات π تتناوب على خمس ذرات كربون في الحلقة بينما تتحول ذرة الكربون السادسة من الحالة الهجينية



• في الخطوة (المرحلة) الثانية يفقد المعقد- σ بروتوناً من ذرة الكربون التي يحدث عندها الاستبدال والمرتبطة بالإلكترووفيل أيضاً.



يمكن توضيح آلية الاستبدال الإلكتروفييلي العطري باستخدام الصيغة الحديثة على النحو الآتي:



٢- التبادل المتعدد: Multisubstitution

٢-١ تأثير المتبادلات على الفعالية والتوجيه: عندما تخضع الحلقات البينية المستبدلة للهجوم الإلكتروني، فإن المجموعات المرتبطة بهذه الحلقة العطرية سوف تؤثر على:

- سرعة التفاعل .
- مكان الهجوم في الحلقة .

لذا نقول بأن هذه المجموعات تؤثر في الفعالية الكيماوية والتوجيه في تفاعلات الاستبدال الإلكتروني.

يمكن تصنيف المجموعات المرتبطة بالحلقة إلى مجموعتين تبعاً لتأثيرها في الفعالية:

✓ المجموعات التي تجعل الحلقة العطرية أكثر فعالية من البيرن تدعى بالمجموعات المنشطة Activating Groups .

✓ المجموعات التي تجعل الحلقة العطرية أقل فعالية من البيرن تدعى بالمجموعات المثبطة للحلقة Deactiviting Groups (مخملة)

يمكن أيضاً تصنيف هذه المجموعات إلى مجموعتين تبعاً لتأثيرها على توجيه هجوم الكاشف الإلكتروني الداخل إلى:

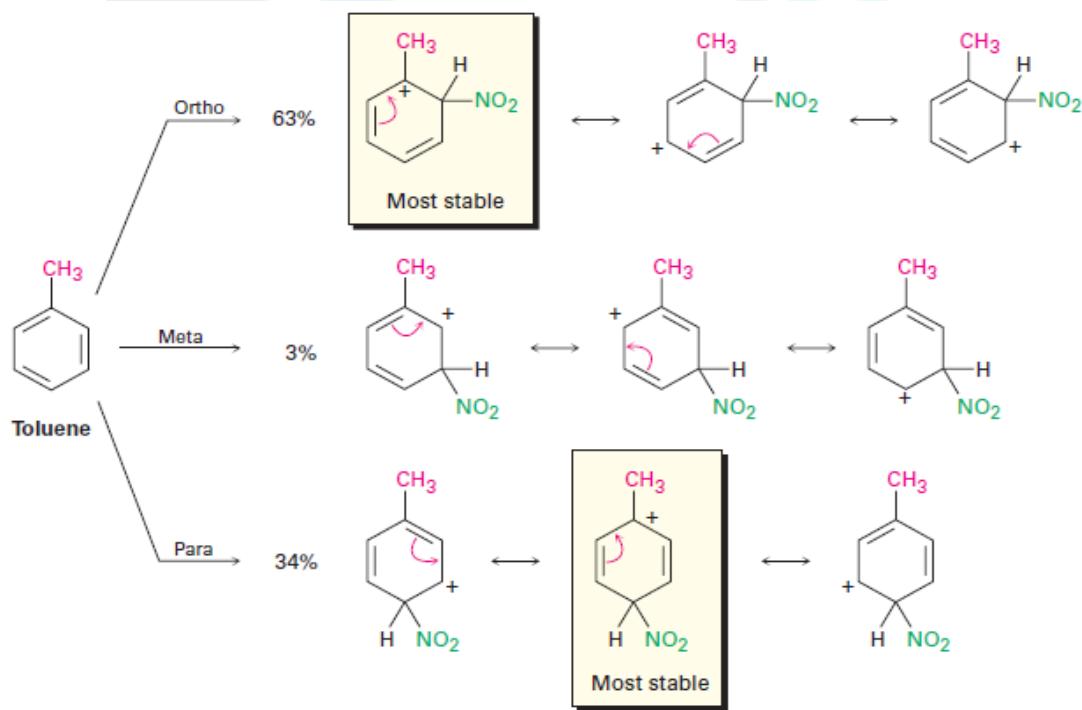
✓ المجموعات التي توجه التفاعل إلى الواقع أورتو وبارا تدعى موجهات أورتو وبارا ortho-para Directors .

✓ المجموعات التي توجه التفاعل نحو الموقع ميتا تدعى موجهات ميتا meta Directors .

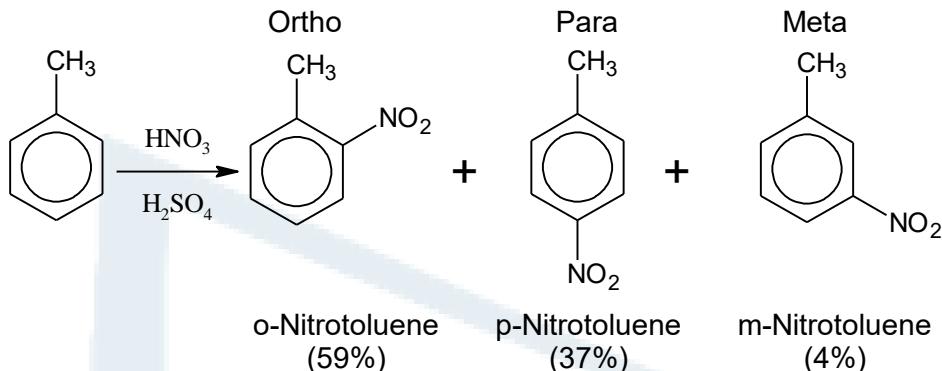
يمكن تقسيم المتبادلات من ناحية توجيه وتنشيط (أو تثبيط) تفاعلات الاستبدال الإلكتروني إلى ثلاثة مجموعات.

١- المجموعات المنشطة والمحظة نحو المواقع أورتو وبارا: إن مجموعة الميتييل هي مجموعة منشطة ومحظة نحو المواقع أورتو وبارا، لذا فإن التولوين يتفاعل مع الكواشف الإلكتروفيلية بشكل أسرع من البنزن: يمكن ملاحظة الفعالية المرتفعة للتولوين بطرق متعددة فمثلاً يتم تفاعل نترجة التولوين بسرعة أكبر بـ ٢٥ مرة من سرعة نترجة البنزن، كما أن شروط التفاعل من حيث التركيز ودرجة الحرارة تكون منخفضة مقارنةً مع البنزن.

عندما يخضع التولوين لتفاعل الاستبدال الإلكتروفيلي فإن الاستبدال يتم بشكل رئيسي في المواقع أورتو وبارا يعلل ذلك لأن المركب الوسطي المتشكل في حال أورتو وبارا أكثر ثباتاً منه في حال الموقع ميتا يتضح ذلك عند كتابة الصيغ الطينية نلاحظ أن الكربوكاتيون الثالثي المتشكل نتيجة توضع الشحنة الموجبة على الكربون الحامل للميتييل عند الاستبدال أورتو وبارا يكون أكثر ثباتاً من الثانيي عند الاستبدال ميتا



، فعند نترجة التولوين باستخدام خليط من حمض الأزوت وحمض الكبريت فإن الناتج الرئيسي يكون أورتو-بارا نترو التولوين وتتشكل كميات ضئيلة من ميتا نترو التولوين لا تزيد عن ٤٪.

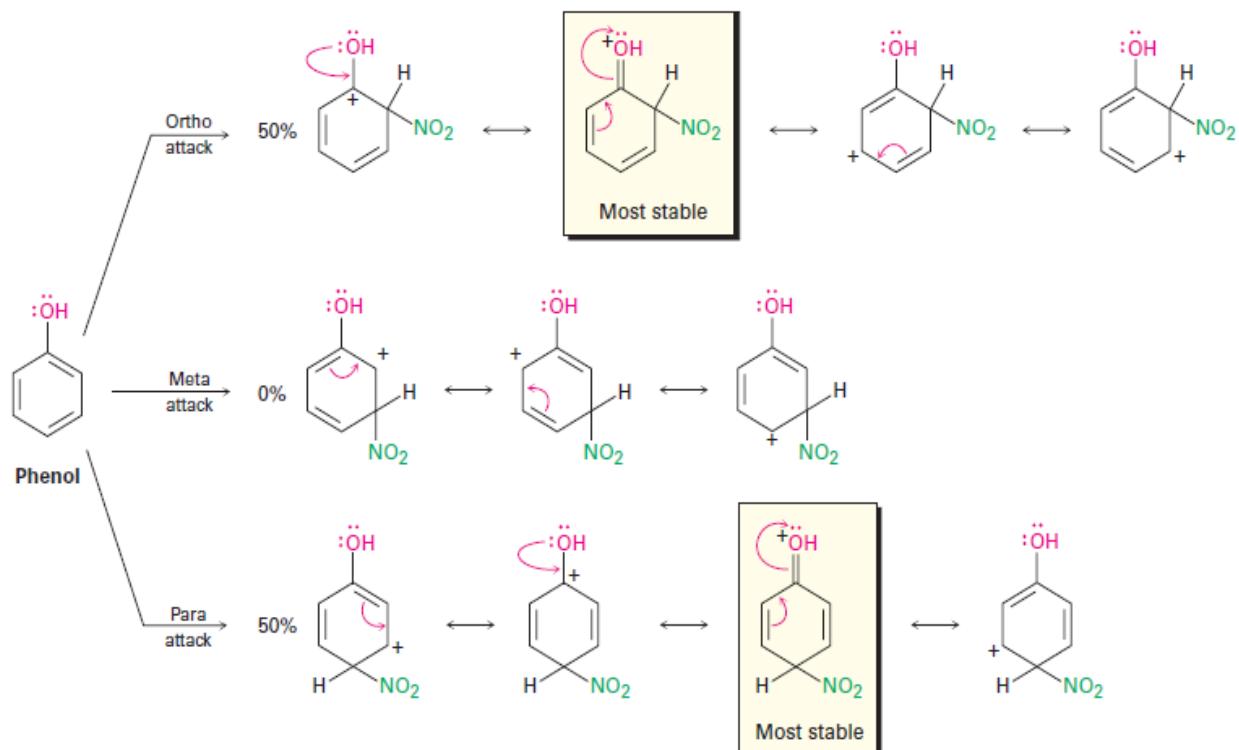


تعد المجموعات الألكيلية مجموعات منشطة للحلقة العطرية وتوجه التفاعل نحو المواقع أورتو وبارا.

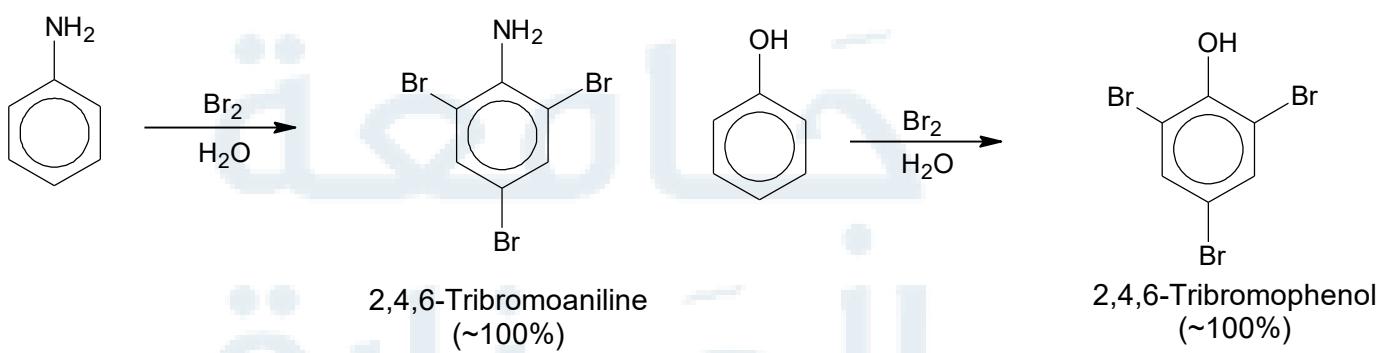
تعد مجموعة الميتوкси (-CH₃O-) ومجموعة أسيت أميد (-CONH-CH₃) من المجموعات المنشطة القوية والموجبة إلى المواقع أورتو وبارا.

تعد مجموعة الهيدروكسيل (-OH-) ومجموعة الأمينو (-NH₂-) مجموعات منشطة قوية وموجبة إلى المواقع أورتو وبارا يعلل ذلك بان المركب الوسطي المتشكل في حال أورتو وبارا أكثر ثباتا منه في حال المواقع ميتا يتضح في كثرة الاشكال الطينية في حال الاستبدال أورتو بارا أكثر منه عند ميتا كذلك فان توضع الشحنة الموجبة على الاكسجين المانع للالكترونات يزيد من ثبات المركب في حال الاستبدال أورتو وبارا ولا نجد هذه الثباتية عند الاستبدال ميتا،

Öli
المنارة
MANARA UNIVERSITY



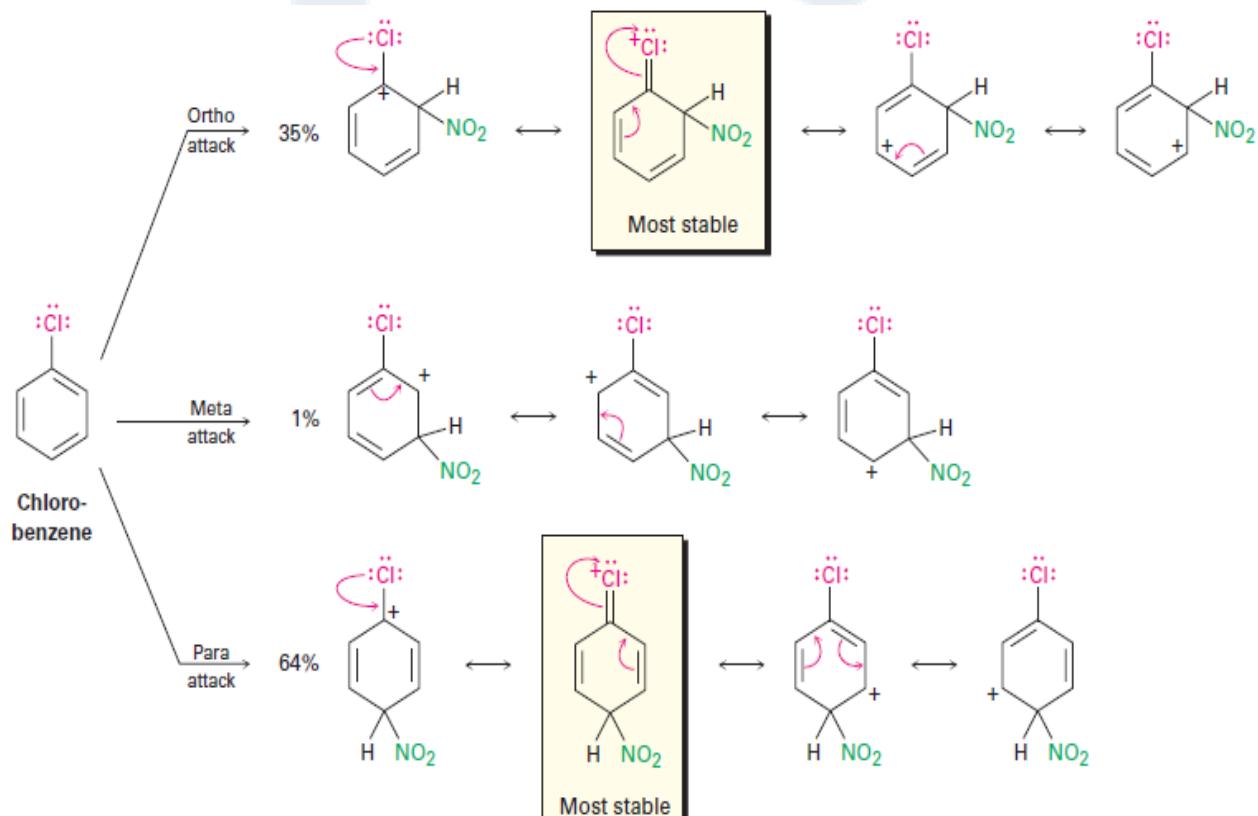
ملاحظة يتفاعل الفينول والأنيلين مع البروم في الماء بسرعة وبدون وسيط:



٢- المجموعات المخملة والموجبة إلى المواقع أورتو وبارا:

تعد مجموعات الكلور والبروم مجموعات مخملة ضعيفة، ولكنها توجه التفاعل نحو المواقع أورتو وبارا لأن المركب الوسطي المتشكل في حال أورتو وبارا أكثر ثباتاً منه في حال المواقع ميتا يتضح ذلك في كثرة الاشكال الطينية في حال الاستبدال أورتو وبارا أكثر منه عند ميتا كذلك فان توضع الشحنة الموجبة على الكلور و

مشاركته بالزوج الالكتروني في الحالة الطينية يزيد من ثبات المركب في حال الاستبدال أورتو و بارا ولا نجد هذه الثباتية عند الاستبدال ميتا ان الفعل الساحب للالكترونات لدى الكلور اعلى من الفعل المانع وهذا ما يفسر تخميمه للحلقة ، فعند نترجة كلور البنزن وبروم البنزن فإن تفاعل النترجة يتم بسرعة أقل بـ ٣٣ و ٣٠ مرة على الترتيب من سرعة نترجة البنزن. يتم الحصول على نتائج مشابهة من تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية على بروم البنزن.

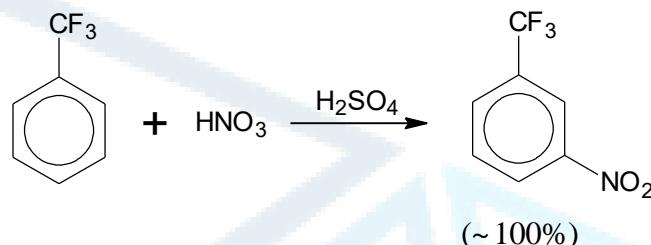


٣- المجموعات المخملة والموجهة نحو الموقع ميتا: تملك جميع المجموعات الموجهة إلى الموقع ميتا شحنة

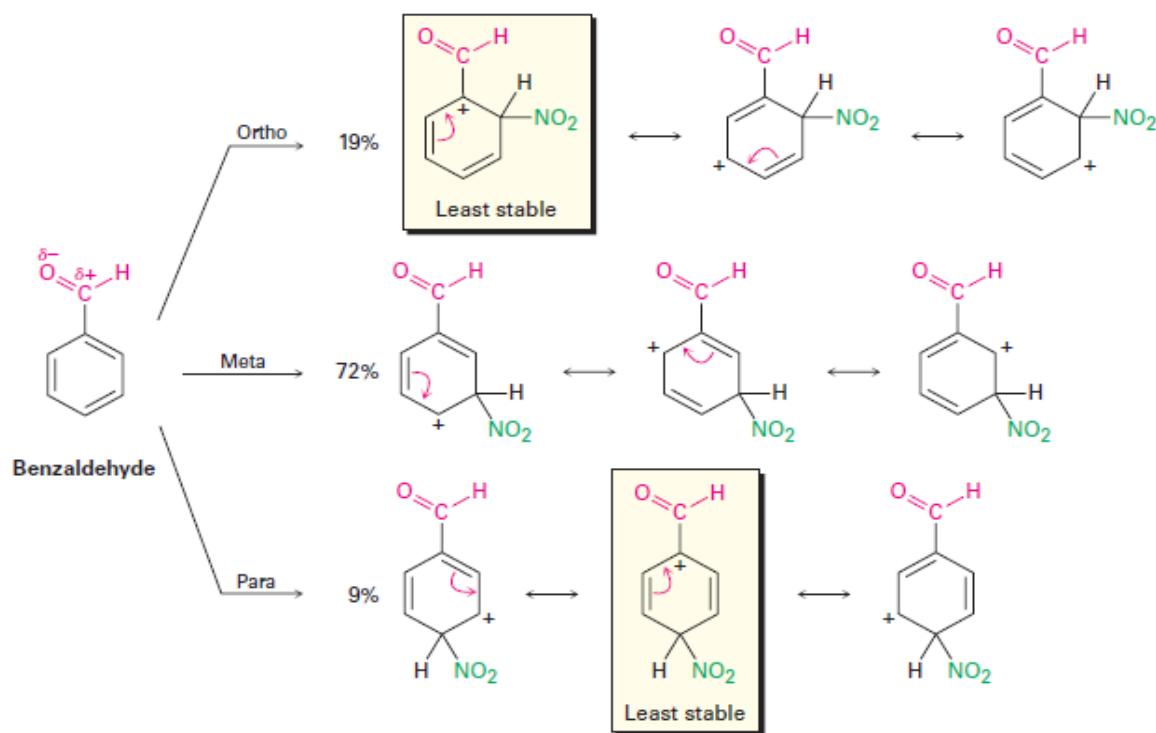
موجهة كليّة أو جزئية على الذرة المرتبطة مباشرةً بالحلقة، ونعطي فيما يلي مثالاً نموذجيًّا لمجموعة

ثلاثي فلوروميتييل CF_3

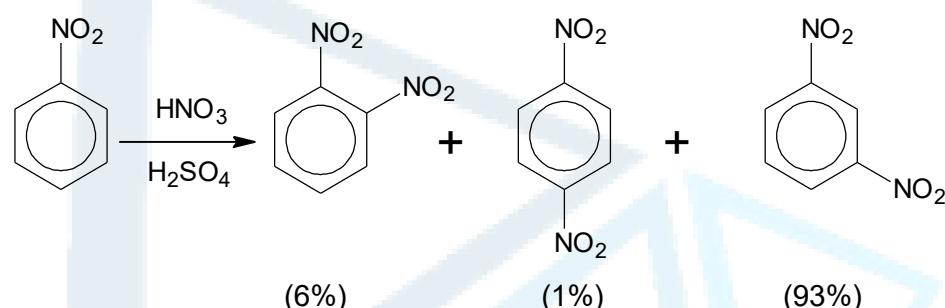
تعد مجموعة ثلاثي فلور ميتيل مجموعة ساحبة قوية للإلكترونات بسبب ذرات الفلور ذات الكهرسلبية الشديدة، وبالتالي فهي مجموعة مخملة قوية للحلقة وتوجه تفاعلات الاستبدال الإلكترونيفيلي العطرية إلى الموقع ميتا. يمكن ملاحظة ذلك تجريبياً من خلال نترجة (ثلاثي فلوروميتيل) البنزن:



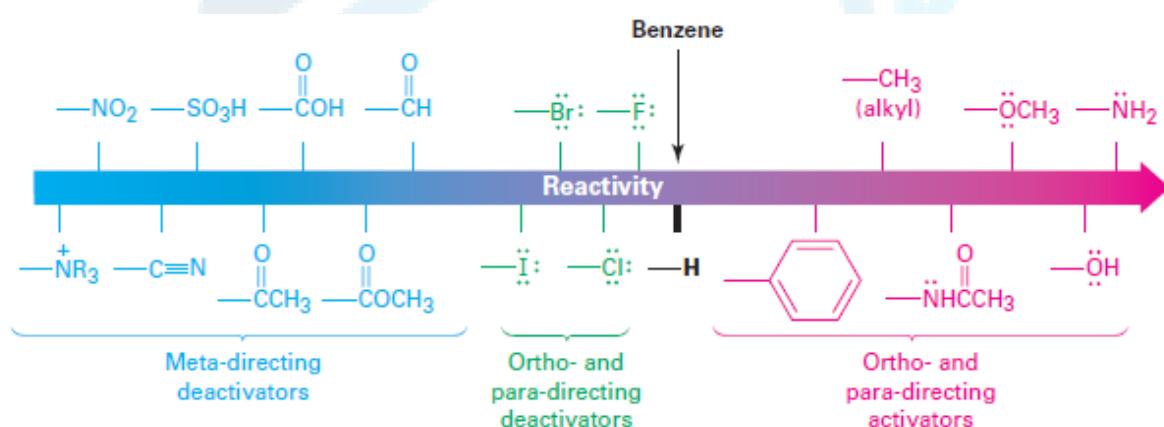
تعد مجموعة النترو مخملة جداً للحلقة العطرية، فمثلاً تم نترجة نترو البنزن بسرعة أقل بكثير من سرعة نترجة البنزن، كما توجه الكاشف الإلكترونيفيلي إلى الموقع ميتا حيث انه الاسرع تشكلاً . نلاحظ في حال الهجوم على الموضع أورتو و بارا نجد ان المركب يكون غير مستقر نتيجة توضع الشحنة الموجبة على ذرة الكربون الحاملة للمتبادل المشحون ايجاباً فيحدث تناحر



، فعند نترجة نترو البنزن باستخدام خليط من حمض الأزوت وحمض الكبريت فإنه يتشكل ميتا ثنائي نترو البنزن وبنسبة (93%). تعد مجموعة الكربوكسيل (-COOH) ومجموعة السلفو (-SO₃H) ومجموعة ثلاثي فلوروميتيل (-CF₃) من المجموعات المخملة القوية والمحبطة إلى الموقع ميتا



فيما يلي شكل يوضح أهم المجموعات وأثيراتها على تفاعلات التبادل الإلكتروني العطري



2-2- نظرية تأثيرات المتبادل في الاستبدال الإلكتروني العطري

٢-٢- تأثير المجموعات الدافعة والمساحبة للإلكترونات على الفعالية: وجدنا سابقاً بأن بعض المجموعات تنشط الحلقة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروني وبعض المجموعات الأخرى تحمل الحلقة تجاه هذه التفاعلات.

عندما نقول بأن مجموعة ما تنشط الحلقة العطرية، فهذا يعني بالطبع أن هذه المجموعة تزيد من سرعة تفاعل الاستبدال الإلكتروني، وبالتالي فإن المركب العطري سيتفاعل بسرعة أكبر من البنزن في تفاعل الاستبدال.

عندما نقول بأن مجموعة ما تتحمل الحلقة العطرية فإن هذه المجموعة سوف تنقص من سرعة التفاعل، وبالتالي فإن المركب العطري الذي يحوي هذه المجموعة سيتفاعل بسرعة أقل من سرعة تفاعل البنزن

3-التأثيرات التحريرية والطينية (الميزوميرية): نظرية التوجيه

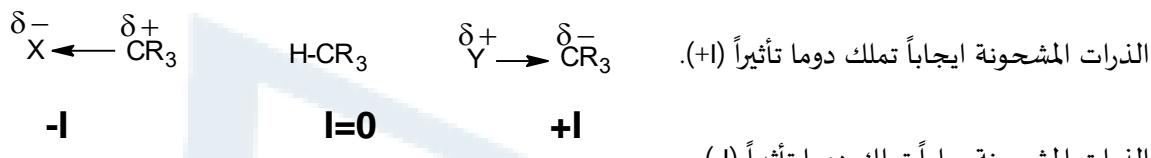
نستطيع تقدير صفات المجموعات الساحبة والمجموعات المانحة للإلكترونات على أساس عاملين هما: التأثيرات التحريرية والتأثيرات الطبيعية . سوف نلاحظ بأن هذين العاملين يحددان التوجيه في تفاعلات الاستبدال الإلكتروفíliaية العطرية.

Inductive Effect التأثير التحربي:

ينتج التأثير التحريري عن إعادة توزع الكثافة الالكترونية للروابط - ٥ بين ذرتين نتيجة الفرق في الكهرسلبية بينهما.

يظهر على الذرة التي تم سحب الالكترونات باتجاهها شحنة جزئية سالبة وعلى الذرة التي تم سحب الالكترونات من عندها شحنة جزئية موجبة. يؤدي انزياح الالكترونات إلى تقطيب الجزيئه. يمكن أن يكون التأثير التحريري موجباً (+) أو سالباً (-) بحسب الشحنة التي يكتسبها المتبادل. و يحدد التأثير التحريري للذرة أو المتبادل بالمقارنة مع ذرة الهيدروجين. حيث يتم أخذ فحوم هيدروجينية قياسية يكون فيها عزم الثنائي القطب للروابط H-C مساوياً الصفر. لوحظ ان استبدال ذرة الهيدروجين بذرة أكثر كهرسلبية يؤدي إلى ظهور عزم الثنائي قطب ويظهر على الذرة الأكثر كهرسلبية شحنة جزئية سالبة . كذلك فان استبدال ذرة الهيدروجين بذرة أقل كهرسلبية يؤدي إلى ظهور عزم الثنائي قطب ويظهر على الذرة الأقل كهرسلبية شحنة

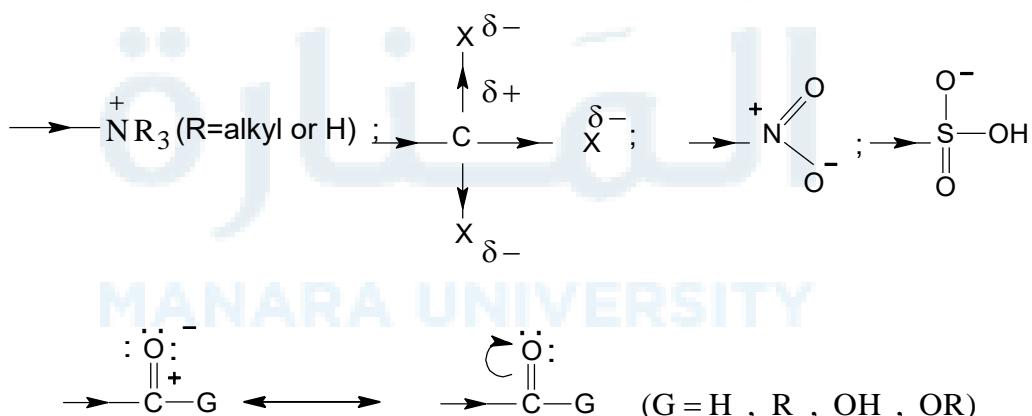
جزئية موجبة . يزداد التأثير التحريري بازدياد الشحنة الموجبة على الذرة أو المتبادل ويتناقص بالابتعاد عن الذرة المسببة.



في حال عدم وجود شحنات على الذرة نستخدم الفرق في الكهرسلبية بين الذرتين فإذا كان S ذرة (أو مجموعة) أكثر كهرسلبية من الكربون عندئذٍ تصبح الحلقة العطرية وكأنها الطرف المشحون ايجاباً في ثنائي القطب: إن مهاجمة الكاشف الإلكتروني في هذه الحالة سوف يتأخّر ويضعف لأن المهاجمة سوف تزيد من الشحنة الموجبة للحلقة.ندعو الفعل التحريري السابق بالفعل التحريري الساحب والهالوجينات جميعها أكثر كهرسلبية من الكربون وبالتالي فالتأثير التحريري لها ساحب للإلكترونات.



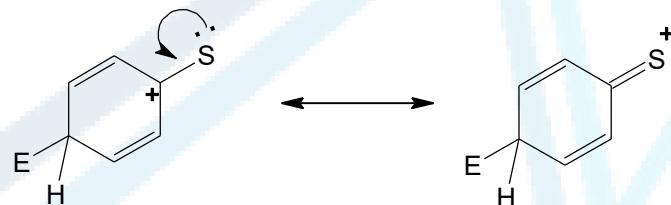
تملك بعض المجموعات تأثير تحريري ساحب للإلكترونات بالرغم من ان الذرة المرتبطة مباشرةً بالحلقة تحمل شحنة موجبة أو شحنة موجبة جزئية ومن هذه المجموعات نذكر:



Resonance Effect: التأثير الطنبيني

يعزى التأثير الطنيفي للمتبادل 5 إلى إمكانية مساهمته في زيادة أو تخفيض الاستقرار الطنيفي لأيون الكربونيوم الوسطي.

يمكن للمتبادل S مثلاً أن يشكل أحد المساهمات الثلاثة للهجين الطيني لأيون الكربونيوم بشكل أفضل أو أسوأ مما هو عليه الحال عندما يكون $S=H$. نشير إلى التأثير الطيني بالرمز (M or R) ويكون دافعاً(موجباً) أو ساحباً (سالباً).



- ٥٠ يمكن ترتيب الفعل الطيني المانح لبعض المجموعات كما يأتي:



إن الترتيب السابق يكون مطابقاً لترتيب المقدرة التنشيطية لهذه المجموعات، فمجموعات الأمينو هي مجموعات منشطة قوية، في حين أن مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة الألكوكسيل أقل تنشيطاً إلى حد ما، أما الالوجينات فهي مجموعات مخملة ضعيفة.

فالذرة الأكثر كهرسلبية تكون أقل قابلية للقبول بالشحنة الموجبة (الفلور هو الأكثر كهرسلبية والأزوت هو عندما تكون $F = X$ يمكن ربط هذا الترتيب بـ كهرسلبية الذرات الحاملة للإلكترونات الحرة (اللارابطية).

الأقل كهرسلبية).

عندما تكون $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, يمكن فهم المنح الضئيل للإلكترونات لهذه الذرات عبر الطنين بالاعتماد على كون هذه الذرات كبيرة الحجم مقارنةً بالكريون، وبالتالي فإن المدارات المحتوية على الإلكترونات الارابطية تكون بعيدة عن النوى ولا تتدخل بشكل جيد مع المدار $2p$ لذرة الكريون.

- إذا حصلت المجموعة الوظيفية عبر الفعل الطيني (الميزوميري) على شحنة سالبة يقال إنها تمتلك فعلاً طينياً ساحباً (-R) أو (-M) وإذا حصلت على شحنة موجبة يقال إنها تمتلك فعلاً طينياً موجباً (دافعاً) (+R) أو (+M). يضعف التأثير الميزوميري بازدياد كهرسلبية الذرة الحاملة للزوج الإلكتروني الارابطي نتيجة ازدياد ميل الذرة إلى الاحتفاظ بالزوج الإلكتروني الحر وعدم المشاركة به في الطنين، كذلك يضعف بازدياد حجم الذرة الحاملة للزوج الإلكتروني الارابطي.
- يميل الفعل (-R) و (-M) إلى جعل المجموعة الوظيفية مشحونة سلباً والحلقة العطرية مشحونة إيجاباً، وبالتالي يؤدي هذين الفعلين إلى تخمير الحلقة العطرية.
- تمتلك بعض المجموعات الفعلين التحربي والطيني فمثلاً مجموعة الأمينو تملك فعلاً -R و فعلاً +R وتملك المجموعة (-OH) أيضاً فعلاً -R و +R في حين تملك المجموعة NO_2 فعلاً -R و -R.

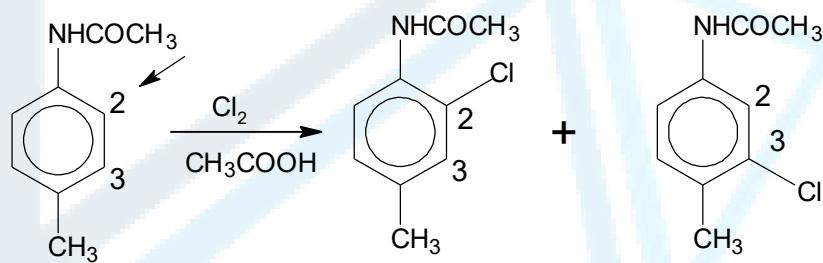
نلاحظ في الجدول التالي التأثير التحربي والطيني لمجموعات مختلفة

Substituent	Reactivity	Orienting effect	Inductive effect	Resonance effect
$-\text{CH}_3$	Activating	Ortho, para	Weak donating	-
$-\text{OH}, -\text{NH}_2$	Activating	Ortho, para	Weak withdrawing	Strong donating
$-\text{F}, -\text{Cl}$ $-\text{Br}, -\text{I}$	Deactivating	Ortho, para	Strong withdrawing	Weak donating
$-\text{NO}_2, -\text{CN},$ $-\text{CHO}, -\text{CO}_2\text{R}$ $-\text{COR}, -\text{CO}_2\text{H}$	Deactivating	Meta	Strong withdrawing	Strong withdrawing

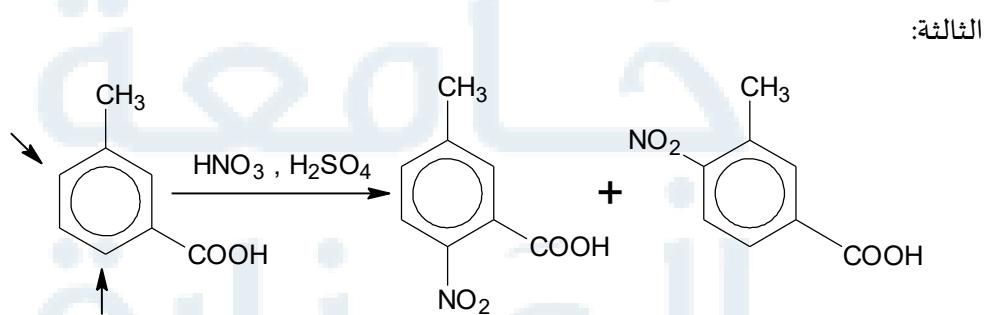
4-2-التوجيه في مشتقات البنzen ثنائية التبادل

في حال وجود مجموعتين متوضعتين بحيث أن تأثيراتهما التوجيهية تقوى بعضها بعضاً يمكن توقع النتيجة بسهولة، حيث يكون التوجيه متطابقاً كما في الأمثلة الآتية:

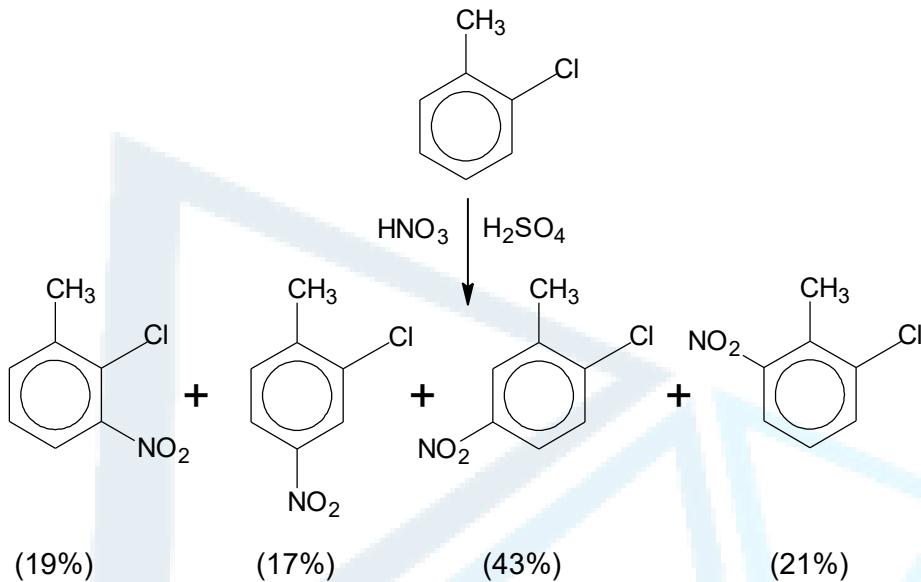
- عندما تكون التأثيرات التوجيهية لمجموعتين متعاكستين بعضها مع البعض، فإن المجموعة المنشطة الأقوى ستحدد نتيجة التفاعل بشكل عام :



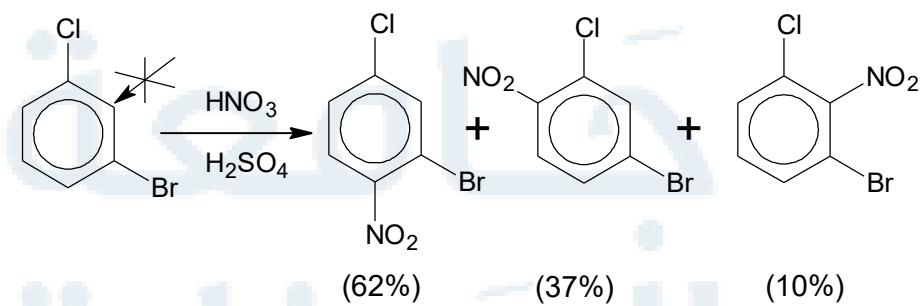
- باعتبار أن المجموعات الموجبة إلى المواقع أورتو وبارا هي الأكثر تنشيطاً من المجموعات الموجبة نحو الموقع ميتا، فإن المجموعات الموجبة نحو المواقع أورتو وبارا هي التي ستحدد توجيه دخول المجموعة



- في حال وجود مجموعتين متعاكستين وتملك تقريباً نفس التأثير التوجي، فإن كل مجموعة ستوجه إلى المواقع الخاصة بها. ونحصل على خليط من المركبات كما في المثال النموذجي الآتي:



► تملك التأثيرات الفراغية أيضاً أهمية في الاستبدال الإلكتروني العطري، ففي حالة وجود مجموعتين واقعتين في الموقع ميتا بالنسبة لبعضهما البعض فإن تفاعل الاستبدال لا يتم في الموقع الواقع بين هاتين المجموعتين، ويعد تفاعل نترجة ميتا بروموم كلورو البنزن مثلاً جيداً عن ذلك، حيث يتشكل المركب الذي يحوي مجموعة النترو بين ذرة الكلور وذرة البروم (بنسبة 10% فقط).



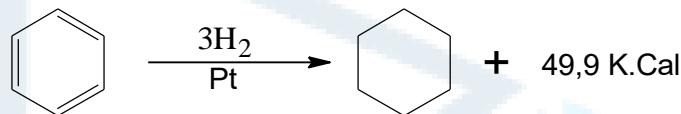
سابعاً الخواص الكيميائية للبنزن

الحلقة العطرية غنية بالاكترونات فهي تحتوي على ثالث روابط π وبالتالي فهي عرضة لهجوم الكواشف الإلكتروفilia و من أهم تفاعلاتها:

أولاً تفاعلات الاضافة:

١- الهدرجة الوساطية:

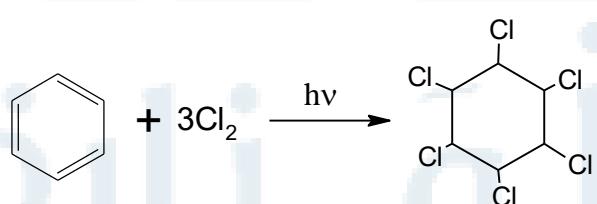
تقود الهدرجة الوساطية باستخدام وسيط من البلاatin ودرجات حرارة مرتفعة وتحت ضغط عالٍ (١٠٠ بار) إلى تشكّل حلقي الهكسان.



إن هذا التفاعل يحرر فقط ٤٩,٨ كيلوكالوري/مول بينما هدرجة حلقي الهكسن إلى حلقي الهكسان فتحرر ٢٨,٨ كيلو كالوري. إن حرارة هدرجة البنزن التي تم التوصل إليها وقياسها بعد تجارب دقيقة تساوي ٤٩,٨ كيلو كالوري/مول أي أنها أقل من الكمية المتوقعة والمساوية ٨٦,٤ كيلو كالوري بـ ٣٦,٦ كيلو كالوري/مول.

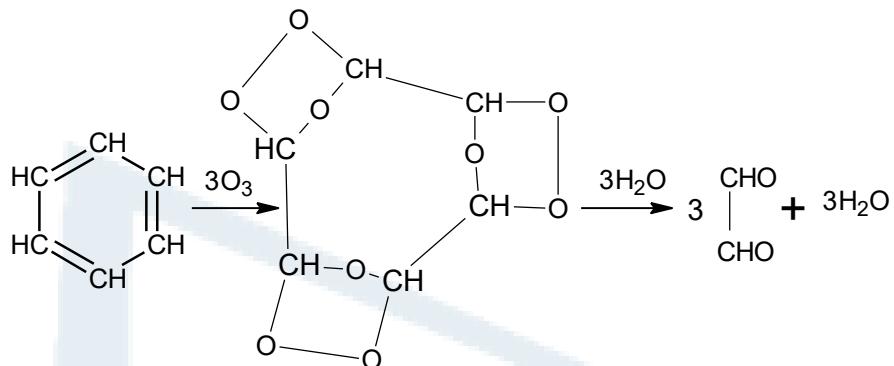
يمثل الفرق مايسى بالطاقة الطينية Resonance Energy للبنزن. وهذه الطاقة تعطى استقراراً كبيراً للجزيء.

٢- الهلجننة: يعطي الكلور بحضور الأشعة فوق البنفسجية سداسي كلور حلقي الهكسان والذي يستخدم كمبيد للحشرات: يتم التفاعل وفق الآلية الجذرية حيث يتم بتأثير الأشعة فوق البنفسجية فصم متجانس للرابطة π ويتم تشكّل جذور الكلور الحرة:

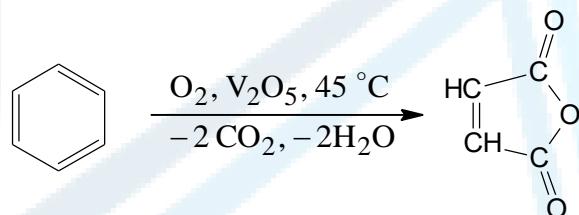


٣- التفاعل مع الأوزون:

بشكل مشابه للمركبات غير المشبعة يستطيع البنزن ضم الأوزون ويتشكل ثلاثي أوزونيد وهو مركب غير ثابت يتفكّك بوجود الماء معطياً ثلاثة جزيئات من الغليوكسال:

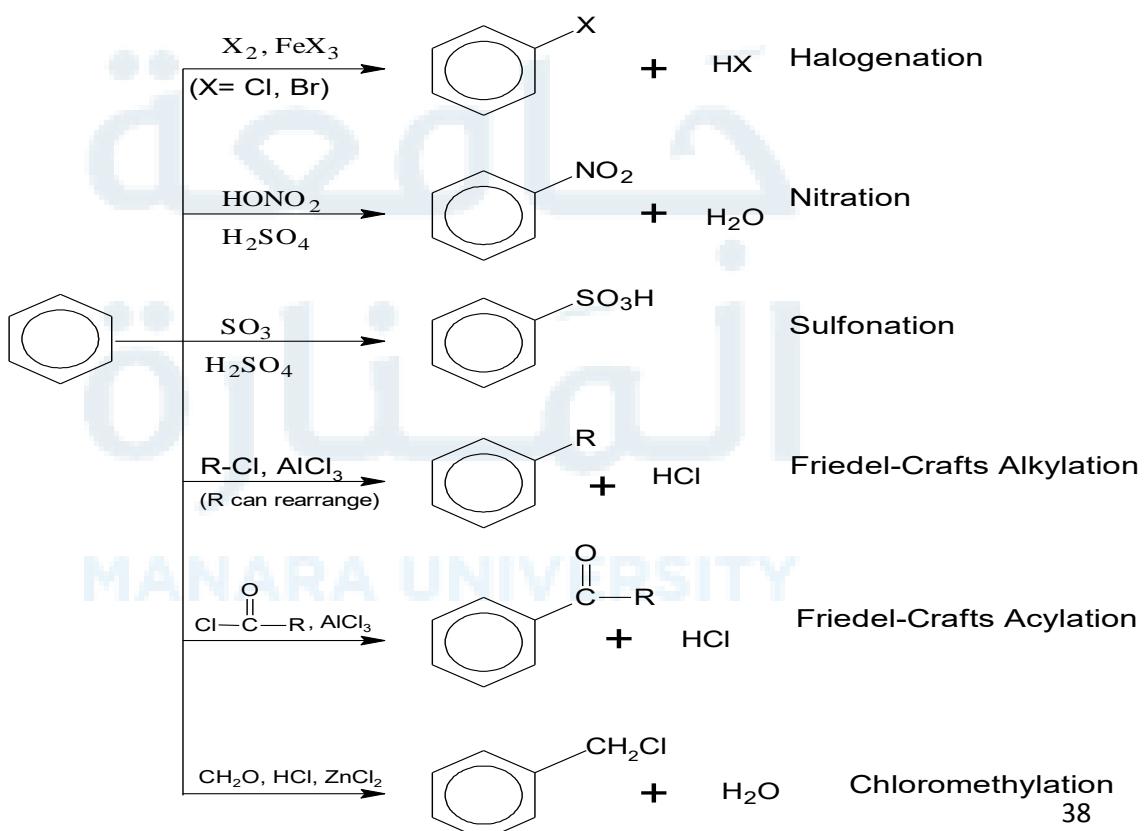


٤- أكسدة البنزين: تقود الأكسدة الوساطية في الطور الغازي إلى بلاماء حمض المالييك:



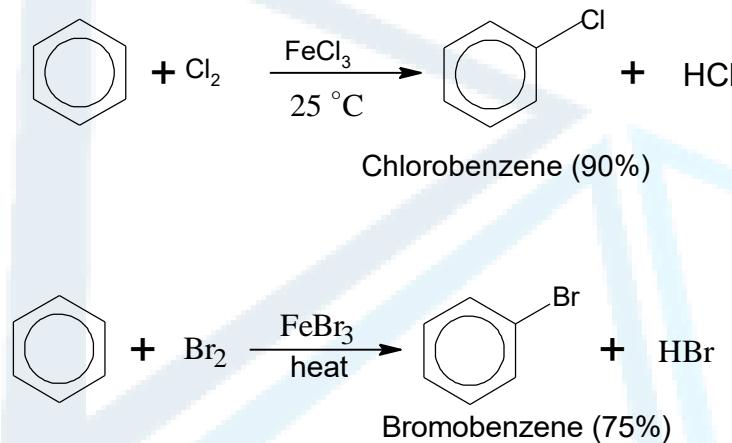
ثانياً تفاعلات الاستبدال اللكتروفييلية العطرية

يبين المخطط التالي أهم تفاعلات الاستبدال اللكتروفييلي

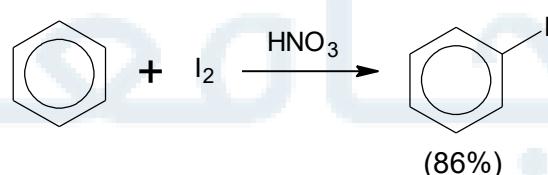


١- الـ**Halogenation**:

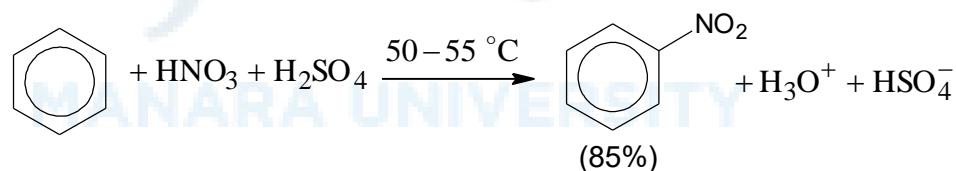
لايتفاعل البنزن مع الكلور والبروم بغياب حمض لويس (لايزيل البنزن لون ماء البروم)، بينما يتفاعل البنزن مع الكلور والبروم بحضور وسيط من حمض لويس مثل $ZnCl_2$ $AlCl_3$ ليعطي كلوروبروم البنزن على التوالي.



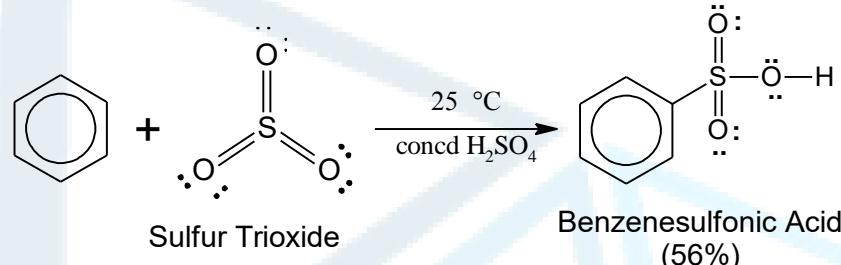
بما أن الفلور شديد الفعالية فهو يتفاعل مع البنزن بعنف ويطلب ظروف خاصة وأنواع خاصة من الأجهزة، وبالتالي لا يمكن استخدام هذه الطريقة للحصول على المشتقات الفلورية العطرية، أما التفاعل مع اليود فيتم بصعوبة، ولكن يمكن تسريع التفاعل باستخدام كاشف مؤكسد مثل حمض الأزوت:



٢- النترجة: Nitration: يتفاعل البنزن مع حمض الأزوت المركز والساخن ببطء ليعطي نترو البنزن، لكن التفاعل يتم بشكل أسرع عند تسخين البنزن في مزيج من حمض الأزوت وحمض الكبريت المركزين:



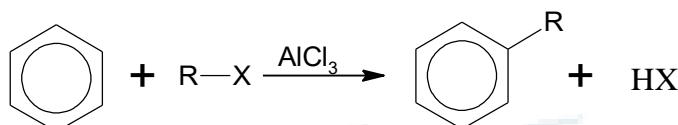
٣-السلفنة Salfonation : يتفاعل البنزن مع حمض الكبريت المدخن (الأوليوم) (حمض الكبريت الدخاني عبارة عن حمض كبريت مضاداً إليه SO_3) بدرجة حرارة الغرفة مشكلاً حمض بنزن السلفونيك. تتم السلفنة أيضاً باستخدام حمض الكبريت المركز بمفرده ولكن ببطء.



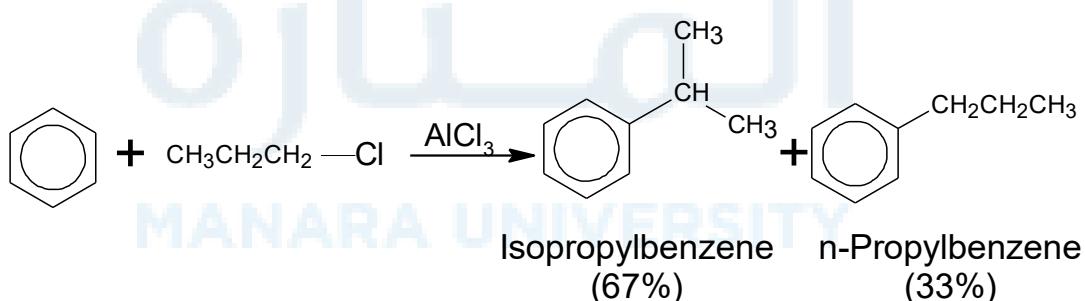
٤- ألكلة فريدل-كرافت Friedel – Crafts Alkylation:

يتفاعل هاليد الألكيل مع البنزن بحضور وسيط من كلوريد الألミニوم معطياً ألكيلات البنزن وفق المعادلة

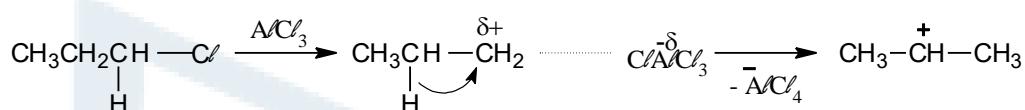
العامة الآتية:



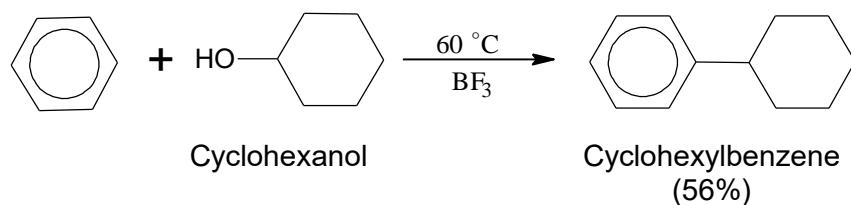
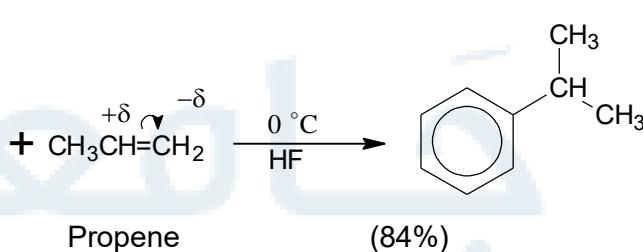
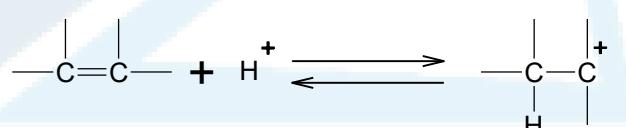
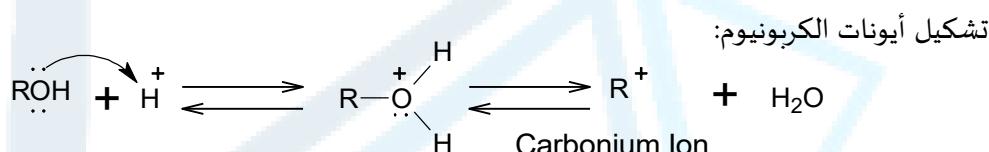
عندما يحتوي هاليد الألكيل أكثر من ذرتين كربون فإن تفاعل الألكلة يتراافق بتفاعل مماثلة Isomerization وكمثال على ذلك فإن ألكلة البنزن باستخدام كلوريد البروبيل النظامي بحضور كلوريد الألミニوم Reaction يؤدي إلى تشكيل ايزوبروبيل البنزن كناتج رئيسي وببروبيل البنزن النظامي كناتج ثانوي:



يمكن تفسير ذلك بأن أيون الكربونيوم الأولي (أيون البروبيل النظامي) يعاني تفاعلاً إعادة ترتيب ليتحول إلى أيون كربونيوم ثانوي (أيون الإيزوبروبيل) الأكثر ثباتاً والذي يقوم بالهجوم الإلكتروني:



يمكن استخدام الألkenات والكحولات لـalkaline التواه العطرية وذلك بحضور الحموض القوية التي تساعده في

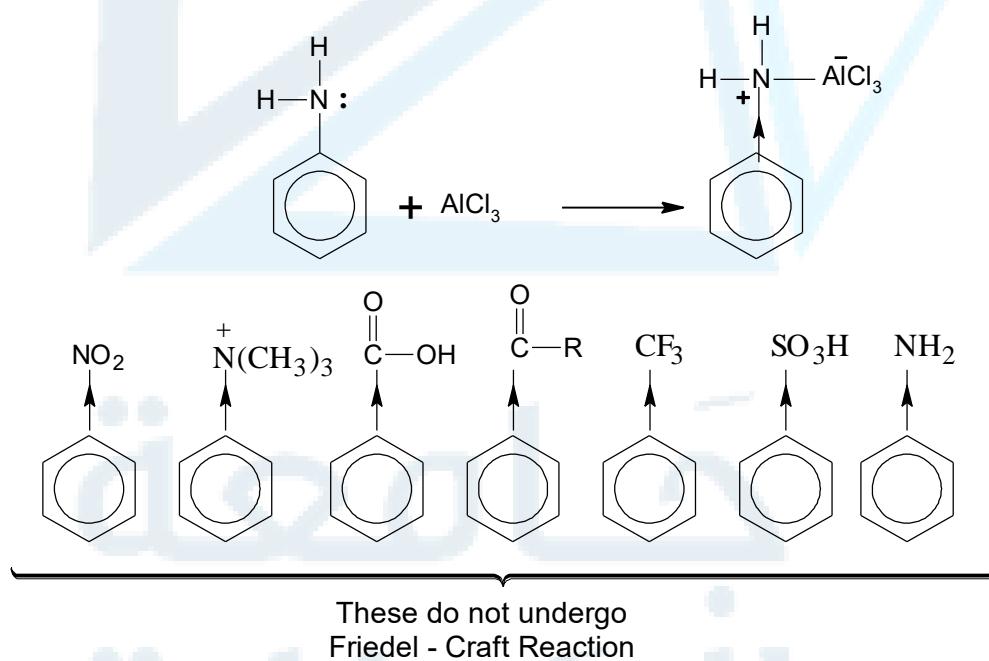


هناك حدود لألكلة فريدل-كرافت تتلخص بما يأتي:

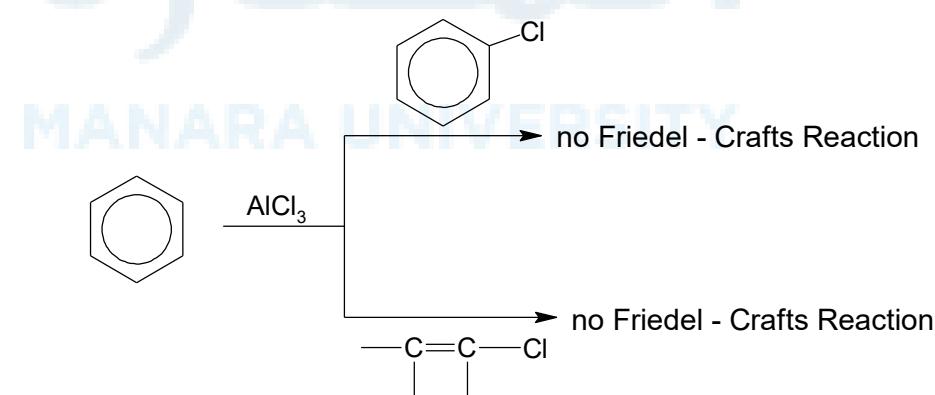
✓ امكانية حدوث إعادة ترتيب لأيونات الكربونيوم المتشكلة من هاليدات الألكيل والألكنات والكحولات قبل حصول التفاعل.

✓ لا يتم تفاعل الألكلة حسب فريدل-كرافت في حال وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات قوية مرتبطة بالحلقة العطرية مثل NO_2, COOH ، كما أن وجود مجموعة $\text{NH}_2, \text{NR}_2, \text{OH}$ في الحلقة العطرية تعيق هذا التفاعل لأنها تقدم زوجاً إلكترونياً إلى حمض لويس المستخدم ك وسيط في التفاعل

ما يمنعه من تشكيل أيون الكربونيوم:

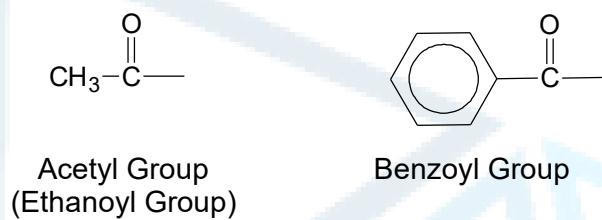


✓ لا يمكن استخدام هاليدات الفينيل وهاليدات الأريل في هذا التفاعل:

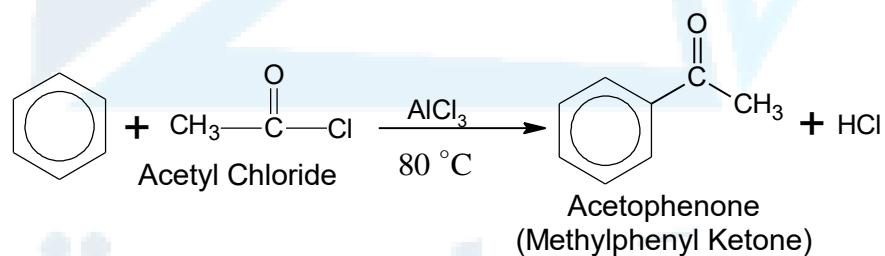


٥- أسلة فريدل-كرافت Friedel – Crafts Acylation:

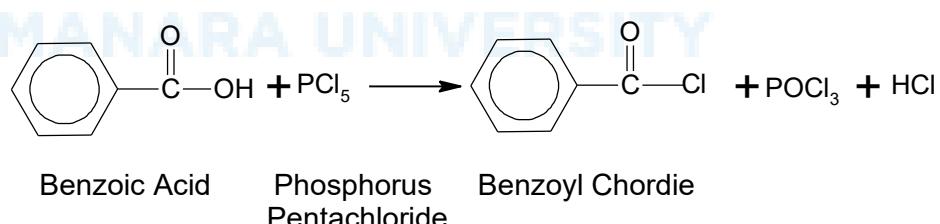
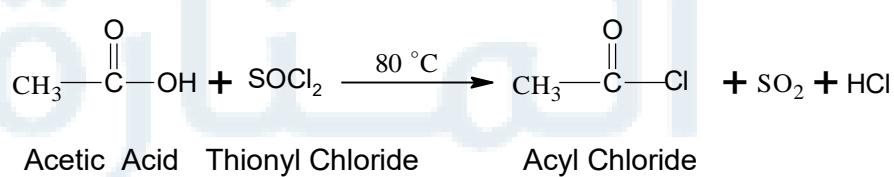
RCO مجموعة الأسيل، ويدعى التفاعل الذي يتم فيه إدخال مجموعة الأسيل إلى المركب بتفاعل الأسيلة (Acylation)، وتوجد مجموعتي أسيل شائعتين هما مجموعة الأسيتيل ومجموعة البنزوئيل.



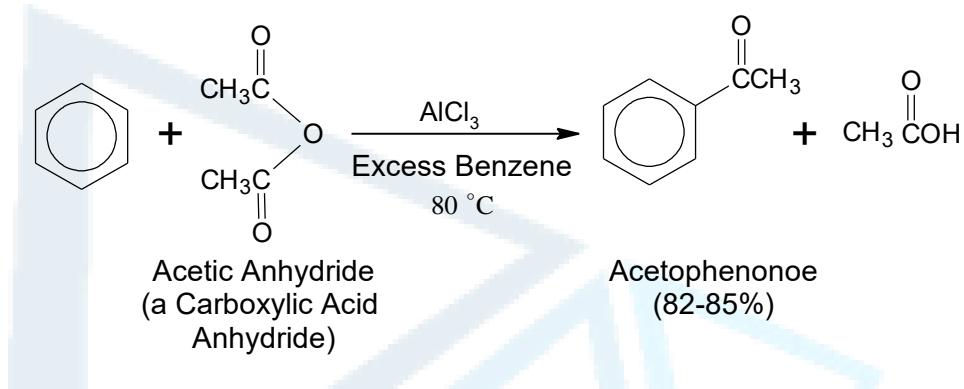
يتم تفاعل الأسيلة عادةً بمعالجة المركب العضوي مع هاليدات الأسيل بحضور وسيط من حمض لويس مثل ليعطي مركبات أريل أكيل كيتون:



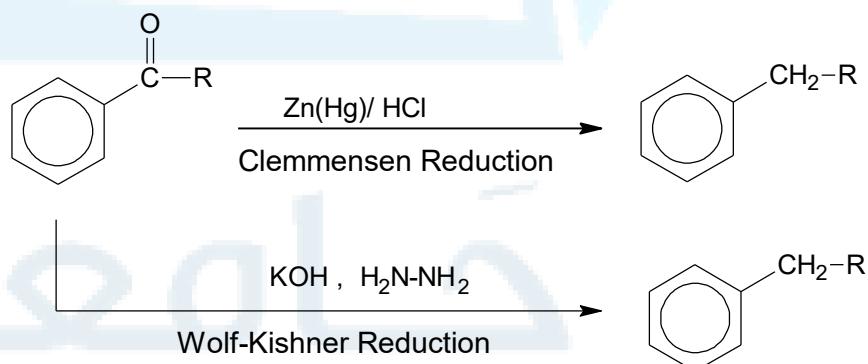
تدعى كلوريدات الأسيل بكلوريدات الحموض وتحضر بسهولة بمعالجة الحموض الكربوكسيلية بكلوريد التيونيل أو بخماسي كلوريد الفوسفور :



يمكن إجراء تفاعل الأسيلة أيضاً باستخدام بلاماء الحموض الكربوكسيلية كما في المثال التالي:

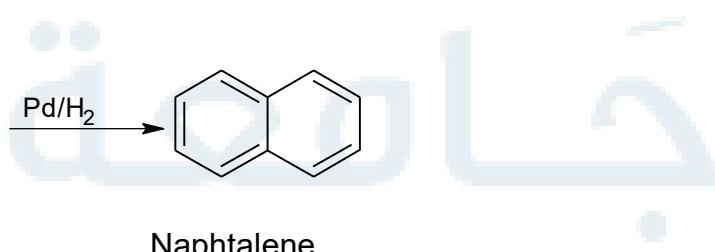
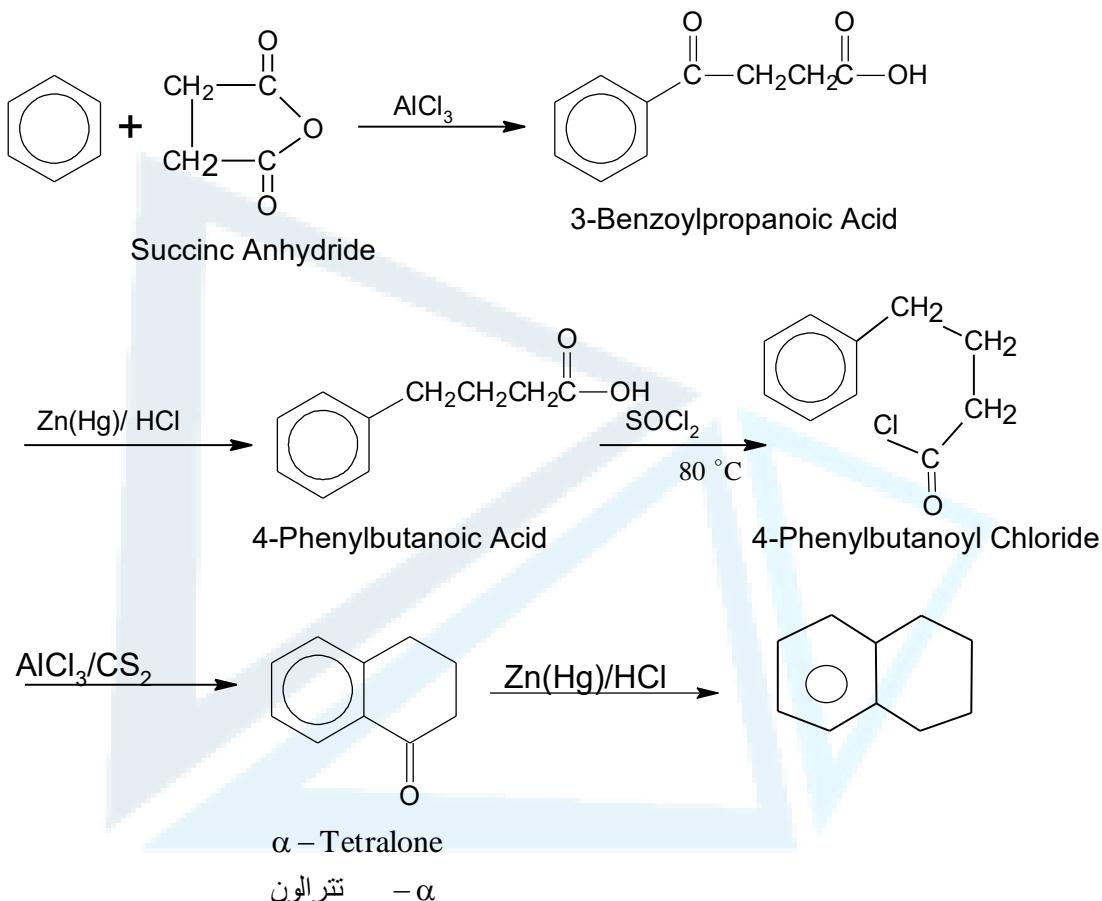


تستخدم الأسيلة للحصول على ألكيلات البنزين التي يصعب الحصول عليها عن طريق الألكلة المباشرة ويتم ذلك باختزال الكيتون الناتج إلى فحم هيدروجيني عطري عن طريق إرجاع كلمنسن أو إرجاع وولف كيشنر:



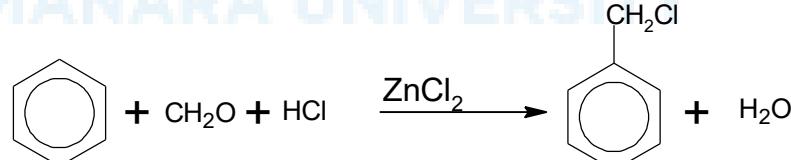
يمكن استخدام بلا ماءات الحموض الحلقي في تفاعل الأسيلة وهذا ما يسمح بإضافة حلقة جديدة إلى المركب العطري كما في المثال التالي

MANARA UNIVERSITY



٦- الكلورة الميتيالية: Chloromethylation

يمكن إدخال المجموعة إلى الحلقة العطرية وذلك باستخدام الفورم الدهيد وحمض كلور الماء بحضور كلوريد التوتيناء:

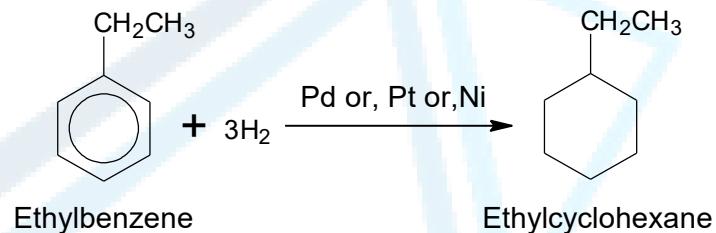


ثامناً الخواص الكيميائية لمركبات ألكيل البنزن

أولاً تفاعلات النواة العطرية:

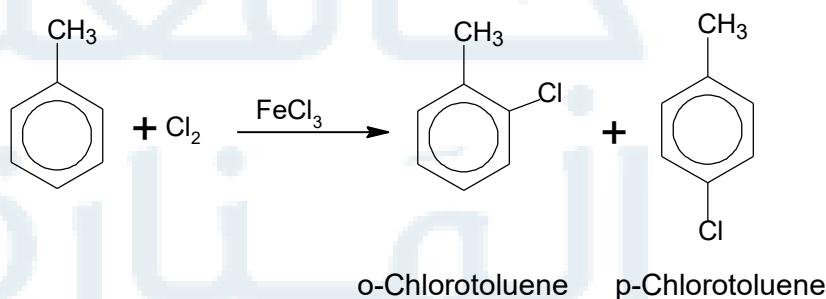
أ- هدرجة ألكيلات البنزن:

يمكن هدرجة مركبات ألكيل البنزن كما هو الحال في البنزن بحضور وسيط مثل النيكل والبلاتين والبلااديوم ليعطي ألكيل حلقي الهكسان فمثلاً يمكن هدرجة ايتيل البنزن إلى ايتيل حلقي الهكسان:



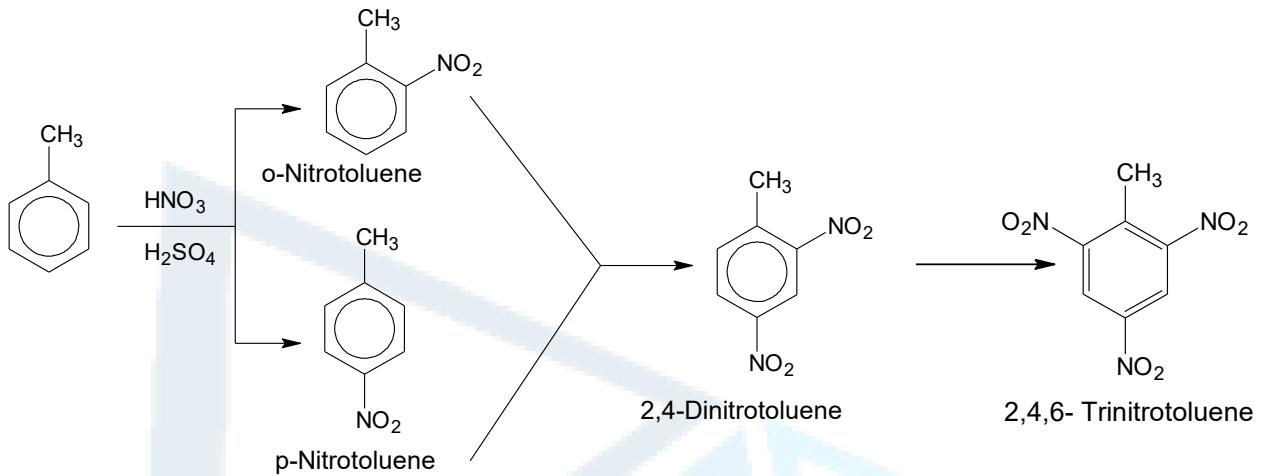
ب- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية العطرية:

تخضع مركبات ألكيل البنزن لكل تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية التي تحدث مع البنزن كالهالجنة والنترجة والسلفنة والألكلة والأسيلة، إلا أن هذه التفاعلات تتم بسهولة أكثر في حالة مركبات ألكيل البنزن

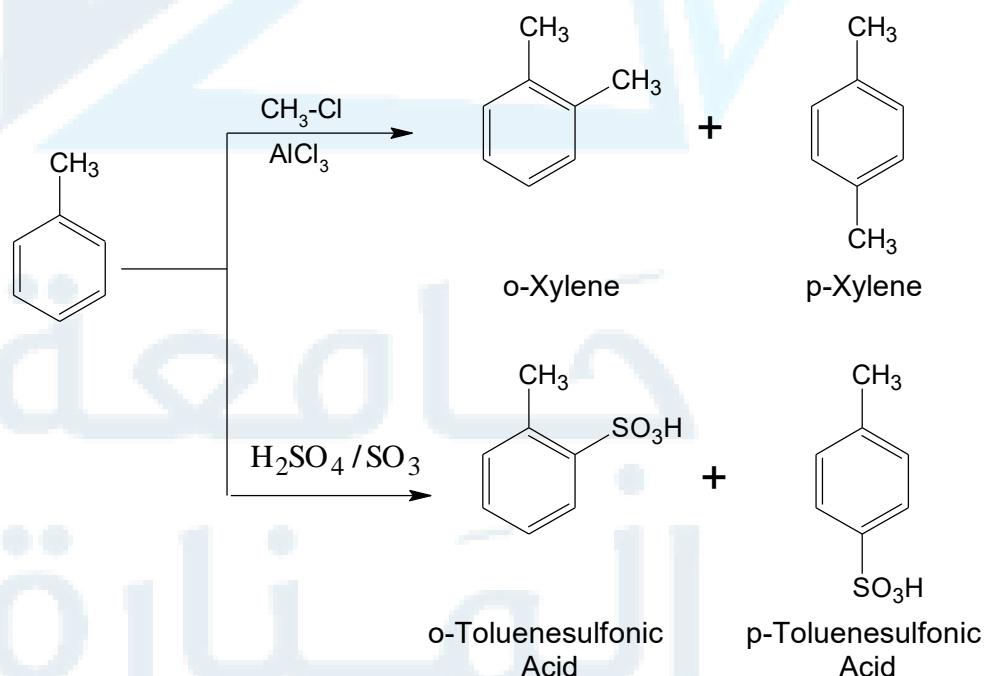


تقود نترجة التولوين إلى تشكيل مماكبين هما أورتو وبارا نترو التولوين، ويؤدي استمرار النترجة إلى تشكيل

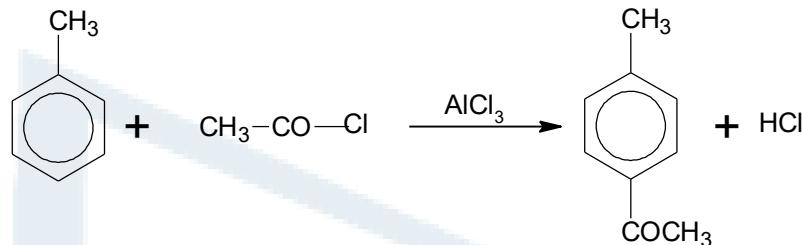
6,4,2-ثلاثي نترو التولوين وهي مادة متفجرة وتعزف به: T.N.T



• تؤدي ألكلة وسلفنة التولوين للحصول على المشتقات أورتو وبارا:

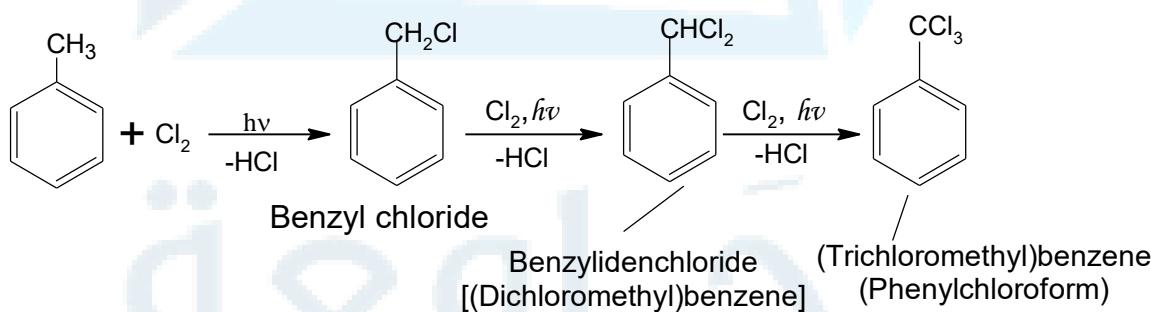


الاسيلة تؤدي الاسيلة إلى الحصول على المشتق بارا

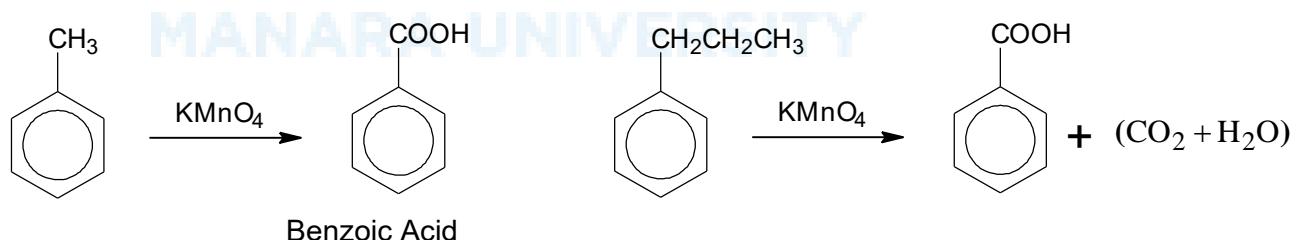


ثانياً تفاعلات السلسلة الجانبية

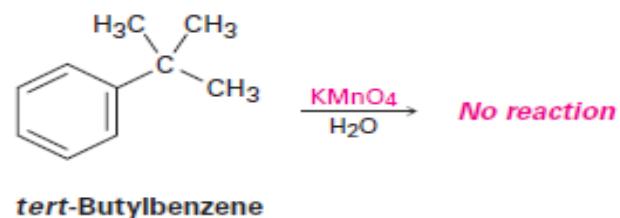
1- الملحنة: يستطيع الكلور أو البروم بوجود الأشعة فوق البنفسجية أن يحل محل ذرات الهيدروجين المحمولة على الكربون α بالنسبة للنواة العطرية ويؤدي التفاعل إلى تشكيل مزيج من كلور البنزيل وكلور البنزيلiden وفيينيل الكلوروформ والتي يمكن فصلها بالتقطير:



2- الأكسدة: يقاوم كل من البنزن والفحوم الهيدروجينية الأليفاتية المشبعة عوامل الأكسدة ، إلا أن حلقة البنزن تجعل السلسلة الجانبية تتأكسد إلى مجموعة كربوكسيلية وبغض النظر عن طول السلسلة الجانبية فإن الناتج هو حمض البنزوئيك:



اما عندما يكون الجذر هو ثالثي البوتيل فلا يحدث أكسدة



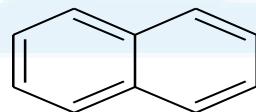
الفحوم الهروجينية العطرية متعددة الحلقات

Multi RING AROMATIC HYDROCARBONS

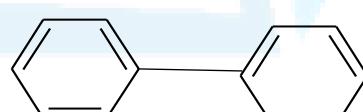
مقدمة

تنقسم المركبات الأرomaticية عديدة الحلقات المجموعتين :

الاولى حلقتين أرomaticتين او أكثر متصلة بعضها عن طريق زوج من ذرات الكربون أما الثانية فتكون فيها الحلقات الأرomaticية منفصلة .



naphthalene

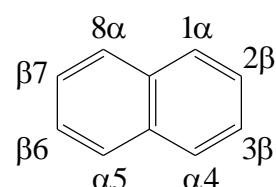


biphenyl

سنبدأ الحديث عن المجموعة الاولى (المتصلة) وأبسطها هو النفثالين

Naphthalene: النفثالين

يعتبر مادة ارomaticية تمتاز بدرجة كبيرة من الثبات ونظراً لوجود حلقي البنزن فمن المتوقع ان تكون طاقة الطنين له تقارب ضعف طاقة الطنين للبنزن ولكن الملاحظ أن طاقة طنين النفثالين أقل من ذلك فيعتبر في هذه الحالة أقل عطرية من البنزن أو بمعنى آخر أكثر فعالية من البنزن تجاه التفاعلات الكيميائية .



تكون المواقع ١ ، ٤ ، ٥ ، ٨ في النفتالين متكافئة وتدعى بالموقع α - وتكون المواقع ٢ ، ٣ ، ٦ ، ٧ كذلك

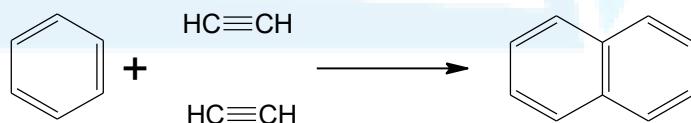
متكافئة وتدعى بالموقع β : يملك النفتالين أحادي الاستبدال مما يكتبان هما α و β

أولاً تحضير النفتالين: Preparation of Naphthalene

١. الاستخلاص: يحضر القسم الأعظم من النفتالين من قطران الفحم الحجري الذي يحتوي ١٠٪ نفتالين.

٢. تفاعلات فريدل-كرافت Friedel – Crafts Reaction: من معنا الصطناع مسبقا

٣. انطلاقاً من البنزين: يؤدي امداد أبخرة البنزين والإستيلين في أنابيب مسخنة إلى تشكيل النفتالين، وفق المعادلة الآتية:



ثانياً الخواص الفيزيائية للنفتالين Physical properties :

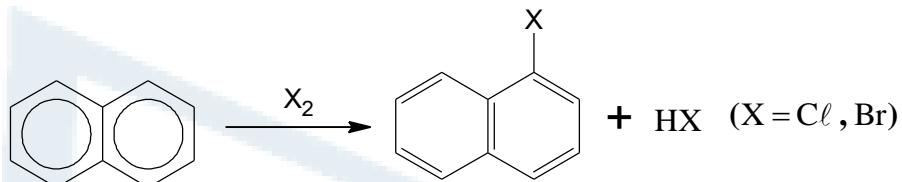
النفتالين مادة متبلورة عديمة اللون تنصهر عند الدرجة ثمانين وهي سريعة التطاير ولها رائحة مميزة ومستخدمة كمادة مبيدة للحشرات وفي تحضير كثير من الأصباغ وغيرها .

ثالثاً: تفاعلات النفتالين Naphthalene reactions :

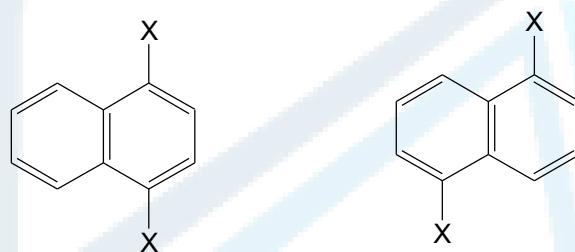
يشبه النفتالين البنزين في تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية كما أنه يعتبر أسهل من البنزين في تفاعلات الأكسدة والارجاع

A. تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية Electrophilic Substitution Reactions

١- **الهالجنة Halogenation**: يجري تفاعل هالجنة النفتالين في الموقع ١- بصورة خاصة وتحدث الكلورة والبرومة بسرعة ودون الحاجة إلى استخدام وسيط من حمض لويس:

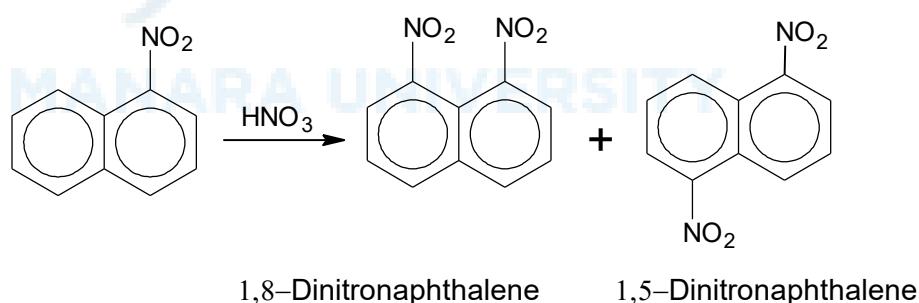
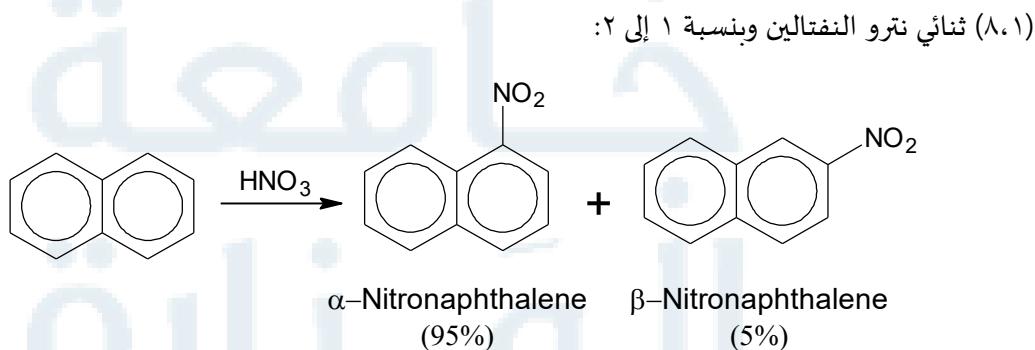


عند استخدام زيادة من المهاوجين فإنه يتم الحصول على المشتقات (٤،١) و (٥،١) ثنائي هالو والنفتالين.



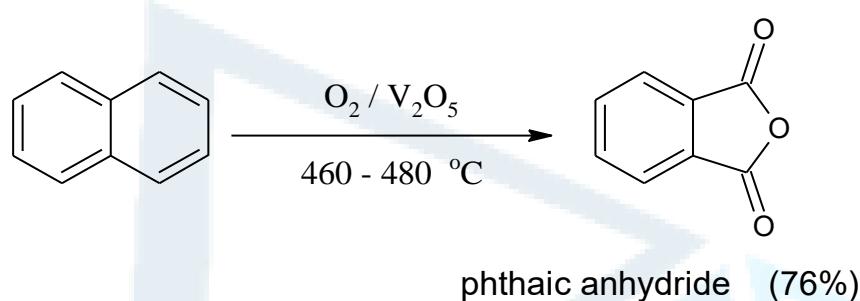
٢-- **التوجة Nitration**:

تم نترجة النفتالين بسهولة أكبر من نترجة البنزن والتولوين ويتشكل α - نتروالنفتالين بصورة رئيسية وكمية قليلة من β - نتروالنفتالين، وعند إجراء التفاعل بالحرارة فإنه يتم الحصول على المشتقات (٥،١) و (٨،١) ثنائي نتروالنفتالين وبنسبة ١ إلى ٢:



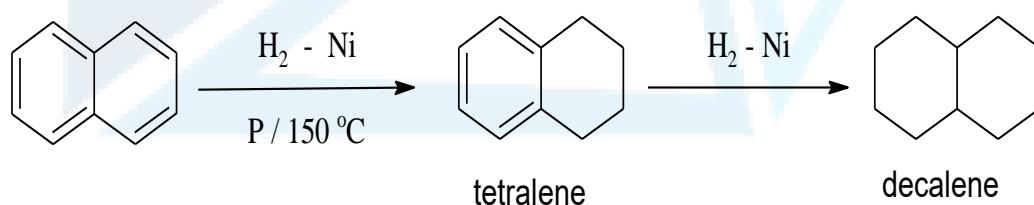
.B. الأكسدة Oxidation: يتأكسد النفتالين بسهولة إلى حمض الفتاليك اللامائي ويتم ذلك بواسطة

أوكسجين الهواء في وجود عامل مساعد مثل V_2O_5



.C. الارجاع Reduction : يرجع النفتالين بواسطة الهيدروجين بواسطة عامل مساعد إلى التترالين

وظروف أكثر قساوة يتحول المركب إلى ديكالين .

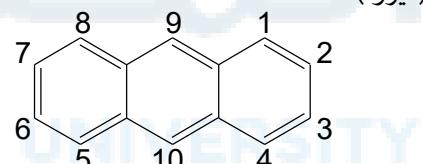


الانتراسين: Anthracene

أولاً التسمية: Nomenclature

تسمى المواقع 1، 4، 5، 8 في الانتراسين بالموقع α وتسمى المواقع 2، 3، 6، 7 بالموقع β ، أما المواقع 9،

1. فتسمى بالموقع γ أو μ (ميزو).

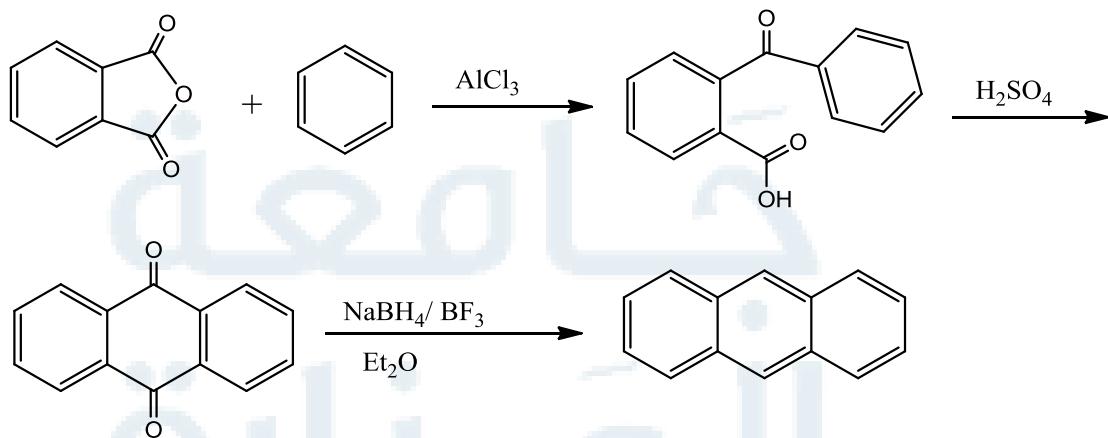


ثانياً الخواص الفيزيائية : Physical properties

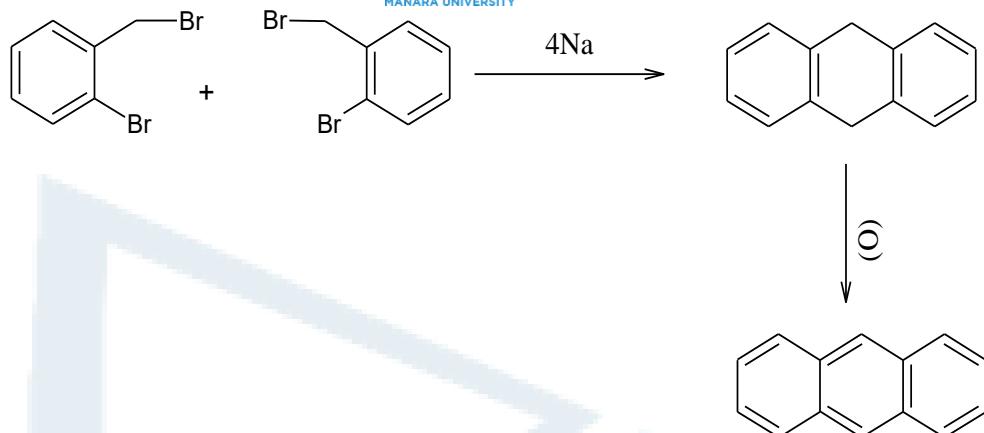
يوجد هذا المركب في قطران الفحم او البترول ولكن تحضير عينات نقية تحتاج إلى الكثير من الجهد. وعلى العموم فإن الانتراسين النقي عبارة عن مادة صلبة بلورية له درجة انصهار ٢١٦. يعطي الانتراسين الوانا فلورنسية جميلة.

ثالثاً طرق تحضير الانتراسين : Preparation

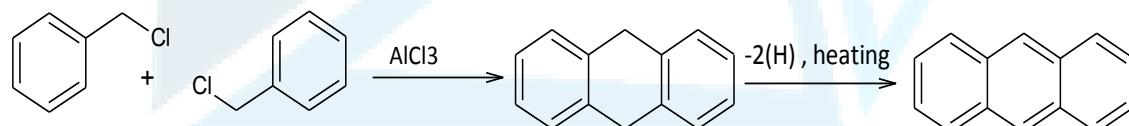
١- يمكن ان يحضر هذا المركب من مركبات ابسط منه فالانتراسين والكثير من مشتقاته يمكن الحصول عليها من حمض الفتاليك اللامائي والبنزن بوجود عامل مساعد كحمض لويس حيث يتم الحصول على حمض بتزاويل بتزويك وهذا يتحول إلى الانتراكيتون بوجود حمض الكبريت المركز وحرارة . وبارجاع الانتراكيتون يتم الحصول على الانتراسين كما في المعادلات التالية :



٢- يمكن تحضير الانتراسين عن طريق تفاعل فيتيينغ وذلك بتسخين اورتو بروم بروميد البنزيل مع الصوديوم ليعطي اولاً ثنائي هيدرو انتراسين الذي يتم اكسدته لاعطاء الانتراسين .



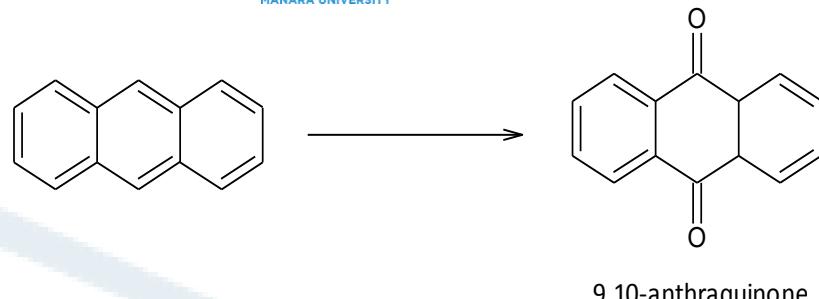
٣- يحضر ايضا بحسب تفاعل فريدل- كرافت عن طريق التكافث بين جزيئين من كلوريد البنزيل بحضور حمض لويس حيث يتشكل في المرحلة الاولى ثانوي هيدرو الانتراسين الذي يفقد بالحرارة ذرتی هيدروجين ليعطي الانتراسين :



رابعاً الخواص الكيميائية :Chemical Properties

١- الاكسدة :

يمكن اكسدة الانتراسين والفناترين بكل سهولة إلى الكينونات المطابقة وذلك بوجود كل من NaClO_3 ، $\text{V}_2\text{O}_5 \text{CH}_3\text{COOH}$ ، H_2SO_4 ، Heating

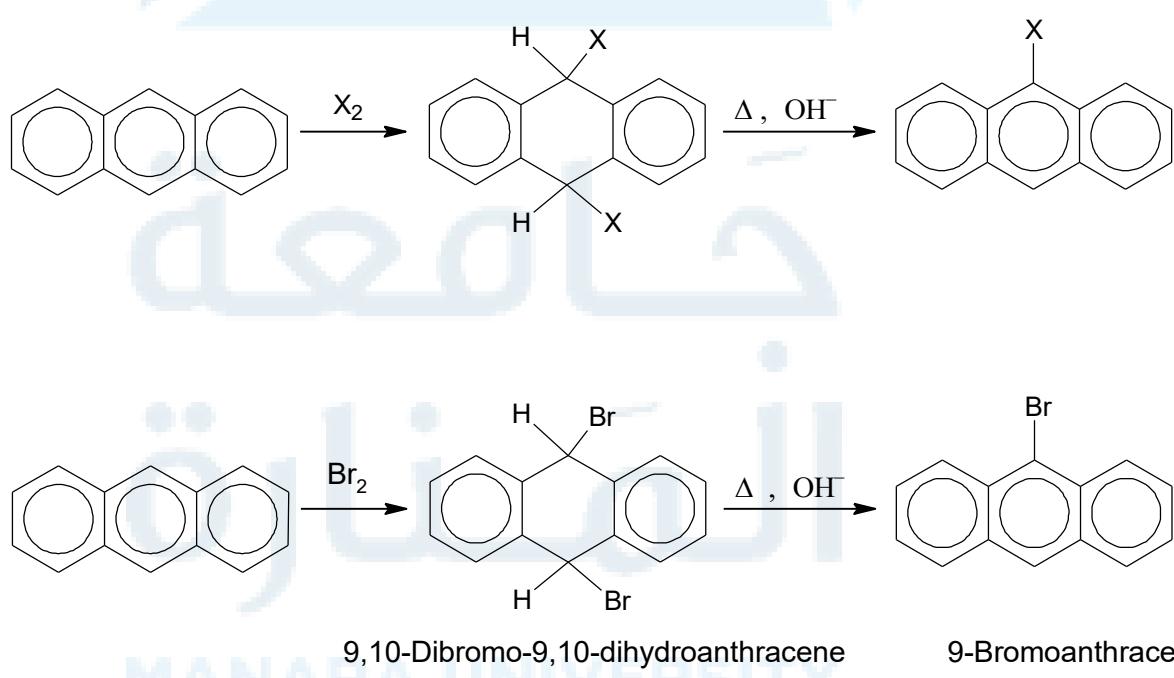


٢- تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية : Electrophilic Substitution Reaction

الهلاجنة: Halogenation

تنضم الهالوجينات إلى الموضع ٩ و ١٠ في الأنتراسين ويتشكل المشتق ثنائي الهالوجين الذي يفقد بالتسخين

جزيء حمض هالوجيني معطياً ٩-هالوانتراسين.



المستقات ال haloجينية العطرية

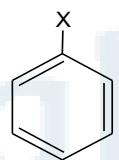
AROMATIC HALOGENATED DERIVATIVES

مقدمة

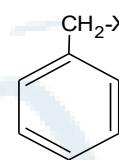
تحتوي المستقات ال haloجينية العطرية على ذرة haloجين ترتبط مباشرةً بالحلقة العطرية أو بالسلسلة الجانبية وبالتالي تميز بمجموعتين هامتين:

١- هاليدات الأريل وفيها ترتبط ذرة haloجين مباشرةً بالحلقة العطرية.

٢- هاليدات البنزيل ويكون فيها haloجين متواضع على السلسلة الجانبية.



Aryl halides

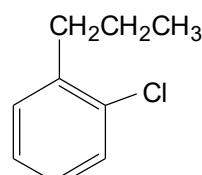


Benzyl halides

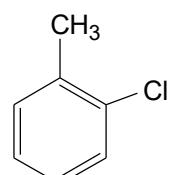
١- هاليدات الأريل: **Aryl Halides**

: Nomenclature

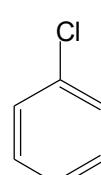
تشتق أسماء هذه المركبات من اسم الفحم الهيدروجيني العطري الموافق مسبوقاً باسم haloجين:



1-Chloro-2-Propylbenzene



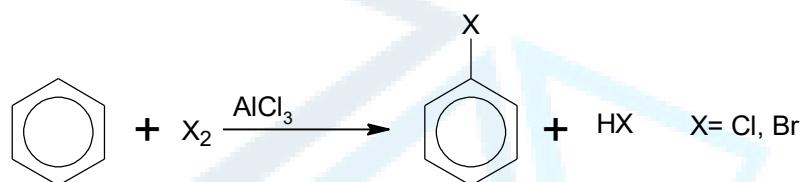
1-Chloro-2-Methylbenzene



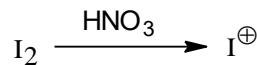
Chlorobenzene

ثانياً التحضير Preparation: تحضر هاليدات الأريل بالاصطناع باستخدام عدد من الطرائق أهمها:

١- هلجننة الفحوم العطرية: يمكن استبدال هيدروجين أو أكثر في النواة العطرية بهالوجين، أو أكثر، وذلك بتفاعل الهالوجين مع الفحم الهيدروجيني العطري بحضور وسيط من حمض لويس:



بما أن الفلور شديد الفعالية فهو يتفاعل مع البنزن بعنف وبالتالي لايمكن استخدام هذه الطريقة للحصول على المشتقات الفلورية. أما اليود فهو قليل الفعالية، لذلك فهو يتفاعل مع البنزن بصعوبة ولكن يمكن تسهيل التفاعل باستخدام حمض الأزوت الذي يساعد في تشكيل شوارد اليودونيوم Iodonium Ion.



ثالثاً الخواص الفيزيائية: Physical Properties

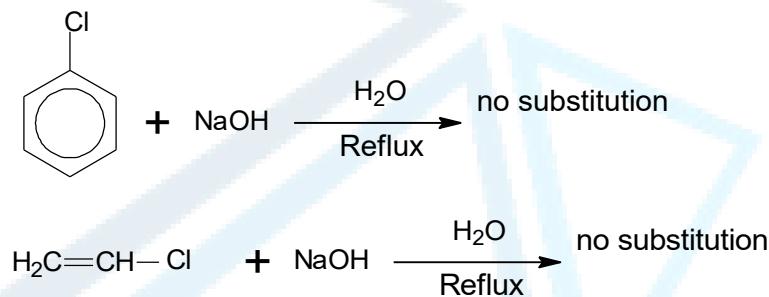
المشتقات الهالوجينية العطرية بصورة عامة سوائل ذات رائحة قوية. تنحل في المذيبات العضوية ولا تنحل في الماء. كثافتها أعلى من الواحد وتزداد بالانتقال من المشتقات الفلورية إلى الكلورية فالبرومية فاليودية (أي بازدياد الكتلة الذرية للهالوجين من أجل نفس الجذر العطري). تزداد درجات غليانها وفق الترتيب السابق.

رابعاً البنية والفعالية: The Structure and Reactivity

ترتبط ذرة الهالوجين في هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل بذرة كربون ذات تهجين SP^2 وهذا يعني أن الرابطة بينهما أقصر وأقوى مما هو عليه الحال في هاليدات الألكيل، حيث إن الهالوجين في الأخيرة مرتبط

بذرة كربون ذات تهجين SP^3 وبالتالي فإن الاستبدال النيوكليوفيلي في حالة الهايدرات العطرية والفينيلية يتم بصعوبة كبيرة.

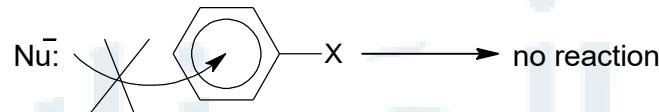
على سبيل المثال يمكن غلي كلور البنزن مع هيدروكسيد الصوديوم عدة أيام دون أن يتفاعل، وبشكل مشابه فإن كلوريد الفينيل لايعطي عند تسخينه مع هيدروكسيد الصوديوم تفاعل استبدال:



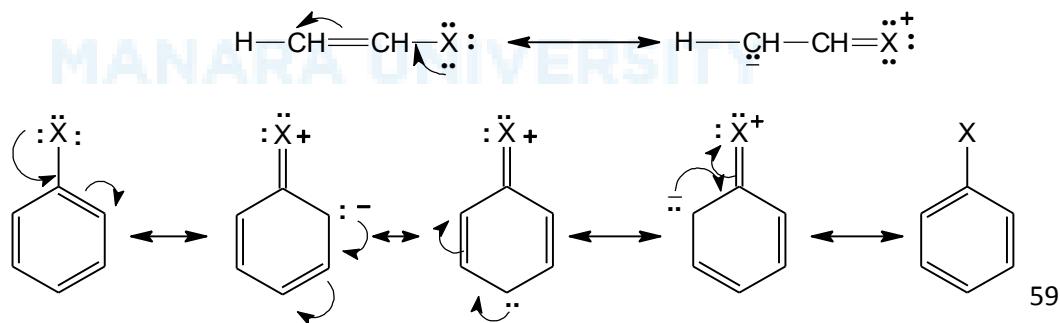
كما أن هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل لاتعطي اختباراً إيجابياً (لايترب هاليد الفضة عند معالجتها مع نترات الفضة الكحولية).

يعود الانخفاض في الفعالية إلى عدة عوامل أو أسباب:

١- الحلقة البينية في هاليد الأريل تمنع (أو تعيق) الهجوم الخلقي في تفاعل الاستبدال $SN2$



٢- إن كاتيونات الفينيل قليلة الثبات وبالتالي لاتعطي هذه المركبات تفاعلات $SN1$



٣- الرابطة كربون-هالوجين في هاليدات الأريل (وأيضاً في هاليدات الفينيل) تكون أقصر وأقوى من الرابطة كربون-هالوجين في هاليدات الألكيل وهاليدات الأليل والبنزيل. فكلما كانت الروابط أقوى فإن تحطيم هذه الروابط سواء في تفاعلات التبادل $SN1$ أم $SN2$ يتطلب طاقة أكبر.

يوجد عاملان يجعلان الرابط كربون-هالوجين في هاليدات الأريل والفينيل أقصر وأقوى هما:

١- إن ذرة الكربون في كل الهاليدين ذات تهجين SP^2 وبالتالي فإن الكترونات مدارات الكربون تكون أقرب إلى النوى من تلك في حالة ذرة الكربون ذات التهجين SP^3 .

٢- نتيجة لحدوث الطنين في هاليدات الأريل والفينيل يكون للرابطة كربون-هالوجين بعض خواص الرابطة المضاعفة وهي أقوى من الرابطة الأحادية.

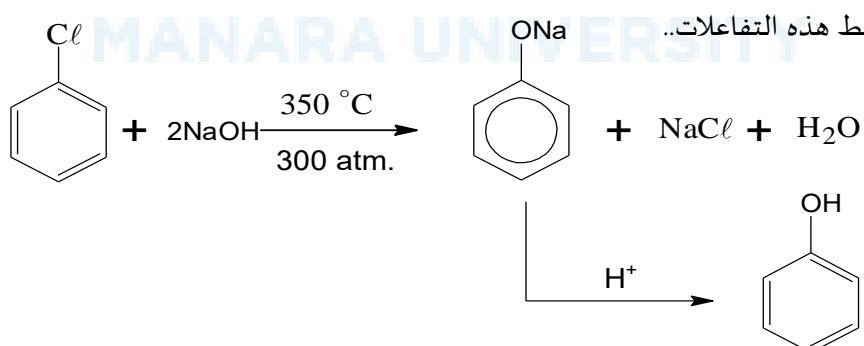
يمكن للهاليدات العطرية في شروط قاسية أن تدخل في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية وتنشط هذه التفاعلات بوجود زمرة ساحبة للإلكترونات في الموقع أورتو وبارا بالنسبة للهالوجين

الخواص الكيميائية: Chemical Properties

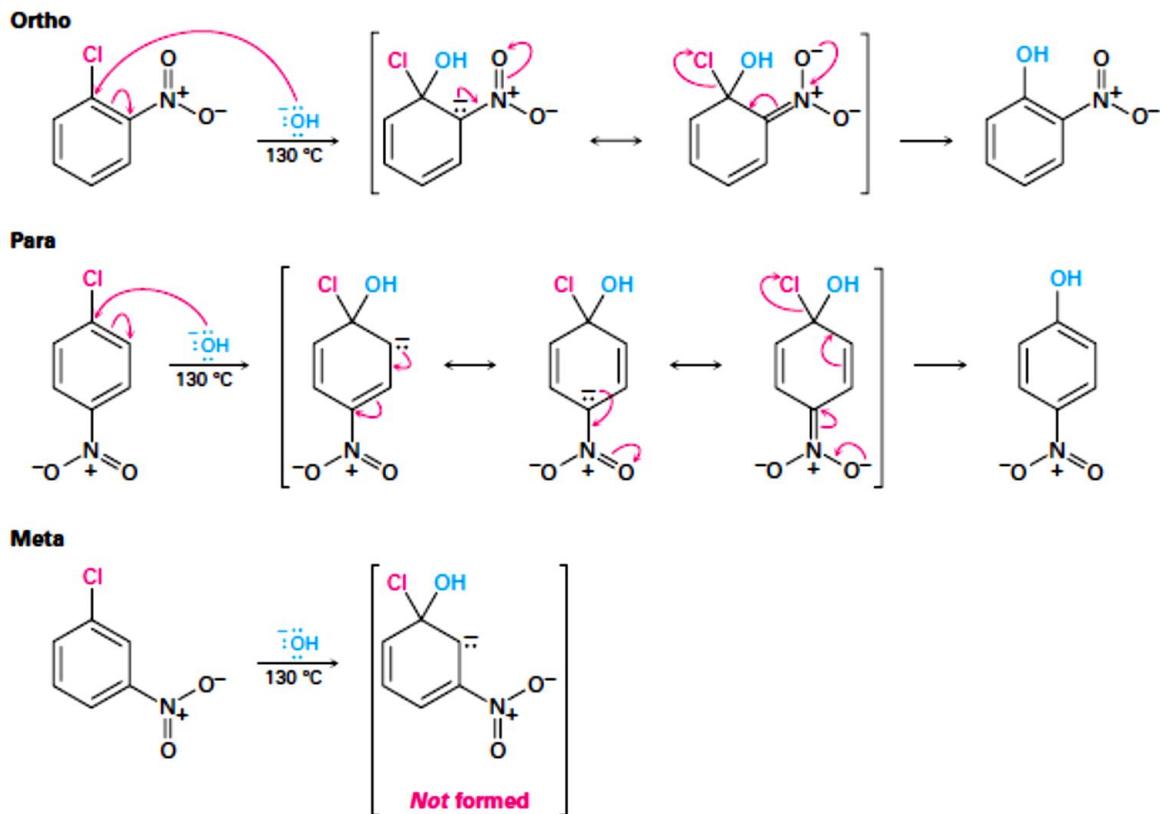
• تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية العطرية (ضم-حذف)

Nucleophilic Aromatic Substitution by Additon – Elimination

تميز هاليدات الأريل بالخمول تجاه تفاعلات الاستبدال SN نتيجة صعوبة فصم الرابطة $C-X$ ، والتي تملك بعض خواص الرابطة المضاعفة (بسبب حدوث الطنين) لذلك لا تستطيع هذه المركبات القيام بتفاعلات استبدال SN إلا بشروط قاسية، إلا إن وجود زمرة ساحبة للإلكترونات في الموقع أورتو وبارا بالنسبة للهالوجين ينشط هذه التفاعلات..



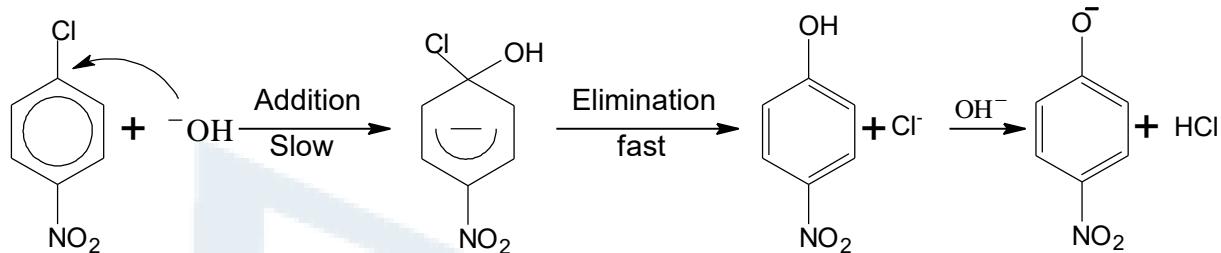
عند إدخال زمرة ساحبة للإلكترونات إلى الموضع أورتو وبارا فإن التفاعل يتم بسهولة أكبر



لاحظ إن وجود زمرة نترو في الموضع (-m) بالنسبة للهالوجين لا يبدي تأثير منشط للتفاعل وبالتالي فإن المركب m-نترو كلور البنزن لا يعطي تفاعلاً مشابهاً للتفاعل السابق.

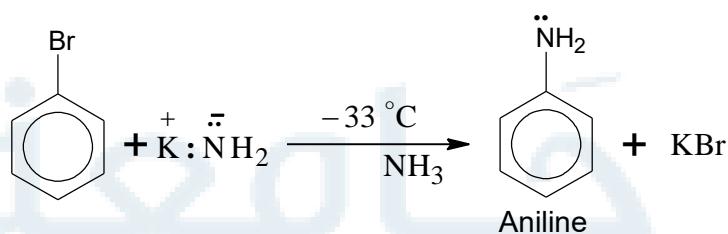
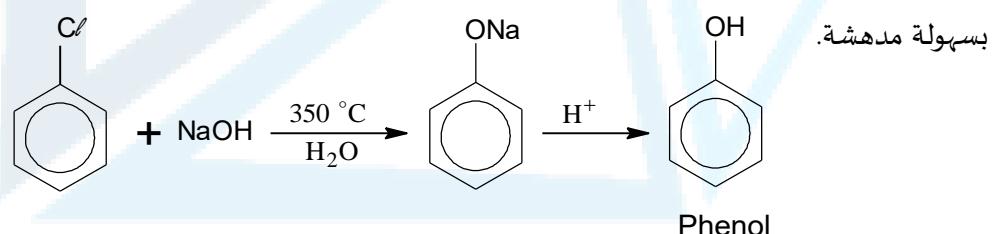
يمكن تفسير ذلك من خلال دراسة آلية التفاعل: يتم التفاعل على مرحلتين ضم متسبعاً بحذف: تتضمن المرحلة الأولى هجوم النيوكلويوفيل على ذرة الكربون المرتبطة مباشرةً بالهالوجين ويؤدي ذلك إلى تشكيل مركب وسطي شرسبة كربونية (كاربانيون) تسمى بمعقد مايزن هايمر Meisen – Heimer Complex وهي المرحلة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل.

أما في المرحلة الثانية (الحذف) فيتم فيها حذف الزمرة النيوكلويوفيلية الراحلة وهي مرحلة سريعة كما هو مبين في المخطط الآتي:

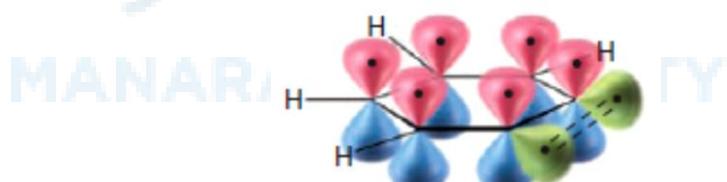


تزداد سرعة التفاعل بازدياد ثبات المركب الوسطي المتشكل (الشرسية الكربونية)، وبالتالي فإن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل NO_2 في الموقع أورتو أو بارا يساهم في ازدياد ثبات المركب الوسطي من خلال مشاركته بالطنين وبالتالي تزداد سرعة التفاعل. كما في مخطط الآليات السابق

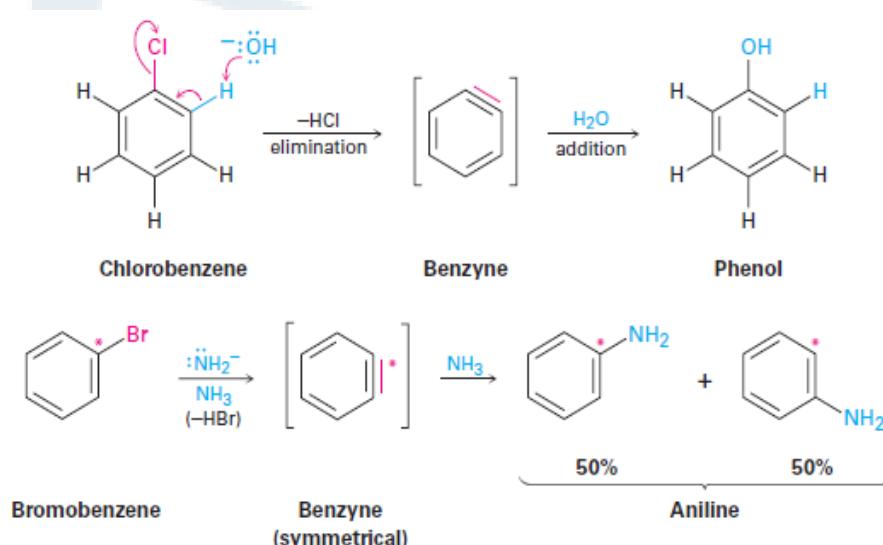
تدخل المشتقات الهايوجينية العطرية تفاعلات التبادل بصعوبة بالغة، ولكن توجد حالات يتم فيها التبادل بسهولة مدهشة.



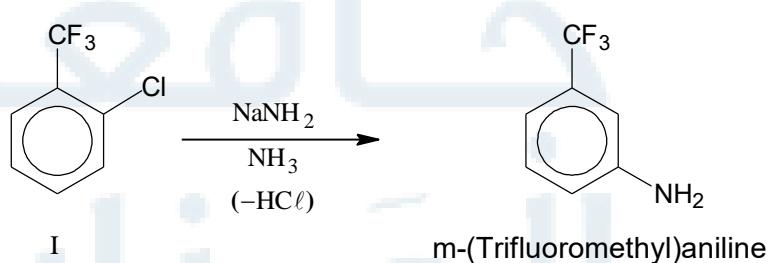
تم هذه التفاعلات بالأليمة حذف-ضم والتي تتضمن تشكيل مركبات وسطية تسمى بالآرينات (Benzyne) (تتضمن رابطة ثلاثية في الحلقة. وتوضح طبيعة البنزين نفسه من خلال تفحص الرسم التخطيطي للمداريات



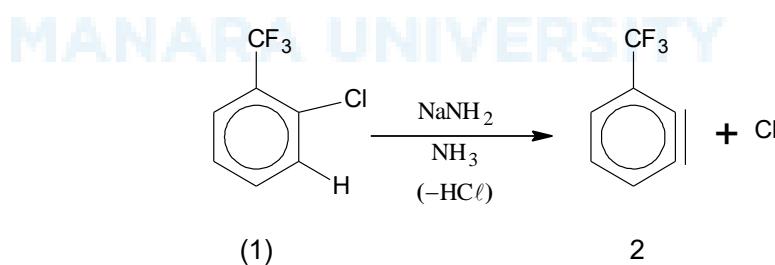
بينت دراسة تفاعل تشكيل الانيلين باستخدام بروم البنزن الموسوم بنظير الكربون في الموقع (1) مع أميد البوتاسيوم في النشادر السائل بأنه تتشكل كميات متساوية من الانيلين كما في الشكل الآتي



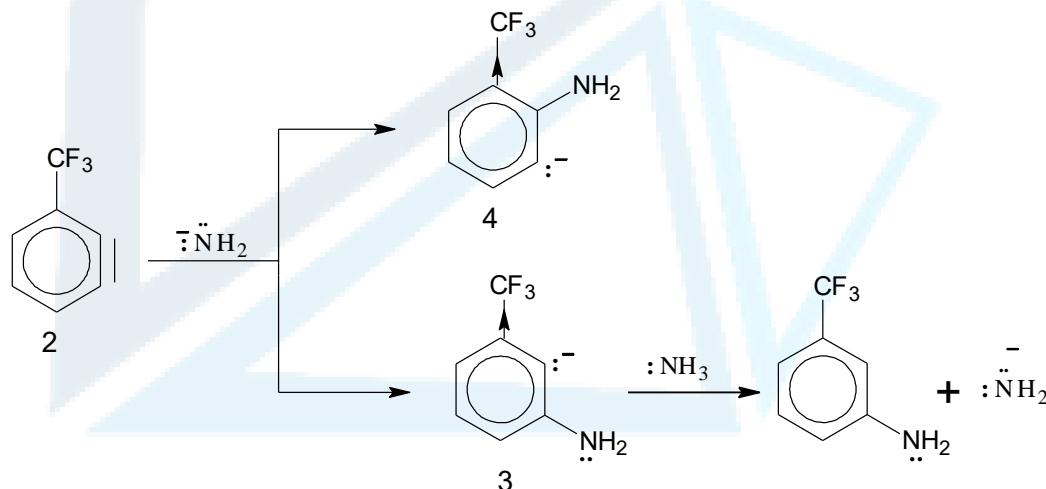
إن ما يؤكد صحة هذه الآلية (حذف-ضم) التفاعل الآتي: عندما يعالج المشتق أورتو (I) مع أميد الصوديوم في النشادر السائل فإنه يتشكل مركب عضوي واحد هو -m-(ثلاثي فلوروميثيل)أنيلين.



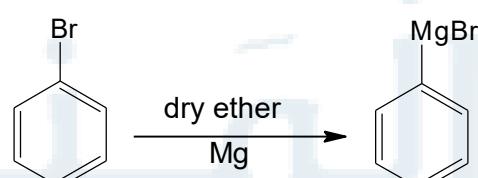
نستطيع شرح هذه النتيجة بالآلية حذف-ضم. تؤدي الخطوة الأولى إلى تشكيل البنزين:



يضم البنزين شاردة الأميد وفق الطريق الذي يؤدي إلى تشكيل شاردة الكاريانيون الأكثر ثباتاً ٣ من الكاريانيون الأقل ثباتاً ٤. الكاريانيون ٣ أكثر ثباتاً من الكاريانيون ٤ لأن ذرة الكربون التي تحمل الشحنة السالبة تكون أقرب إلى مجموعة ثلاثي فلورو ميتيل ذات الكهروسلبية الشديدة. فهذه المجموعة تثبت الشحنة السالبة بسبب الفعل التحريري الساحب لها.

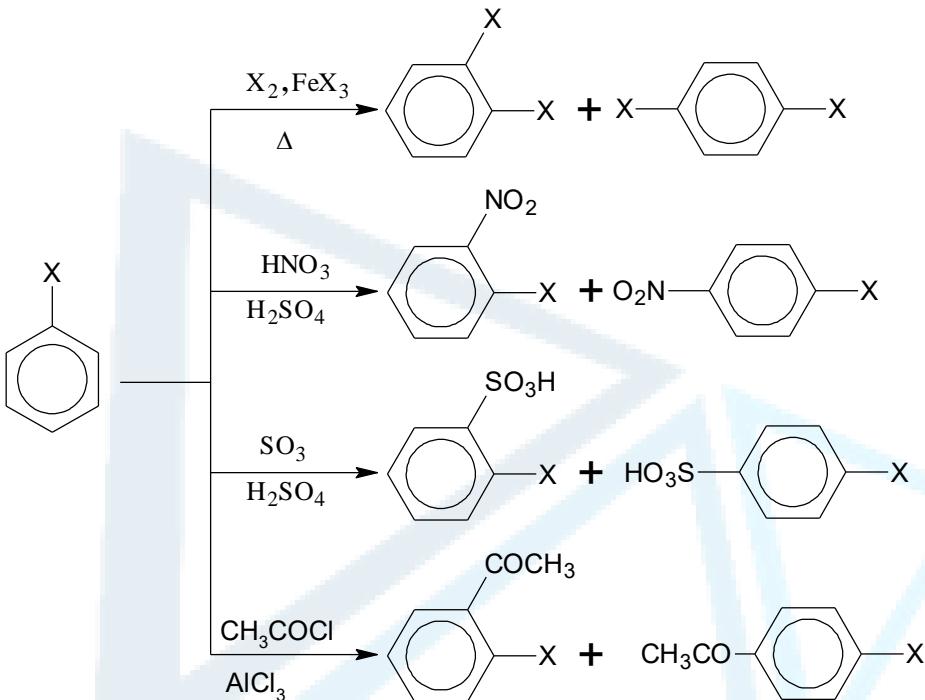


2- تشكيل المركبات العضوية المعدنية Formation of Organometallic Compounds : تتفاعل المشتقات ال haloجينية العطرية مع المغنزيوم في وسط من الايتر الجاف ليعطي كواشف غرينيار التي تستخدم كمواد وسطية في تحضير العديد من المركبات العضوية الأخرى مثل الحموض الكربوكسيلية:



نجد هنا مخطط يوضح أهم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي

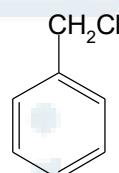
MANARA UNIVERSITY



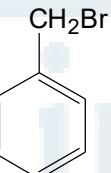
٢- هاليدات البنزيل : Benzyl Halides

أولاً التسمية:

تسمى هذه المركبات أما باسم الهاлиد متبوعاً باسم الجذر العضوي:

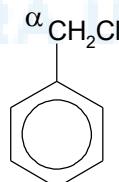


Benzyl Chloride

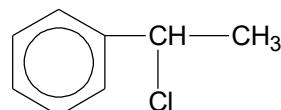


Benzyl Bromide

أو تسمى باسم الهالوجين متبوعاً باسم الفحم الهيدروجيني:



α -Chlorotoluene

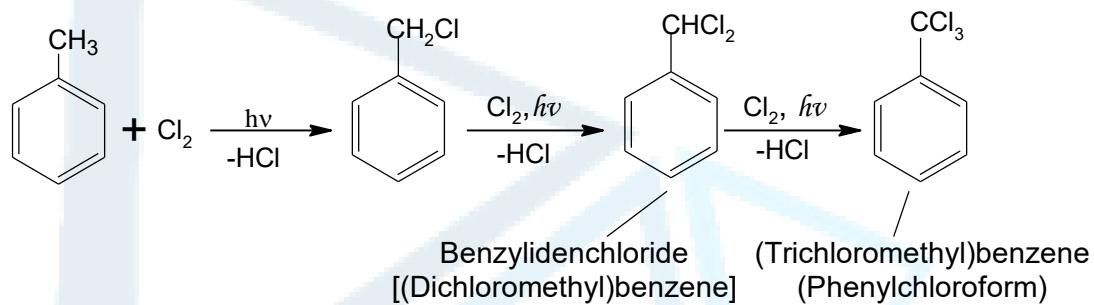


1-Chloro-1-Phenylethane

ثانياً التحضير :Preparation

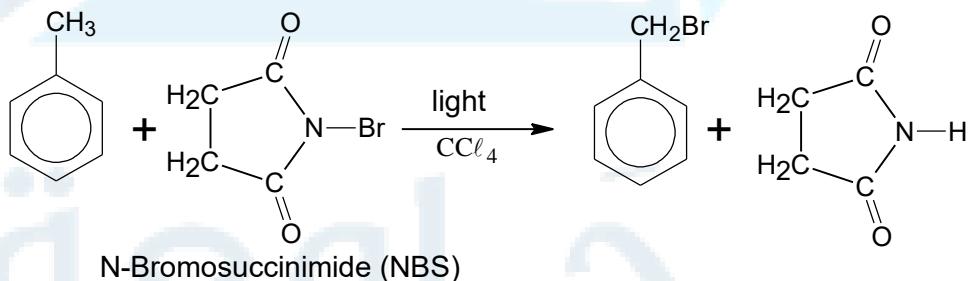
١- **الهلجنة الجذرية للتولوين:** يستطيع الكلور أو البروم أن يحل محل ذرات الهيدروجين α بالنسبة

للحملة العطرية بوجود الأشعة فوق البنفسجية:

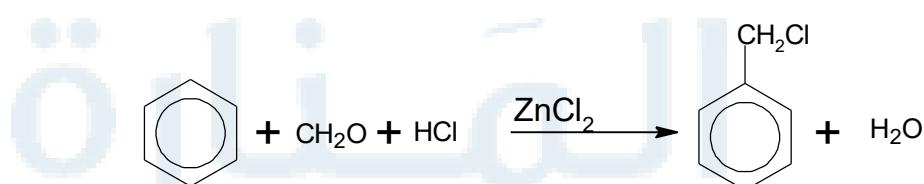


-٢- يمكن الحصول على بروميد البنزيل أيضاً بتفاعل التولوين مع N-بروم السوكسيميد (NBS)

بوجود الضوء وفق المعادلة:

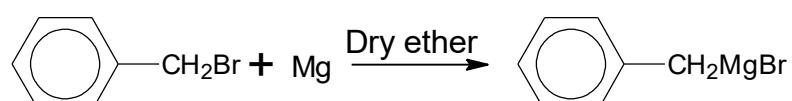


٣- تفاعل الكلورة الميتيلىة: Chloromethylation



٢- تشكيل المركبات العضوية المعدنية Formation of Organometallic Compounds:

تفاعل هاليد البنزيل مع المغنتيوم في وسط من الاتير الجاف ليعطي كاشف غرينيار

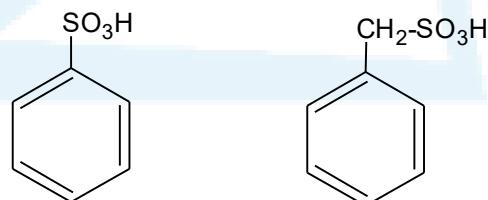


حِمْوَضُ أَرِيلِ السَّلْفُونِيكِ وَكُلُورِيدُهَا

ARYLSULFONIC ACIDS AND THEIR CHLORIDES

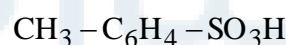
مقدمة عامة

تدعى المركبات العطرية التي تحوي زمرة سلفونيك SO_3H مرتبطة بالحلقة العطرية أو بالسلسلة الجانبية بـ**حِمْوَضُ أَرِيلِ السَّلْفُونِيكِ**. وتنتج هذه المركبات من استبدال ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر في الحلقة العطرية أو في السلسلة الجانبية بمجموعات سلفونية وتملك الصيغة العامة :

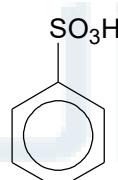


أولاً التسمية : Nomenclature

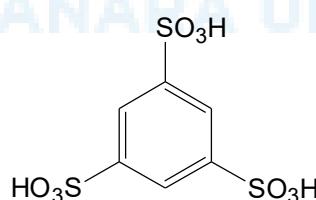
تسمى الحِمْوَضُ السَّلْفُونِيَّة باسم الفحم الميدروجيوني مسبوقةً بكلمة حِمْوَضُ ومتبوعاً بكلمة سلفونيك مع الإشارة إلى مكان الزمرة السلفونية برقم يحدد موقعها:



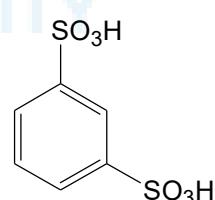
Toluenesulfonic Acid (o, m, p)



Benzenesulfonic Acid



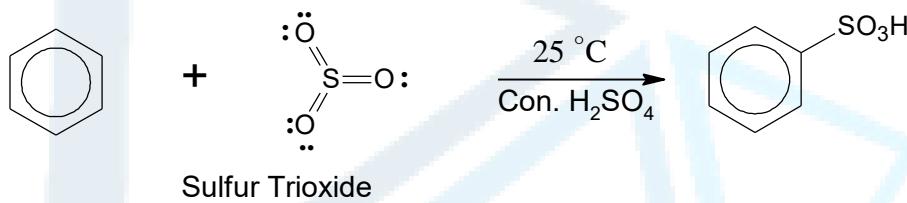
1,3,5-Benzenetrisulfonic Acid



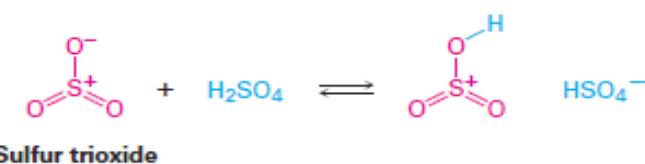
1,3-Benzenedisulfonic Acid

ثانياً التحضير : Preparation

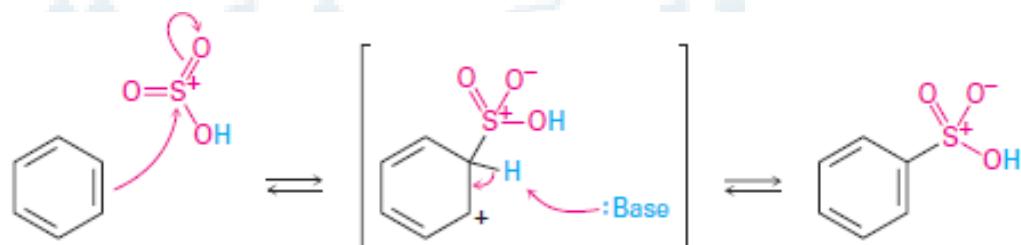
١- تحضر حموض أريل السلفونيك بسلفنة الحلقة العطرية، حيث يتفاعل البنزن مع حمض الكبريت المدخن (الأوليوم) ويمكن أن تتم السلفنة باستخدام حمض الكبريت المركز ولكن عندها تتم عملية السلفنة ببطء.



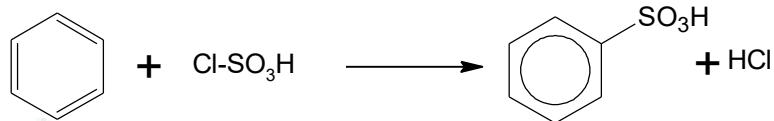
الكافش الإلكتروفيلي في هذا التفاعل هو ثالث أوكسيد الكبريت المبرن ، فعند استخدام حمض الكبريت المركزي يتشكل ثلاثي أوكسيد الكبريت من خلال التوازن التالي الذي يلعب فيه حمض الكبريت دور الحمض ودور الأساس:



يتم التفاعل وفق آلية الاستبدال الإلكتروفيلي العطري



٢- يمكن أيضاً إدخال زمرة سلفونيك إلى الحلقة العطرية باستخدام حمض كلور السلفونيك Chlorsulfonic Acid



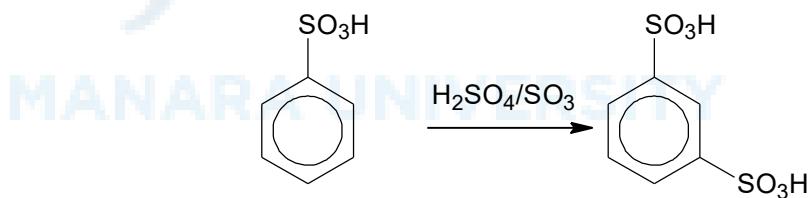
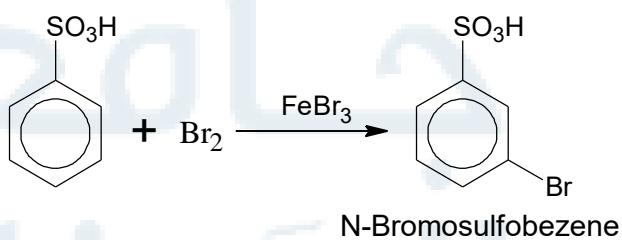
يتم إدخال زمرة سلفو ثانية إلى الحلقة العطرية بصعوبة بسبب التأثير المثبط للمجموعة الأولى، فمثلاً يمكن تحضير حمض ميتا بنز ثنائي السلفونيك باستخدام الأوليوم أو SO_3^- أو حمض كلور السلفوني HSO_3Cl .

يتطلب إدخال زمرة سلفونية ثالثة شروطاً قاسية (حرارة مرتفعة مع استعمال كواشف ماصة للماء أو وسطاء مثل Ag_2SO_4).

ثالثاً تفاعلات النواة العطرية:

تملك مجموعة السلفو $-\text{SO}_3\text{H}$ فعل طيني ($\text{-R}-$) وفعل تحربي (-) وبالتالي فهي تتحمل الحلقة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية، توجهاً إلى الموقع m ومن أهم هذه التفاعلات تفاعلات

الهلاجنة والسلفنة:



الآن سندرس كلوريدات حموض أريل السلفونيك:

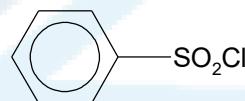
تملك كلوريدات حموض أريل السلفونيك أو مركبات كلوريد أريل السلفونيك الصيغة العامة التالية:



أولاً التسمية: Nomenclature

تسمى باستخدام اللاحقة Sulfochloro مسبوقة باسم الفحم الهيدروجيني العطري، كما تسمى

باعتبارها كلوريدات أريل السلفونيك:



Sulfochlorobenzene
(Benzenesulfonyl Chloride)



p-Sulfochlorotoluene
(p-Toluenesulfonyl Chloride)

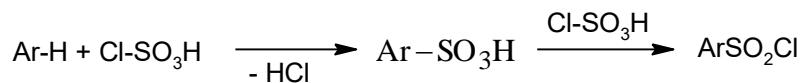
ثانياً التحضير: Preparation

١- تفاعل حموض أريل السلفونيك مع خماسي كلور الفوسفور : PCl_5



٢- سلفنة المركبات العطرية باستخدام HSO_3Cl : تحضر مركبات كلوريد أريل السلفونيك

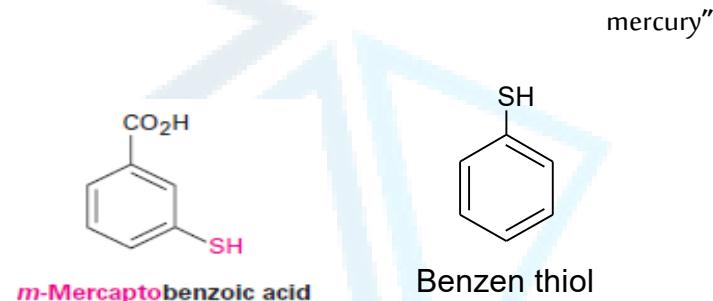
بمعالجة الفحوم الهيدروجينية العطرية مع كمية زائدة من حمض كلوريد السلفونيك:



أولاً التسمية: Nomenclature

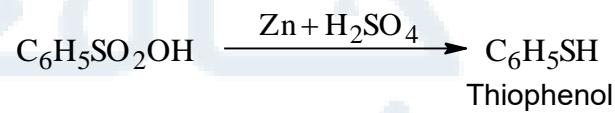
تسمى هذه المركبات بإضافة المقطع تيول /-thio/ إلى اسم الفحم الهيدروجيني العطري الموافق .

تدعى المجموعة -SH group "mercaptop group" وتعني لاقط الزنبق ("capturer of mercury")



ثانياً التحضير preparation

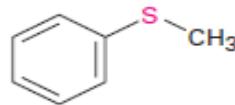
١- يؤدي إرجاع حمض بتن السلفونيك باستخدام التوتيراء بوجود حمض الكبريت إلى تشكيل تيول الفينول:



السلفیدات Sulfides

أولاً التسمية : Nomenclature

حسب نظام أيباك يعتبر الثيوأيثر مشتق ألكيل ثيو (S-R) للفحم الهيدروجيني العطري المقابل للمجموعة الثانية (Ar). فنذكر اسم المجموعة الأولى مسبوقا برقم يدل على موقعها في الفحم الهيدروجيني العطري المقابل للمجموعة الثانية (Ar) .

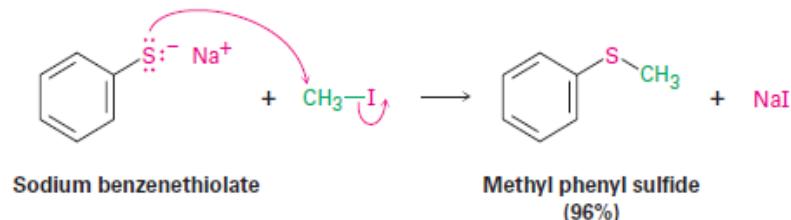


Methyl phenyl sulfide

ثانياً التحضير preparation

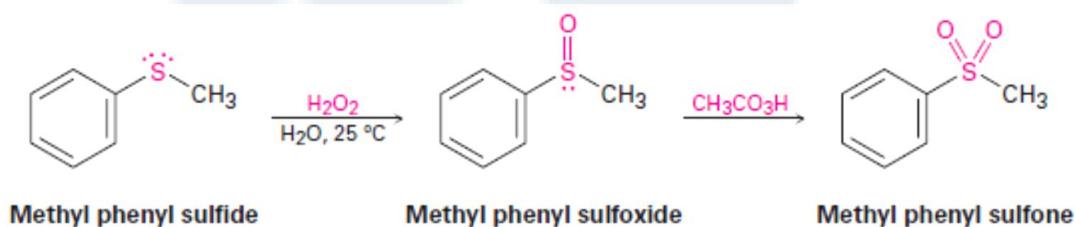
١- عند معالجة الثيول بأساس قوي مثل هيدريد الصوديوم نحصل على ايون الثيولات الموقف RS^- الذي يخضع بدوره إلى تفاعل مع هاليد الكيل أولي أو ثانوي لتعطي السلفيد . يتم هذا التفاعل وفق

آلية الاستبدال النيكليوفيلي $\text{S}_{\text{N}}2$



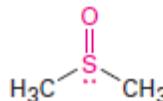
الأكسدة Oxidation

تاكسرد السلفيدات بسهولة بوجود هيدروجين بيروكسيد - الماء الأكسجيني- في درجة حرارة الغرفة لتعطي السلفوكسيد الموقف ArSOR Sulfoxide ويعطي الاستمرار بالأكسدة السلفون



ملاحظة

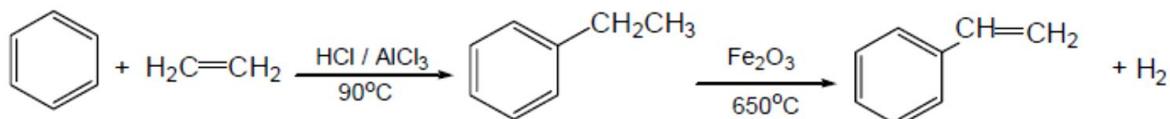
DMSO- DiMethylSulfOxide-



Dimethyl sulfoxide
(a polar aprotic solvent)

اسئلة و تمارين

كيف تحصل على Styrene من البنتين ؟



أي من المركبات التالية أروماتي أو غير أروماتي وذلك بتطبيق قاعدة هوكل ؟

- a) 1,3,5-Hexatriene , b) Naphthalene

ارسم صيغ المركبات التالية ؟

a) p-Hydroxy benzoic acid , b) 2-Phenyl heptane

c) m-Iodo phenol , d) 4-Chloro-2,3-dinitro toluene

e) p-Iodo nitro benzene , f) (3-Methyl butyl) benzene

g) 2-Phenyl propene [α -Methyl styrene]

h) p-Isopropyl toluene [p-Cymene]

مبتدنا بالبنتن كيف تحصل على المركبات التالية ؟

a) m-Chloro nitro benzene , b) p-Chloro propyl benzene

المشتقات النيترية العطرية (مركبات النترو العطرية)

AROMATIC NITROCOMPOUNDS

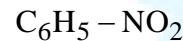
تدعى المواد التي تحتوي على حلقة عطرية ومجموعة نترو في الحلقة أو في السلسلة الجانبية بمركبات النترو العطرية.



Phenylnitromethane



Nitrotoluene



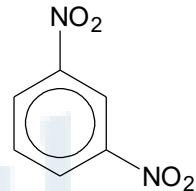
Nitrobenzene

أولاً التسمية: Nomenclature

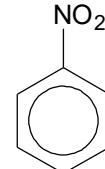
تسمى باسم الفحم الهيدروجيني العطري مسبوقاً بالبادئة نيترو Nitro



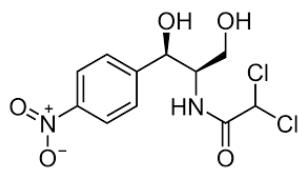
4-nitro toluene



1,3 dinitro benzen



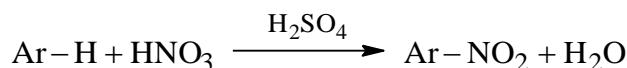
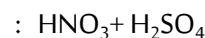
nitro benzen



و من الصادات الحيوية الحاوية على مجموعة النترو – الكلورامفينيكول –

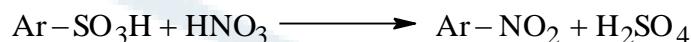
ثانياً التحضير Preparation

١- تحضر مركبات النترو العطرية بترجمة الفحوم الهيدروجينية العطرية باستخدام الخليط السلفونيتي



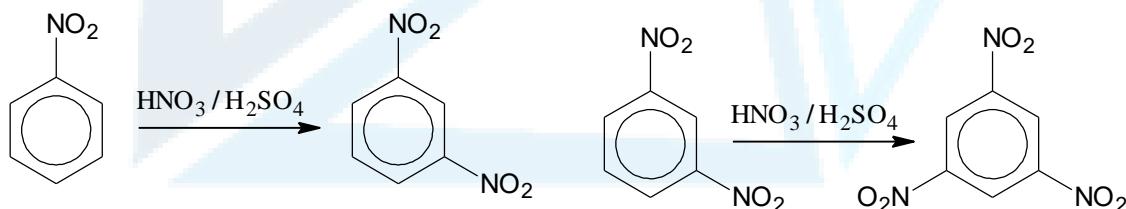
٢- نترجة حموض أريل السلفونيك:

يستطيع حمض الآزوت المركزان يعمل على استبدال مجموعة السلفو بمجموعة نترو NO_2 بتفاعل غير عكوس من نوع SE (استبدال الكتروفيلي) والكافش الإلكتروفيلي NO_2^+ هو:



٣- تفاعل النترجة المتعدد:

إن إدخال أكثر من زمرة نترو إلى الحلقة العطرية يتطلب شروط قاسية لأن زمرة النترو مثبطة للنواة العطرية:



- بسبب حساسية بعض الجزيئات العطرية تجاه حمض الآزوت (مثل الفينول) لاتتم نترجته مباشرةً للحصول على ثلاثي نترو الفينول، حيث يكون المردود ضعيفاً جداً ويترافق التفاعل مع تشكيل نواتج أكسدة ذات بنية غير معروفة. لذلك يتم تحضير ثلاثي نترو الفينول بنترجة ٢، ٤ حمض فينول ثنائي السلفونيك

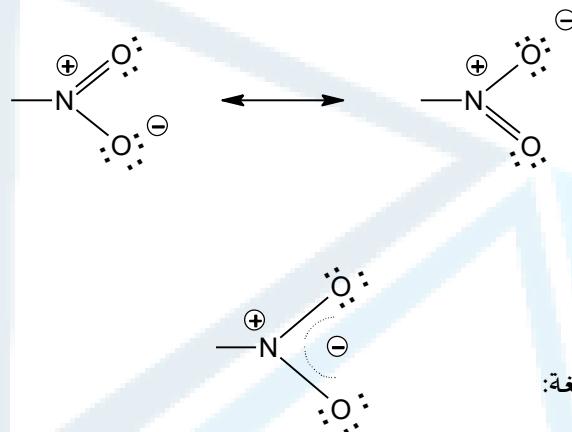
وفق المعادلة الآتية:



رابعاً المجموعة الوظيفية والفعالية The Functional Group and Reactivity

تظهر الدراسة وجود تشابه ملحوظ بين بنية المجموعة النترية والكربوكسيلية. فجميع ذرات المجموعة NO_2

تقع في المستوى نفسه ويمكن أن نكتب لها شكلان طنينيان، الأمر الذي يمنحها ثباتاً:

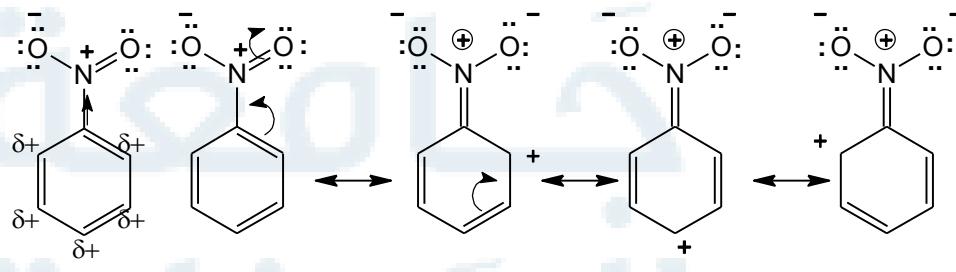


يمكن تمثيل شكل الهجين بالصيغة:

إن وجود الشحنة الموجبة على الأزوت يسمح لهذه المجموعة بأن تمارس على النواة فعلاً تحريضياً ساحباً (-)

(ا)، كما إن وجود مجموعة النترو في مستوى الحلقة العطرية يسمح لها بأن تمارس على النواة فعلاً طنينياً

ساحباً (-R)

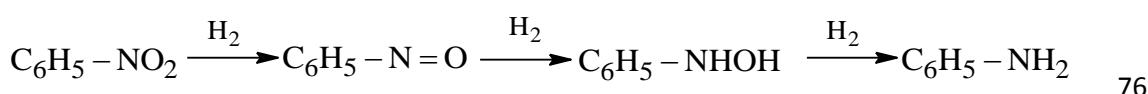


خامساً الخواص الكيميائية Chemical Properties:

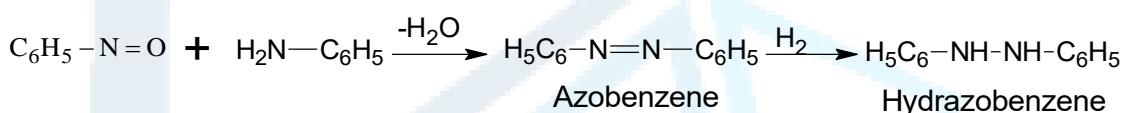
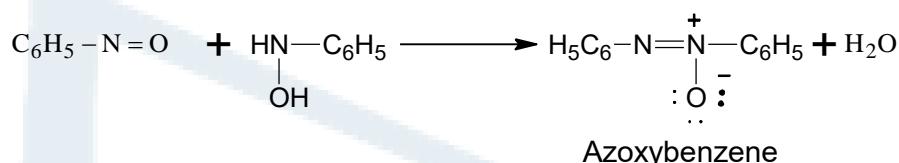
١- الإرجاع: يتم إرجاع نترو البنزن حسب المراحل الآتية حيث يتم الحصول في المرحلة الأولى على نتروزو

البنزن وفي المرحلة التالية نحصل على فينيل هيدروكسيل أمين أما عند الاستمرار بالإرجاع فإننا

نحصل على الانيلين:



يمكن بحسب شروط التجربة عزل أحد المركبات السابقة من وسط التفاعل أو يمكن عزل مركب ناتج عن تضاعف المركبات السابقة . كما في التالي

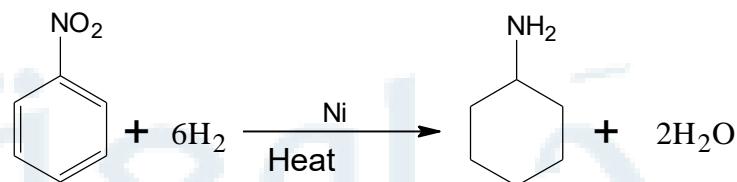


- ٢- الإرجاع الوساطي: يؤدي الإرجاع الوساطي للنترو بنزن باستخدام وسيط من النيكل (نيكل راني) إلى

الحصول على الأنيلين:

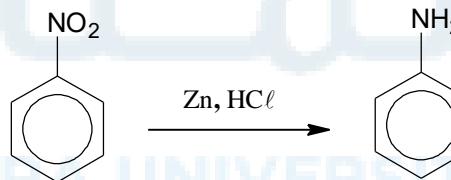


في حرارة عالية يؤدي التفاعل نفسه إلى اشبع النواة وتشكيل حلقي هكسيل أمين:

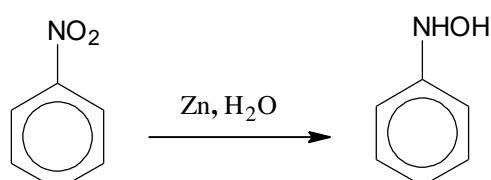


٣- الإرجاع الكيميائي: يعطي نتائج مختلفة حسب pH الوسط:

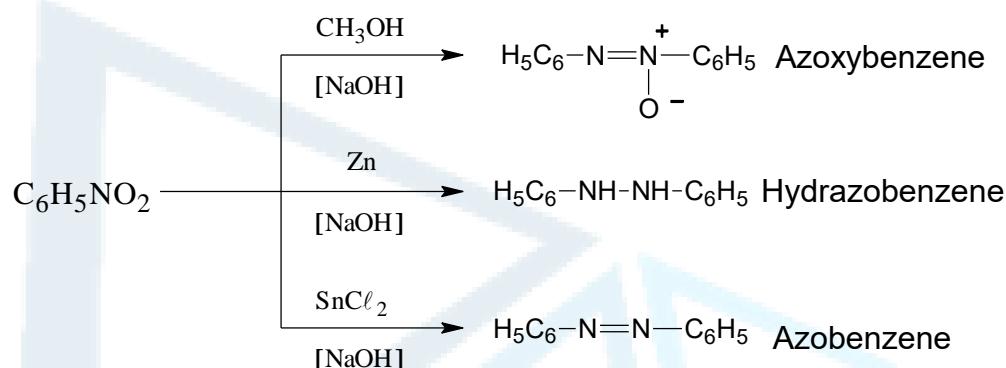
١- وسط حمضي: ترجع المعادن (Sn, Fe, Zn) بحضور النترو بنزن وتحوله إلى أنييلين



-٢- وسط معتدل: يحول معدن التوتير بوجود الماء النترو بنزن إلى فينيل هيدروكسيل أمين:

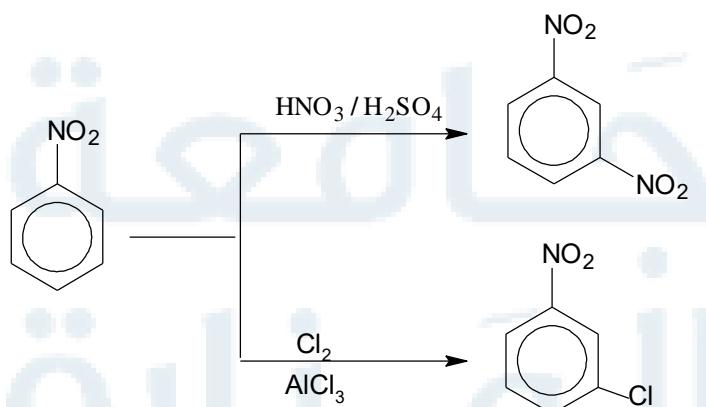


٣- وسط قلوي: تتشكل نواتج مختلفة:



خواص النواة العطرية

١- تفاعلات التبادل الالكتروفيلية EAS : تثبيط مجموعة النترو الحلقة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية نتيجة لخواصها الساحبة للإلكترونات لذلك تتم هذه التفاعلات بصعوبة كبيرة و يتوجه المتبادل نحو ميata

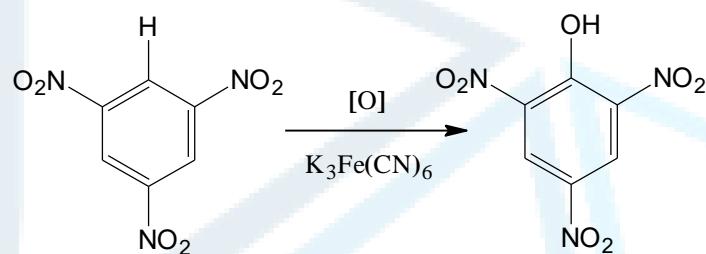


٢- تفاعلات التبادل النيوكليفيلية NAS : يؤدي الفعل الساحب للإلكترونات للمجموعة NO_2 إلى افقار الحلقة العطرية بالإلكترونات وبالتالي تزداد صعوبة اقتراح الكواشف الالكتروفيلية ، لكنها تصبح عرضة لهجوم الكواشف النيوكليفيلية (المحبة للنواة).

يؤدي إدخال مجموعتين أو ثلاث مجموعات نترو إلى الحلقة العطرية إلى افقار شديد للحلقة بالإلكترونات وبالتالي تصبح حساسة لهجوم الكواشف النيوكليوفيلية وتعطي تفاعلات تبادل نيوكلويوفيلية

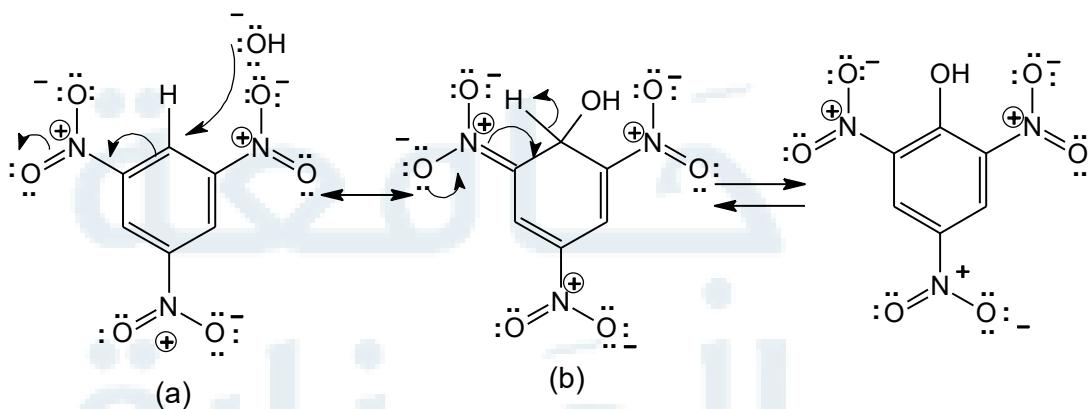
► استبدال ذرة هيدروجين على النواة بمجموعة هيدروكسيل: يتأكسد ثلاثي نترو البنزن عند تسخينه

في محلول قلوي لفرني سيانيド البوتاسيوم مشكلاً ثلاثي نترو الفينول:

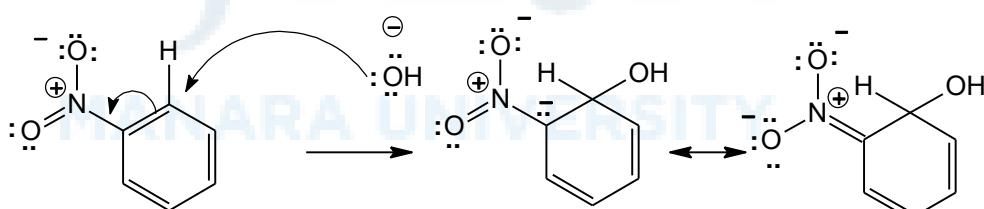


يؤدي الفعل التحريري الساحب لمجموعة النترو إلى ازدياد حرکية الهيدروجين في الموقعي (-o). يتم الهجوم

النيوكليوفيلي على قمة فقيرة بالإلكترونات:



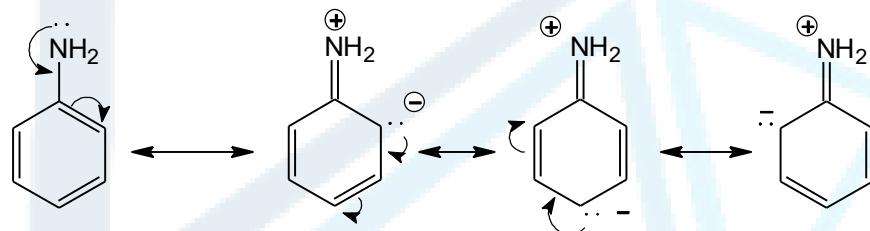
عند هجوم الكاشف يتم تخفيف الشحنة السالبة : OH



يفقد بعد ذلك المركب الوسطي (الكريانيون) شاردة الهيدрид -H التي تتأكسد بفضل أوكسجين الهواء أو بواسطة فري سيانيد البوتاسيوم.

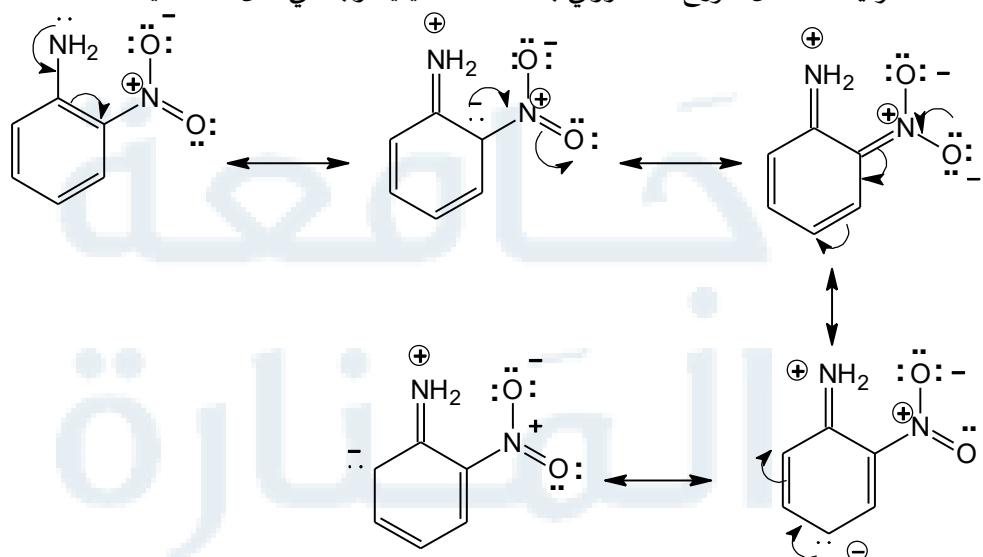
تأثير المجموعات النترية في الجذور الأخرى المتوضعة على النواة

أولاً أساسية الأمينات النترية العطرية: يتمتع الأنيلين بخاصية أساسية ضعيفة وذلك بسبب مشاركة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة الأزوت في الحادثة الطينية مع الإلكترونات π في الحلقة العطرية:



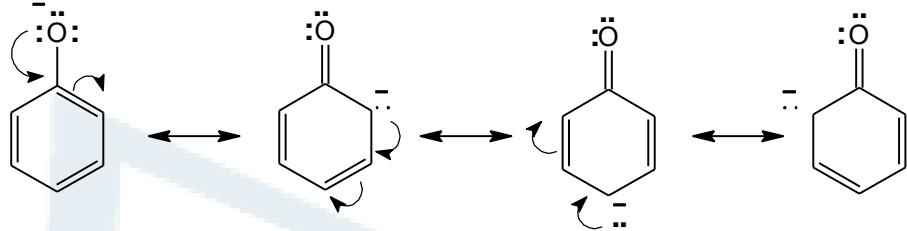
يؤدي وجود مجموعات نترو ساحبة للالكترونات في الموضع أورتو و بارا بالنسبة إلى مجموعة الامين إلى انخفاض الأساسية و ذلك بسبب مشاركة هذه المجموعات بالحادثة الطينية عاد وجودها في الموضع أورتو و بارا

- نلاحظ ازدياد انشغال الزوج الإلكتروني بالحادثة الطينية وبالتالي تقل الأساسية

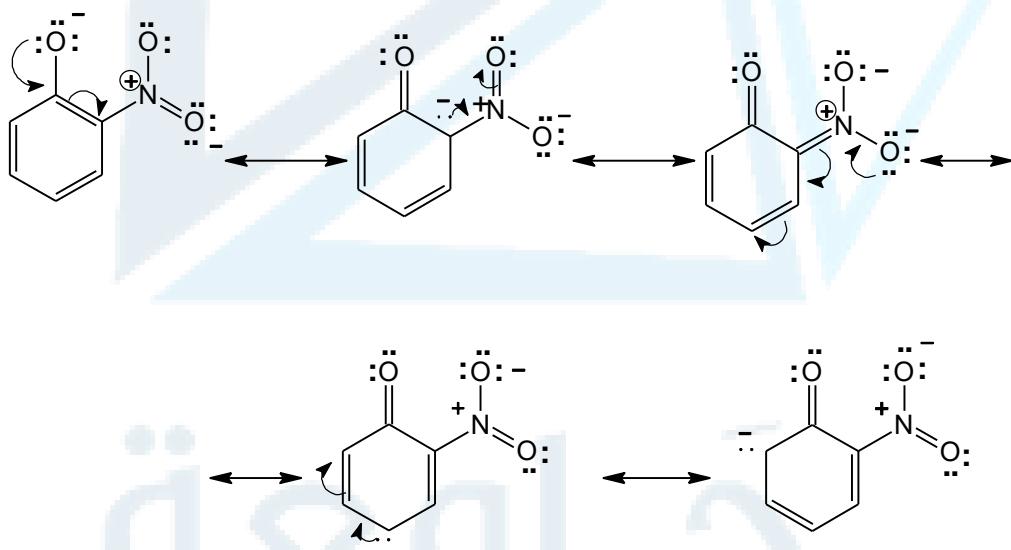


• بـ- حموضة التروفينولات:

تعود حموضة الفينولات إلى استقرار شاردة الفنوكسيد المتشكلة بالطين:



تزداد حموضة الفينولات بوجود مجموعات نترو في الموضع أورتو وبارا من الحلقة العطرية لأنها تساهم في زيادة ثبات شاردة الفنوكسید:



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

الفينولات

PHENOLS

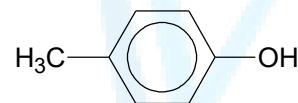
مقدمة

تدعى المركبات العضوية التي تكون فيها زمرة الهيدروكسيل مربطة مباشرةً بحلقة البنزينية بالفينولات

Phenols



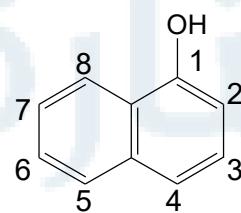
Phenol



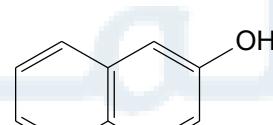
4-Methylphenol

تكون المركبات الحاوية على زمرة الهيدروكسيل مربطة بحلقة بنزينية لفحم هيدروجيني عطري متعدد الحلقات مشابهة كيميائياً للفينولات ولكنها تسمى بالنفتولات والفينانثرولات

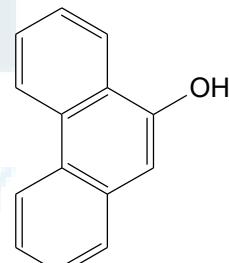
Phenanthrols



1-Naphthol
(α - Naphthol)



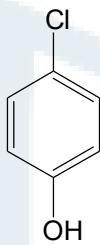
2-Naphthol
(β - Naphthol)



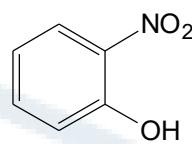
9-Phenanthrol

أولاً التسمية: Nomenclature

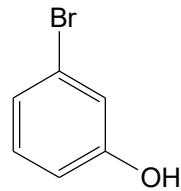
تسمى الفينولات كمشتقات للفينول، حيث تذكر أسماء المتبادلات وتتبع بكلمة فينول:



4-Chlorophenol
(p-Chlorophenol)

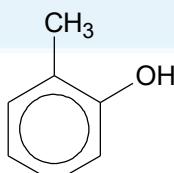


2-Nitrorophenol
(o-Nitrorophenol)

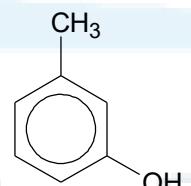


3-Bromophenol
(m-Bromophenol)

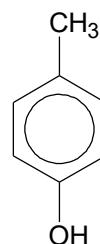
تملك العديد من الفينولات أسماء شائعة، فمركبات ميتييل فينولات تسمى بالكريزولات Cresols:



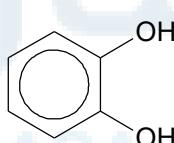
2-Methylphenol
(o-Cresol)



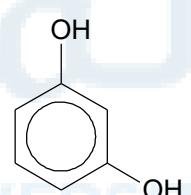
3-Methylphenol
(m-Cresol)



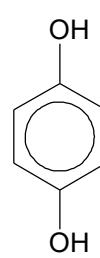
4-Methylphenol
(p-Cresol)



1,2-Benzenediol
(Catechol)



1,3-Benzenediol
(Resorcinol)

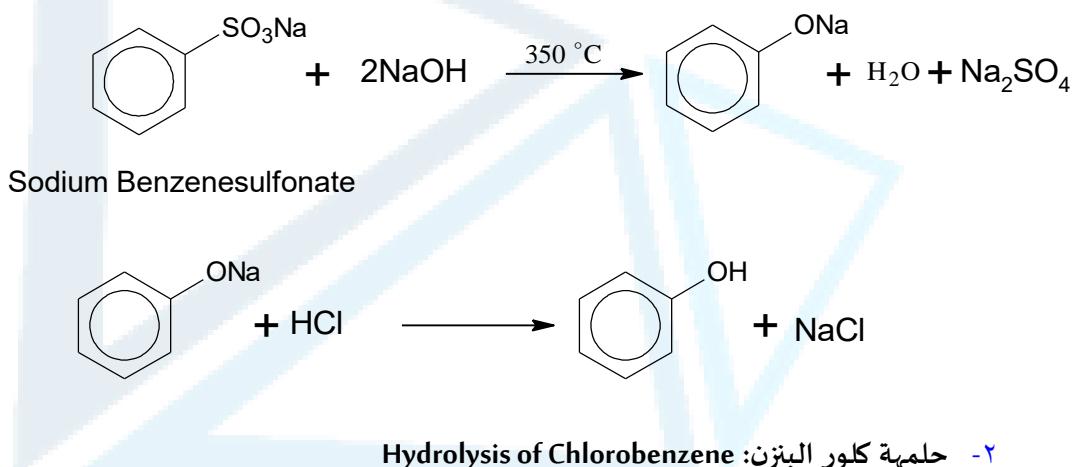


1,4-Benzenediol
(Hydroquinone)

ثانياً التحضير Preparation:

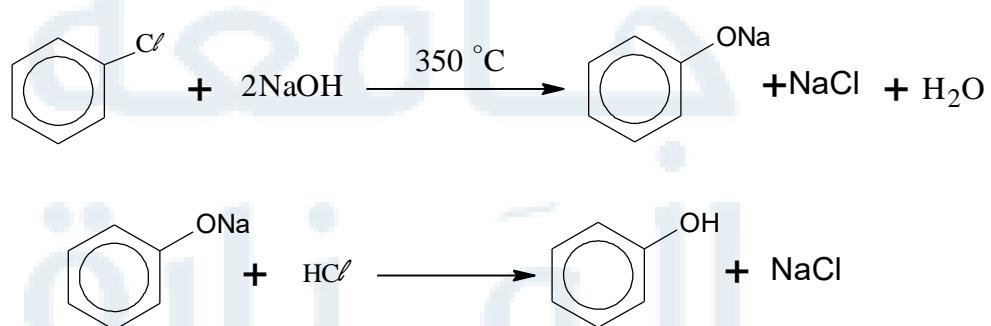
١- الانصهار القلوي لبزرن سلفونات الصوديوم Alkali Fusion of Sodium Benzenesulfonate

نقوم ببصهر بزرن سلفونات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم بالدرجة ٣٥٠ درجة مئوية حيث يتكون الملح الصوديومي للفينول والذي يكون منحلاً في الماء و عند تحميض الوسط نحصل على الفينول



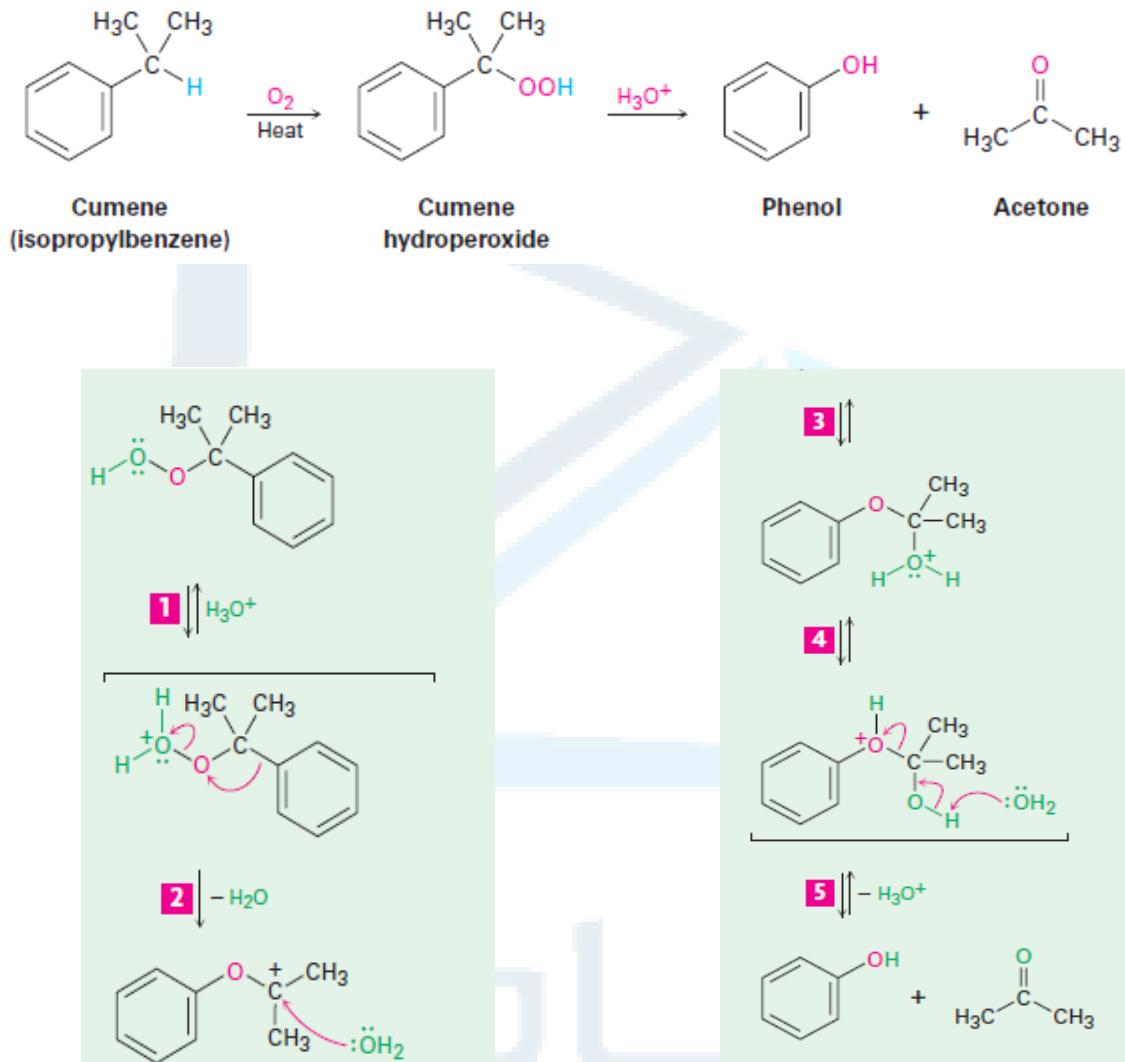
٢- حلمة كلور البنزن: Hydrolysis of Chlorobenzene:

يسخن كلور البنزن مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بالدرجة ٣٥٠ درجة مئوية و تحت ضغط مرتفع فنحصل على فينولات الصوديوم والتي تعطي بوجود حمض قوي مثل حمض كلور الماء الفينول



٣- تحضير الفينول انطلاقاً من الكومن:

تم أكسدة ايزوبروبيل البنزن و المعروف بالكومن ياستخدام الاكسجين في درجة حرارة مرتفعة بالية جذرية فنحصل على فوق اكسيد الكومن و الذي يعطي بالحلمة في وسط حمضي الكومن وفق المعادلة التالية



ثالثاً الخواص الفيزيائية :Physical Properties

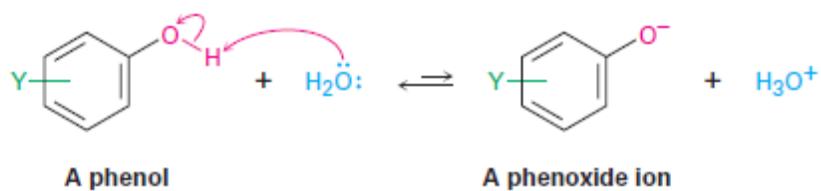
الفينولات غالباً مركبات صلبة، وبعض مركبات ألكيل فينولات مثل *m*-كريزول سائلة. يملك القسم الأعظم من الفينولات رائحة مميزة. إن وجود مجموعات الهيدروكسيل في جزيئات الفينولات يجعلها قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئية Intermolecular Hydrogen Bonds وإن درجات غليانها أعلى من درجات غليان الفحوم الهيدروجينية التي تملك نفس الوزن الجزيئي .

تملك الفينولات انحلالية معتدلة في الماء بسبب مقدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية قوية مع جزيئات الماء.

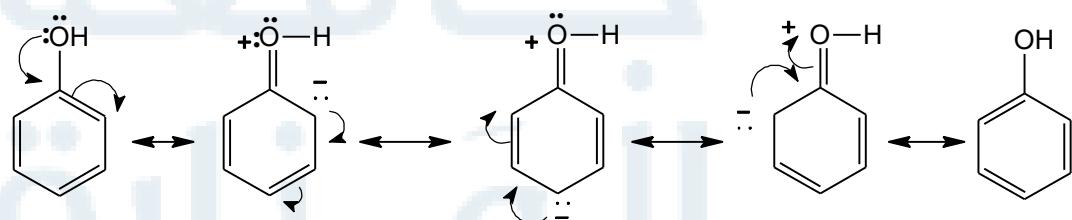
رابعاً المجموعة الوظيفية والفعالية: Functional Group and Reactivity

ان ارتباط مجموعة الـپيدروکسيل بالحلقة العطرية يكسبها مميزات هامة:

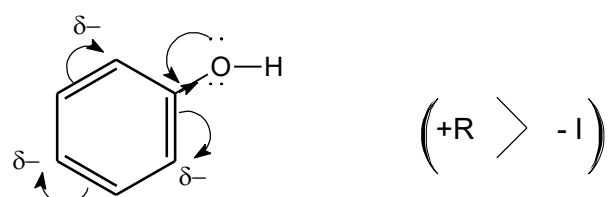
فيها ثبات شاردة الفينوكسيد الذي يحصل نتيجة لتوزع الشحنة بمشاركة المدارات باي بالحلقة العطرية: في الكحولات وبالتالي الفينولات أكثر حموضة من الكحولات حيث ان الزيادة في زلوقية الهيدروجين يسأهم في زيادة في زلوقية الهيدروجين (قدرة أكبر على التشرد) فالرابطة O-H في الفينولات أكثر استقطابية منها



- ٢- زيادة في قوة الرابطة C-O : نتيجة مشاركة الزوج الالكتروني للأكسجين في حادثة الطنين مع الكترونات باي مما يؤدي إلى صعوبة فصم الرابطة باي



ملاحظة ان التأثير الطيني المانح لمجموعة الفينول اقوى من التأثير التحريرى الساحب لها

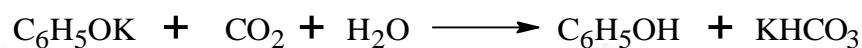


خامساً الخواص الكيميائية : Chemical Properties

أولاً الحموضة : Acidity

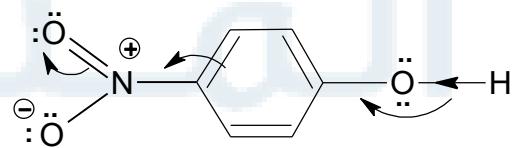
تبدي الفينولات خواص حمضية ولا تبدي خواص أساسية، ومما يدل على أن الفينولات أكثر حموضة من الكحولات هو أن الفينولات تتفاعل مع المحاليل المائية للقلويات معطيةً أملحاً تسمى بالفينوكسیدات . والفينوكسیدات أكثر استقراراً من الألكوكسیدات بسبب عدم التموضع أو الطنين الذي يتم على الحلقة العطرية .

الفينول أقل حموضة من حمض الكربون، حيث تظهر حموضة الفينول الضعيفة بعدم تفاعله مع ثاني كربونات الصوديوم من جهة وبقدرة حمض ضعيف مثل حمض الكربون طرده من ملحه من جهة أخرى:

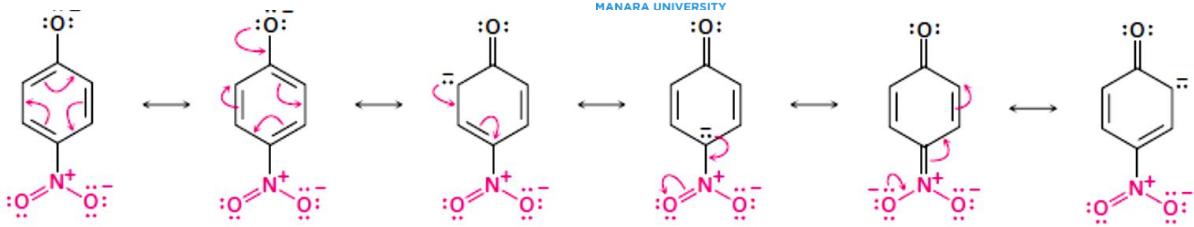


تزداد حموضة الفينولات عند وجودمجموعات ساحبة للإلكترونات على الحلقة العطرية بسبب العاملين التاليين

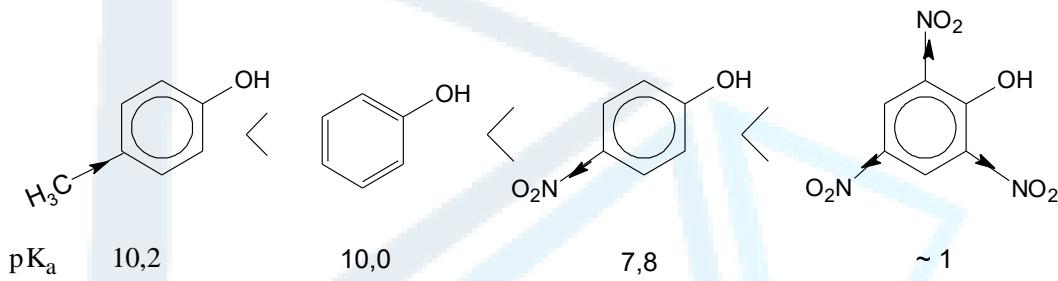
- يسهل الفعل التحريري الساحب للإلكترونات (-) للمجموعة NO_2 فصم الرابطة O-H



- إن شوارد أورتو وبارا نيتروفينات الصوديوم تكون أكثر ثباتاً من شوارد الفينوكسید بسبب مشاركة مجموعة النيترو بالحادثة الطينية:



كذلك نلاحظ زيادة الحموضة بزيادة عدد المجموعات الساحبة على الفينول



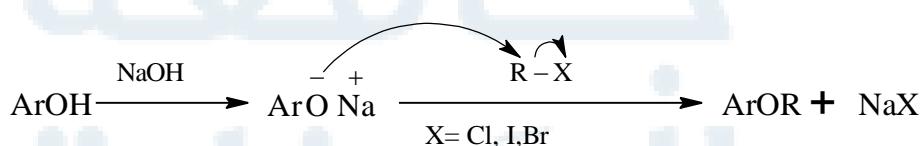
ثانياً تفاعلات الاستبدال النيوكلويوفيلاية:

١- التفاعل مع المشتقفات الهايوجينية: تعتبر الفينولات نيوكلويوفيلات ضعيفة وذلك بسبب الفعل

الميزوميري المانح (+R) لمجموعة الهيدروكسيل وهي نيوكلويوفيلات أضعف من الماء.

لاستخدم الفينولات في تفاعلات التبادل النيوكلويوفيلاية بسبب الخواص النيوكلويوفيلاية الضعيفة

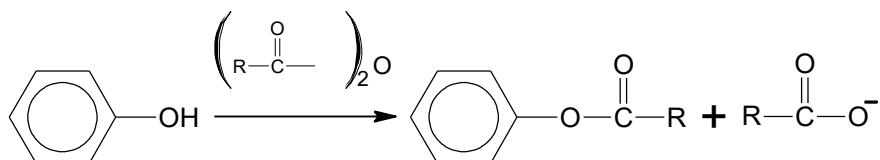
لفينولات وإنما تستخدم أملاحها مع المعادن القلوية (الفينوكسیدات).

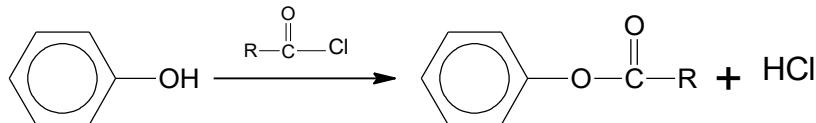


٢- أسيلة الفينولات: تتفاعل الفينولات مع بلاماءات الحموض الكربوكسيلية ومع كلوريدات الحموض

لتعطي استرات، وهذه التفاعلات مشابهة تماماً لتفاعلات الكحولات مع هذه المركبات.

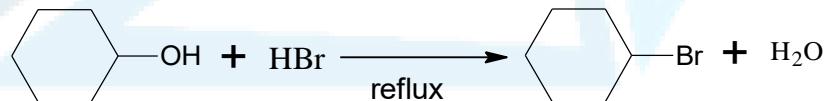
MANARA UNIVERSITY



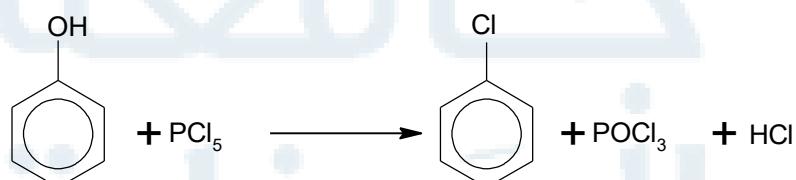


٣-استبدال مجموعة الهيدروكسيل:

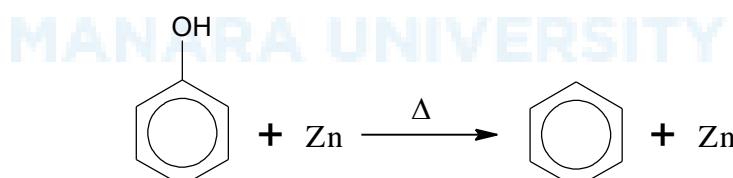
من التفاعلات التي تشير إلى أن الرابطة C-O في الفينولات أقوى من الرابطة C-O في الكحولات هو عدم تكون بروم البنزن عند تسخين الفينول مع حمض بروم الهيدروجين .



يمكن استبدال زمرة الهيدروكسيل بذرة كلور أو بروم وذلك باستخدام خماسي كلوريد الفوسفور



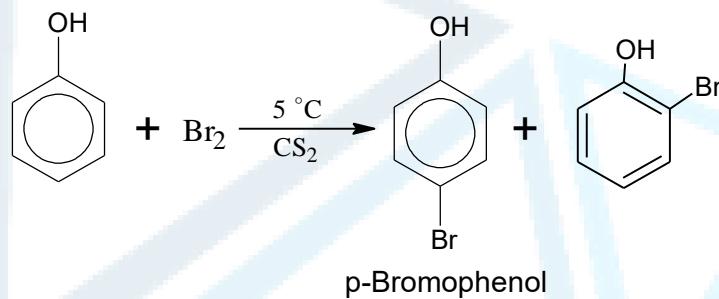
يؤدي تسخين الفينول مع مسحوق التوبياء في درجات الحرارة المرتفعة إلى الحصول على الفحوم الهيدروجينية المموافقة:



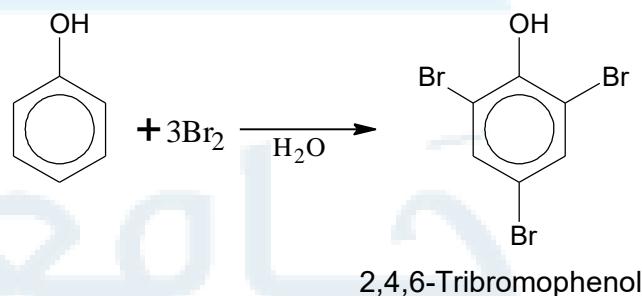
ثالثاً تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية المشتركة مع جميع الجمل العطرية

Substitution Reactions

Bromination - ١ البرومة:

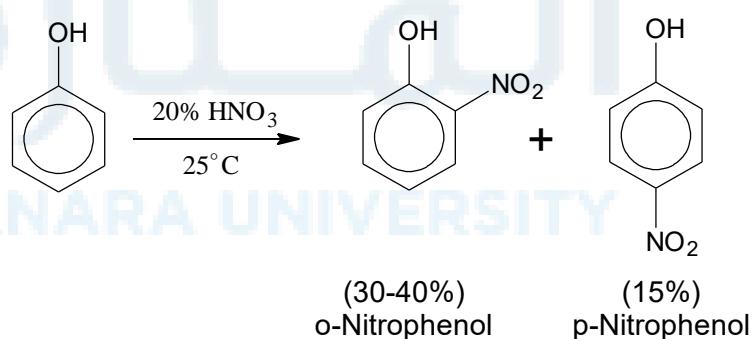


تتم برومة الفينول في وسط مائي بسرعة كبيرة وتؤدي إلى الحصول على ٢، ٤، ٦-ثلاثي بروم الفينول:



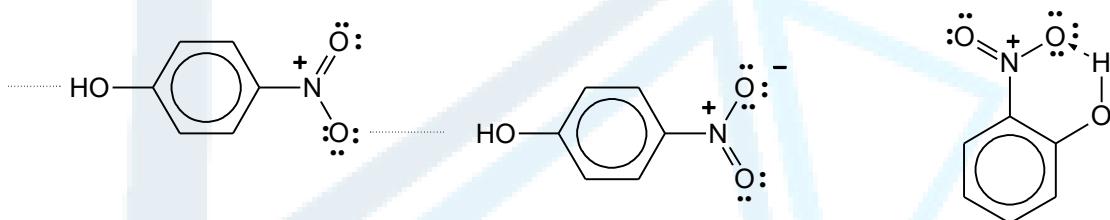
٢- النترجة Nitration: يتفاعل الفينول مع حمض الأزوت الممدد ويعطي مزيج من (-o) و (-p)

نيتروفينول:



يمكن فصل المماكبين (-o-) و (-p-) عن بعضهما بواسطة الجرف ببخار الماء Steam Distillation

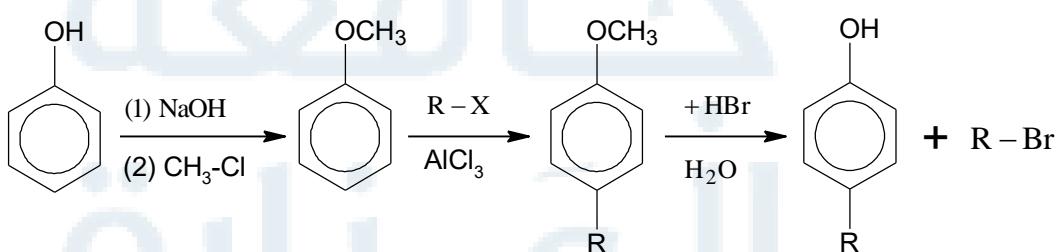
ملاحظة المماكب أورتو نترو فينول أكثر تطايرًا بسبب امكانية تشكيل الرابطة الهيدروجينية الداخلية فيه
و بالتالي تمنع الارتباط بين جزيئاته اما المماكب بارا نترو فينول أقل
تطايرًا بسبب امكانية تشكيل الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاته Intermolecular Hydrogen bond مما
يسبب تجمعاً بين جزيئاته



٢ - تفاعل فريدل-كرافت للألكلة : Alkylation

من الضروري حماية الزمرة الفينولية بتحويلها إلى وظيفية ايتيرية قبل إجراء تفاعل الألكلة والأسيلة ثم تحريرها بمجرد انتهاء الألكلة أو الأسيلة وذلك نظراً لإمكانية حدوث التفاعل بين زمرة الهيدروكسيل وحمض

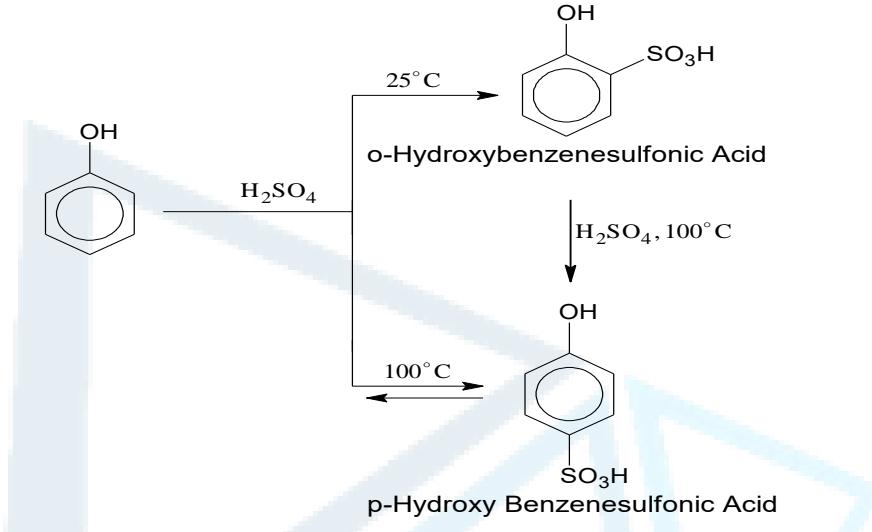
لويس :



٣ - السلفنة Sulfonation: يتفاعل الفينول مع حمض الكبريت المركب ويعطي بشكل رئيسي المشتق (-o-)

إذا ما أجري التفاعل بالدرجة 25 °C في حين يكون المشتق (-p-) هو الناتج الرئيسي إذا ما أجري

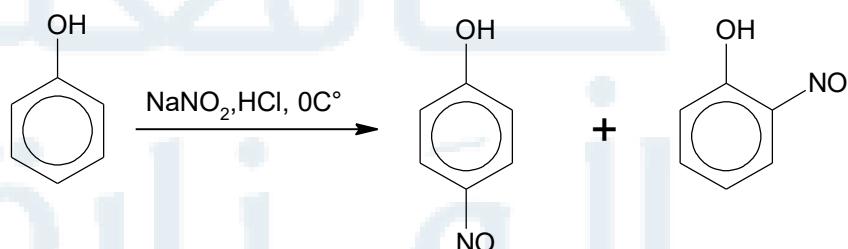
التفاعل بالدرجة 100 °C



رابعاً تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية الخاصة بالنووي المنشطة

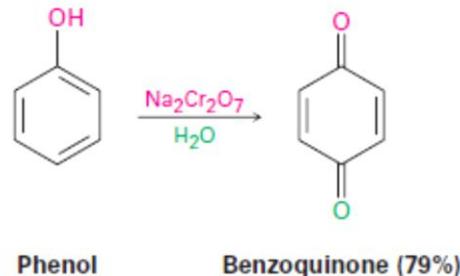
١ - النترزة : Nitrosation

تفاعل الفينولات مع حمض الأزوتى ويتشكل المماكب بارا نيتروزو فينول بشكل رئيسي وأثار ضئيلة من أورتو نيتروزو الفينول، وتتم النترزة بسهولة على الرغم من أن أيون التتروزونيوم NO_2^+ كاشف إلكتروفيلي ضعيف الفعالية وهذا يشير إلى الفعالية الشديدة للحلقة في مركب الفينول ومشتقاته:

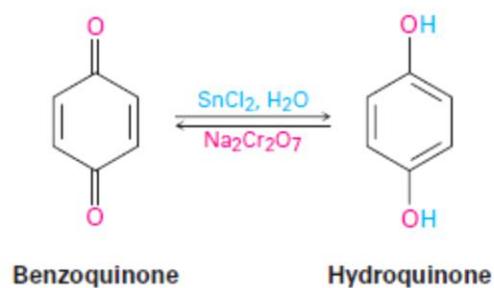


٢- الأكسدة **Oxidation**: تتم أكسدة الفينول بوجود كرومات الصوديوم ليعطي البتزوكينون او

Cyclohexa2,5 diene-1,4-dione

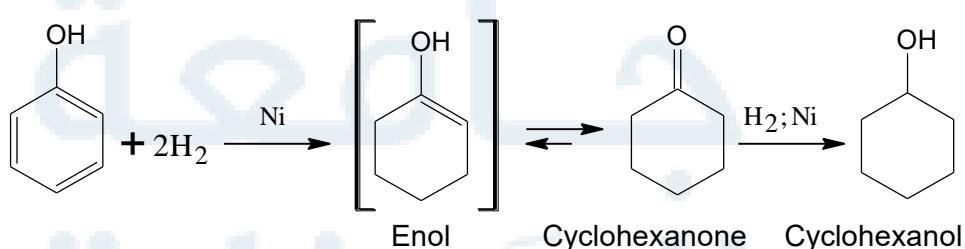


يمكن إرجاع البنزوكيينون إلى هيدروكيينون باستخدام عوامل مرجعة مثل $\text{NaBH}_4, \text{SnCl}_2$



3- الهدرجة **Hydrogenation**: تسمح الهدرجة الوساطية للفينول بالحصول على حلقي الهكسانول

ويتشكل كمركب وسطي حلقي الهكسانون:



الأمينات العطرية

AROMATIC AMINES

مقدمة Introduction

تعتبر الأمينات العطرية مشتقات للنشادر حيث يمكن ان ترتبط مجموعة الأmineo مباشراً بالحلقة العطرية مثل $C_6H_5-NH_2$ و $CH_3-C_6H_4-NH_2$ ، وقد ترتبط مجموعة الأمينو بالسلسلة الجانبية مثل $C_6H_5-CH_2-$ NH_2 وفي هذه الحالة تكون خواصها مشابهة لخواص الأمينات الأليفاتية.

تقسم الأمينات العطرية إلى :

أمينات أولية AR-NH₂ . Primary Amines

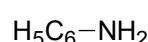
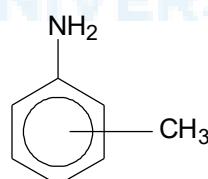
ثانوية Ar₂NH Secondary

ثالثية Ar₃N . Tertiary

وذلك تبعاً لعدد المتبادلات المرتبطة بذرة الأزوت. ويمكن أن تكون أمينات مختلطة والتي يدخل في تركيبها جذور عطرية وجذور أليفاتية .

أولاً التسمية : Nomenclature

التسميات الشائعة تستخدم بعض التسميات الشائعة لبعض الأمينات العطرية المعروفة مثل:

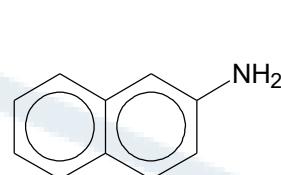


Anizidine(o,m,p)

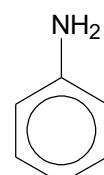
Toluidine (o,m,p)

Aniline

تسمى الأمينات العطرية الأولية باسم الفحم الهيدروجيني مسبوقةً بكلمة أمينو Amino. أو تسمى أيضاً بإضافة اللاحقة أмин amino إلى اسم الجذر المشتق من الفحم العطري أو إلى اسم الفحم العطري.

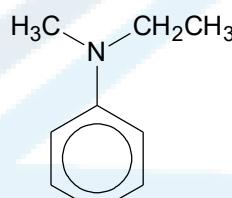


β -Naphthylamine

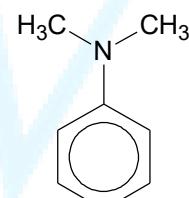


Phenylamine
(Bezenenamine)

تسمى الأمينات الثانوية والثالثية كنواتج تبادل ذرتي الهيدروجين الوظيفيتين في الأمين الأولي كما يلي :



N-Ethyl-N-Methylaniline



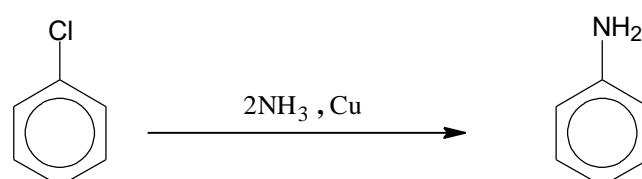
N,N-Dimethylaniline

ثانياً تحضير الأمينات العطرية Preparation of Aromatic Amines

١- إرجاع مركبات النيترو العطرية : يتم الإرجاع باستخدام (Fe, Zn, Sn) وحمض كلور الماء:

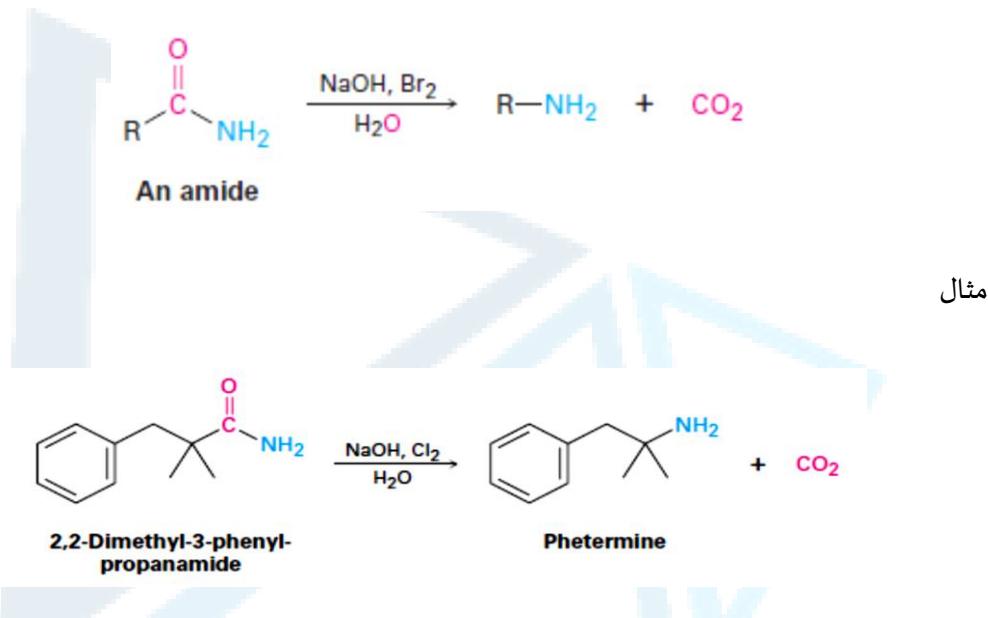


٢- انطلاقاً من كلور البنزن: يتم استبدال ذرة الكلور بمجموعة أمينو وذلك بمعالجته بالنشادر في درجة حرارة مرتفعة وضغط مرتفع وبوجود وسيط من النحاس

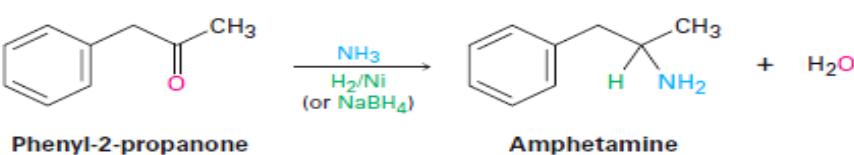


٣- اعادة ترتيب هوفمان: حيث يعالج الاميد غير المستبدل مع اساس قوي في وسط مائي حاوي على البروم

فيحدث اعادة ترتيب و يتشكل الامين الذي ينقص ذرة كربون واحدة عن الاميد المستخدم في التفاعل



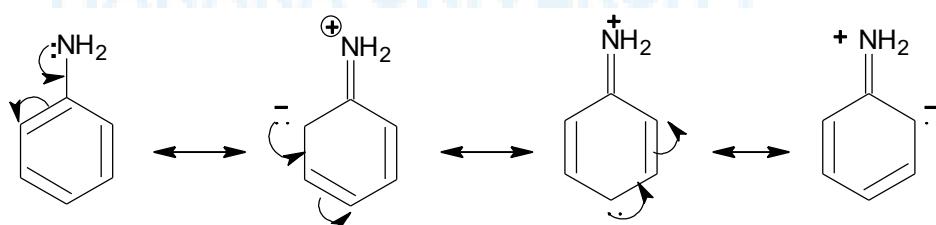
يتم التفاعل في خطوة واحدة بوجود الامونيا و عامل مرجع كالهيدروجين بوجودnickel



ثالثاً البنية والفعالية Structure and Reactivity

يشارك الزوج الإلكتروني الحرلندة الأزوت بالحادثة الطينية مع الإلكترونات π في الحلقة العطرية، حيث

يمكن تمثيل الفعل $R+ + \text{Lجموعة الأمينو بالصيغ المحددة التالية:$



رابعاً الخواص الكيميائية Chemical Properties

١- خواص المجموعة : NH₂

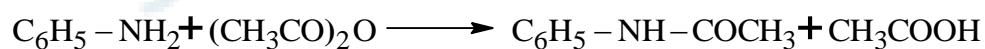
١- الخاصية الأساسية: تعتبر الأمينات العطرية أقل أساسية من الأمينات الأليفاتية نتيجة مشاركة الزوج الإلكتروني الحر على الأزوت في الحادثة الطينية مع الإلكترونات π في الحلقة العطرية. يؤدي وجود زمرة ساحبة كالنترو او -CN على الحلقة العطرية إلى انفصال اساسية لانيلين في حين ان المجموعات مثل -OCH₃, CH₃, NH₂ تؤدي إلى زيادة الأساسية

يوضح الجدول التالي زيادة الأساسية وفقاً للزمرة الوظيفية الموجودة

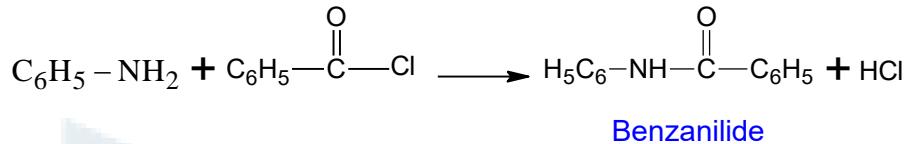
$\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	$\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$	$+$	$-\text{OH}$
Substituent, Y					pK _a	
Stronger base	-NH ₂				6.15	
	-OCH ₃				5.34	Activating groups
	-CH ₃				5.08	
	-H				4.63	
	-Cl				3.98	
	-Br				3.86	
	-CN				1.74	Deactivating groups
	-NO ₂				1.00	

A vertical color scale arrow on the left indicates increasing basicity from bottom (Weaker base) to top (Stronger base).

٢- التفاعل مع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية وبلاماءاتها:



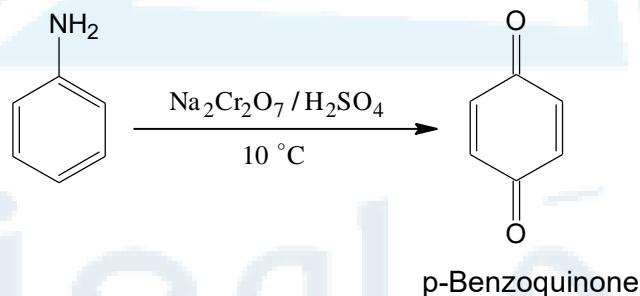
Acetanilide



٣- إدخال جذر الألكيل (الألكلاته): يتفاعل الأنيلين مع هاليدات الألكيل معطياً الأمينات الثانوية ثم الثالثية، ويمكن أن يستمر التفاعل حتى الحصول على ملح الأمونيوم الرباعي (تفاعل هو夫مان):



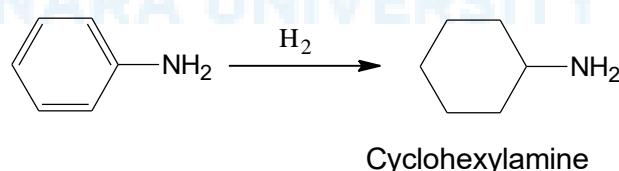
٤- الأكسدة: تؤدي أكسدة الأنيلين بالمزيج الكرومي إلى الحصول على p-بينزوكينون:



خامساً تفاعلات النواة العطرية

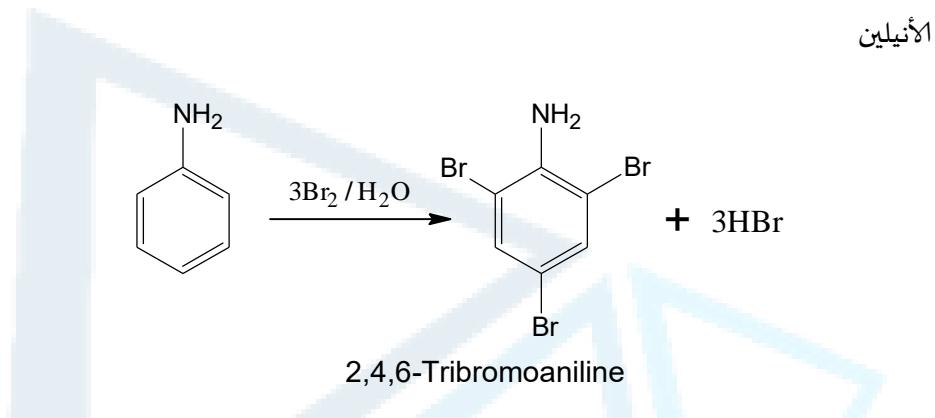
١- **المهدرجة: Hydrogenation**: تؤدي هدرجة الأنيلين بالهيدروجين بوجود وسيط إلى تحول حلقى

هكسيل أمين

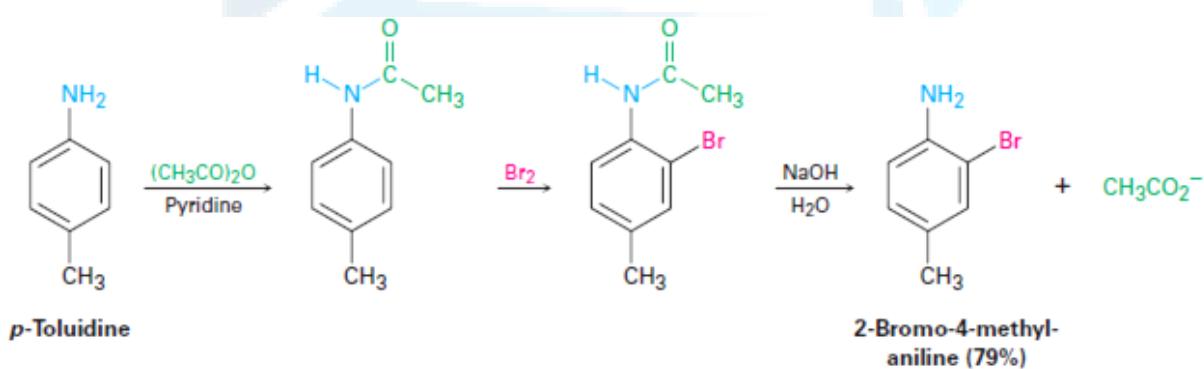


٢- تفاعلات الاستبدال الالكتروفilyية العامة للأنيلين والفحوم الهيدروجينية

-١- **الهالجنة Halogenation** تعطي برومة الأنيلين بوجود ثلاث جزيئات من البروم 6.4.2 ثلاثي بروم



يمكن الحصول على أحدى بروم الأنيلين عن طريق تثبيط النواة العطرية بتحويل الأنيلين إلى الأسيت
أنيليد بلي ذلك برومة الأميد الناتج ثم تحويل الأميد إلى أمين مرة أخرى بوساطة الحلمة الأساسية:

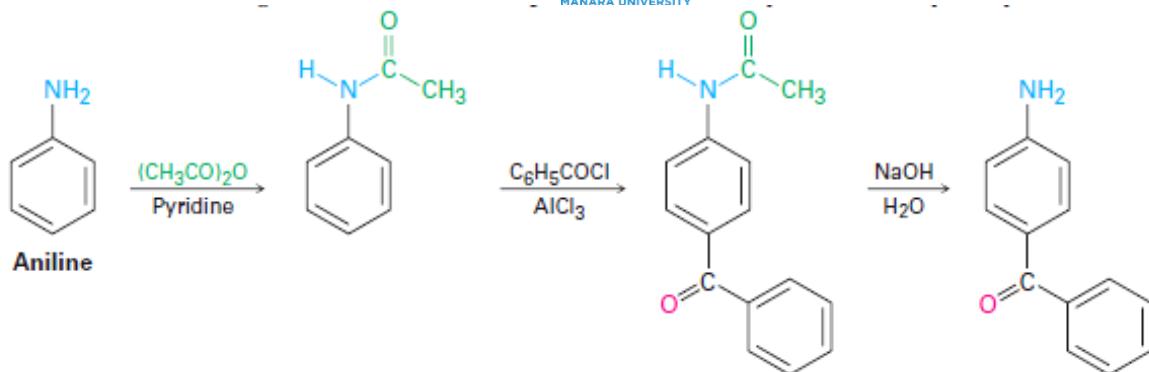


- تفاعلات فريدل كرافت Friedel Crafts Acylation يجب حماية المجموعة الامينية وذلك بمعاملتها

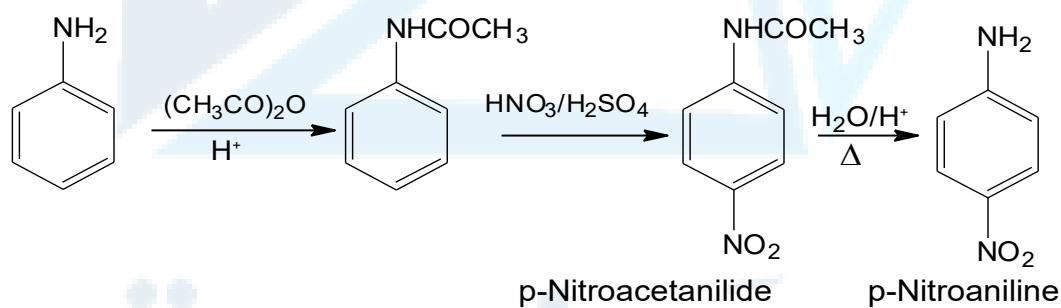
مع بلا ماء حمض الخل في وسط من البريدين حيث ينتج الاستيت أميد الموافق الذي يعطي بتطبيق

شروط اسيلة فيديل كافت ناتج الاسيلة ثم نقوم بعملية الحلمية في وسط قلوي لتحرير الزمرة

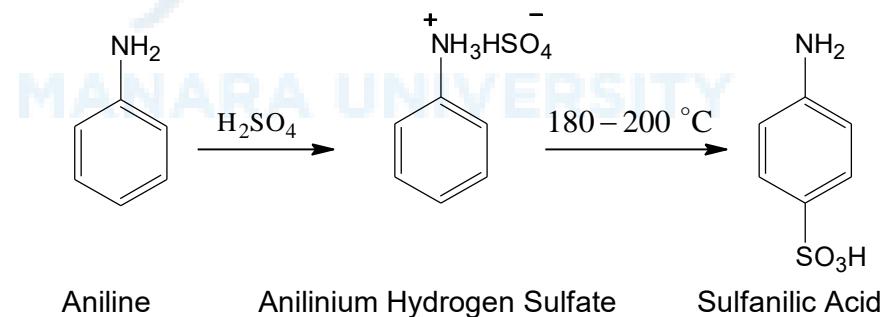
الحامية للأمين



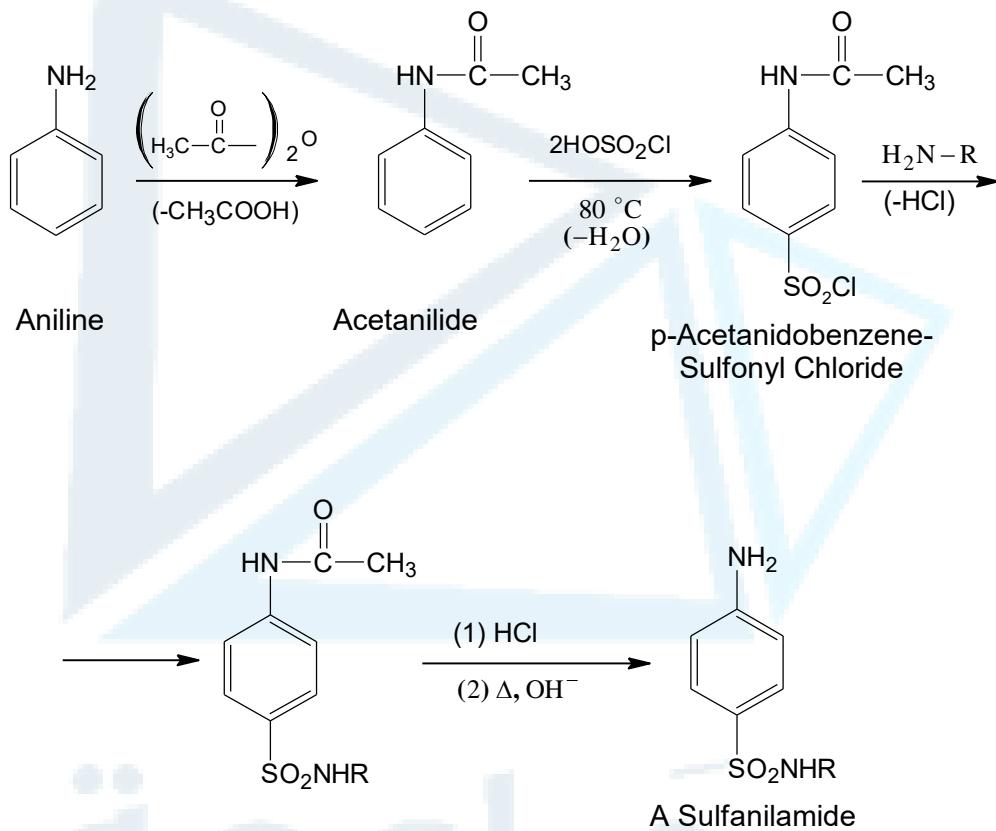
-٣- النترجة Nitration: يفضل عند نترجة الأمينات العطرية تحويلها إلى أميدات وذلك بسبب حساسية مجموعة الأمين إلى الأكسدة بحمض الأزوت:



-٤- السلفنة Sulfonation: يشكل حمض الكبريت المركب مع الأنيلين ملح كبريتات الأنيلينيوم الحامضية والتي تفقد جزيء ماء بالدرجة 200 °C لتعطي حمض السلفاميک Sulfamic Acid والذي يعني إعادة ترتيب داخل الجزيء ليعطي حمض السلفانيليک:



٥- اصطناع أدوية السلفا: Synthesis of Sulfa Drugs



deals

öJli áJi

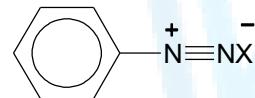
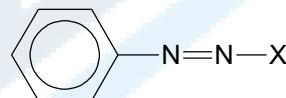
MANARA UNIVERSITY

أملاح الديازونيوم

Diazonium Salts

مقدمة

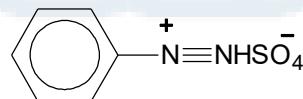
تحتوي أملاح الديازونيوم على الزمرة الوظيفية ثنائية الأزوت، وتكون هذه الزمرة مترتبة بالحلقة العطرية من جهة، ومرتبطة بشرببة معاكسه من جهة أخرى:



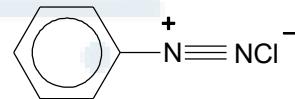
أولاً التسمية Nomenclature

تسمى مركبات الديازونيوم باعتبارها أملاحاً لشرجبة الديازونيوم فنضع أولاً اسم الشاردة السالبة ثم اسم

الفحm العطري متبعاً بكلمة ديازونيوم:



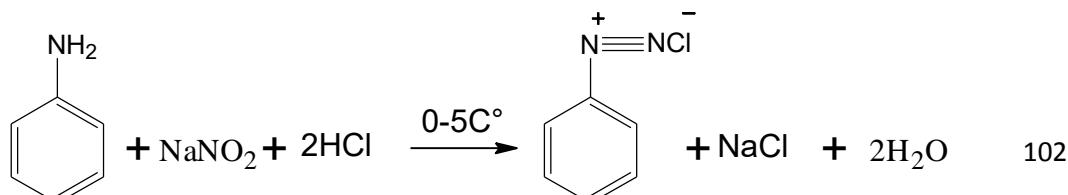
Benzene Diazonium Sulfate



Benzene Diazonium Chloride

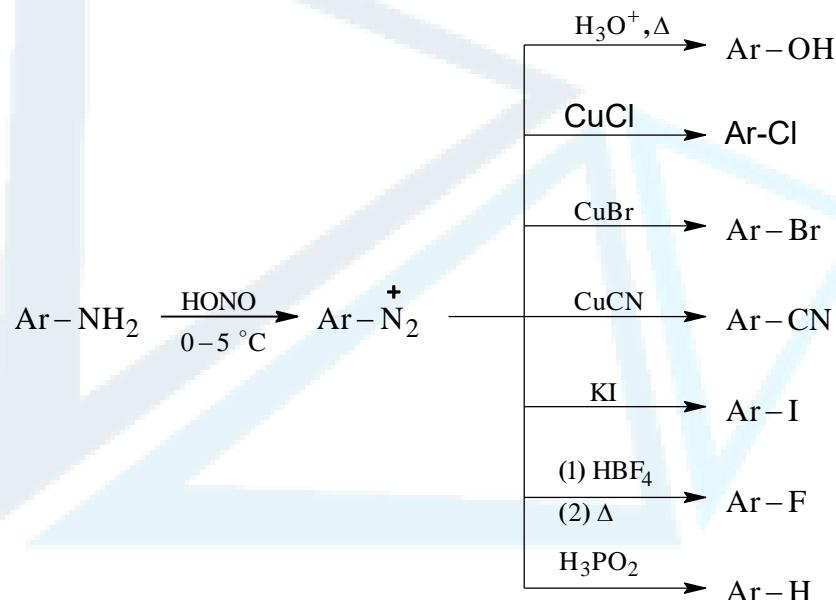
ثانياً التحضير Preparation

١- فعل حمض الأزوت (الدبلأزوت) تحضر أملاح الديازونيوم من تفاعل الانيلين مع حمض الأزوت



ثالثاً الخواص الكيميائية

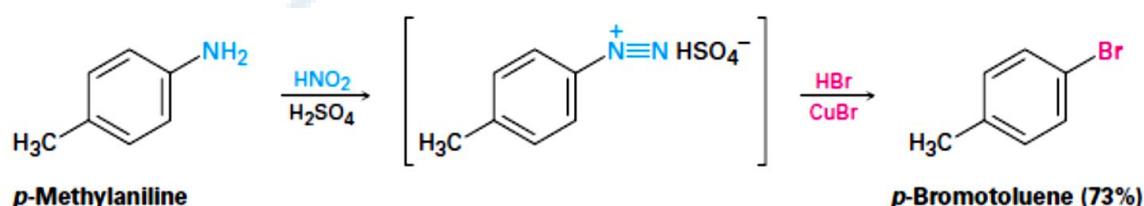
تحضر أملاح الديازونيوم من تفاعل الأنيلين مع حمض الأزوتi وهذه الأملاح مفيدة لأن مجموعة الديازونيوم يمكن ان تغادر و تستبدل بنويوكليوفيل في تفاعلات الاستبدال كما يلي

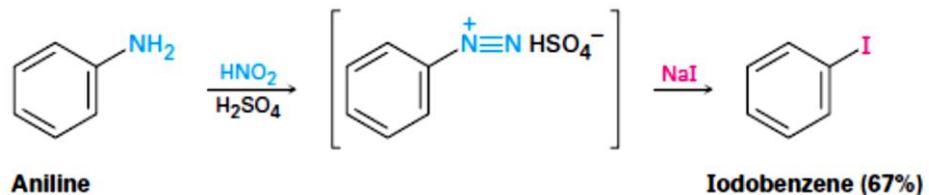


أ- تفاعلات الاستبدال التي تترافق مع انطلاق الأزوت:

استبدال (-I, -Br, -F) ب N_2^+ (تفاعل ساندمایر Sandmeyer Reaction)

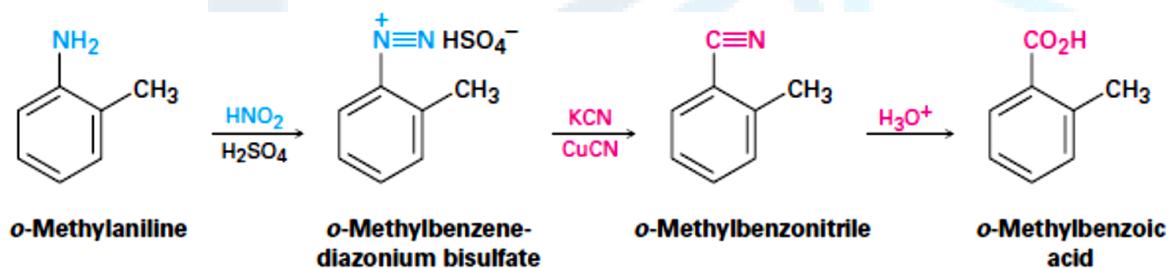
يحضر بروم الاريل بالتفاعل بين ملح الديازونيوم و بروم النحاسي في وسط حمضي . كذلك نحضر برويد البنزن بتفاعل ملح الديازونيوم مع يود الصوديوم وفق المعادلات التالية





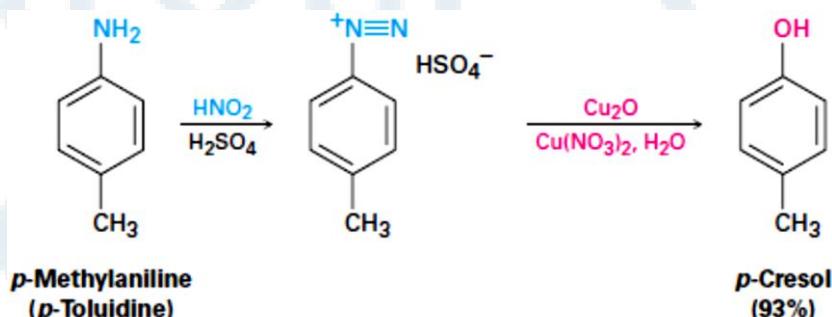
وبشكل مشابه يمكن الحصول على نتريل الاريل ArCN انطلاقا من تفاعل ملح الديازونيوم مع CuCN و يمكن تحويل مجموعة النتريل إلى وظيفة حمضية كربوكسيلية وذلك بالحلمية الحمضية كما في التفاعل

التالي



كما انه بالإمكان استبدال مجموعة الديازونيوم بجموعة هيدروكسيل لإعطاء الفينول حيث يتم التفاعل بوجود اكسيد النحاسي و في وسط من نترات النحاس و الماء . هذا التفاعل مفيد عندما نريد ادخال

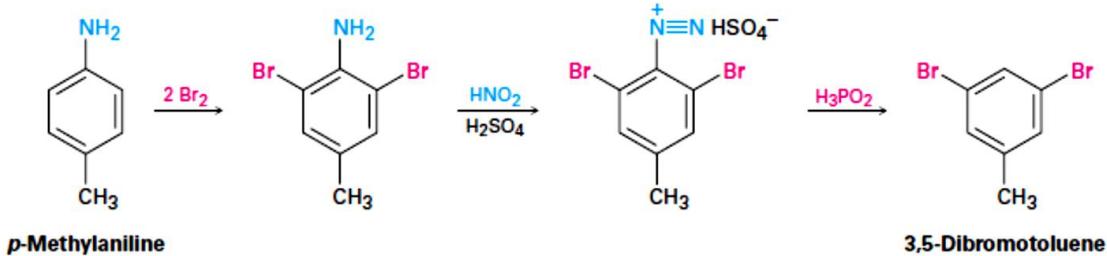
مجموعة هيدروكسيل إلى الحلقة العطرية



- يعطي إرجاع املاح الديازونيوم الارين الموفق ويتم هذا الإرجاع باستخدام تحت حمض الفوسفور

Hypophosphorous acid H_3PO_2

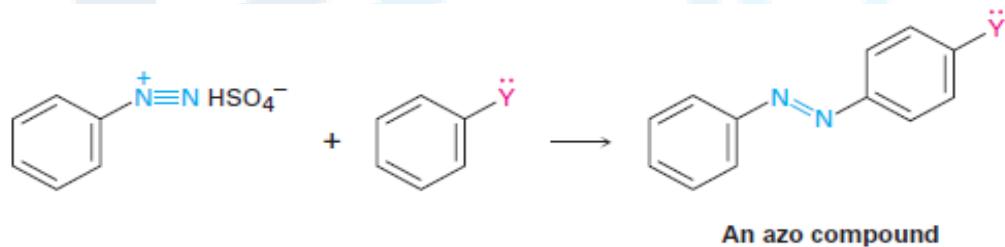
- يفيد هذا التفاعل عندما نريد ادخال مجموعة الامين للاستفادة من تأثيرها الموجه و من ثم ازالتها



٢ - تفاعلات التزاوج :Coupling Reactions

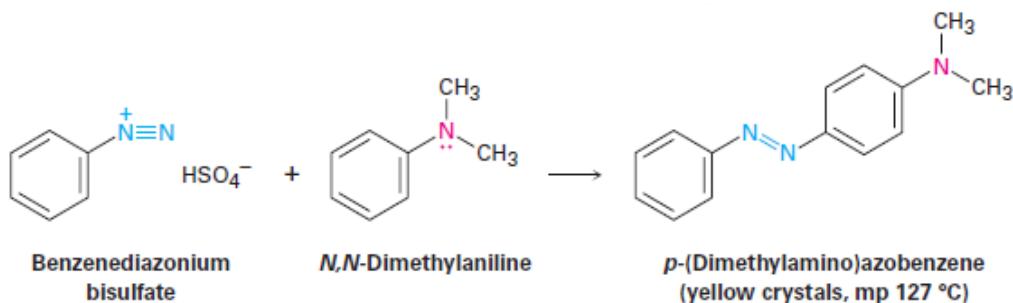
تخضع أملاح الديازونيوم لتفاعلات تزاوج مع حلقات عطرية فعالة كالفينول والأنيلين معطية مركبات

ملونة تسمى مركبات الأزو Azo compounds Ar-N=N-Ar'



ان مركبات الأزو مستعملة على نطاق واسع حيث تستعمل كصبغات للملابس وكمواد ملونة مثل بارا دا

ميتييل أمينو آزو البنزن الذي استعمل كمادة ملونة



المشتقات الكربونيلية العطرية

AROMATIC CARBONYLIC DERIVATIVES

مقدمة Introduction

تحتوي المشتقات الكربونيلية العطرية على مجموعة كربونيل مرتبطة مباشرةً بالحلقة العطرية أو ترتبط أحياناً بالسلسلة الجانبية . تقسم هذه المركبات إلى :

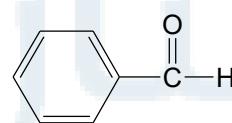
الألدهيدات العطرية Aromatic Aldehydes (عندما تكون مجموعة الكربونيل مرتبطة بذرة هيدروجين) .

الكيتونات العطرية Aromatic Ketones عندما ترتبط مجموعة الكربونيل بمجموعة ألفيلية أو أريلية إلى جانب ارتباطها بالحلقة العطرية .

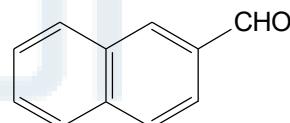
الألدهيدات العطرية:

أولاً التسمية Nomenclature : تسمى الألدهيدات العطرية التي ترتبط فيها زمرة الألدهيد مباشرةً

بالحلقة بإضافة اللاحقة كـ *Carbaldehyde* إلى اسم الجملة الحلقيه:

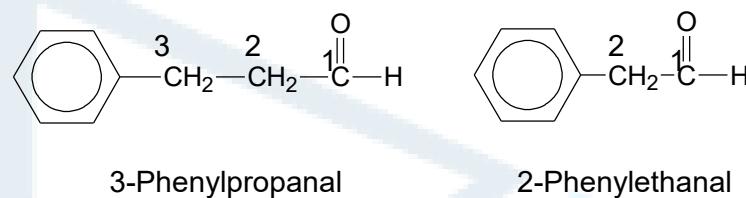


Benzenecarbaldehyde



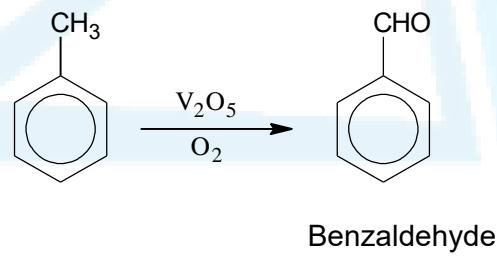
2-Naphthalene Carbaldehyde

عندما تكون المجموعة الألدهيدية مرتبطة بالسلسلة الجانبية فيسمى المركب باسم الفحم الهيدروجيني الذي يحوي أطول سلسلة كربونية تحتوي على الوظيفة الألدهيدية وتضاف النهاية آل (-al) في نهاية الاسم :



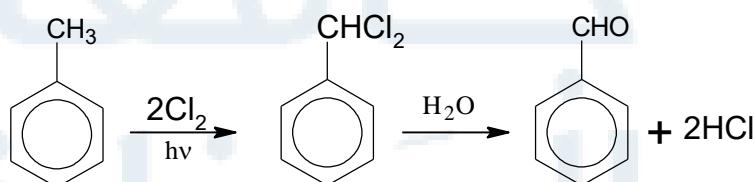
ثانياً التحضير:

١- أكسدة التولوين: تم أكسدة التولوين باستخدام خماسي أكسيد الفناديوم ليعطي البنزاًلديد



٢. حلمة ثنائية كلورفينيل ميتان: يتم الحصول على ثنائية كلور البنزيلدين انطلاقاً من التولوين وتعطي

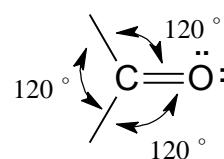
عملية الحلمة البنزاًلديد



المجموعة الوظيفية والفعالية:

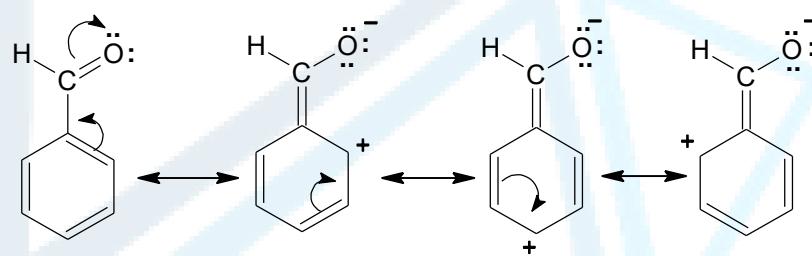
تملك مجموعة الكربونيل بنية مستوية.

أ- البنية: Structure



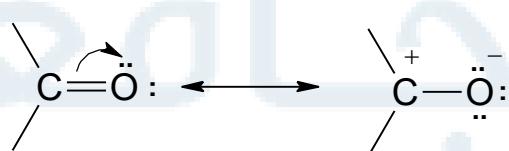
تقع جميع روابط الكربون في زمرة الكربونيل في مستوى واحد، لذلك فإن الزوايا بين الروابط تكون متساوية وتتساوى 120° تقريباً.

يسمح الترافق الحاصل بين مجموعة الكربونيل والنواة العطرية لمجموعة الكربونيل أن تمارس على هذه النواة تأثيراً طنيناً ساحباً (-R أو M) (المجموعة الوظيفية والنواة العطرية توجدان في نفس المستوى):



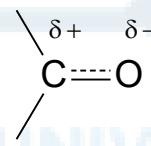
Resonance Effect of - CHO

بـ- الفعالية الكيميائية: إن مجموعة الكربونيل مجموعة مستقطبة بسبب انزياح الزوج الإلكتروني للرابطة π إلى ذرة الأوكسجين الأكثر كهرسلبية وتوجد مجموعة الكربونيل على شكل هجبي بين الشكلين



الحدفين الآتيين:

يمكن أن نكتب صيغة الهجين الطيني للمجموعة الكربونيلية على الشكل الآتي:



► بما أن مجموعة الكربونيل شديدة الاستقطابية فهي مهيأة لهجوم الكواشف النيوكليوفيلية وبالتالي تعطى تفاعلات ضم نيوكلويوفيلية وذلك بالهجوم على الكربون الوظيفي.

▶ نظراً لارتباط مجموعة الكربونيل مباشرةً بالحلقة العطرية فإن هذه المركبات تتمتع بفعالية خاصة

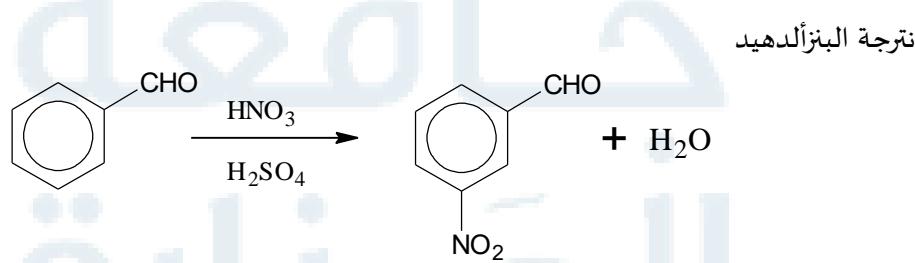
(أقل فعالية من الألدهيدات الأليفاتية) وذلك للأسباب الآتية:

- I. يؤدي الترافق الحاصل بين مجموعة الكربونيل والنواء العطرية إلى تقليل استقطاب مجموعة الكربونيل، وهذا ما يجعل الألدهيدات العطرية أقل فعالية من الألدهيدات الأليفاتية تجاه تفاعلات الضم النيوكليوفيلية.
- II. يؤدي غياب ذرات الهيدروجين الحركية على الكربون- α بالنسبة للمجموعة -CHO- إلى الغاء بعض التفاعلات الخاصة التي تقوم بها الألدهيدات الأليفاتية مثل تفاعلات (التكاثف، الألدللة).
- III. يؤدي التأثير الطيفي (R- أو M-) إلى (تخمير) النواة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفilia، وبالتالي تتم هذه التفاعلات بصعوبة أكبر مما هي عليه في حالة البنزن، ويتم توجيه المتبدلاته الداخلية إلى الحلقة إلى الموقع (m).

الخواص الكيميائية: Chemical Properties

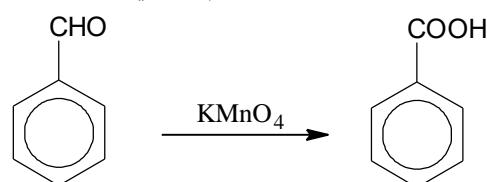
١- تفاعلات النواة العطرية:

A- تفاعل التترجة تتجه مجموعة النترو الداخلية إلى الموقع ميتا بالنسبة للوظيفة الألدهيدية عند

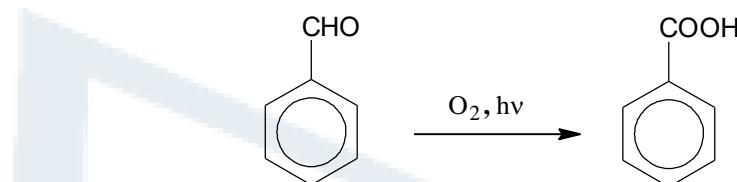


٢- الأكسدة : Oxidation

يملك البنزألدهيد خواص مرجة ضعيفة فهو يرجع كاشف تولانز (محلول ماءات الفضة النشادية) لكنه لا يرجع محلول فهلنج يتأكد بوجود برمونغات البوتاسيوم ليعطي حمض البنزوئيك

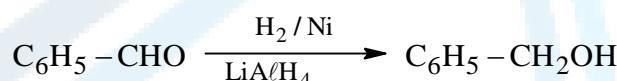


يعاني البنزالدهيد أيضاً تفاعل الأكسدة الذاتية Auto-Oxidation وذلك عند حفظه لفترات طويلة وتتسرب عملية الأكسدة بوجود الضوء والوسطاء (مثل أملاح المعادن) ويتشكل حمض البنزوئيك:

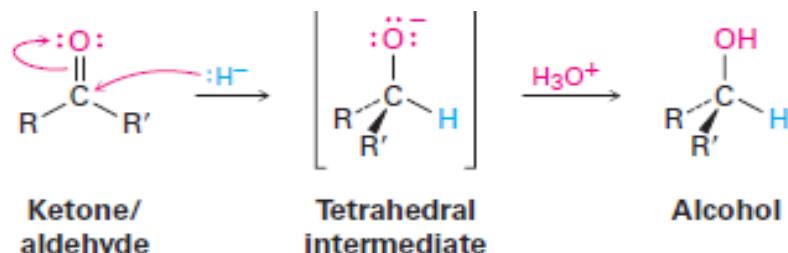


3- الإرجاع :Reduction

تؤدي الهدرجة بحضور الوسطاء H_2/Ni أو باستخدام هيدрид الليثيوم والألمنيوم إلى تحول الكحول الموافق:



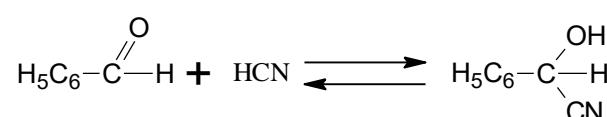
آلية التفاعل



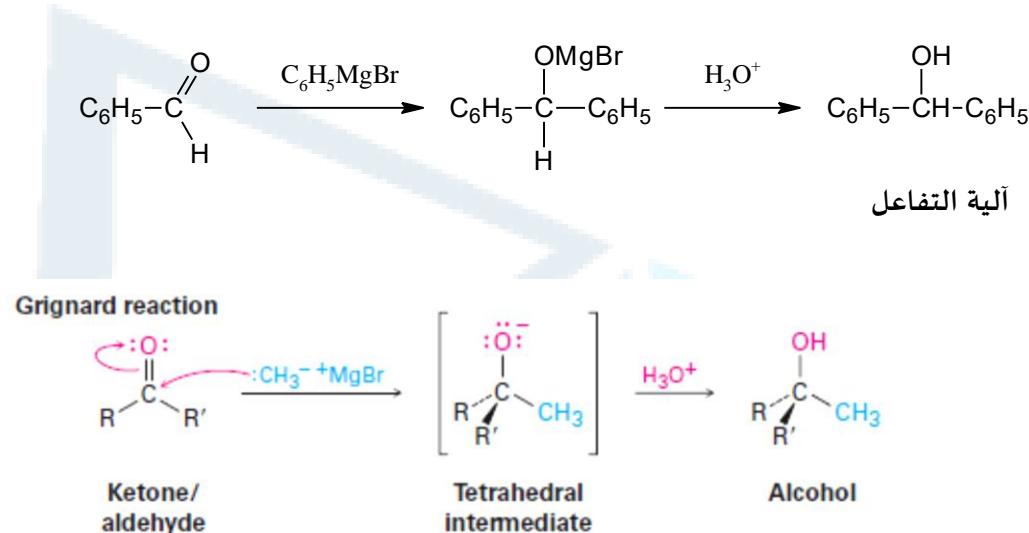
تفاعلات الضم النيوكليفيلية Nucleophilic Addition Reactions

1- ضم سيانيد الهيدروجين HCN : يعطي هذا التفاعل مركب السيانهيدرين cyanohydrin وفق

المعادلة

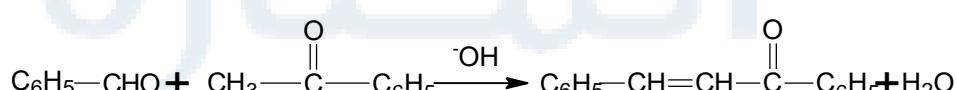
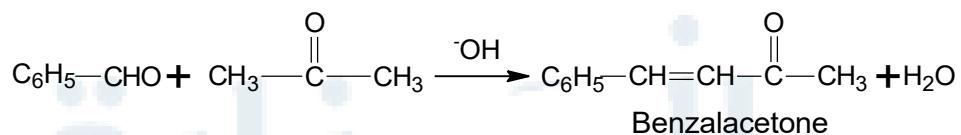
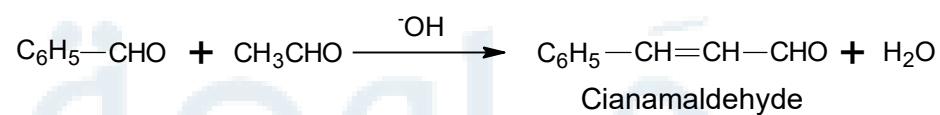


٢- ضم المركبات العضوية المعدنية: ناتج ضم كاشف غرينيلار إلى الألدهيدات هو الكحول الثنائي



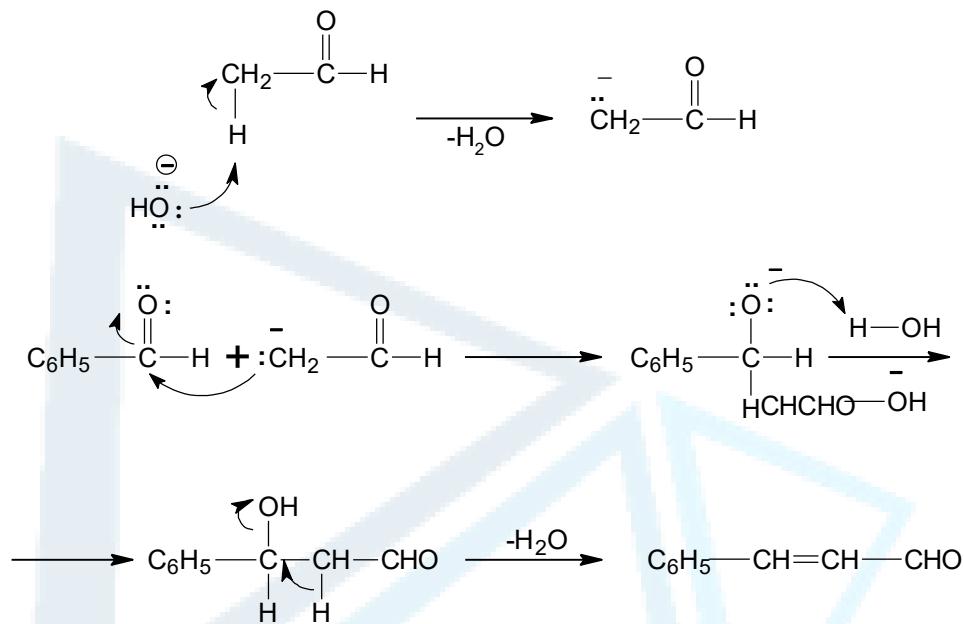
٣- تفاعل كلايزن-شميدت Clasien – Schmidt Reaction: يتم تكافث الألدهيدين أو ألدهيد و كيتون في

وسط قلوي معطياً ألدヒيدات أو كيتونات غير مشبعة. و تسمى هذه التفاعلات بتفاعلات الأدللة - كرتنة



Bezalacetophenone

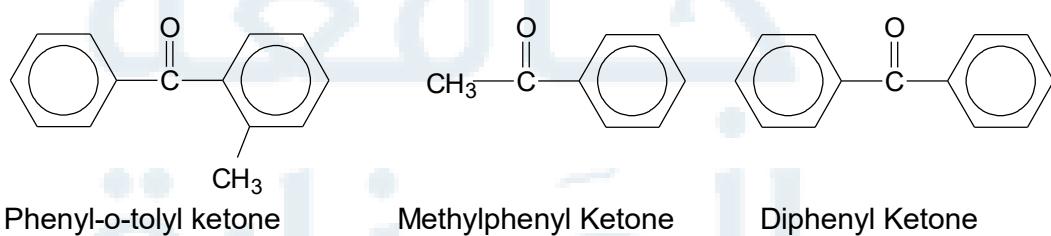
الآلية



الكيتونات العطرية: Aromatic Ketones

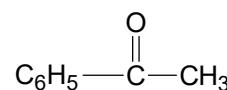
أولاً التسمية: Nomenclature

تسمى الكيتونات العطرية بأسماء الجذور المرتبطة بمجموعة الكربونيل متبوعة بكلمة كيتون:

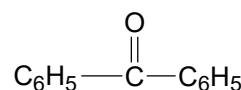


تسمى أيضاً باستخدام اللاحقة phenone (فيينون):

MANARA UNIVERSITY



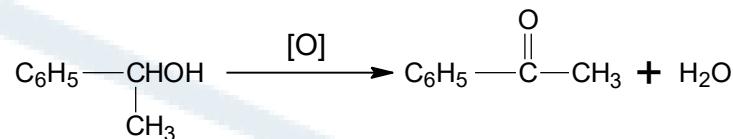
Acetophenone



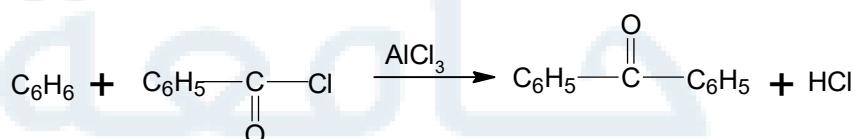
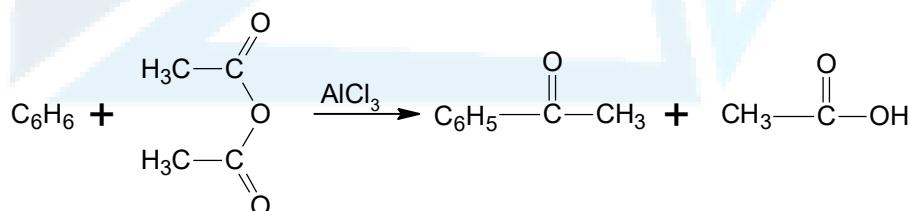
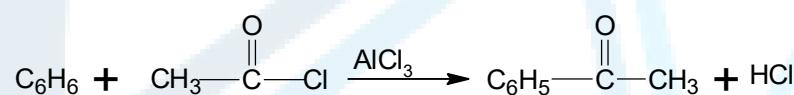
Benzophenone

ثانياً التحضير : Preparation

١- تحضير أكسدة الكحولات العطرية الثانوية: بوجود الأكسجين



٢- أسيلة الفحوم الهيدروجينية العطرية: باستخدام كلوريدات الحمض أو بلاماء الحمض و بوجود حمض لويس



الخواص الكيميائية : Chemical Properties

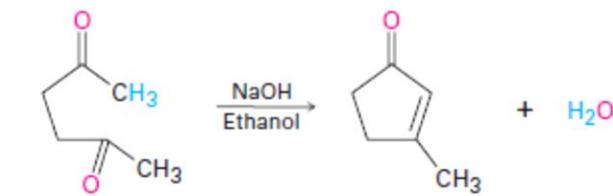
Intramolecular Aldol Reactions: يمكن أن يحدث تفاعل التكافاف ضمن الجزيئة الواحدة في

وسط قلوي حيث يتشكل بدأة الانيون ثم تتم عملية التحلق لنحصل على 3-methyl-2-

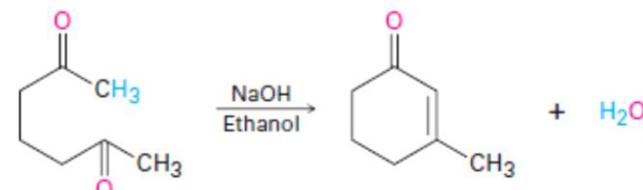
cyclopentenone



جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

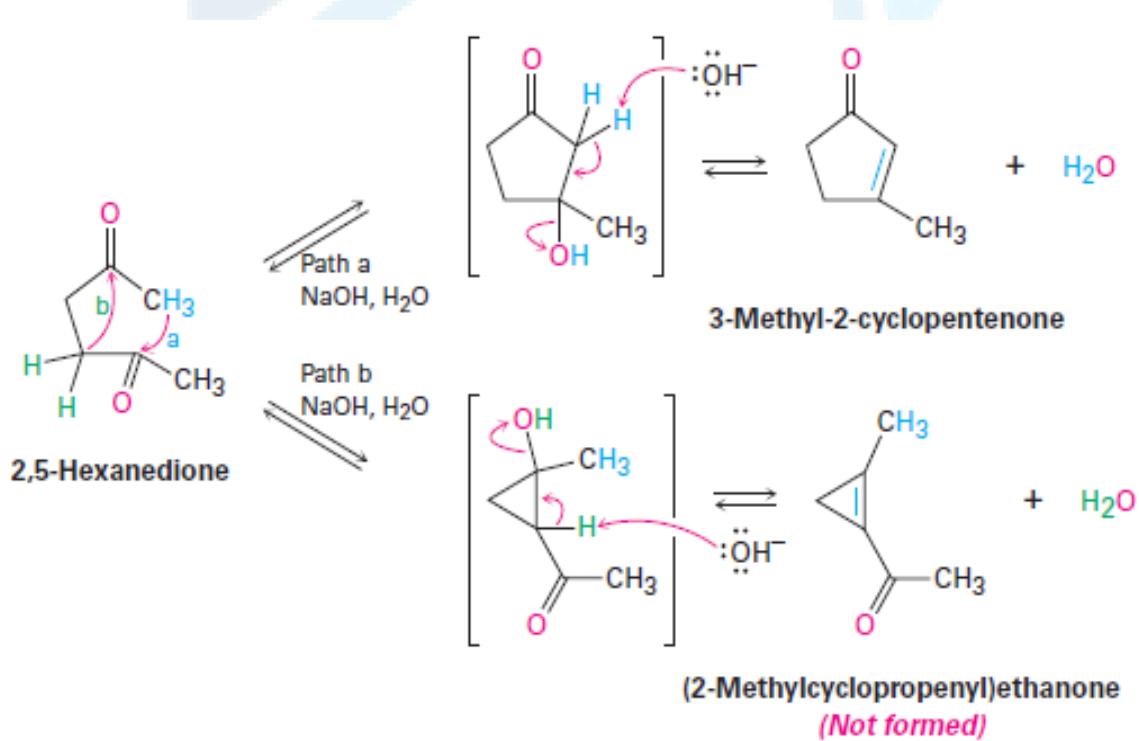


2,5-Hexanedione
(a 1,4-diketone)

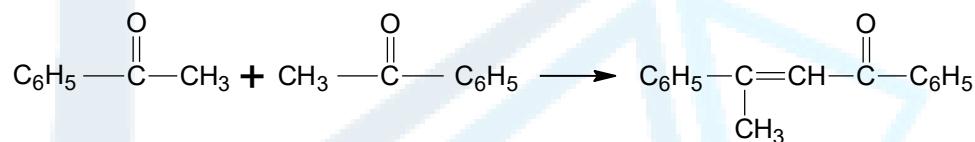


2,6-Heptanedione
(a 1,5-diketone)

يتم هذا التفاعل وفقاً للأالية التالية

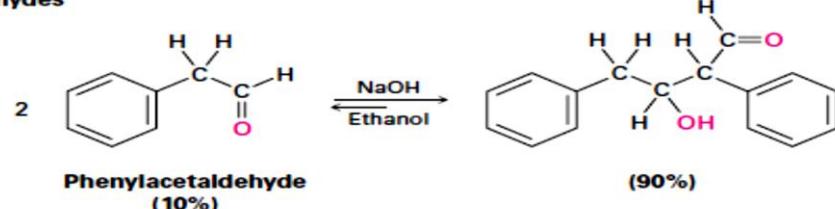


٢- تكافٌف كلايسن Claisen Condensation: تعطي الكيتونات العطرية المختلطة والتي تحوي على ذرات هيدروجين حركية (زلوقة) في الموقع α - بالنسبة لمجموعة الكربونيل تفاعلات تكافٌف وتشكل الكيتونات غير المشبعة:

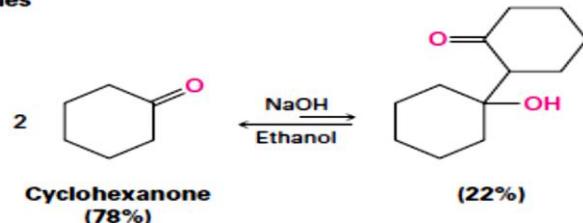


أمثلة على تكافٌف كلايسن

Aldehydes



Ketones



MANARA UNIVERSITY

الحموض الكربوكسيلية العطرية ومشتقاتها

Aromatic Carboxylic Acids And Their Derivatives

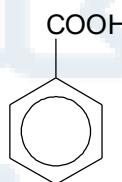
: Aromatic Monocarboxylic Acids الحموض العطرية أحادية الكربوكسيل

هي مركبات عطرية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل (يرمز لهذه المجموعة اختصاراً بـ HCO_2 أو -

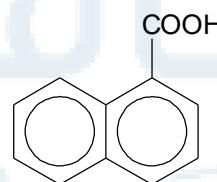


: Nomenclature أولاً التسمية

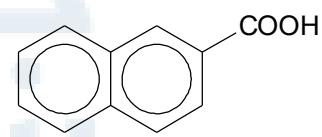
تسمى الحموض العطرية أحادية الكربوكسيل باسم الفحم الهيدروجيني العطري الموافق مسبوقاً بكلمة حمض ومتبوعاً باللاحقة وئيك (oic).



Benzoic Acid



α -Naphthoic Acid

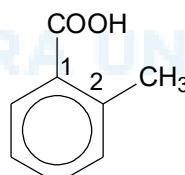


β -Naphthoic Acid

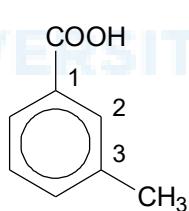
تسمى المركبات المشتقة من حمض البنزويك باسم الحمض مسبوقاً بأسماء المتبادلات الأخرى المرتبطة



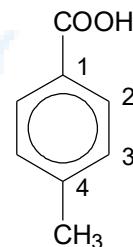
p-Bromobenzoic Acid



2-Methylbenzoic Acid



3-Methylbenzoic Acid

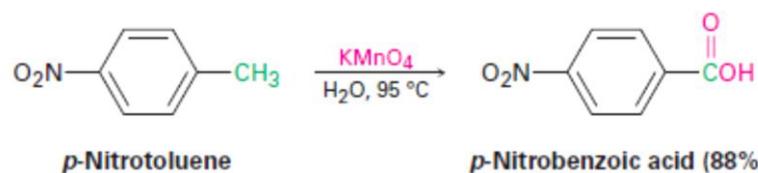
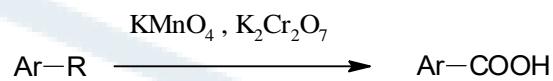


4-Methylbenzoic Acid

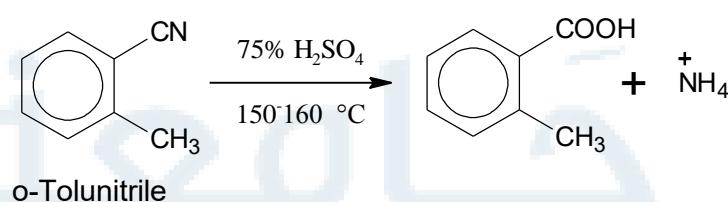
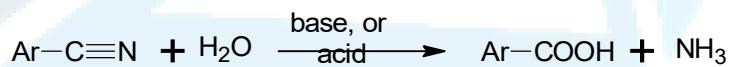
أمثلة:

ثانياً التحضير : Preparation

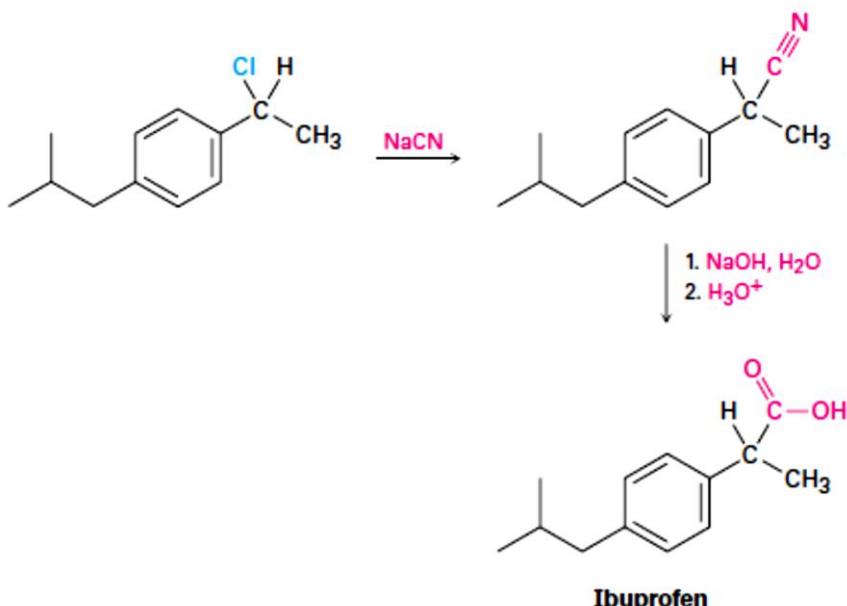
١- أكسدة مركبات ألكيل البنزن: باستخدام برمغنات البوتاسيوم أو كرومات البوتاسيوم



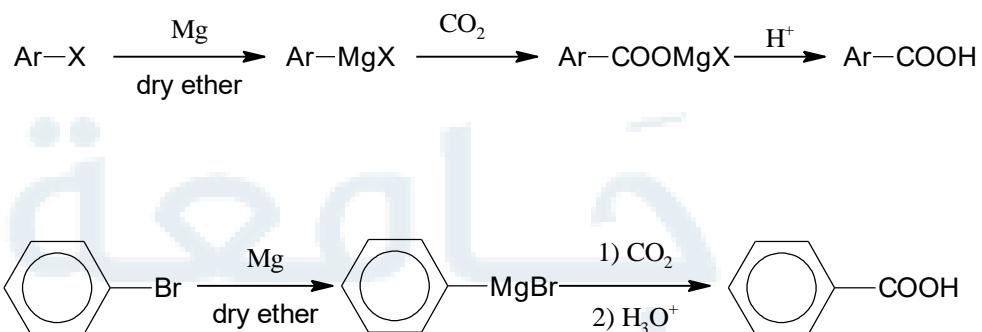
2- إماهة النتريلات: Hydrolysis of nitriles يتم ذلك في وسط حمضي أو قلوي



من تطبيقات هذا التفاعل اصطناع الآيبوبروفين



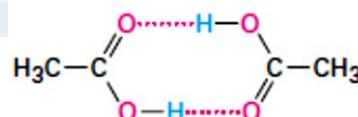
٣-تفاعل كاشف غرينبار مع ثنائي أوكسيد الكربون:



ثالثاً الخواص الفيزيائية : Physical Properties

الحموض العطرية أحادية الكربوكسيل عبارة عن مركبات صلبة عديمة اللون. تملك درجات انصهار أعلى من 100 °C. تملك الحموض العطرية درجات انصهار وغليان أعلى من الحموض الأليفاتية التي تملك نفس العدد من ذرات الكربون.

تنحل الحموض العطرية في الماء البارد بشكل طفيف. تنحل بشكل جيد في الماء الساخن. وهي قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء كذلك يمكن ان تتواجد الحموض الكربوكسيلية على شكل ديمير نتيجة تشكيلها روابط هيدروجينية بين جزيئاتها، كما إن الحموض العطرية الدنيا قابلة للجرف ببخار الماء.



Acetic acid dimer

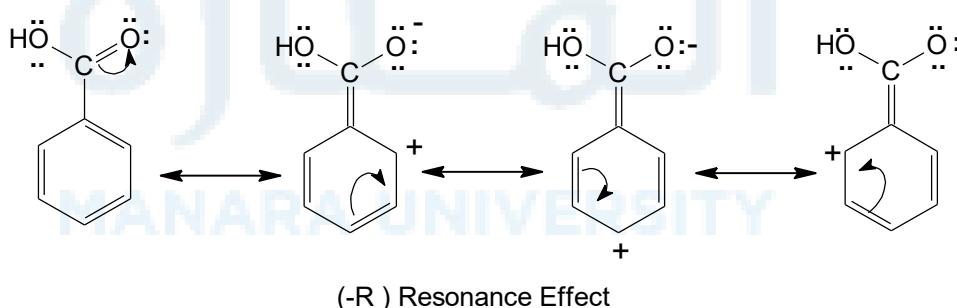
رابعاً المجموعة الوظيفية والفعالية :Functional Group and Reactivity

١- بنية المجموعة الكربوكسيلية The Structure of Carboxylic Group

تملك المجموعة الكربوكسيلية بنية مستوية، حيث تقع الذرات الثلاث المرتبطة بذرة كربون الزمرة الكربوكسيلية في نفس المستوى، وتملك كل من ذرة كربون وذرة أوكسجين الزمرة الكربونيلية تهيجينًا من

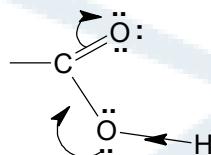
النوع sp^2 :

عندما ترتبط المجموعة الكربوكسيلية بنواة عطرية فإنها تمارس على هذه النواة فعالًّا طنينيًا ساحبًا (R -)، وذلك بسبب الترافق الحاصل بين مجموعة الكربونيل في هذه المجموعة والنواة العطرية كذلك تملك فعالًّا تحريضيًّا (-)، وبالتالي فهي تثبط النواة العطرية تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية وتوجه هذه التفاعلات إلى الموقع ميتاً.



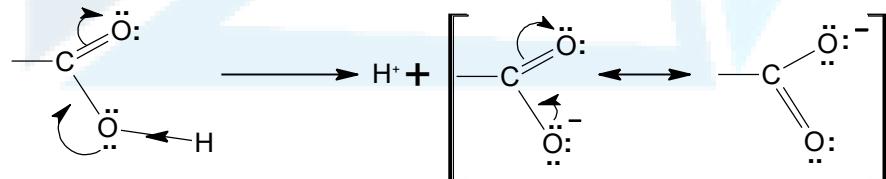
٢- الفعالية: Reactivity

إن أهم ما يميز الحموض الكربوكسيلية هو خاصتها الحمضية بسبب تشردتها، فالرابطة O-H في الحموض الكربوكسيلية تتشerd بسهولة أكثر منها في حالة الكحولات، ويعود ذلك إلى أن زمرة الكربونيل في المجموعة الكربوكسيلية تسحب الألكترونات باتجاهها وهذا ما يسهل تشرد الرابطة :



تعلق قوة الحموض الكربوكسيلية باستقرار أنيون الكربوكسيلات المتشكل بعد فقدان بروتون، ويعتبر استقرار شاردة الكربوكسيلات بسبب حادثة الطنين العامل الأهم الذي يفسر الحموضة في الحموض

الكربوكسيلية:



تملك المجموعة الكربوكسيلية مركزاً الكتروفيليّاً هو ذرة الكربون في زمرة الكربونيل لذلك تعطي هذه المركبات تفاعلات تبادل نيوكلائيوفيلية وذلك بالهجوم على الكربون الوظيفي وهي من أهم التفاعلات التي تقوم بها الحموض الكربوكسيلية. تعطي مجموعة الكربوكسيل تفاعلات أخرى مثل نزع CO₂ وتنزع الماء.

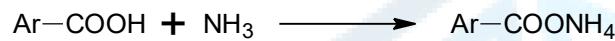
خامساً الخواص الكيميائية : Chemical Properties

١- الخاصية الحمضية Acidity Character: تملك الحموض الكربوكسيلية خاصية حمضية ضعيفة

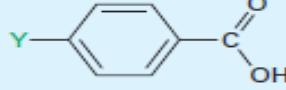
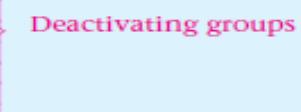
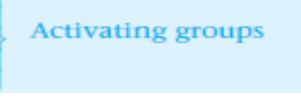
. تؤدي المتبدلاته المانحة للإلكترونات إلى نقصان الحموضة بالمقابل وجود متبدلاته ساحبة

للإلكترونات يؤدي إلى زيادة الحموضة.

تفاعل الحموض الكربوكسيلية العطرية بسبب خاصتها الحمضية مع: المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم . بيكربونات الصوديوم . و النشادر . حيث تعطى مع هذه المركبات أملأاً ذوبة ويستفاد من هذه الخاصة في فصل الحموض عن المركبات العضوية الأخرى:



فيما يلي جدول يوضح تأثير المتبادلات على الحموضة

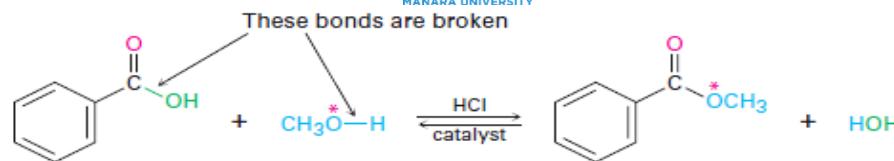
		$K_a \times 10^{-5}$	pK_a	
 Stronger acid	$-\text{NO}_2$	39	3.41	
	$-\text{CN}$	28	3.55	
	$-\text{CHO}$	18	3.75	
	$-\text{Br}$	11	3.96	
	$-\text{Cl}$	10	4.0	
	$-\text{H}$	6.46	4.19	
	$-\text{CH}_3$	4.3	4.34	
	$-\text{OCH}_3$	3.5	4.46	
	$-\text{OH}$	3.3	4.48	
				

٢- التفاعلات التي تتم بالهجوم على الكربون الوظيفي:

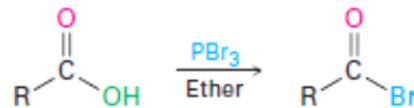
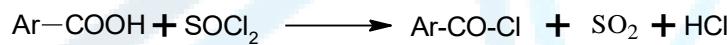
١- الأسترة: Esterification و تتم بتفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الكحول في وسط حمضي



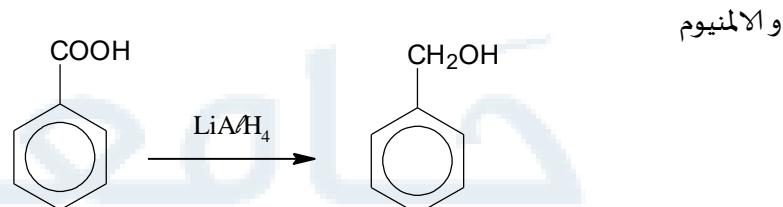
مثال



٢- الـ**هـلـجـنـة**: Halogenation تـم بـمـعـالـجـةـ الحـمـضـ الـكـرـبـوـكـسـيـلـيـ بـكـلـورـيـدـ الـثـيـونـيـلـ اوـ خـامـاسـيـ كـلـورـوـ الفـوـسـفـورـ فـيـنـتـجـ كـلـورـيـدـ الـحـمـضـ الـمـوـافـقـ اـمـاـ استـخـدـامـ ثـلـاثـيـ بـرـومـ الـفـوـسـفـورـ فـيـعـطـيـ بـرـومـيـ بـرـومـيـدـ الـحـمـضـ المـوـافـقـ



٣- الإـرـجـاعـ Reduction: يـرـجـعـ حـمـضـ الـبـنـزـوـئـيـكـ إـلـىـ كـحـولـ الـبـنـزـيلـ باـسـتـخـدـامـ رـبـاعـيـ هـيـدـرـيدـ الـلـيـثـيـومـ

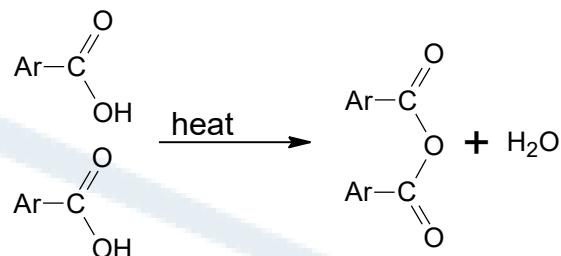


٤- تـفـاعـلـاتـ الـحـذـفـ الـتـيـ تـتـدـخـلـ فـيـهاـ مـجـمـوعـةـ الـكـرـبـوـكـسـيـلـ:

١- نـزـعـ الـكـرـبـوـكـسـيـلـ Decarboxylation: يـعـطـيـ الـفـحـمـ الـهـيـدـرـوجـيـنـيـ الـمـوـافـقـ

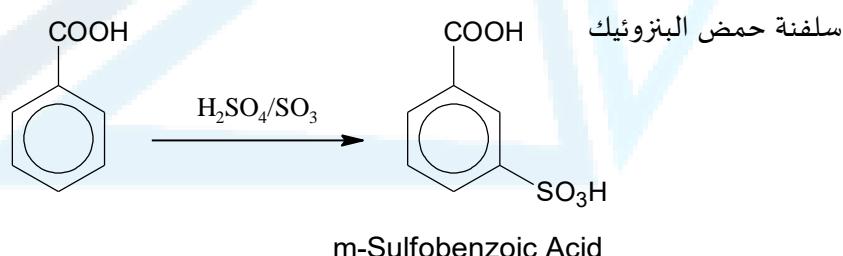


نزع الماء Dehydration: نحصل على بلاماء الحمض الموفق بالتسخين حتى ٨٠٠ درجة مئوية

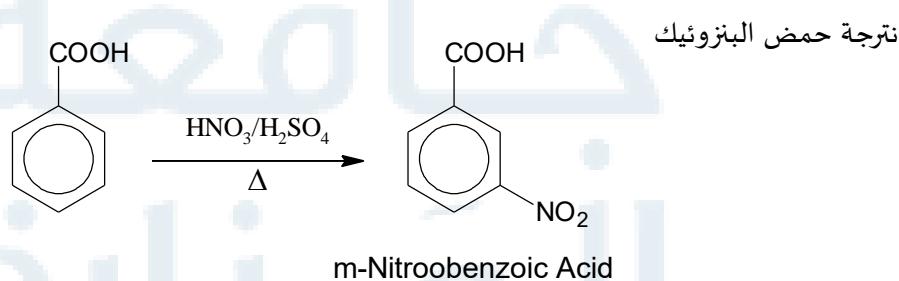


٤- التفاعلات التي تتم على النواة العطرية:

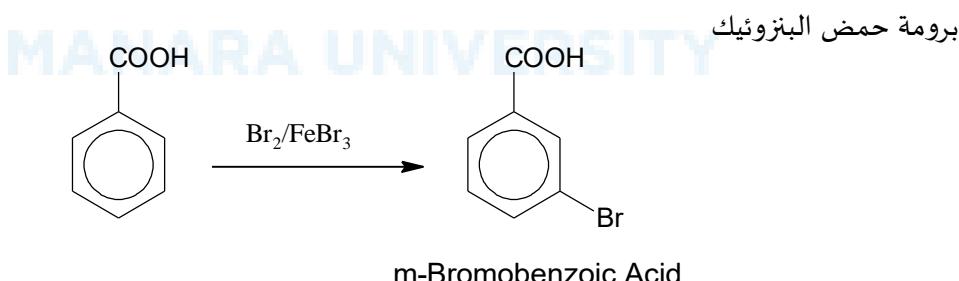
١- السلفنة: Sulfonation تدخل مجموعة السلفو على الموضع ميتا بالنسبة للوظيفة الكربوكسيلية عند



٢- النترجة: Nitration تدخل مجموعة النترو على الموضع ميتا بالنسبة للوظيفة الكربوكسيلية عند



٣- البرومة: Bromination تدخل مجموعة البروم على الموضع ميتا بالنسبة للوظيفة الكربوكسيلية عند

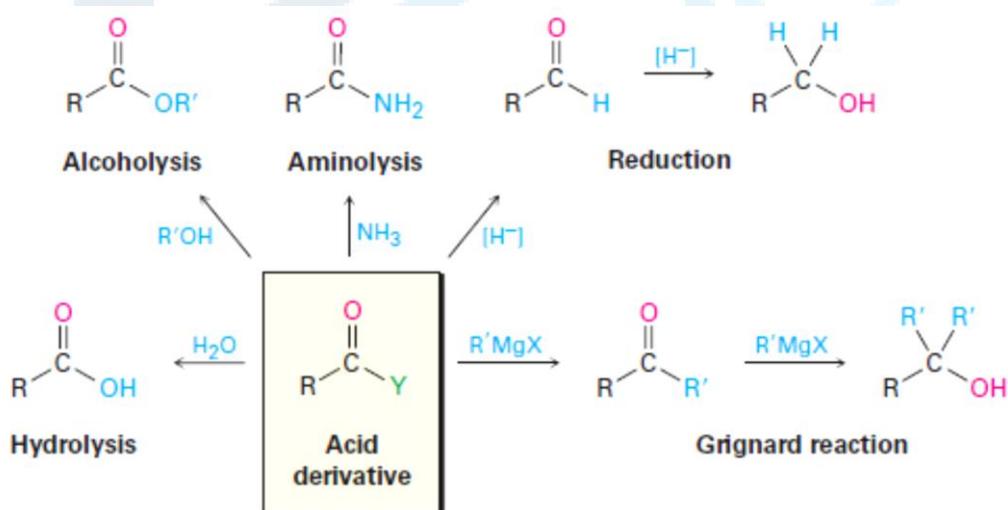


مشتقات الحموض الكربوكسيلية العطرية

: Derivatives of Aromatic Carboxylic Acids

تحتوي مشتقات الحموض الكربوكسيلية على مجموعة الأسيل (Acyl Group ArCO أو Acyl Group) لذلك يطلق على هذه المركبات غالباً مركبات الأسيل. تسمى أيضاً بمشتقات الحموض الكربوكسيلية، لأنها تشتق من الحموض الكربوكسيلية باستبدال المجموعة (OH) في الحموض ببعض المجموعات الأخرى،

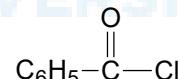
فيما يلي بعض التفاعلات الخاصة بمشتقات الحموض الكربوكسيلية



أولاً كلوريدات الأسيل: Acyl Chlorides

تدعى كلوريدات الأسيل بكلوريدات الحموض أيضاً وتسمى بحذف المقطع (يك) وكلمة (حمض) (ic acid) في الحمض وإبداله بالمقطع (يل اير) وكلمة (كلوريد) (chloride) مثال:

MANARA UNIVERSITY

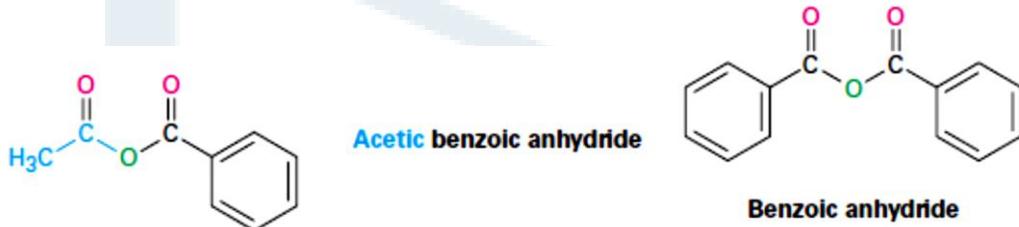


Benzoyl Chloride

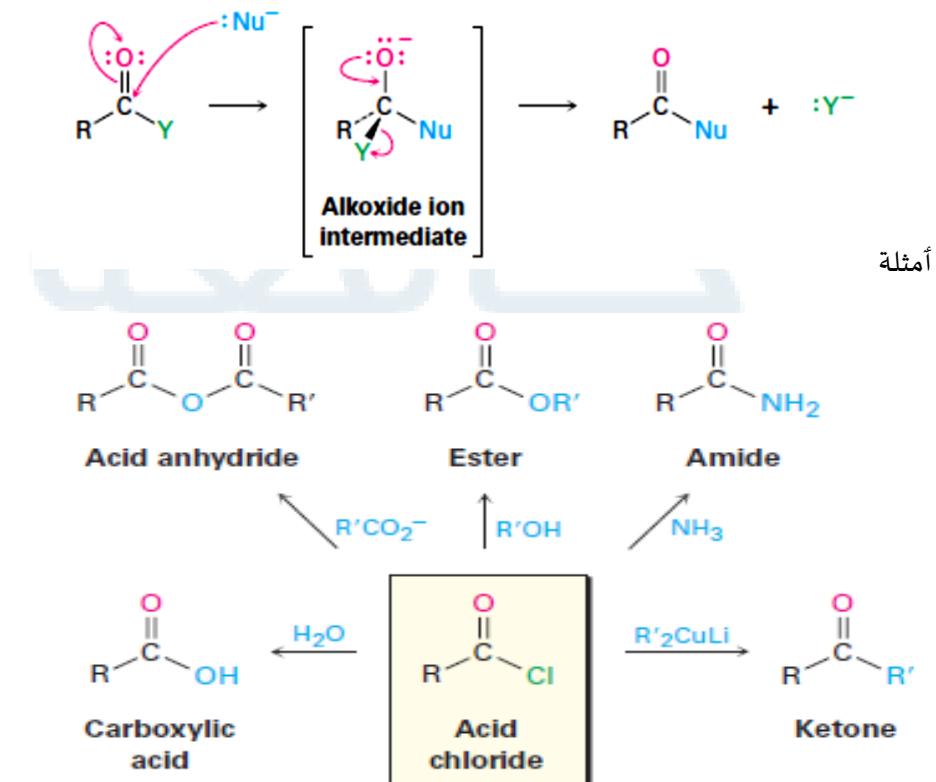
ثانياً بلاماءات الحمض : Acid Anhydrides

تسمى بلاماءات الحمض الكربوكسيلية بحذف كلمة حمض (Acid) من اسم الحمض الكربوكسيلي

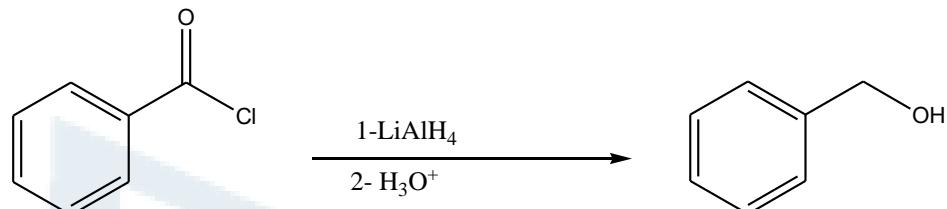
وتضافة كلمة بلاماء الحمض Anhydride مثال:



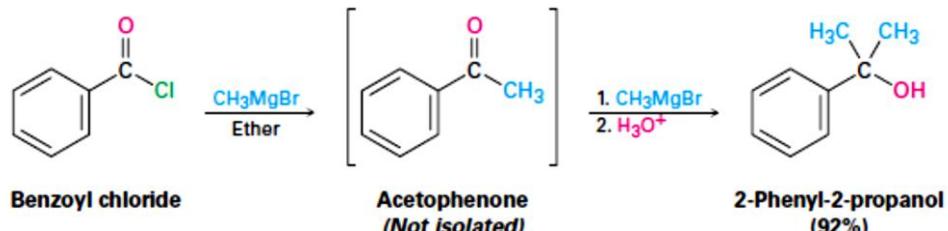
ثالثاً الاستبدال النيوكليوفيلي على كربون الأسيل : Acyl Carbon



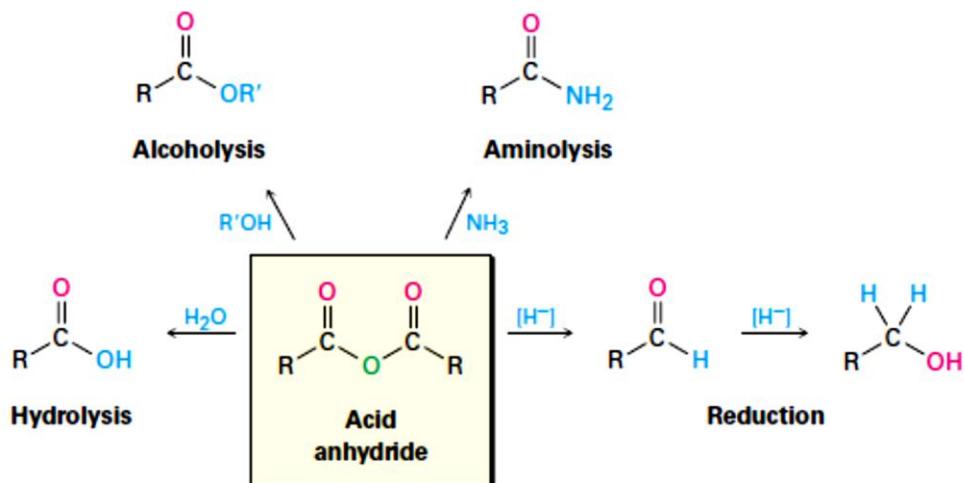
١-الإرجاع : يرجع كلوريد البنزويل إلى الكحول البنزيلي



٢-التفاعل مع كاشف غرينيار: يتفاعل كلوريد البنزويل مع كاشف غرينيار معطياً كحول ثالثي



أهم تفاعلات بلا ماء حمض البنزوئيك



MANARA UNIVERSITY

المركبات الحلقية غير المتجانسة

Hetero cyclic compounds

مقدمة عامة General introduction

تقسم المركبات العضوية الحلقية عادة إلى :

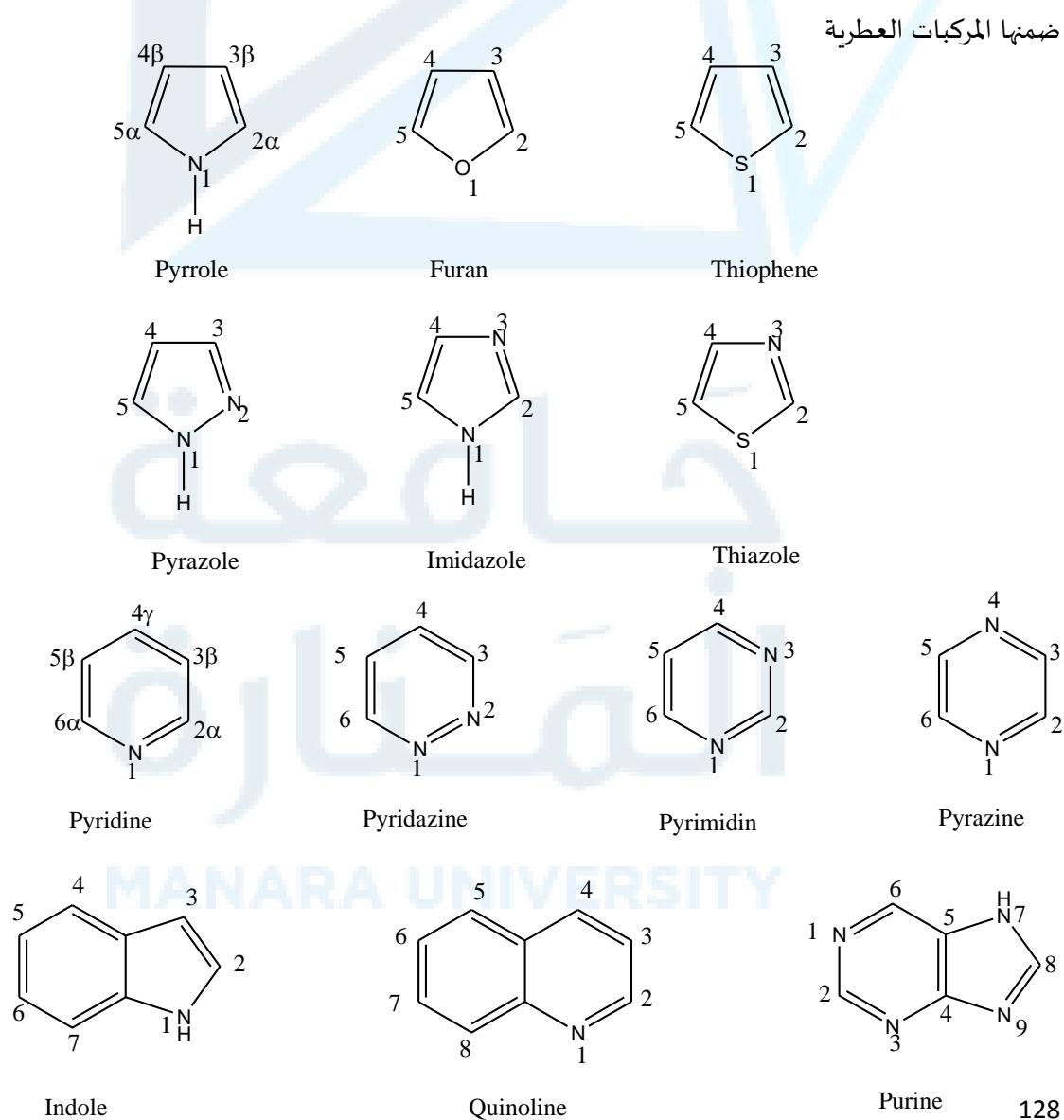
١- مركبات حلقة متجانسة وهذه قد تكون غير مشبعة مثل : السيكلوكسان (Cyclohexane) ، والسيكلوبنتان (Cyclopentane) ، وقد تكون أромاتية مثل البنزن (Benzene) ، والنفتالين (Naphthalene) .

٢- مركبات حلقة غير متجانسة وهذه قد تكون أليفاتية مثل : التتراهيدروفوران (Tetrahydrofuran) ، وقد تكون أروماتية مثل : الفيوران (Furan) ، والثيوفن (Thiophene) وغيرها .

المركبات الحلقيه اللامتجانسة هي المركبات التي تحوي في الحلقة بالإضافة إلى ذرات الكربون ذرات عناصر أخرى كالإكسجين والنتروجين. تدخل هذه المركبات في تركيب المنتجات الطبيعية مثل الكلورووفيل وهيموغلوبين الدم الحموض النيوكليوفيلية الفيتامينات البنسلينات. يمكن لبعض المركبات الحلقيه غير المتجانسة الحاوية في حلقتها الإكسجين او الإزوت مثل بلا ماءات الحموض الحلقيه والاسترات الحلقيه والأميدات الحلقيه أن تدخل بسهولة في التفاعلات التي يرافقها فتح للحلقة كتفاعلات الحلمة لذلك لا تعتبر مركبات حلقة غير متجانسة حقيقية

أولاً التسمية Nomenclature

تختلف المركبات الحلقة غير المتتجانسة فيما بينها ، بعدد الذرات المكونة للحلقة ، وبعدد وطبيعة الذرات غير المتتجانسة ، وبدرجة الإشباع في الحلقة . بناءً على هذا الاختلاف تم تصنيف هذه المركبات تبعاً لعدد الذرات المكونة للحلقة إلى : حلقات ثلاثية (أوكسيران) ، ورباعية (أوكسيتان) ، وخمسية (الفوران) ، وسداسية (بيريدين) ، ولكن أكثرها شيوعاً الحلقات الخماسية والسداسية ، والتي تحوي ذرة غير متتجانسة واحدة أو ذرتين ومثالها : بيرول - بيريدين - بيرازول - تيازول - بيريميدين وغيرها . وصنفت أيضاً تبعاً لدرجة الإشباع إلى حلقات غير متتجانسة مشبعة ، وحلقات غير متتجانسة غير مشبعة يدخل ضمنها المركبات العطرية



قام الاتحاد الدولي للكيمياء البحثة والتطبيقية (IUPAC) بوضع نظام عالي وقواعد واضحة متفق عليها لتسمية هذه المركبات ، هذه القواعد يمكن تطبيقها في تسمية جميع الحلقات غير المتجانسة ونبين فيما يأتي هذه القواعد :

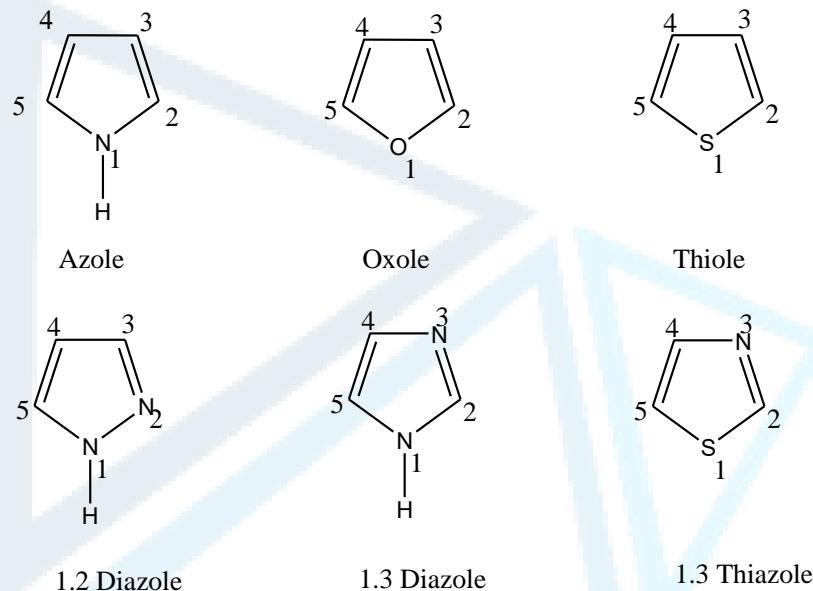
تسمى هذه المركبات وفقاً لقواعد متعارف عليها دولياً

- يشار إلى الذرة المغایرة بالوسمة آزا **aza** للدلالة على ذرة الأزوت وبالوسمة أوكسا **oxa** للدلالة على ذرة الأوكسجين وبالوسمة تيا **thia** للدلالة على ذرة الكبريت . تسبق هذه الوسمة أحياناً بمقطع يدل على عدد الذرات المغایرة مثل دي **di** وثلاثي **Tri** ورباعي **Tetra**
- يشار إلى حجم الحلقة وفقاً لعدد ذرات الكربون ودرجة الاشباع كما هو مبين في الجدول الآتي

المركبات الحلقيّة التي لا تحتوي على ذرة آزوت		المركبات الحلقيّة الحاوية على ذرة آزوت		
المركبات غير المشبعة	المركبات المشبعة	المركبات غير المشبعة	المركبات المشبعة	حجم الحلقة
إرن irene	إران irane	إيرين irine	إريدين iridine	3
إت ete	إتان etane	إت ete	إتيدين etidine	4
أول ole	أولان olane	أول ole	أوليدين olidine	5
إن in	آن ane	إن ine	أوليدين olidine	6
إيبين epin	إبان epane	إبين epine	أوليدين olidine	7

- يبدأ الترقيم في الحلقات غير المتجانسة ذات الذرة المغایرة بدءاً من هذه الذرة وإذا حوت الحلقة على أكثر من ذرة مغایرة نبدأ بالأوكسجين ثم الكبريت ثم الأزوت بحيث تأخذ الذرة المغایرة الثانية أصغر

الأرقام عند وجود ذرة آزوت مرتبطة بالهيدروجين و ذرة آزوت مرتبطة برابطة مضاعفة في حلقة واحدة تأخذ ذرة الآزوت المرتبطة بالهيدروجين الرقم ١



في حال وجود ذرتين لا متجانستين في الحلقة

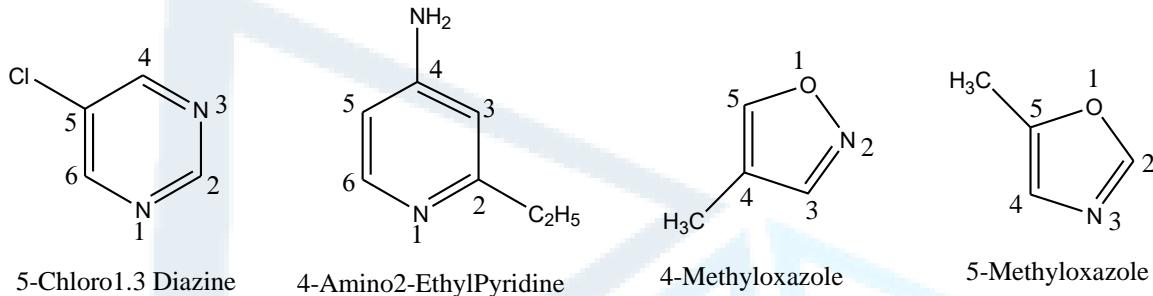
المقطع	نوع النزرة
دي اوكسا- Dioxa-	الاوكسجين
دي ازا- Diaza-	النتروجين
دي ثيا- Dithia-	الكبريت

٠ عند وجود ذرتين مختلفتين سوف تكون الاسمية للأوكسجين ، الكبريت ثم النتروجين :

المقطع	نوع الذرة
Oxaza-	الاوكسجين والنتروجين
Thiaza-	النتروجين والكبريت
Oxthia-	الكبريت والاوكسجين

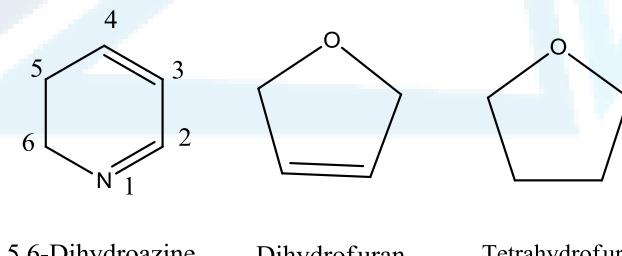
- في حال وجود متبادلات مرتبطة بالحلقة نبدأ الترقيم بدءاً من النرة المغایرة وفي الاتجاه الذي يعطي

للمتبادلات أصغر الأرقام وترتيب الأرقام بحسب الأبجدية.



- يدل في المركبات غير المشبعة والمهدروجين إلى مكان الهيدروجين وإلى عدد ذرات الهيدروجين وذلك

بإضافتها إلى التسمية.



- يشار إلى الموقع 2 ، 5 في الحلقات غير المتجانسة الخاميسية بالرموز α و α° ، وإلى الموقع 3 ، 4 بالرموز β و

β° ، أما في الحلقات السادسية غير المتجانسة فيشار إلى الموقع 2 ، 6 بالرموز α و α° وإلى الموقع 3 ، 5

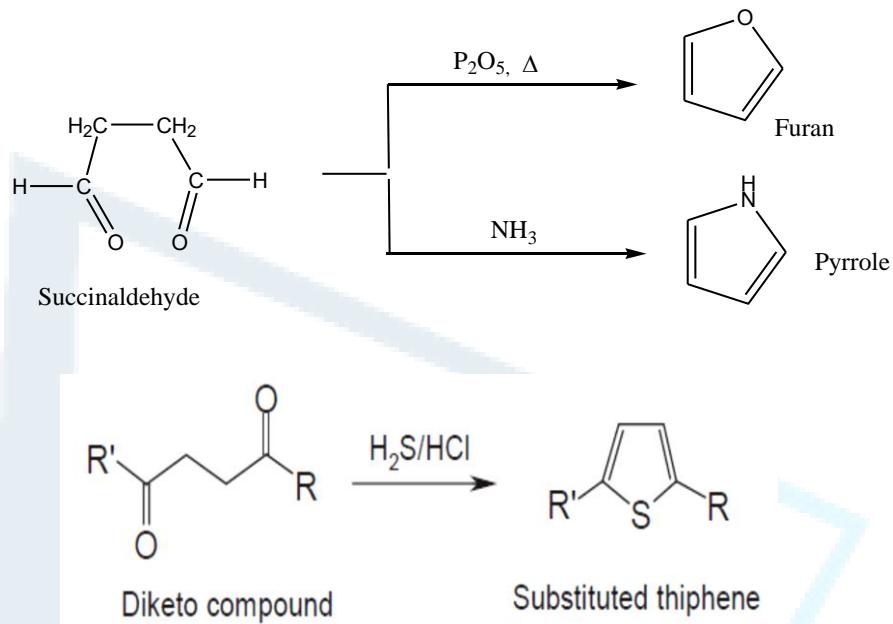
بالرموز β و β° والموقع 4 بالرموز γ .

ثانياً الحلقات الخاميسية الحاوية على ذرة مغایرة واحدة

يعد الفوران والثيوفن والبيرون أبسط هذه المركبات ; وتحضر انطلاقاً من السكسين ألدهيد فبوجود

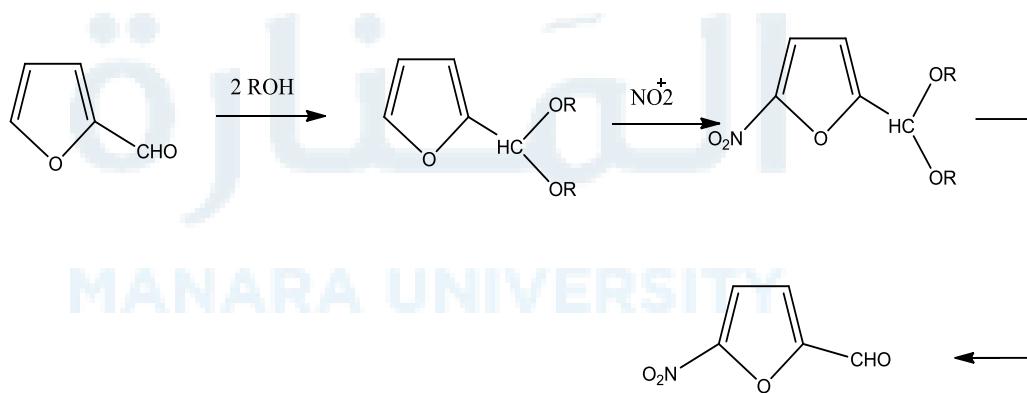
مادة ماصة للماء كخماسي أكسيد الفوسفور ينتج الفوران أما بوجود النشادر ينتج البيرون أما بوجود

كبريت الهيدروجين ينتج الثيوفن

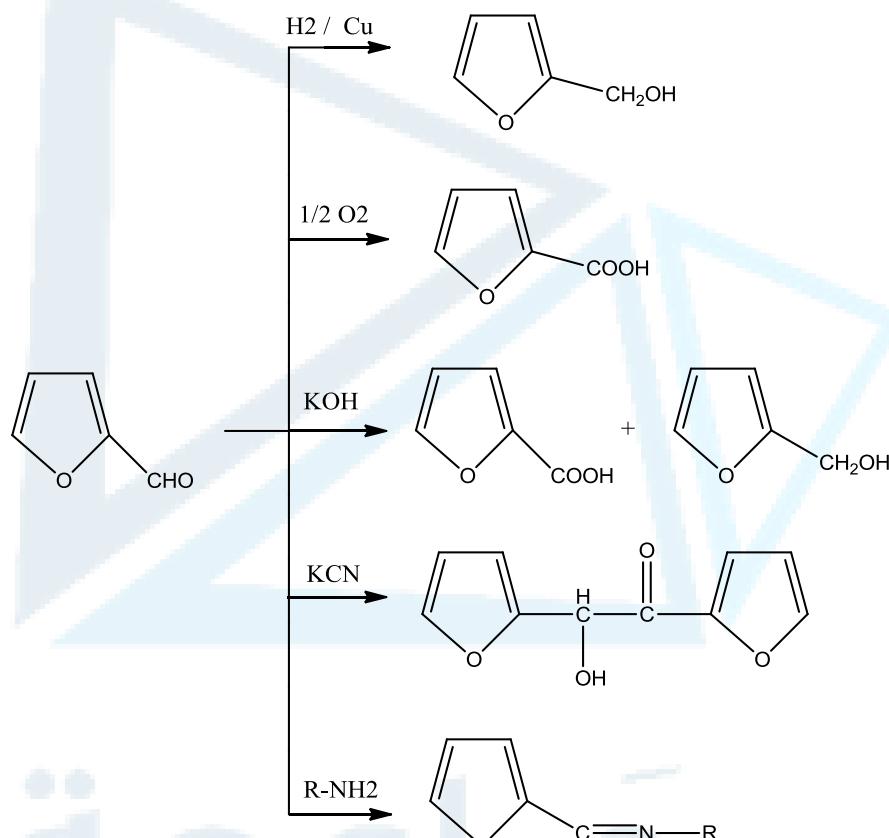


الفورفورال Furfural

يملك الفورفورال رائحة شبيهة برائحة البنزالدهيد ، وهو أقل فعالية تجاه الكواشف الإلكتروفiliaة ، بسبب التأثير المثبط للزمرة الألدهيدية الساحبة للإلكترونات .
 وهو مركب غير ثابت بالأوساط الحمضية ، ولا تحصل تفاعلات النترجة إلا بعد تحويل الفورفورال إلى الأسيتال الموفق :



يستطيع الفورفورال في الأوساط القلوية أن يقوم بتفاعلات الأكسدة والإرجاع الذاتية ، كذلك فهو يقوم بتفاعلات خاصة بالزمرة الألدهيدية ، من هذه التفاعلات نذكر:



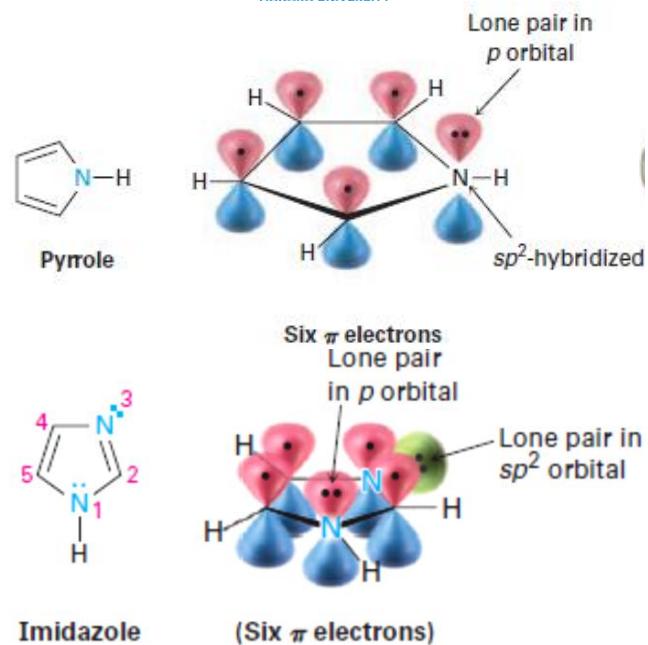
١- البيرول :

مركب حلقي عطري خماسي غير متجانس وغير مشبع يحتوي على النتروجين . يظهر الصفة العطرية عن طريق مشاركة الزوج الإلكتروني اللازم من النتروجين مع الكترونات الرابطتين المضاعفتين .

يوجد في البيرول أربع إلكترونات π ، ويستخدم الزوج الإلكتروني اللازم ليكمل السداسية المطلوبة للأروماتية بحيث يصبح الزوج الإلكتروني اللازم في ذرة النتروجين جزء من السداسية المكونة للصفة العطرية .

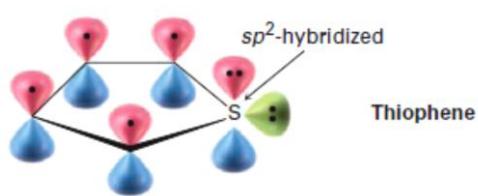


جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



أما بالنسبة للايميدازول وهو مركب عطري نلاحظ أن أحد ذرتى الآزوت يحوى زوج الكترونى لارابط موجود في مدار P عمودي على مستوى الحلقة وهو الذي يكمل السداسية الأرomaticية أما الآزوت الآخر يحوى زوج الكترونى في مدار Sp^2 لا يشارك في الحادثة الأرomaticية

التيوفن-مركب عطري Thiophene نلاحظ أن ذرة الكبريت تحوى زوج الكترونى لارابط موجود في مدار P عمودي على مستوى الحلقة وهو الذي يكمل السداسية الالكترونية الأرomaticية أما الزوج الالكترونى في مدار Sp^2 لا يشارك في الحادثة الأرomaticية



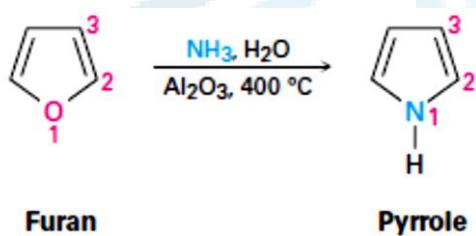
تعلق درجة الفعالية بعدة عوامل نذكر منها

١-طاقة الطنين ٢-كهربائية الذرة المغایرة

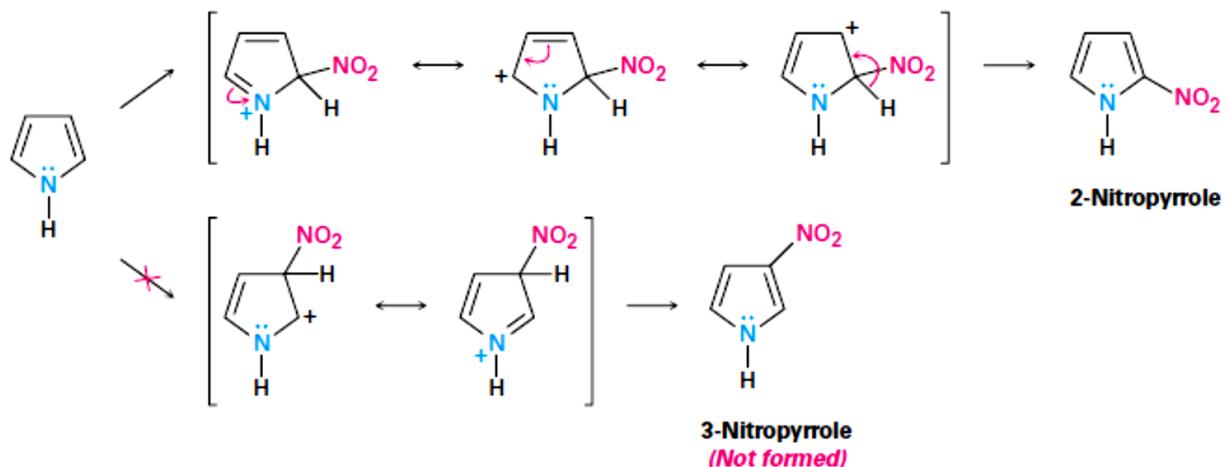
يعتبر بيروت أكثر فعالية من الغوران لأن كهربائية ذرة الاوزوت في بيروت أعلى من كهربائية ذرة الاكسجين في الغوران وبالتالي فهو أكثر ميلاً للمشاركة بزوجه الإلكتروني π الارابطي في الحادثة الطينية مع الالكترونات.

أولاً الخواص الكيميائية للبيرول chemical properties of Pyrrole

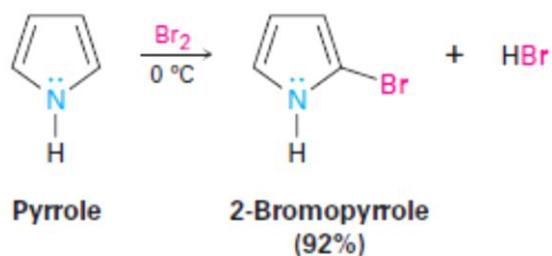
١- التحضير - Preparation يتم الحصول على البيرول تجاريًّاً انطلاقاً من قطران الفحم أو عن طريق معالجة الفوران مع (NH_3) بإضافة محفز الألومينا في الدرجة (٤٠٠°س) .



٢- تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية EAS: تم تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية على الفوران والبيروول والتيفون في المواقع ٢ و ٥ بسرعة أكبر منها في المواقع ٣ و ٤ لأن الكاريakaطيون الوسطي الناتج عند الاستبدال في الموضع ألفا أكثر ثباتا من ذاك المتشكل في الموضع بيتا

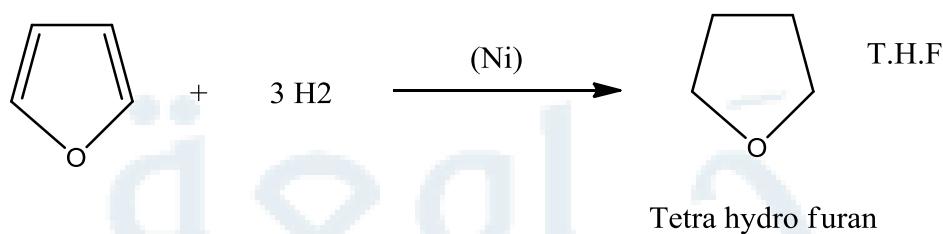


مثلاً عند برومة البيروفول باستخدام البروم في درجة حرارة . درجة مئوية نحصل على ٢-برومو بيروفول و ينطبق الأمر نفسه عند القيام بتفاعل السلفنة والنترجة و تفاعل اسيلة فريدل كرافت

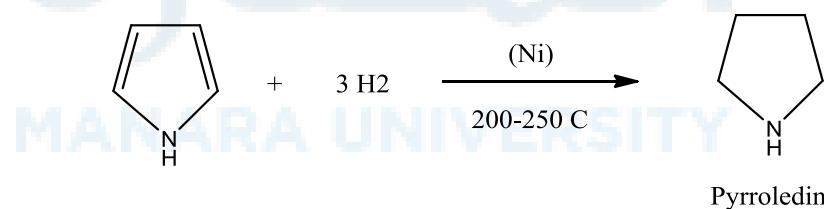


٣- تفاعلات الهرجة :

إنَّ هدرجة الفوران ، البيروفول ، والثيووفن تقود إلى مركبات حلقية غير متجانسة مشبعة ، أي إلى نزع الخواص العطرية ، فالفوران يمكن هدرجه باستخدام النيكل أو البلاديوم كوسسيط إلى رباعي هيدروفوران ويعد رباعي هيدروفوران من محلات العضوية ذات الأهمية الكبيرة .

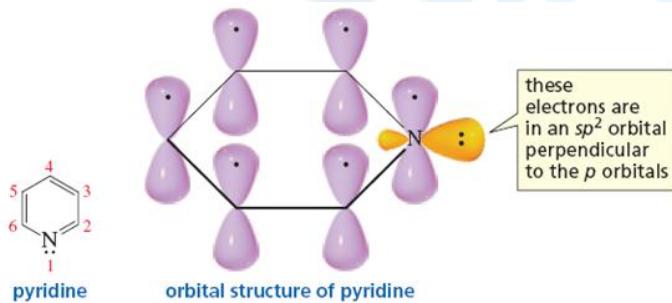


كما يمكن إرجاع البيروفول أيضاً بوجود النيكل أو البلاديوم كوسسيط ، ويعطي البيروفولينين :



مركب عضوي له الصيغة C_5H_5N وهو من المركبات العطرية الحلقة غير المتتجانسة. تتكون بنية البيريدين من حلقة سداسية غير مشبعة حاوية على ذرة نيتروجين.

يستحصل البيريدين من قطران الفحم الحجري . تهجين ذرة النتروجين SP^2 والزوج الالكتروني حرّ لا يشارك في النظام العطري لذلك فهو أساس قوي (أقوى من البيروول).

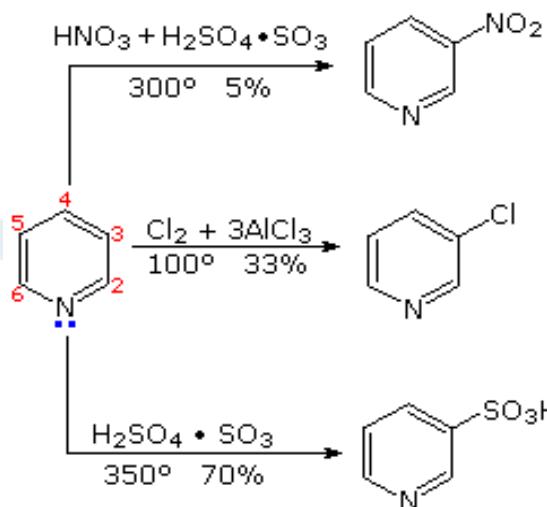


أولاً تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية للبيريدين Electrophilic Substitution of Pyridine

تميز حلقة البيريدين بأنها خاملة أو ضعيفة التفاعل أي لا تتم تفاعلات التبادل الالكتروفيلي إلا بشرط قاسية ومثالية (مثلاً حرارة مرتفعة تزيد الطاقة وتفرض على المركب التفاعل) ويختلف المردود من تفاعل إلى تفاعل وهو قليل نسبياً لأن المتبادل سوف يتوجه نحو N بدل اتجاهه نحو الحلقة بسبب الزوج الالكتروني ل N . وفي حال حدوث التفاعل على الحلقة سوف يحصل بالموقع ٣ حصراً . وقد تم الاستفادة من هذه الخاصية للبيريدين (تفاعلاته خاملة أو صعبة) باستخدامه ك محلل لا يتفاعل مع المواد المتفاعلة.



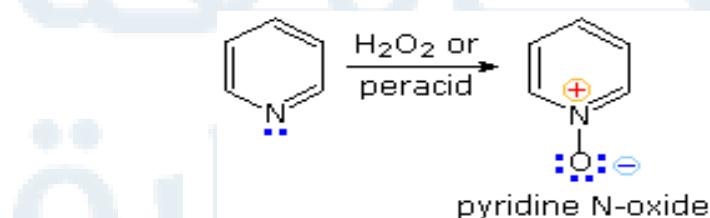
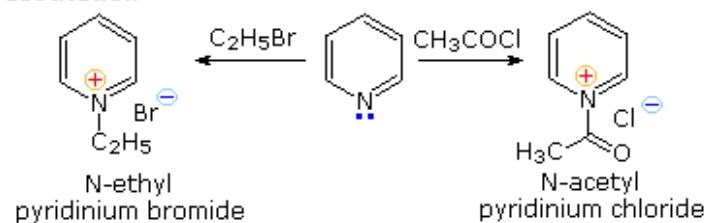
جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY



فيما يلي بعض التفاعلات التي تحدث على النتروجين:

- ١- الأكسدة Oxidation يحدث التفاعل هنا على ذرة الأزوت

N-Substitution



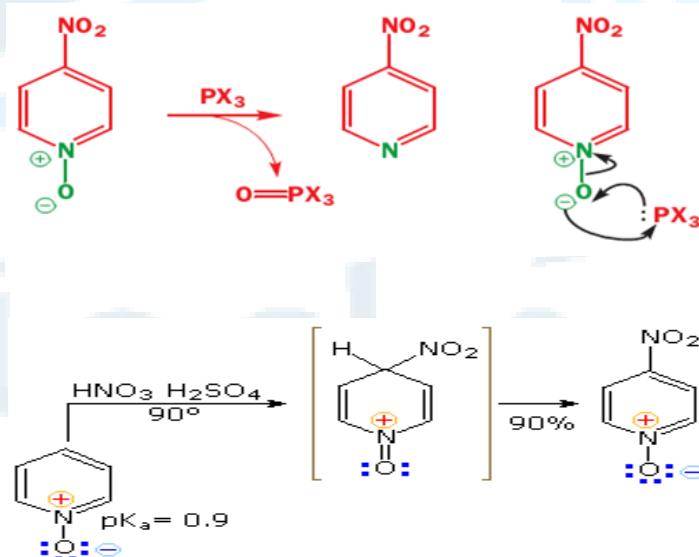
النترجة Nitration يمكن أن نقوم بعملية النترجة بطريقة غير مباشرة بغية الحصول على مردود أعلى و

ذلك إما بـ

- إعاقة ذرة النتروجين Blocking وذلك بتفاعلها بمادة أخرى (كي لا تتجه المواد المتفاعلة نحوها)

٢- بما أن الحلقة <unreactive> نفعل الحلقة بإضافة متبادل غني بالإلكترونات (أفضلها الأكسجين) حيث تتوزع الإلكترونات الحرة حول الحلقة فيتفاعل بسهولة (حالة عدم توضع) على أن تكون قادرین على حذف المجموعة بعد انتهاء التفاعل.

ونلاحظ أنه بالأكسدة على ذرة النتروجين يتشكل N-oxide وهو dipolar (مركبات ثابتة والرابطة قطبية وهذه المركبات فعالة للتبدل الالكتروفيلي والنوكليوفيلي)، وبالتالي أغلقنا ذرة الأزوت ومنعها من الارتباط بالمتبدلات الالكتروفيلية كما أصبحت الإلكترونات غير متوضعة وتميل للتفاعل . علماً أن بهذه الطريقة غيرالمباشرة: المتبدل سوف يرتبط إما بـ ٢ أو ٤ (غالباً) أما النترجة المباشرة كان بالموقع ٣ . ولنزع الأوكسجين من ذرة النتروجين نضيف المركبات PX_3 ومثالها PCl_3 وبالتالي نحصل على المركب المطلوب بنسبة عالية.



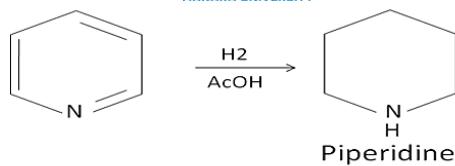
٢- الهدرجة Hydrogenation

عند إشباع البيريدين يتشكل لدينا مركب مشبع هو البيبريدين Piperidine ويتحول شكله إلى كرسي (لم تعد مستوية)



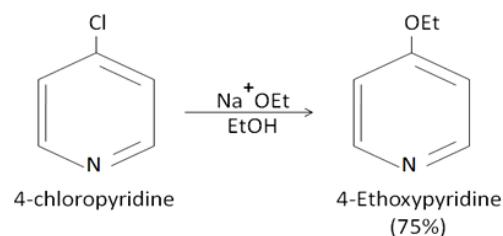
جامعة
المنارة

MANARA UNIVERSITY

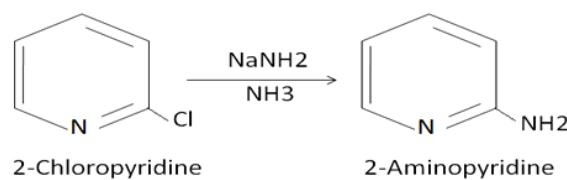


٣- تفاعلات التبادل النكليوفيلي Nucleophilic substitution

التفاعلات النكليوفيلية تتم بسهولة عكس الإلكتروفيلية سواءً على البسيط أو الذي يحتوي متبادلات إلا أننا نقوم بها عادة على مشتقات البيريدين (المستبدل). يحدث التبادل الإلكتروفيلي (٢ أو ٤)



التفاعل مع $NaNH_2$ وهو تفاعل استبدال نيكليوفيلي

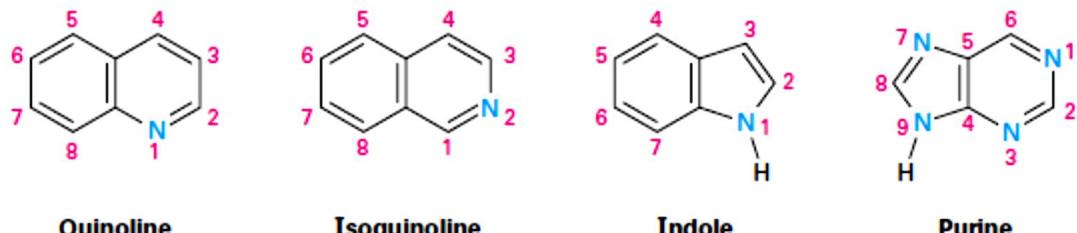


المركبات الامتجانسة متعددة الحلقات

Polycyclic Heterocycles

مقدمة

الكينولين، الإيزوكيينولين، الإندول، والبورين هي مركبات لامتجانسة متعددة الحلقات شائعة. تحتوي الثلاثة الأولى على حلقة البنزين وعلى الحلقة العطرية غير المتجانسة، في حين يحتوي البورين على اثنتين من الحلقات غير المتجانسة ملتحمة سويا. جميع هذه المركبات تتوارد عادة في الطبيعة. قلويد الكينولين الكينين، على سبيل المثال، يستخدم على نطاق واسع كدواء مضاد للملاريا.

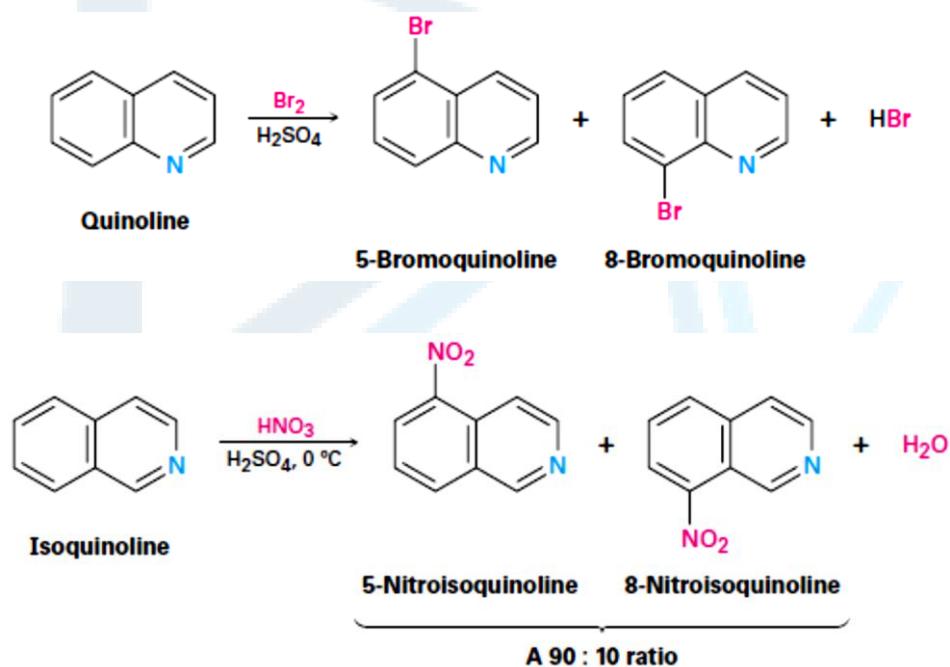


إن كيمياء هذه المركبات متعدد الحلقات مشابهة نوعاً ما للبيريدين والبيرول. أما الكينولين والإيزوكيينولين على حد سواء تتميز أساسية مشابهة لأساسية ذرات النيتروجين في البيريدين، وكلاهما يخضع لتفاعلات استبدال الكتروفيلية . كما هو الحال مع البيريدين،

١- الكينولين والإيزوكيينولين :

تعد الكينولينات والإيزوكيينولينات من الأمثلة البارزة على الحلقات السداسية المتكافئة مع البنزين ، ويطلق على هذه المركبات اسم بنزو بيريدينات ، وتشابه البنية المدارية لكلا المركبين مع البيئة المدارية لكل من

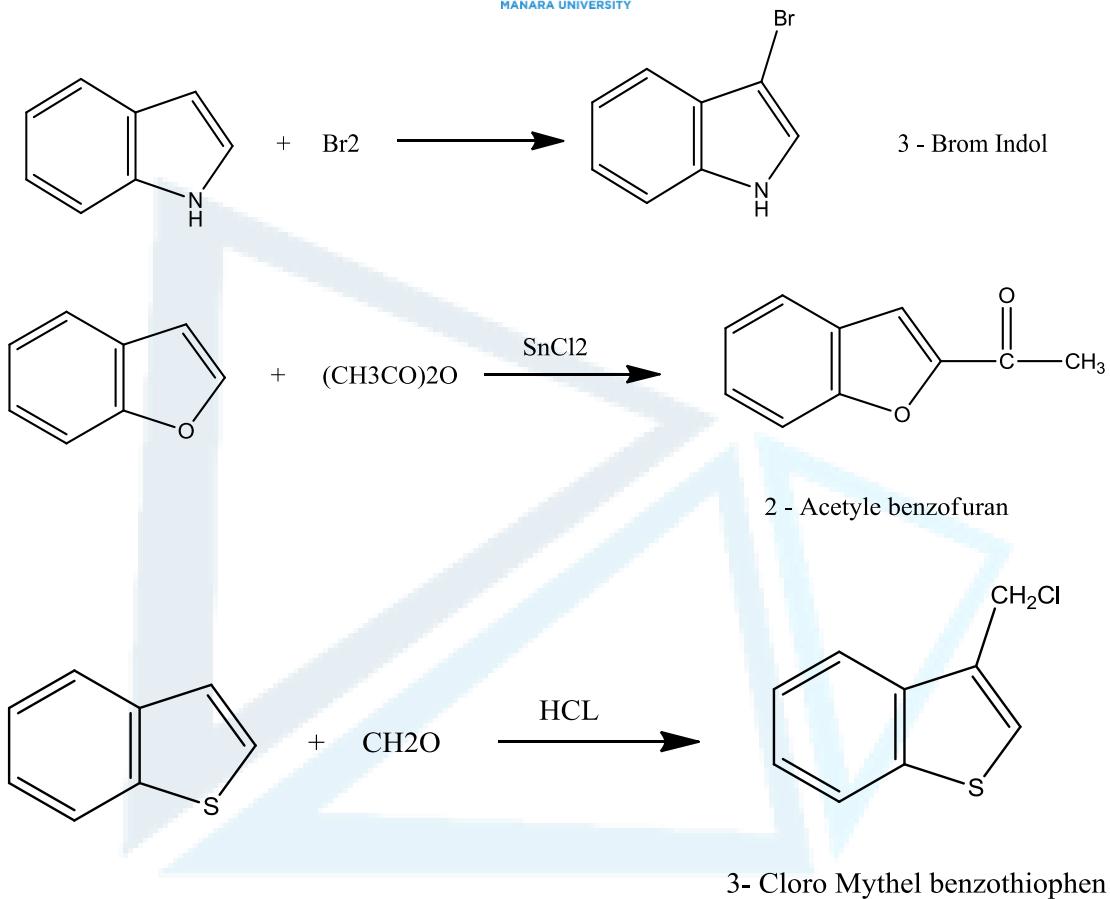
البيريدين والنفتالين ، يعَد هذان المركبان أساسين ضعيفين. إلا أن الكينولين والإيزوكيينولين على حد سواء هي أقل فعالية من البنزن تجاه تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية بسبب كهرسلبية ذرة الأزوت الذي يسحب الإلكترونات من الحلقة. غالباً ما تحدث تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي على حلقة البيريدين، ويتم الحصول على خليط من نواتج الاستبدال الالكتروفيلي



٢ - الاندول

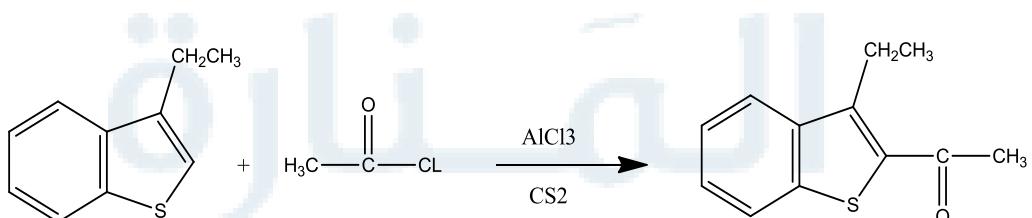
يحدث الاستبدال الالكتروفيلي في الاندول على الحلقة غير المتجانسة ، أكثر مما يجري في الحلقة البنزينية ، غير أن البنزوفوران والبنزوثيروفن والاندول أقل فعالية من أقرانها أحادية الحلقة الموافقة (البيرول ، الفوران ، الثيوفن) .

وتحصل تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي في هذه المركبات بشكل مختلف ، فالموقع الأكثر فعالية في البنزوفوران هو C2 ، وفي البنزو ثيوفن تظهر الفعالية في كلا المواقعين C2 و C3 ، مع ملاحظة أن الفعالية تزيد نسبياً في الموقع C3 عن C2 ، أما في الاندول فالموقع C3 هو الأكثر فعالية :

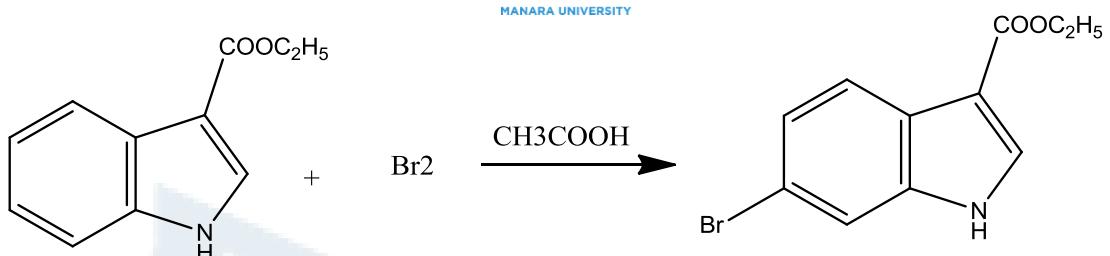


إذا كان الموضع 3 مشغولاً ، فإن التفاعل يحدث عند $\text{C}2$ ، إذا كان المتبادل في الموقع 3 مانحاً للإلكترونات ، أو يحدث في الحلقة البترينية ($\text{C}4$ أو $\text{C}6$) إذا كان المتبادل ساحباً للإلكترونات ، وفيما يلي

بعض الأمثلة على ذلك :



2- Acetyle - 3- Ethyl benzothiophen



6 - Bromo Indol - 3- carboxylic ethyl

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY